

多官能 Iniferter 制备聚合物分散液晶膜及其含量 对电光性能的影响*

秦爱林 汪映寒**

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 采用可逆加成-断裂链转移(RAFT)、引发转移终止(Iniferter)活性自由基聚合分步骤制备多官能 Iniferter 的大分子(RAFT-MI),并通过紫外光聚合诱导相分离法制备接枝共聚物为基体的聚合物分散液晶(PDLC)膜,研究了不同含量的 RAFT-MI 对 PDLC 膜的微观形貌、开态透光率、阈值电压(V_{th})、饱和电压(V_{sat})、对比度和记忆效应的影响.结果表明,当 PDLC 中的 RAFT-MI 含量从 10% 增加到 30% 时,开态透光率先增加,随后又逐渐降低,而 V_{th} 、 V_{sat} 逐渐降低,对比度先增加,然后又降低,记忆效应减弱.

关键词 聚合物分散液晶, 引发转移终止, 可逆加成-断裂链转移, 聚合诱导相分离, 电光性能

聚合物分散液晶(PDLC)是液晶微滴分散在聚合物基体中所形成的一种新型电光复合材料.由于 PDLC 具有独特的电光性能、无需偏振片、制备工艺简单,在显示设备、滤波器、可调透镜、光开关、智能窗等方面都有广阔的应用前景.由聚合诱导相分离(PIPS)法制备的 PDLC 膜的液晶微滴形态规整性好、粒径分布均匀,操作简单且有较好的重现性,因此,PIPS 法已成为应用最为广泛的制备方法^[1].PDLC 电光性能存在的主要问题是驱动电压偏高、记忆效应较强.影响 PDLC 电光性能的因素包括液晶性质、聚合物基体的性质、液晶与聚合物基体的相互作用等^[2].制备聚合物基体时,综观所有的聚合方法,活性自由基聚合近年来受科学工作者们的广泛关注,可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合^[3]、引发转移终止剂(Iniferter)^[4]聚合是活性聚合中的两种聚合方法,其可聚合单体范围较广、高分子设计能力强^[5]可以合成各种组成和结构的聚合物,如均聚物、嵌段共聚物、梯度共聚物、接枝共聚物、星形聚合物、超支化聚合物等^[6].本研究采用 RAFT 聚合和 Iniferter 聚合相结合的方法首先制备多官能的大分子 Iniferter(RAFT-MI),并将其与丙烯酸甲酯(MA)单体及液晶混合,利用 PIPS 法制备出以接枝共聚物为基体的 PDLC,研究 RAFT-MI 的含量对 PDLC 电光性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酸甲酯(MA)、2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、四氯化碳、苯乙烯(St)、氯化锌、三氯化磷、浓盐酸、*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸钠、甲醇、四氢呋喃、1,4-丁二醇(成都科龙化工试剂厂,纯度 $\geq 99.5\%$),三硫酯链转移剂(RAFT 试剂其结构式见图1)按文献[7]方法制备,各结构如图1所示.液晶 E7($T_{NI} = 58^\circ\text{C}$, $n_o = 1.527$, $n_e = 1.717$, $\Delta\epsilon = 11.4$,石家庄科润显示材料有限公司).

1.2 活性预聚物制备

聚苯乙烯大分子 RAFT 试剂(RAFT-PS)的制备方法是在熔封管中加入 St(0.1 mol)、RAFT 试剂(1.2 mmol)、AIBN(0.1 mmol),在氮气保护下进行冷冻—抽气—融化,循环4次以上以便除去氧气,然后在充氮气条件下封管,放入预先升温至 110°C 的油浴中,聚合反应 24 h.反应完成以后,用冰水冷却,停止反应,加入少量四氢呋喃溶解产物,然后将其缓慢滴加到甲醇中进行沉淀、抽滤, 35°C 真空干燥后获得白色粉末,即为大分子 RAFT-PS,产率为 92.6%,凝胶渗透色谱 GPC 测定分子量为 6100, PDI 为 1.2, 结构如图1所示.

