

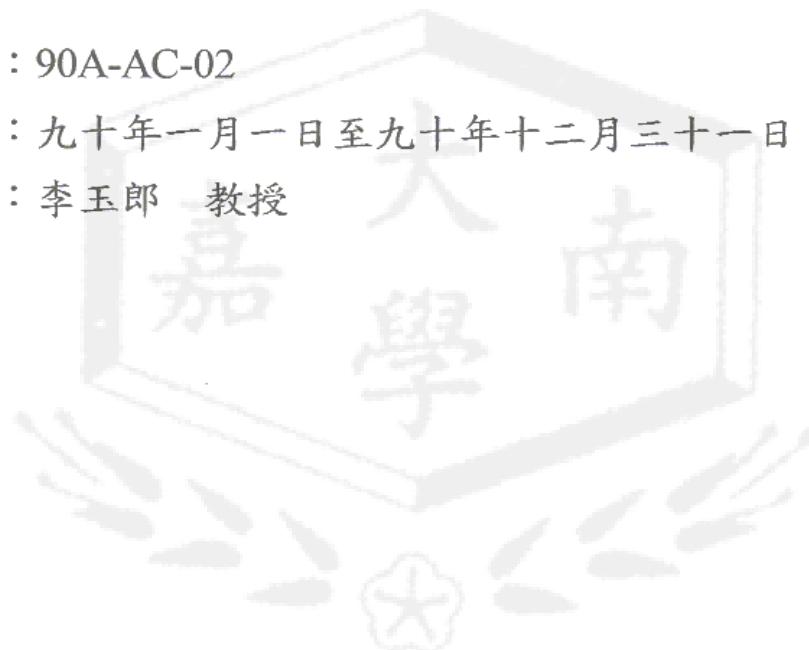
私立嘉南藥理科技大學
專題研究計畫研究成果報告

* 計畫 *
* : Langmuir-Blodgett 沉積技術在硬脂酸單分子膜製備的應用 *
* 名稱 *

計畫編號 : 90A-AC-02

研究期間 : 九十年一月一日至九十年十二月三十一日

主持人 : 李玉郎 教授



執行單位 : 醫藥化學系

中華民國 91 年 1 月 21 日

Langmuir-Blodgett 沉積技術在硬脂酸單分子膜製備的應用

計劃編號：90-AC-02

執行期限：90/1/1~90/12/31

主持人：李玉郎 嘉南藥理科技大學醫化系 教授

摘要-本文以硬脂酸及硬脂胺為材料，首先探討其混合單分子膜在氣-液界面上的行為，並利用熱力學方法來求得組成與單分子膜穩定性的關係。在單分子膜探討後，我們將此其轉移至親水性玻璃表面，以製備一單分子層的 Langmuir-Blodgett(LB)膜，並利用動態接觸角分析法來測量此 LB 膜的潤濕性及均勻性。實驗結果顯示混合單分子膜的崩潰壓則隨著硬脂胺組成的增大而變大，且單分子膜具有兩個崩潰點，此一結果顯示混合單分子膜在第一崩潰點後硬脂胺有再分散至氣-液界面的現象。熱力學分析發現，混合單分子膜的分子佔據面積與理想膜間大都為負的偏差，表示此二分子間有吸引力的存在，但此負偏差的值相當小，亦就此混合膜接近理想混合膜的特性。混合單分子層所製備的 LB 膜，當 ODA 組成增加時，表面接觸角亦隨之增加，趨近於純 ODA 之接觸角 ($\theta_a=107.57^\circ$, $\theta_r=39.32^\circ$)，亦就是當混合單分子膜轉移至基板上時，其組成亦近似於氣-液單分子膜中的理想混合狀態。

關鍵詞：混合單分子層、潤濕性、 Π -A 等溫線

Abstract-Stearic acid and octadecylamine were used to study the behavior of mixed monolayer on the gas-liquid interface. The interaction of the two compounds on the monolayers were evaluated by their thermodynamic properties. The mixed monolayers were then transferred to hydrophilic glass surfaces to prepare Langmuir-Blodgett films. The wettability and uniformity of the LB films were analyzed by the dynamic contact angle analyzer. The results show that the collapse pressure of the mixed monolayer increases with increasing ratio of octadecylamine, which implies that the two compounds in the monolayer are miscible. Besides, two collapse points are found in the curves of π -A isotherms due to the re-spreading of octadecylamine to the interface after the first collapse point. The analysis of thermodynamic properties shows that the mixed monolayers have properties similar to those of ideal mixed ones. The advancing contact angle of water on the mixed LB films also increases with increasing ratio of octadecylamine. That is, the composition on the LB film resembles that on the monolayer in the gas-liquid interface.

