

# 二维状态下的聚合

单分子膜和 Langmuir-Blodgett 膜的聚合

Polymerization in Two-dimensional State

Polymerization in Monolayer and Langmuir-Blodgett Films



何平笙 著

中国科学技术大学出版社

当代科学技术基础理论与前沿问题研究丛书

中国科学技术大学  
校友文库

二维状态下的聚合  
单分子膜和 Langmuir-Blodgett 膜的聚合

Polymerization in Two-dimensional State

Polymerization in Monolayer and Langmuir-Blodgett Films

何平笙 著



中国科学技术大学出版社

## 内 容 简 介

单分子膜和 LB 膜超薄有序,能在分子水平上对它们的结构以及物理、化学性能加以控制,从而实现分子的排列和组合,组建超分子结构以及超微复合材料,观察一般环境下无法进行的化学反应和物理现象。为克服小分子化合物单分子膜和 LB 膜不耐热和机械力学强度低的缺点,在成膜有机小分子化合物中引入能进一步发生聚合反应的基团,使它们高分子化。全书在介绍单分子膜和 LB 膜基本概念和测试技术基础上,详细讨论了成膜单体、二维状态下的聚合,聚合反应动力学,以及聚合物在二维这样一个极端条件下的特殊行为。强调单分子膜和 LB 膜与高分子科学的结合点上发现的新现象和新规律,同时,还以较大篇幅介绍它们在高新技术领域中的各种应用。

### 图书在版编目(CIP)数据

二维状态下的聚合:单分子膜和 Langmuir-Blodgett 膜的聚合/何平笙著.  
—合肥:中国科学技术大学出版社,2008.10

(当代科学技术基础理论与前沿问题研究丛书:中国科学技术大学校友文库)

“十一五”国家重点图书

ISBN 978-7-312-02207-4

I. 二… II. 何… III. 单分子膜—聚合 IV. O484 O631.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 151563 号

出版发行 中国科学技术大学出版社

地址 安徽省合肥市金寨路 96 号,邮编:230026

网址 <http://press.ustc.edu.cn>

电话 编辑部 0551-3606196 发行部 0551-3602909

印 刷 合肥晓星印刷有限责任公司

经 销 全国新华书店

开 本 710mm×1000mm 1/16

印 张 24.75

字 数 390 千

版 次 2008 年 10 月第 1 版

印 次 2008 年 10 月第 1 次印刷

印 数 1—3000 册

定 价 69.00 元

# 序

单分子膜和 LB 膜超薄有序,能在分子水平上对它们的结构以及物理、化学性能加以控制,从而实现分子的排列和组合,组建超分子结构以及超微复合材料,观察一般环境下无法进行的化学反应和物理现象,乃至特殊功能和生物活性。今天,单分子膜和 LB 膜以及 LB 技术在物理、化学、生物学、非线性光学和微电子学等高新技术领域中的潜在应用前景已被越来越多的科学家所认识,也引起了工业界的关注。LB 膜已开始从实验室研究逐步走向实用研究。

为克服小分子单分子膜和 LB 膜不耐热和机械力学强度低的缺点,可在成膜有机小分子化合物中引入能进一步发生聚合反应的基团,使它们高分子化,导致了一大类有实用价值的成膜化合物的出现,大大促进了单分子膜和 LB 膜研究工作的深入。然而,任何学科都是相互促进的,在单分子膜和 LB 膜技术中大量应用高分子科学的知识时,高分子科学也从 LB 膜技术中学到了很多。如今,高分子科学与 LB 膜技术的关系已不仅限于提高膜的稳定性方面,而且能够通过分子的有目的组装来合成新的聚合物,以及用它来研究二维状态下的聚合反应,讨论聚合物在二维这样一个极端条件下的行为。LB 膜技术的应用也对高分子科学的发展有积极的推动作用。

从 1985 年起,我们就在国家自然科学基金委的支持下开始了单分子膜和 LB 膜的研究工作——聚双烯类宏观单晶体及其 LB 膜研究(84 科基金化准字第 130 号)。而后又开展了基金资助项目“LB 膜的聚合和聚合的 LB 膜”(28970188)、“二维聚合反应器——Langmuir 膜天平研究聚合反应”(29674027)和“聚合物单分子膜的动态弹性和二维橡胶态”(29974028)的研究。在单分子膜和 LB 膜与高分子科学的结合点上有

