

高 分 子 LB 膜

林志宏* 张 希 汤心颐 沈家骥

(吉林大学化学系, 长春, 130023)

摘要 概述了高分子Langmuir-Blodgett膜, 并依其成膜方式分别介绍了可聚合LB膜、聚合物的LB膜及其它几种LB膜。

关键词 大分子LB膜、两性性分子

LB膜的研究近年来迅速发展, 它已形成了涉及化学、物理学、生物科学、电子科学等相互交叉的研究领域, 并且已由纯粹的基础研究向应用研究过渡。

在LB膜的应用研究中, 最大的障碍是膜的不稳定性, 而提高膜稳定性的重要途径便是制备大分子LB膜。70年代中期, 开始对高分子LB膜进行系统研究, 这一领域的代表人物是德国的H. Ringsdorf、日本的K. Fukuda、美国的J. Fendlar、B. Lando、法国的A. Barraud等。传统的LB膜技术适用于两性小分子, 引入高分子对成膜条件及方法必然要作某些改进, 从而把LB膜的研究引到一个新阶段。

制备高分子LB膜有两种途径^[1] (如图1), 途径A为制备可聚合LB膜, 途径B为制备聚合物的LB膜。

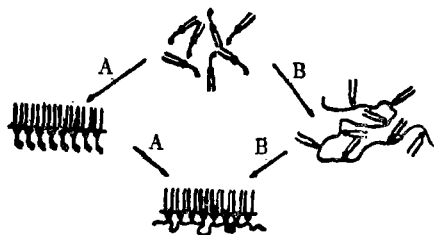


图1 制备高分子LB膜的两种途径^[1]

A—可聚合LB膜; B—聚合物的LB膜

1 可聚合LB膜

其制备方法是, 将带有可聚合基团的两性分子在气-液界面上展开、转移得LB膜, 再利用加聚、缩聚等方法使之聚合成大分子LB膜。

在大分子LB膜中, 聚合基团可分别在两性长链分子的头部、中部和尾部。按其可聚合基团位置的不同, 可聚合LB膜分为4种形成机理^[2], 如图2所示。a、b、c均保持了亲水基团的流动性, 使链受阻, 而d则相反。

H. Ringsdorf等^[3, 4]首先用紫外线辐射引发聚合法研究了一些带有可聚合基团的分子

(如 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OC}_{13}\text{H}_{27}$) 在气液界面上的聚合反应。用压力-面积曲线 (π -A曲线) 跟踪了其聚合反应的动力学, 用质谱研究了生成聚合物的化学结构, 结果发现随着表面压力的增加, 速率经历了一个极大值。近年来, 他们



林志宏 女, 1965年生于吉林省长春市。1986年毕业于吉林大学化学系高分子材料专业。1989年毕业于吉林研究生院, 获理学硕士学位。主要从事聚合物结构与力学性能方面的研究。1989年至今攻读博士学位, 从师于吉林大学化学系汤心颐教授, 主要从事高

