

丙烯酸酯/液晶体系的光聚合反应动力学对 PDLC 电光性质的影响^{*}

倪名立¹ 彭海炎¹ 毕曙光¹ 廖永贵^{1**} 解孝林^{1,2**}

(¹ 华中科技大学化学与化工学院 大型电池关键材料与系统教育部重点实验室 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 采用光-示差扫描量热法(P-DSC)和光-流变学(P-Rheology)技术,测定了丙烯酸酯/液晶体系的光聚合反应动力学和凝胶化时间. 基于自催化模型和凝胶时间-温度关系,计算了体系的光聚合反应速率常数和活化能,探讨了单体结构与组成、反应温度对体系光聚合动力学的影响,并研究了聚合物分散液晶(PDLC)的电光响应行为与相分离结构对光聚合动力学的依赖性. 结果表明,升高反应温度、增加体系的单体反应活性和平均官能度,均提高了体系的光聚合速率常数,缩短了光聚合凝胶时间. 随着单体反应活性和平均官能度的提高,体系的光聚合反应活化能明显降低,且凝胶化前的光聚合反应活化能低于光聚合全过程的平均反应活化能. 当液晶含量为50%时,形成的PDLC呈亚微米尺度的双连续相结构. 随着光聚合反应温度的升高,光聚合速率加快,导致凝胶时间缩短、相分离程度降低,使PDLC中液晶相尺寸变小、聚合物网络致密化,PDLC的弛豫时间延长、饱和电压降低,而开启时间和阈值电压变化不大.

关键词 聚合物分散液晶, 光聚合动力学, 凝胶化, 相分离

聚合物分散液晶(PDLC)作为一类新型功能材料,具有独特的电光响应特性,已应用于智能调光玻璃^[1]、柔性显示设备^[2]、微谐振器^[3,4]和气体传感器^[5]等高技术领域. 光聚合诱导相分离法具有聚合速率快、过程简便、环保和成本低廉等优点,已成为制备PDLC的主流技术. 由于PDLC的相分离结构取决于光聚合单体与液晶之间的相容性、体系的光聚合反应速率和凝胶时间等因素^[6-8],进而影响其电光响应特性,因此有必要研究PDLC制备过程中的光聚合动力学、凝胶化和相分离行为. 丙烯酸酯/液晶体系的光聚合反应动力学研究已有一些报道,然而对聚合反应速率常数、活化能等动力学参数缺乏定量研究,PDLC的电光响应行为与相分离结构对光聚合动力学的依赖性也不明确. 本文结合光-示差扫描量热法(P-DSC)和光-流变学(P-Rheology)技术研究丙烯酸酯/液晶体系的光聚合动力学和凝胶化过程,基于自催化模型和凝胶时间-温度关系,研究了体系的光聚合反应速率常数和活化能,探讨了单体

结构与组成、反应温度对体系光聚合动力学的影响,进而研究了PDLC的电光响应行为与相分离结构对光聚合动力学的依赖关系.

1 实验部分

1.1 实验原料

实验用单体为丙烯酸-2-乙基己酯(EHA,购自ACROS),二甲基丙烯酸酯乙二醇(EDMA,购自ACROS)和季戊四醇四丙烯酸酯(PETTA,购自Sigma Aldrich). 液晶P0616A是由51 wt%的4-氰基-4'-戊基联苯、25 wt%的4-氰基-4'-庚基联苯、16 wt%的4-氰基-4'-辛氧基联苯和8 wt%的4-氰基-4'-戊基三联苯组成的,购自石家庄永生华清显示材料有限公司. 光引发剂2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(TPO)由上海宝润化工赠送. 所有样品未经纯化直接使用.

1.2 仪器与表征

按表1中配方在5 mL棕色瓶中称取EHA、EDMA和PETTA和液晶P0616A,再加入1.0%的

* 2013-12-13 收稿,2014-01-23 修稿;国家自然科学基金杰出青年基金(基金号 50825301)、面上基金(基金号 51373060)和教育部新世纪优秀人才支持计划(项目号 NCET-11-0174)资助项目.

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

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13452

光引发剂 TPO,在 30 ℃ 下超声分散 10 min,得到单体/液晶混合物.

