

不同醇对聚合物分散液晶光聚合动力学 及其电光特性的影响^{*}

彭海炎¹ 史小靖¹ 廖永贵^{1**} 陈甸田¹ 王少攀¹ 解孝林^{1,2**}

(¹ 华中科技大学化学与化工学院 材料化学与服役失效湖北省重点实验室 武汉 430074)

(² 华中科技大学国家防伪工程技术研究中心 武汉 430074)

摘 要 以丙烯酸-2-乙基己酯(EHA)、二甲基丙烯酸乙二酯(EDMA)/季戊四醇四丙烯酸酯(PETTA)为混合单体、液晶 P0616A 为液晶相、Irgacure 184 为光引发剂,通过 UV 光引发制备了聚合物分散液晶(PDLCs),研究了不同烷基链长醇,即乙醇(EtOH)、正丁醇(*n*BA)、正己醇(*n*HA)、正辛醇(*n*OA)和正十四醇(*n*TA)对体系光聚合动力学及其 PDLCs 液晶相变温度及电光特性的影响.结果表明引入醇分子显著加快了丙烯酸酯/液晶复合体系的光聚合反应速率,提高了单体的最终转化率,其中以正丁醇体系最为明显.随着醇分子烷基链的增长,体系的转化率趋于降低,但依然明显高于不含醇的体系.醇分子的加入降低了 PDLCs 中液晶相的 T_{NI} ,且随着醇分子烷基链的增长,PDLCs 液晶相的 T_{NI} 总体上呈降低的趋势.醇分子的加入增加了 PDLCs 液晶微区中向列相液晶的含量,而含正丁醇和正十四醇的体系液晶微区中向列相液晶低于其它 3 个含醇体系.醇分子的加入明显降低了 PDLCs 的阈值电压和饱和电压以及对比度.结合体系的光聚合速率和单体转化率,正丁醇是改善 PDLCs 性能的最佳选择.

关键词 聚合物分散液晶,醇,光聚合动力学,相行为,电光特性

激光全息聚合物分散液晶(HPDLCs)不仅丰富了液晶科学理论,并且大大推动了液晶技术的发展与应用^[1].它是利用激光相干技术,使单体/液晶混合物发生聚合诱导相分离而形成结构有序的聚合物分散液晶薄膜光栅,在显示^[2,3]、光学微谐振器^[4]、调制激光^[5,6]、高密度/高速度/海量数据存储^[7]及高端防伪等领域中应用广泛.如澳大利亚国家储备银行 1988 年首次推出的聚合物钞就采用了激光全息技术与衍射光学可变图案等关键防伪技术^[8],美国杜邦公司基于激光全息聚合物薄膜光栅的记录材料已垄断世界光活性聚合物全息防伪市场.为改善 HPDLCs 的电光特性,在体系中引入表面活性剂是一种较好的选择.Woo^[9]及 Klosterman 等^[10]证实引入正辛酸可以提高单体的聚合速率,并能显著降低 HPDLCs 的驱动电压和相变温度,而 Liu 等^[11]报道单油酸脱水山梨糖醇酯相对于正辛酸而言更能显著降低 HPDLCs 的驱动电压.然而诸类小分子对聚合物分散液晶的光聚合动力学、电光特性及相变温度影响还缺乏系统的研究.本文以 1-羟基环己基苯

基酮(Irgacure 184)为光引发剂、丙烯酸 2-乙基己酯(EHA)/二甲基丙烯酸乙二酯(EDMA)/季戊四醇四丙烯酸酯(PETTA)为混合单体,与液晶 P0616A (51 wt% 5CB、25 wt% 7CB、16 wt% 8OCB 和 8 wt% 5CT 的混合物)组成丙烯酸酯/液晶复合体系,研究不同烷基链长的非反应性小分子醇对该聚合物分散液晶光聚合动力学、相变温度及电光特性的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与原料

液晶 P0616A,购自石家庄永生华清液晶有限公司;Irgacure 184,购自北京英力科技有限公司,采用石油醚重结晶、干燥后使用;EHA 和 EDMA 购自 Acros Organics;PETTA 购自 Aldrich;乙醇(EtOH)、正丁醇(*n*BA)、正己醇(*n*HA)、正辛醇(*n*OA)和正十四醇(*n*TA),均购自国药集团化学试剂有限公司.制作液晶盒所用的 ITO 玻璃、光固化胶及间隔层均由飞优特科技(深圳)有限公司提供.

