

聚合物分散液晶(PDLC)材料的光聚合反应

王浩铭¹, 阮圣平¹, 彭增辉³, 吴凤清², 董 玮¹, 张歆东¹, 宣 丽³, 刘彩霞¹

(1. 吉林大学电子科学与工程学院, 2. 化学学院, 长春 130012;

3. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

摘要 以 Ar⁺ 激光器为光源, 采用虎红、*N*-苯基甘氨酸、二季戊四醇羟基五丙烯酸酯和乙烯基吡咯烷酮分别作为光引发剂、共引发剂、预聚物和稀释剂, 与液晶材料 TEB30A 结合, 通过光聚合反应, 制备了聚合物分散液晶(PDLC), 用紫外光谱和荧光光谱对其反应机理进行了分析. 实验结果表明, PDLC 是通过光引发剂吸收光子能量后与共引发剂相互作用, 形成自由基中间体并引发聚合反应, 使预聚物与液晶产生相分离形成的.

关键词 液晶; 光聚合反应; 聚合物分散液晶

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)07-1473-04

聚合物分散液晶(PDLC)体系的光控特性是依靠液晶对外来光呈不同程度的散射实现的^[1,2]. 由于电光响应机制的改变, PDLC 作为光电功能材料具有响应速度快、折射率在电场作用下连续可调、所制器件不需使用偏振片等优点^[3,4], 因此被广泛应用于非线性光学材料、选择透过性膜、光衰减器、彩色显示、动态变焦透镜等方面^[5~7], 是目前液晶材料研究的热点.

PDLC 光学器件的制备是靠光引发聚合反应使聚合物与液晶产生相分离完成的^[8~10]. 除了材料本身的性能外, 光聚合反应的速度、温度、光聚合反应的完全程度等因素是决定器件质量、性能的重要因素, 而这与光化学反应的机制有密切的关系^[11~14]. 因此, 深入细致地研究光化学反应的机制, 对提高器件的性能、确定合理的工艺条件具有重要的意义. 本文以 Ar⁺ 激光器为光源, 制备了 PDLC, 用紫外光谱、荧光光谱对其反应机制进行了分析.

1 实验部分

以德国 Spectra-physics 171 型 Ar⁺ 激光器为光源, 用于引发光聚合反应, 其波长 488 nm. 光引发剂采用四氯四碘荧光素(又名虎红, RB), 共引发剂为 *N*-苯基甘氨酸(NPG), 所用预聚物为二季戊四醇羟基五丙烯酸酯(DHPHA), 稀释剂采用乙烯基吡咯烷酮(NVP). 液晶材料采用实力克公司生产的 TEB30A.

按一定质量比称取适量的 DHPHA, NVP, RB, NPG 以及 TEB30A, 在遮光条件下加热并搅拌, 以使各反应物混合均匀, 然后注入液晶盒中. 以 Ar⁺ 激光器为光源, 使混合物体系发生光化学反应.

对材料及其中间产物进行了紫外-可见光谱分析和荧光光谱分析. 紫外-可见光谱分析采用 UV-1601PC 岛津光谱仪, 荧光光谱分析采用 Hitachi F4000 型荧光分光光度计.

2 结果与讨论

将制得的样品在偏光显微镜下观察, 结果见图 1. 由图 1 中可见, 经过光照以后, 均匀混合的聚合物与液晶体系发生了明显的相分离, 形成清晰的网络结构.

图 2 分别给出预聚物、单体、光引发剂和共引发剂在乙醇溶液中的吸收光谱. 由图 2 可以看出, DHPHA, NVP, NPG 对光的吸收主要发生在 300 nm 以下的紫外波段, 光引发剂 RB 除了在 300 nm 以下

收稿日期: 2008-09-28.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 60877041, 60374048)和吉林省科技发展计划项目资助.

联系人简介: 刘彩霞, 女, 高级工程师, 主要从事电子功能材料与元器件研究. E-mail: liucaixia@email.jlu.edu.cn

对光有吸收外, 在 460 ~ 560 nm 的可见光范围还存在一个明显的吸收带. 由于实验中所用光源波长为 488 nm, 所以, 对于实验体系而言, 首先吸收光源能量, 进而引发光聚合反应的应是 RB.

