

· 专 论 ·

乙烯基单体光聚合动力学与光固化流变行为^{*}

彭海炎¹ 倪名立¹ 毕曙光¹ 解孝林^{1, 2**}

(华中科技大学¹ 化学与化工学院² 国家防伪工程技术研究中心 武汉 430074)

摘 要 概述了光引发体系、光照强度、单体平均官能度、液晶含量、反应温度、助剂等对乙烯基单体/液晶混合物光聚合动力学及光固化流变行为的影响。在染料和胺组成的二元 II 型(夺氢型)光引发体系中,引入适当的第三组分能显著提高反应速率和转化率;增加光照强度和升高温度也能显著提高反应速率和转化率。随着单体平均官能度的增加,体系的反应速率和转化率呈现先增加后降低的趋势。对于 I 型(裂解型)光引发剂,液晶含量增加,单体反应速率降低,但转化率基本不变;但对于 II 型光引发剂,液晶含量增加能大幅提高单体反应速率和转化率。加入使体系黏度降低的助剂也能提高体系的反应速率和转化率。在体系相同、温度固定的条件下,反应速率越高,凝胶化时间越短;相同体系,温度升高,凝胶化时间提前;相同温度下,单体官能度愈高,体系凝胶时间亦愈短。

关键词 全息聚合物分散液晶, 光聚合动力学, 光固化流变行为, 相分离, 凝胶化

聚合诱导相分离是新型功能材料结构调控的有效手段^[1],其中光聚合与全息技术相结合制备的全息聚合物分散液晶(HPDLC),在全息存储、显示、可调滤波器、调制激光等高新技术领域应用广泛^[2]。其制备原理是将多官能度乙烯基单体、液晶和光引发剂混合均匀后灌注到固定盒厚的液晶盒中,然后在激光相干作用下进行光聚合。在激光相干条纹的亮区,光引发剂吸收光子产生的自由基引发单体聚合,体系化学势的变化导致聚合物与液晶发生相分离,促使液晶分子由相干条纹的亮区向暗区扩散,同时暗区的单体扩散到相干条纹的亮区进一步聚合,从而形成组分、折射率呈周期性分布的光栅结构。

HPDLC 的结构形成受到全息记录过程中液晶扩散、液晶成核与单体聚合凝胶化的影响^[3~5]。当液晶扩散至光栅间距一半时所用的时间小于液晶成核时间、且液晶成核时间小于单体/液晶混合体系的凝胶化时间时,聚合物与液晶相分离完全,形成的光栅结构规整;如果液晶扩散快于液晶成核、但后者与单体/液晶混合体系的凝胶化时间相当,聚合物与液晶的相分离不够完全,形成的光栅结构也不够规整;如果液晶扩散慢于液晶成核、单体/液晶混合体系的凝胶化,则光栅结构难以形

成^[3]。此外,液晶的扩散与成核还与单体的转化率、体系交联度密切相关^[6],因此单体的光聚合速率、转化率与凝胶化时间对 HPDLC 的性能有重要影响。本文从光引发体系、光照强度、混合单体的平均官能度、液晶含量、反应温度和助剂等方面,简要讨论乙烯基单体/液晶复合体系的光聚合动力学及光固化流变行为。

1 乙烯基单体的光聚合动力学

乙烯基单体光聚合反应动力学的研究方法主要有实时红外光谱法(real time infrared spectroscopy, RTIR)、光-差示扫描量热法(photo-differential scanning calorimetry, P-DSC)和薄膜量热法(thin-film calorimeter, TFC)。

RTIR 方法大多是基于 1635 cm^{-1} 附近 $\text{C}=\text{C}$ 振动吸收峰强度的衰减,根据公式(1)、(2)计算乙烯基单体的转化率 α 和反应速率 R_p ^[7,8]:

$$\alpha = (A_0 - A_t)/A_0 \quad (1)$$

$$R_p = [M]_0 \frac{A_0 - A_t}{A_0(\Delta t)} \quad (2)$$

其中, A_0, A_t 分别为光聚合前、后 $\text{C}=\text{C}$ 双键的振动吸收峰强度, $[M]_0$ 为单体的起始浓度, Δt 为光聚合时间。RTIR 方法的特点是灵敏度高,缺点是

* 高分子加工与流变学专题报道; 2012-07-11 收稿, 2012-08-07 修稿; 国家自然科学基金杰出青年基金(基金号 50825301)资助项目。

** 通讯联系人, E-mail: xlxie@mail.hust.edu.cn

操作繁琐,并且随着相分离程度的提高,体系的不均一性会影响结果的准确性.