Table 1 Composition and average functionality (f_{av}) of monomer/LC syrups

Entry	EHA	EDMA	PETTA	P0616A	f_{av}
A	25.0%	25.0%	—	50.0%	1.5
B	25.0%	12.5%	12.5%	50.0%	2.0
C	25.0%	—	25.0%	50.0%	2.5

采用配有 Omnicure serials 2000 型 UV 光源的 TA Q2000 型 P-DSC 测量单体/液晶体系的光聚合反应动力学,氮气流量 50 mL·min⁻¹,光源波长为 365 nm,强度设为 30 μW·cm⁻².

采用 Anton-paar MCR302 型旋转流变仪测量单体/液晶体系的光聚合流变行为. 实验在氮气氛中采用应变扫描模式,应变振幅为 15 (仍处于线性黏弹区内),频率为 1 Hz,样品的厚度固定为 250 μm. 光源参数与 P-DSC 实验保持一致.

使用 ITO 玻璃制备厚度为 10 μm 左右的液晶盒,将单体/液晶混合物在毛细管作用灌入液晶盒中,在 10 ~ 50 ℃ 下用 365 nm 紫外光固化 10 min,光源条件与 P-DSC 和 P-Rheology 实验保持一致. 采用 LCT-5016C 液晶显示参数综合测试仪 (北方液晶工程研究开发中心)测量 PDLC 的电光响应行为,驱动信号为频率 1 kHz、0 ~ 150 V 的正弦方波电压,响应时间测试时电压固定为 100 V. 采用 Sirion 200 型场发射电子扫描显微镜 (荷兰 FEI 公司)观察 PDLC 的相分离结构,测试前用正己烷浸泡 1 天以除去 PDLC 中的液晶,干燥后蒸镀金属铂.

2 结果与讨论

2.1 单体/液晶体系的光聚合反应动力学

基于 P-DSC 测量的光聚合反应热焓,计算光聚合反应速率和转化率 α ^[7,8]. 图 1 中给出不同温度下单体/液晶体系光聚合速率与双键转化率的关系,不同体系的最大聚合反应速率(R_{p-max})和最终转化率(α_f)列于表 2 中. 可以看出,随着转化率的提高,体系的聚合反应速率显著加快,达到 R_{p-max} 后逐渐变慢. 同时,随着反应温度的升高,体系的反应速率、 R_{p-max} 及 α_f 均显著提高. 这是提高反应温度降低了体系的黏度,有利于单体和活性自由基的扩散和相互碰撞所致. 以体系 B 为例,温度从 10 ℃ 升高到 70 ℃,体系 R_{p-max} 从 $1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 提高到 $4.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$,增幅 153%, α_f 也

从 40% 提高到 64%.
根据自催化模型^[6,9],对上述体系的光聚合反应动力学进行如下拟合:

$$R_p = \frac{d\alpha}{dt} = K \left(\frac{\alpha}{\alpha_f} \right)^m \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_f} \right)^n \quad (1)$$

式(1)中 t 为反应时间, K 为聚合反应速率常数, m 为自催化指数, n 为反应级数. 从图 1 中可以看出,自催化模型大多能够描述体系的光聚合反应动力学,而与体系 C 在 60、70 ℃ 下的光聚合过程

