

LB 膜的制备及表征研究进展

王 筠 周 路 李全良 姚新建*

(周口师范学院化学化工学院, 周口 466001)

摘 要 LB 膜技术是基于分子水平制备精确有序、厚度可控的超薄膜的先进技术, 广泛应用于组装纳米功能材料和分子器件。介绍了 LB 膜技术的研究发展历程, 综述了 LB 膜的制备方法、制备过程和表征手段, 对 LB 膜技术未来发展趋势进行了展望。

关键词 LB 膜, 制备, 组装, 表征, 进展

Research progress in preparation and characterization of Langmuir-Blodgett film

Wang Jun Zhou Lu Li Quanliang Yao Xinjian

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Zhoukou Normal University, Zhoukou 466001)

Abstract LB film technology is a kind of advanced technology based on molecular level to prepare ultrathin film with controlled thickness, which is widely applied to assembly nano-functional materials and molecular devices. The development process of LB film was introduced, as well as the preparation method, structure type and characterization were summarized. Furthermore, the development trend of LB film technology in the future was also discussed.

Key words Langmuir-Blodgett film, preparation, assembly, characterization, advance

LB 膜技术的诞生已有近百年历史, 自问世以来一直受到国内外学者的广泛关注^[1-3]。其命名来自对该技术有着开创性作用的两位研究学者 Irving Langmuir 和 Katherine Blodgett, 为了纪念他们在表面化学领域做出的突出贡献, 人们以其姓命名了这项技术。

LB 膜的研究发展历程可以追溯到 20 世纪 20 年代, 当时科学家初步认识到两亲性分子可以在水面上铺展成单分子层膜, 并在气液界面上表现出定向排列的特点。1932 年美国通用电气研究实验室科学家 Irving Langmuir 公开发表了在表面化学领域的研究成果, 介绍了有关单分子层膜课题方面的实验进展^[4]。为了表彰 Irving Langmuir 的卓越贡献, 其被授予诺贝尔化学奖, Irving Langmuir 的研究成果为 LB 膜技术研究奠定了基础。1934 年, Irving Langmuir 的学生 Katherine Blodgett 在前期研究成果基础上, 进一步通过连续多次转移单分子层来制备多层组合膜, 在实验室里实现了 LB 膜技术的可操作性、可重现性, LB 膜技术的应用研究由

此进入快车道^[5]。1962 年, 德国物理学家 Kuhn 应用 LB 膜技术实现功能分子的组装并构成分子的有序系统, 将光活性的染料分子引入 LB 膜中, 应用光谱技术开展单分子膜 (Langmuir 膜) 组装和能量转移体系的研究, 从而激发了 LB 膜技术的研究热情^[6]。此后几十年间, LB 膜技术与化学、生物、医学、电学和光学等学科紧密联系、蓬勃发展, 形成了一个以多学科相互交叉为基础, 以功能型分子器件应用为核心的前沿研究领域, 相关研究成果层出不穷, 也证实了 LB 膜技术是构筑有序分子排列最便捷、最有效的手段之一^[7-12]。

1 LB 膜的制备过程

1.1 成膜材料的选择

早期的成膜材料主要是长链脂肪酸及其盐类等有机小分子物质^[13], 因为小分子盐类物质易于合成, 可是缺陷在于所制 LB 膜的机械强度和热稳定性差。于是研究者把研究方向转向了具有较强分子间作用力的有机高分子聚合物。制备聚合物 LB 膜

基金项目: 河南省教育厅高等学校重点科研项目 (18B430019); 周口师范学院校本应用项目 (ZKNUB2201701)

作者简介: 王筠 (1975-), 男, 副教授, 从事纳米光刻材料研究工作。

联系人: 姚新建 (1964-), 男, 教授, 从事高分子材料研究工作。

一般有以下 3 种方法^[14-16]:(1)将可聚合的两亲性小分子单体铺展在气液相界面,然后转移到固体基片上形成单体小分子 LB 膜,再用紫外光照射或其他方法引发聚合反应,使其在基片上聚合成高分子 LB 膜;(2)与第一种方法的步骤类似,区别是先在气液相界面上催化聚合,然后再转移到固体基片上;(3)先将小分子在一定条件下聚合,然后将聚合物铺展在气液界面上并转移至基片。但是,前 2 种方法往往由于聚合过程中的不可控因素,会造成所制 LB 膜局部变形、塌陷等缺陷,无法获得大面积规整有序的膜层,因此目前大多采用第 3 种方法研究聚合物 LB 膜的性质与应用^[17-20]。

