

可见光对双炔酸 Langmuir 膜 UV 聚合的影响*

周慧琳 吕卫星 何平笙**

(中国科学技术大学高分子科学和工程系 合肥 230026)

摘要: 测量了 10, 12-二炔廿五碳酸单体及其聚合物的 π -A 曲线, Langmuir 膜在 10 mN/m 膜压下的紫外光聚合的分子占据面积曲线, 可见光对 Langmuir 膜聚合的加速行为以及该聚合物的紫外可见光谱. 并从聚合机理和反应中间体的电子态等角度对可见光在链增长中的作用加以讨论.

关键词: 10, 12-二炔廿五碳酸; LB 膜技术; 拓扑聚合; Langmuir 膜

中图分类号: O631.21

文献标识码: A

1 引言

双炔酸 ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$) 在紫外光照下发生拓扑聚合^[1], 生成的聚合物的刚性骨架是一个离域程度很高的大 π 键结构, 因而在电导^[2, 3] 和非线性光学^[4] 方面有许多优异性能, 并可能在电致发光方面具有潜在的应用价值^[5]. 双炔酸晶体的紫外光聚合已有许多研究^[6], 单层聚合则仅有不多的观测^[7], 而可见光对其紫外光聚合的影响却未见报道. Langmuir-Blodgett 技术研究聚合反应是一种非常有效的方法^[8, 9]. 首先, 反应分子的间距可以通过温度和膜压调节; 其次, 反应过程可以通过记录单体或聚合物链节占据面积的变化而实时跟踪. 在恒定膜压下, 此方法等同于一个二维的面膨胀计.

我们利用 LB 技术研究了气液界面上 10, 12-二炔廿五碳酸 Langmuir 膜的聚合. 根据聚合过程中 10, 12-二炔廿五碳酸分子占据面积的变化, 定量跟踪 10, 12-二炔廿五碳酸 Langmuir 膜的光聚合. 观测到可见光对其聚合的促进作用, 并从聚合机理和反应中间体的电子态等角度解释此现象.

2 实验部分

2.1 溶液配制

取 10, 12-二炔廿五碳酸 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ (ABCR GmbH, Karlsruhe, Germany 的商品, 以下简称为 PDA), 配制成 0.5 g/L 的氯仿 (A. R.) 溶液. 使用由 SYZ-A 型石英亚沸高纯水蒸馏器制备的二次蒸馏水, 配制 4×10^{-4} mol/L 的 CdCl_2 亚相溶液.

2.2 膜天平

我们在自制的 Langmuir 膜天平上, 编写了专门的程序进行此聚合实验: 在紫外光照下, 保

* 国家自然科学基金资助课题 (29674027).

** 通讯联系人, Email: hps@ustc.edu.cn

收稿日期: 1998-10-09; 修回日期: 1999-03-26.

持膜压恒定,记录膜障移动速度随时间的变化。膜天平放置在充满氮气的密闭玻璃柜中,以消除空气中的氧的影响,同时玻璃柜完全以不透光的塑料膜覆盖,以遮挡日光中的紫外成分。

2.3 光聚合

20 W 的低压汞灯($\lambda=254\text{ nm}$)悬挂在距 Langmuir 膜上方 12 cm,用于紫外辐照。通过光路把 300 W 氙灯滤波以后的波长为 420 nm 左右的可见光均匀辐照在 Langmuir 膜上。周期性地遮挡光路产生对 Langmuir 膜周期照射,光照周期为 1 min。

2.4 实验过程

一定量的 PDA 氯仿溶液均匀铺展在 CdCl_2 水溶液亚相表面,静置 20 min,让溶剂氯仿挥发干净,然后移动膜障,把铺展的 PDA Langmuir 膜压缩到预定的膜压,等待几分钟使膜障稳定以后,打开紫外灯开始聚合,微机记录分子占据面积以及膜障速度随时间的变化。打开紫外灯的时刻作为聚合反应时间的零点。

3 结果与讨论

3.1 π -A 等温线

PDA 单体及其聚合物在 $4 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 的 CdCl_2 亚相溶液上的等温线如图 1 所示。铺展后, PDA 分子平躺于亚相表面形成气态膜,分子之间的相互作用较小。压缩过程中, PDA

