

丙烯酸酯/液晶/POSS 复合体系光聚合过程中的体积收缩*

倪名立¹ 彭海炎¹ 毕曙光¹ 周兴平^{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

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-流变学方法研究了丙烯酸酯/液晶复合体系的光聚合凝胶时间及体积收缩率,并与密度法测量的体积收缩率进行了对比. 结果表明,该复合体系的凝胶时间小于 10 s,光-流变学方法可以在线测量丙烯酸酯单体/液晶复合体系的光聚合体积收缩. 以 2 种不同结构的多面体齐聚倍半硅氧烷(POSS)掺杂丙烯酸酯/液晶复合体系,八甲基丙烯酰氧基倍半硅氧烷(MA-POSS)使丙烯酸酯/液晶复合体系的双键转化率略有降低,掺杂 10 wt% MA-POSS 使体系的光聚合体积收缩率仅降低了 12%;而甲基丙烯酰氧基七异丁基倍半硅氧烷(MI-POSS)对体系双键转化率的影响较小,显著降低了体系的光聚合体积收缩,掺杂 10 wt% MI-POSS 使体系的光聚合体积收缩率降低 29%.

关键词 丙烯酸酯/液晶复合体系,多面体齐聚倍半硅氧烷,体积收缩,光聚合,光-流变学

光聚合反应具有反应可控性强、聚合物结构易调控的特点,广泛应用于激光全息、光刻技术、3D 打印、涂装与牙科修复等领域^[1~4]. 然而,乙烯基单体在光聚合过程中产生的体积收缩限制了其应用和发展,尤其对聚合物分散液晶(PDLC)器件的电光性能^[5]、全息聚合物分散液晶(HPDLC)光栅的光栅周期^[6]和液晶分子排列^[7]的影响突出. 因此,测量、控制光聚合过程中的体积收缩具有重要的理论和实际意义.

通常测定聚合过程中体积收缩的方法有密度法^[8]和应力/应变测量法^[9,10]. 但它们存在操作复杂、测量误差大等缺点. 光-流变学(P-Rheology)方法是研究光聚合凝胶化过程和活化能的有效手段^[11,12]. 但迄今为止尚鲜见到光-流变学方法测定光聚合过程中体积收缩的报道. 另一方面,多面体齐聚倍半硅氧烷(POSS)具有独特的刚性硅氧笼型核心和 8 个结构可调控的有机官能团,与高分子复合能够形成分散均匀、透明性好、热稳定性高的复合材料^[13];同时可以降低材料的体积收缩率^[14,15]. 本文采用光-流变学方法测量丙烯酸酯/液晶复合体系在光聚合过程中的体积收缩率,探讨该方法的可行性和准确性,同时研究不同结构、不同含量的 POSS 对丙烯酸酯/液晶复合体系光聚合过程中体积收缩的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

丙烯酸 2-乙基己酯(EHA)及二甲基丙烯酸乙二酯(EDMA)购自 Acros Organics,季戊四醇四丙烯酸酯(PETTA)购自 Sigma-Aldrich Co. LLC.,液晶 P0616A(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)购自石家庄永生华清液晶有限公司,(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(TPO)由上海宝润化工有限公司赠送,甲基丙烯酰氧基七异丁基倍半硅氧烷(MI-POSS)和八甲基丙烯酰氧基倍半硅氧烷(MA-POSS)购自 Hybrid Plastics Inc..

1.2 实验

将单体 EHA、EDMA、PETTA(质量比为 2:1:1)、质量分数为 50 wt% 的 P0616A、1 wt% 的光引发剂 TPO 以及质量分数分别为 0 wt%、2 wt%、4 wt%、6 wt%、8 wt%、10 wt% 的 MI-POSS 或 MA-POSS 加入到 10 mL 棕色样品瓶中,30 ℃ 下超声分散 30 min,制得均匀混合的溶液.

采用带 UV 光附件的 Anton-paar MCR302 型旋转流变仪进行光-流变学测试,使用直径为 25 mm 的平板转子,在氮气氛围和 30 ℃ 下进行实

* 2014-02-11 收稿,2014-03-13 修稿;国家自然科学基金(基金号 51210004, 51273073)资助项目.

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

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14042

验.测试条件为角频率 10 rad/s、应变 2% (在线性黏弹区内),并保持转子的法向应力为 0. 光源采用 Omnicure Serials 2000 型 UV 光源 (波长为 365 nm、光强为 3 mW/cm²),样品初始厚度为 1 mm.

