

偶氮苯型侧链液晶聚合物的阻隔特性研究*

刘 剑** 吴晓华 王明乐

(西南科技大学材料科学与工程学院 绵阳 621010)

摘 要 合成了偶氮苯侧链液晶聚合物聚甲基丙烯酸(3-[4-(4'-氰基偶氮苯)苯氧基]丙酯)(PM3ABCN),采用原位掠入射 X 射线衍射(GIXRD)方法研究了该聚合物膜在向列相和各向同性态(无定形相)时对气体的阻隔特性. 并采用 X 射线能谱仪(EDS)分析铁片氧化后的氧含量,计算得到渗透通过聚合物膜的氧气的量. 结果表明,当 PM3ABCN 膜处于各向同性态时,通过聚合物膜的氧气平均渗透量为 $1.92 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ day}^{-1} \text{ m}^{-2}$;而处于液晶态的膜对氧气的阻隔性提高了 4.4 倍,氧气平均渗透量为 $4.38 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ day}^{-1} \text{ m}^{-2}$. 结合样品表面的显微分析结果,探讨了液晶凝聚相结构对气体小分子的阻隔机理.

关键词 偶氮苯, 侧链液晶聚合物, 阻隔, 掠入射 X 射线衍射

气体小分子在高分子材料中的渗透包括小分子的吸附、溶解、扩散和传输等过程,它与功能性包装材料的防潮、隔气等性能密切相关. 目前已被广泛应用的高阻隔聚合物材料大多采用乙烯-乙醇共聚酯(EVOH)、含氟的聚合物、聚偏二氯乙烯等树脂及其复合材料. EVOH 对氧气有很高的阻隔性,但对水气的阻隔性较差^[1~4];含氟聚合物对水的阻隔性很好而对氧气的阻隔性较差. 与上述聚合物不同,主链型热致液晶聚合物作为“超级阻隔材料”对氧气和水汽都有很好的阻隔性,其对氧气的阻隔性强于 EVOH,对水汽阻隔性超过大多的含氟聚合物^[5]. 根据 Bear 等的研究^[6],气体小分子在材料本体中的渗透率和材料的凝聚态结构相关,气体可以在液晶聚合物材料中的无定形区域发生渗透,而无法渗透介晶基元(mesogen)处于规整排列的液晶相的凝聚态区域,因此液晶聚合物的阻隔性很好. 然而主链液晶聚合物由于价格昂贵、成膜困难等原因,目前的主链液晶聚合物还主要用作工程材料,难以发挥其优异的阻隔性能. 偶氮苯型侧链液晶聚合物作为液晶聚合物中的一个活跃成员^[7~9],已在光信息存储材料^[10~12]、非线性光学材料^[13,14]、纳米材料^[15,16]等领域的研究中取得很大进展,光活性的偶氮介晶基元使聚合物不但表现出热致液晶相的特性,也突显出光致的液晶相转变^[17,18]的性质,然而对其阻隔特性的研究还鲜有报道. 本文合成

了偶氮苯侧链液晶聚合物聚甲基丙烯酸(3-[4-(4'-氰基偶氮苯)苯氧基]丙酯),并研究该聚合物薄膜分别处于热致液晶相和各向同性相时对气体小分子的阻隔特性.

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. 聚合物液晶特性表征采用 Ta-DSC-Q200 热分析仪,升温(降温)速度为 10 K/min,反复 3 次以消除热历史;液晶织态结构分析采用 Olympus BX-51 偏光显微镜;原位掠入射 X 射线衍射采用 X'Pert PRO X 射线衍射仪,工作条件为电压 40 kV,电流 40 mA,入射角为 0.1° ,扫描步长 0.03° ,每步 0.2 s,扫描范围为 $20^\circ \sim 90^\circ$;氧化物中的氧含量采用 GENESIS60S X 射线能谱仪分析.