1.2 Langmuir 膜的制备

在气液界面上制备 Langmuir 膜的过程如下:首先将适量聚合物样品溶解在易挥发、化学惰性高的有机铺展溶剂中,然后用微量移液管量取一定量溶液,缓慢、均匀地滴加在拉膜机水槽的亚相水表面,30min 后待有机溶剂挥发后,只留下无序的有机聚合物分子分布在亚相表面。此时,分子间平均间隔比较大,距离较远,相互间作用力很弱。通过计算机控制拉膜机上滑障从水槽左右两侧向中间缓慢挤压来缩小漂浮层的有效面积,利用拉膜机上 Wilhelmy 板测量表面压(π)的变化,可以得到 π 与单分子面积(A)的变化关系曲线(又称 π - A 等温曲线)。在整个压缩过程中,根据 π - A 等温曲线可以推断,单分子层大体上经历气相区、液相膨胀区、液相压缩区、固相区这 4 个相变区域^[21]。如果继续压缩处于固相区的膜层,会导致 Langmuir 膜层的破裂、堆积或聚集,引起 π 剧烈波动,此时的 π 被称为崩溃压。所以,通过测定聚合物的 π - A 等温曲线,可以了解该聚合物的成膜性能、单分子平均面积和崩溃压。好的成膜物质应当具有明显的固态区和较高的崩溃压,这样才有利于形成有序规整的 LB 膜^[22-24]。

1.3 多层 LB 膜的制备

1.3.1 基片处理步骤

常用基片有非金属类的石英玻璃、硅、云母、氧化铟锡导电玻璃及特殊需求的金属,如铂和金等。由于基片表面的物理化学性质会影响所制 LB 膜的结构和性质,因此需要进行预处理。常用的处理方法包括化学法、超声波法、蒸汽去油法等^[25-28]。以实验室常用的石英基片的亲水和疏水处理为例,介绍基片的处理方法。石英基片亲水处理方法:先将基片在氯仿(CHCl_3)或二氯甲烷(CH_2Cl_2)中煮沸 2~3min,接着用丙酮和去离子水依次冲洗,然后在

1mol/L 氢氧化钠(NaOH)溶液中超声 5min,再用丙酮、去离子水依次洗涤并干燥。石英基片疏水处理方法:将洗干净的石英基片用六甲基二硅烷超声处理 3min,然后用甲醇、去离子水清洗后干燥。此外,文献还报道了其他处理方法,其他处理方法与常用处理方法的主要区别在于浸泡溶剂和处理步骤不同。

1.3.2 LB 膜的沉积方法

将亚相上排列紧密有序的 Langmuir 膜转移到固体基片上,形成的沉积 Langmuir 膜即为 LB 膜。沉积方法主要有垂直提拉法、水平附着法、亚相降低法、单分子层扫动法等,下面主要介绍前 3 种沉积方法。

(1)垂直提拉法

垂直提拉法方便、简单,所制 LB 膜致密有序,是目前常用的沉积方法。其步骤是在保持 Langmuir 膜表面压稳定的条件下,通过计算机控制拉膜机上基片的上下移动速度,将基片反复垂直插入亚相,进行上下提拉,Langmuir 膜就会依次吸附在基片上形成单层或多层膜。

(2)水平附着法

Fukuda 等^[29]首次使用水平附着法制备了 LB 膜。制备过程如下:将疏水基片水平放置,缓慢下降靠近滑障,保持与 Langmuir 膜接触;用挡板刮去残留在基片周围多余的 Langmuir 膜后,再将基片缓缓提起,这样就完成了单层膜的转移,重复操作多次可获得多层 LB 膜。与垂直提拉法相比,水平附着法的优点是获得的 LB 膜中单分子层排列整齐,大幅度减少了沉积提拉过程中的流动变形。