采用 Anton-paar MCR302 型旋转流变仪测量复合体系的旋转黏度,使用直径为 25 mm 的平板转子,转速设置为 1 ~ 1000 rad/s,其值取不同转速下所测得黏度的平均值.

采用如下公式^[5,16]计算单体平均官能度(f):

$$f = \sum f_i \varphi_i \quad (1)$$

式(1)中 f_i 为体系中某单体的官能度, φ_i 为该单体的质量分数.需要注意的是,POSS 也作为单体计算在内.

采用比重瓶,分别测量聚合前丙烯酸酯/液晶混合液体的密度和光聚合后所得到的 PDLC 的密度.采用密度法^[8]计算体系在光聚合过程中的体积收缩率 S_D :

$$S_D = \frac{\rho_s - \rho_L}{\rho_s} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中 ρ_s 为 PDLC 的密度, ρ_L 为单体/液晶混合液体的密度.

采用配有 UV 光附件的 TA 公司 Q2000 型光差示扫描量热仪(P-DSC)测量不同结构、不同含量的 POSS 对丙烯酸酯/液晶复合体系光聚合过程中双键转化率的影响.氮气流量 50 mL/min,UV 光源与光-流变学测试条件一致.复合体系最终双键转化率 DC 的计算方法为^[16-18]:

$$DC = \frac{\Delta H}{n\Delta H_0 m} \quad (3)$$

式(3)中 ΔH 为整个反应过程的反应热焓, n 为混合单体的数均官能度, ΔH_0 为丙烯酸酯双键的标准反应热焓,其值为 86.2 kJ/mol, m 为混合单体的摩尔数.

2 结果与讨论

2.1 光-流变学方法测量丙烯酸酯/液晶复合体系光聚合过程中的体积收缩

光-流变学方法测量光聚合过程中体积收缩率的原理如图 1 所示.利用光纤 UV 光辐照引发丙烯酸酯/液晶复合体系进行光聚合反应,保持旋转流变仪的法向应力为 0,体系光聚合过程产生的体积收缩导致流变仪两个平行板之间的间距缩小.通过在线测定丙烯酸酯/液晶复合体系光

聚合过程中转子间距(h ,单位为 mm)的变化.按照公式(4)计算光聚合的体积收缩率 S_R ^[19,20]:

$$S_R = \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{h - h_0}{h_0} \right)^3 \right] - 1 \quad (4)$$

式(4)中 h_0 为转子间距的初始值,即样品的初始厚度 1 mm.

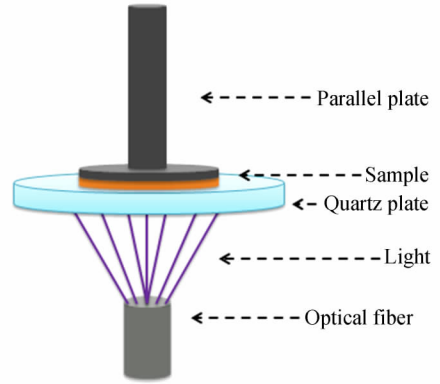


Fig. 1 Scheme for characterizing the volume shrinkage based on p-rheology

图 2 为丙烯酸酯/液晶复合体系转子间距和弹性模量随光照时间的变化曲线.可以看出,在光聚合反应初期(光照时间 $t < 5$ s),体系的弹性模量很低、不足以拉动转子,因此未观察到转子间距的变化;当 $5 \text{ s} < t < 10 \text{ s}$ 时,体系发生凝胶化使其弹性模量增大; $t > 10 \text{ s}$ 后,转子在法向方向上被样品拉动,流变仪能够监测到转子间距的减小;当 t 达到 375 s 后,体系模量趋于恒定值,转子间距变化不大,表明体系光聚合过程基本完成.

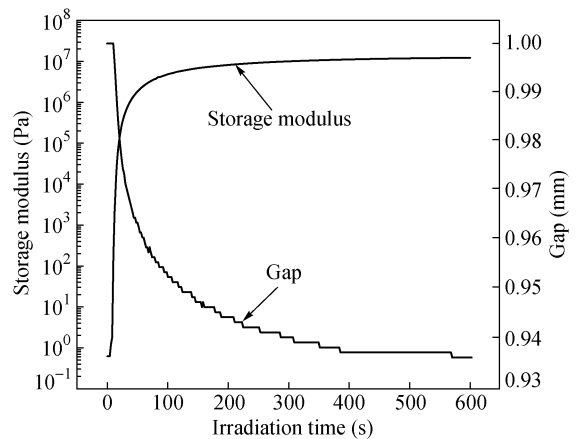


Fig. 2 The rotor gap and storage modulus of acrylate/LC syrups versus irradiation time