1.2 聚合物合成

聚合物的合成采用与文献[19]类似的方法,合成单体 3-[4-(4'-氰基偶氮苯)苯氧基]丙基甲基丙烯酸酯. 聚合反应采用在无水四氢呋喃中以 2,2'-偶氮二异丁腈为引发剂,在氮气保护下于 60°C 反应 48 h,反应产物在甲醇中沉淀,过滤,用四氢呋喃-甲醇纯化,然后真空干燥,得到聚甲基丙烯酸(3-[4-(4'-氰基偶氮苯)苯氧基]丙酯)(poly(3-[4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy]propyl

* 2009-11-17 收稿,2010-01-13 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.1105.2010.09393

methacrylate) (PM3ABCN).

1.3 阻隔性测试

实验采用空气渗透通过涂覆在铁片表面的聚合物膜使铁片氧化,根据铁表面的氧化程度表征聚合物膜的阻隔性.氧化用的铁片试样为市场购买的铁条,其主要成分(质量分数)为 Fe, 97.69%; Mn, 1.49%; Si, 0.45%; Na, 0.15%; S, 0.07%; Cl, 0.06%; Cr, 0.06%; Al, 0.02%; P, 0.01%,密度为 $7.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. 试样尺寸为 $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,按如下的方法处理制备样品:用金相砂纸逐级粗抛光,最后用 1500#砂纸打磨至表面平滑;在抛光机上进行预抛光和精抛光;快速用蒸馏水、无水乙醇清洗表面,然后用氮气吹干. 聚合物膜的制备采用溶液铸膜法:在室温下,将浓度比为 1 wt% 的 PM3ABCN 的四氢呋喃溶液滴在洗净的铁片上,自然流平成膜后,在 40°C 的温度下真空干燥,得到厚度约 600 nm 的均匀透明的无定形态的聚合物膜. 液晶态的聚合物膜的样品制备采用将无定形态聚合物薄膜在氮气保护下升温至 110°C ,保持一段时间后缓慢退火得到多畴偶氮液晶聚合物的薄膜. 渗透性测试条件为将铁片样品置于恒温恒湿箱中,保持温度为 28°C ,湿度为 85%,压强为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$,箱中的氧气和水汽通过吸附、溶解、扩散、解吸附渗透通过聚合物膜后,使铁片发生氧化,采用原位掠入射 X 射线衍射 (GIXRD) 测定在同一衍射区域内涂膜的铁片表面的衍射强度随渗透时间的变化,并用显微镜对同一区域随渗透时间的变化照相然后进行氧化分析.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的热致液晶特性

实验合成的聚合物的结构如图 1 所示. 采用带热台的偏光显微镜 (POM) 观察与差示扫描量热法 (DSC) 结合,表明 PM3ABCN 是属于向列型的热致液晶聚合物. 在玻璃化转变温度以下,正交 POM 中观察到溶液铸膜法得到的 PM3ABCN 薄膜呈现出不透光的暗视场(图 2a),说明聚合物膜处于无定形的状态. 缓慢升温过程中,在 90°C 时 POM 观察到薄膜开始显现出向列相的液晶织态结构(图 2b),此对应于 DSC 曲线中该聚合物从无定形态到液晶态(向列相)的转变(图 3). 继续升温至 140°C ,在正交 POM 中观察到向列相织构逐渐消失,视场变暗,聚合物转变为各向同性的熔

体,对应 DSC 曲线的清亮点转变.

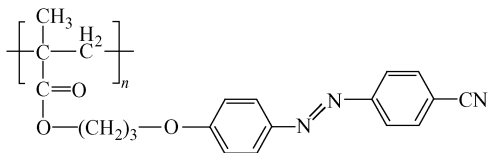


Fig. 1 Chemical structure of PM3ABCN

PM3ABCN 的液晶特性表征结果说明它属于热致型液晶聚合物,室温下采用溶液铸膜法得到的聚合物膜处于无定形态,该膜在 POM 中呈现无双折射的暗场. 考虑到聚合物的相态变化只与温度有关而受基片等外界因素的影响较小,因此采用在玻璃片上相似的条件,可在铁片上溶液铸膜得到无定形态的聚合物膜,并通过热处理使铁片上的聚合物膜的介晶基元处于液晶凝聚态.