了一些新的认识,并发现了一些新的现象和规律。本书就是这四个国家自然科学基金委资助项目科研工作的总结。特别是本书的撰写和出版还得到了国家自然科学基金委出版基金的支持,在此一并表示感谢。

参加基金项目的博士生和硕士生有周慧琳、吕卫星、金邦坤、邹纲、方堃、田清平、周悦、陈仁钊、于淑芳等,没有他们出色的工作就不可能有本书的出版。特别是邹纲博士重新整理编写了第8章“LB膜的应用”,并对全书的最后完成做出了重要贡献,在此表示衷心感谢。感谢李春娥高级工程师和周慧琳博士,是她们设计和制作了我們实验室的Langmuir膜天平主机和电子控制部分。

本书的部分内容曾在中国科学技术大学高分子化学和物理博士点开设的博士生课程上讲授过多次。许多博士生对课程的内容和安排都提出过不少很好的建议。

由于水平有限,谬误之处在所难免,恳请读者提出批评和指正。

何平笙

2007年10月

于中国科学技术大学

# 目 录

序 .....	I
第 1 章 单分子膜和 Langmuir - Blodgett 膜 .....	1
1.1 历史和现状 .....	1
1.1.1 1970 年以前的历史 .....	1
1.1.2 1970 年以后的状况 .....	3
1.2 单分子膜(Langmuir monolayer) .....	5
1.2.1 单分子膜铺展和它的 $\pi$ -A 曲线 .....	5
1.2.2 聚合物的单分子膜 .....	8
1.3 Langmuir 膜天平 .....	10
1.3.1 水槽及其他机械部件 .....	11
1.3.2 电子测量线路 .....	12
1.3.3 微型膜天平和简易膜天平 .....	15
1.4 亚相和其他成膜化学品 .....	18
1.4.1 亚相 .....	18
1.4.2 溶剂 .....	19
1.4.3 基片(substrate) .....	20
1.5 LB 膜 .....	22
1.5.1 垂直沉积法 .....	22
1.5.2 水平接触沉积法 .....	26
1.5.3 其他沉积法 .....	27
1.5.4 双槽 Langmuir 膜天平 .....	29
1.5.5 LB 膜的特点 .....	31
1.6 单分子膜和 LB 膜的结构分析和物理性能测定 .....	31
1.6.1 LB 膜的紫外-可见光谱法 .....	34

1.6.2 单分子膜和 LB 膜的红外光谱法 .....	37
1.6.3 LB 膜的 X 射线光电子能谱 .....	49
1.6.4 LB 膜的原子力显微镜分析 .....	53
1.7 单分子膜、LB 膜和高分子科学 .....	58
参考文献 .....	61
<b>第 2 章 LB 膜的低角 X 射线衍射分析 .....</b>	<b>64</b>
2.1 确认 LB 膜中成膜分子的排列规整性 .....	65
2.2 确定等同周期 .....	69
2.3 计算 LB 膜的膜厚 .....	71
2.4 确定 LB 膜类型 .....	75
2.5 成膜分子在基片上的倾斜角度 .....	76
2.6 C <sub>60</sub> 分子在 C <sub>60</sub> /AA 混合 LB 膜中的排列 .....	79
2.7 混合物的 LB 膜 .....	83
2.8 研究成膜分子在 LB 膜上的聚合 .....	85
2.9 LB 膜在酸碱环境下的稳定性 .....	88
2.10 包埋无机纳米微粒的 LB 膜的结构 .....	93
2.11 X 射线衍射峰的“消光” .....	94
2.12 衍射峰强度的奇偶起伏现象 .....	96
2.13 特殊的 X 射线衍射技术 .....	99
参考文献 .....	101
<b>第 3 章 成膜单体和单分子膜的聚合 .....</b>	<b>103</b>
3.1 成膜有机单体 .....	103
3.2 两亲性单体 .....	107
3.2.1 长链烯类化合物和二烯类化合物 .....	107
3.2.2 长链双炔类化合物 .....	107
3.2.3 带环氧基的长链两亲性化合物 .....	123
3.3 非两亲性单体 .....	123
3.3.1 前驱物(Prosecor)法成膜 .....	123
3.3.2 传统两亲性化合物夹持法 .....	127
3.3.3 直接利用非两亲性单体的一些特殊性质来成膜 .....	128
3.4 “表面离子”(Surface ions)法成膜 .....	130
3.4.1 “表面离子”的概念 .....	131
3.4.2 “表面离子”成膜作用机理 .....	132
3.5 缩聚单体 .....	135