^{*} 2011-03-04 收稿,2011-03-31 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:

ygliao@mail.hust.edu.cn; xlxie@mail.hust.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11039

1.2 实验与表征

将丙烯酸酯单体 EHA (23.7 wt%)、EDMA (11.8 wt%)、PETTA (11.8 wt%)、液晶 P0616A (47.4 wt%)、Irgacure 184 (0.5 wt%) 和醇 (4.8 wt%) 加入到 10 mL 样品瓶中超声分散 4 h, 制备均匀混合的丙烯酸酯/液晶复合体系。

采用 Q2000 型光差示扫描量热分析仪 (Photo-differential scanning calorimetry, P-DSC) (TA 公司生产、配有 Omnicure series 2000 UV 光量热计) 研究了上述体系的光聚合动力学。称取约 10 mg 上述丙烯酸酯/液晶复合物置于 T-zero 铝盘中, 在 50 mL/min 的氮气气氛、温度 30℃、紫外光波长和强度分别为 365 nm、20 mW/cm² 的条件下进行等温光聚合实验, 空铝盘作为参照。光固化样品直接在 50 mL/min 的氮气气氛进行普通 DSC 测试, 从 -223.2 K 以 5 K/min 的速度升温到 373.2 K。

在室温下, 将上述丙烯酸酯/液晶复合物通过毛细管作用力注入到间隙约 7 μm 的液晶盒中, 放入 INTELLI-RAY 400 紫外固化箱 (UVITRON, U. S. A) 中 (波长和光强分别为 365 nm、20 mW/cm²) 固化 5 min。空白对照样品中不加入醇, 其他条件相同。

采用 LCT-5016C 液晶显示参数测试仪 (长春北方液晶工程研究开发中心), 施加 1 kHz、180 V 交流方波, 测定聚合物分散液晶薄膜的电光特性。

2 结果与讨论

2.1 醇对丙烯酸酯/液晶复合体系光聚合动力学的影响

图 1 为含小分子醇的丙烯酸酯/液晶复合体系的 P-DSC 曲线。加入小分子醇后, 丙烯酸酯/液晶复合体系的光聚合热焓明显增大, 含 *n*BA 体系的光聚合热焓增幅最大。而后随着醇烷基链的增长, 体系的光聚合热焓趋于减小, 但明显高于不含小分子醇的丙烯酸酯/液晶复合体系的光聚合热焓。

丙烯酸酯/液晶复合体系 *t* 时刻的聚合反应速率 R_p 和转化率 $\alpha(t)$ 由下列公式计算^[12,13]:

$$R_p = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{n\Delta H_0 m} \quad (1)$$

$$\alpha(t) = \Delta H(t) / (n\Delta H_0 m) \quad (2)$$

式中, $\Delta H(t)$ 为 *t* 时刻内的反应热焓, *n* 为单体的数均官能度, ΔH_0 为丙烯酸酯双键的标准反应热焓 ($\Delta H_0 = 86.2$ kJ/mol), *m* 为混合单体的平均摩