分子液晶和LB膜方面的研究。

*联系人

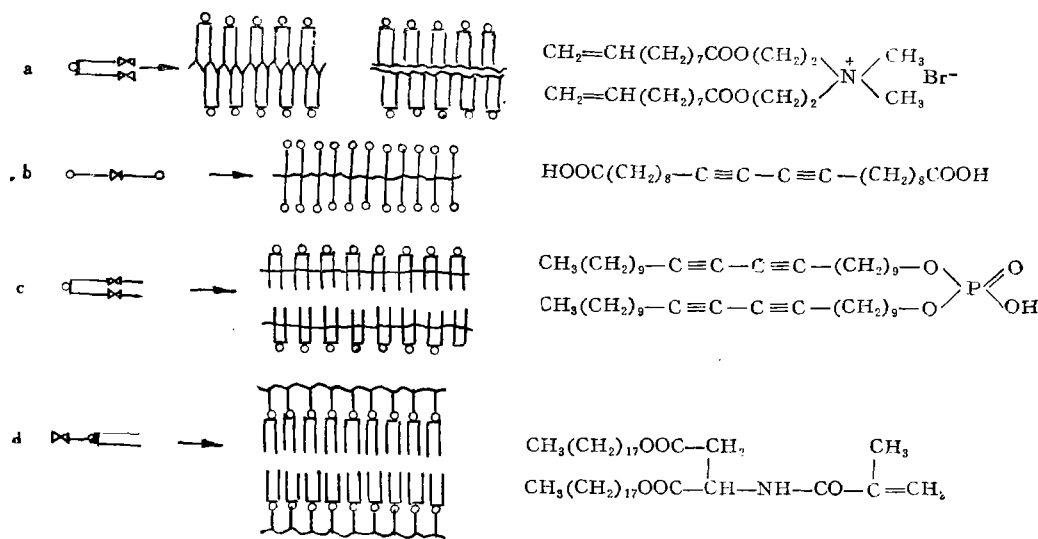
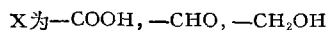
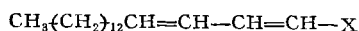
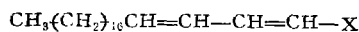


图 2 可聚合LB膜的4种形成机理及典型分子实例

 为可聚合基团

选择了一些带有可聚合基团的两栖分子^[5,6], 如:



但在相态B所制的LB膜, 紫外线引发却不发生反应, 原因是此相态是头排列(head packing)的固态区, 叁键间距离因错开而无法进行聚合反应^[7]。

可聚合LB膜的一个重要进展是1981年K.

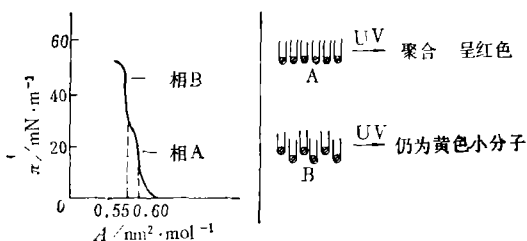
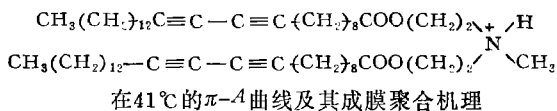


图 3 两栖分子



Fukuda^[8,9]报道了用LB膜技术制备多肽膜, 而后, H. Ringsdorf对液面上单分子层的缩聚过程作了详细的研究, 两种典型的取向单分子层缩聚反应过程如图4^[10]。该类化合物在中性和碱性亚相上形成稳定的单层膜, 室温下不用任何催化剂和引发剂, 缩合反应也能相当快的发生, 表明单分子的定向排列和带有一些自由

利用紫外线辐射引发聚合的方法, 借用紫外可见吸收光谱、小角X光衍射、核磁共振谱、凝胶渗透色谱(GPC)等方法对该类分子的自组织现象和聚合行为作了详尽的研究。在研究熔融态、结晶态单层膜的聚合行为时, 发现有时只有在单层膜的情况下可以得到聚合产物, 说明单体聚合前分子必有确定的方向, 分子排列的微小变化对反应活性影响很大。

可聚合LB膜是小分子先有序排列成膜再聚合的过程, 其聚合反应与经典的聚合方式不同。LB膜中的聚合反应由“晶格”控制, 是通过分子有序排列控制反应活性, 从而决定最终聚合物产物结构的一类拓扑控制反应(Topochemistry)。如图3所示的一种可聚合LB膜, 在相态A所制的膜, 紫外线引发, 叁键通过1,4加成反应得到含良好共轭双键的LB膜, 此时膜由黄色小分子变成红色高聚物。