Keywords : mixed monolayer ,wettability, Π -A isotherms

簡介

氣-液界面上的單分子膜(monolayer)常被用來探討分子在二維平面上的行為，而混合單分子膜探討，更是了解不同分子間交互作用關係的有效方法(Chou and Chang, 2000)。因此選擇 stearic acid(SA，硬脂酸)和 octadecylamine (ODA，硬脂胺)來製備不同比例混合單分層，先藉由熱力學與動力學的分析，來了解 SA 及 ODA 在混合膜中的交互作用，再將此混合膜轉移至玻璃基板，並以動態接觸角來分析此 LB 的潤濕性。

實驗方法

首先是利用有機溶劑將非水溶性的溶質分子分

佈在氣液界面上，形成 LB 單分層，然後利用可控制移動速率的阻隔棒(barrier)壓縮分子層，以減少每一分子所佔據的面積。如此，可以求得單子膜佔據面積(A)對膜壓(Π)的 Π -A 等溫線。在 LB 膜的製備程序中，使用一固體基板浸入含有分子層的液體表面，而後取出，單分子層可由氣/液界面轉移到固體基板上(Gaines, 1966)。

動態接觸角測量是採用 Cahn 公司所製造的動態接觸角分析儀(model DCA-312)，此儀器的設計原理是以威氏平板法測量固體基板所受重力、浮力和表面張力的合力 F，其關係式如下：

$$F = W + P\gamma_{lv}\cos\theta - B \quad (1)$$

$$B = \rho ad \quad (2)$$

其中 W 是固體基板之重量， P 是固體基板橫切面的周邊， a 為固體基板的截面積， d 為固體基板浸入液體的深度， B 為浮力， γ_{IV} 為液體的表面張力， θ 為接觸角， ρ 為液體密度。固體面與水之間前進及後退接觸角可藉此方法求得(Lee, 1999)。

當固體表面結構有些許改變時，其表面潤濕性亦隨之改變，所以我們可以表面潤濕性作為表面結構判斷的依據。

熱力學分析-當兩單一成分物質形成理想混合單分子層時，理想混合單分子層中每分子佔據面積(A_{ideal})可表成下式：

$$A_{ideal} = x_1 A_1 + x_2 A_2 \quad (3)$$

藉由比較實際雙成分混合單分子層每分子佔據面積(A_{12})與理想混合值的差異可得到過剩面積(excess area, A_{ex})：

$$A_{ex} = A_{12} - A_{ideal} \quad (4)$$

此外，經由混合過剩自由能變化(ΔG_{ex})或混合自由能變化(ΔG_{mix})的計算可以了解混合膜中分子間的互相作用；

$$\Delta G_{ex} = \int_0^{\Pi} [A_{12} - (x_1 A_1 + x_2 A_2)] d\Pi \quad (5)$$

$$\Delta G_{mix} = \Delta G_{ex} + \Delta G_{id} \quad (6)$$

(6)式中理想的混合自由能變化， ΔG_{id} ，可從式(7)計算獲得。

$$\Delta G_{id} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (7)$$

結果與討論

固定 25°C 時，不同比例的 SA / ODA 系統中所測得單分子層等溫線，示於圖一中。圖一中曲線 1 和 7 分別代表 SA 和 ODA 等溫線，實驗結果顯示硬脂酸單分子膜有較小的崩潰壓(47 mN/m)，而硬脂胺單分子膜的崩潰壓則較大(65 mN/m)，同時從曲線 1-7 可看出在硬脂酸 / 硬脂胺不同比例混合單分子層中，隨著硬脂胺莫耳分率的增加，圖形曲線明顯的往左偏移，佔據面積減少，此規則性佳，似乎類似理想之混合膜。根據相律，如果兩成分在單分子層中是互溶的，則其崩潰壓與組成有關，而若是不互相混合的，則其混合單分子層的等溫線則會