(3)亚相降低法

先将亲水基片浸入亚相水表面以下,然后按常规方法制备 LB 膜,在水面铺展溶剂后将 Langmuir 膜压缩至固相区域,等到表面压稳定,从无膜区域底部抽走部分亚相水,随着水面下降,气液界面上的 Langmuir 膜就沉积到基片上,将基片提起得到一层单层膜。重复上述步骤多次,可以实现在基片上沉积多层 LB 膜。

1.3.3 LB 膜的结构类型

根据膜层结构类型差异,LB 膜分为 X 型、Y 型和 Z 型膜^[30-32]。Y 型膜的拉制过程如下:先将基片进行亲水处理(处理方法如前所述),放置在拉膜机吊环后提前浸入到亚相液面,待压缩至固相区后,控制基片的移动速度向上提拉,亲水基团端在分子间作用力下,率先吸附到基片上,分子排列取向垂直于

基片面,分子形成头-头结合。基片提拉至液面以上后,控制基片向下移动,当基片伸入液面穿过液面的 Langmuir 层后,便沉积上第二层 Langmuir 膜,此时分子处于尾-尾结合状态。依此类推,再向上提拉基片,沉积上第三层 Langmuir 膜再次形成头-头结合。重复以上步骤,直至达到实验设计要求层数为止。如果是疏水基片,其只向下运动进行转移沉积,而向上时从无膜区域提拉,这种结构称为 X 型。与此相反,如果亲水基片仅仅在每次上升时才发生膜转移,这种结构就称为 Z 型。对比这 3 种类型膜,显然,在 X 型和 Z 型膜中分子具有头-尾相连的排列结构。因此,制备 X 型膜时应使用疏水基片;而制备 Z 型膜时使用亲水基片;Y 型膜的结构在 2 种基片(亲水性和疏水性)上均可实现。由于 Y 型膜的层间作用力较强,膜层结构最稳定,因此常常采用 Y 型膜层结构来开展实验研究。

在实际应用中,还会用 2 种不同的 Langmuir 膜彼此交替沉积,得到的交替膜具有交替层结构,从而可以避免相邻层间偶极矩的抵消,形成极化的 LB 膜。有时根据实验研究的需要,还可以设计出使不同聚合物混溶在同一铺展溶剂中来制备杂化膜^[33]。

2 LB 膜的测量和表征手段

为测量和表征所制 LB 膜的微观结构,如膜中分子的空间排列以及膜厚、膜表面形态等性质,需要借助一些精密仪器进行测试。

2.1 LB 膜的常用表征手段

π -A 等温曲线:利用 LB 膜多功能拉膜机能证明两亲分子在气液界面上形成排列致密有序的 Langmuir 膜,经计算机处理得到 π -A 等温曲线,同时可以看出该 Langmuir 膜的崩溃压和单分子平均面积,并且能进一步推测出该分子在气液面上的空间排列。李铁生等^[34]研究了一种新型带有长烷基链的钼配合物,该配合物能够在水面上形成稳定的 Langmuir 膜,利用 π -A 等温曲线计算出单分子面积为 0.6nm^2 。

紫外-可见光谱仪:通过紫外-可见光谱仪测出紫外吸光度与膜的沉积层数之间的变化关系。王筠等^[35]利用紫外-可见光谱仪研究了吸光度与膜的沉积层数之间的变化关系,从而确定基片上多层膜微观结构的稳定性。在多层膜的制备过程中,随着 LB 膜层数的增加,紫外吸光度逐渐变大,且呈现出良好的线性关系。实验结果证明 Langmuir 膜均匀地转移到基片上,得到排列有序的多层 LB 膜。

红外光谱:红外光谱可以显示成膜前后聚合物分子特征吸收峰位置的变化,以推测膜中层与层之间是否存在氢键、配位键等作用,同时为研究多层膜的结构、膜结构与功能之间的关系提供微观分子尺寸方面的信息^[36]。