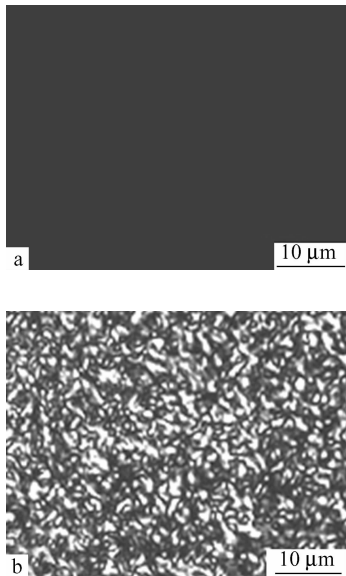


Fig. 2 Polarized optical micrographs of PM3ABCN (a) the fresh casting film; (b) quenched at 110°C

2.2 聚合物膜的阻隔特性

常规的聚合物的阻隔性测试采用压差法等方法,由于 PM3ABCN 膜的脆性较大,不适合用压差法表征其阻隔性,我们采用铁蚀法对涂膜样品进行分析. 实验的原理为空气渗透通过涂覆在铁片表面的聚合物膜,使铁片氧化,根据铁表面氧化程度来表征聚合物膜的阻隔特性. 实验首先用 GIXDR 对同一区域扫描,以获得 X 射线入射深度范围内样品中铁单质含量随时间的变化. 如图 4 所示,XRD 图谱中 $2\theta = 44.7^\circ$ 的位置出现单质铁的衍射峰. 曲线 a 是初始条件下铁的衍射曲线,随着渗透时间的增加,氧气和水汽不断渗透,铁片表

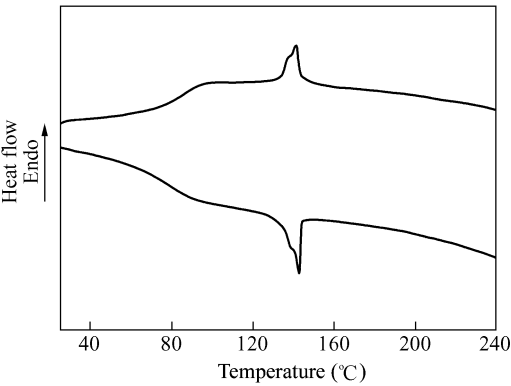


Fig. 3 DSC curves of PM3ABCN on the third heating and cooling process

面由外向内逐渐被氧化,铁单质的含量逐渐降低.在入射角固定的衍射条件下,XRD 图谱中表现为铁的衍射强度降低,即曲线 a 到曲线 d(第 12 天)中铁单质的衍射峰的峰面积逐渐减小.根据文献[20~23],XRD 图谱中氧化铁在 $2\theta = 35^\circ, 33^\circ, 30^\circ, 42^\circ$ 等处出现衍射峰,但实验中未观察到氧化铁的衍射峰.进一步研究表明在本实验条件下铁表面氧化得到的氧化物为无定形态的化合物,因此没有氧化物的衍射峰出现.

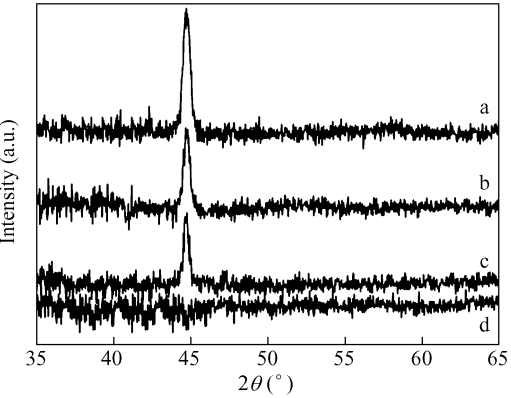


Fig. 4 XRD curves of Fe matrix oxidation (a) 0 day, (b) 4 days, (c) 8 days, (d) 12 days

