

文章编号: 1007-2780(2011)05-0577-05

偏振光照对偶氮苯侧链聚硅氧烷膜表面能的提高

刘 剑, 王明乐, 李园园, 罗海波

(西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010, E-mail: jianliu@swust.edu.cn)

摘 要: 采用硅氢加成法合成了含偶氮苯侧链的聚硅氧烷液晶聚合物, 用 FTIR、DSC 和偏光显微镜对聚合物结构及液晶特性进行了表征。采用 473 nm 偏振光对聚合物膜进行了光致取向, 用偏光显微镜对取向结果进行了表征, 发现偏振光倾斜照射后侧链偶氮苯基团发生了面外垂直取向。采用量高法测量了取向前后膜的接触角, 根据接触角计算了膜的表面能。聚合物膜在取向前接触角为 94.5° , 偏振光照取向后降低为 76.5° , 表明光照使聚合物膜从疏水变为亲水, 膜的表面能明显增加。结合锥光显微镜观察到的干涉图结果, 提出了极性偶氮苯基团面外垂直排列取向提升膜表面能的机理。

关 键 词: 偶氮苯; 液晶; 光致取向; 聚硅氧烷; 表面能

中图分类号: O753⁺.2

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20112605.0577

Promotion of Surface Free Energy of Azobenzene Containing Side-Chain Liquid Crystalline Polysiloxane Film by Polarized Light

LIU Jian, WANG Ming-le, LI Yuan-yuan, LUO Hai-bo

(School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology,

Mianyang 621010, China, E-mail: jianliu@swust.edu.cn)

Abstract: Azobenzene containing side-chain liquid crystalline polymer was synthesized by hydrosilation reaction of poly(methylhydrosiloxane) with the azo monomer. The chemical structure and its liquid crystalline properties were investigated by FTIR, DSC and POM with a hot stage. Photo-alignment treatment was performed on the polysiloxane film by using a linearly polarized light source with the wavelength of 473 nm. A static contact angle measurement was carried out and the surface free energy was also calculated from the contact angles of a drop of water on the polymer film. The water contact angles was decreased from 94.5° to 76.5° after the light irradiation. We conclude that the changes in the hydrophilic of LC polymer were influenced by the surface compositions upon the photoinduced reorientation of the azobenzene side groups perpendicularly towards the film surface, which was confirmed by conoscopic POM observation results.

Key words: azobenzene; liquid crystal; photoinduced orientation; polysiloxane; surface free energy

收稿日期: 2011-04-19; 修订日期: 2011-06-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 20774076)

作者简介: 刘剑(1971—), 男, 四川广安人, 博士, 副研究员, 主要从事液晶高分子方面的研究。

1 引 言

聚合物薄膜表面的自由能改性可以通过物理打磨或化学改性实现,常用的化学改性方法如等离子体表面改性、化学接枝等需要专门的设备及较长的反应时间。含偶氮苯的聚合物中偶氮苯基团具有光学活性,可在光作用下进行顺-反异构变化^[1]。偶氮苯的光致异构化反应在光存储、非线性光学等方面的应用已有广泛的研究。偶氮苯分子的异构化转变会导致薄膜表面分子结构的改变,从而引起薄膜表面浸润性和接触角发生变化。

Ichimura 等^[2]采用双亲性的偶氮苯小分子形成单分子膜,偶氮苯分子一端为亲水性羟基,通过紫外光照射分子的顺反异构变化,偶氮苯在反式时膜亲水,顺式时膜疏水。根据类似的原理,在偶氮苯电解质聚合物以及 LB 中,通过顺反异构也观察到了薄膜表面能的变化^[3-4]。在常温下,trans 偶氮苯为稳定构象态,cis 分子不稳定,会自发回复到 trans 态,因此其表面能改性不稳定。偶氮苯分子还具有光致取向的特性,光致取向和光致异构化有本质的区别,光致异构化是在紫外光和可见光照射下,偶氮苯分子发生顺反异构化改变;而光致取向则是在可见偏振光作用下,反式异构体对偏振光的选择性吸收,其分子轴向排列在垂直于入射光电矢量的方向上运动。因此,光致异构化涉及的是 trans 和 cis 分子的区别,而光致取向涉及的是 trans 分子排列方式的区别。

液晶聚合物的光致取向具有较高的稳定性,然而还没有关于用偏振光照射偶氮苯类液晶聚合物膜的光致取向提升膜表面能的相关报道。本文合成了以偶氮苯为侧链的聚硅氧烷液晶聚合物,研究了光致取向对其膜表面能的影响。