图 3 为预聚物、单体、光引发剂的混合材料在乙醇溶液中的紫外-可见吸收光谱. 从图 3 可以看出, 混合物的谱图只是各材料吸收光谱的简单叠加, 在紫外部分与预聚物和单体中不饱和键对应的

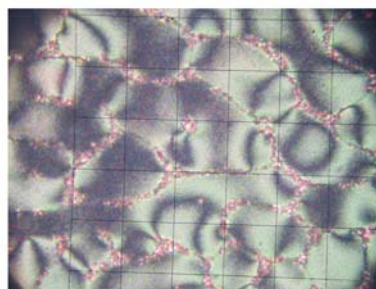


Fig. 1 Structure of PDLC

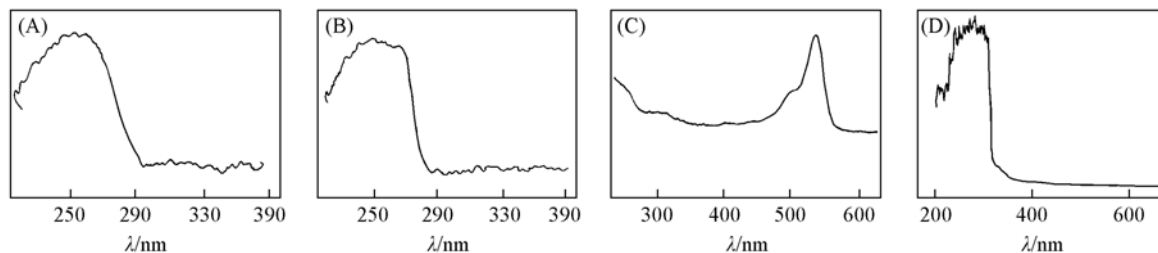


Fig. 2 Absorption spectra of DHPHA (A), NVP (B), RB (C) and NPG (D)

吸收带并没有因为光引发剂的加入而削弱, 说明只加入光引发剂不足以使预聚物、单体发生光聚合反应. 将预聚物、单体、光引发剂和共引发剂充分混合, 用乙醇溶液稀释, 经匀胶机甩膜后进行测试, 由于在光引发剂和共引发剂的作用下, 预聚物和单体材料发生光聚合反应, $C=C$ 键消失, 因此, 在紫外波段范围内与不饱和键对应的吸收谱带也随之减弱以至消失, 说明要想使光聚合反应顺利进行, 光引发剂和共引发剂二者缺一不可.

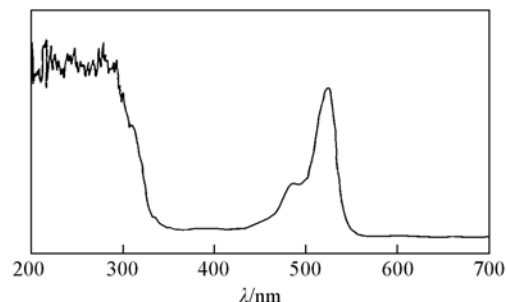


Fig. 3 Absorption spectrum of the mixture of DHPHA, NVP and RB

图 4(A) 为溶于乙醇的 RB 的激发光谱, 可以看出, RB 在 488 nm 处具有明显的吸收. 以 488 nm 为激发光源, 得到的 RB 材料及 RB 与 NPG 混合材料的发射光谱如图 4(B) 和 (C) 所示. 可以看出, 由 488 nm 光辐射的 RB 材料的发射谱, 在 530, 580 和 630 nm 处有明显的峰值, 当 RB 中加入 NPG 后, 在 530 nm 处的发射峰消失, 但位于 630 nm 附近的峰则显著加强, 并且出现红移, 这主要是由于光引发剂和共引发剂在受到 488 nm 激光辐照后发生光化学反应所致. 经过对光引发剂和共引发剂化学分子结构及反应速度等多方面因素的分析, 可以认为光照后 HPDLC 中的反应主要是自由基引发的聚合反应.

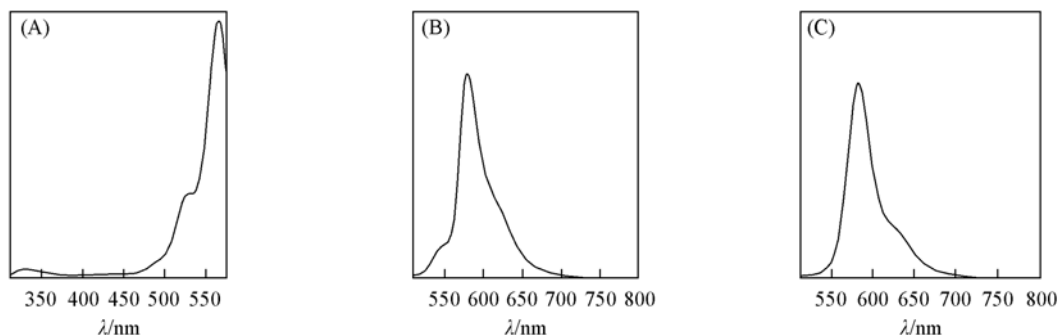
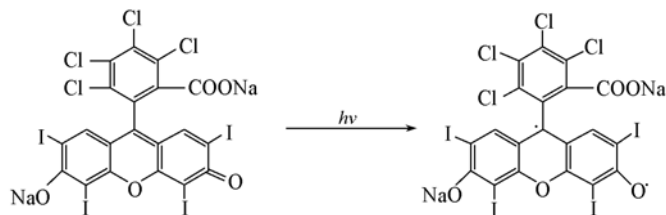


