

大分子引发剂分子量对接枝聚合物基体的 PDLC 电光性能的影响*

张玉良 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 以可逆加成-断裂链转移 (RAFT)、引发转移终止 (iniferter) 活性自由基聚合相结合的方法, 用一步法制备了不同分子量的大分子引发剂 RAFT-PS-co-PCMSI (MI), 并通过紫外光聚合诱导相分离法制备了以接枝聚合物为基体的聚合物分散液晶 (PDLC) 膜. 研究了不同分子量的 MI 对 PDLC 的微观形貌, 关闭状态透光率, 阈值电压, 饱和电压以及记忆效应等方面的影响. 研究表明, 降低 PDLC 中 MI 的分子量, 会使得液晶微滴粒径增大, 阈值电压 (V_{th})、饱和电压 (V_{sat}) 减小, 记忆效应、关闭状态透光率升高.

关键词 可逆加成-断裂链转移, 引发转移终止, 大分子引发剂, 分子量, 聚合物分散液晶

聚合物分散液晶 (PDLC) 是液晶微滴分散在聚合物基体中形成的一种新型电光复合材料. PDLC 膜的制备方法有热致诱导相分离 (TIPS)、溶剂诱导相分离 (SIPS)、聚合诱导相分离 (PIPS) 和微胶囊法, 其中 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]. 影响 PDLC 电光性能的因素主要包括微观形貌, 聚合物基体的结构、分子量以及聚合物基体与液晶的相互作用等^[2]. 到目前为止, 在制备聚合物基体时, 大多采用的是传统自由基聚合, 无法控制聚合物基体的分子量和结构. 并且通常使用线型聚合物制备的 PDLC 膜, 驱动电压低时记忆效应增大, 无法同时改善驱动电

压与记忆效应^[3]. 而接枝聚合物有很多不同于线型聚合物的性能, 有大量的功能端基与接枝链段, 能对液晶分子进行有效的缠绕, 因此接枝聚合物的引入或许能够解决这个问题. 在我们以前的工作中曾经探讨了不同大分子引发剂含量对以接枝聚合物为基体的 PDLC 电光性能的影响^[4], 然而, 大分子引发剂的分子量对接枝聚合物基体的 PDLC 电光性能的影响, 却尚鲜有人研究. 本实验采用可逆加成-断裂链转移 (RAFT)^[5] 与引发转移终止 (iniferter)^[6] 活性聚合相结合的方法制备了 4 种不同分子量的大分子引发剂 RAFT-PS-co-PCMSI (MI), 并以此制备了以接枝聚合物为基体的 PDLC 膜, 研究了 MI 的分子量对 PDLC 膜电光性能的影响.

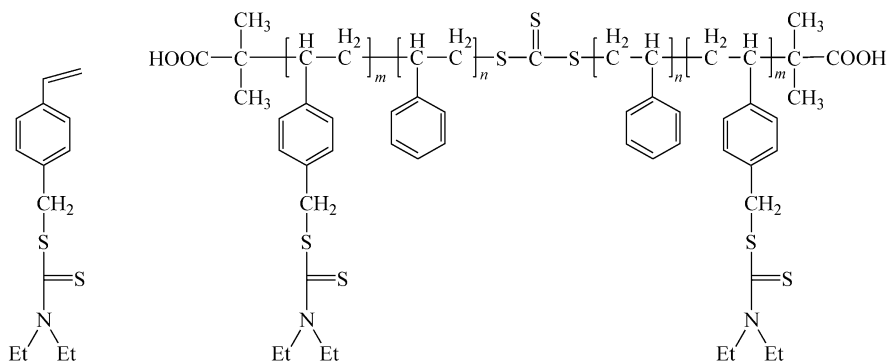


Fig. 1 Chemical structures of CMSI and MI

* 2011-08-08 收稿, 2011-10-14 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 50973067, 51173115)、教育部留学回国人员科研启动基金 (基金号 20071108-18-12) 和四川大学学生创新实验资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: wangyinghan@vip.sina.com
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11255