参照文献[8]方法用 1,4-丁二醇、三氯化磷

* 2009-08-05 收稿,2009-11-27 修稿;国家自然科学基金(基金号 50773045)和留学回国人员启动基金(基金号 20071108-18-12)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: prof_wangpaper@126.com

和浓盐酸制备氯甲基化试剂(DCMB).然后在装有搅拌子的单口烧瓶中按比例依次加入 RAFT-PS (2.0 g)、氯化锌(1.0 g)和四氯化碳(50 mL),待 RAFT-PS 完全溶解,用滴液漏斗将 BCMB (10 mL)滴加到该体系中,室温下反应 17 h. 停止反应,然后将其缓慢滴加到甲醇中进行沉淀、抽滤,35℃真空干燥后获得白色粉末,即为大分子苯乙

烯和对氯甲基苯乙烯的共聚物 RAFT-PS-co-PCMS,产率为 65.9%,结构如图 1 所示.¹H-NMR 核磁(300 MHz, CDCl₃, δ)表征结果:6.716 ~ 7.256(苯环),4.522 ~ 4.579(—CH₂Cl),2.034 ~ 2.169(—CH—CH₂—),1.249 ~ 1.417(—CH—CH₂—),0.860 ~ 0.942(—CH₃). —CH₂Cl 的转化率约占 26.4%(按单体的摩尔数来计算).

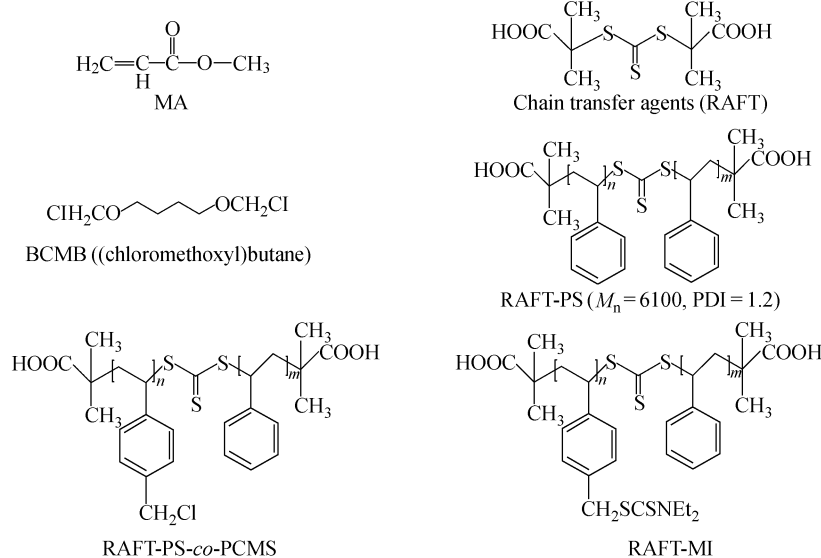


Fig. 1 Chemical structures of MA, RAFT agent, RAFT-PS, RAFT-PS-co-PCMS and RAFT-MI

根据文献[9,10]方法,在单口烧瓶中按照配比加入大分子 RAFT-PS-co-PCMS (2.0 g)、*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸钠(1.5 g)、四氢呋喃(10 mL)、无水乙醇(20 mL),室温下反应 6 h. 将烧瓶里的物质进行过滤,以除去生成的无机盐 NaCl. 然后将滤液缓慢滴加到甲醇中进行沉淀、抽滤,加入少量四氢呋喃再溶解聚合物,再次用甲醇沉淀、抽滤. 35℃真空干燥后获得白色粉末,即为多官能 Iniferter 大分子(RAFT-MI),产率为 68.0%,结构如图 1 所示.¹H-NMR 核磁(300 MHz, CDCl₃, δ)表征结果:6.726 ~ 7.256(苯环),3.751 ~ 4.453(—CH₂—S—),2.885 ~ 2.957(—N—CH₂—CH₃),2.070 ~ 2.172(—CH—CH₂—),1.288 ~ 1.454(—CH—CH₂—),0.888 ~ 0.949(—CH₃). —SCSNEt₂ 的转化率约占 11.2%(按单体的摩尔数计算).