2 实 验

2.1 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。聚甲基氢硅氧烷,购于 Aldrich,分子量为 1 700~3 200。聚合物液晶特性热力学参数采用 Ta-DSC-Q200 热分析仪表征,升温(降温)速度为 10 ℃/min;液晶织态结构和取向结果分析采用 Olympus BX-51 偏光显微镜;接触角采用测试蒸馏水在膜表面的液滴形状的方法,图像用 Pro-MicroScan 5822 型 CCD 采集。

2.2 聚合物合成和样品制备

侧链含偶氮苯的聚硅氧烷型液晶聚合物的合成采用不饱和烯类单体在铂络合催化下以硅氢加成制备得到。采用与文献[5]类似的合成方法,首先合成 α 双键偶氮苯单体,以新合成的氯化二聚环戊二烯铂为催化剂。在三口瓶中加入 70 mL 新蒸出的精制甲苯,分别加入 5.0 g 偶氮单体和 1.2 mL 聚甲基氢硅氧烷,搅拌,通氮气以除尽空气,滴加 0.8 mL 催化剂(配成 1 mg/mL 的 THF 溶液),反应 120 h,冷却至室温,用甲醇沉淀,抽滤得浅黄色固体,粗产品在四氢呋喃-甲醇中溶解沉淀,重复 3 次得产物,产率为 65%。得到的([4-(4-氰基偶氮苯)苯氧基]丙基)聚甲基硅氧烷的化学结构式如图 1 所示。膜制备采用溶液铸膜法:在室温下,将质量分数为 3% 的聚合物四氢呋喃溶液均匀滴在洗净的玻璃片上,待大部分溶剂挥发后,将样品放置于 40 ℃ 的真空烘箱中干燥 24 h,得到固态的聚合物膜。膜厚度用原子力显微镜观察划痕深度的方法测得约为 20 μm。光致取向采用波长为 473 nm 的线偏振光,以 45° 入射角照射偶氮液晶薄膜,光照时间为 10 min,激光功率为 30 mW/cm²。

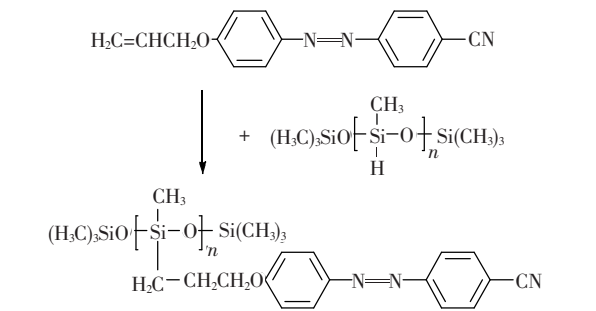


图 1 含偶氮苯侧链的聚硅烷液晶聚合物的化学结构式
Fig. 1 Chemical structure of azobenzene containing side-chain liquid crystalline polysiloxane

2.3 测试与表征

采用接触角测量法确定聚合物薄膜的表面能参数。测量时,用微量进样器吸取 5 μL 的蒸馏水滴在距薄膜边缘约 3 mm 处,小心地滴加在固体膜表面,测量时间不超过 1 min,取 5 次(每次间隔 2 s)接触角的平均值作为液滴的接触角,然后通过 Neumann 方法计算薄膜的表面能^[6]。

3 结果与和讨论

3.1 聚合物表征

图 2 中曲线(a),(b),(c)分别为原料聚硅烷、

偶氮苯单体和硅氢加成后聚合物的红外光谱图(KBr), 曲线(a)中 $2\,165\text{ cm}^{-1}$ 处为 Si—H 键吸收峰, $1\,225, 1\,245\text{ cm}^{-1}$ 处为 Si—CH₃ 中的 C—H 变形振动峰; $1\,037, 1\,027\text{ cm}^{-1}$ 处是 Si—O 的吸收峰; $1\,110, 1\,105\text{ cm}^{-1}$ 处为 Si—C 吸收峰; 曲线(b)中 $1\,463, 1\,745, 1\,640, 994\text{ cm}^{-1}$ 处为 C=C 的振动峰; $3\,071\text{ cm}^{-1}$ 处为烯键中的 C—H 振动吸收峰; $2\,921, 2\,848\text{ cm}^{-1}$ 处为—CH₂ 的伸缩振动吸收峰; $1\,492, 1\,466\text{ cm}^{-1}$ 处为 N=N 的吸收峰; $1\,582, 1\,597\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环骨架振动吸收峰; $1\,582, 1\,597\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环骨架振动吸收峰。 $2\,227\text{ cm}^{-1}$ 处为 CN 的特征吸收峰。聚合物的红外光谱(c)与偶氮苯单体的红外图谱(b)相比, 在 $1\,745, 1\,642\text{ cm}^{-1}$ 处(C=C)无吸收峰, 说明 C=C 双键已消失, 即偶氮侧链已成功加成到聚硅氧烷主链, 形成了侧链偶氮聚合物; 而在 $2\,165\text{ cm}^{-1}$ 处没有 Si—H 键吸收峰, 表明硅氢加成反应完全^[7]。