Khoun 和 Hubert^[20]采用流变仪测定环氧树脂热固化时的体积收缩,发现只有当体系凝胶化时间(如 $< 30 \text{ min}$)明显短于完全固化所需时间

(如 > 150 min) 时,流变仪测定的体积收缩才可靠. 图 3 为丙烯酸酯/液晶复合体系的复合黏度随光照时间的变化曲线. 该曲线复合黏度的初始平台与凝胶过程切线的交点可作为凝胶点的判定^[21],所对应的时间为凝胶时间. 可以看出丙烯酸酯/液晶复合体系的凝胶时间 (gel time) 为 6 s,远小于体系光聚合过程完成所需时间 (> 375 s),因此能够采用光-流变学方法测量丙烯酸酯/液晶复合体系在光聚合过程中的体积收缩率. 根据式 (4),计算得到丙烯酸酯/液晶复合体系光聚合的体积收缩率为 6.5%. 而采用密度法测量的体积收缩率为 7.1%,略大于光-流变学法测量的 6.5%,这是由于光-流变学法测量的体积收缩率不包含体系凝胶点前的部分体积收缩. 总体而言,由于丙烯酸酯/液晶复合体系的凝胶时间短、凝胶点双键转化率低^[16-18],采用光-流变学方法测量该体系的光聚合体积收缩率是准确可靠的.

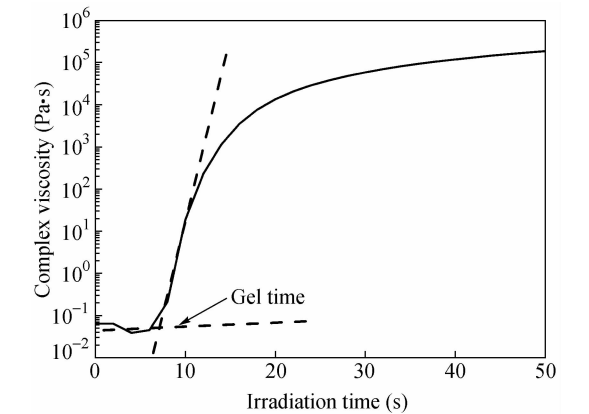


Fig. 3 Complex viscosity of acrylate/LC syrups versus irradiation time

2.2 POSS 对丙烯酸酯/液晶复合体系光聚合凝胶时间和双键转化率的影响

表 1 给出了掺杂不同含量 MI-POSS 或 MA-POSS 的丙烯酸酯/液晶复合体系光聚合的凝胶时间. 可以看出这些体系的光聚合凝胶时间均小于 10 s,远小于体系光聚合过程完成所需的时间,因此可采用光-流变学法来测量它们在光聚合过程中的体积收缩率.

Table 1 Gel time (s) of acrylate/LC syrups doping with different contents of MI-POSS and MA-POSS

	0 wt%	2 wt%	4 wt%	6 wt%	8 wt%	10 wt%
MI-POSS	6	6	6	7	8	7
MA-POSS	6	7	7	7	6	6

由于聚合过程中的体积收缩率与单体转化率

密切相关,因此有必要研究 POSS 对体系光聚合过程中双键转化率的影响. 基于 P-DSC 实验计算了体系的单体转化率,结果列于表 2. 可以看出,MI-POSS 的引入对单体/液晶复合体系光聚合的最终双键转化率影响不大,均达到 73% 或以上;而 MA-POSS 的引入,体系平均官能度的提高明显增加了体系的黏度,使单体/液晶复合体系光聚合的最终双键转化率有所降低,但是也达到 69%,比不加 MA-POSS 的复合体系仅降低了 5 个百分点. 总体上讲,POSS 的引入对单体/液晶复合体系光聚合的最终双键转化率影响不大,可采用光-流变学法来研究 POSS 对单体/液晶复合体系光聚合过程中体积收缩的影响.

