

含光功能基团聚合物 LB 膜的研究进展

徐志康 徐又一 陈元胜 王红军 徐红 顾涛

(浙江大学高分子科学与材料研究所, 杭州, 310027)

提要 本文在简要介绍含光功能基团聚合物 LB 膜之后, 详细回顾了功能化 LB 膜体系光物理过程的研究, 总结了含非线性光学基团聚合物 LB 膜的研究现状。最后, 简要介绍了它们的应用前景。

关键词 聚合物 LB 膜, 光物理过程, 非线性光学基团

自1962年 Kuhn^[1]在德国《自然》杂志上发表的一篇论文中, 第一次把有关光活性的染料分子引入到两亲小分子, 制备了含光功能基团的 LB 膜以来, 人们普遍认识到, 利用 LB 膜的高度有序性和功能基团的定向排列等特性, 研究在这种特殊环境中功能基团的相互作用及其对 LB 膜性能的影响, 在理论研究和应用开发两方面都具有重要的意义。30年来, 有大量的文献研究了集功能化与有序化于一体的含各类光功能基团的 LB 膜。但是类似于 Kuhn 所报道的小分子 LB 膜的热稳定性差、机械强度低、不耐有机溶剂, 特别是在引入大的功能基团以后, 这些缺点尤其明显。而且, 含光功能基团的两亲有机小分子的合成也比较困难。因此, 自从 Tregold 等人^[2]成功地制备出聚合物 LB 膜以来, 许多研究小组利用聚合物结构多变和易实现功能化的特点成功地将光功能基团引入到聚合物 LB 膜中。研究了所制备的 LB 膜中单分子层和功能基团之间的光物理、光化学过程, 探索了这类功能化聚合物 LB 膜的应用前景。本文旨在对近年来文献所报道的含光功能基团聚合物 LB 膜的研究状况作一综述, 同时简要介绍它们的应用前景。

1 含光功能基团聚合物 LB 膜的制备

含光功能基团聚合物 LB 膜的主要制备方法如下^[3]。

(1) 共聚法 功能单体与能形成稳定的单分子膜的两亲性单体进行共聚反应, 所合成的共聚物通常仍具有优良的成膜性能。

(2) 功能单体合成法 通过有机合成反应, 合成两亲性功能单体, 进一步聚合成两亲性功能聚合物。但这种方法通常并不能保证所合成的聚合物能形成稳定的单分子膜与 LB 膜, 同时, 功能化的两亲性单体的合成也比较困难。

(3) 高分子反应法 通过高分子反应, 在两亲性聚合物中引入功能基团。

(4) 混合成膜法 把非两亲性的功能高分子与两亲性的小分子或聚合物等辅助成膜剂混合成膜。该方法较为简便, 适用范围广, 但由于功能高分子不具备两亲特性, 成膜过程中易形成分子“簇”或“岛”状, 产生微观上的相分离。而且, 所形成的单分子膜中, 由于加入了辅助成膜剂, 致使功能基团的相对含量下降。



徐志康 博士, 副教授。1985年毕业于浙江大学化学系, 1985~1991年期间为浙江大学化学系硕士及博士研究生, 1991年5月获理学博士学位, 导师为杨士林教授, 学位论文题目为《TiCl₄/MgCl₂催化乙烯、丙烯和长链 α -烯烃配位共聚研究》, 1991年留校工作后主要从事光电导功能高分子材料及聚合物 LB 膜的研究工作, 成绩显著, 已在国内外发表论文30余篇, 获成果鉴定3项, 获浙江省科技进步二等奖1项。

