

光致取向调控偶氮苯侧链液晶聚合物的阻隔特性研究*

刘 剑** 王明乐 吴晓华 陈 雄 李园园

(四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地
西南科技大学 绵阳 621010)

摘 要 研究了液晶分子的排列方式对聚合物膜阻隔特性的影响,采用 473 nm 线偏振光照无定形偶氮液晶聚合物,使其介晶基元发生从无序到有序的取向排列.用膜透射率变化和锥光干涉图表征了分子的取向,其锥光干涉图为粗黑十字,说明在线偏振光下作用下液晶分子取向形成了单相畴沿面内排列的有序态.用金属表面氧化法进一步研究了取向态聚合物膜的阻隔性能.实验结果表明,取向后膜对水和氧气的阻隔性约为多相畴热致液晶相的 1.25 倍,是无定型态膜的 2.5 倍.光致取向使光照区域内所有介晶基元沿偏振光电矢量垂直方向排列,形成为整体的单相畴有序区,相当于消除了热致液晶相中多相畴液晶微相区之间的可渗透的无序区,因此光致取向能显著提高液晶聚合物膜的阻隔性能.

关键词 偶氮苯, 液晶, 光致取向, 锥光干涉图, 阻隔性能

近年来,在食品、药品包装和精密电子元器件仪器等封装领域,对包装材料的阻隔性能要求越来越高.常用的具有高阻隔特性的聚合物,通常只表现为对水汽、氧气具有单一的高阻隔特性.液晶聚合物则同时对氧气、水汽等都具有很高的阻隔特性^[1,2]. Paul 等^[3,4]提出气体在液晶聚合物中传输的两相模型能较好的解释小分子气体在液晶聚合物体系中的传输.该模型认为,在液晶聚合物体系中,液晶相与结晶相一样,小分子不能渗透通过,分子只能在具有较高自由体积的无定形区或有序度较低的液晶相边界区传输.因此有序液晶相的形成、自由体积的大小以及介晶基元的排列方式都将显著影响小分子在液晶聚合物中的传输渗透过程^[5].

偶氮苯基团可以在光和热的作用下进行 *trans*↔*cis* 异构化转变,*trans* 偶氮苯具有棒状的结构特性,能成为形成液晶相的介晶基元,当偶氮苯分子通过一定的柔性间隔基团接入到聚合物主链时,就使聚合物具有了液晶特性.当采用线偏振光使偶氮苯基团发生光致异构化时,偶氮苯基团与电场矢量方向垂直时没有活性,所以偶氮苯基团在线偏振光作用下能够沿垂直偏振光电矢量方向取向排列^[6-8].取向的偶氮苯型侧链液晶聚

合物具有有序的特性,光致取向已在光信息存储材料、非线性光学材料、纳米材料等领域得到广泛应用^[9-15].在前面的研究中,我们通过对无定形态的聚合物 PM3ABCN 进行热处理,由于热致液晶相的形成,能显著改变液晶聚合物的阻隔性能^[16].在热致液晶相中,聚合物处于多相畴状态,相畴边界及相畴间区域的渗透性较大.光致取向可使光照的区域内所有介晶基元沿偏振光电矢量垂直的方向排列,形成单相畴的分子排列状态,可能进一步降低小分子在聚合物中的渗透.本文报道液晶聚合物薄膜在光致取向作用下对水和氧等小分子在聚合物膜中的渗透能力的调控行为.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用的试剂均采用常规的纯化方法处理后使用.分子排列方式采用 Olympus BX-51 型偏光显微镜(POM)锥光体系进行表征;聚合物的光吸收采用 UV-3150 型紫外可见分光光谱仪测定;取向光源为 Model Bcl-473 型线偏振光激光器.

1.2 聚合物薄膜的光致取向

实验用的聚合物 PM3ABCN 的合成及表征参阅文献^[16-19].采用溶液铸膜法分别在玻璃基

* 2010-06-28 收稿, 2010-09-10 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20774076)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: jianliu@swust.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10197

片和铁片表面制得聚合物膜,通过改变溶液的浓度控制膜的厚度,得到厚度约为 $1 \mu\text{m}$ 均匀透明的聚合物膜.用玻璃基底的聚合物膜进行取向态表征,并用采用相同的取向条件对铁基底的液晶聚合物膜进行取向.光致取向装置如图 1 所示,跟据检测光经过正交偏振器 P1、P2 后的透射率变化来考察薄膜的光致取向.为使取向光最大程度地被偶氮介晶基元吸收,473 nm 的激光以 45° 角入射到液晶聚合物样品表面,并使其偏振方向与检测光的偏振方法呈 45° 夹角^[7].