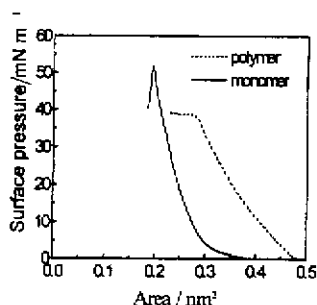


图 1 PDA 的 π -A 曲线, CdCl_2 亚相浓度 $4 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$

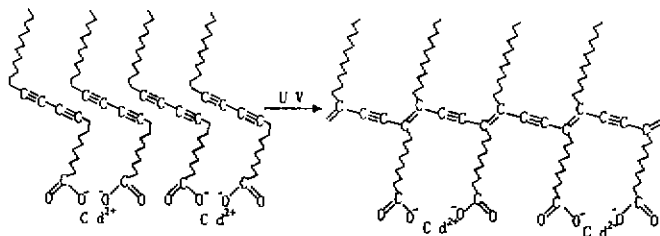
Fig. 1 π -A isotherms of PDA at 20 °C on a subphases of $4 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ CdCl_2 , pH = 6.9

分子渐渐竖立起来,形成液态乃至固态膜,在图中表现为膜压随分子占据面积的减小而迅速增长。在液态或固态膜条件下,分子排列整齐同时分子伸缩或扭转的阻力较小,显然有利于拓扑聚合反应的进行。若把膜压开始出现时的分子占据面积定义为膜压起始点, PDA 单体和聚合物在 20 °C 的膜压起始点分别为 0.35 和 0.48 nm^2 每分子,崩溃压分别为 51 和 38 mN/m ,崩溃点的分子占据面积分别为 0.2 和 0.28 nm^2 每分子。等温曲线表明,可以通过控制膜压来改变反应分子的间距。本文的

聚合反应选择膜压为 10 mN/m ,它所对应的单体分子占据面积为 0.27 nm^2 每分子。比较 PDA 单体及其聚合物的等温曲线,可以看出 PDA 聚合以后,每个链节的占据面积大于聚合前单体分子占据面积。该聚合反应表现为一个膨胀过程。

3.2 Langmuir 膜的 UV 聚合

PDA Langmuir 膜的紫外聚合可以简单表示为:



PDA Langmuir膜在10 mN/m膜压下的紫外光聚合过程中膜障移动速度和分子占据面积随时间的变化曲线如图2所示,其中速度坐标的正负表示膜障后退和前进,相应于面积的膨胀和收缩,在打开紫外灯的瞬间,Langmuir膜迅速膨胀,膜障以较快的速度向后移动,并在1.75min时达到最大膨胀速度23.5mm/min;然后膨胀速度持续减慢,在7.5min时膨胀速度减为零,之后膜面积开始缓慢收缩,膜障速度逐渐下降至-4.5mm/min,并保持基本不变,膜障移动速度的大小代表反应速度的快慢。

聚合前,单体分子的平均间距近似为其占据面积(0.27 nm² 每分子)的平方根(0.52 nm),而聚合以后链节距离约为4.9 nm^[10],照此计算,聚合应表现为一个收缩过程,而并非观测到的膨胀过程。我们认为此聚合的前期膨胀有两个原因:首先,聚合破坏了单分子层原有的四方面心堆积,虽然单元距离在聚合物链方向缩短了,但在垂直于聚合物链的方向上却拉长了;其次,双炔酸聚合物单链是一个“worm like”结构(Porod-Kratky chain^[10-12]),其连续扭转的构形必然使一部分链节倾斜甚至躺倒,比聚合前的紧密堆积的站立的单体占据更多的面积,相对而言,第二个原因更为主要。

3.3 聚合物的紫外可见光谱

已在亚相上紫外光聚合的聚合物膜被转移到石英片和硅片表面分别用于紫外可见吸收和荧光光谱测量,如图3所示。可见光区的明显吸收表明,紫外聚合的确已经发生并且生成的聚

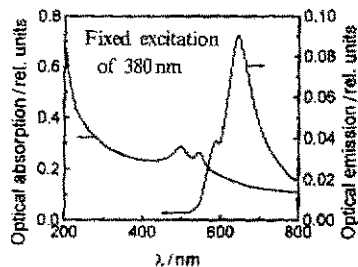


图3 反应产物的紫外-可见和荧光光谱

Fig. 3 UV-visible spectra and fluorescence spectra of the reacted products obtained.