内旋转—C—C—的紧密堆积非常有利于缩聚反应的发生。Fukuda在此基础上的进一步研究工作表明用LB膜技术控制分子的排列能得到聚氨基酸的不同构型和形态。

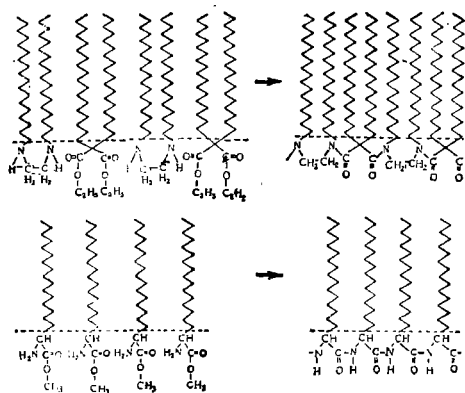


图 4 两种典型的取向单分子层缩聚反应

可聚合LB膜的研究开展较早^[11]，工作也比较深入，它推动了LB膜向应用方向发展，也对相关学科提出了许多新问题。可聚合LB膜的有序性较高，但因是先取向成膜再聚合，常因聚合过程中的局部应力和收缩造成膜的缺陷，因此，80年代人们转向对聚合物的LB膜的研究。

2 聚合物的LB膜

用LB膜技术把两性高分子转移成LB膜的工作首先见于Tredgold等^[12]1983年的报道,他们用的聚合物为Poly(1-octadecene-co-maleicanhydride)适于制备大面积膜。更深入的工作是由H. Ringsdorf进行的^[13],与小分子不同,一般两性高分子的自组装性较差,高分子成膜的困难在于如何使三维高分子二维有序化。通常高分子直接成膜时其主链与疏水长链的干扰使之只能得到液态扩张态^[14,15],因此,为了制备质量优良的LB膜就必须消除高分子主链对其自组织过程的阻碍作用。H. Ringsdorf提出,解决这个问题有2种途径:

(1) 用聚合度较低的高分子; (2) 引入间隔基 (spacer group), 在两栖性高分子中引入间

隔基的方式如图 5 元。

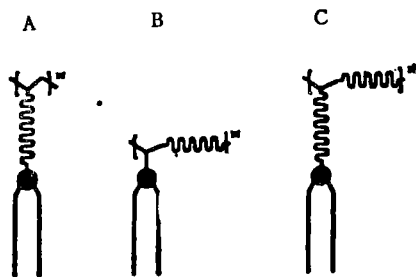
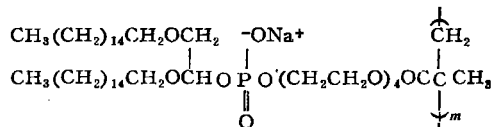


图 5 在两栖高分子上引入间隔基团的 3 种方式

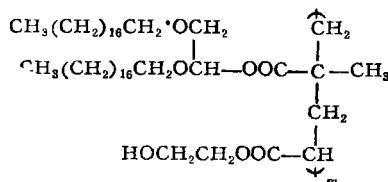
(A) 侧链间隔基:

(B) 主链间隔基; (C) 主侧链间隔基

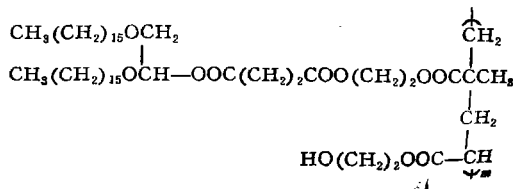
侧链间隔基 (A)，把脂链通过间隔基与可聚基团相联结，均聚后即得。含侧链间隔基的分子如：



主链间隔基 (B)，它是通过脂链与亲水性单体共聚得到的。完全疏水的长链单体亦可通过与亲水性单体共聚成两栖性大分子而较好成膜。如：



主侧链间隔基 (C)，是主链间隔基与侧链间隔基相结合的产物。典型分子如：



用含有间隔基的两栖性聚合物制备有序膜的模型如图6(1)。H. Ringsdorf等合成了大量的这几类聚合物⁽¹⁾，用 π -A曲线分别对小分子、均聚物、主链间隔基、侧链间隔基、主侧链间隔基及不同温度下、不同的共聚物组成等多