1.3 样品的制备

用 RAFT-MI、可聚合单体 MA 按不同比例配制成溶液,将其与液晶 E7 混合,形成均相溶液后,用毛细管吸取样品灌入 ITO 导电玻璃制备的液晶盒,盒厚为 20 μm. 然后将该液晶盒置于紫外

光下固化 4 h,即可制得不同 RAFT-MI 含量的 PDLC. 具体配方如表 1 所示.

Table 1 The composition of polymer dispersed liquid crystal prepared with various of RAFT-MI contents

Sample	Liquid crystal E7 (weight ratio)	RAFT-MI: MA (weight ratio)
1	50%	10:90
2	50%	15:85
3	50%	20:80
4	50%	25:75
5	50%	30:70

1.4 样品的性能测试

用偏光显微镜(POM)观察 PDLC 膜的微观形貌;利用改装过的 TU-1810 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司生产)测试电光性能(测定波长设为 550 nm,以空气作参比)^[11]. 各项电光性能参数的定义^[12]分别是阈值电压(V_{th})为透光率达到 T_{10} 时所施加的电压,饱和电压(V_{sat})为透光率达到 T_{90} 时所施加的电压,其中 $T_{10} = T_{min} + (T_{max} - T_{min}) \times 10\%$, $T_{90} = T_{min} + (T_{max} - T_{min}) \times 90\%$, T_{max} 为最大透光率, T_{min} 为最小透光率;对比度 CR 是 T_{max} 与 T_{min} 的比值;记忆效应

是指电光曲线特性中存在的迟滞效应,即 PDLC 的光透过率不仅取决于当前所施加的电压,而且还与先前所施加的电压有关,在实现图像动态显示变换时,其先前显示的图像影响正在显示的图像的质量^[13],用 $M = T'_{\text{off}} - T_{\text{off}}$ 值表示记忆效应 (T'_{off} 为移去电压之后的关态透光率). 聚合物的分子量用凝胶渗透色谱 (GPC) 法测定.

2 结果与讨论

2.1 不同 RAFT-MI 含量对 PDLC 的微观形貌的影响

图 2 是由 RAFT-MI 质量分数分别为 10%、15%、20%、25% 和 30% 时所制备的 PDLC 薄膜的偏光显微镜 (POM) 照片. 从图 2 可以看出,当 RAFT-MI 含量由 10% 增加到 25% 时,PDLC 薄膜

的液晶微滴分布越来越均匀,且液滴的粒径越来越小,原因是 PDLC 中液晶微滴受聚合速率影响^[12] ($R_p = k[M][I]^{1/2}$, k 是动力学常数, $[M]$ 、 $[I]$ 分别是单体 MA 和 RAFT-MI 在体系中的浓度). 在 PDLC 体系中具有光活性引发功能的 RAFT-MI 的含量越高,形成基体的聚合速率就越高,因而形成较小较分散的液晶微滴. 当 RAFT-MI 含量由 25% 增加至 30% 时,液晶微滴呈现出稍微增大的趋势. 这是由于在相同的实验条件下,当具有光活性引发功能的 RAFT-MI 的含量增加时,使得 PDLC 最后形成的聚合物基体的分子量降低,而较低的分子量又会不利于液晶凝结为液滴的形态,所以 RAFT-MI 含量由 25% 增加至 30% 时,液晶微滴增大.