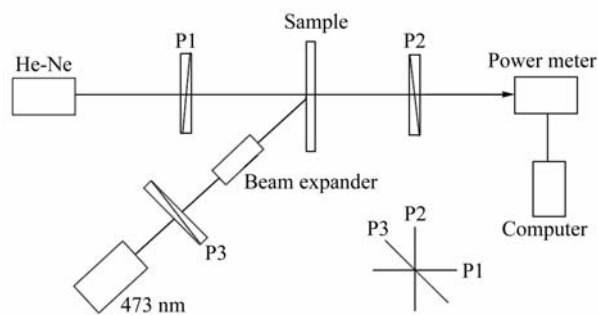


Fig. 1 Optical setup for the orientation of azobenzene groups by polarized light

1.3 阻隔性测试

实验采用金属表面氧化法对偶氮苯型侧链液晶聚合物的阻隔特性进行表征^[20].金属基片采用生铁样品,尺寸为 $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,密度为 $7.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.铁片基底的聚合物膜采用与玻璃基底的聚合物膜相同的条件进行光致取向或热处理,使聚合物膜形成光致有序态或热致液晶态.然后将样品置于恒温恒湿箱中,保持温度为 25°C ,湿度为 85% ,压强为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$,采用金相显微镜原位观察涂聚合物膜的金属表面的氧化程度,每隔 12 h 采集一组图片.

2 结果与讨论

2.1 液晶聚合物的光致取向

图 2 是聚合物 PM3ABCN 在四氢呋喃溶液中的紫外吸收图谱,360 nm 和 465 nm 两个吸收峰分别是偶氮苯发色团 *trans* 异构体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 *cis* 异构体的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁造成的^[21].由紫外图谱可知聚合物在 473 nm 处有较强的吸收,能够激发偶氮苯基团进行 *trans* ↔ *cis* 异构化转变.图 3 是在 473 nm 线偏振光作用下 PM3ABCN 膜取向后透射率与光照时间的变化关系.在相同的光照功率下,随着光照时间的增加,薄膜的透射率增加,说

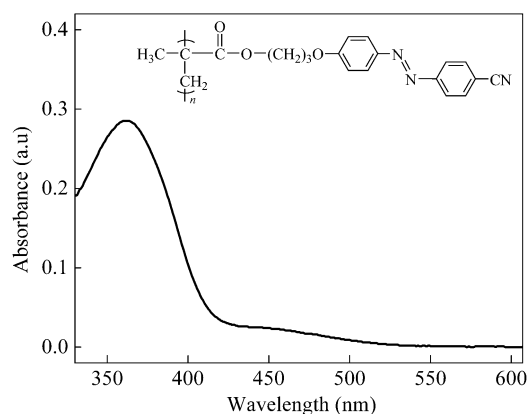


Fig. 2 UV spectrum of PM3ABCN in THF

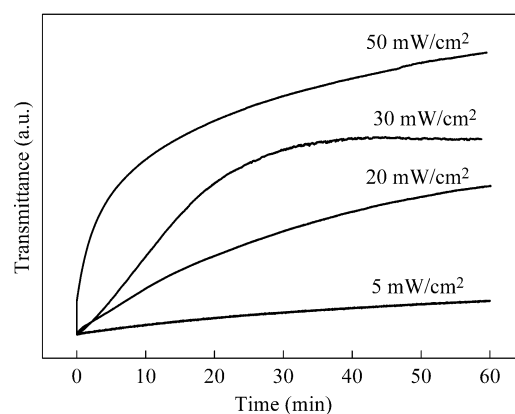


Fig. 3 Photoinduced anisotropy of PM3ABCN films upon 473 nm linear polarized light irradiation

明聚合物的介晶基元沿偏振光的电矢量垂直排序取向,膜中的介晶基元发生从无序排列到有序取向的变化.图 3 还可以说明随着光照功率的增加,薄膜的取向速度增加.根据光致取向的机理,偶氮介晶基元的取向方式为沿偏振光电矢量垂直方向排列.由于与线偏振光电矢量方向垂直的平面内所有介晶基元都将与偏振光电矢量垂直,这样介晶基元就可能有面内取向和面外取向两种排列方式,面内取向分子沿膜所在的平面内平行排列,而面外取向则使介晶基元垂直膜所在的平面.显然,对于渗透通过的小分子而言,其传输路径将受到介晶基元取向方向的显著影响.为了确定偶氮介晶基元在光致过程中的取向方向,我们采用锥光观察法对薄膜内分子的排列方式进行了表征.