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酸甲酯(MA)、2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、苯乙烯(St)、甲醇、四氢呋喃(THF)、液晶 E7 ($T_{NI} = 58^{\circ}\text{C}$, $n_o = 1.521$, $n_e = 1.717$, $\Delta\epsilon = 11.4$, 石家庄科润显示材料有限公司)。RAFT 试剂按照 Lai 等的文献方法制备^[7], iniferter 单体(CMSI)参考 Takayuki 等的文献方法制备^[8], 各结构如图 1 所示。CMSI 单体的¹H-NMR 核磁表征结果(300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.26 (4H, C_6H_4), 6.84 (1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.22 ~ 5.75 (2H, $-\text{CH}_2-$), 4.531 (2H, $-\text{CH}_2-$), 3.697 ~ 4.069 (4H, $\text{N}-\text{CH}_2-$), 1.25 ~ 1.303 (6H, CH_3)。

1.2 大分子引发剂的制备

在 100 mL 三口烧瓶中加入 St (0.1 mol)、AIBN (1 mmol)、CMSI (0.025 mol)、RAFT 试剂 (3 mmol) 以及一定量的 THF, 通氮气 30 min 以除去氧气, 密封, 然后放入预先升温到 80°C 的油浴锅中, 搅拌反应 24 h。反应完成后, 冷却一段时间, 然后将其缓慢滴加到甲醇中进行沉淀, 抽滤, 在 35°C 下真空干燥后得到淡黄色粉末, 即为大分子引发剂 (MI), 结构如图 1 所示。改变 RAFT 试剂的含量, 用相同的方法制备 4 种不同分子量的 MI。MI 的¹H-NMR 核磁表征结果 (300 MHz, CDCl_3 , δ): 6.562 ~ 7.266 ($-\text{C}_6\text{H}_4-$, C_6H_5-), 3.702 ~ 4.536 ($-\text{CH}_2-\text{S}-$), 1.784 ~ 1.875 ($-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.405 ~ 1.554 ($-\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1.232 ~ 1.288 ($-\text{CH}-\text{CH}_2-$), 0.944 ~ 1.135 ($-\text{CH}_3$)。—SCSNEt₂ 的转化率约占 30.1% (按单体摩尔数计算)。

1.3 样品的制备

将 MIs 与含 1% 光引发剂 1104 的 MA 按比例配制成溶液, 然后与液晶 E7 混合, 形成均相溶液后, 用毛细管吸取少许样品灌入 ITO 导电玻璃制备的液晶盒, 盒厚为 19 μm , 然后将该液晶盒置于紫外光下固化 1 h, 即可制得不同 MI 分子量的 PDLC。具体配方及分子量如表 1、表 2 所示。

1.4 样品的性能测试

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)^[9]; 用偏光显微镜 (POM) 观察 PDLC 膜的微观形貌; 以凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量 MI 的分子量。各项

Table 1 The composition of polymer dispersed liquid crystal prepared with various molecular weights of MIs

Sample	MI Type	Liquid crystal E7 (weight ratio)	MI: MA (weight ratio)
1	MI1	50%	15:85
2	MI2	50%	15:85
3	MI3	50%	15:85
4	MI4	50%	15:85

Table 2 The molecular weight of MI and polymer with different samples

Sample	MI type	MI $M_n \times 10^{-3}$	Polymer $M_w \times 10^{-3}$
1	MI1	4.152	14.164
2	MI2	4.862	34.086
3	MI3	5.759	50.243
4	MI4	7.831	75.941

电光性能参数的定义^[10]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; 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^[11], 用 $\Delta T_{OFF} = T'_{OFF} - T_{OFF}$ 值表示记忆效应 (T'_{OFF} 为移去电压之后的关闭状态透光率, T_{OFF} 为初始关闭状态透光率)。

2 结果与讨论

2.1 不同 MI 分子量对 PDLC 微观形貌的影响

图 2 是由不同分子量的 MI 制备的 PDLC 的偏光图样。从图中可以看出, 随着 MI 分子量增加, PDLC 液晶微滴的粒径分布越来越均匀, 并逐渐减小。原因是液晶微滴的粒径受聚合物基体分子量以及柔性聚合物链缠绕的影响^[12,13]。据报道, 随着 MI 分子量增加, 聚合物基体的分子量也逐渐变大^[14]。而在聚合物基体分子量较小时, 不能有效抑制小的液晶微滴汇聚成大液滴, 使得液晶微滴增大。另一方面, 反应得到的聚合物链 PMA 为柔性链段, 能够对液晶分子进行有效的缠绕。在本实验中, 由于光引发剂 1104 存在, MI 的主链与支链能同时引发聚合反应, 可以得到柔性主链与柔性支链。在相同质量分数条件下, 不同分子量的 MI 能够得到相近的支链密度与支链长度, 但是分子量大的 MI 能够引发更多的 MA 单体反应, 形成更长的柔性主链, 在相分离过程中, 对

液晶分子提供更强的束缚作用,抑制了大液滴的形成.因此,随着 MI 分子量增大,液晶微滴粒径

减小.