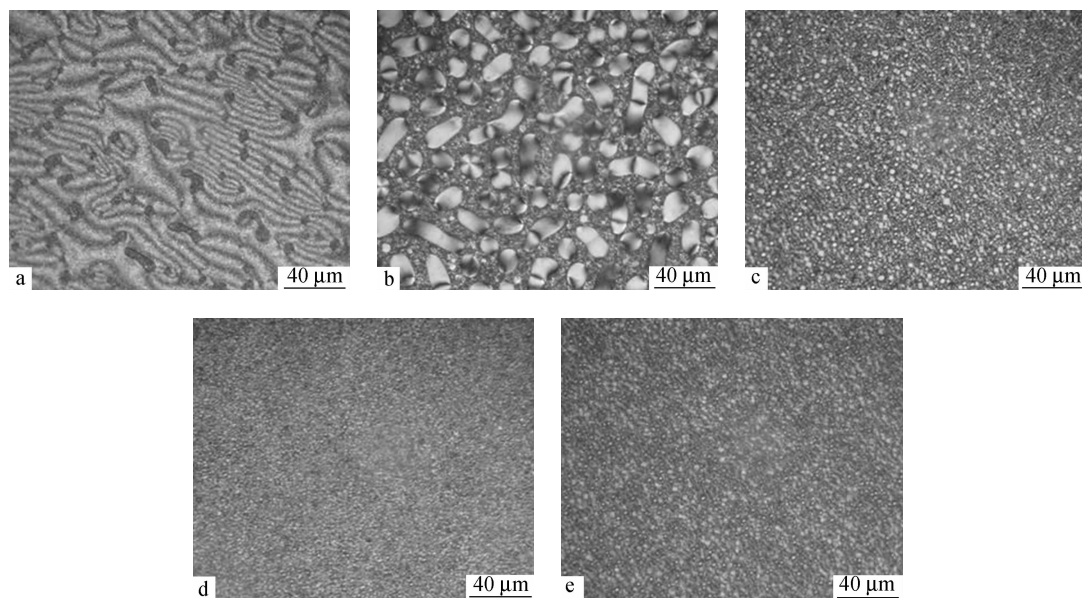


Fig. 2 Polarized optical micrographs of polymer/liquid crystal (50/50 by weight) films of different concentration of RAFT-MI
a) 10%; b) 15%; c) 20%; d) 25%; e) 30%

2.2 不同 RAFT-MI 含量对 PDLC 开态透光率的影响

图 3 是由 RAFT-MI 质量分数分别为 10%、15%、20%、25% 和 30% 时所制备的 PDLC 的电光性能曲线. 从图 3 中可以很容易看出,当 RAFT-MI 含量从 10% 增加至 15% 时,开态透光率略呈增加趋势. 这是因为由图 2 的 POM 照片可以看出在 RAFT-MI 浓度为 10% 时,液晶未以微滴的形式存在,而是相对连续态,而 RAFT-MI 浓度为 15% 时,液晶微滴逐渐形成. PDLC 的开态透光率与液晶微滴和聚合物基体之间的折射率的匹配程度有

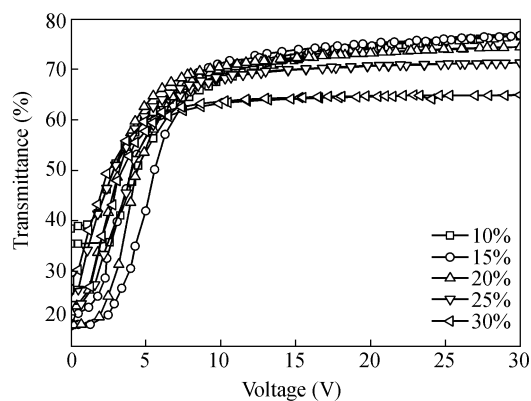


Fig. 3 Electro-optical curves of PDLC prepared with various RAFT-MI contents

关^[14],而施加电压使 PDLC 处于开态时,液晶微滴的折射率趋于与聚合物基体的折射率相匹配,因而此时的 PDLC 具有更高的开态透光率. 当 RAFT-MI 含量从 15% 增加至 30% 时,开态透光率呈逐渐递减的趋势,而且变化比较明显,原因是随着 RAFT-MI 含量的增加,形成的聚合物基体的折射率也在不断变化,这些变化了的聚合物基体的折射率与液晶微滴的折射率并不能在开态时实现很好的匹配.