(5) 离子对或离子络合物法 功能分子可以与两亲性聚合物以络合物或离子对的形式存在于聚合物 LB 膜中。

上述方法中,以高分子反应与共聚法报道最多。

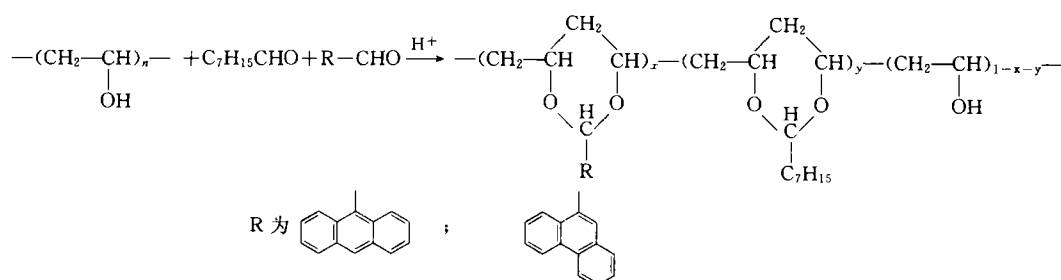
2 功能化聚合物 LB 膜的光物理过程研究

近年来,在聚合物介质中的光物理过程得到了广泛的研究^[4],其中,激发能量的转移和迁移是两个生色团之间相互作用引起的最基本的光物理过程。如何用人工手段控制这些光物理过程,对于很多研究者来说都是很有意义的。LB 膜技术的特殊性能使之能设计出结构可控的分子组合体,从而控制发生在几个纳米之内的基

本的光物理过程。

Kuhn 及其合作者首先开展了 LB 膜光物理和光化学过程的研究^[5~8]。对于 LB 膜内能量和电子的转移过程,他们认为,Froster 理论可以用于解释光稳态检测手段观察到的能量迁移现象。Yamazaki 等人^[9~12]将染料生色体(如苝)与长链脂肪酸共混,制得共混 LB 膜,用单光子计数技术研究 LB 膜体系内生色团的分布情况并用荧光技术研究其光物理过程。发现生色团大多以聚集态形式存在,很难用共混法使这些生色团均匀地分布在 LB 膜基质中。

Ohmori 等人^[13~16]则利用大分子反应法通过缩醛化反应使聚乙烯醇缩辛醛挂上部分菲、芴、萘、蒽和苝等生色团:



研究了这类聚合物在气-水界面上的单分子膜性质,成功地制得了它们的 LB 膜。采用光稳态和时间分辨荧光等多种荧光技术考察了 LB 膜中基团与基团、层与层之间的光致电荷转移、能量迁移和激基缔合物的形成等光物理过程,结果表明如下。

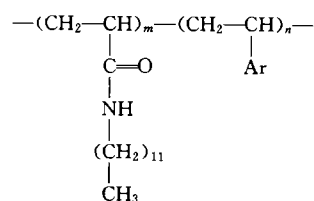
(1) 对于制备含各种光电功能基团的聚合物 LB 膜,聚乙烯醇缩辛醛是非常有效的两亲聚合物,即使相当一部分烷基链已被生色团单元替代,仍能在气-水界面上形成稳定的单分子膜,且单分子层很容易在基片上组装。沉积膜厚度随层数而线性增加,荧光强度和紫外光/可见光吸收强度也正比于层数,表明转移过程是均匀的。