LB 膜质量的测量:石英晶体微质量天平可以精确地在线检测到基片上纳克级的质量变化。该仪器灵敏度高、易于操作、不损伤膜的结构,对成膜物质的物化性质没有特殊要求。

LB 膜膜厚的测量:可以通过椭圆偏振测厚仪或光学膜测厚仪测量玻璃基片 LB 膜的厚度,测量精度达到 0.5nm 级。何平笙等^[37]借助小角 X 射线反射谱测定多层膜有序的层状周期,借助谱图中规则的 Kiessig 条纹能推算出膜的总厚度及每一个重复单元的平均厚度。

LB 膜表面形态的表征:显微技术可在亚微米和纳米范围内观察到多层膜的形貌,在纳米水平上对 LB 膜的表面形貌提供直观详尽的图像信息。例如通过扫描电子显微镜在导电样品表面逐点扫描成像,可以观察到膜表面的真实形貌。原子力显微镜是具有原子级分辨率的新型表面分析仪器^[38],能观测非导电样品,因此具有更为广泛的适用性。

LB 膜表面结构和组成的测定:X 射线光电子能谱是应用最广泛的表面分析技术之一,可以实现定性分析样品的组成、化学价态并提供分子结构方面的信息等^[39]。该分析技术对样品的破坏性小,有利于分析有机材料和高分子材料。

2.2 功能材料 LB 膜的表征

Geoffrey^[40]利用 Z 扫描技术研究了多个功能材料 LB 膜的二阶非线性光学性能,利用准静态 $d33$ 测量仪测量样品的压电常数。研究表明,利用 LB 膜技术可以组装分子尺寸的非线性光学材料所需的非中心对称结构。曾昊等^[41]利用椭圆偏振光谱法对 Y 型花菁染料 LB 膜在紫外-可见光范围内的光学特性进行表征,得到薄膜的光学常量,如消光系数、吸收系数、反射系数、折射率等;利用循环伏安法对多层膜的电催化和电致变色性能进行研究。何宝珠等利用光致发光谱测量在 500°C 下烧结 3h 获得的不同掺杂量的 ZnO 及 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的光致发光特性。结果表明该薄膜具备光致发光特性,且随着 Mg 掺杂量的增加,薄膜结晶质量提高^[42]。

3 展望

虽然已有大量文献报道了 LB 膜的研究成果,

但是目前这些研究大多还处于实验室探索阶段,距离实际生产应用仍有相当大的差距。尽管目前还存在一些缺陷,如制膜设备昂贵、制膜技术要求高等,但必须承认 LB 膜技术实现了在微观分子水平上通过人工主动调控开展分子聚集体组装和纳米器件的设计。可以预见,未来该领域研究的重点将是进一步开发出更稳定、高强度的 LB 膜以满足实际需要,同时设计制造出基于 LB 膜技术的分子功能器件,来实现特定的光、电、磁等应用功能。