尔数。

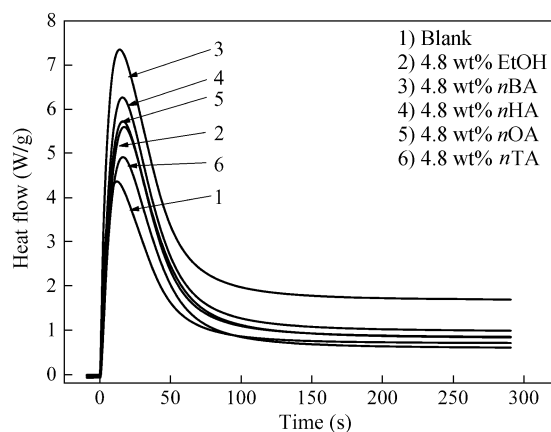


Fig. 1 P-DSC curves of acrylate/LCs mixture without and with different alcohols (containing 23.7 wt% EHA, 11.8 wt% EDMA, 11.8 wt% PETTA, 47.4 wt% P0616A, 0.5 wt% Irgacure 184)

图 2 给出了含小分子醇的丙烯酸酯/液晶复合体系光聚合速率 R_p 与反应时间 *t* 的关系。丙烯酸酯/液晶复合体系光聚合具有“表观”诱导时间短、聚合速度快的特征, 在约 12 s 的时间内 R_p 即达到最大值。小分子醇的加入后, R_p 达到最大的时间延迟了约 4 s, 且体系的 R_p 显著增加, 说明聚合反应的凝胶效应得到一定程度的抑制。加入 EtOH 后, 丙烯酸酯/液晶复合体系的最大 R_p 由原来的 0.013 s⁻¹ 增加到 0.017 s⁻¹, 含 *n*BA 体系的光聚合最大 R_p 达到 0.023 s⁻¹, 增加了近 1 倍。而后随着醇烷基链的增长, 体系的光聚合 R_p 趋于减小, 但明显高于不含小分子醇的丙烯酸酯/液晶复合体系的光聚合 R_p 。

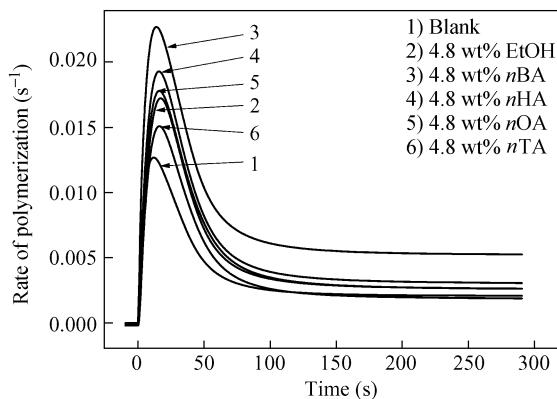


Fig. 2 R_p versus *t* of acrylate/LCs mixture without and with different alcohols (containing 23.7 wt% EHA, 11.8 wt% EDMA, 11.8 wt% PETTA, 47.4 wt% P0616A, 0.5 wt% Irgacure 184)

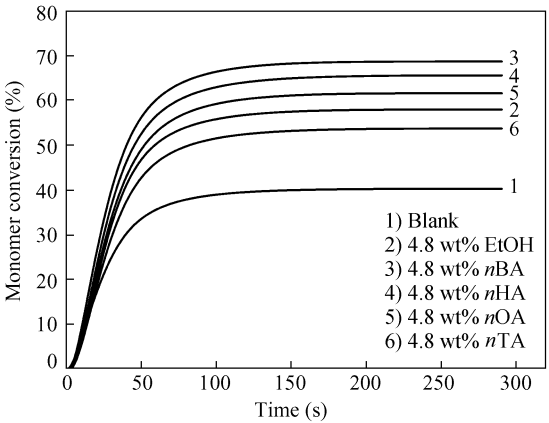


Fig. 3 $\alpha(t)$ versus t of acrylate/LC mixture without and with different alcohols (containing 23.7 wt% EHA, 11.8 wt% EDMA, 11.8 wt% PETTA, 47.4 wt% P0616A, 0.5 wt% Irgacure 184)