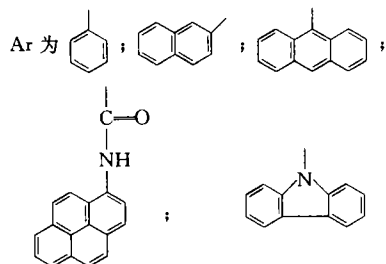
(2) 聚合物 LB 膜内形成了激基缔合物,采

用荧光衰减技术可以测定出激基缔合物在 LB 膜平面内的密度和它的统计分布。

(3) 从观察到的能量转移和能量捕获现象可检测 LB 膜结构的松弛过程,表明对含光功能基团的 LB 膜来说,能量转移法是一种研究膜结构的非常灵敏、有效的方法。

T. Miyashita 等人^[17~19]通过制备 *N*-十二烷基丙烯酸酰胺(即 DDA)和各种芳香族乙烯基单体的共聚物:





得到了引入光功能基团的两亲聚合物,发现所合成的共聚物形成单分子层的稳定程度取决于生色基团的大小、形状以及疏水性。由于芳香族单体的疏水性,共聚物单分子层随共聚物中芳烃含量的增加而变得不稳定。当芳香族单体所占的摩尔比在一定范围内时,不论共聚物组分如何,由于芳香族基团都无规地连在聚合物链上,且 *N*-烷基丙烯酰胺与水之间强烈的相互作用,使得共聚物(以含咔唑共聚物为例)在水面上以如图1所示的方向取向,致使共聚物单分子膜中非两亲性的芳香族单元单元在水面上也有恒定的表面积。

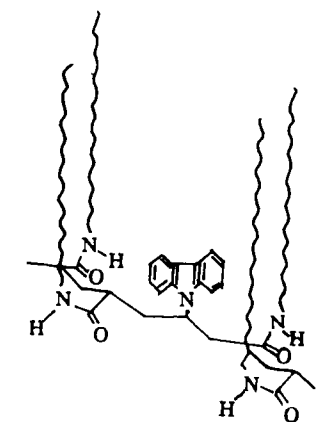
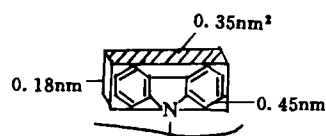
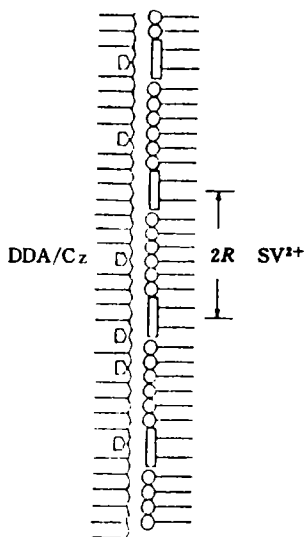


图1 含咔唑基团共聚物单分子膜在水面上的取向示意图

通过如图2所示的 LB 膜体系用发射-淬灭方法研究在聚合物 LB 膜中的光激发态的生色

团咔唑(Cz)到硬酯酸紫精(SV)接受体的光诱导电子转移过程。发现该共聚物 LB 膜中的光诱导电子转移机理可作如下解释:咔唑基团吸收的激发态能量在 DDA/Cz 共聚物单分子层中咔唑生色团间移动,当能量移动到与紫精相邻的咔唑时,发生电子转移淬灭现象,而当能量移动到单分子层中激基缔合物形成位置时被捕获,导致无效淬灭,如图3。



(*R* 为半淬灭距离)

图2 含咔唑共聚物 LB 膜的发射-淬灭研究分子组装示意图

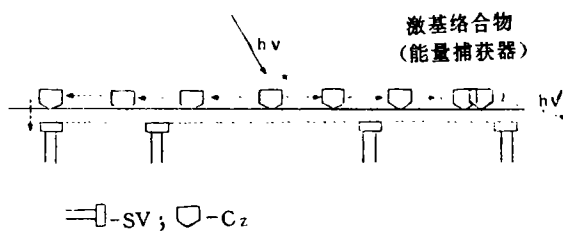


图3 LB 膜组装体系光致电荷迁移机理图

由此可见,把光功能基团引入到两亲性聚合物链中,能使生色团均匀地分散在聚合物基质中,并且可以制备得结构规整的 LB 膜。通过研究它们的光物理过程可以更好地表征 LB 膜的结构。

3 含非线性光学(NLO)基团 聚合物 LB 膜

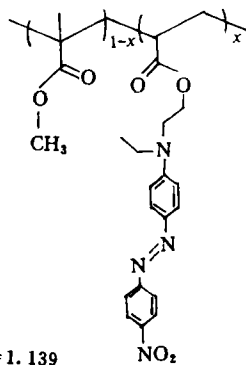
近年来,有机非线性光学材料特别是聚合物非线性光学材料引起了极大的重视,这是由于与无机非线性光学材料相比,具有如下优点^[20]。