Table 2 Relationship between POSS content, viscosity, average functionality (f) and final double bond conversion (DC)

	POSS content	Viscosity (mPa·s)	f	DC (%)
Blank	0 wt%	11.0	2.0	74%
	2 wt%	11.5	2.0	74%
	4 wt%	12.2	1.9	73%
	6 wt%	12.8	1.9	73%
	8 wt%	14.2	1.8	74%
MI-POSS	10 wt%	14.9	1.8	73%
	2 wt%	11.8	2.2	72%
	4 wt%	12.6	2.5	72%
	6 wt%	13.9	2.7	70%
	8 wt%	16.1	3.0	71%
MA-POSS	10 wt%	18.3	3.2	69%

2.3 POSS 对丙烯酸酯/液晶复合体系光聚合过程中体积收缩的影响

图 4 为掺杂不同含量 MI-POSS 的单体/液晶复合体系的体积收缩率与光照时间的关系. 可以看出,随着反应进行,体系的体积收缩率持续增加,当反应 50 s 和 300 s 时,其体积收缩率分别达到最大值的 50% 和 90%. 当反应 400 s 后,体系的体积收缩率达到最大值,不再增加.

图 5 给出了单体/液晶复合体系光聚合体积收缩率最大值与 POSS 掺杂量之间的关系. 当 MI-POSS 含量从 0 增加到 10 wt%,体系的体积收缩率从 6.5% 降低到 4.6%,按比例降低了 29%. 且体系的光聚合体积收缩率与 MI-POSS 含量呈线性关系,符合有机-无机纳米杂化体系聚合体积收缩率与填充量之间的关系^[22],表明 MI-POSS 在体系形成的 PDLC 中均匀分散. 而掺杂 MA-POSS 对体系体积收缩率的降低作用相对较弱. 当 MA-

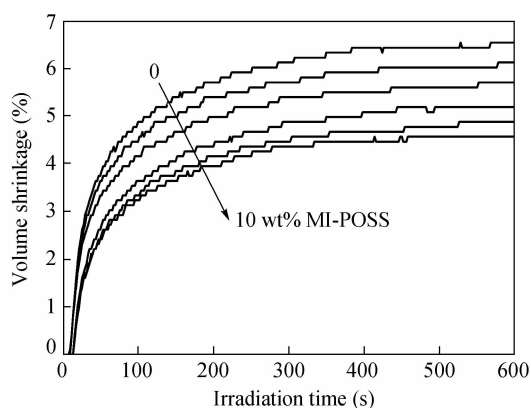


Fig. 4 Volume shrinkage of acrylate/LC syrups with different MI-POSS contents

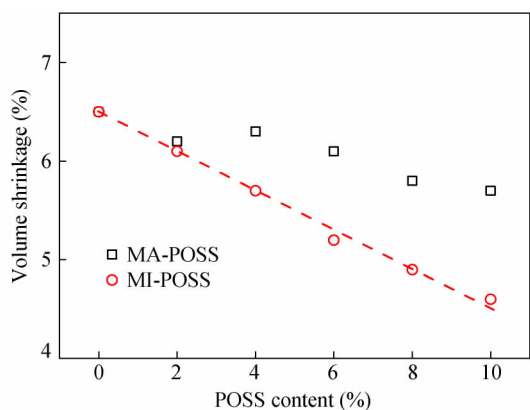


Fig. 5 Maximum volume shrinkage of acrylate/LC syrups with MI-POSS or MA-POSS

POSS 含量从 0 增加到 10 wt%, 体系的体积收缩率从 6.5% 降低到 5.7%, 按比例仅降低了 12%。体系的光聚合体积收缩率与 MA-POSS 含量不呈线性关系。这是由于 MI-POSS 分子上只有 1 个可聚合的乙烯基团, 而 MA-POSS 分子上有 8 个可聚合的乙烯基团, 因此丙烯酸酯/液晶/MA-POSS 复合体系在光聚合过程中的交联度明显高于丙烯酸酯/液晶/MI-POSS 复合体系, 因此在相同的 POSS 掺杂量时, 前者的体积收缩率大于后者。换句话说, 掺杂 MA-POSS 对体系体积收缩率的降低效果不如 MI-POSS。

3 结论

光-流变学方法可以在线测量烯酸酯/液晶复合体系的光聚合体积收缩率, 该方法具有实时监测、样品用量少、测量时间短, 并能同时监测光聚合过程中流变行为的优点, 可适合于凝胶化时间较短的光固化体系。

MA-POSS 使丙烯酸酯/液晶复合体系的双键转化率略有降低, 当 MA-POSS 含量从 0 增加到 10 wt%, 光聚合体积收缩率仅降低 12%, 对降低体系光聚合体积收缩率的效果不太明显。

MI-POSS 对丙烯酸酯/液晶复合体系的双键最终转化率影响较小, 显著降低了体系的光聚合体积收缩率。当 MI-POSS 的含量从 0 wt% 增加到 10 wt%, 光聚合体积收缩率降低 29%。