参考文献

- [1] Liaw Der-Jang, Wang Kungli, Huang Yingchi. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(7): 907-974.
- [2] Sharpe W N, Yuan B, Edwards R L. A new technique for measuring the mechanical properties of thin films[J]. J Microelectromechanical Systems, 1997, 6(3): 193-199.
- [3] Piosik Emilia, Synak Anna, Martynski Tomasz. Influence of chlorine atoms in bay positions of perylene-tetracarboxylic acids on their spectral properties in Langmuir-Blodgett films[J]. Spectrochim Acta A, 2018(189): 374-380.
- [4] Langmuir, Constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids[J]. J Am Chem Soc, 1917, 39: 1848-1906.
- [5] Blodgett K B. Films built by depositing successive monomolecular layer on a solide surface[J]. J Am Chem Soc, 1935, 57(6): 1007-1022.
- [6] Ulman A. Formation and structure of self-assembled monolayers[J]. Chem Rev, 1996, 96: 1533-1554.
- [7] Matsui J, Mitusishi M, Miyashita T. Characterization of the molecular enviroment of polymer Langmuir-Blodgett films using a pyrene fluorescent probe[J]. Macromolecules, 1999(32): 381-385.
- [8] 欧阳健明. LB 膜原理与应用[M]. 广州: 暨南大学出版社, 1999: 1-4.
- [9] Niehaus J C, Hirtz M, Brinks M K. Patterning of functional compounds by multicomponent Langmuir-Blodgett transfer and subsequent chemical modification[J]. Langmuir, 2010, 26(19): 15388-15393.
- [10] Ulman A. An introduction to ultrathin organic films[M]. Boston: Academic Press, 1991: 22-25.
- [11] Saha Mitu, Shil Ashis, Hussain S A, et al. Clay induced changes in the aggregation pattern of safranin-O in hybrid Langmuir-Blodgett (LB) films[J]. J Photoch Photobio A, 2017, 348: 199-208.
- [12] Kursunlu Ahmed Nuri, Acikbas Yaser, Ozmen Mustafa, et al. Preparation of pillar 5 ene-quinoline Langmuir-Blodgett thin films for detection of volatile organic compounds with host-guest principles[J]. Analyst, 2017, 142(19): 3689-3698.
- [13] Schoeler U, Tews K H, Kuhn H. Potential model of dye molecule from measurements of the photocurrent in monolayer assemblies[J]. J Chem Phys, 1974, 61: 5009-5016.
- [14] Tian C Y, Fendler J H. Langmuir-Blodgett film formation from fluorescence-activated, surfactant-capped, size-selected CdS nano-particles spread on water surfaces[J]. Chem Mater, 1996, 8(6): 969-974.
- [15] Miyashita T. Recent studies on functional ultrathin polymer films prepared by the Langmuir-Blodgett technique[J]. Prog Polym Sic, 1993(18): 263-272.
- [16] Bubeck C. Preparation and characterization of mono- and multilayers[J]. Polym J, 1991, 23(5): 603-606.
- [17] Myagkov I V, Mazurina E A. The role of the electrostatic energy of molecular dipoles in the formation of polar LB films[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 198-200: 89-99.
- [18] 许文俭, 李铁生, 任方方, 等. 利用 Langmuir 技术构筑的光抗蚀剂聚合物纳米薄膜的表面微观结构及在光刻蚀方面的应用(I): 气液界面上聚合物单分子膜表面行为的研究[J]. 中州大学学报, 2009, 26(2): 103-107.
- [19] Debnath Pintu, Chakraborty Santanu, Deb Subrata, et al. Effect of nanoclay Laponite on stability of SHG active J-aggregate of a thiacyanine dye onto LB films[J]. Applied Clay Science, 2017, 147: 105-116.
- [20] Modlinska Anna, Filipowicz Marek, Martynski Tomasz. Bulk organisation and alignment in Langmuir and Langmuir-Blodgett films of tetrachloroperylene tetracarboxylic acid esters[J]. J Mol Struct, 2016, 1125(5): 680-687.
- [21] 谢丹, 蒋亚东, 李丹, 等. 聚苯胺基 LB 膜的制备及气敏特性的研究[J]. 高分子学报, 2001(2): 224-227.
- [22] Laschewsky A, Ringsdorf H. Polymerization of amphiphilic dienes in Langmuir-Blodgett multilayers[J]. Macromolecules, 1988, 21(7): 1936-1941.
- [23] Li T S, Mitsubishi M, Tokuji M. Ultrathin polymer Langmuir-Blodgett films for microlithography[J]. Thin Solid Films, 2004, 446(1): 138-142.
- [24] 范迎菊, 陈艳丽, 王雪莹, 等. 稀土三酞菁夹心化合物混合 LB 膜的研究[J]. 无机化学学报, 2004, 20(10): 1197-1202.
- [25] 许文俭, 李铁生, 曾国良, 等. 含蔡基的光抗蚀剂超薄膜的显影和光分解性质的研究[C]. 第六届中国功能材料及其应用学术会议论文集, 2007: 253-256.
- [26] Li J Y, Luo Y, Bai M J, et al. Nanomesa and nanowell formation in Langmuir-Blodgett polyvinylidene fluoride trifluoroethylene copolymer films[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(21): 213116.
- [27] Guo X, Zhang L, Lu G Y, et al. Interfacial behaviors of azocalixarene derivatives at the air/water interface and photochromism in the Langmuir-Blodgett films[J]. Chinese Chem Lett, 2005, 16(11): 1543-1546.
- [28] 张兆慧, 韩奎, 曹娟, 等. 有机分子超薄膜的结构对摩擦的影响[J]. 物理学报, 2002, 61(2): 28701-28707.

(下转第 24 页)