

# 利用 ATR 方法研究 LB 膜的聚合过程

杨心亮 陈冠华 章志鸣

(复旦大学物理系)

陶凤岗 许临晓

(复旦大学化学系)

## 提 要

本文介绍利用 ATR 方法观察 LB 膜的聚合过程, 研究测量聚合前后 LB 膜光学性质的变化, 所得的结果和化学键理论值相符合。在聚合过程中 ATR 谱的变化相当明显, 首次观察到有机单分子在聚合过程中直立起来。

关键词: Langmuir 膜; 表面等离子体激波; 薄膜。

## 一、实验原理及方法

近些年来 Langmuir-Blodgett 膜受到人们的重视, 并将 LB 技术称作分子建筑术因而 LB 膜有广泛的应用前景, 利用 LB 膜的超分子结构可以制造光学非线性材料、光导波器件、分子开关等。LB 膜是一种排列有秩而厚度为一层或多层分子的有机单分子膜层, 一般有机分子膜之间只有范德瓦耳力的作用, 因之膜牢固度差, 而限制了 LB 膜的应用, 通过紫外光辐照的聚合过程使 LB 膜内的相邻分子以化学键的形式相连接, 从而提高 LB 膜的牢固度和稳定性并为应用提供了可能。

利用 ATR 方法<sup>[1]</sup>可以测量聚合过程中 ATR 谱的变化, 由于 ATR 谱和界面的性质密切相关, 用 ATR 方法检测界面的变化是很灵敏的。制备 LB 膜选用的材料是 11-(2-甲基丙

烯酰氨基) 十一酸,  $(\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH})$ , 从该化合物的结构看链的一端

有碳碳双键, 根据聚合理论分子链端头有双键的有机分子容易聚合, 该化合物羰基  $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$  处于碳碳双键的邻位, 对相邻双键的打开有促进作用, 因此该化合物能在紫外光辐照下聚合。分子链的另一端有亲水基团  $-\text{COOH}$ , 所以能在水面上有序排列成单分子层, 分子链中虽有

另一个亲水基团  $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}-$ , 但与羧基相比要弱一些, 因此起主要作用还是羧基。我们用 ATR 方法研究银衬底上沉积的 LB 膜在紫外光 (2537 Å) 辐照下的聚合过程, 据测得聚合前后明显变化的 ATR 谱可用曲线拟合方法计算聚合前后光学常数的改变, 并用化学键理论对结果进行了讨论。

收稿日期: 1986年9月29日

## 二、实验结果及讨论

我们选用 11-(2-甲基丙烯酰氨基)十一酸为 LB 膜材料,未聚合前数据如下: mp. 66~68°C(文献<sup>[2]</sup>值 65~68°C),核磁共振 <sup>1</sup>H NMR 谱数据如下:  $\delta$ 1.27(m, 16H,  $-(CH_2)_8-$ );

2.00(bs, 3H,  $-CH_3$ ); 2.35(t, 2H,  $-CH_2C(=O)-$ ); 3.30(m, 2H,  $-CH_2NH$ ); 5.27~5.60(m, 2H,  $=CH_2$ )。(由 JEOL 公司 JNM-PMX60SI 核磁共振仪测定, TMS 为内标,  $CDCl_3$  为溶剂),该数据与文献值相一致<sup>[2]</sup>。制备的 LB 膜层经紫外辐照 3 小时并随时测量其 ATR 谱,然后用  $CDCl_3$  溶解,其 <sup>1</sup>H NMR 谱与未辐照相比有明显变化,  $\delta$ 5.27~5.60 处的双键质子峰消失,而 2.00 处的甲基质子峰移向高场,与亚甲基的质子峰重叠,与此同时所有的质子峰明显变宽,与聚合物的核磁共振谱线增宽现象一致,表明 11-(2-甲基丙烯酰氨基)十一酸单分子膜经辐照后确已发生聚合。