2.3 不同 RAFT-MI 含量对 PDLC 的 V_{th} 和 V_{sat} 的影响

图 4 和图 5 分别是由 RAFT-MI 质量分数分别为 10%、15%、20%、25% 和 30% 时所制备的 PDLC 的阈值电压 V_{th} 变化曲线和饱和电压 V_{sat} 的变化曲线. 从图 4 中的曲线可以看出,随着 RAFT-MI 含量的增加,PDLC 的 V_{th} 逐渐降低,可以从最初的 3.1 V 降低至 1.5 V,降低幅度明显. 从图 5 中的曲线可以观察到,随着 RAFT-MI 含量的增加,PDLC 的 V_{sat} 逐渐降低,可以从最初的 16 V 降低至 6.8 V,降低的幅度较大. 因为 PDLC 的驱动电压 (V_{th} 、 V_{sat}) 与聚合物基体的玻璃化转变温度 T_g 的大小有关,Senyurt 小组报道降低玻璃化温度,可以显著降低驱动电压 (V_{th} 、 V_{sat})^[15]. 而在分子量比较低的情况下,降低聚合物基体的分子量即可以降低基体的 T_g ^[16]. 在本实验中,由于 RAFT-MI 是通过可控聚合制备的分子量本身就比较低,而且随着 RAFT-MI 在 PDLC 体系中的含量的增加,使得最终形成的聚合物基体的分子量逐渐降低,而在分子量较低的情况下,降低聚合物基体的分子量即可实现降低其 T_g ,进而导致 PDLC 的驱动电压 (V_{th} 和 V_{sat}) 逐渐降低.

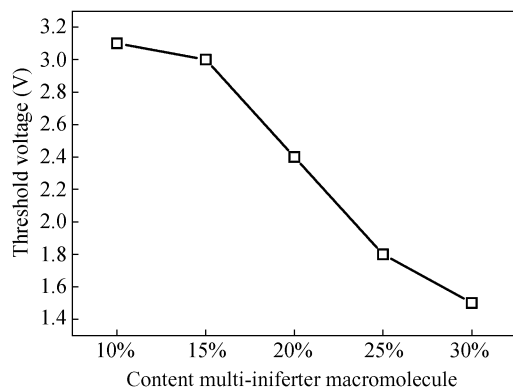


Fig. 4 V_{th} of PDLC with various RAFT-MI contents

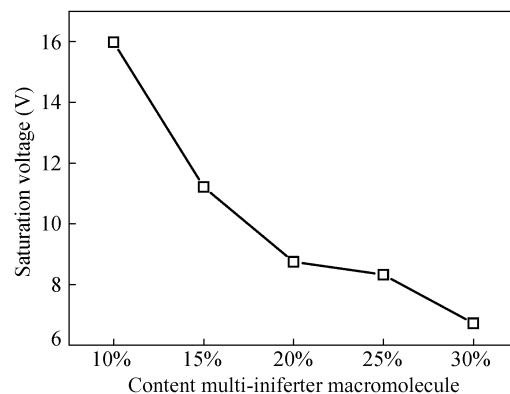


Fig. 5 V_{sat} of PDLC with various RAFT-MI contents

2.4 不同 RAFT-MI 含量对 PDLC 对比度的影响

图 6 是由 RAFT-MI 质量分数分别为 10%、15%、20%、25% 和 30% 时所制备的 PDLC 的对比度变化曲线图. 从曲线图中可以看出,当 RAFT-MI 含量从 10% 增加到 15% 时,PDLC 的对比度明显增加,而当 RAFT-MI 含量从 15% 增加到 30% 时,PDLC 的对比度逐渐减小. 这是因为由图 2 的 POM 照片可以看出在 RAFT-MI 浓度为 10% 时,液晶未以微滴的形式存在,而是相对连续态,而 RAFT-MI 浓度为 15% 时,液晶微滴逐渐形成. PDLC 的对比度与液晶微滴的大小和形状有关^[17],且一定范围内,液晶微滴越大,对比度越高. 因而 RAFT-MI 含量从 10% 的浓度增加到 15% 的浓度时,液晶微滴刚刚形成,且此时的液晶微滴粒径明显大于 20%、25%、30% 的微滴,因而表现为较高的对比度. 另外,对比度也受液晶微滴的折射率和聚合物基体的折射率的匹配程度的影响^[14]. 由于 RAFT-MI 的浓度为 15% 时,施加电压使 PDLC 处于开态,液晶微滴的折射率趋于与聚