图 3 为含醇的丙烯酸酯/液晶复合体系光聚合反应的单体转化率 $\alpha(t)$ 与反应时间 t 的关系图. 与不含醇的丙烯酸酯/液晶复合体系相比, 小分子醇的加入不仅提高了体系中单体的初始转化率, 而且显著提高了单体的最终转化率. 加入 EtOH 和 n BA 后, 体系的转化率明显提高, 其最终转化率由不含醇体系的 40.2% 分别提高到 58%

Table 1 Solubility parameters of alcohols, P0616A and mixed monomers^[14]

	EtOH	n BA	n HA	n OA	n TA	P0616A	Mixed monomers
δ ($J^{1/2}/cm^{3/2}$)	26.6	23.1	21.8	20.9	20.1	23.1	17.3

转化率. 尤其是正丁醇与 P0616A 之间的相容性最好, 有利于降低体系的黏度, 因此体系的聚合反应速度、单体转化率最高. 随着醇分子烷基链的增长, 醇与液晶 P0616A 之间的相容性变差, 降低体系黏度的作用变弱, 因此体系的聚合反应速度、单体转化率趋于下降. 值得注意的是体系的转化率均达不到 100%, 为克服残留单体对器件性能的影响, 经历上述聚合过程的体系在 UV 灯下进行进一步短期的后固化即可将残余单体聚合, 并稳定聚合过程所形成的微观结构^[15].

2.2 醇对聚合物分散液晶相变温度的影响

图 4 为含不同醇的 PDLCs 的 DSC 曲线. 可以看出, 醇分子的加入降低了 PDLCs 向列液晶相-各向同性相的转变温度 (T_{NI}), 且随着醇分子烷基链长的增长, PDLCs 液晶相的 T_{NI} 总体上呈降低的趋势. 例如, 不含醇 PDLCs 液晶相的 T_{NI} 为 330.6 K, 加入 n OA 后, 体系的 T_{NI} 降低至 319.4 K, 降幅达 3.4%. 加入 n TA 后, PDLCs 的 DSC 曲线出现

和 68.8%, 增幅分别达 44.3% 和 71.1%. 随着醇烷基链的增长, 体系的转化率趋于降低, 但依然明显高于不含醇的体系. 显然, 小分子醇的引入显著影响了丙烯酸酯/液晶复合体系的光聚合反应动力学, 并依赖于醇的烷基链长. 表 1 给出了 EtOH、 n BA、 n HA、 n OA、 n TA 和液晶 P0616A 的溶解度参数, EHA/EDMA/PETTA 混合单体的溶解度参数 (δ_{mm}) 由式 (3) 计算:

$$\delta_{mm} = \sum N_i \delta_i \quad (3)$$

式中, N_i , δ_i 分别为混合单体中, EHA、EDMA、PETTA 的摩尔分数和溶解度参数.

从表 1 中可以看出, 小分子醇的溶解度参数与丙烯酸酯/液晶复合体系中液晶的溶解度参数较为接近, 表明小分子醇与丙烯酸酯/液晶复合体系具有一定的相容性或溶解性. 丙烯酸酯/液晶复合体系光聚合反应速度很快, 随着反应进行, 体系黏度增大, 同时伴随着液晶相分离的发生, 这两个因素都会降低自由基与单体之间的碰撞几率, 降低反应速率和单体最终转化率. 少量醇的加入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, 提高体系光聚合反应速度和单体