图 1 所示在镀有银膜的玻璃基片上淀附二层 11-(2-甲基丙烯酰氨基)十一酸 LB 膜,测量在功率 30 W 紫外光源(2537 Å)辐照 20 min、40 min、60 min、100 min、120 min 后的 ATR 谱,可以看出随着辐照时间增加 ATR 谱的极小值位置向角度大的方向位移,当辐照时间超过 120 min 后 ATR 谱变化不大了。这和核磁共振谱的结论是一致说明 LB 膜确已发生聚合。根据实验获得的 ATR 谱经计算机拟合运算,得出在聚合前每层 LB 膜厚度为 12.5 Å,聚合后每层 LB 膜厚度增加至 21.4 Å,表示 LB 膜在聚合前后厚度有了明显地变化。根据化学键理论计算结果化合物 11-(2-甲基丙烯酰氨基)十一酸的分子链长约为 21 Å,与聚合后 LB 膜厚度基本相符,说明聚合后膜内分子确实以直链状结构型整齐排列,但在淀附 LB 膜前在水面上的分子或淀附 LB 后未经聚合的 LB 膜中分子却并不是直立的,而是保持一定的倾斜度,考虑到该化合物分子中除了羧基以外,尚有一酰氨基团也有一定的亲水性,所以聚合前的厚度小于直链状结构型的分子厚度。当 LB 膜经辐照聚合后借助于化学键的作用力强行将分子拉直。

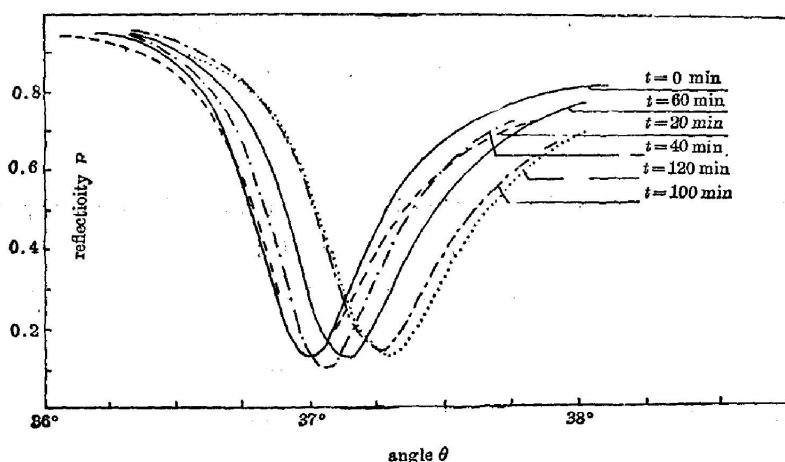


Fig. 1

根据理论计算,当待测样品的厚度小于  $200\text{\AA}$  时, ATR 谱极值位置的位移和厚度成线性关系,从图 1 中 ATR 谱极值位置可得位移速度和时间的关系如图 2 所示。图 2 中 ATR 谱的位移速度和化合物聚合反应速度有关。在我们的条件下可以观察到聚合反应速度在 60 min 时处于极大值,以后反应逐渐趋于平稳,到 120 min 后反应基本结束。ATR 方法可以在非接触的状况下连续地跟踪反应的进行,为研究 LB 膜聚合过程提供一种非接触、即时的简便方法。目前对分子膜层聚合过程我们正在进行进一步的仔细探索研究。

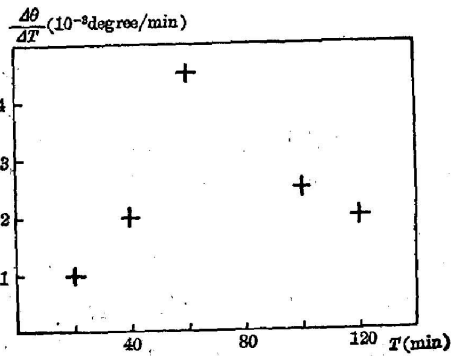


Fig. 2

郑天水同志、郭红同志也参加部分实验工作,谨致感谢。

### 参 考 文 献

- [1] 杨心亮等;《光学学报》,1985, 5, No. 6 (Jun), 557~561.
- [2] H. Batz, J. Koldehoff; *Makromol. Chem.*, 1976, 171, No. 3 (Mar), 683~689.
- [3] F. Kajzar, J. Messier; *Thin Solid Films*, 1983, 99, No. 1/2/3 (Jan), 109~115.

## On the polymerization of LB mono-molecular layers studied by ATR technique

YANG XINLIANG, CHEN GUANHUN, ZHANG ZHIMING  
(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

TAO FENGGANG AND XU LINXIAO  
(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

(Received 29 November 1986)

### Abstract

The polymerization of a Langmuir-Blodgett mono-molecular layers composed with 11-methacryloylaminoundecanoic acid molecules is studied. It is the first time to show that these organic molecules will be straightened during the polymerization process.

**Key Words:** Langmuir Films; Surface Plasma Wave; Thin Films.