P-DSC 与 TFC 方法则是基于光聚合反应过程中热焓变化,根据公式 (3), (4) 计算 α 及 R_p [9~11]:

$$\alpha = \Delta H / (f \Delta H_0 m) \tag{3}$$

$$R_p = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{f \Delta H_0 m} \tag{4}$$

其中, $\Delta H, \Delta H_0, f$ 和 m 分别为 t 时刻内的总反应热焓、 $C=C$ 双键的标准反应热焓、混合单体的平均官能度与摩尔数. 与 RTIR 方法相比, P-DSC 与 TFC 方法操作更为简单, 准确度更高, 但灵敏度较低. 对于薄膜样品、含吸热颜料以及惰性填充物的样品, P-DSC 方法难以准确测定光聚合热焓, 采用 TFC 方法较为合适.

由于 P-DSC 方法不仅能研究光聚合动力学, 还能研究体系相分离程度 [9], 因此乙烯基单体/液晶混合体系光聚合动力学研究通常采用 P-DSC 方法. 其影响因素很多, 包括光引发体系、光照强度、混合单体的平均官能度、液晶含量、反应温度、助剂等.

1.1 光引发体系对光聚合动力学的影响

按照引发方式的不同, 光引发剂可分为裂解性 (I 型) 和夺氢性 (II 型) 两类; I 型光引发剂主要是芳香族羰基化合物, 如安息香及衍生物、苯乙酮、苯偶酰二甲基缩酮、酰基膦氧化物等, 虽然其引发效率和聚合速率都较高, 但其吸收光谱大都在紫外光区, 难以适用于可见光引发 [12]; II 型光引发剂是由光敏剂和共引发剂组成的复合体系, 光敏剂的光谱吸收范围宽, 适合于紫外光、可见光以及近红外光引发, 但由于涉及双分子反应, II 型光引发剂的引发效率与聚合速率低于 I 型光引发剂 [12].

此外, 光引发剂类型相同, 而组成不同时, 乙烯基单体的光聚合动力学也差异较大. 如以 3, 3'-羰基双(7-二乙胺香豆素) (KCD) 为光敏剂、*N*-甲基二乙醇胺 (MDEA) 为共引发剂引发丙烯酸酯单体/液晶混合体系的光聚合反应, 当引入第三组分 2-(4-甲氧苯基)-4, 6-双(三氯甲基)-1, 3, 5-三嗪 (TA) 时, 体系的光聚合动力学出现显著变化 [13]. 如图 1 所示, 在 17.6 mW/cm² 的 441.6 nm 光照下, 仅加入 0.1 wt% 的 TA, 体系的最大光聚合速率 $R_{p(max)}$ 和单体最终转化率 $\alpha_{(max)}$ 分别提高了 67% 和 46%. 随着 TA 含量的增加, 体系的

$R_{p(max)}$ 大幅提高, 而 $\alpha_{(max)}$ 增长较缓. 当 TA 含量为 0.4 wt% 时, 体系的 $R_{p(max)}$ 比空白体系提高 100%. 当 TA 含量增加至接近 KCD 含量时, 体系 $R_{p(max)}$ 的不再变化, 而单体最终转化率相对于空白体系增幅 69%. 这是由于 KCD/MDEA 二元光引发体系在可见光作用下, 形成的胺自由基引发聚合反应, 而羰基自由基会终止链增长反应, TA 的引入将羰基自由基转化为引发单体聚合的新自由基, 从而提高体系的光敏性和聚合速率 [13].

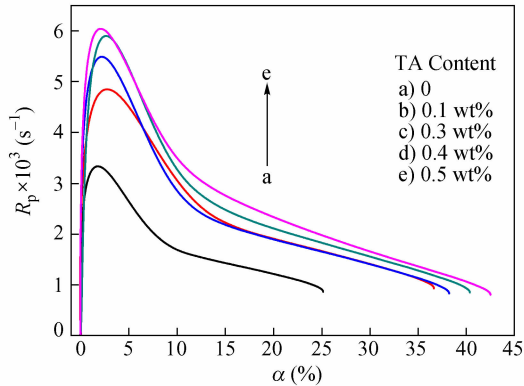


Fig. 1 R_p as a function of α of acrylate/LC mixtures with different contents of TA [13] (Copyright: Editorial Department of Chem J Chin Univ; Reproduced with permission)