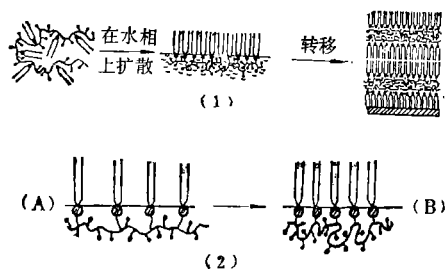
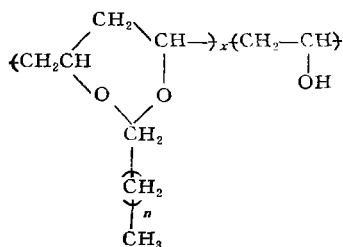


图 6 (1) 含间隔基两栖聚合物成膜模型^[1]
(2) 压缩成膜模型

种情况下的气-液-固相相变作了详尽的讨论,阐述了引入间隔基的必要性,且利用小角X光衍射研究了不同长度间隔基对LB膜厚度的影响。并且将P. Gennes的高分子标度理论引入到LB膜研究中^[16],建立了影响气-液-固相相变的两栖性聚合物主要参数之间的标度律,半定量地解释了许多两栖性聚合物的 π -A曲线,在现有LB膜理论缺乏的前提下,标度理论的引入无疑会推动LB膜的理论上的进展。

在日本, Masayoshi等^[17]也报道了利用LB膜技术使高分子有序化方面的研究成果。如用聚合物



制成了单层和多层LB膜,发现膜的吸湿性决定于膜层数的奇数或偶数,表明膜是有序排列的,并且用¹H NMR证明LB膜技术能有效地使三维聚合物结构二维有序化。

在两栖性高分子成膜过程中伴随着高分子主链由较伸展的状态A成为更缠结的状态B〔图6(2)〕是熵增大过程,是由高分子粘弹性决定,同时又是膜的自组织过程,这与小分子的单独压缩机理是不同的。

聚合物的LB膜是80年代以来LB膜的新发展,是避免缺陷、制备大面积膜的一个最佳方法。众多的两栖性聚合物的二维有序化后有可能带来许多新的功能,进一步深入的工作将会在分子设计水平上带来根本性的突破。

3 其它几种LB膜

在对小分子LB膜、可聚合LB膜、聚合物的LB膜的成膜方法研究中,引入了将几种方法优点综合起来的新的成膜方法。

小分子与高分子的层状复合LB膜,其形成机理是将两性小分子在水面上展开,同时把带有反离子基团的高分子置于亚相中,压缩中亚相里的高分子以层状形式吸附在小分子的极性基团上,再转移成LB膜^[18,19],利用这种成膜方式,既可在膜中引入具有特殊功能的高分子,提高膜的稳定性,而且有些在纯水亚相上难于成膜的两栖分子,在聚电解质溶液的亚相中却能得到质量优良的LB膜^[20]。若再用适当的溶剂去掉小分子,载体上只剩下聚合物超薄膜,此法叫做预置法(Precursor method),用此方法已成功地制成了聚酰胺超薄膜与聚芳基乙烯膜等^[21]。

关于小分子与高分子的混合膜, Gabrrel-li^[22,23]等自70年代以来,从物理化学的角度对小分子与线型聚合物,特别是聚甲基丙烯酸甲酯的混合单分子膜作了许多研究,其理论基础是小分子对聚合物的增塑机理。

还有一种新型LB膜^[24],它结合了可聚合LB膜与聚合物LB膜的优点,即分子量为 10^4 又具有特殊结构的高分子单体,在水面形成单分子膜,其 π -A曲线与小分子膜类似,这种高分子单体是以憎水的微凝胶为核,接上去若干个亲水的嵌段链,在水面重排为浮萍结构(图7),浮萍边缘有一定量的悬吊双键。这种复杂高分子单体拉成LB膜改变了人们一种只有结构规整的两性小分子才能形成稳定LB膜的看法。这种高分子单体拉成LB膜后,在紫外光或热的作用下进行聚合能形成较规整的层状结构。