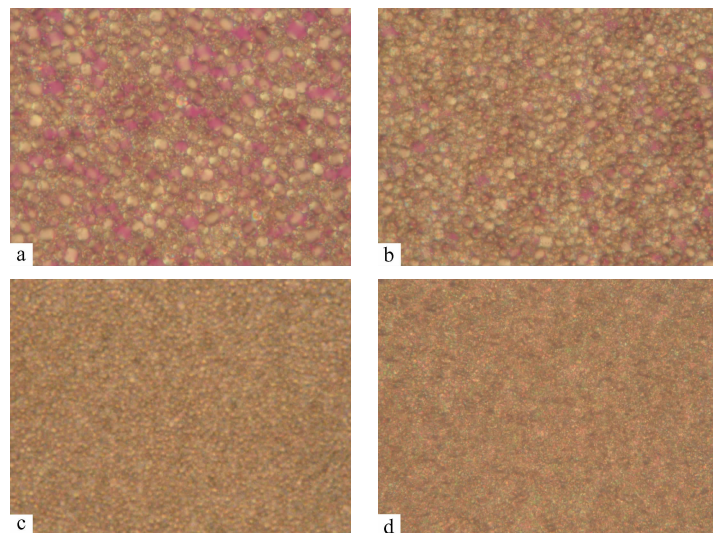


Fig. 2 Polarized optical micrographs of PDLC films with MIs with different molecular weights: (a) MI1, (b) MI2, (c) MI3 and (d) MI4

2.2 不同 MI 分子量对 PDLC 电光性能的影响

图 3 是由不同分子量的 MI 制备的 PDLC 的电光性能曲线.从图中可以看出,MI1 与 MI2 样品的关闭状态透光率很相近,而随着 MI 分子量的继续增大,关闭状态透光率显著下降. PDLC 关闭状态透光率的变化主要与液晶微滴的粒径有关.液晶微滴的粒径越小,对透射光的散射效果越强烈.由图 2 可知,MI1 与 MI2 样品的液晶微滴粒径比较相近,随着 MI 分子量增大,粒径显著减小,因此使得 PDLC 的关闭状态透光率随 MI 分子量的增大而下降.

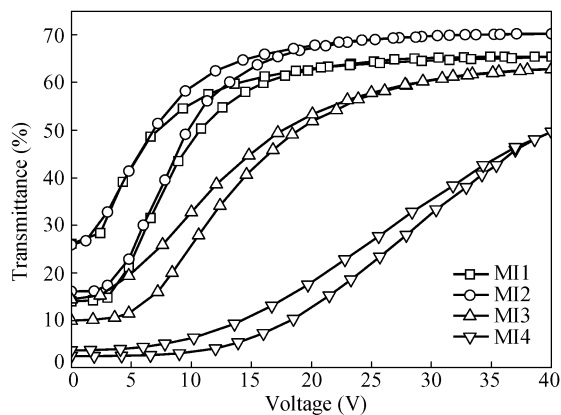


Fig. 3 Electro-optical response curves of PDLC films with different weights of MIs: MI1, 4152; MI2, 4862; MI3, 5759; MI4, 7831

2.3 不同 MI 分子量对 PDLC 的 V_{th} 的影响

图 4 是由不同分子量的 MI 制备的 PDLC 的 V_{th} 变化曲线.从图中可以看出,随着 MI 分子量增加, V_{th} 呈现出上升的趋势,从最初的 4.2 V 上升到 15.9 V. PDLC 的 V_{th} 主要受液晶微滴的粒径影响.为了解释这个现象,可以引入一个经典公式^[15]:

$$V_{th} \cong \frac{d}{R} \sqrt{\frac{k}{\Delta\epsilon}} \quad (1)$$

其中, k , $\Delta\epsilon$ 以及 R 分别代表液晶的弹性常数,介电各向异性以及液晶微滴的粒径.公式(1)表明液晶微滴的粒径对 PDLC 的 V_{th} 有着重要影响.在其他条件不变时,随着 MI 分子量增大,液晶微滴