Fig. 4 Excitation spectra (A), RB (B) and the mixture of RB and NPG (C)

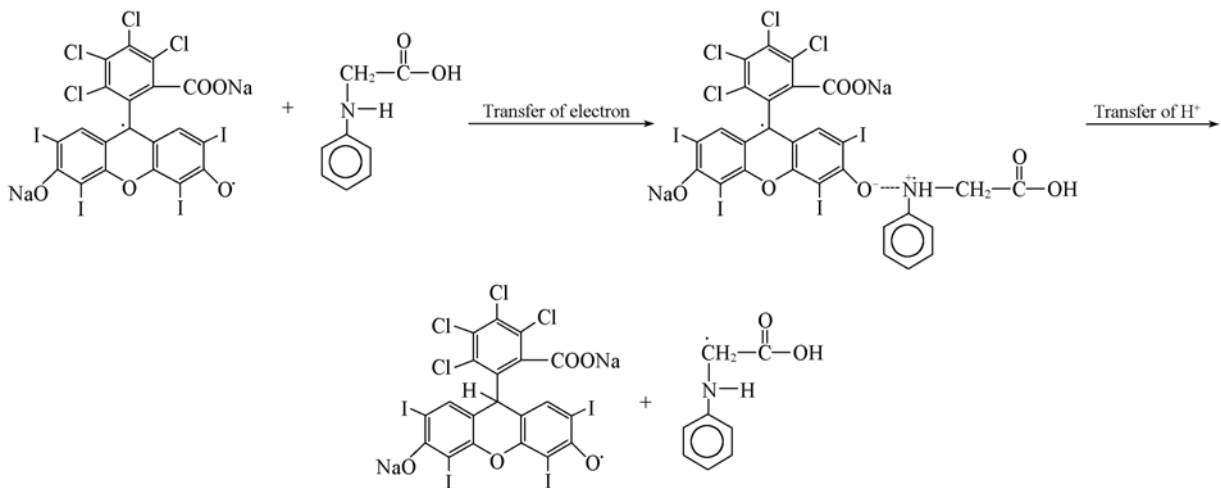
由于各基团之间的相互作用, 光引发剂 RB 中的羰基在波长 488 nm 附近很容易受到激发. 当光引发剂 RB 受到 Ar^+ 激光器的辐射吸收一个光子后, 它可通过系统间的能量传递, 使 RB 上的羰基由单线基态 S_0 跃迁到单线激发态 S_1 , 处于单线激发态的 RB 通过系统间过渡生成三线态^[15]. Neckers^[16] 对 RB 类物质进行了细致地讨论, 发现 RB 类材料得到足够能量处于激发态后, 会发生化学反应, 引起成键

电子重组, 形成双自由基结构. 通过对实验中所用 RB 分子的结构进行分析, 我们推断实验体系中 RB 分子发生了如下反应(Scheme 1).



Scheme 1 Formation of RB double free-radical

具有未配对电子的 RB 双自由基会与共引发剂 NPG 相互作用, NPG 的 N 上的孤对电子中的一个将会转移到 RB 的羰基氧上, 并形成激发态复合物, 激发态复合物又会转移一个不稳定的质子^[17,18]. 处于激发状态的 RB 能够从一个共引发剂 H-供体分子中提取一个 H, 产生一个羰基自由基, NPG 作为一种电子给体, 产生一个 NPG 供体自由基(Scheme 2).



Scheme 2 Generation of free-radical

由于光聚合反应通常是在弱极性环境下进行, 对自由基的形成及其后的反应特别有利, 同时激发态复合物对中间体能够起到稳定作用, 从而提高自由基的提氢概率, 因此在光引发化学反应及其后的聚合反应中自由基中间体起着主导作用.

光照后, NPG 自由基能够引发预聚物与单体发生链式聚合反应, 聚合物体积收缩, 形成一个较大的弹性驱动力, 在这种驱动力的作用下, 液晶从混合体系中解析出来, 产生相分离, 经扩散、聚集, 形成液晶畴, 并均匀地分布在聚合物所形成的网络中, 形成如图 1 所示的 PDLC. 这些液晶畴的大小、取向及形貌与凝胶的交联密度有重要关系, 是光聚合速度、相分离速度及扩散速度共同作用的结果. 在光聚合反应完成后, 羰基自由基将主要以耦合的形式消失.