- (1) 非线性光学系数要比无机材料高出一、二个数量级;
- (2) 响应时间 $10^{-14} \sim 10^{-15}$ s,比无机晶体快 10^3 倍;
- (3) 具有低的直流介电常数,低的开关能量,其光学损伤阈值也较高;
- (4) 可以根据要求进行分子设计;
- (5) 加工性好,易于制成晶体、薄膜、纤维等多种形式。

将非线性光学基团引入聚合物主体,能制得非线性光学基团含量不同并具有较高光学响应的聚合物非线性光学材料。在这些聚合物里,NLO 基团通常是无规地分散在具有中心对称结构的聚合物介质中,必须通过电极化等方法获得非中心对称结构。但在这种所谓的“极化”聚合物中,很难防止聚合物极化结构的松弛过程。LB 技术同样可以破坏聚合物的中心对称结构,在气/水界面上 NLO 基团有序排列、沉积后可得到具有非中心对称结构的分子组装体系。Tredgold、Anderson、Senoh 等人^[21]最先开展了这方面的研究工作。Hsiung 等^[22]制备了具有氟代烷基侧链的聚噁唑啉的 LB 膜,并测定了膜的二阶极化率与介电常数,由于所制备的

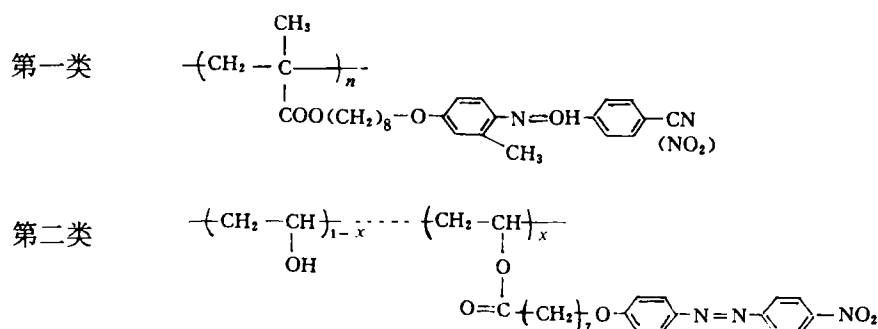
LB 膜具有均匀的 Y 型结构,所以膜的极化率很低。

Kajikawa 等^[23]合成了侧链含有大的二阶极化率生色基团的甲基丙烯酸酯类共聚物:



研究发现,这种共聚物能在气/水界面上形成稳定的非中心对称单分子膜,测得单分子膜的表面极化率为 $\chi_{s,zzz} = 2.1 \times 10^{-6} \text{ pm/V}$ ($5.1 \times 10^{-15} \text{ esu}$),所制备的单层 LB 膜的表面极化率为 $\chi_{s,zzz} = 2.2 \times 10^{-6} \text{ pm/V}$ ($5.3 \times 10^{-15} \text{ esu}$)。利用水平挂膜法沉积得30层具有非中心对称结构的 LB 膜,其 $\chi_{zzz} = 9.8 \text{ pm/V}$ ($2.35 \times 10^{-8} \text{ esu}$), $\chi_{xxx} = 2.14 \text{ pm/V}$ ($5.03 \times 10^{-9} \text{ esu}$)。可见,在水平沉积过程中 χ 能保持较大的值。光学分析表明,这类 LB 膜具有均匀、有序的结构,因而它们有望进入应用领域。

T. Takahashi 等人^[24]将 NLO 基团引入聚甲基丙烯酸酯(PMMA)和聚乙烯醇(PVA)的侧链,应用它们的两亲性制备出两类非线性光学聚合物 LB 膜:



结构分析表明,第一类聚合物侧链上 NLO 基团相对于基片平面的倾斜角很小,由二次谐波测试计算出它们的二次非线性常数 $d_{11} = 0.364\text{ppm/V}$, $d_{33} = 1.8\text{ppm/V}$ 。