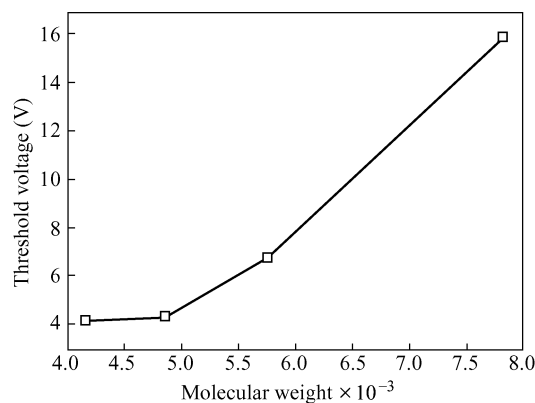


Fig. 4 V_{th} of PDLC films as a function of molecular weight of MIs

粒径减小,因而导致 PDLC 的 V_{th} 增大。

2.4 不同 MI 分子量对 PDLC 的 V_{sat} 的影响

图 5 是由不同分子量的 MI 制备的 PDLC 的饱和电压 (V_{sat}) 变化曲线。从曲线图中可以看出,随着 MI 分子量增大,饱和电压逐渐增大,从最初的 16.4 V 增大到 36.5 V。饱和电压受液晶与聚合物基体之间的锚定力影响。饱和电压和锚定力有如下关系^[16]:

$$A = \frac{V_{sat}}{d} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \Delta \epsilon K_3}{2}} \tanh \left[\frac{V_{sat}}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \Delta \epsilon}{K_3}} \right] \quad (2)$$

其中 A 为锚定力, ϵ_0 为真空介电常数, K_3 为液晶的弹性常数, d 是液晶盒的厚度。饱和电压随着锚定力的增大而增大。在本体系中,锚定力的大小受聚合物基体的分子量以及聚合物链对液晶分子的缠绕作用影响。如图 2 所示,随着 MI 分子量增加,聚合物基体的分子量也变大^[14]。而较大的聚合物基体分子量会使得聚合物基体与液晶之间锚定力增大,因而饱和电压增大^[3];另一方面,反应得到的 PMA 柔性链段能够对液晶分子进行有效的缠绕,当外电场存在时,需要较高的电压才能使液晶分子取向^[13]。随着 MI 分子量增加,柔性主链长度增加,缠绕作用增强,使得饱和电压增大。因此,随着 MI 分子量增加,饱和电压增大。

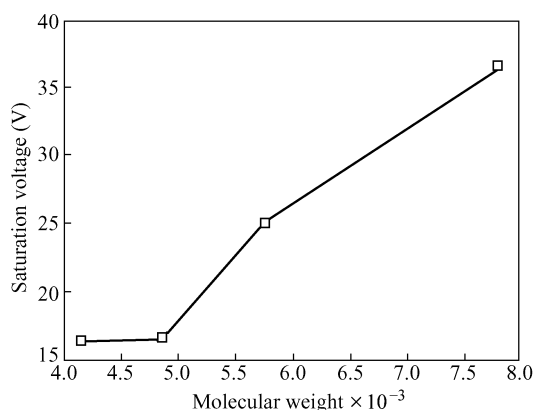


Fig. 5 V_{sat} of PDLC films as a function of molecular weight of MIs

2.5 不同 MI 分子量对 PDLC 的 ΔT_{OFF} 的影响

图 6 是由不同分子量的 MI 制备的 PDLC 的

记忆效应变化曲线。从曲线图中可以看出,随着 MI 分子量增大,记忆效应呈现出明显减小的趋势。PDLC 的记忆效应与聚合物基体和液晶微滴之间的锚定力有关,锚定作用越强,记忆效应越小^[3,13]。而随着 MI 分子量增大,聚合物基体分子量随之增加,使得聚合物基体与液晶微滴之间的锚定力增加;聚合物柔性主链增长,聚合物链对液晶分子的缠绕作用增加,因此使得聚合物基体与液晶微滴之间的相互作用增加,这使得液晶分子在外电场去掉后能快速回归到初始状态,记忆效应减弱。