1.2 光照强度对光聚合动力学的影响

随着光照强度的增加, 乙烯基单体的光聚合速率和单体转化率都显著提高. 作者采用 KCD/MDEA/TA 体系在 441.6 nm 光照下引发丙烯酸酯单体/液晶混合体系光聚合反应, 发现当光照强度增加 31 倍时, 体系 $R_{p(max)}$ 和单体 $\alpha_{(max)}$ 分别提高了 2.5 倍和 2.8 倍 [13], 如图 2 所示. 当光聚合

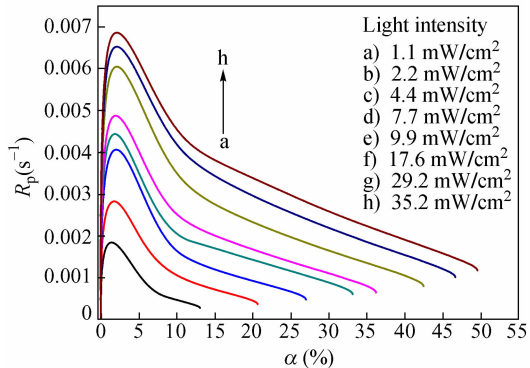


Fig. 2 R_p versus α under consecutive light intensity for acrylate/LC mixtures [13] (Copyright: Editorial Department of Chem J Chin Univ; Reproduced with permission)

过程中乙烯基单体的终止反应以双基终止为主时,低转化率(如 5%)体系的光聚合速率 R_p 与根方光强 $I_0^{0.5}$ 之间存在式(5)的线性关系^[13, 14]:

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{0.5}} \phi_i^{0.5} I_0^{0.5} [M] \quad (5)$$

式中 k_p, k_t 分别为链增长速率常数、链终止速率常数, $[M]$ 为单体浓度, ϕ_i 为引发效率.

然而, R_p 与 $I_0^{0.5}$ 并不是在所有的光强范围都保持固定的线性关系. 当光强达到某个临界值后,光引发效率的降低^[13, 14]导致了光聚合速率增长变缓^[10]. 在 KCD/MDEA/TA 体系引发丙烯酸酯/液晶混合体系光聚合的过程中,随着光照强度的增加, R_p 的增长斜率从 2.09 降低到 0.78 (如图 3 所示),光强临界值为 4.4 mW/cm^2 .

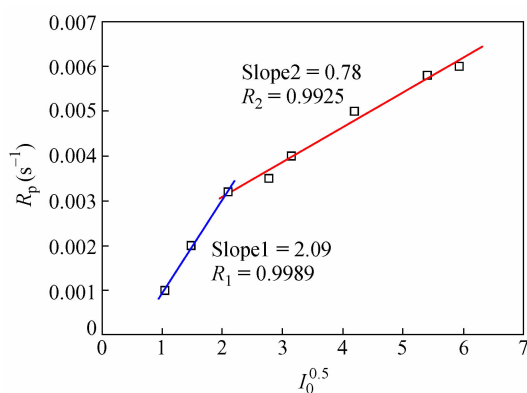


Fig. 3 R_p versus $I_0^{0.5}$ for acrylate/LC mixtures under 441.6 nm exposure (at 5% conversion)^[13] (Copyright: Editorial Department of Chem J Chin Univ; Reproduced with permission)

1.3 混合单体平均官能度对光聚合动力学的影响

混合单体的平均官能度对单体/液晶混合体系的光聚合动力学影响较大. de Sarkar 等^[9]研究发现,随着混合单体平均官能度的增加,单体光聚合速率及转化率呈现出先增加、后降低的趋势. 作者认为,单体在光聚合过程中的反应几率与单体、自由基扩散的自由度正相关. 当平均官能度较低 (<1.5) 时,单官能度单体含量很高 ($>90 \text{ wt}\%$),大分子自由基的双基终止占主导地位,因此反应速率和单体转化率较低;随着平均官能度的增加,聚合反应形成的三维网络交联点增多,单体的扩散自由度降低,导致聚合速率和单体转化率降低. 如图 4 给出了 UV 作用下乙烯基单体/液晶混合体系的光聚合动力学. 当混合单体平均官

能度为 1.3 时,体系 $R_{p(\max)}$ 和 $\alpha_{(\max)}$ 分别为 0.015 s^{-1} 和 90%. 当平均官能度增大到为 1.5 时, $\alpha_{(\max)}$ 变化不大,但体系的 $R_{p(\max)}$ 提高了 20%. 当平均官能度为 2.9 时, $R_{p(\max)}$ 和 $\alpha_{(\max)}$ 相对于官能度为 1.3 的体系降低了约 50%^[10].