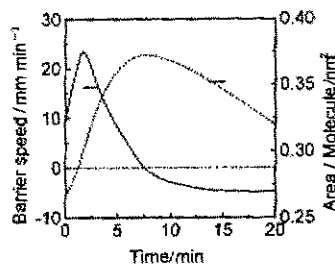


图2 膜障移动速度及分子占据面积与时间的关系

Fig. 2 Average barrier speed and mean molecular area vs time during the polymerization of PDA monolayer

合物具有大 π 轨道。在500和550 nm处的两个吸收峰,与LB多层PDA聚合物膜的500和535 nm的吸收峰相近^[13]。荧光光谱表明,该聚合物在590 nm处有一个相对较弱的荧光峰,在640 nm处有较强的荧光峰。由于PDA单体的吸收峰仅出现在紫外区^[6],峰值位于310 nm处,而聚合物由于大 π 轨道的形成,导致在可见光区出现了两个明显的吸收峰。所以可以认为虽然PDA聚合的链引发必须采用波长接近或小于单体吸收波长(310 nm)的紫外光,但链增长可采用可见光。

3.4 可见光下的UV聚合

在相同的膜压下(10 mN/m)单独用可见光辐照PDA Langmuir膜,没有聚合发生,因为可见光无法引发聚合。

证明可见光可以激发链增长,可以在恒定紫外光照下,周期性地打开关闭可见光源,应能观测到在打开可见光源的时间序列中聚合反应的普遍性的加速。这种方法,由于在一次实验的两组时间序列之间作比较,消除了可见光源之外的一切变化因素,可以得到准确的结果。

为了增加可见光的相对强度,紫外灯提高到距液面 20 cm 的高度,我们测量了交替光照和黑暗期间每分钟内面积膨胀速率(平均分子占据面积的增大)对时间的曲线,如图 4,所有棒条的

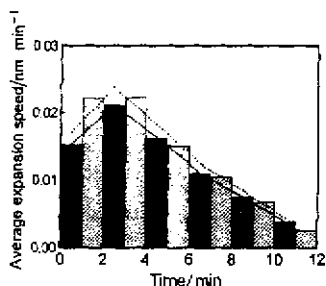


图 4 周期可见光照对 PDA 单分子层紫外聚合的影响(膜压 10 mN/m, 温度 20 °C)

Fig. 4 Periodic visible-irradiation on the UV-polymerization of PDA monolayer at the surface pressure of 10 mN/m and at 20 °C

的包络与图 2 中速度曲线相似: 从一个一定大小的起始值迅速上升到最大值(此时反应速度最大), 然后渐渐下降到零, 差别仅在于由于紫外光的减弱, 膨胀过程由图 2 中的 7.5 min 延长到这里的 12 min。图中的实心棒表示在无光照条件下的面积变化速率, 斜条纹棒表示可见光照下的面积变化速率, 所有棒条组成一组台阶, 台阶有规律地奇偶跳跃, 相应于交替光照和黑暗期, 光照周期到无光周期的膨胀速率的跳跃毫无例外的大于无光照周期到光照周期的膨胀速率的跳跃, 说明光照周期的膨胀速率更大, 即光照加速了聚合反应。

图中实线是连接无光照条件下的膨胀速率值得到的包络, 反映了紫外辐照下的反应速率变化情况, 图中虚线是其增加 1/8 后的连线, 显然该虚线是光照条件下的膨胀速率值的较好的包络(即斜纹棒的包络), 尽管反应速率较快的 2 和 4 min 的棒条高度略微超出了该包络。可以认为, 可见光的辐照使聚合速率加快了 1/8 以上, 在高反应速率区域, 加速效果更明显。

已经证明⁹, 光引发有赖于单体的激发, 激发波长应小于它在 310 nm 处的吸收位置; 二聚体形成以后, 链增长可以有两途径: 第一, 单体激发后向活性链的能量转移, 其激发光在紫外区, 这是一个链增长和链引发的竞争过程; 第二, 活性链的直接激发, 所需激发能量随链节数的增加而减小, 对双炔酸 TS-6 晶体的研究表明, 当链节数增加到 5 以上时, 激发波长约为 550 nm, 近似于本实验采用的可见光波长, 其后所需激发波长变化较小; 链终止需要高于链增长的能量; 显然, 可见光可以加速链增长, 并生成更高分子量的聚合物。

