

· 研究简报 ·

## 外电场下光聚合反应动力学的表征方法\*

李从武 潘 昂

(上海材料研究所, 上海 200082)

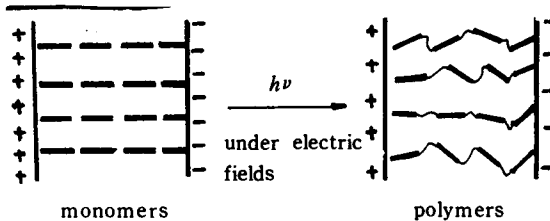
**关键词** 光聚合反应、液晶、外电场、动力学、表征

近年来, 液晶单体在外场(电场、磁场和剪切力)下在位光聚合反应的研究工作受到了很大的关注<sup>[1, 2]</sup>. 众所周知, 热致型侧链高分子液晶在许多方面展示了诱人的应用前景, 例如非线性光学材料<sup>[3]</sup>、可擦除光学贮存器件<sup>[4]</sup>、图象记录介质<sup>[5]</sup>等. 然而这些器件的实际应用很大程度上取决于高度取向的液晶膜制备<sup>[6]</sup>. Broer 和 Finkelmann 等人在实验中证明了外场预取向液晶单体在位光聚合反应方法可获得取向度很高的液晶膜<sup>[1, 7, 8]</sup>.

研究预取向液晶单体光聚合反应, 首先是要建立与制膜工艺相适应能反映光聚合反应全过程的测试方法. 传统的方法虽然能获得光聚合反应动力学参数<sup>[9, 10]</sup>, 但得不到相应的膜制品. 因此, 近年来先后发展了一些新的测试方法, 其中包括实时红外法<sup>[11]</sup>、微波介电法<sup>[12]</sup>、全息法<sup>[13]</sup>和荧光发射法<sup>[14]</sup>. 本文则采用电学参量的变化来表征外电场下光聚合反应动力学过程, 这个方法的最大特点是: 能实际跟踪光聚合反应过程并能达到控制质量的目的.

### 1. 极化电流法

在外电场下, 已经极化的单体分子发生光聚合反应, 这个过程同时伴随着分子极化程度的改变, 即单体转化成聚合物, 其电子密度、原子位置和取向状态必然引起变化, 进而产生了极化电流.



根据静电学理论, 若极板两端的电压保持不变, 则极化强度可写成:

$$P = K [M] \tag{1}$$

也可以写成:

$$P = Q/S \tag{2}$$

式(1)和式(2)中,  $K$  为常数,  $[M]$  为极化分子摩尔数、 $Q$  为极板上的电荷、 $S$  为极板面积.

令式(1)等于式(2), 则有:  $K [M] = Q/S$

\* 1992年12月24日收到

$$K' [M] = Q \quad (3)$$

$$K \sigma d[M] = dQ$$

若方程两边同时除以时间微分  $dt$ , 有:

$$K' \frac{d[M]}{dt} = \frac{dQ}{dt} \quad (4)$$

根据极化电流定义,  $I_\alpha = \frac{dQ}{dt}$ , 有:

$$I\alpha = K' \frac{d[M]}{dt} \quad (5)$$

实验上, 只要能找到表征极化电流的方法, 那么电场下光聚合反应动力学关系也就可能建立.

## 2. 电阻法

电场下光聚合反应过程中膜层的电阻变化比较复杂, 归结起来有以下几个因素: (1) 单体向聚合物转化, 本征电子解离能提高, 电阻变大; (2) 从流动状态到固体状态, 离子载流子迁移速度受阻, 电阻变大; (3) 聚合引起体积收缩, 导致电极界面电阻变大; (4) 聚合反应产生的热效应. 实际测到的电阻是以上各种因素相互叠加的结果. 从经验判知, 聚合反应中表观电阻值总是呈上升趋势, 随着反应转化率的提高, 膜层电阻愈来愈大, 按数学含义可写成:

$$(1 - \alpha) = f(1/R) \quad (6)$$

$\alpha$  为单体转化率,  $f(1/R)$  是一个复杂的未知函数,  $R$  为膜层的电阻.  $f(1/R)$  按泰勒级数展开<sup>[15]</sup>, 并且取一阶近似, 则  $f(1/R)$  写成:

$$f(1/R) = A/R + B \quad (7)$$

$A, B$  为常数.

将初始和边界条件代入(7), 解出常数  $A$  和  $B$ , 则:

$$\begin{aligned} f(1/R) = (1 - \alpha) &= [M]_t / [M]_0 \\ &= R_0 R_e / R_t (R_e - R_0) - R_0 / (R_e - R_0) \end{aligned} \quad (8)$$

$R_0$  为初始电阻,  $R_e$  为聚合以后的末电阻.

由于  $R_e \gg R_0$ , 式(8)近似为:

$$[M]_t / [M]_0 = R_0 / R_t \quad (9)$$

## 3. 实验

本文用 ZC-43 型超高阻计同光聚合反应系统相结合的方法来测定聚合反应中的极化电流和电阻变化, 见图1.