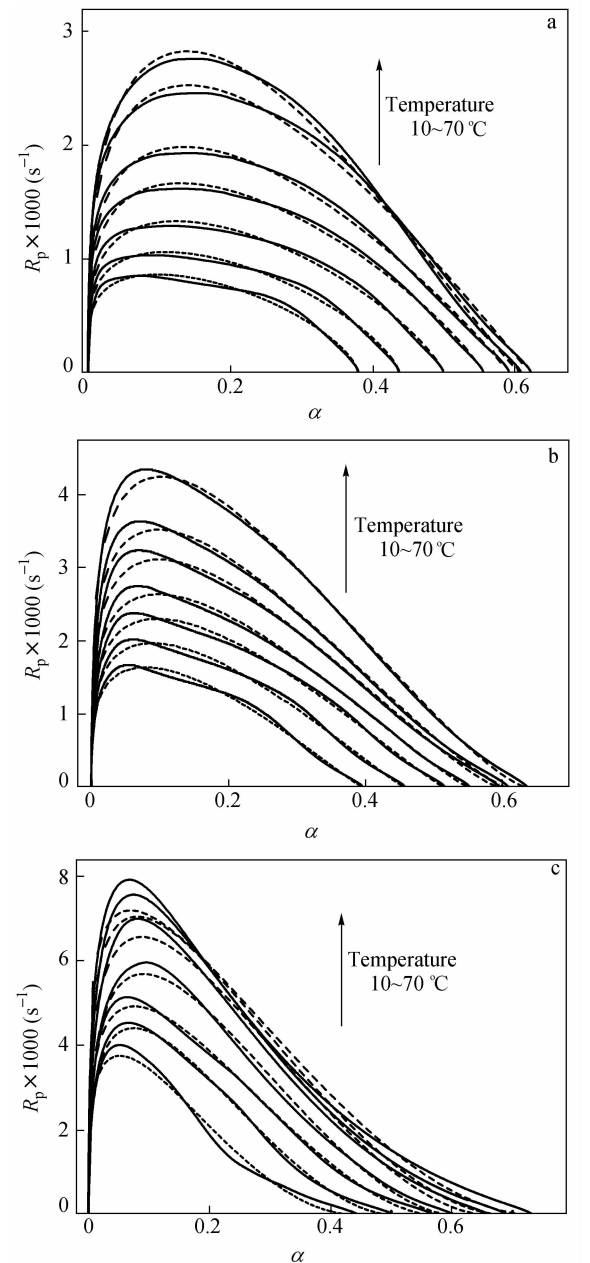


Fig. 1 Polymerization rate (R_p) versus double-bond conversion (α) for different monomer/LC syrups: (a) Entry A, (b) Entry B and (c) Entry C
Solid and dash lines are experiment curves from P-DSC and fitting curves from autocatalysis model, respectively.

偏差较大,可能与体系 C 中单体活性较高与温度升高导致体系凝胶化过程过快有关. 因此计算上述体系在 10 ~ 50 ℃ 下的光聚合反应速率常数 K ,列于表 2 中.

$$\ln K = \ln A + \frac{E_{a-DSC}}{RT}$$

(2)

基于方程(2)^[9,10],计算体系的光聚合反应

活化能(E_{a-DSC}),结果也列于表 2 中. 体系 A、B、C 的 E_{a-DSC} 分别为 18.0、12.0、9.8 kJ·mol⁻¹,表明随着单体反应活性和平均官能度的提高,体系的光聚合反应活化能明显降低,这一结果与前面讨论的聚合反应速率、转化率和聚合反应速率常数对单体反应活性和平均官能度的依赖关系一致.

Table 2 Photopolymerization kinetics parameters for different monomer/LC syrups

Entry	Temperature (℃)	$R_{p-max} \times 1000$ (s ⁻¹)	α_f	$K \times 1000$ (s ⁻¹)	E_{a-DSC} (kJ·mol ⁻¹)	$E_{a-Rheology}$ (kJ·mol ⁻¹)
A	10	0.9	38%	1.5	18.0	7.8
	20	1.0	44%	1.8		
	30	1.3	50%	2.8		
	40	1.6	55%	3.0		
	50	1.9	59%	3.8		
B	10	1.7	40%	3.2	12.0	6.5
	20	2.0	46%	3.9		
	30	2.4	41%	4.5		
	40	2.8	55%	5.2		
	50	3.2	60%	6.1		
C	10	4.0	44%	8.9	9.8	6.2
	20	4.5	50%	10.8		
	30	5.1	57%	10.8		
	40	6.0	66%	13.9		
	50	7.0	70%	15.0		

2.2 单体/液晶体系的凝胶化

P-Rheology 是测量光聚合凝胶行为的有效手段,体系储能模量和损耗模量的交点即为凝胶点^[11,12]. 表 3 列出了不同体系在不同反应温度下的光聚合凝胶时间. 可以看出,当温度从 10 ℃ 升高到 50 ℃ 时,体系的光聚合凝胶时间大幅度缩短,例如体系 A 的光聚合凝胶时间从 47.5 s 降到 31.2 s,降低了 34%,这是由于温度升高加快了光聚合速率的缘故. 在相同的反应温度下,随着体系中单体反应活性和平均官能度的提高,体系的聚合速率加快,凝胶化时间大幅缩短,如体系 A、B、C 在 30 ℃ 下的凝胶化时间分别为 39.4、15.6、4.7 s.