氧气的渗透量可由公式(1)计算得到:

$$P = \frac{V}{A \cdot t} \tag{1}$$

P 为氧气的平均渗透率; V 为渗透通过膜的氧气的体积; A 为渗透面积; t 为渗透的时间. 由 GIXRD 可以测出氧化层的厚度,氧化层的体积可以计算得到,进而根据密度算出其质量. 再由 EDS 测定的氧化层中铁/氧的质量比,即可算出氧气的质量,从而得出气体的渗透体积 V . 采用 X 射线能谱仪测定铁片氧化前后的铁元素和氧元素的含量,

其结果如表 1 所示,在新打磨的铁片中没有检测到氧元素的存在,铁元素的质量分数为 96.82%;氧化后的铁片中的氧元素与铁元素的质量分数分别为 36.75% 和 58.23%,氧气的平均渗透率由等式(1)计算得到,当 PM3ABCN 膜处于各向同性态时,通过聚合物膜的氧气平均渗透率为 $1.92 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ day}^{-1} \text{ m}^{-2}$;而处于液晶态的膜时,氧气平均渗透率为 $4.38 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ day}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (见表 2). 上述计算结果表明,在相同渗透条件下,无定形态 PM3ABCN 膜的氧气平均渗透量是液晶态聚合物膜(向列相)的 4.4 倍,热处理使液晶相 PM3ABCN 膜的氧气渗透量低于无定形相的膜.

Table 1 The element composition of matrix surface before and after oxidation

Element	Mass percentage before oxidation(wt%)	Mass percentage after oxidation(wt%)
C	0.41	3.11
O	0	36.75
Si	0.52	0.45
Mn	2.25	1.48
Fe	96.82	58.23

Table 2 Oxygen permeation rate of PM3ABCN

Samples	Amorphous PM3ABCN film	Liquid crystal PM3ABCN film
Oxygen permeation rate ($\text{cm}^3 \text{ day}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	1.92×10^{-3}	4.38×10^{-4}

根据文献研究认为对液晶聚合物的阻隔性起决定作用的是其对气体小分子的低溶解性而非低扩散性,有两种模型解释小分子在液晶聚合物中的渗透行为,一种认为小分子在液晶相的渗透能力介于无法渗透的晶体和自由渗入的无定形态之间;另一种则认为液晶同晶体一样无渗透作用,小分子只能在相区边缘和缺陷区域渗透^[24~26]. 同时,凝聚态结构的形成也影响了小分子在内部的扩散通道导致其阻隔性的变化. 当聚合物薄膜处于无定形的状态时,聚合物的自由体积较大,氧气等小分子在膜内部的扩散变得相对容易^[27],因而气体小分子渗透速度较快. 当 PM3ABCN 膜形成向列相时,聚合物处于多相畴状态,相畴内介晶基元处于有序的排列状态,在这些有序区域,小分子无法渗透;氧气等小分子气体的扩散主要发生在聚合物的主链构成的无定形区域和相畴之间的无定形区域,因而使得气体扩散的途径变得曲折,有效地阻止了气体在内部的扩散. 液晶相的形成、分

子链的规则排列和自由体积的大小是影响液晶聚合物阻隔性的重要因素^[28].

为了更直观地对氧化程度进行表征,实验还采用显微镜观察覆膜样品的方法对 PM3ABCN 薄膜的阻隔性进行定性分析. 相同实验条件下,没有覆膜的铁片在放置 8 天后出现大面积锈蚀(图 5a2),锈蚀程度明显超过覆膜样品(图 5b2,5c2). 其中覆无定形态 PM3ABCN 膜(图 5b2)和覆液晶态 PM3ABCN 膜(图 5c2)的铁片则只在部分区域

出现少量的锈蚀点. 根据氧化面积的不同比较样品的氧化程度,通过计算得到图 5 中(a2)、(b2)、(c2)中氧化部分的面积占图形总面积的百分比分别为 78%、5.5%、1.2%. 由此得出气体在无定形态的聚合物中传输比在液晶相的快 4.5 倍,与前面由 XRD 计算得到的约 4.4 倍相符. 说明液晶态的 PM3ABCN 薄膜对气体的阻隔性明显大于其无定形态的液晶聚合物膜.