4 高分子LB膜的应用前景

高分子LB膜的应用研究进展很快, 研究表明, 其在生物膜模型、非线性光学、集成光学、低维半导体、电极表面修饰、超薄防护膜等许多领域可望得到应用。下面简介在几个领域内的研究成果。

日本东京技术所的科学家们在1988年利用LB技术制备耐高温聚酰亚胺超薄膜方面迈出重大的一步^[25]。其制备方法是先巧妙地利用脂链成膜, 再去除脂链, 同时成亚胺环。他们制得了各种聚酰亚胺超薄膜, 对LB膜在高温领域的应用有重要意义。其制备过程是:

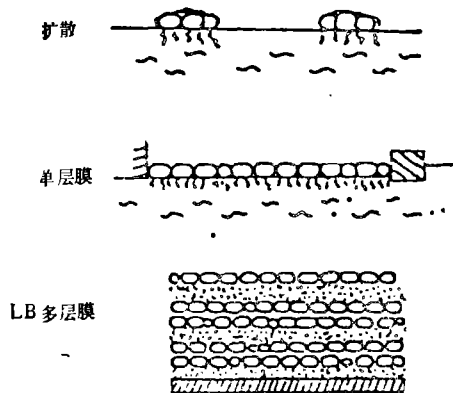
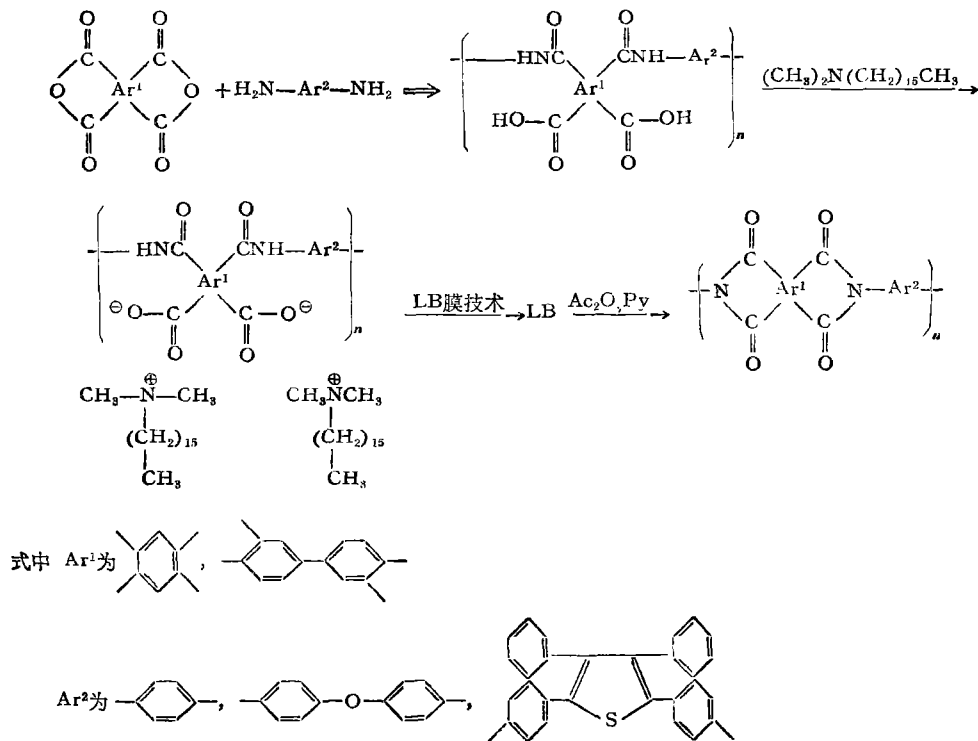


图7 浮萍结构模型



1980年, Pitt^[27]等人研究了LB膜在集成光学元件上的应用, 特别是聚双炔应用于光刻胶。Barraud^[26]报道了用二十三碳烯酸作单体, 制成LB膜后可用于光刻胶。它是一种超薄树脂(3~30nm), 分辨率小到60nm, 且由于这种膜极薄, 低能量的电子束就能引发聚合。