表現出兩種純成分個別的崩潰壓。圖一結果中崩潰壓隨著硬脂胺莫耳分率的增加而上升，此一結果證明此二成分在單分子膜中是互溶的。

在混合單分子層的鬆弛行為中，由鬆弛曲線可以觀察固定表面壓下，單分子層佔據面積隨著時間增加而變化的趨勢，圖二中純硬脂酸單分子膜，經過 120 分鐘後， A / A_0 的比值為 0.32，硬脂胺 A / A_0 的比值為 0.54，而 SA / ODA (1:1) 有一較高的 A / A_0 的比值 (0.7)，其餘的則隨著硬脂酸混合比例的增加而遞減。由此可見在等比例混合 (1:1) 的狀態下單分子膜最為穩定，另外隨著硬脂胺的增加，混合單分子層的穩定性亦增加。

圖三是混合單分子膜的過剩面積隨組成的變化，在大部分的組成中，其 A_{ex} 值都是負偏差，而且在 $X_{SA}=0.5$ 時有最小值。 A_{ex} 與膜壓大小無顯著關係。然而此偏差值都很小，此亦顯示其接近理想膜的特性。

由圖四所示的 ΔG_{ex} 值亦顯示， ΔG_{ex} 在 $X_{SA}=0.5$ 時有最小值，表示此組成混合單分子層偏離理想混合狀態最多，具有熱力學上的最穩定性。圖中幾乎每組成份都很有規律，膜壓越大其 ΔG_{ex} 越小，但是除了膜壓在 30 時出現了不規則的情形，甚至在組成 $X=0.2$ 和 0.8 時出現了正值，此一現象的真正原因尚未了解，有待進一步研究來證實。

圖五是混合膜的混合自由能變化，雖然圖四中 ΔG_{ex} 有正負偏差產生，但 ΔG_{mix} 都是負值，且其絕對值遠大於 ΔG_{ex} 。此表示混合膜的自由能變化主要來自於理想混合項的效應。(Eq.7)，此一結果同樣顯示此混合膜接近於理想混合狀態。

在沉積表面壓為 15mN / m 的沉積條件下，所取得的 LB 膜，其動態接觸角的測定曲線亦於圖六之中。由圖中，看到曲線具有良好的平滑性，顯示 LB 膜表面具有良好的潤濕均勻性。表一中純成分硬脂酸單分子層 LB 膜的前進接觸角為 45.36°，後退接觸角為 11.90°；純成分硬脂胺單分子層 LB 膜的前進接觸角為 107.57°，後退接觸角為 39.32°，而不同比例混合的硬脂酸 / 硬脂胺單層 LB 膜，所測的前進接觸角 (θ_{adv}) 及後退接觸角 (θ_{rec}) 則列於表 1 之中，其接觸角都大於純成分硬脂酸 LB 膜，而且大致隨著硬脂胺所占比例的增加而增加，此一結果亦顯示 SA 及 ODA 在單分子膜中具有良好的

互溶性，當混合單分子膜沉積至玻璃板上時，在表面上所佔之比例近似於氣-液界面上的比例。

參考文獻

Chou, T. H. and C. H. Chang, "Thermodynamic Characteristics of Mixed DPPC/DHPC Monolayers on Water and Phosphate Buffer Subphases," Langmuir, 16, 3385 (2000).

Gaines, GL., Jr., in "Insoluble Monolayers at Liquid-Das Interface," Wiley Press: New York, 1966, Chapter 6.

Lee, Y.L., "Surface characterization of Octadecylamine Films Prepared by Langmuir-Blodgett and Vacuum Deposition methods by Dynamic Contact Angles Measurements," Langmuir, 15, 1796(1999)

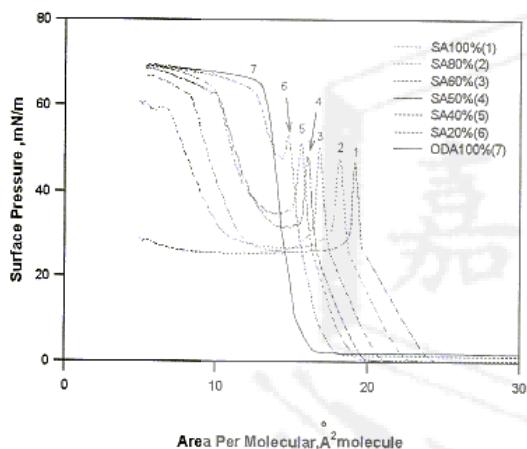


Fig. 1 Pressure-area isotherms of mixed SA/ODA monolayers of various compositions