图 4(a) 为无定形态膜在正交偏光显微镜下的锥光干涉图.由于膜内分子完全处于无序排列,薄膜没有双折射现象,整个视场为暗场.当用 30 mW/cm^2 线偏振光照射 10 min 后,从图 3 可以看

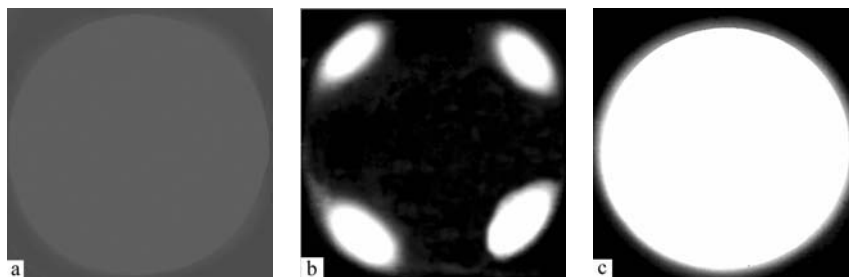


Fig. 4 Conoscopic images of PM3ABCN

a) Isotropic film; b) Photo-orientated film (irradiation time:30 min, light strength:30 mW/cm²); c) Thermotropic LC film

出薄膜发生了光致取向,其锥光干涉图如图4(b)所示,为两条相互垂直的消光黑带,交叉成为粗大的黑十字.转动载物台大约转动10°~12°,黑十字从中心分离,迅速退出视野,说明取向膜的干涉图为一闪图^[22],由此干涉图特点可以确定PM3ABCN膜的光轴方向平行于聚合物膜表面,因此介晶基元的取向为面内取向方式,而没有发生面外取向.虽然从取向机理看膜内的分子可能发生面外取向,但是面外取向也需要适当的条件,如文献采用圆偏振光或我们曾经用增加侧链的刚性的方式可以使分子发生面外取向^[21,23],否则,分子还是倾向于面内排列的方式.当PM3ABCN液晶聚合物膜通过热处理形成热致向列相液晶态时,聚合物膜内形成多个微相畴,由于每个微相畴内液晶指向矢都不同,通过锥光干涉后出现沿各方向的双折射,从统计学上来说,由于指向矢朝各个方向的机会均等,整个视野呈现一个均匀的亮场,如图4(c)所示.与多相畴的液晶相比,光致取向聚合物膜的锥光干涉图只出现一个干涉黑十字,说明聚合物膜处于单相畴有序态.由此可以确

定,经473 nm线偏振光垂直照射10 min后,由无定形的PM3ABCN聚合物薄膜得到了单相畴沿面排列取向的有序聚合物膜.

2.2 聚合物膜的阻隔特性

空气中的水和氧等小分子渗透过聚合物膜使金属基质表面发生氧化,氧化腐蚀点与未被腐蚀的金属有较大颜色变化,在膜厚度相同和保持一定温度与湿度的条件下,可以通过比较腐蚀点的变化来表征聚合物膜的阻隔性能.图5为一组涂覆聚合物膜的样品的金相显微镜图片,随着渗透时间的增加,金属表面的氧化点逐渐增加.根据我们前面的研究^[20],基底金属表面的氧化面积与渗透的氧气量呈线性关系,因此可以用氧化面积来定性的表示一定时间内小分子通过聚合物膜的渗透量.图5(a₁)、5(a₂)、5(a₃)分别为渗透0、24、48 h的涂无定形聚合物膜样品的表面形貌,随着渗透时间的延长铁表面黑点(氧化)逐渐增多.与之相对比的是同样厚度的光致取向态液晶聚合物膜(图5(b₁)、5(b₂)、5(b₃)),在渗透条件相同的情况下,基底表面氧化点增加的数量和面积都明显减少.

