

· 研究简报 ·

LB 技术制备双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯
及其聚合物的沉积薄膜*

何平笙 白建民 陈 昕 姚 刚

(中国科学技术大学材料科学与工程系,合肥)

周 贵 思 王 昌 燧

(中国科学技术大学结构、分析开放实验室,合肥)

关键词 LB 膜、X-射线衍射、固态聚合、双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯及其聚合物

LB (Langmuir-Blodgett) 技术是人为排列分子的一项技术。由 LB 技术制备的 LB 膜高度规整又极薄,有望在微电子学(分子电子器件)和集成光学(非线性光学器件)等高技术领域中得到应用^[1]。本文利用 LB 技术制备了端头不具备亲水基团的双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯(TS)的沉积薄膜,用 X-射线衍射研究了 TS 及其聚合物 PTS 沉积薄膜的分子排列情况。

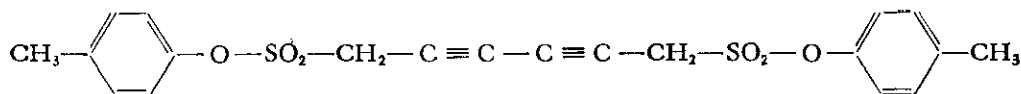
1. 实验

TS 及其单晶体的制备见文献 [2], 用作 LB 膜沉积的 TS 则配制成 2.78×10^{-3} mol 的苯溶液。TS 分子的铺展是在简易水槽上进行的^[3], 用蓖麻油作推进油, 使用的基片为 CaF_2 薄片,

沉积薄膜的 X-射线衍射是在日本理学 D/max- γ A 型转靶 X-射线仪上进行的。石墨单色器, 狭缝为 $DS = 1^\circ$, $SS = 1^\circ/6$, $RS = 0.15\text{mm}$ 和 $RS_m = 0.3\text{mm}$ 。管压 40 KV, 管流 50mA。实验使用的是 Cu 靶 $K\alpha$ 线, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ 。

2. 结果与讨论

(1) TS 的铺展 TS 是一对称分子即



不是传统上能形成水面单分子层的两性有机化合物。然而, 文献 [4] 报道了它在水面上分子层的 π -A 曲线, TS 在 10—18 达因/厘米膜压下均呈紧密排列的固态膜而不崩溃。室温下蓖麻油膜压是 16.5 达因/厘米, 因此, 用它作为成膜推进油紧压 TS 分子使之整齐排列是可行的。TS 是一结晶性化合物, 它的宏观单晶体就是由溶剂蒸发法制备的^[2]; 在我们作 TS 的透射电镜观察时, 电镜试样 TS 薄片也是在水面上由它的甲苯溶液挥发而得的^[2]。这说明 TS 分子在水面上有自动排列整齐的倾向。蓖麻油的推压更有利于它

* 1987 年 9 月 17 日收到; 国家自然科学基金资助的课题。

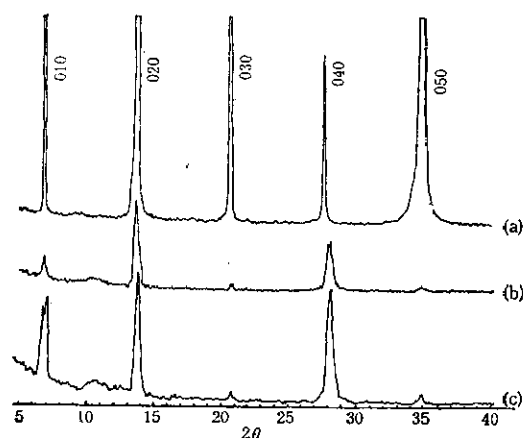


图 1 X-射线衍射曲线

a, TS 单晶体; b, TS 42 “层”沉积薄膜 (CaF_2 基片); c, 相应的 PTS 沉积薄膜。

们分子的有序排列。

(2) TS 沉积薄膜的 X-射线衍射 42 “层” TS 在 CaF_2 基片上沉积薄膜的 X-射线衍射曲线见图 1b。在 $2\theta = 5^\circ - 40^\circ$ 范围内出现有五个规则等间距的衍射峰, 表明 LB 技术制得的 TS 沉积薄膜具有规则的周期结构。图 1a 是由溶剂蒸发而培养得的 TS 单晶体 (010) 的 X-射线衍射曲线。由图可见, TS 沉积薄膜的五个衍射峰与单晶体 (010) 面相同角度范围内的主衍射峰出现的位置几乎完全相符。这说明由 LB 技术制得的 TS 沉积薄膜与由溶剂蒸发法培养得的单晶体有相同的分子排列。上述结果与 Thakur 等在剪切力作用下使 TS 丙酮溶液蒸发而得薄晶片的 X-射线衍射结果也是一致的^[5], 表明 TS 沉积薄膜确是人为排列的有序结构薄膜, 与 TS 自然结晶得的晶体结构相同。