3.6 共聚单体 .....	144
参考文献 .....	147
<b>第4章 LB膜的聚合 .....</b>	<b>151</b>
4.1 长链双炔酸类成膜化合物 .....	152
4.2 8,10-二炔二十五碳酸 LB膜的聚合 .....	165
4.2.1 8,10-二炔二十五碳酸在水面上的铺展和 LB膜 .....	165
4.2.2 8,10-二炔二十五碳酸 LB膜的紫外-可见光谱 .....	166
4.2.3 8,10-二炔二十五碳酸 LB膜的红外光谱 .....	167
4.2.4 8,10-二炔二十五碳酸 LB膜的 X射线衍射 .....	168
4.3 10,12-二炔二十五碳酸 LB膜的聚合 .....	171
4.3.1 10,12-二炔二十五碳酸在水面上的铺展和 LB膜 .....	171
4.3.2 10,12-二炔二十五碳酸 LB膜聚合前后的 X射线衍射 .....	172
4.3.3 以 $\text{CdCl}_2$ 为亚相铺展的 10,12-二炔二十五碳酸 LB膜聚合 过程中的两套 X射线衍射峰 .....	173
4.3.4 X射线衍射峰强度奇偶振荡 .....	176
4.3.5 10,12-二炔二十五碳酸 LB膜的紫外-可见光谱 .....	177
4.3.6 10,12-二炔二十五碳酸 LB膜的红外光谱 .....	180
4.4 $\omega$ -端烯酸类化合物 .....	183
4.5 掺杂染料分子的聚双炔 LB膜 .....	184
4.6 其他的双炔酸衍生物的聚合 LB膜 .....	186
参考文献 .....	188
<b>第5章 聚合物的 LB膜 .....</b>	<b>190</b>
5.1 聚合物的单分子膜 .....	190
5.1.1 聚合物单分子膜定义 .....	191
5.1.2 聚合物单分子膜 $\pi$ -A 曲线 .....	191
5.1.3 共聚物的单分子膜 .....	192
5.1.4 新的成膜聚合物 .....	193
5.2 常见聚合物的 LB膜 .....	193
5.2.1 聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethylmethacrylate, PMMA) .....	194
5.2.2 聚乙酸乙烯酯(Polyvinyl Acetate, PVAC)和 聚硬酯酸乙烯酯(Polyvinyl Stearate, PVS) .....	197
5.2.3 聚苯乙烯(Polystyrene, PS) .....	198
5.2.4 聚乙烯醇缩醛 .....	199