4 结 论

可见光无法引发 PDA Langmuir 膜的聚合, 但可以激发其链增长, 因而加速其紫外聚合, 适当控制可获得更高分子量的聚合物。可以设想, 可见光下的脉冲紫外聚合对于获得更高分子量的聚合物是更为有利的。

参 考 文 献

- [1] He Pingsheng (何平笙), Jiang Zhijian (江志坚), Zhu Zhiwei (朱志伟). *J. China Univ. Sci. & Tech.* (中国科学技术大学学报), 1984, 14: 371
- [2] Hunt I G, Bloor D, Lovaghar B. *J. Phys. C*, 1983, 16: L623
- [3] He Pingsheng (何平笙). *Advance in Organic and Polymer Materials for High Technology* (高技术有机高分子材料进展), Huang Weiyuan (黄维垣), Wen Jianxin (闻建勋), Ed., Chemical Industry Press (化学工业出版社), Beijing (北京), 1994: 429
- [4] Bloor D, Chance R R. *Polydiacetylenes*. Martinus Nijhoff Publishers, Boston, Mass, 1985

- [5] Ge Shouren (戈守仁), *Advance in Oversea Polymer Science* (海外高分子科学的新进展), He Tianbai (何天白), Hu Hanjie (胡汉杰), Ed., Chemical Industry Press (化学工业出版社), Beijing (北京), 1997: 121
- [6] Sid H. in "Polydiacetylenes", Ed. by Hans Joachim Cantow, Springer-Verlag Berlin, 1984: 51
- [7] Day D R, Ringsdorf H. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 1978, 16: 205
- [8] Duran R S, Zhou H C. *Polymer*, 1992, 33: 4019
- [9] Peltonen J P K, He Pingsheng, Rosenholm J B. *Thin Solid Film*, 1992, 210/211: 372
- [10] Enkelmann V. in "Polydiacetylenes", Ed. by Hans Joachim Cantow, Springer-Verlag Berlin, 1984: 91
- [11] Porod G. *Monatsh. Chem.*, 1949, 80: 251
- [12] Kratky O, Porod G. *Rev. Trav. Chim.*, 1949, 68: 1106
- [13] Tieke B, Lieser G, Wegner G. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1979, 17: 1631

The Effect of Visible-light on the UV-Polymerization of 10, 12-Pentacosadiynoic Acid Monolayers*

Zhou Huilin Lü Weixing He Pingsheng**

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract This paper measured the π - A isotherms of the monomer and polymerized 10, 12-pentacosadiynoic acid (PDA). If defining A_0 as the surface pressure onset (the area at which an appreciable rise in surface pressure was observed), the A_0 are 0.35 and 0.48 nm²/mol, the collapse pressure are 51 and 38 mN/m and the molecule area at collapse point are 0.2 and 0.28 nm²/mol for PDA monomer and polymer respectively. The chain segment of PDA polymer occupied more area than the corresponding monomer. So expansion could be expected in the polymerization reaction. The PDA molecule area changes during polymerization at the surface pressure of 10 mN/m was recorded. It was obvious an expansion process. The UV-visible absorption and emission spectroscopy of the polymerized products were measured. The 500 and 550 nm absorption peak indicated that the polymerization was really occurred in the monolayer state. The acceleration effect of visible-light on the monolayer UV-polymerization was investigated by periodically switch on and off the visible-light under constant UV-irradiation. The barrier speed at the visible-irradiation periods was larger than that at the no-visible-irradiation periods. This indicated that the visible-light can truly accelerate the UV-polymerization of PDA monolayer. Because the visible-light itself can not initiate the polymerization without UV-irradiation, it can be concluded that the visible-light can only accelerated the chain propagation process, thus can produce larger molecule weight polymer. The acceleration effect was explained with the polymerization mechanism and the electronic state of the polymerization intermediates.

Keywords 10, 12-pentacosadiynoic acid, LB technique, Topochemical polymerization

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29674027).

** To whom correspondence should be addressed.