用毛细管将单体小心地加到样品池中, 并且在规定的温度下恒温半小时. 选择适当的直流电压并施加在样品池中的两个电极上, 调节高阻计的量程(电阻或电流)和记录仪的时间标度. 待系统完全稳定后, 开启光源. 随着聚合反应的进行, 被测样品的电阻或电流不断变化并通过记录仪记录下来. 红外光谱法在同样的条件下进行, 每相隔一段时间取样, 选用  $1640\text{cm}^{-1}$  和  $1700\text{cm}^{-1}$  比值对时间作图. 膨胀计法在循环的恒温( $25^\circ\text{C}$ )水浴中进行.

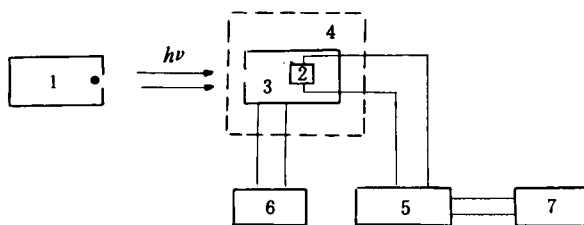


Fig. 1 Equipment for photopolymerization under electrical field

1. 500W UV Hg lamp 2. Sample cell (conductive glass/Cu electrode), 3. Hot stage,

4. Metal screen, 5. ZC-43 resistance meter, 6. Hot stage controller, 7. Recoder

本实验用丙烯酸丁酯(BA)和氨基己酸甲基丙烯酰胺(MAA-6)作平行验证.

#### 4. 方法和检测系统的评估

我们发现用上述设计的系统测定光聚合反应中的极化电流,其灵敏度不高,这是因为超高阻计测到的电流是过程的表现电流,它由三部分组成,即原子电子极化电流、取向极化电流和本征电流,只有当前两项大于后一项时,测得的电流才是极化电流.因此用本系统表征光聚合反应动力学,方程 1-5 成立的必要条件是:(1)本征电流在光聚合反应中变化很小,即电子或离子在电场下迁移速度基本不变;(2)光激发过程不会引起太大的光电流;(3)单体分子应具有一定的极性,以保证足够大的极化电流.可是在一般情况下很难找到满足条件(1)的体系,聚合过程中的热效应、相变和界面接触电阻,总要引起本征电流的变化,而且这些变化常常要大于极化电流的变化.最好的解决方法是将极化电流从表现电流中分离出来,现代测试技术完全可能实现这种要求<sup>[12]</sup>.

用电阻法测定光聚合反应动力学是基于以下近似:(1)不考虑极化电流的影响,事实上极化电流在光聚合反应中始终是存在的,只是同本征电流相比可忽略不计;(2)忽

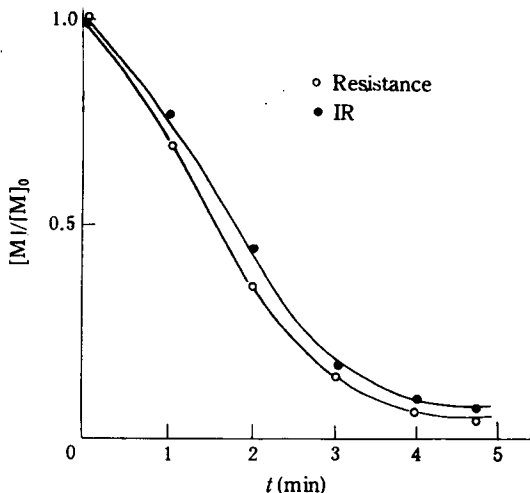


Fig. 2 Plot of  $[M]/[M]_0$  versus  $t$  for photopolymerization of BA at fixed benzoin concentration (0.5%) by IR and resistance, 25 °C

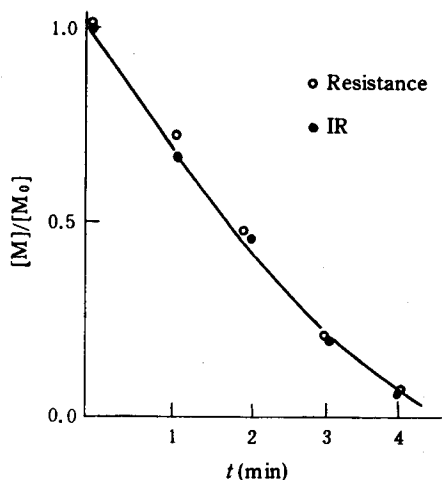


Fig. 3 Plot of  $[M]/[M]_0$  versus  $t$  for photopolymerization of MAA-6 at fixed Michler's keton concentration (1%) by IR and resistance, 25 °C