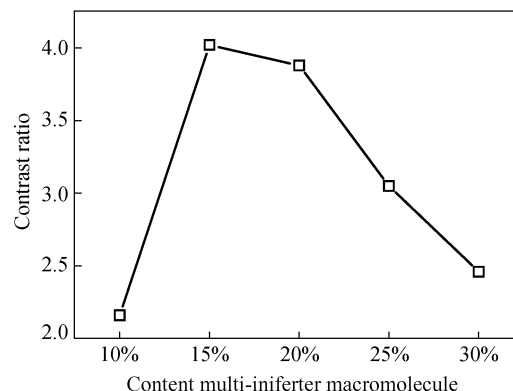


Fig. 6 Contrast Ratio of PDLC with various RAFT-MI contents

合物基体的折射率相匹配,因而此时的 PDLC 具有更高的对比度. 而当 RAFT-MI 含量从 15% 增加至 30% 时,随着 RAFT-MI 含量的增加,形成的聚合物基体的折射率也在不断变化,这些变化了的聚合物基体的折射率与液晶微滴的折射率并不能在开态时实现很好的匹配,因而使得 PDLC 的对比度逐渐降低.

2.5 不同 RAFT-MI 含量对 PDLC 记忆效应的影响

图 7 是由 RAFT-MI 质量分数分别为 10%、15%、20%、25% 和 30% 时所制备的 PDLC 的记忆效应变化曲线图. 从曲线图中可以看出 RAFT-MI 质量分数为 15%、20%、25% 和 30% 的 PDLC 样的记忆效应都比 10% 的 PDLC 样的记忆效应弱,且 RAFT-MI 质量分数为 30% 的样呈现出最弱的记忆效应. PDLC 的记忆效应与聚合物基体和液晶微滴之间的锚定能有关,锚定能越强,PDLC 的记忆效应越弱^[12]. PDLC 体系中 RAFT-MI 含量的增加使得聚合物基体中的支链数增加,增加支链数可以增强液晶微滴与基体的锚定作用,进而使得 PDLC 最终呈现较弱的记忆效应. 而在 RAFT-MI 浓度从 10% 增加到 15% 时,锚定能变化梯度很大,这主要是由于液晶微滴在浓度为 10% 的体系中尚未形成,锚定能很弱,而 RAFT-MI 浓度为 15% 时,PDLC 的液晶微滴基本形成,但是分布很不均匀,液晶微滴很大,锚定能也较大,所以呈现出弱的记忆效应. 而从浓度 20% 到 30%,液晶微滴分布均匀,粒径逐渐减小,因而锚定能较 15% 略小,但都比浓度为 10% 的强,所以从 20% 到

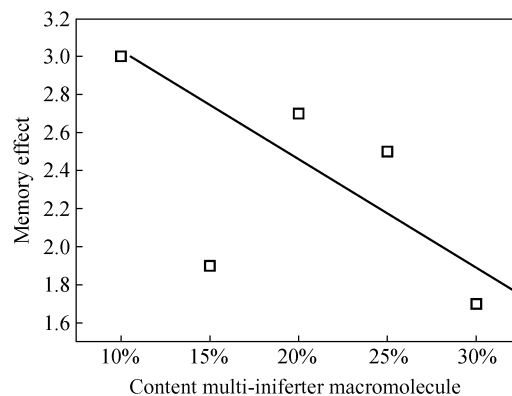


Fig. 7 Memory effect of PDLC with various RAFT-MI contents

30% 其都表现为逐渐减弱的记忆效应.

3 结论

利用 RAFT、Iniferter 活性自由基聚合法合成多官能度的活性大分子 RAFT-MI, 通过调节 RAFT-MI 的含量以制备以接枝共聚物为基体的 PDLC, 可以有效控制 PDLC 膜的微观形貌、改善 PDLC 的电光性能 (开态透光率、阈值电压、饱和电压、对比度和记忆效应). 当 PDLC 中的 RAFT-MI 含量从 10% 增到 30% 时, PDLC 膜中的液晶微滴先逐渐增大, 然后又减小, 且施加电压后, PDLC 膜的开态透光率先是增加, 随后又逐渐减低; 阈值电压 (V_{th})、饱和电压 (V_{sat}) 降低, 对比度先增加, 然后又降低; 记忆效应减弱. 该方法在实现了降低 PDLC 的驱动电压 (V_{th} 和 V_{sat}) 的同时也实现了记忆效应的改善, 有望应用于制备新型的 PDLC 基体材料.