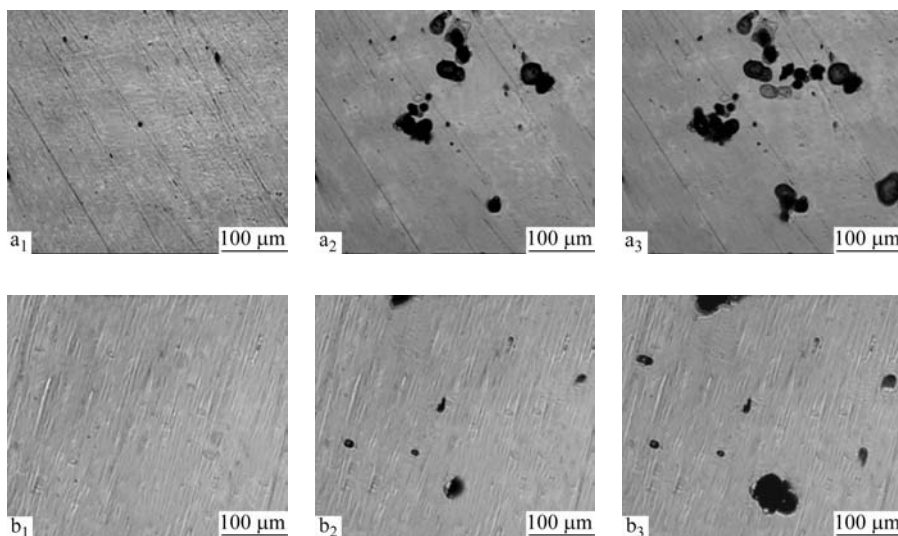


Fig. 5 Surface oxidation images of ferrous matrix covered with isotropic film (a) and photo-orientated LC films (b) in different times (1) 0 h; (2) 24 h; (3) 48 h

由实验得到完整的涂覆无定型、热致液晶态和光致取向态液晶聚合物膜的样品表面的氧化面积随时间的变化关系曲线,如图 6 所示.从图 6 (A)中可以看出不同状态下的聚合物样品的氧化面积都随时间增加而增加.通过进一步分析发现,涂无定形态聚合物膜的样品表面氧化曲线斜率大于光致取向态聚合物膜样品,说明其氧化面积增加速率明显大于有序态的聚合物膜.实验条件下氧化 60 h 后,图 6 (B)中涂无定形态聚合物膜的样品,其表面被氧化的面积占总面积的 9.8%,而光致取向态的聚合物膜覆盖的金属表面氧化面积为 3.8%,可以看出无定形态聚合物膜样品氧化面积约是光致取向态聚合物膜样品氧化面积的 2.5 倍,说明光致取向能提高聚合物膜的阻隔性.通常认为,热致液晶相聚合物膜具有较好的阻隔性,是由于在液晶相中小分子不能发生渗透^[3,4].图 6 还可以看出,光致取向态液晶聚合物膜比热致液晶相聚合物膜的小分子渗透率还要低,其阻隔性能约是热致液晶相聚合物膜的 1.25 倍左右.

2.3 聚合物膜的阻隔机理

根据前面的实验结果和讨论,小分子在聚合物膜中的渗透机理可以用图 7 所示的示意图描述.无定形态聚合物的偶氮苯基团均匀的分布在聚合物内部,分子间相互作用较小,自由体较大,小分子物质扩散较易发生,因此阻隔性能较差.当把聚合物膜从清亮点附近退火处理后,介晶基元相互作用发生自组装,形成了多相畴的向列相液晶.此时,由于小分子气体只能在微相畴间边界区域和无定型区域发生渗透,气体扩散的途径变得曲折(图 7b),从而气体在聚合物内部的扩散时间延长,有效地阻止了气体小分子的渗透.这也符合 Paul 等提出的气体在液晶聚合物中传输的两相模型,小分子不能在介晶基元规整排列的液晶区域进行传输渗透,只能在液晶聚合物的无定型区域

和微相等间的边界区域发生渗透.