(3) TS 沉积薄膜的热聚合 TS 在 60°C 下 72 小时能完全聚合成它的聚合物 PTS。相同角度范围内 PTS 膜的 X-射线衍射如图 1c 所示。在几乎相同角度位置上 PTS 膜同样呈现五个衍射峰, 表明经聚合而得的 PTS 沉积薄膜具有与其单体 TS 沉积薄膜相同的分子排列, 即 TS 在沉积薄膜上的热聚合也是固态在位聚合, 聚合不改变它们的分子排列。

(4) TS 分子的包埋沉积薄膜 对于非两性有机分子, 可以借助两性分子, 如长链脂肪酸作为辅助制膜材料, 制成非两性分子的包埋 LB 膜。我们试用花生酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$ 作为辅助制膜材料来制作 TS 分子的包埋沉积薄膜。把 45.4% 的花生酸和 54.6% (均以重量计) TS 混合溶于苯溶液中, 把这混合溶液按前面所述的方法在水面上铺展, 在玻璃片上沉积和作 X-射线衍射实验。图 2 是混合溶液 11 层沉积薄膜在 $2\theta = 2^\circ - 15^\circ$ 范围内的 X-射线衍射曲线。

对图 2 的分析可以看出, TS 沉积薄膜在 $2\theta = 2^\circ - 15^\circ$ 范围内应有的二个衍射峰 ($2\theta \approx 7^\circ, 14^\circ$ 的) 仍在原先角度位置上出现。与此同时, 在 $2\theta \approx 3.2^\circ, 5^\circ, 8.3^\circ, 9.8^\circ$ 等处出现了花生酸 LB 膜的 X-射线衍射峰。这说明对 TS 这样的非两性分子, 用在水面上能垂直排列的花生酸作为辅助制膜材料来“包埋”TS 分子使之垂直排列是不成功

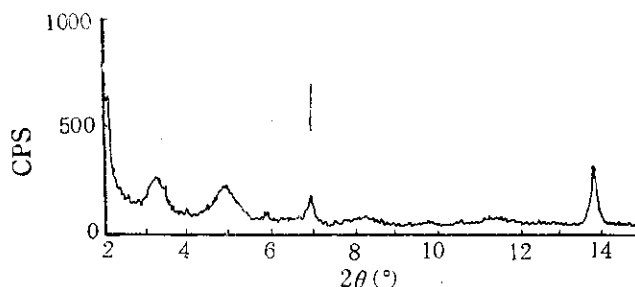


图 2 TS-花生酸混合液 11 层沉积薄膜的 X-射线衍射曲线

的,它们在铺展和沉积过程中就完全分相了.这可能是由于 TS 分子有极好的结晶性,这种结晶性导致 TS 优先沉积成膜,同时破坏了花生酸形成 LB 膜的能力,使衍射曲线中花生酸的衍射峰变宽.

致谢 复旦大学杨心亮老师提供花生酸,特表谢意.

参 考 文 献

- [1] Roberts, G. G., *Advances in Physics*, 1985, 34, 475.
- [2] 何平笙、江志坚、朱志伟,中国科学技术大学学报,1984,14,371.
- [3] 何平笙、徐百、汪永忠、王昌燧、周贵恩,化学物理学报,1988,1,64.
- [4] Robert, R. M. and Paras, N. P., *JPS Polym. Phys. Ed.*, 1985, 23, 1223.
- [5] Thakur, M. and Meyler, S., *Macromolecules*, 1985, 18, 2341.

PREPARATION OF THIN FILM OF TS AND PTS BY LB TECHNIQUES

HE Pingsheng, BAI Jianmin, CHEN Xin and YAO Gang

(Department of Materials Science and Engineering, University of
Science and Technology of China, Hefei)

ZHOU Guien and WANG Changsui

(Open Laboratory of Structure Analysis, University of
Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

The thin film of bis (p-toluene sulfonate) of 2,4-hexadiyne-1,6-diol monomer (TS) and its polymer PTS are successfully prepared by the classic Langmuir-Blodgett techniques. The X-ray diffractions reveal highly ordered structures in the films. The five diffracted peaks observed in the range of $2\theta = 5^\circ - 25^\circ$ coincide well with those of (010) plane in TS single crystal. A trial has been made to prepare a mixed film of TS and arachidic acid, but complete phase separation occurs and TS molecules tend to form films preferentially.

Key words Langmuir-Blodgett film, X-ray diffraction, Solid-state polymerization, Bis (p-toluene sulfonate) of 2,4-hexadiyne-1,6-diol (TS) and its polymer PTS