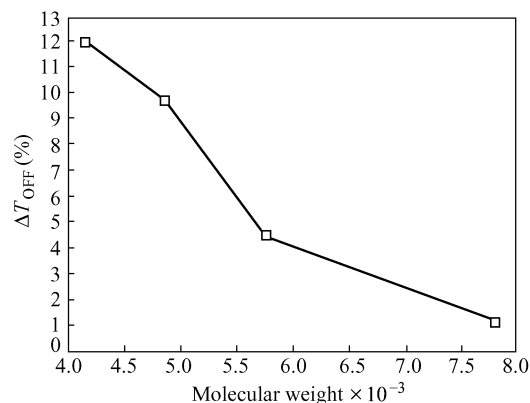


Fig. 6 Memory effect as a function of molecular weight of MIs

3 结论

通过 RAFT 与 Iniferter 活性聚合相结合的方法,用一步法制备了不同分子量的大分子引发剂 MI,并研究了以不同分子量的 MI 制备的 PDLC 的电光性能。研究表明,通过调整 MI 的分子量,可以有效改善 PDLC 的微观形貌、关闭状态透光率、阈值电压、饱和电压以及记忆效应。随着 MI 分子量增大,液晶微滴逐渐减小,关闭状态透光率呈现下降趋势;阈值电压随着液晶微滴的减小而增加;MI 分子量的增大同样使得聚合物基体分子量增大,聚合物柔性链段对液晶分子的缠绕增强,使得聚合物与液晶微滴之间的锚定力增加,因而造成饱和电压上升,记忆效应则显著下降。

REFERENCES

- 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
- Mucha M. Prog Polym Sci, 2003, 28: 837 ~ 873
- He J, Yan B, Wang X, YU B, Wang S, Zeng Y, Wan Y. Euro Polym J, 2007, 42: 4037 ~ 4042
- Qin Ailin (秦爱林), Wang Yinghan (汪映寒). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (7): 870 ~ 875

- 5 Perrier S, Takolpuckdee P. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 5347 ~ 5393
- 6 Otsu T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 2121 ~ 2136
- 7 Lai J T, Filla D, Shea R. *Macromolecules*, 2002, 35: 6754 ~ 6756
- 8 Otsu T, Yamashita K, Tsuda K. *Macromolecules*, 1986, 19: 287 ~ 290
- 9 Yan Bin(阎斌), Wang Shoulian(王守廉), He Jie(何杰), Wang Xiaolan(王晓安), Yu Meina(于美娜), Wang Yinghan(汪映寒). *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays(液晶与显示)*, 2007, 22: 129 ~ 133
- 10 Yan B, He J, Bao R, Bai X, Wang S, Zeng Y, Wang Y. *Eur Polym J*, 2008, 44: 952 ~ 958
- 11 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
- 12 Ono H, Kawatsuki N. *Polym Bull*, 1995, 35: 365 ~ 370
- 13 Du X, Yan B, Li M, Chen S, Yao L, Wang Y. *Polym Int*, 2011, 60: 971 ~ 975
- 14 Yan B, He J, Du X, Qin A, Zhang Q, Wang Y. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2009, 47: 1530 ~ 1534
- 15 Maschke U, Conqueret X, Benmouna M. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 159
- 16 Sugimura A, Ishino D. *Thin Solid Films*, 2003, 438-439: 433

EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT OF MACRO-INITIATOR ON ELECTRO-OPTICAL PROPERTIES OF POLYMER DISPERSED LIQUID CRYSTAL BASED ON GRAFT POLYMERS

Yu-liang Zhang, Ai-lin Qin, Ying-han Wang

(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 macro-initiator (MI) of different molecular weights, synthesized by RAFT and iniferter polymerization. The effect of molecular weight of MIs on electro-optical properties of PDLC based on graft polymers was investigated. The effects of molecular weight of MIs on morphologies, transmittance, switching voltage and memory effect of PDLC films were studied in detail. It was found that the decrease in the molecular weight of MIs in the films led to the formation of larger liquid crystal droplets. The threshold voltage decreased from 15.9 V to 4.2 V and the off-state transmittance showed an increase tendency, which could be contributed to the increase of liquid crystal droplet diameter. In addition, the saturation voltage also decreased from 36.5 V to 16.4 V while the memory effect increased because of the decreased interface anchoring strength induced by the lower molecular weight of polymer matrix and weaker entanglement that polymer flexible main chain exerted on liquid crystal molecules. Therefore, the decrease of molecular weight of MIs successfully improved the electro-optical properties of PDLC films based on graft polymers.

Keywords RAFT, Iniferter, Macro-initiator, Molecular weight, Polymer dispersed liquid crystal