综上所述, PDLC 是靠光引发聚合反应使预聚物与液晶产生相分离来完成的. 光引发剂吸收光子能量以后, 由基态跃迁到激发态, 并与共引发剂相互作用, 经分子化学重排, 形成自由基中间体. 自由基与预聚物和稀释剂中的不饱和基团作用, 引发链式聚合反应, 使预聚物及稀释剂组分转化为固态聚合物并与液晶材料产生相分离, 从而形成 PDLC 网络结构.

参 考 文 献

- [1] Sutherland R. L., Tondiglia V. P., Natarajan L. V.. Appl. Phys. Lett. [J], 2001, **79**(10): 1420—1422
- [2] Park M. S., Kim E. H., Kim B. K.. Journal of Polymer Engineering[J], 2008, **28**(3): 169—178
- [3] Kulishov M., Sarkisov S., Boiko Y., et al.. Optics Letter[J], 2001, **26**(11): 759—761
- [4] Zheng Z., Guo F., Liu Y., et al.. Applied Physics B — Lasers and Optics[J], 2008, **91**(1): 17—20
- [5] Ko Tsung-Chih, Fan Yun-Hsing, Shieh Ming-Feng, et al.. Jpn. J. Appl. Phys. [J], 2001, **40**(Part 1, No. 4A): 2255—2258

- [6] Zheng J. H. , Chen G. , Gu J. J. , *et al.* . Acta Optica Sinica[J] , 2003 , **23**(4) : 491—495
- [7] Yang D. K. . Journal of the Society for Information Display[J] , 2008 , **16** : 117—124
- [8] Dou Y. L. , Zhang W. X. , Qin C. Y. , *et al.* . Progress in Chemistry[J] , 2007 , **19** : 1400—1405
- [9] Duran H. , Meng S. , Kim N. , *et al.* . Polymer[J] , 2008 , **49** : 534—545
- [10] Wang Q. B. , Park J. O. , Srinivasarao M. , *et al.* . Jpn. J. Appl. Phys. [J] , 2005 , **44**(Part 1, 5A) : 3115—3120
- [11] White T. J. , Natarajan L. V. , Bunning T. J. , *et al.* . Liquid Crystals[J] , 2007 , **34** : 1377—1385
- [12] WANG Tao(王涛) , HONG Ke(洪珂) , ZHANG Hong-Dong(张红东) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2006 , **27**(1) : 187—191
- [13] PENG Zeng-Hui(彭增辉) , YU Tao(于涛) , RUAN Sheng-Ping(阮圣平) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2005 , **26**(1) : 184—188
- [14] ZHENG Ji-Hong(郑继红) , CHEN Gang(陈刚) , GU Ling-Juan(顾玲娟) , *et al.* . Chinese Journal of Lasers(中国激光) [J] , 2003 , **30**(6) : 524—528
- [15] Eaton D. F. , Volman D. , Pitts J. N. , *et al.* . Advances in Photochemistry, Vol. VIII[M] , New York: Wiley, 1986; Chapter 4
- [16] Neckers D. C. . Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry[J] , 1989 , **47** : 1—29
- [17] Canle M. , Santaballa J. A. , Steenken S. . Chemistry—A European Journal[J] , 1999 , **5**(4) : 1192—1201
- [18] Kaji M. , Muramatsu Y. , Unno A. , *et al.* . Journal of Photopolymer Science and Technology[J] , 2005 , **18**(1) : 135—140

Investigation on the Photo-polymerization of PDLC

WANG Hao-Ming¹ , RUAN Sheng-Ping¹ , PENG Zeng-Hui³ , WU Feng-Qing² , DONG Wei¹ ,
ZHANG Xin-Dong¹ , XUAN Li³ , LIU Cai-Xia^{1*}

(1. College of Electronic Science and Engineering, 2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;
3. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract Polymer dispersed liquid crystal(PDLC) has extensive applications in non-linear optical material, displays and optical attenuation devices. In this paper, Ar⁺ laser was used as radiation source and Rose Bengal, *N*-phenyl glycine(NPG), dipentaerythrol hydroxy penta actylate, 1-viny-2-pyrrolidone were applied as photoinitiator, coinitiator, pre-polymer, thinner respectively to prepare PDLC with liquid crystal TEB30A. Ultraviolet spectra and spectrofluorimetry were applied to analyze the mechanism of the photo-polymerization reaction. The result indicates that by absorbing the photo energy, the initiator interacts with NPG to produce free radical, which induces the polymerization to produce the phase separation between the pre-polymer and the liquid crystal.

Keywords Liquid crystal; Photo-polymerization; Polymer dispersed liquid crystal

(Ed. : D, Z)