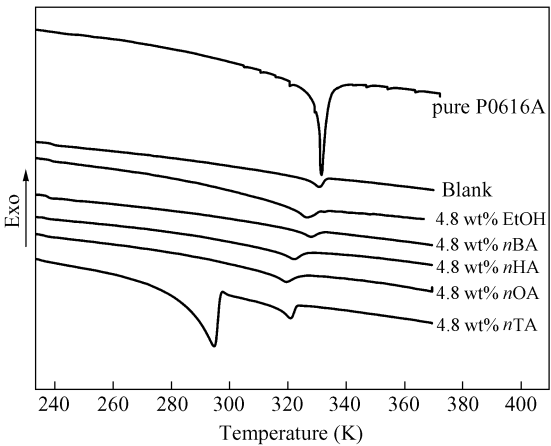


Fig. 4 DSC profiles of PDLCs without and with different alcohols (containing 23.7 wt% EHA, 11.8 wt% EDMA, 11.8 wt% PETTA, 47.4 wt% P0616A, 0.5 wt% Irgacure 184)

了 2 个吸热峰, 在 294.5 K 附近的吸热峰对应于 n TA 的熔融峰, 比纯 n TA 的熔点 (311.2 K) 降低了 5.4%, 这从侧面反映出 n TA 与液晶相具有一

定的相容性.

此外,基于相变热焓和下面的公式^[12],可以计算出 PDLCs 中液晶微区中向列相液晶的含量(δ):

$$\delta = (100/x)(\Delta H_{NI}(x)/\Delta H_{NI}(LC)) \quad (4)$$

式中, $\Delta H_{NI}(x)$ 和 $\Delta H_{NI}(LC)$ 分别代表含有 x wt% 液晶的 PDLCs 和纯液晶发生向列相-各向同性相转变的热焓值.

图 5 给出了含不同醇的 PDLCs 液晶微区中向列相液晶的含量. 可以看出,随着小分子醇的加入,PDLCs 液晶微区中向列相液晶的含量均得到增加. 例如,不含醇 PDLCs 的 δ 为 0.39,而含 n OA PDLCs 的 δ 为 0.93,提高了 1.4 倍. 这是由于丙烯酸酯/液晶复合体系在光聚合反应过程中发生相分离,使液晶形成分散相分散在聚合物网络中. 醇的加入降低了体系的黏度,有利于聚合物与液晶之间的相分离,从而提高液晶微区中向列相液晶的含量. 值得注意的是,含 n BA 和 n TA 的体系,液晶微区中向列相液晶的含量较其它 3 个含醇的体系低,这是由于 PDLCs 的相分离取决于单体的聚合速率、体系黏度这两个因素的共同作用. 一般地,单体聚合速率越快,PDLCs 液晶微区中向列相液晶含量低,即液晶来不及从聚合物中分离出来;相反地,体系黏度越低,在丙烯酸酯/液晶复合体系的光聚合反应过程中,液晶越容易从聚合物中分离出来,PDLCs 液晶微区中液晶含量就越高. 从体系的光聚合动力学结果来看,含 n BA 体系的聚合速率最快,不利于液晶从聚合物中分离出来,因此 PDLCs 液晶微区中液晶含量较低. 而含 n TA 的丙烯酸酯/液晶复合体系则由于体系

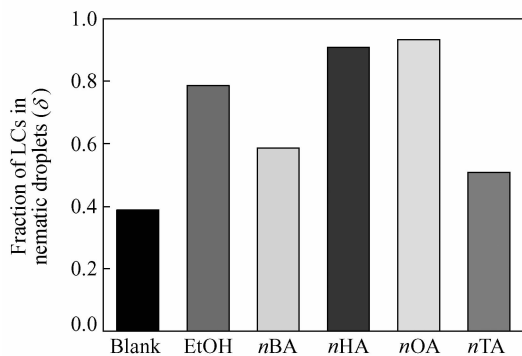


Fig. 5 Fraction of LCs contained in nematic droplets in PDLCs without and with different alcohols (containing 23.7 wt% EHA, 11.8 wt% EDMA, 11.8 wt% PETTA, 47.4 wt% P0616A, 0.5 wt% Irgacure 184)

的黏度高于含 EtOH、 n HA、 n OA 体系,使得液晶相对难于从聚合物中分离出来,因此 PDLCs 液晶微区中液晶含量也较低.