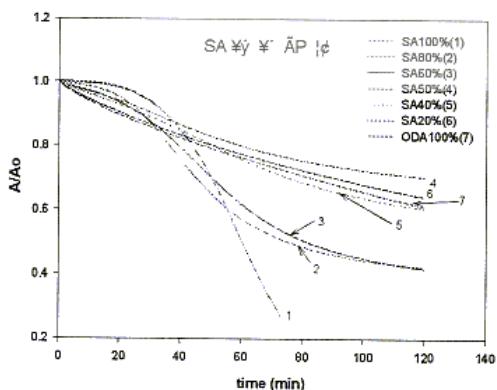


Fig. 2 Relaxation curves of the mixed SA/ODA monolayers of various composition at $\pi = 15$ mN/m

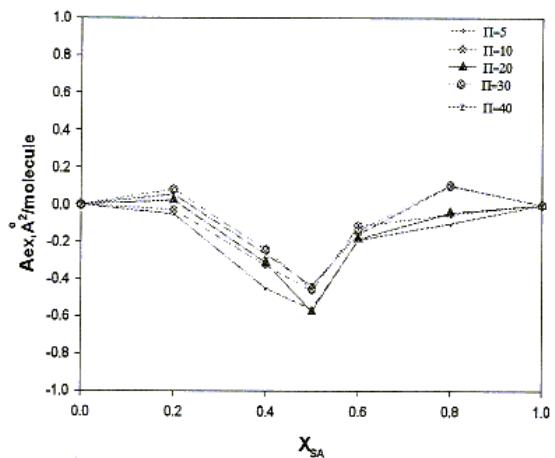


Fig. 3 The excess area, A_{ex} , as a function of composition for SA/ODA mixed monolayers at various surface pressures.

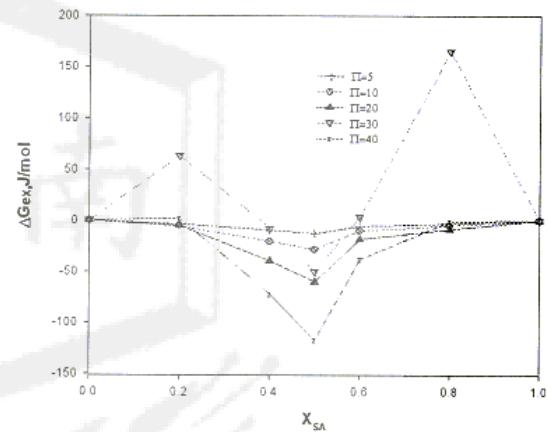


Fig. 4 Excess free energy of mixing as a function of composition for SA/ODA mixed monolayers at various surface pressures.

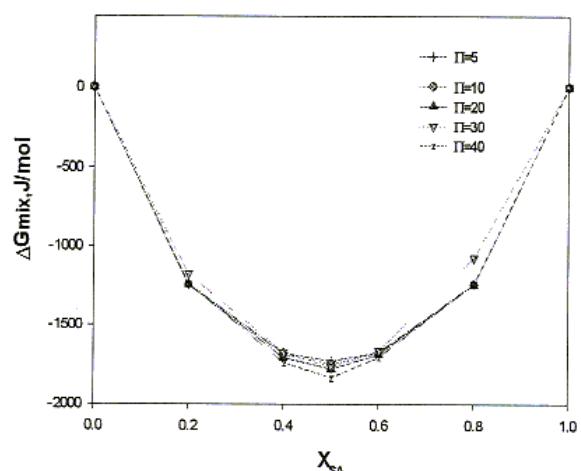


Fig. 5 Free energy of mixing as a function of composition for SA/ODA mixed monolayers at various surface pressures.