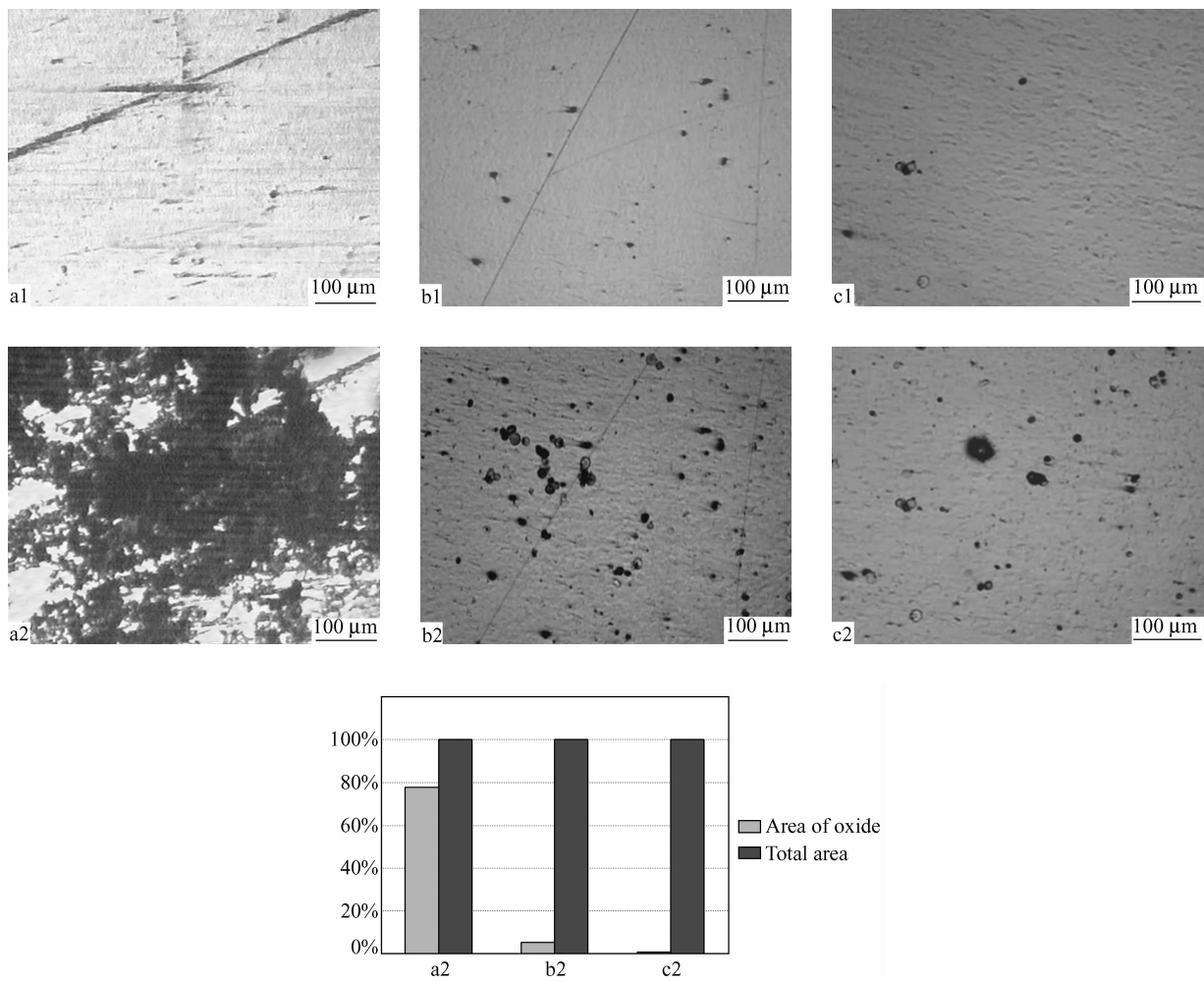


Fig. 5 Microscope photographs of samples surface in 0 day and 8 days (a) non-casting Fe; (b) Fe sample covered with amorphous PM3ABCN film; (c) Fe sample covered with liquid crystalline PM3ABCN film