5.2.5	聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)	200
5.2.6	聚氧乙烯(Polyethylene Oxide, PEO)	201
5.3	主链及其疏水侧基中间是亲水基团相连的聚合物	203
5.4	聚酰亚胺 LB 膜	208
5.5	“浮萍”和“倒浮萍”聚合物超薄膜	216
5.6	共聚物的单分子膜和 LB 膜	220
5.6.1	无规共聚物	220
5.6.2	接枝共聚物	222
5.6.3	嵌段共聚物	223
5.7	共混物	225
5.7.1	聚合物-小分子化合物的混合物	225
5.7.2	聚合物-聚合物的共混物	226
5.8	其他	227
	参考文献	228
<b>第 6 章</b>	<b>二维聚合反应器——Langmuir 膜天平研究聚合反应</b>	<b>232</b>
6.1	引言	232
6.2	Langmuir 膜天平的动态模式	234
6.3	聚合动力学曲线	236
6.4	10,12-二炔二十五碳酸单分子膜的聚合	242
6.5	氧气对单分子膜二维聚合的可能影响	245
6.6	表面压对二维聚合的影响	247
6.7	温度对二维聚合的影响和聚合反应表观活化能	253
6.8	亚相 pH 对二维聚合的影响	257
6.9	二维聚合反应动力学模型	260
6.9.1	Duran 的理论	260
6.9.2	Peltonen 和何平笙模型	263
6.9.3	何平笙和周慧琳模型	265
6.10	反应速率与紫外光强的关系	271
6.11	活化面积计算	272
6.12	可见光对长链双炔酸 LB 膜聚合可能的影响	274
	参考文献	276
<b>第 7 章</b>	<b>单分子膜的动态稳定性、动态弹性和聚合物单分子膜可能的二维橡胶态</b>	<b>279</b>
7.1	单分子膜的动态稳定性	280
7.1.1	不同目标表面压下单分子膜的动态稳定性	281

7.1.2	不同频率下单分子膜的动态稳定性 .....	282
7.1.3	亚相离子对单分子膜动态稳定性的影响 .....	283
7.1.4	温度对单分子膜动态稳定性的影响 .....	284
7.2	单分子膜的动态弹性 .....	284
7.2.1	空气-水界面单分子膜的静态弹性 .....	285
7.2.2	空气-水界面单分子膜的动态弹性 .....	286
7.3	聚甲基丙烯酸甲酯单分子膜的弹性 .....	291
7.3.1	分子量对聚甲基丙烯酸甲酯单分子膜动态弹性的影响 .....	291
7.3.2	静态弹性 .....	292
7.3.3	动态弹性 .....	293
7.4	10,12-二炔二十五碳酸单分子膜在聚合前后的动态弹性 .....	294
7.5	10,12-二炔二十五酸和钌有机螯合物混合膜聚合前后的 动态弹性 .....	297
7.5.1	聚合前混合单分子膜的动态弹性 .....	298
7.5.2	混合单分子膜的聚合 .....	299
7.5.3	聚合后混合单分子膜的动态弹性 .....	299
7.6	共聚物单分子膜的静、动态弹性 .....	301
7.6.1	PSM 单分子膜的 $\pi$ -A 等温线和微分等温线 .....	301
7.6.2	PSM 单分子膜的静态弹性 .....	303
7.6.3	PSM 单分子膜的动态弹性 .....	304
7.7	二维橡胶态的概念 .....	306
7.7.1	聚合物单分子膜 .....	306
7.7.2	聚合物单分子膜的热力学分析 .....	307
7.7.3	聚合物薄膜厚度对玻璃化转变温度 $T_g$ 的影响 .....	309
7.7.4	二维橡胶态的提出及几个证明它可能存在的实验 .....	311
7.7.5	单分子膜二维橡胶态的进一步探讨 .....	312
	参考文献 .....	314
<b>第 8 章</b>	<b>LB 膜的应用 .....</b>	<b>316</b>
8.1	研究化学反应(包括聚合反应和制备新聚合物) .....	316
8.2	膜分离 .....	317
8.2.1	LB 膜用于气相体系的分离 .....	317
8.2.2	LB 膜用于液相体系分离 .....	320
8.3	仿生的 LB 膜 .....	322
8.3.1	用 LB 膜技术仿制生物膜结构 .....	322