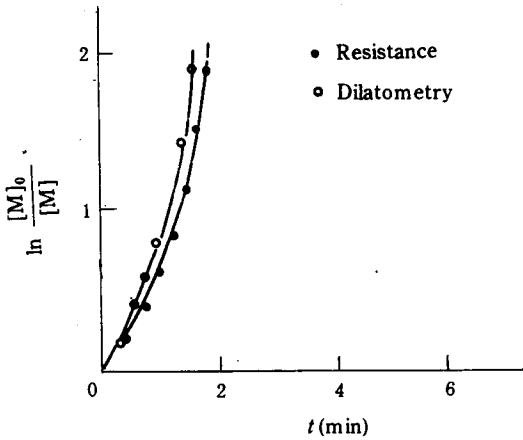


Fig. 4 Plot of  $\ln [M]_0 / [M]$  versus  $t$  for photopolymerization of BA at fixed benzoin concentration (1%) by Resistance and dilatometry, 25°

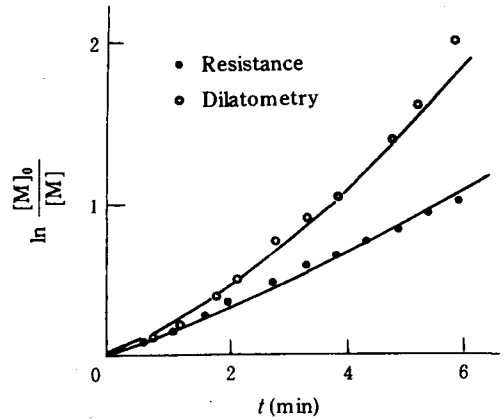


Fig. 5 Plot of  $\ln [M]_0 / [M]$  versus  $t$  for photopolymerization of BA at fixed AIBN concentration (1%) by resistance and dilatometry, 25°C

略泰勒级数中的高次项; (3) 假定  $Re \gg R_0$ , 这些近似或忽略是造成理论计算与实际测量之间误差的原因。但是作为相对比较, 用电阻法表征和跟踪光聚合反应动力学是一个十分简便和有效的方法。我们对相同的聚合体系, 分别用红外光谱法和膨胀计法进行对比测定, 结果证明, 电阻法得到的实验结果同以上两种方法得到的结果是相互对应的, 见图 2、图 3、图 4 和图 5。

从以上的实验结果我们清楚地看到, 利用反应过程中膜层的电阻变化来表征光聚合反应动力学, 不仅是可能的, 而且还有较好的实验精度, 这对于控制外电场下光聚合反应特别有用。

作为一种测试方法, 它还存在着一些不足的地方, 例如如何考虑电极接触类型对测试精度的影响, 如何抑制光电流影响以及如何将极化电流从表观电流中分离出来, 这些问题都有待于作进一步的研究。

### 参 考 文 献

- [1] Broer, D. J., Finkelmann, H., Kastumi kondo, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 185
- [2] Yasue Imanishi, Kastumi Kondo, Teruo Kitamura, *JP. J. App. Phys.*, **1990**, 29, 8, 1477
- [3] Smith, H. M., in "Holographic Recording Materials", Springer, Berlin, **1977**
- [4] Coles, H. J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **1986**, 3, 37
- [5] Eich, M., *Makromol. Chem.*, **1985**, 186, 2639
- [6] 李从武, 潘昂, "液晶单体在外电场下光聚合反应", 《高分子通报》, **1993**, 4, 204
- [7] Broer, D. J., Grietje, N. Mol., *Makromol. Chem.*, **1989**, 190
- [8] Broer, D. J., Gossink, R. G., Hikmet, R. A. M., *D. Ange. Makromol. Chem.*, **1990**, 183, 45
- [9] Pemberton, D. R., Johnson, A. F., *Polymer*, **1984**, 25, 529
- [10] Fizet, M., Decker, C., Faure, J., *Eur. Polymer J.*, **1985**, 21, 427
- [11] Decker, C., Moussa, K., *Mackromolecules*, **1989**, 22, 4455

- [12] Carle Carlini, Francesco ciaroelli, Pierangelo Rolla, *J. Polym. Sci. Pat B: Polym. Phys.*, **1987**, 27, 189
- [13] Carre, C., Laugnet, D. J., Fouassier, J. P., *Macromolecules*, **1987**, 22, 792
- [14] Vadim, V. Krongauz, Robert, M. Yohannan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 183, 495
- [15] 登斯, J. B., 《化学中的数学方法》, **1975**, 161

## A METHOD FOR CHARACTERIZING THE KINETICS OF PHOTOPOLYMERIZATION IN EXTERNAL ELECTICAL FIELD

LI Congwu, PAN Ang

(*Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai, 200082*)

### ABSTRACT

In-situ photopolymerization of oriented liquid crystals (LC) is an important method of preparing high quality polymeric LC films for new optical devices. This article develops a method for characterizing the kinetics of photopolymerization in electrical fields using poled electrical current and electrical resistance which arise in the reaction process. It provides with a simple and effective mean.

**Key words** Photopolymerization, Kinetics, External electrical fields, Characterizing, Liquid crystal