Table 3 Gelation time for different monomer/LC syrups at different temperatures

Temperature (℃)	Entry A	Entry B	Entry C
10	47.5 s	18.2 s	6.4 s
20	42.7 s	17.8 s	6.7 s
30	39.4 s	15.6 s	4.7 s
40	35.2 s	14.2 s	5.6 s
50	31.2 s	13.3 s	4.7 s

基于光聚合凝胶时间与温度的关系^[10,13,14],计算体系凝胶化前的光聚合反应活化能

($E_{a-Rheology}$):

$$\ln t_{gel} = \ln \left(\int_0^{\alpha_c} d\alpha / f(\alpha) \right) - \ln A + \frac{E_{a-Rheology}}{RT}$$

(3)

式中 t_{gel} 为凝胶时间, α_c 为凝胶点转化率, $f(\alpha)$ 为与 α 有关的动力学函数.

由于方程(3)右边的前两项与温度无关^[13],因此以 $\ln t_{gel}$ 为纵坐标、 $1000/T$ 为横坐标作图,得到很好的线性关系(见图 2). 根据拟合直线的斜率计算 $E_{a-Rheology}$,结果列于表 2 中. 对比 E_{a-DSC} ,两者有所差别. 计算体系的光聚合反应活化能

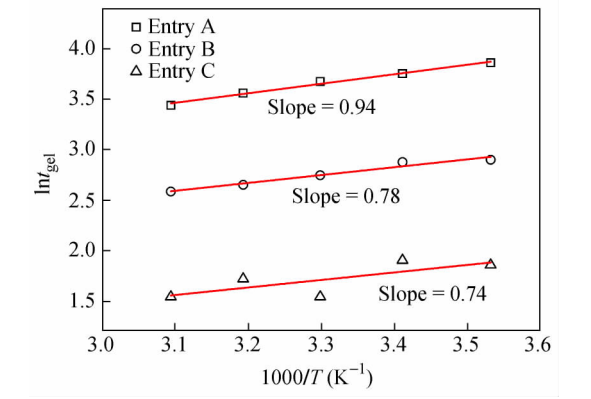


Fig. 2 Linear relationship between $\ln t_{gel}$ and $1000/T$ for different monomer/LC syrups

(E_{a-DSC}),结果也列于表 2 中. 类似于前面讨论的 E_{a-DSC} ,随着体系单体反应活性和平均官能度的提高,凝胶化前的光聚合反应活化能明显降低,体系 A、B、C 的 $E_{a-Rheology}$ 分别为 7.8、6.5、6.2 kJ/mol. 值得强调的是,由于 E_{a-DSC} 是体系在整个光聚合过程中的平均反应活化能, $E_{a-Rheology}$ 是体系凝胶化前的反应活化能,而凝胶化前,体系中单体和活性自由基易于扩散,发生光聚合的能量位垒更低,因此同一体系的 $E_{a-Rheology}$ 比 E_{a-DSC} 低,Moranco 等^[15]也发现光聚合反应活化能随着反应的进行而增大.

2.3 PDLC 的电光响应行为

PDLC 的电光响应参数见表 4. 可以看出,随着反应温度的升高,虽然开启时间(τ_{on})和阈值电压(V_{10})变化不大,但弛豫时间(τ_{off})明显延长,饱和电压(V_{90})明显降低. 如体系 B 的反应温度从 10 ℃ 升高到 50 ℃ 时,所制备 PDLC 的 τ_{on} 均小于 4 ms, τ_{off} 则从 6 ms 增加到 141 ms, V_{10} 维持在 1.6 ~ 2.1 V· μm^{-1} 之间,而 V_{90} 则从 6.1 降低到 4.3 V· μm^{-1} .

PDLC 的电光性能与其微观结构密切相关,

Table 4 Electro-optic properties of PDLC fabricated at different temperatures

Entry	T (℃)	τ_{on} (ms)	τ_{off} (ms)	V_{10} (V· μm^{-1})	V_{90} (V· μm^{-1})
A	10	8	5	2.5	7.9
	20	2	48	1.5	4.5
	30	2	55	1.6	4.0
	40	2	73	1.8	4.0
	50	3	124	1.2	2.8
B	10	2	6	2.1	6.1
	20	4	13	1.8	5.2
	30	3	29	1.6	4.9
	40	2	74	1.8	4.4
	50	3	141	2.0	4.3
C	10	2	7	1.6	5.1
	20	2	19	1.2	5.0
	30	4	71	0.8	3.7
	40	2	129	1.1	3.8
	50	2	282	0.9	3.1