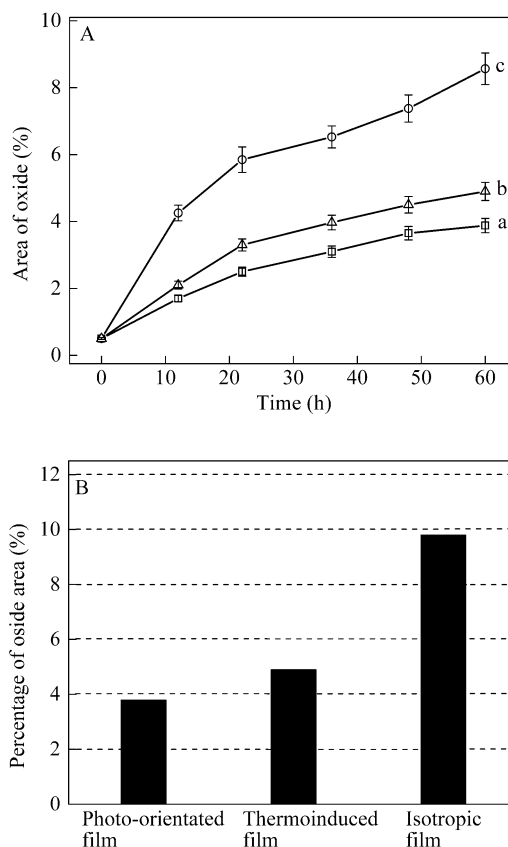


Fig. 6 Relationship between the oxidative area and time (A) and the percentage of oxide area after oxidized 60 h (B) of the matrix surface covered under (a) photo-orientated film; (b) thermotropic liquid crystalline film; (c) isotropic film

当用线偏振光照射偶氮液晶聚合物薄膜时,偶氮基团经过多次的 $trans \leftrightarrow cis$ 异构化转变,在聚合物膜内垂直于偏振光电矢量方向沿面取向排列,形成单相畴、一维有序的光致取向态(图 7c).在光致取向态中,取向有序的介晶基元使得小分子在取向区域的渗透比在无定形态膜困难,从而光致取向态聚合物膜的阻隔性能较强.同时,由于

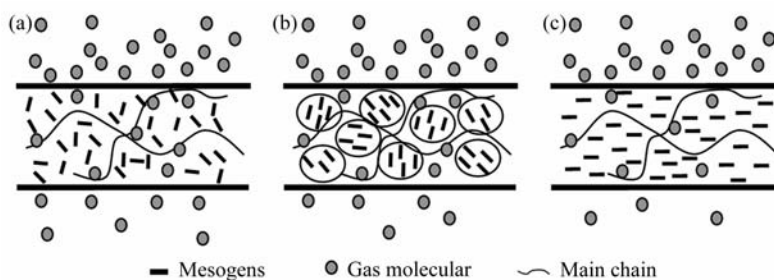


Fig. 7 Sketches of gas permeation through (a) amorphous film, (b) liquid crystalline film and (c) photo-orientated film

取向形成单相畴、一维有序的宏观结构,类似于热致液晶相中的缺陷区或相畴间边界区域几乎不能存在,因此小分子在取向区域的渗透比热致向列相膜更加的困难.所以光致取向态膜对水和氧等小分子的阻隔性能优于无定形态和热致液晶态 PM3ABCN 膜.上述 3 种分子的排列方式能很好的解释实验观察到的聚合物膜的阻隔特性差异,而且其介晶基元的排列方式的锥光干涉表征结果与理论分析的排列方式完全一致,能较好的说明了分子排列状态对其阻隔性的影响.

3 结论

对 PM3ABCN 聚合物膜的进行了光致取向,并用锥光观察法表征了取向的分子排列方式,证明经 473 nm 线偏振光垂直照射 30 min 后,聚合物膜内介晶基元形成了沿面排列取向的单相畴聚集.取向的聚合物膜的阻隔性约是无定形态膜的 2.5 倍,是多相畴热致液晶的 1.25 倍.光致取向操作简单方便、不破坏膜样品及内封装材料,可以方便的调控聚合物膜的阻隔性能,在智能阻隔材料的应用方面有较大的发展前景.