由于聚合LB膜的热稳定性较高, 它可用于做电容或其它电子器件的超薄绝缘层^[28]。利用高分子LB膜的特殊功能来制备传感器是近几年人们极感兴趣的课题。

科技工作者们还制备了能随温度或电场变化而取向结晶的液晶类LB膜^[29]; 又成功地制备了具有光学敏感性的聚芳基乙烯LB膜, 它

在可见光区有强吸收^[30]；将高分子LB膜沉积在金属电极上，用于制备三维分子型存储元件与整流器^[31,32]。人们还正在尝试将高分子LB膜应用于生命科学。

5 参考文献

- 1 Laschewsky A, Ringsdorf H, Schneider J. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1986, 1-17:2446
- 2 Akimoto A, Dorn K, et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 1981, 20:90
- 3 Ackermann R, et al. Polymer, 1971, 249: 1118
- 4 Elias H G. Polymerization of Organized System. Gordon and Breach, New York, 1977
- 5 Ringsdorf H, Schapp H. J. Macromol. Sci.-Chem, 1981, A15(5):1015
- 6 Laschewsky A, Ringsdorf H. Macromolecules, 1988, 21:1936
- 7 Tieke B, Ringsdorf H, et al. Colloid Polym. Sci, 1977, 255:521
- 8 Fukuda K, et al. J. Macromol. Sci.-Chem, 1981, 115(5):999
- 9 Fukuda K, et al. Thin Solid Films, 1983, 99:37
- 10 Folda T, Ringsdorf H, et al. Makromol. Chem. Rapid Commun, 1982, 3:167
- 11 Gee G, Rideal E R. Proc. R. Soc. London Ser. A, 1935, 153:116
- 12 Tredgold R H, Winter G S. Thin Solid Films, 1983, 99:81
- 13 Ringsdorf H, et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 1988, 27:113
- 14 Ringsdorf H, Laschewsky A. J. Am. Chem. Soc, 1987, 109:778
- 15 Laschewsky A, Ringsdorf H. Angew. Makromol. Chemie, 1986, 145:1
- 16 Frey W, Ringsdorf H. Macromolecules, 1987 20:1312
- 17 Watanabe M, et al. Ibid, 1988, 21:2997,
- 18 Pugelli M, Gabrielli G. Colloid Polym. Sci, 1983, 261:82
- 19 Goddard E D. Colloids Surf, 1986, 19:301
- 20 Kajiyama T, Kunitake T, et al. Chem. Lett, 1984, 915
- 21 Kakimoto M, et al. Polymer J, 1988, 20:269
- 22 Gabrielli G, et al. J. Colloid Interface Sci, 1971, 37:213
- 23 Gabrielli G, et al. J. Colloid Interface Sci, 1972, 41:61
- 24 Rui Y, Xiao C, Xi Z, Jiacong S. Macromolecules, 1990, 23:5138
- 25 Nishikata Y, et al. Polymer J, 1988, 20:269
- 26 Barraud A, et al. Thin Solid Films, 1980, 68:135
- 27 Pitt C W, Walpita L M. Thin Solid Films, 1980, 68:101
- 28 Dewa A S, Thin Solid Films, 1985, 132:27
- 29 Erdelen C, Ringsdorf H. 4th Int. Conf. LB Films, Tsububa, Japan, Preprint, 1989, 156
- 30 Era M, et al. 4th Int. LB Films, Tsububa, Japan, Preprint, 1989, 70
- 31 Wilson E G. Mol. Liq. Crys, 1985 121:271
- 32 Sakai K, Matsuda H, et al. Appl. Phys. Lett, 1988, 53:1274

Polymeric Langmuir-Blodgett Films

Lin Zhihong, Zhang Xi, Tang Xinyi and Shen Jiacong

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Summary A review on polymeric LB films, detailed in two methods which form LB films. (1) Orientation of the monomers at air/water interface with subsequent polymerization. (2) Orientation of amphiphilic polymer at air/water interface and introduce some other methods to form polymeric LB films.

Key words polymeric LB films, amphiphiles