聚噻吩、聚烷基噻吩及其他聚噻吩衍生物由于具有较大的三阶非线性极化率($10^{-11} \sim 10^{-9}\text{esu}$),使得它们可望在光开关和其他非线性光学器件中得到应用。普通的聚噻吩由于不具有两亲特性,故不能直接制备其 LB 膜。Watanabe 等人^[25]用共混法研究了聚(3-烷基噻吩)与硬脂酸等辅助成膜剂的混合 LB 膜。Callender 等人^[26]合成了聚(3,4-二丁氧基噻吩),发现这种聚合物能在气水界面上形成稳定的单分子膜,并能用垂直法获得高质量的 LB 膜,Shimidzu 等人也用直接聚合法制备了聚(3-噻吩乙酸十七醇酯)LB 膜,但作者尚未对所制备的聚噻吩 LB 膜的非线性性能作进一步的报道。

除上述含光功能基团的聚合物 LB 膜外,仍有少量文献报道了含卟啉聚酰亚胺^[27]、含偶氮聚谷胺酸^[28]、含偶氮聚马来酸单酯^[29]等聚合物 LB 膜,在此,不再一一叙述。

4 含光功能基团聚合物 LB 膜的应用简介

含光功能基团聚合物 LB 膜具有独特的应用前景。初步研究表明,含多环芳烃的聚合物 LB 膜可以设计出特定光物理与光化学过程的分子组装体系^[3],含卟啉的聚合物 LB 膜可用于静电复印中的电荷传输材料和快速显示器中的电光材料^[30],含偶氮化合物的聚合物 LB 膜^[29]可利用偶氮化合物对光的异构化反应进行光数据贮存,含卟啉的聚酰亚胺 LB 膜^[27]被应用于光电转换器件,含酞菁的聚酰亚胺 LB 膜可作为低维度的光电导材料,Miyashita 等人所报道的含手性基团和含 Ru 的二吡啶络合物丙烯酸胺共聚物 LB 膜可望分别在对映体分离和光解反应方面得到应用^[3]。

5 参考文献

- 1 Zuik M M, Kuhn H. Z Natur for Sch, 1962, 17: 411
- 2 Tredgold R H, Winter C S. J Phys D, 1982, 15: L55
- 3 Miyashita T. Prog Poly Sci, 1993, 18: 263
- 4 Hoyle C E, Torkelson J M. Photophtsic of Polymers, Eds: ACS Symposium Series 358, American Chemical Society, Washington DC
- 5 Mobius D. Ber Bunsenges Phys Chem, 1978, 82: 848
- 6 Kuhn H. J Photochem, 1979, 10: 111
- 7 Kuhn H. Pure Appl Chem, 1971, 53: 2105
- 8 Kuhn H. J Chem Phys, 1970, 53: 101
- 9 Tamai N, Yamazaki T, Yamazaki I. J Phys Chem, 1987, 91: 841
- 10 Tamai N, Yamazaki T, Yamazaki I. Chem Phys Lett, 1988, 147: 25
- 11 Yamazaki T, Tamai N, Yamazaki I. Chem Phys Lett, 1986, 124: 326
- 12 Yamazaki I, Tamai N, Yamazaki T. J Phys Chem, 1987, 91: 3572
- 13 Ohmori S, Ito S, Yamamoto M. Macromolecules, 1990, 20: 4047
- 14 Ohmori S, Ito S, Yamamoto M. Macromolecules, 1991, 24: 2377
- 15 Ito S, Ohmori S, Okabo H. Thin Solid Films, 1989, 179: 445
- 16 Ohmori S, Ito S, Yamamoto M. J Chem Soc Chem Commun, 1989: 1293
- 17 Miyashita T, Mizuta Y, Matsuda M. British Polymer Journal, 1990, 22: 327
- 18 Mizuta Y, Matsuda M, Miyashita T. Langmuir, 1993, 9: 1110
- 19 Miyadhita T, Yatsue T, Matsuda M. J Phys Chem, 1991, 95: 2448
- 20 张和康, 潘道成. 功能高分子学报, 1992, 5: 111
- 21 (a) Tredgold R H, Young M C J, Jones R, etc. Electron Lett, 1988, 24: 308
(b) Anderson B L, Hall R C, Higgins B G, etc. Synth Metals, 18989, 28: D683
(c) Senoh T, Sanui K, Ogata N. Chem Lett, 1990: 1849
- 22 Hsiung H, Bekerbauer R. Chem Phys Lett, 1991, 182: 88
- 23 Kajikawa K, Annsai T, Takezoe H, Fukuda A, Chem Phys Lett, 1992, 192: 113
- 24 Takahashi T, Chen Y M, Rahaman A K, Kamar J. Thin Solid Films, 1992, 210/211: 202