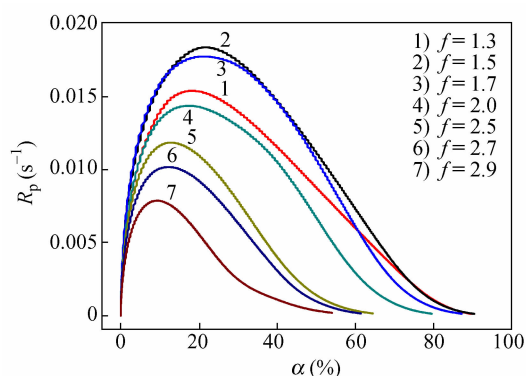


Fig. 4 R_p versus α of acrylate/LC mixtures with different average functionality upon 365 nm exposure^[10]; (Copyright: Editorial Department of Chem J Chin Univ; Reproduced with permission)

1.4 液晶含量对光聚合动力学的影响

由于液晶对乙烯基单体的光聚合同时存在稀释效应和增塑效应,因此液晶含量对体系光聚合动力学的影响较为复杂. 当使用 I 型光引发剂时,在反应初期,液晶含量增加稀释了单体和引发剂,从而降低了单体聚合速率;当聚合速率达到 $R_{p(\max)}$ 后,液晶主要增塑聚合物网络,其含量增加一定程度上降低了体系黏度,有利于单体扩散,从而使 $\alpha_{(\max)}$ 差别不大^[10, 15]. 从图 5 中可以看出,当液晶含量从 15 wt% 增加到 70 wt% 时, $R_{p(\max)}$ 从 0.03 s^{-1} 降低到 0.01 s^{-1} ,但 $\alpha_{(\max)}$ 差别不大,均接近 80%. 最近作者还发现液晶含量对乙烯基单体/液晶混合体系光聚合动力学的影响还依赖于光引发剂类型. 对于 II 型光引发剂,增加液晶含量反而显著提高了 $R_{p(\max)}$ 和 $\alpha_{(\max)}$,如图 6 所示. 当液晶含量从 25.4 wt% 增加到 54.7 wt% 时, $R_{p(\max)}$ 和 $\alpha_{(\max)}$ 分别提高 100% 和 32%. 这个现象非常有趣,不能简单地用稀释效应和增塑效应来解释,有待于进一步的研究.

1.5 温度对光聚合动力学的影响

图 7 给出了不同温度下乙烯基单体/液晶复合体系聚合速率 R_p 与转化率 α 、及表观速率常数 K 与时间 t 的关系. 其中表观速率常数 K 由公式(6)计算^[8, 10]:

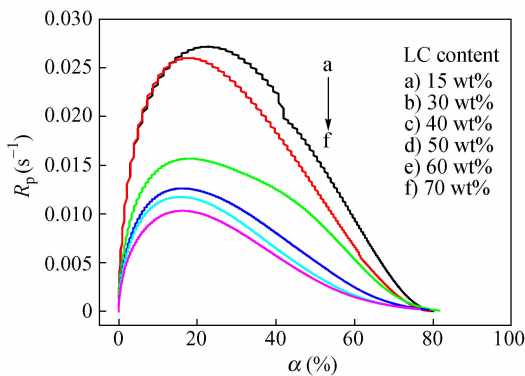


Fig. 5 R_p versus α of acrylate/LC mixtures initiated by one type I photoinitiator under 365 nm light exposure with different LC contents^[10] (Copyright: Editorial Department of Chem J Chin Univ; Reproduced with permission)

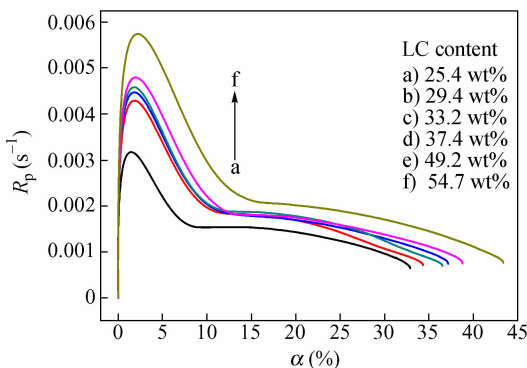


Fig. 6 R_p versus α of acrylate/LC mixtures initiated by one type II photoinitiator under 441.6 nm light exposure with different LC contents (Copyright: Editorial Department of Chem J Chin Univ; Reproduced with permission)

$$R_p = \frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha)K \quad (6)$$

可以看出,升高温度显著提高了单体的反应速率和转化率,相同单体转化率下的反应速率也明显提高.这是因为在温度较低时,自由基和单体的扩散慢、有效碰撞几率相对低,因此聚合速率慢、单体转化率低.升高温度增加了单体分子的碰撞几率,同时使液晶由晶态转变为液晶态、再转变为各向同性相,使其稀释效应和增塑效应增强,有效降低体系黏度,促进单体扩散,因此乙烯基单体/液晶复合体系光聚合速率和单体转化率随温度的升高而明显提高^[10, 15],表观速率常数 K 明显增加.