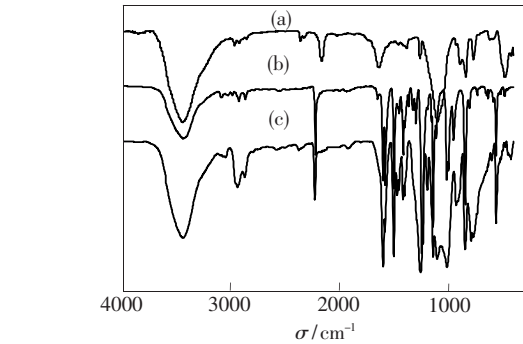


图 2 单体及聚合物的红外光谱图. (a) 聚硅烷; (b) 偶氮苯单体; (c) 硅氢加成后的聚合物.

Fig. 2 IR spectra of (a) polysiloxane, (b) azobenzene monomer, and (c) the synthesized polymer.

图 3 是聚合物的 DSC 扫描曲线。结合偏光显微镜观察到的聚合物织态结构在升温过程的变化, 可以看出 DSC 曲线中聚合物的玻璃化转变温度为 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的吸热峰是液晶的近晶相到向列相的转变, $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的吸收峰对应于液晶态向各向同性态的转变。图 4 所示为液晶聚合物的织态结构图, 室温下聚合物呈扇形织构(图 4a), 表明聚合物处于近晶相态。随着温度的升高, 在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时, 扇形织构逐渐消失, 开始出现向列型的纹影织构(图 4b), 表明聚合物从近晶相转变到向列相。当继续升温达到 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 在正交

POM 中观察到织构逐渐消失, 视场变暗, 聚合物转变为各向同性状态。

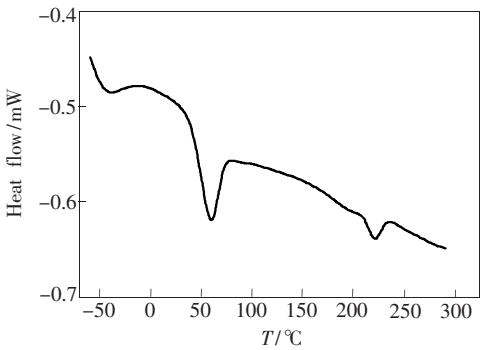


图 3 聚合物二次升温的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curve of polymer (scanning rate: $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

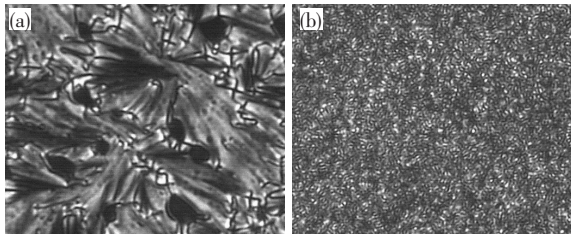


图 4 液晶聚合物的织态结构图. (a) 室温; (b) $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上.
Fig. 4 Texture of the liquid crystalline polymer. (a) room temperature; (b) over $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2 光致取向表征