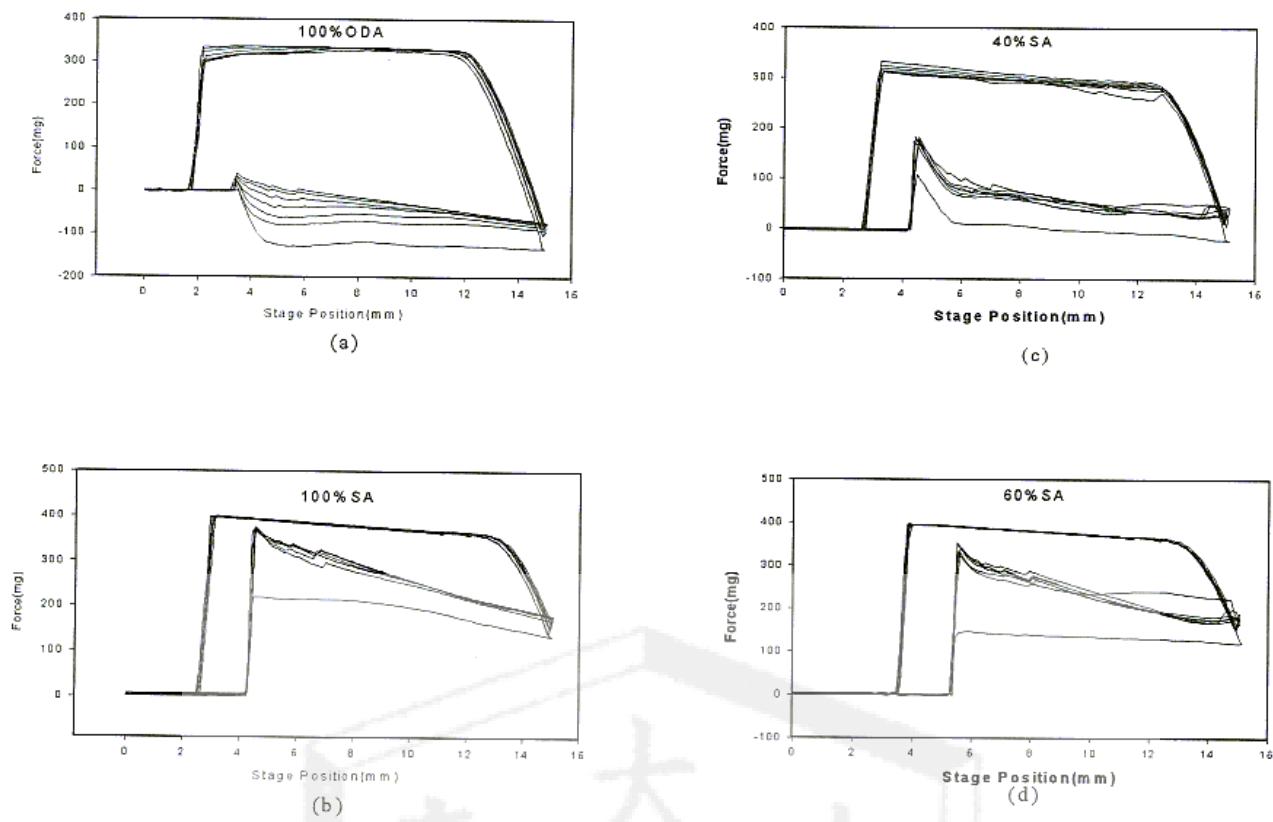


Fig6. Variation of force versus immersion depth of the DCA measurement for the LB films of ODA(a), SA(b), 40%SA(c), 60%SA (d). The films were prepared at $\Pi=15\text{mN/m}$.

Table1 Advancing and receding contact angels of water on LB films of mixed SA/ODA system.

組成	轉移率	測量的迴卷						
			1	2	3	4	5	6
100%SA	1.05	θ_a	45.36	32.92	28.80	27.2	24.17	21.97
		θ_r	11.9	10.00	8.50	8.40	8.00	7.60
80%SA	1.08	θ_a	71.81	49.33	40.04	35.41	32.06	33.67
		θ_r	10.60	10.90	11.10	10.70	10.80	10.70
60%SA	1.16	θ_a	68.77	43.83	33.08	34.11	35.46	34.67
		θ_r	10.50	11.90	11.50	11.50	12.20	11.10
50%SA	1.15	θ_a	65.10	48.99	29.31	31.00	31.35	33.39
		θ_r	14.00	13.90	15.10	14.30	14.60	14.40
40%SA	1.17	θ_a	88.67	75.90	74.74	74.54	73.46	79.04
		θ_r	43.67	38.79	39.73	39.28	37.63	37.37
20%SA	1.23	θ_a	87.11	78.31	82.10	81.17	83.19	79.25
		θ_r	44.08	39.35	38.29	37.65	35.09	34.48
100%ODA	1.20	θ_a	107.57	94.952	89.69	89.192	89.439	87.496
		θ_r	39.32	37.88	38.18	35.12	31.84	31.01