1.6 助剂对光聚合动力学的影响

为改善 HPDLC 的全息性能和电光特性,往往需要引入助剂,如表面活性剂^[16~18]和 N -乙烯基

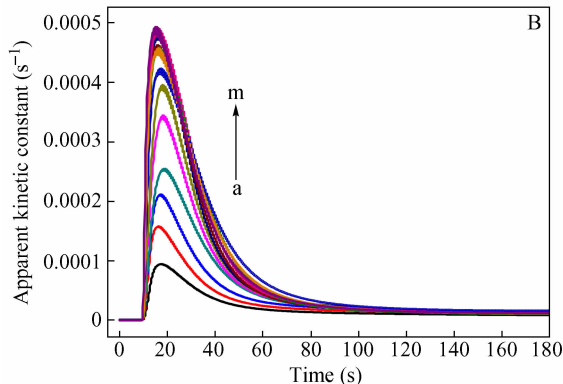
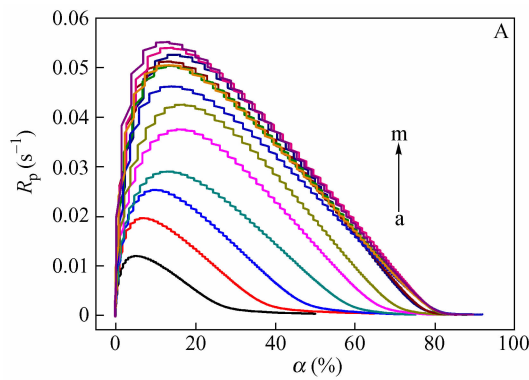


Fig. 7 R_p (A) versus α and apparent kinetic constant (B) of acrylate/LC mixtures at different temperature^[10] (Copyright: Editorial Department of Chem J Chin Univ; Reproduced with permission)

a) -40°C ; b) -30°C ; c) -20°C ; d) -10°C ; e) 0°C ; f) 10°C ; g) 20°C ; h) 50°C ; i) 70°C ; j) 30°C ; k) 60°C ; l) 40°C ; m) 80°C

吡咯烷酮^[19~21]等. 这些助剂对乙烯基单体的光聚合动力学影响显著,如正辛酸^[17, 20]和 N -乙烯基吡咯烷酮^[19~21]的加入有效地降低了乙烯基单体/液晶复合体系的黏度,有利于单体的扩散、聚合,反应速率和单体转化率大幅提高.

作者研究了乙醇 (EtOH)、正丁醇 (nBA)、正己醇 (nHA)、正辛醇 (nOA) 和正十四醇 (nTA) 对丙烯酸酯/液晶复合体系光聚合动力学的影响 (见图 8). EtOH、nBA 的加入使丙烯酸酯/液晶复合体系 $R_{p(\max)}$ 相对于不含醇体系分别提高了 31% 和 77%、 $\alpha_{(\max)}$ 分别提高了 44% 和 71%. 然而,随着醇烷基链的增长,体系的 R_p 和 $\alpha_{(\max)}$ 趋于降低,但仍然高于不含小分子醇的体系. 其原因是随着聚合反应的进行,丙烯酸酯/液晶复合体系黏度增大,同时也伴随着液晶相分离,导致自由基与单体之间的碰撞几率降低. 小分子醇与液晶具有一定的相容性或溶解性,其加入更有利于降低体系的黏度,促进单体和活性自由基的扩散与碰撞. 醇

分子的烷基链长增加,其与液晶之间的相容性变差,导致体系的聚合反应速率和单体转化率趋于下降^[11].