根据 DSC 和 POM 观察结果, 由于聚硅氧烷主链有较高的柔顺性, 所以聚合物的玻璃化转变温度低于室温, 常温下聚合物为近晶相。图 5 所示为取向和未取向的聚合物膜的偏光显微图和锥光干涉图。未经光致取向的样品, 介晶基元随机均匀排列形成多相畴的近晶相聚集态, 在偏光显微镜下有双折射现象发生, 因此聚合物膜呈现近晶相织态结构(图 5 中未光照的部分)。当使用 473 nm 线偏振光倾斜(45°)照射偶氮苯侧链液晶聚合物 10 min 后, 在偏光显微镜下观察到取向的部分变为不透光的暗场, 无双折射现象发生。按照通常的光致取向机理^[8], 偶极距取向方向与偏振光偏振方向不同的偶氮介晶基元会吸收光子的能量发生顺反异构化反应, 导致偶极距取向方向与偏振方向相同的偶氮基团逐渐减少, 直到光照区域内所有的 trans 偶氮苯分子偶极距垂直于偏振光电矢量方向。很显然, 光照以前薄膜有明显的织态结构出现, 表明液晶多相畴对同一方向透射的照明光沿不同方向散射和衍射, 介晶基元不

可能按同一方向取向排列,因此必然有偶氮苯分子的长轴与 45°的线偏振光的电矢量不垂直的分子存在,即介晶基元一定会有取向发生。考虑到还有一种极端情况是介晶基元垂直取向,在正交偏光显微镜下也可以出现假各向同性的暗场^[9]。为了考察图 5 中的暗场是否为垂直取向所致,我们用膜的锥光干涉图对其进行了表征,发现取向后的锥光干涉图为一消光的十字,而十字的中心正好位于视场中心,转动载物台消光十字没有任何变化,完全符合垂直取向的特性;而没有取向区域的锥光干涉图为均匀的圆形亮场,这是由于该区域内液晶相畴的方向(指向矢)沿各个方向的几率相同,对显微镜的照明光产生了均匀的折射和衍射,转动载物台圆形亮场不发生任何变化。以上结果表明,采用线偏振光照射聚硅氧烷为主链的偶氮苯侧链聚合物,偶氮苯发生了垂直的取向。在我们以前的实验中,采用聚甲基丙烯酸酯为主链的偶氮液晶聚合物,这样的垂直面外取向必须通过圆偏振光垂直入射才能发生^[10]。我们认为一是聚硅氧烷为主链的液晶的玻璃化转变温度较低,在常温下聚合物链段有较强的运动能力,而在室温下聚甲基丙烯酸酯为主链的偶氮液晶聚合物处于链段冻结的玻璃态;二是聚甲基丙烯酸酯主链的极性较大,对偶氮苯之间的极性相互作用强,而聚硅氧烷主链与氮苯之间的极性相互作用较弱,因此偶氮苯能发生垂直取向。

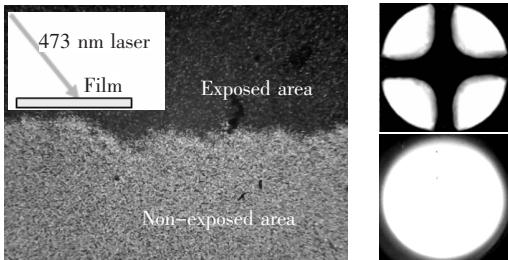


图 5 取向和未取向的聚合物膜的偏光显微镜图和锥光干涉图(左上插图为取向光路示意图)

Fig. 5 Images of the orientated film and their interference figures(Inset:Optical setup for the orientation).

3.3 浸润性和表面能

图 6 中(a)、(b)分别为聚合物膜在光照前后的水在其表面的浸润形态。通过聚合物膜接触角的大小可以判定聚合物的亲疏水性。当接触角大于 90°时为疏水,当接触角小于 90°时为亲水。根

据其液滴的宽度和高度计算的聚合物膜在取向前接触角为 94.5°,呈疏水特性^[11-12];光致取向后,接触角为 76.5°,接触角明显减小,膜表现为亲水特性。根据接触角,采用 Neumann 表面能计算式计算得出聚合物膜在取向前和取向后的表面能分别为 23.72 mJ/m² 和 32.63 mJ/m²(表 1),取向后膜的表面能增加。光致取向改变聚合物膜的表面能可以解释为:在光照前,聚合物膜处于多相畴液晶态,聚硅氧烷主链极性较弱,具有疏水特性;经激光照射后,偶氮苯基团发生面外垂直排列取向,膜最外表面的氰基含量增加,由于氰基具有吸电子特性,因此膜表面极性增大,表现出亲水特性,相应的膜表面能也随之提高。

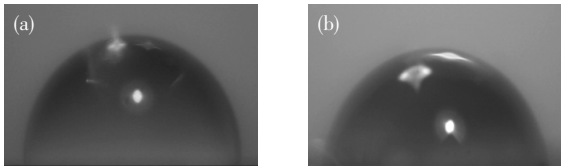


图 6 取向前(a)和取向后(b)水滴在聚合物膜上的形态

Fig. 6 Shapes of water drops on the LC film; before polarized laser irradiation (a) and after polarized laser irradiation (b).