因此有必要研究其相分离结构. Hoppe 等^[16]发现液晶 *N*-4-乙氧基亚苄基 4'-正丁基苯胺 (EBBA) 含量为 50% 的环氧树脂在 80 ℃ 固化时,形成了双连续相结构的 PDLC,但是相区尺寸较大(在微米尺度). 图 3 为体系 B 在不同反应温度下所制备 PDLC 的 SEM 照片. 可以看出,当液晶 P0616A 含量为 50% 时,制备的 PDLC 也呈双连续相结构,但是相区在亚微米尺度. 这是由于实验所用丙烯酸酯单体的反应活化能较低、反应活性高,丙烯酸酯/液晶体系光聚合凝胶化时间短,液晶相没有充足的时间成核、增长,因此形成了亚微米尺度的双连续相结构. 比较不同温度制备的 PDLC 的双连续相结构可以看出,随着反应温度的升高,光聚合速率加快,体系的凝胶时间进一步缩短,因此液晶相尺寸变小,聚合物网络结构变得更加致密.

PDLC 的临界驱动电压 (E_c) 与其结构参数、聚合物和液晶的性质存在如下关系^[17,18]:

$$E_c = \frac{1}{3a} \left(\frac{\sigma_{LC}}{\sigma_p} + 2 \right) \left[\frac{k_{33}(l^2 - 1)}{\Delta\epsilon} \right]^{1/2} \quad (4)$$

式中 a 为液晶相半长轴长度, l 为液晶相半长轴与半短轴之比, k_{33} 为液晶分子的弯曲弹性系数, $\Delta\epsilon$ 为液晶的介电各向异性常数, σ_p 和 σ_{LC} 分别为聚合物基体和液晶相的低频电导率. 液晶相尺寸的减小,导致驱动电压升高;相分离程度的降低,则导致液晶相与聚合物相之间的低频电导率之比降低,驱动电压降低. 二者综合作用导致 V_{10} 变化不大,而 V_{90} 降低. τ_{on} 主要依赖于电场强度^[17],因此变化很小. 液晶尺寸减小,导致比表面积增大,受到聚合物的锚定能增强,因此弛豫时间 τ_{off} 延长.

从表 4 中还可以看出,尽管体系 A、B、C 的活化能逐渐减小、单体活性逐渐提高,但它们形成的 PDLC 的电光性能变化缺乏规律性,表明体系的相分离除了光聚合动力学外,还与体系的相容性和交联度有关,这些因素将在后续的工作中进一步研究.

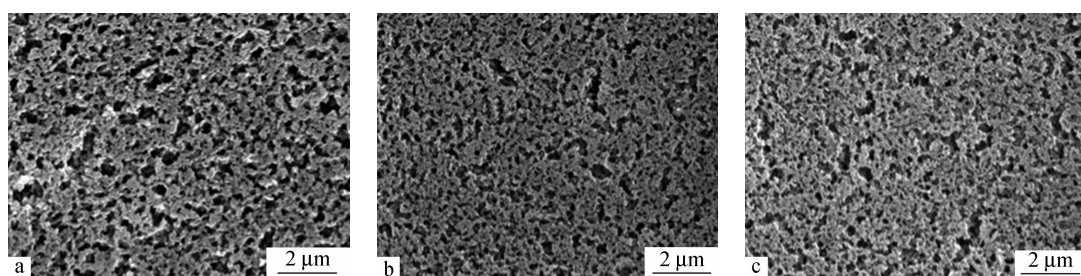


Fig. 3 SEM images of PDLC fabricated with Entry B at (a) 10 °C, (b) 30 °C and (c) 50 °C

3 结论

(1) 升高反应温度、增加单体反应活性和平均官能度,提高了单体/液晶体系的光聚合速率、最终转化率、聚合反应速率常数,缩短了光聚合凝胶时间。

(2) 采用 P-DSC、P-Rheology 方法分别测定了单体/液晶体系在光聚合过程中的平均反应活化能和凝胶化前的光聚合反应活化能。随着单体

反应活性和平均官能度的提高,体系的光聚合反应活化能明显降低,且凝胶化前的光聚合反应活化能低于光聚合全过程的平均活化能。

(3) 当液晶含量为 50% 时,所制备的 PDLC 呈亚微米尺度双连续相结构。随着光聚合反应温度的升高,光聚合速率加快,体系的凝胶时间缩短、相分离程度降低,使 PDLC 中液晶相尺寸变小、聚合物网络致密化,因此 PDLC 的弛豫时间延长、饱和电压降低,而开启时间和阈值电压变化不大。