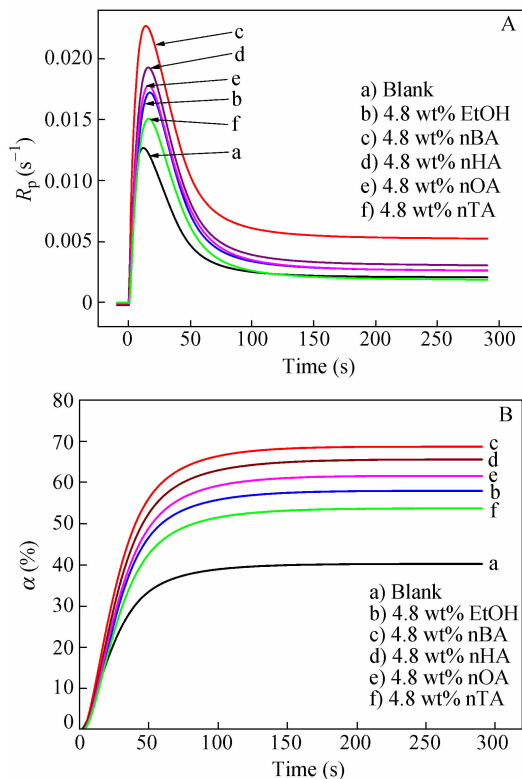


Fig. 8 (A) R_p versus t and (B) α versus t of acrylate/LC mixture without and with different alcohols^[11]
(Copyright: Editorial Department of Chem J Chin Univ; Reproduced with permission)

2 乙烯基单体的光固化流变行为

如前所述,光聚合过程中的凝胶化行为对 HPDLC 的结构形成尤为重要. 为系统研究全息光聚合过程中液晶成核、扩散与单体凝胶化行为的竞争关系,有必要研究乙烯基单体的光固化流变行为,准确测定光聚合的凝胶点.

乙烯基单体/液晶混合物的光聚合凝胶过程涉及类液态-类固体转变,动态流变技术是研究这一行为的有效方法^[22-24]. 发生凝胶化时,体系的储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 与剪切频率 (ω) 的关系符合幂指数定律^[22, 25]:

$$G'(\omega) = Q\Gamma(1-n)\cos(n\pi/2)\omega^n \quad (7)$$

$$G''(\omega) = Q\Gamma(1-n)\sin(n\pi/2)\omega^n \quad (8)$$

$$0 < n < 1 \quad (9)$$

$$0 < \omega < 1/\lambda_0 \quad (10)$$

式中, n 为松弛系数, Q 为凝胶强度, Γ 为伽马函

数, λ_0 是预聚物出现玻璃态时的特征时间.

在凝胶点的损耗正切 $\tan\delta$ 为:

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} = \tan\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (11)$$

不同剪切频率下 $\tan\delta$ - t 曲线的交点即为凝胶点 t_{gel} . 由于体系凝胶点与剪切频率无关,因此动态流变谱中储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 的交点也经常作为凝胶点的判据^[22, 25-28]. 乙烯基单体/液晶混合体系的典型光聚合动态流变谱如图 9 所示,据此直接获得体系的凝胶化时间.

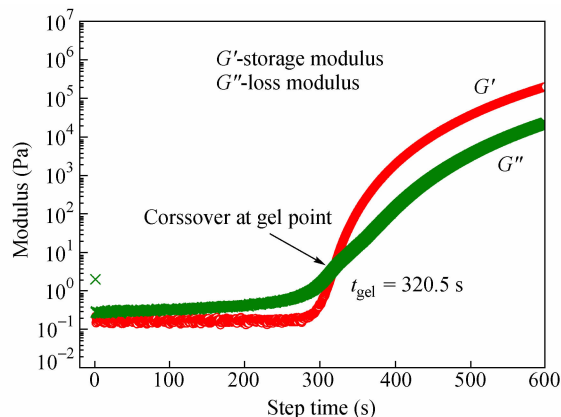


Fig. 9 Storage modulus (G') and loss modulus (G'') of acrylate/LC mixtures as a function of step time t upon 365 nm light exposure in an oscillatory shear experiment at constant frequency ω

乙烯基单体的光固化流变行为直接受到聚合程度和交联度的影响,因此影响其光聚合动力学的因素也同样影响其光固化流变行为. Chiou 等^[25]系统研究了单体官能度、温度对硫醇-烯炔 (thiol-ene) 体系光聚合流变行为的影响. 当固定烯炔组成和含量、温度相同的条件下,硫醇官能度越高,凝胶化时间越短. 例如,在温度为 25℃ 时,三官能度硫醇体系的凝胶化时间为 2160 s,而四官能度硫醇体系的凝胶化时间为 310 s,约为前者的 1/7. 升高温度也显著缩短了光聚合凝胶化时间,如三官能度硫醇体系的温度从 25℃ 升高到 50℃ 时,凝胶化时间从 2160 s 提前到 910 s.