REFERENCES

- 1 Romhild S, Bergman G, Hedenqvist M S. *J App Polym Sci*, 2005, 95(4): 797 ~ 806
- 2 Zhou C G, Liu S G. *Eur Polym J*, 1998, 34(11): 1663 ~ 1668
- 3 Weinkauff D H, Paul D R. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1992, 30(8): 817 ~ 835
- 4 Weinkauff D H, Paul D R. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1992, 30(8): 837 ~ 849
- 5 Hu Y S, Schiraldi D A, Hiltner A, Baer E. *Macromolecules*, 2003, 36(10): 3606 ~ 3615
- 6 Liu Jie(刘杰), Li Zengchang(李增昌), Zhang Qijin(张其锦). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (1): 33 ~ 37
- 7 Liu Jian(刘剑), Zhang Qijin(张其锦), Gao Jiangan(高建刚), Wang Pei(王沛), Ming Hai(明海). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (2): 256 ~ 260
- 8 Liu Jie(刘杰), Zhang Qijin(张其锦). *Polymer Materials Sciences and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2001, 17(2): 15 ~ 20
- 9 Gao J, He Y N, Xu H P, Song B, Zhang X, Wang Z Q, Wang X G. *Chem Mat*, 2007, 19(1): 14 ~ 17
- 10 Wang D R, Ye G, Wang X G. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28(23): 2237 ~ 2243
- 11 Deng W, Li M H, Wang X G, Keller P. *Liq Cryst*, 2009, 36(10-11): 1023 ~ 1029
- 12 Li X Y, Fan P W, Tuo X L, He Y N, Wang X G. *Thin Solid Films*, 2009, 517(6): 2055 ~ 2062
- 13 Wang D R, Liu J P, Ye G, Wang X G. *Polymer*, 2009, 50(2): 418 ~ 427
- 14 Zhang H Y, Li X Y, Wang X G. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(2): 269 ~ 275
- 15 Zhang H Y, Yan X J, Wang Y W, Deng Y H, Wang X G. *Polymer*, 2008, 49(25): 5504 ~ 5512
- 16 Liu Jian(刘剑), Wu Xiaohua(吴晓华), Wang Mingle(王明乐). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (10): 1231 ~ 1237
- 17 Yin Jianjun(殷建军), Wang Xiaolin(王晓林), He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (7): 947 ~ 951
- 18 Wang Dongrui(王东瑞), Zhu Yu(朱煜), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (3): 288 ~ 292
- 19 Liu Junpeng(刘俊鹏), He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (6): 771 ~ 775
- 20 Wang Mingle(王明乐), Wu Xiaohua(吴晓华), Liu Jian(刘剑). *Packing Engineering(包装工程)*, 2010, 31(11): 1 ~ 5
- 21 Liu J, Sun K, Li Z C, Gao J G, Su W, Yang J, Zhang J Y, Wang P, Zhang Q J. *Polymer*, 2004, 45(12): 4331 ~ 4336
- 22 Li Dehui(李德惠). *Crystal Optics(晶体光学)*. 2nd ed(第二版). Beijing(北京): Geological Publishing House(地质出版社), 2004. 68 ~ 69
- 23 Wu Y L, Mamiya J, Kanazawa A, Shiono T, Ikeda T, Zhang Q J. *Macromolecules*, 1999, 32(26): 8829 ~ 8835

BARRIER PROPERTY OF POLARIZED LIGHT ORIENTED AZOBENZENE CONTAINING SIDE-CHAIN LIQUID CRYSTALLINE POLYMER

LIU Jian, WANG Mingle, WU Xiaohua, CHEN Xiong, LI Yuanyuan

(*State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010*)

Abstract Barrier properties of light-induced ordered phase and thermo-induced ordered phase of azobenzene containing side-chain liquid crystalline polymers were investigated by a ferrous matrix surface oxidation method. Different mesogen distributions were obtained by linear polarized light irradiation and by annealing the as-cast film, and were characterized by polarized light microscopy (POM) under conoscopic observation. Upon a 473 nm linear polarized light irradiation, an interference figure was observed suggesting the formation of an in-plane arranged single-domain ordered phase. In contrast, the thermo-induced polydomain liquid crystalline (LC) phase showed a bright field vision when the sample was annealed at a temperature below its clear transition point, suggesting the formation of a randomly orientated multi-domain LC phase. Their permeation rates were obtained by measuring the surface oxidation rate of the ferrous matrix covered with differently arranged liquid crystalline polymer films. It was found that the barrier value of the orientated film was 2.5 times higher than those of the amorphous film, and about 1.25 times higher than that of the thermotropic liquid crystalline phase. Combining the conoscopic observation results, the gas permeation behavior in the liquid crystalline polymer films was proposed. Linear polarized light induced mesogens orientation and assembled a single-domain order phase, which eliminated the permeable boundary existed in the thermotropic polydomain liquid crystalline phase. Thus, the low value of permeability was attributed to a low diffusion coefficient in the ordered phase.

Keywords Azobenzene, Liquid crystalline, Photoinduced orientation, Conoscopic observation, Barrier properties