REFERENCES

- Geelhaar T, Griesar K, Reckmann B. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2 ~ 14
- Mach P, Rodriguez S J, Nortrup R, Wiltzius P, Rogers J A. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 3592 ~ 3594
- Humar M, Ravnik M, Pajk S, Musevic I. *Nat Photonics*, 2009, 3: 595 ~ 600
- Yokoyama H. *Nat Photonics*, 2009, 3: 560 ~ 561
- Chang C L, Wang W C, Lin H R, Hsieh F J, Pun Y B, Chan C H. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 151903
- Cho J D, Lee S, Kim Y B, Hong J W. *Macromol Res*, 2013, 21: 1297 ~ 1304
- Peng Haiyan (彭海炎), Ni Mingli (倪名立), Bi Shuguang (毕曙光), Xie Xiaolin (解孝林). *Acta Polym Sin (高分子学报)*, 2012, 11: 1218 ~ 1224
- Shi Xiaojing, Peng Haiyan, Liao Yonggui, Xie Xiaolin. *Chem J Chin Univ-Chinese (高等学校化学学报)*, 2011, 32: 1407 ~ 1411
- Huang L, Li Y, Yang J, Zeng Z, Chen Y. *Polymer*, 2009, 50: 4325 ~ 4333
- Chiou B S, English R J, Khan S A. *Macromolecules*, 1996, 29: 5368 ~ 5374
- Shih H, Lin C. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34: 269 ~ 273
- Golaz B, Michaud V, Leterrier Y, Manson J A E. *Polymer*, 2012, 53: 2038 ~ 2048
- Oyanguren P A, Williams R J. *J Appl Polym Sci*, 1993, 47: 1361 ~ 1371
- Laza J M, Julian C A, Larrauri E, Rodriguez M, Leon L M. *Polymer*, 1999, 40: 35 ~ 45
- Moranchio J M, Cadenato A, Fernandez-Francos X, Salla J M, Ramis X. *J Therm Anal Calorim*, 2008, 92: 513 ~ 522
- Hoppe C E, Galante M J, Oyanguren P A, Williams R J J. *Macromolecules*, 2002, 35: 6324 ~ 6331
- Bunning T J, Natarajan L V, Tondiglia V P, Sutherland R L. *Annu Rev Mater Sci*, 2000, 30: 83 ~ 115
- Peng H Y, Ni M L, Bi S G, Liao Y G, Xie X L. *RSC Adv*, 2014, 4: 4420 ~ 4426

Effect of Photopolymerization Kinetics of Acrylate/Liquid Crystal Syrups
on Electro-optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystals

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

(¹Key Laboratory of Large-Format Battery Materials and Systems, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

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

Abstract Photopolymerization kinetics and gelation time of acrylate/liquid crystal syrups were characterized by photo-differential scanning calorimetry (P-DSC) and photo-rheology technology (P-Rheology), respectively. The effects of chemical structure and composition of acrylate monomers, and photopolymerization temperature on the kinetics of these syrups were discussed on the basis of the correlation between gelation time and temperature, as well as the polymerization rate constant and activation energy which were calculated from the autocatalysis model. Furthermore, the effects of photopolymerization kinetics on the electro-optical properties and phase-separated structure of the polymer dispersed liquid crystals (PDLCs) were studied. The results indicated that the polymerization rate constant increased and the gelation time decreased with increasing the photopolymerization temperature, the monomer reactivity, and the average functionality of monomers. In addition, the photopolymerization activation energy decreases with increasing the reactivity and average functionality of monomers. Meanwhile, the activation energy before gelation is lower than the global one. When the LC content is 50 wt% , the PDLCs show a bicontinuous phase structure at a submicron scale. Also, the gelation time is significantly shortened with increasing the photopolymerization rate and temperature, leading to smaller LC domains and denser polymer networks in PDLCs. Consequently, the turn-off time is prolonged and the saturation voltage of the PDLCs lowers, whilst their turn-on time and threshold voltage show little variation.

Keywords Polymer dispersed liquid crystals, Photopolymerization kinetics, Gelation, Phase separation

* Corresponding authors: Yong-gui Liao, E-mail: ygliao@mail.hust.edu.cn

Xiao-lin Xie, E-mail: xlxie@mail.hust.edu.cn