表观反应速率常数 K 由活化熵 ΔS 及表观活化能 E 决定^[25]:

$$K = \frac{kT}{h} e^{\Delta S/R} e^{-E/RT} \quad (12)$$

结合式 (6),可以得到乙烯基单体光聚合反应过程中的凝胶点 t_{gel} 与温度 T 、表观反应活化能 E 和活化熵 ΔS 存在如下关系:

$$\ln t_{\text{gel}} = E/RT - \ln\left(\frac{kT}{h}\right) - \frac{\Delta S}{R} - \ln(1 - \alpha_c) \quad (13)$$

式中, α_c 为单体在凝胶点的临界转化率, k 为 Boltzmann 常数, h 为 Planck 常数, R 为理想气体常数. 显然, 相同体系、固定温度下, 反应速率高, 达到凝胶点转化率的时间就短; 相同体系, 温度越高, 凝胶化时间越短; 相同温度下, 单体官能度越高, 体系凝胶化时间亦越短^[25]. 计算结果表明, 三官能度和四官能度硫醇体系的表现活化能分别为 27.6 和 58.6 kJ/mol, 单体官能度增加导致凝胶化时间缩短主要是由于高官能度单体交联速度快、活化熵 ΔS 高所致^[25].

光引发剂、光照强度对光固化流变行为也有重大影响. Scott 等^[28] 发现在樟脑醌 (CQ)/4-二甲氨基苯甲酸乙酯 (EDAB) 可见光引发剂和二硫化四乙基秋兰姆 (TED) 紫外光引发剂同时存在情况下, 三乙二醇二甲基丙烯酸酯 (TEGDMA) 在 469 nm 可见光作用下的光聚合凝胶化时间为 50 s, 而在可见光和 365 nm UV 光共同作用下, 体系的光聚合凝胶化时间延迟到 255 s, 增加了 4.1

倍. 其作用机理是 TED 在 UV 作用下形成的二硫代氨基酰基自由基一定程度上终止了自由基聚合反应, 降低了光聚合速率和单体转化率, 延迟了体系的凝胶化时间.

3 展望

乙烯基单体的光聚合动力学与光固化流变行为是影响 HPDLC 的关键因素. 虽然体系不同时光聚合速率对 HPDLC 全息性能的影响规律不尽相同, 但快的反应速率和高单体转化率是制备结构规整 HPDLC 的前提; 同时, 光聚合凝胶点的延迟有利于液晶扩散、成核和相分离, 从而提高 HPDLC 的结构规整性和衍射特性. 因此寻求聚合速率快、凝胶化时间长、凝胶点转化率高的乙烯基单体/液晶复合体系是制备全息记录时间短、衍射效率高、响应速度快 HPDLC 的核心内容. 尽管科学家们研究了乙烯基单体/液晶混合体系光聚合动力学的影响因素与规律, 但这些因素对体系光固化流变行为、HPDLC 结构和性能的影响还缺乏系统研究, 这些将是今后的研究重点.