8.3.2	用 LB 膜模仿生物膜功能 .....	324
8.3.3	仿生色素膜 .....	326
8.3.4	仿生载氧功能膜 .....	328
8.3.5	生物矿化的化学模拟和膜控晶体生长 .....	328
8.4	传感器及其相关领域 .....	335
8.4.1	生物传感器 .....	336
8.4.2	薄膜电阻型传感器 .....	340
8.4.3	光学气体探测器 .....	342
8.4.4	表面声波(SAW)振荡型气体传感器 .....	343
8.4.5	LB 薄膜离子敏传感器 .....	344
8.5	LB 膜在电子学中的应用 .....	344
8.5.1	LB 膜在分子电子学和生物分子电子学中的应用 .....	344
8.5.2	抗蚀膜及其他电子学器件 .....	345
8.5.3	热释电器件 .....	347
8.5.4	场效应晶体管绝缘层 .....	347
8.5.5	导电材料 .....	348
8.5.6	电致发光器件 .....	349
8.6	LB 膜在光电子学中的应用 .....	350
8.6.1	LB 膜的光学存储特性 .....	350
8.6.2	LB 膜在非线性器件中的应用 .....	351
8.6.3	光电子器件 .....	353
8.7	由有机 LB 膜制备无机超薄膜 .....	355
8.7.1	由聚酰亚胺 LB 膜真空热解制备 SiC 单晶薄膜 .....	355
8.7.2	花生酸铁 LB 膜空气热解制备超薄氧化铁薄膜 .....	358
8.7.3	花生酸钇 LB 膜空气热解制备 $Y_2O_3$ 超薄膜 .....	358
8.7.4	三价稀土花生酸盐 LB 膜热解制备无机氧化物超薄膜 .....	359
8.7.5	“表面离子”制备组分可控的混合 LB 膜 .....	360
8.8	医学中的应用 .....	363
8.8.1	LB 膜药物和方剂的 LB 膜模型 .....	364
8.8.2	膜诊断和生物膜修饰 .....	364
8.8.3	有关疾病的成因和防治方法研究 .....	365
8.9	其他应用 .....	365
8.9.1	LB 膜在摩擦学中的应用 .....	365

8.9.2 超微细粒子(Ultra Fine Particle, UFP)在 LB 膜上的 有序组装 .....	368
8.9.3 LB 膜在电催化中的应用 .....	369
8.10 LB 膜在其他高科技领域中的应用 .....	370
8.10.1 单个分子链的导电 .....	370
8.10.2 有机发光二极管(OLED)和聚合物发光二极管(PLED) .....	371
8.10.3 有机磁性单分子膜和 LB 膜 .....	372
8.10.4 单分子膜和软刻蚀 .....	373
参考文献 .....	374

# 第 1 章 单分子膜和 Langmuir – Blodgett 膜

## 1.1 历史和现状

### 1.1.1 1970 年以前的历史

人类是在长期的航海实践中认识单分子膜的。远在公元前,古代巴比伦人就已经观察到油在水面上的铺展现象,并知道这种水面上的油膜能平静海浪。古代中国造船工匠也在用桐油刷涂木质船体时涉及了单分子膜<sup>[1]</sup>;日本古代一种称为“墨流”的工艺就是一种“天然蛋白质胶”的大分子层吸附的碳微颗粒画,墨汁是碳微粒和胶的悬浮液,将它在水面上铺展后,碳微粒随同胶分子一起浮在水面上。

单分子膜的近代科学观察和理论探索是与下列科学家的名字分不开的。他(她)们是:

Benjamin Franklin(1706~1790)。他在 1774 年报告了用一茶匙(约 5 mL)的植物油铺满约 2 000 m<sup>2</sup>池塘水面的实验结果。植物油膜有效地平息了池塘的水面波浪,水面看上去像玻璃一样平滑<sup>[2]</sup>。这是有关表面化学有记录的最早科学实验,由此估算的水面铺展油膜厚度约为 2.5 nm,与分子的伸展长度相近。Franklin 还就铺展膜在平息海上波浪方面的实用价值及铺展的机理作了一些推测。

John Shields(1822~1890)。他在英国北部阿伯丁(Aberdeen)的码头海面进行了大范围的油层平息海浪实验,并于 1880 年申请了有关试验的专利<sup>[3]</sup>。

John Aitken(1839~1919)。作为一名工程师,他于 1882 年设计并亲手制作了平息水波的首台实验室装置,用它来验证有关的理论<sup>[4]</sup>。