REFERENCES

- 1 Dou Yanli (窦艳丽), Zhang Wanxi (张万喜), Qin Chuangye (秦创业), Xu Jingwei (徐经纬). Progress in Chemistry (化学进展), 2006, 19: 1400 ~ 1405
- 2 Mucha M. Prog Polym Sci, 2003, 28: 837 ~ 873
- 3 Perrier S, Takolpuckdee P. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43: 5347 ~ 5393
- 4 Otsu T. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38: 2121 ~ 2136
- 5 Wang R, McCormick C L, Lowe A B. Macromolecules, 2005, 38: 9518 ~ 9525
- 6 Tang Yanchun (唐燕春), Ai Changjun (艾长军), Ma Jinghong (马敬红), Liang Borun (梁伯润). Synthetic Technology & Application (合成技术及应用), 2007, 22: 38 ~ 40
- 7 Lai J T, Filla D, Shea R. Macromolecules, 2002, 35: 6754 ~ 6756
- 8 Shen Yanling (申艳玲), Yang Yunfeng (杨云峰), Gao Baojiao (高保娇), Zhu Yong (朱勇). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, (6): 559 ~ 565
- 9 Vora A, Nasrullah M J, Webster D C. Macromolecules, 2007, 40: 8586 ~ 8592
- 10 Nakayama Y, Matsuda T. Macromolecules, 1996, 29: 8622 ~ 8630
- 11 Yan Bin (阎斌), Wang Shoulian (王守廉), He Jie (何杰), Wang Xiaonan (王晓安), Yu Meina (于美娜), Wang Yinghan (汪映寒),

- Shuang Xidong(双习东), Feng Peichuan(丰佩川). Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays(液晶与显示), 2007, 22: 129 ~ 133
- 12 Yan B, He J, Bao R, Bai X, Wang S, Zeng Y, Wang Y. Eur Polym J, 2008, 44: 952 ~ 958
- 13 Ren Hongwen(任洪文), Ling Zhihua(凌志华), Huang Ximin(黄锡珉). Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays(液晶与显示), 2000, 15: 40 ~ 45
- 14 He J, Yan B, Wang S, Yu Y, Wang X, Wang Y. J Polym Sci Polym Chem, 2007, 45: 4144 ~ 4149
- 15 Senyurt A F, Warren G, Whitehead J B, Hoyle C E. Polymer, 2006, 47: 2741 ~ 2749
- 16 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). Polymer Physics(高分子物理), Revised edition(修订版). Shanghai (上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 2000. 255 ~ 256
- 17 Petti L, Mormile P, Blau W J. Opt Las Eng, 2003, 39: 369 ~ 377

PREPARATION OF POLYMER DISPERSED LIQUID CRYSTAL FILMS WITH MULTI-FUNCTIONAL INIFERTER AND ITS CONTENT EFFECT ON ELECTRO-OPTICAL PROPERTIES

QIN Ailin, WANG Yinghan

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials and Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Polymer dispersed liquid crystal (PDLC) films were prepared by photopolymerization induced phase separation (PIPS) with living macromolecule, synthesized by RAFT and iniferter in sequential steps. The living macromolecule with multi-iniferter was called RAFT-MI. The effects of RAFT-MI concentration on morphologies, transmittance, threshold voltage (V_{th}), saturated voltage (V_{sat}), contrast ratio and memory effect of PDLC were studied in detail. It was found that the liquid crystal droplet of PDLC increased at first and then decreased with the concentration of RAFT-MI varying from 10 wt% to 30 wt%, while V_{th} decreased from 3.1 V to 1.5 V and V_{sat} decreased from 16 V to 6.8 V. On-state transmittance increased with the concentration of RAFT-MI varying from 10 wt% to 15 wt%, and then decreased gradually due to the mismatch between the refractive index of liquid crystal and that of polymer matrix. In addition, contrast ratio increased from 2.2 to 4.0 at first and then decreased later; memory effect of PDLC was weakened. Therefore, the new combined method of living radical polymerization RAFT and Iniferter successfully improved the electro-optical properties of PDLC.

Keywords Polymer dispersed liquid crystals, Iniferter, RAFT, Polymerization induced phase separation, Electro-optical properties