REFERENCES

- Ozaki M, Kato J I, Kawata S. Science, 2011, 332: 218 ~ 220
- Scott T F, Kowalski B A, Sullivan A C, Bowman C N, McLeod R R. Science, 2009, 324 : 913 ~ 917
- Melchels F P W, Domingos MAN, Klein T J, Malda J, Bartolo P J, Huttmacher D W. Prog Polym Sci, 2012, 37: 1079 ~ 1104
- Andrzejewska E. Prog Polym Sci, 2001, 26: 605 ~ 665
- Qi J, DeSarkar M, Warren G T, Crawford G P. J Appl Phys, 2002, 91: 4795 ~ 4800
- Park M S, Kim B K, Kim J C. Polymer, 2003, 44: 1595 ~ 1602
- Liu Y J, Su Y C, Hsu Y J, Hsiao V K S. J Mater Chem, 2012, 22: 14191 ~ 14195
- Tilbrook D A. Biomaterials, 2000, 21: 1743 ~ 1753
- Watts D C, Cash A. Meas Sci Technol, 1999, 2: 788 ~ 794
- Stansbury J W, Lemon M T, Lu H, Ding X Z, Lin Y, Ge J H. Dent Mater, 2005, 21: 56 ~ 67
- Peng Haiyan (彭海炎), Ni Mingli (倪名立), Bi Shuguang (毕曙光), Xie Xiaolin (解孝林). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2012, (11): 1218 ~ 1224
- Ni Mingli (倪名立), Peng Haiyan (彭海炎), Bi Shuguang (毕曙光), Liao Yonggui (廖永贵), Xie Xiaolin (解孝林). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2014, (8): 1078 ~ 1083
- Tanaka K, Chujo Y. J Mater Chem, 2012, 22: 1733 ~ 1746
- Gao F, Tong Y H, Schrickler S R, Culbertson B M. Polym Adv Technol, 2001, 12: 355 ~ 360
- Lin H, Wan X, Jiang X, Wang Q, Yin J. Adv Funct Mater, 2011, 21: 2960 ~ 2967

- 16 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
- 17 Peng H Y, Ni M L, Bi S G, Liao Y G, Xie X L. RSC Adv, 2014, 4: 4420 ~ 4426
- 18 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
- 19 Haider M, Hubert P, Lessard L. Composites Part A, 2007, 38: 994 ~ 1009
- 20 Khoun L, Hubert P. Polym Compos, 2010, 31: 1603 ~ 1610
- 21 Yu Q, Xu S H, Zhang H W, Ding Y H, Zhu S P. Polymer, 2009, 50: 3488 ~ 3494
- 22 Atai M, Watts D C. Dent Mater, 2006, 22: 785 ~ 791

Photopolymerization Volume Shrinkage of Acrylate/Liquid Crystal/POSS Syrops

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

(¹Key Laboratory of Large-Format Battery Materials and Systems, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering

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

Abstract A photo-rheometer with a UV-cure monitoring accessory was used to measure the gelation time and volume shrinkage of acrylate/liquid crystal syrups during photopolymerization, and the volume shrinkage data were compared with those obtained from density approaches. The experimental results show that gelation times of these syrups are shorter than 10 s and the volume shrinkages are almost the same *via* the different test approaches, which implies the photo-rheology (P-Rheology) technique is an accurate and easy method to measure online photopolymerization volume shrinkage of acrylate/liquid crystal systems. Two types of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), methacrylisobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (MI-POSS) and methacryl polyhedral oligomeric silsesquioxane (MA-POSS), were added to acrylate/liquid crystal syrups in order to reduce their volume shrinkage during photopolymerization. P-Rheology and photo-differential scanning calorimetry (P-DSC) were used to investigate the effects of POSS content and type on volume shrinkage and double-bond conversion of acrylate/liquid crystal syrups, respectively. The results indicate that MA-POSS slightly decreases the double-bond conversion while does not bring obvious effect on the volume shrinkage. Adding 10 wt% MA-POSS only declines the photopolymerization volume shrinkage by 12%. However, MI-POSS does not change the double bond conversion while can reduce markedly the volume shrinkage. The photopolymerization volume shrinkage of acrylate/liquid crystal syrups is decreased by 29% with adding 10 wt% MI-POSS.

Keywords Acrylate/liquid crystal syrups, Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), Volume shrinkage, Photopolymerization, Photo-rheology

* Corresponding authors; Xing-ping Zhou, E-mail: xpzhou@hust.edu.cn

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