2.3 液晶聚合物膜的阻隔机理

对于液晶聚合物膜的阻隔机理的研究, Hsiue 等^[29]认为液晶态聚合物不仅在介晶基元的凝聚态区域而且在主链的无定形区域都能有效地降低气体的溶解度,被吸附的气体可能连续地分散在聚合物中,形成了从主链到介晶基元区域的减少吸附的趋势. 由于液晶相导致了不可渗透的凝聚态区域的形成,小分子只能避开此区域而在无定

形区域扩散,致使扩散通道变得曲折,渗透速率受到影响. 对 PM3ABCN 膜的表面形貌研究发现,未进行热处理(无定形态)的膜表面较平整(图 6a);经过热处理后的液晶膜表面呈凹槽状(图 6b),这与在透射偏光显微镜下观察到的无定形态和液晶相的织态结构(图 3)一致,说明热处理使聚合物中液晶凝聚态形成. 对热致液晶相的阻隔机理可以解释为由于在加热过程中 PM3ABCN

膜的液晶相的形成过程即为偶氮介晶基元的自组装过程,热处理使得聚合物膜在化学结构等本质未发生改变的条件下进行分子链重排,介晶基元通过非共价键相互作用发生自组装,形成了向列相的液晶凝聚态,并且在退火时保持了这种凝聚态结构. 正是由于液晶凝聚相的出现,使小分子在聚合物膜中的溶解、渗透能力降低,并使小分子的扩散路径大大延长,从而出现其渗透性降低的现象. 当膜处于无定形态时,介晶基元在内部随机排列,PM3ABCN 膜则处于整体无序的状态,表面形貌平整光滑,气体易被吸附且易扩散,此时气体透过率较高(图 7a);当膜处于液晶态时,自组装使得介晶基元规则排列而形成各个不规整的凝聚态区域,而凝聚态结构被认为是不可渗透的,对气体具有很好的阻隔性,多个阻隔性很好的凝聚态区域在内部的堆积使得膜表面凹凸不平,气体小分子难以渗透,因此向列相 PM3ABCN 膜的气体透过率低(图 7b).

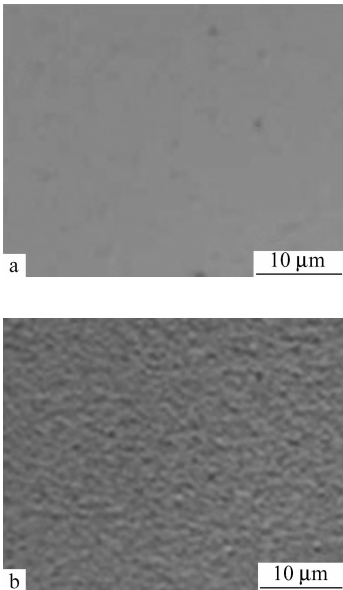


Fig. 6 Surface morphology of (a) amorphous PM3ABCN film; (b) liquid crystal PM3ABCN film