(下转第98页)

- 22 Kawai H, et al. SPIE, 1988, 896: 69
- 23 Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Китайгородский А. И. Высокомолекул. соед., 1974, А -16: 424
- 24 Аскадский А. А. Высокомолекул. соед., 1967, А -9: 418
- 25 US, 3-205-774
- 26 Maruyama T, et al. IEEE, Transaction on Consumer Electronics, 1987, CE -33(3): 256
- 27 美马. ポリマーダイオキシド, 1984, (3): 31
- 28 Greis U, Kirchhof. SPIE, 1983, 381: 69
- 29 松尾正人等. 高分子の分子設計, 第三册. 岳传龙, 徐震译. 上海: 上海科学技术出版社, 1984
- 30 Mark H F, et al. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Supplement Volume 1, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1976
- 31 特公昭, 42-20-847
- 32 赵建表. 浙江大学博士学位论文摘要, 1989
- 33 金贺等. 日立化成テクニカルレポート, 1988, 7(11): 35
- 34 テパーイニダストリー, 1990, 26(5): 46
- 35 中村等. プラスチックスリーブ, 1988, (11): 236
- 36 强西林. 应用光学, 1990, (1): 1
- 37 黎新章. 应用光学, 1991, (2): 44

Molecule Design of Optical Polymer Resins and New Kinds of Optical Plastics

Yang Bai, Gao Changyou, Shen Jiacong

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Summary Principles of molecule design about optical polymer materials are reviewed and discussed in detail. The important properties of some new kinds of optical plastics are introduced with 37 references.

Key words Optical polymer, Molecule design, Structure and property

(上接第116页)

- 25 Watanabe I, Hong K, Rubner M F. Synth. Metals, 1989, 28: C473
- 26 Callenda C L, Carere C A. Thin Solid Films, 1991, 204: 45
- 27 Nishikawa Y, Morikawa A, Kakimoto M, Imsi Y, Nishiyama K, Fujihira M. Poly J, 1990, 22: 593
- 28 Menzel H, Weichart B. Thin Solid Films, 1993, 223: 181
- 29 Ren Y, Liu W, Han M, Gao M, Zhao Y, Li T. Thin Solid Films, 1993, 229: 249, 249
- 30 Lowen S V, Baschek J, Matantumo R, Holden D A, Kovaea G L, Loutfy R O. Macromolecules, 1990, 23: 3242

Advancement of the Study of Polymer LB Films Containing Photofunctional Groups

Xu Zhikang, Xu Youyi, Chen Yuansheng, Wang Hongjun, Xu Hong, Gu Tao

(Institute of Polymer Science and Materials, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

Summary The preparation of the polymeric LB films containing photofunctional groups has been presented briefly. Then we review the study on photophysical processes in functional LB films and make some conclusions of the polymer LB films containing Nonlinear Optics Groups. At last, the future application of them is concerned.

Key words Polymer LB films, Photophysical process, Nonlinear Optics Groups