Agnes Pockels(1862~1935)。1891 年,她在自己家里厨房的水槽中进行了水面上铺展膜的研究工作<sup>[5]</sup>。她所使用的水槽就是今天我们使用的 Langmuir 水槽的雏形。1891~1893 年,她在著名的《Nature》上连续发表文章,介绍我们现在称之为的表面压-面积( $\pi - A$ )曲线<sup>[6]</sup>以及有关水面上单分子膜实验的详细操作:用涂蜡的丝线分割和控制水面,并用刮膜方法清除已铺展的膜面。她还求得了每个硬脂酸分子所占有的面积为  $2.2 \text{ nm}^2$ ,对于当时使用的纯度并不高的硬脂酸来说,这  $2.2 \text{ nm}^2$  的分子占有面积已相当精确。现在,有人还把铺展单分子膜时表面压刚能被观察到的那个点叫做 Pockels 点。

Load Rayleigh(1842~1919)。他在物理化学许多领域中都有杰出的贡献,在单分子膜方面,他第一次提出了单分子层的概念<sup>[7]</sup>。他研究了橄榄油对水的表面张力的影响,并推测如果橄榄油在水面上达到最大程度的铺展,应该是一层分子,即单分子层。他估算出了橄榄油单分子层的厚度为  $1\sim 2 \text{ nm}$ 。1899 年,Rayleigh 使用 Pockels 的水槽实验技术在实验上更证实了单分子层概念的正确性,并精确计算出橄榄油单分子层的厚度为  $1 \text{ nm}$ 。他还对 Pockels 实验的  $\pi - A$  曲线和 Pockels 点作出了合理的解释。单分子层的概念是自然科学中的基本概念之一,在现代科学中有着广泛的应用。

Irving Langmuir(1881~1957)。他是现代单分子层理论基础的奠基者(图 1.1 左)。他研制出了现在常说的 Langmuir 膜天平,并用他所发明的膜天平研究了一系列长链脂肪酸在水面上的铺展,以及气-液界面上分子的大小、形状、取向和在气-液界面的有序性等,为单分子膜和 LB 膜的研究开辟了一个全新的局面<sup>[8]</sup>。单分子膜领域里的第一个诺贝尔奖正是 Langmuir 因出色的吸附理论而荣获的(1932 年)。

Katharine Blodgett(1898~1979,图 1.1 右)。这位 Langmuir 的女弟子在 1919 年第一次实现了长链脂肪酸单分子层从水面向固体基片的成功转移,从而开创了在固体表面上多分子层的研究工作<sup>[9]</sup>。该多分子层就是现在我们所说的 Langmuir - Blodgett 膜,简称 LB 膜。他(她)们所用的沉积技术就叫 LB 膜技术<sup>[10]</sup>。Langmuir 和 Blodgett 发现,转移到基片上的单分子层对固体表面的性质有很大影响。在随后的十多年里他们师生两人使用了多种化合物成膜,并用光学技术来研究 LB 膜的性质。LB 膜技术带动了许多科学家投入到这个领域,从而形成了 20 世纪 30 年代第一个单分子膜和 LB 膜的研究高潮。

Hans Kuhn。到了 20 世纪 60 年代,德国科学家 Kuhn 一直在想,化学

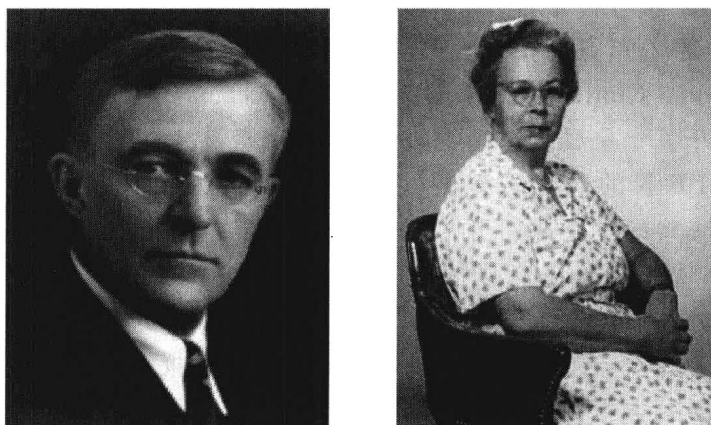


图 1.1 Irving Langmuir (1881~1957, 1932 年获诺贝尔奖, 左) 和 Katharine Blodgett (1898~1979, 右)