REFERENCES

- Seo M, Hillmyer M A. Science, 2012, 336:1422 ~ 1425
- Bunning T J, Natarajan L V, Tondiglia V P, Sutherland R L. Annu Rev Mater Sci, 2000, 30:83 ~ 115
- Bunning T J, Natarajan L V, Tondiglia V P, Sutherland R L, Haaga R, Adams W W. Proc SPIE, 1996, 2651:44 ~ 55
- White T J, Natarajan L V, Tondiglia V P, Lloyd P F, Bunning T J, Guymon C A. Polymer, 2007, 48:5979 ~ 5987
- Ogiwara A, Watanabe M, Mabuchi T, Kobayashi F. Appl Opt, 2011, 50:6369 ~ 6376
- White T J, Natarajan L V, Tondiglia V P, Bunning T J, Guymon C A. Macromolecules, 2007, 40:1112 ~ 1120
- Duran H, Meng S, Kim N, Hu J, Kyu T, Natarajan L V, Tondiglia V P, Bunning T J. Polymer, 2008, 49:534 ~ 545
- Meng S, Duran H, Hu J, Kyu T, Natarajan L V, Tondiglia V P, Sutherland R L, Bunning T J. Macromolecules, 2007, 40:3190 ~ 3197
- De Sarkar M, Gill N L, Whitehead J B, Crawford G P. Macromolecules, 2003, 36:630 ~ 638
- Shi Xiaojing(史小靖), Peng Haiyan(彭海炎), Liao Yonggui(廖永贵), Xie Xiaolin(解孝林). Chem J Chin Univ-Chin(高等学校化学学报), 2011, 32:1407 ~ 1411
- Peng Haiyan(彭海炎), Shi Xiaojing(史小靖), Liao Yonggui(廖永贵), Chen Diantian(陈甸田), Wang Shaopan(王少攀), Xie Xiaolin(解孝林). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (1):41 ~ 46
- Yagci Y, Jockusch S, Turro N J. Macromolecules, 2010, 43:6245 ~ 6260
- Peng Haiyan(彭海炎), Bi Shuguang(毕曙光), Liao Yonggui(廖永贵), Zhou Xingping(周兴平), Xie Xiaolin(解孝林). Chem J Chin Univ-Chin(高等学校化学学报), 2012, 33:640 ~ 644
- Decker C, Decker D, Morel F. Photopolymerization-Fundamentals and Applications [M], Edited by Scranton A B, Bowman C N, Peiffer R W. Washington, DC: American Chemical Society, 1996. 63 ~ 80
- Nwabunma D, Kim K J, Lin Y H, Chien L C, Kyu T. Macromolecules, 1998, 31:6806 ~ 6812
- Woo J Y, Kim B K. ChemPhysChem, 2007, 8:175 ~ 180
- Klosterman J, Natarajan L V, Tondiglia V P, Sutherland R L, White T J, Guymon C A, Bunning T J. Polymer, 2004, 45:7213 ~ 7218
- Liu Y J, Sun X W, Dai H T, Liu J H, Xu K S. Opt Mater, 2005, 27:1451 ~ 1455
- White T J, Liechty W B, Natarajan L V, Tondiglia V P, Bunning T J, Guymon C A. Polymer, 2006, 47:2289 ~ 2298
- White T J, Natarajan L V, Bunning T J, Guymon A. Liq Cryst, 2007, 34:1377 ~ 1385
- White T J, Liechty W B, Guymon A. J Polym Sci Pol Chem, 2007, 45:4062 ~ 4073

- 22 Winter H H, Chambon F. J Rheol, 1986, 30: 367 ~ 382
- 23 Zhang Qibin(张其斌), Song Yihu(宋义虎), Zheng Qiang(郑强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (2): 136 ~ 140
- 24 Guan Aizhi(管爱枝), Song Yihu(宋义虎), Tan Yeqiang(谭业强), Zheng Qiang(郑强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (2): 224 ~ 229
- 25 Chiou B S, English R J, Khan S A. Macromolecules, 1996, 29: 5368 ~ 5374
- 26 Zhang H, Yu L, Ding J. Macromolecules, 2008, 41: 6493 ~ 6499
- 27 Hu J, Ge Z, Zhou Y, Zhang Y, Liu S. Macromolecules, 2010, 43: 5184 ~ 5187
- 28 Scott T F, Kowalski B A, Sullivan A C, Bowman C N, McLeod R R. Science, 2009, 324: 913 ~ 917

PHOTOPOLYMERIZATION KINETICS AND PHOTO-RHEOLOGICAL BEHAVIORS OF VINYL-MONOMERS

Hai-yan Peng¹, Ming-li Ni¹, Shu-guang Bi¹, Xiao-lin Xie^{1, 2}

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, ² National Anti-counterfeit Engineering Research Center, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract The effects of photoinitiators, light intensity, average functionality of mixed monomers, liquid crystal content, temperature and additives on the photopolymerization kinetics and photo-rheological behaviors of vinyl-monomer/liquid crystal mixtures are reviewed. The rate of polymerization R_p and monomer conversion α greatly increase when an appropriate third component is added into the binary dye/amine type II (H-abstraction type) photoinitiator system, and also largely increase when light intensity or temperature rises. R_p and α first ascend and then descend with increasing the average functionality of mixed monomers. With an increase of liquid crystal content, R_p diminishes while there is no evident variation of α for the type I (cleavage type) photoinitiator; on the contrary, both R_p and α significantly increase for the type II photoinitiator in that condition. Additives that can lower the viscosity of monomer/liquid crystal mixtures also increase R_p and α . Generally, higher R_p causes shorter gelation time for an identical system at a given temperature, and gelation takes place earlier when temperature increases for an identical system or the average functionality of mixed monomers rises at a fixed temperature.

Keywords Holographic polymer dispersed liquid crystals, Photopolymerization kinetics, Photo-rheology, Phase separation, Gelation