2.3 醇对聚合物分散液晶 (PDLCs) 电光特性的影响

PDLCs 的驱动电压对于器件而言是一个重要的物理参数. 图 6 给出了含不同醇的 PDLCs 在 1 kHz、180 V 电场下的电光特性图. 从图中可以看出,加入醇明显降低了 PDLCs 的阈值电压和饱和电压. 例如,不含醇的体系阈值电压和饱和电压分别为 3.56 V/ μ m 和 2.33 V/ μ m,而含正丁醇的体系阈值电压和饱和电压分别降低至 1.31 V/ μ m 和 0.57 V/ μ m,分别减低了 34.6% 和 56.5%. 随着醇分子烷基链长的增长,PDLCs 的饱和电压进一步降低,而阈值电压趋于稳定. 秦爱林等^[16]认为驱动电压的降低归因于聚合物网络玻璃化温度的降低. 在本体系中,由于小分子醇与聚合物网络的相容性较差,因此小分子醇增塑聚合网络的可能性很小,驱动电压的降低主要是由于醇在 PDLCs 薄膜中起到了类似于表面活性剂的作用,在聚合物网络和液晶液滴界面上产生一层界面层,从而降低了聚合物网络对液晶液滴的锚定力^[11],因此降低了驱动电压. 此外,从图 4 中还可以看出,加入醇还降低了 PDLCs 的对比度,这是由于醇与液晶之间存在一定的相容性,加入醇降低了聚合物网络中液晶的序参数和弹性力^[10],从而导致对比度的下降. 结合体系的光聚合速率和单体转化率,正丁醇是改善 PDLCs 性能的最佳选择.

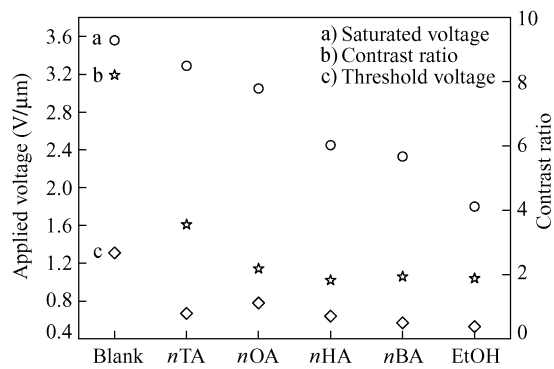


Fig. 6 Electro-optical properties of PDLCs without and with different alcohols (containing 23.7 wt% EHA, 11.8 wt% EDMA, 11.8 wt% PETTA, 47.4 wt% P0616A, 0.5 wt% Irgacure 184)

3 结论

(1) 引入小分子醇, 显著加快了丙烯酸酯/液晶复合体系的光聚合反应速率, 提高了单体的最终转化率, 其中以正丁醇体系最为明显. 随着醇分子烷基链的增长, 体系的转化率趋于降低, 但仍然明显高于不含醇的体系.

(2) 醇分子的加入降低了 PDLCs 中液晶相的 T_{NI} , 且随着醇分子烷基链长的增长, PDLCs 液晶

相的 T_{NI} 总体上呈降低的趋势.

(3) 醇分子的加入增加了 PDLCs 液晶微区中向列相液晶的含量, 而含正丁醇和正十四醇体系液晶微区中液晶含量低于其它 3 个含醇体系.

(4) 醇分子的加入明显降低了 PDLCs 的阈值电压和饱和电压以及对比度. 结合体系的光聚合速率和单体转化率, 正丁醇是改善 PDLCs 性能的最佳选择.