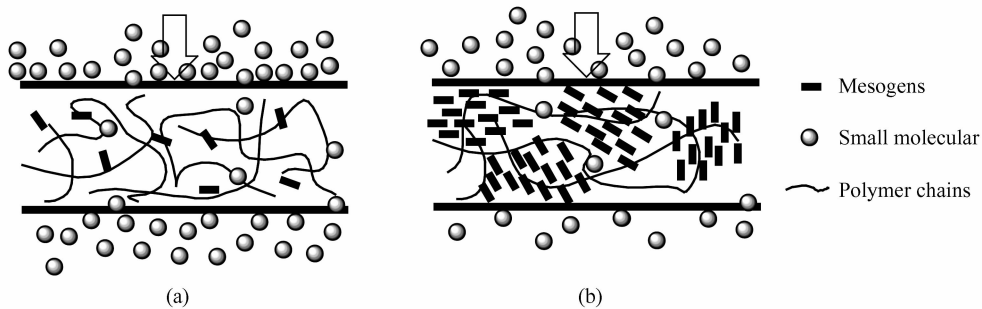


Fig. 7 Sketches of gas permeation through (a) amorphous film; (b) liquid crystalline film

3 结论

采用原位掠入射 X 射线衍射 (GIXRD) 和显微观察的方法对偶氮苯侧链液晶聚合物聚甲基丙烯酸 (3-[4-(4'-氰基偶氮苯)苯氧基]丙酯) (PM3ABCN) 薄膜的阻隔性进行表征,实验结果表明 PM3ABCN 薄膜在液晶相(向列相)具有较好的阻隔性. 与主链型的超级阻隔液晶聚合物相比,侧链液晶聚合物具有容易合成和成膜等优点,因此

偶氮苯侧链液晶聚合物在工业阻隔材料方面有良好的应用前景. 在本实验过程中,氧气和水汽均会产生渗透通过聚合物膜,从而与铁基片发生作用,所以用铁锈蚀法计算的渗透量无法确定水汽对基片铁的氧化的影响,其计算值比实际氧气渗透率要大,但在材料的使用过程中,通常都有氧气、水汽共同作用,因此,铁锈蚀法更能接近表征材料在使用过程的受环境腐蚀程度.

REFERENCES

1 Deng P Y, Liu M H, Zhang W X, Sun J Z. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 2007, 258(2): 357 ~ 361
2 Lagaron J M, Powell A K, Bonner G. Polym Test, 2001, 20(5): 569 ~ 577
3 Mokwena K K, Tang J, Dunne C P, Yang T C S, Chow E. J Food Eng, 2009, 92(3): 291 ~ 296
4 Kucukpinar E, Doruker P. Polymer, 2004, 45(10): 3555 ~ 3564
5 Wang Wengui (王文贵), Yang Yong (杨勇), Chen Bingni (陈秉倪). Silicone and Fluoride Information (有机硅氟资讯), 2008, (2): 20 ~