家总能找到各种化学反应来任意排列原子(排列化学键),而对排列分子(排列范德华键)却缺乏有效的手段,而 LB 膜技术正是排列范德华键的有效方法。1962 年, Kuhn 第一次在 LB 膜中引入了光活性的染料分子,并对它们的能量转移性能做出了有意义的工作,实现了 LB 膜技术通过单分子层的组装建造分子有序体系的构想<sup>[11]</sup>。Kuhn 开辟了 LB 膜研究的又一个新阶段,是现代 LB 膜研究的代表人物之一。由于 Kuhn 对 LB 膜技术的突出贡献,有人甚至建议把 Langmuir - Blodgett 膜改称为 Langmuir - Blodgett - Kuhn 膜(LBK 膜)。

### 1.1.2 1970 年以后的状况

由于 Kuhn 的工作,从 20 世纪 70 年代开始,单分子膜和 LB 膜的研究工作重新受到广泛的重视,从而导致了单分子膜和 LB 膜研究的又一个高潮。科学家认识到 LB 膜有序超薄,能在分子水平上对它们的结构以及物理、化学性能加以控制,从而实现分子的排列和组合,组建超分子结构以及超微复合材料,观察一般环境下无法进行的化学反应和物理现象,乃至特殊功能和生物活性。今天,单分子膜和 LB 膜以及 LB 技术在物理、化学、生物学、非线性光学和微电子学等高新技术领域中的潜在应用前景,已被越来越多的科学家所认识,也引起了工业界的关注。LB 膜已开始从实验室研究逐步走向应用研究。

1981 年在英国 Durham 大学召开了第 1 届 LB 膜国际会议(International Conference on Langmuir - Blodgett Films)。从那时候起,

LB 膜国际会议每两年召开一届,1991 年在巴黎召开的第 5 届 LB 膜国际会议上,为了拓宽会议包含的领域,决定改名为有序分子组装膜会议(International Conference on Organized Molecular Films)<sup>[12]</sup>,到目前为止已经召开了十一届。在国内,20 世纪 80 年代就有部分高校开展了单分子膜和 LB 膜的研究工作<sup>[13]</sup>。1986 年由中国科学技术大学和复旦大学在上海共同发起并召开了全国 LB 膜研讨会,并决定成立 LB 膜专业委员会(现在叫分子有序膜专业委员会,属中国化学会)和召开第 1 届全国 LB 膜学术报告会(开封,1987)<sup>[14]</sup>。至今全国 LB 膜学术报告会已召开了八次,还召开了中日双边 LB 膜学术报告会,最后发展为亚洲分子有序膜学术报告会(北京,1998)。并且,国内外还以诸如未来的电子学器件、生物电子学和分子电子学等名称召开各种有关 LB 膜应用方面的学术会议<sup>[15]</sup>,把 LB 膜在微电子学上的应用价值的认识推向了一个新的高度。

当前在单分子膜和 LB 膜研究工作中领先的国家有德国、英国、日本、美国和法国,此外像加拿大、以色列、意大利等国也有相当的研究力量。我国自 80 年代开展 LB 膜科研工作以来,发展很快。在最近几次国际分子有序组装膜会议上我国学者提交的论文数和参加会议的人数都在前 3,4 位。作为对我国在单分子膜、LB 膜和自组装膜方面工作的肯定,2003 年 10 月第 10 届国际有序分子组装膜会议由我国科学家主持,在北京召开。几百位中国代表出席了会议,并取得了成功<sup>[16]</sup>。2005 年的第 11 届国际有序分子组装膜会议在日本举行。

单分子膜和 LB 膜的学术论文主要发表在下面的学术期刊上,它们是 *Langmuir*, *Thin Solid Films*, *Journal of Chemical Physics*, *Synthesis Metal*, *Journal of Colloid and Interface*, *Colloid and Polymer Science*, *Molecular Crystals & Liquid Crystals* 以及其他高水平综合学术期刊。中文期刊有《化学物理学报》、《物理化学学报》、《膜科学和技术》、《高分子学报》、《化学学报》和《高等学校化学学报》等。