表 1 膜在取向前后接触角及表面能的变化

Table 1 Variation of the contact angle and the surface free energy before and after polarized laser irradiation

聚合物膜	接触角/(°)	表面能/(mJ·m ⁻²)
取向前	94.5	23.72
取向后	76.5	32.63

4 结 论

采用硅氢加成的方法合成了具有光活性的聚硅氧烷偶氮苯侧链液晶聚合物,聚合物具有较低的玻璃化转变温度,在室温下为近晶相。通过线偏振光照后,侧链偶氮苯基团发生了面外垂直取向,这种取向使聚合物膜与水的接触角降低,聚合物膜的表面能增加。与光化学顺反异构所致的表面能改变不同,液晶聚合物在光致取向后能维持其取向状态。应用偶氮苯的光致取向提升膜表面能为聚合物膜的表面能提升提供了一种新的思路和方法。

参考文献:

- [1] 李增俊, 沈冬. 含偶氮基团的不对称弯曲型液晶分子的合成及其光谱特性[J]. 液晶与显示, 2011, 26 (3): 274-280.
- [2] Ichimura K, Oh S K, Nakagawa M. Light-driven motion of liquids on a photoresponsive surface [J]. *Science*, 2000, 288 (5471):1624-1626.
- [3] Delorme N, Bardeau J F, Bulou A, *et al.* Azobenzene-containing monolayer with photoswitchable wettability [J]. *Langmuir*, 2005, 21 (26):12278-12282.
- [4] Feng chunliang, Zhang Yanjie, Jin Jian, *et al.* Reversible wettability of photoresponsive fluorine-containing azobenzene polymer in Langmuir-Blodgett films [J]. *Langmuir*, 2001, 17(15):4593-4597.
- [5] 侯昭升, 张其震, 王大庆, 等. 偶氮苯侧链共聚硅氧烷的合成及液晶行为的研究[J]. 高分子学报, 2002, (6): 742-745.
- [6] Zenkiewicz M. New method of analysis of the surface free energy of polymeric materials calculated with Owens-Wendt and Neumann methods [J]. *Polimery*, 2006, 51 (7-8): 584-587.
- [7] 张其震, 王艳, 侯建安. 光致变色液晶高分子研究(Ⅲ)——含胆甾介晶基元偶氮苯光色基元侧链共聚硅氧烷的液晶行为[J]. 高等学校化学学报, 1994, 15(8):1240-1243.
- [8] Ikeda T. Photomodulation of liquid crystal orientations for photonic applications [J]. *J. Mater. Chem.*, 2003, 13 (9):2037-2057.
- [9] Liu J, Wang M, Li Y, *et al.* Photo-triggered assembly/disassembly of macroscopically ordered monodomain lamellar structure in side-chain liquid crystalline polymer containing strong polar azobenzene mesogens [J]. *Liq. Cryst.*, 2011, 38(1):105 -113.
- [10] 刘剑, 吴晓华, 王明乐. 偶氮苯型侧链液晶聚合物的阻隔特性研究[J]. 高分子学报, 2010, (10):1231-1237.
- [11] Jiang W H, Wang G J, He Y N, *et al.* Photo-switched wettability on an electrostatic self-assembly azobenzene monolayer [J]. *Chem. Commun.*, 2005, (28):3550-3552.
- [12] 赵东宇, 孟庆勇, 杨光达, 等. 自组装法制备新型液晶垂直取向膜[J]. 液晶与显示, 2010, 25(1):62-67.

《液晶与显示》关于作者署名的通告

针对目前论文署名比较随便,论文作者要求增减合著者或改变排名顺序的情况时有发生,本刊编辑部特提请文章作者注意:论文署名是一件十分严肃的事情。在论文上署名的作者应为参与论文撰写或对论文所涉及的研究工作有贡献的人,所有署名作者均应对文章内容负责。凡合著的文章,投稿前应仔细斟酌,考虑周全,并征得所有合作者的同意,同时应写明联系人。署名及排序在投稿后确实需要改变时,应由联系人向编辑部出示有关合著者同意并签名(盖章)的函件。否则,编辑部有权拒绝其要求。

《液晶与显示》编辑部