- 6 Hu Y S, Hiltner D A, Baer E. *Polymer*, 2006, 47(7): 2423 ~ 2433
- 7 He Yaning(和亚宁), Guo Miaocai(郭妙才), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2007, (6): 589 ~ 592
- 8 Wang Dongrui(王东瑞), Zhu Yu(朱煜), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2007, (3): 288 ~ 292
- 9 Deng Wei(邓伟), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2008, (11): 1118 ~ 1122
- 10 Niu Yongping(牛永平), Zhang Lingzhi(张灵志), Su Yuzhi(苏育志). *Journal of Functional Polymers*(功能高分子学报), 2005, 18: 1 ~ 6
- 11 Fu Zhengsheng(傅正生), Wang Changqing(王长青), Xue Huali(薛华丽). *Polymer Bulletin*(高分子通报), 2004, (4): 10 ~ 12
- 12 Ono H, Kowatari N, Kawatsuki N. *Optical Mater*, 2001, 17(3): 387 ~ 394
- 13 Wu Lifeng(吴立锋), Peng Huagen(彭华根), Wang Xiaogong(王晓工). *Polymer Materials Science and Engineering*(高分子材料科学与工程), 2000, 16: 147 ~ 150
- 14 Zhang Zhigang(张志刚), Wu Hongcai(吴洪才), Gao Chao(高潮). *New Chemical Materials*(化工新型材料), 2003, 31(12): 6 ~ 9
- 15 Yu Y L, Nakano M, Shishido A, Shiono T, Ikeda T. *Chem Mater*, 2004, 16(9): 1637 ~ 1643
- 16 Kim M J, Yoo S J, Kim D Y. *Adv Funct Mater*, 2006, 16(16): 2089 ~ 2094
- 17 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
- 18 Liu Jian(刘剑), Zhang Qijin(张其锦), Gao Jiangang(高建刚), Wang Pei(王沛), Ming Hai(明海). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2003, (2): 256 ~ 260
- 19 Altomare A, Andruzzi L, Ciardelli F, Gallot B, Solaro R. *Polym Int*, 1998, 47(4): 419 ~ 427
- 20 Liang Huoxiu(梁霍秀), Bian Yuzhen(边玉珍), Ye Shihai(叶世海), Wang Yonglong(王永龙), Gao Xueping(高学平), Song Deying(宋德瑛). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis*(南开大学学报), 2006, 39(3): 43 ~ 46
- 21 Shi Peiyang(史培阳), Liu Chengjun(刘承军), Wang Yuanyuan(王媛媛), Jiang Maofa(姜茂发). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), 2009, 36(9): 1300 ~ 1303
- 22 Zhang Dongchen(张东晨), Zhang Mingxu(张明旭), Chen Qingru(陈清如). *Journal of China University of Mining and Technology*(中国矿业大学学报), 2005, 34(6): 761 ~ 765
- 23 Guo Ying(郭英), Li Yan(李酺), Liu Xiulin(刘秀琳), Cai Hua(才华). *Inorganic Chemicals Industry*(无机盐工业), 2007, 39(3): 21 ~ 24
- 24 Chen G H. *Springer J Mol Cryst Liq Cryst*, 2000, 339: 31 ~ 34
- 25 Weinkauff D H, Paul D R J. *Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1991, 29(3): 329 ~ 340
- 26 Weinkauff D H, Paul D R J. *Polym Sci, Part B: Polym. Phys*, 1992, 30(8): 837 ~ 849
- 27 Zhou C R, Lin S G. *Eur Polym*, 1998, 34(11): 1663 ~ 1668
- 28 Hu Y S, Schiraldi D A, Hiltner A, Baer E. *Macromolecules*, 2003, 36(10): 3606 ~ 3615
- 29 Chen D S, Hsiue G H. *Polymer*, 1994, 35(13): 2808 ~ 2814

BARRIER PROPERTY OF AZOBENZENE-CONTAINING
SIDE-CHAIN LIQUID CRYSTALLINE POLYMER

LIU Jian, WU Xiaohua, WANG Mingle

(College of Materials Science and Engineering , Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010)

Abstract In order to study the properties of azobenzene-containing side-chain liquid crystalline polymer for preventing the permeation of small molecule , poly (3-[4-(4'-cyanophenylazo) phenoxy] propyl methacrylate) (PM3ABCN) was synthesized in this study. The barrier properties of PM3ABCN was individually determined using in-situ glancing incidence X-ray diffraction (GIXRD) scanning technology under the amorphous state and the liquid crystalline (nematic) state. GIXRD was used to collect the metal surface oxidation , which is a quantitative result of oxygen permeated through the polymer films covering the metal surface. The content of oxygen element in oxidized iron matrix samples was analyzed by means of X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) , and the amount of oxygen permeated through the synthesized polymer films was calculated based on the results gained from the XRD patterns and EDS analysis. The results indicated that the average permeation rate of oxygen through the PM3ABCN films was $1.92 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ day}^{-1} \text{ m}^{-2}$ and $4.38 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ day}^{-1} \text{ m}^{-2}$ under the isotropic phase and liquid crystalline phase respectively , and the permeation property of liquid crystalline PM3ABCN was 4.4 times slower than that of the amorphous state. In combination with the results of microscopic analysis on the specimen surface , the barrier mechanism of condensed state structure in liquid crystalline PM3ABCN was also investigated.

Keywords Azobenzene, Side-chain liquid crystalline polymer, Barrier, Glancing incidence X-ray diffraction