REFERENCES

- 1 Bunning T J, Natarajan L V, Tondiglia V P, Sutherland R L. *Annu Rev Mater Sci*, 2000, 30: 83 ~ 115
- 2 Yaras F, Kang H, Onural L. *J Disp Technol*, 2010, 6(10): 443 ~ 454
- 3 Date M, Takeuchi Y, Kato K. *J Phys D-Appl Phys*, 1998, 31(18): 2225 ~ 2230
- 4 Jakubiak R, Bunning T J, Vaia R A, Natarajan L V, Tondiglia V P. *Adv Mater*, 2003, 15(3): 241 ~ 244
- 5 Luo D, Sun X W, Dai H T, Demir H V, Yang H Z, Ji W. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(8): 081101
- 6 Coles H, Morris S. *Nat Photonics*, 2010, 4(10): 676 ~ 685
- 7 Matharu A S, Jeeva S, Ramanujam P S. *Chem Soc Rev*, 2007, 36(12): 1868 ~ 1880
- 8 Prime E L, Solomon D H. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 3726 ~ 3736
- 9 Woo J Y, Kim B K. *ChemPhysChem*, 2007, 8(1): 175 ~ 180
- 10 Klosterman J, Natarajan L V, Tondiglia V P, Sutherland R L, White T J, Guymon C A, Bunning T J. *Polymer*, 2004, 45(21): 7213 ~ 7218
- 11 Liu Y J, Sun X W, Dai H T, Liu J H, Xu K S. *Opt Mater*, 2005, 27(8): 1451 ~ 1455
- 12 De Sarkar M, Gill N L, Whitehead J B, Crawford G P. *Macromolecules*, 2003, 36(3): 630 ~ 638
- 13 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(6): 1407 ~ 1411
- 14 Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A, Abe A, Bloch D R. *Polymer Handbook*, 4th ed. Toronto: John Wiley & Sons, Inc. 1999. VII/675 ~ 711
- 15 Maschke U, Coqueret X, Benmouna M. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 159 ~ 170
- 16 Qin Ailin(秦爱林), Wang Yinghan(汪映寒). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (7): 870 ~ 875

EFFECTS OF DIFFERENT ALCOHOLS ON PHOTOPOLYMERIZATION KINETICS, ELECTRO-OPTICAL PERFORMANCES OF POLYMER DISPERSED LIQUID CRYSTALS

PENG Haiyan¹, SHI Xiaojing¹, LIAO Yonggui¹, CHEN Diantian¹,
WANG Shaopan¹, XIE Xiaolin^{1,2}

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

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

Abstract Polymer dispersed liquid crystals (PDLCs) were prepared by UV photopolymerization of the mixture monomers of 2-ethylhexyl acrylate (EHA), ethylene dimethacrylate (EDMA) and pentaerythritol tetraacrylate (PETTA) in the presence of liquid crystals P0616A and photoinitiator Irgacure 184. The effects of different alcohols with different short chains, *i. e.*, ethanol (EtOH), *n*-butanol (*n*BA), *n*-hexanol (*n*HA), *n*-octanol (*n*OA) and *n*-tetradecanol (*n*TA), on the photopolymerization kinetics, liquid crystal phase transition temperature (T_{NI}) and electro-optical performance of PDLCs were investigated. The results reveal that the addition of these non-reactive low molecular alcohols, especially *n*BA, significantly increases the polymerization rate and monomer conversion of monomer/liquid crystal dispersions, and the monomer conversion reduces with increasing the chain length of the alcohol, but remains higher than that without alcohol. Additionally, T_{NI} of PDLCs decreases with adding alcohols, and tends to further decrease with the increasing of alcohol chain length. The addition of alcohols also increases the fraction of nematic phases in PDLCs, and the fractions of nematic phases in PDLCs containing *n*BA and *n*TA are lower than those containing EtOH, *n*HA and *n*OA. Finally, the alcohols dramatically decrease the threshold voltage, saturated voltage and contrast ratio of PDLCs. Combining the effect on the photopolymerization kinetics, *n*BA is the best choice for improving the performance of PDLCs.

Keywords Polymer dispersed liquid crystals, Alcohol, Photopolymerization kinetics, Phase transition, Electro-optical performance