已出版的有关单分子膜和 LB 膜的中英文专著有 10 余本。早在 1966 年 G. L. Gaines Jr 就出版了第一部有关单分子膜的专著<sup>[10]</sup>。H. Kuhn 于 1972 年撰写有关单分子膜和 LB 膜的综述尽管没有以专著的形式出版<sup>[11]</sup>,但对近 30 年来单分子膜和 LB 膜工作起了重要的推动作用。此后,活跃在单分子膜和 LB 膜科研工作第一线的科学家纷纷把他们的研究成果写出专著出版<sup>[17-21]</sup>。特别是我国科学家不但翻译国外的专著<sup>[22]</sup>,结合自己的工作撰写介绍单分子膜和 LB 膜的入门书<sup>[23]</sup>,更有在单分子膜和 LB 膜研究



某个方面有造诣的学者,也撰写中文的专著出版<sup>[24]</sup>。

## 1.2 单分子膜(Langmuir monolayer)

### 1.2.1 单分子膜铺展和它的 $\pi-A$ 曲线

把一头是亲水基团,另一头是疏水基团的两亲性长链有机化合物(成膜化合物)的稀溶液滴加在水面上,该化合物分子亲水的基团就扎向水里,疏水的基团却朝向空气而在水面上铺展开来。待溶剂挥发后,成膜化合物分子东倒西歪地分散在水面上(图 1.2 a)。如果用一片膜障(barrier)缓慢向前移动,压缩水面,本是杂乱排布的成膜化合物分子会逐渐变得规整起来。在极限情况下,分子完全规则排列在水面上,形成只有一个分子层的,紧密排列的不溶性单分子膜(图 1.2 b)。所以,单分子膜是指漂浮在空气和亚相水界面上的,一个分子层厚的二维薄膜。为纪念单分子膜的奠基者

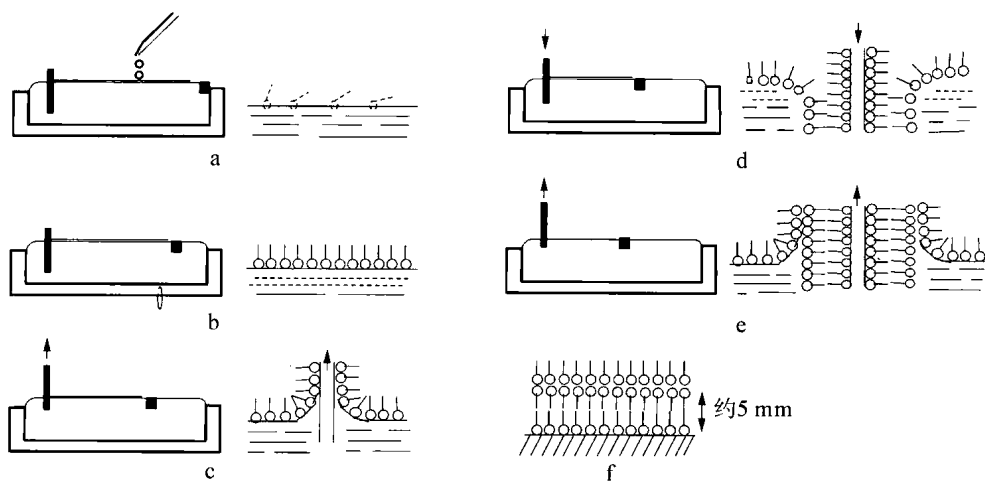


图 1.2 单分子膜的铺展和 LB 膜沉积过程示意图

a. 成膜有机化合物的稀溶液滴加铺展在水面上,溶剂挥发后有机分子东倒西歪地排布在水面上;b. 用膜障(黑方块)压缩水面,分子逐渐变得规整,最后完全规则排列形成只有一个分子层的紧密排列的不溶性单分子膜;c. 预先置在水面下亲水的基片由下向上运动,排列整齐的有机分子就沉积在这基片上;d. 沉积上第一层的基片向下运动,又有一层分子以相反的形式沉积在基片上;e. 重复以上运动,有机分子一层又一层沉积在基片上,得到规整有序多层分子膜——LB膜 f