

文章编号: 1007-2780(2012)06-0736-06

大分子引发剂的分子量对聚合物分散液晶的微观形貌影响

邵磊山, 李静静, 杜鑫, 汪映寒*

(四川大学 高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 61006)

摘 要: 采用可逆加成-断裂链转移(RAFT)活性自由基聚合合法制备了不同分子量的苯乙烯大分子引发剂(RAFT-PS), 并通过紫外光聚合诱导相分离法制备聚合物分散液晶(PDLC)膜。研究了不同分子量的 RAFT-PS 对 PDLC 的微观形貌、光聚合动力学、液晶向列取向程度以及电光性能等方面的影响。研究表明, 影响 PDLC 的微观形貌的关键因素是 RAFT-PS 的分子量, 而不是聚合物基体分子量。通过调整 RAFT-PS 的分子量, 能够有效控制液晶微滴粒径, 进而改善 PDLC 的电光性能。

关 键 词: 大分子引发剂分子量; 微观形貌; 电光性能; 聚合物分散液晶

中图分类号: TN27

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20122706.0736

Effect of Molecular Weight of Macroinitiator on Morphology of Polymer Dispersed Liquid Crystal

SHAO Lei-shan, LI Jing-jing, DU Xin, WANG Ying-han*

(State Key Laboratory of Polymer Materials and Engineering of China, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The polymer dispersed liquid crystal (PDLC) films were prepared by photopolymerization induced phase separation with macroinitiator (RAFT-PS) of different molecular weight, synthesized by RAFT polymerization. The influences of molecular weight of RAFT-PS on morphology, photopolymerization kinetics, nematic fraction and electro-optical properties of PDLCs had been investigated. It was found that the key factor of affecting morphology was not the molecular weight of polymer matrix and the rate of polymerization but the molecular weight of RAFT-PS. On the other hand, the diameter of liquid crystal droplets was effectively controlled by changing the molecular weight of RAFT-PS. This result contributed to improve electro-optical properties of PDLCs.

Key words: molecular weight of macroinitiator; morphology; electro-optical properties; polymer dispersed liquid crystal

1 引 言

聚合物分散液晶(PDLC)是液晶微滴分散在

聚合物基体中形成的一种新型电光复合材料, 兼有液晶的电光性能和聚合物材料柔性的特点。适用于制备柔性显示器、智能玻璃、光栅等, 且其制

收稿日期: 2012-09-13; 修订日期: 2012-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50973067, No. 51173115); 博士点基金(No. 20110181110030); 四川大学学生创新实验项目

作者简介: 邵磊山(1987-), 男, 河南信阳人, 硕士研究生, 主要从事聚合物分散液晶的制备和研究。

* 通讯联系人, E-mail: wang_yh@scu.edu.cn

备工艺简单,因此引起了人们的广泛关注^[1]。在 PDLC 膜的众多制备方法之中,光聚合诱导相分离法制备的 PDLC 膜因其具有液晶微滴形态规整性好、粒径分布均匀、操作简单和重现性较好的特点,成为了应用最广泛的制备方法^[2]。PDLC 的电光性能与微观形貌有着密切的联系,而光聚合动力学、聚合物基体的分子量和结构强烈影响着 PDLC 的微观形貌^[3]。但到目前为止,在制备聚合物基体时,大多采用的是传统自由基聚合,无法有效控制聚合物基体的分子量和结构,从而制约了聚合过程中聚合物的分子量和结构对 PDLC 微观形貌的研究。可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合因其能够有效控制聚合物的分子量和结构以及聚合动力学^[4],使得能够更深刻的理解影响 PDLC 电光性能的因素。在我们以前的工作中曾经探讨了大分子引发剂分子量对 PDLC 电光性能的影响^[5],然而,大分子引发剂的分子量对 PDLC 的微观形貌的影响,却尚未有人研究。本实验采用 RAFT 试剂引发苯乙烯 (St) 活性聚合制备了 4 种不同分子量的苯乙烯大分子引发剂 RAFT-PS,并通过紫外光诱导聚合制备 PDLC 膜。研究了 RAFT-PS 的分子量对 PDLC 膜微观形貌、聚合动力学、液晶向列取向程度以及电光性能的影响。

2 实验部分

2.1 原料

液晶 E7 ($T_{NI} = 58\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_o = 1.521$, $n_e = 1.717$, $\Delta\epsilon = 11.4$, 石家庄科润显示材料有限公司)。St、丙烯酸甲酯 (MA)、2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN)、甲醇、四氢呋喃 (THF),均购自成都科龙化工试剂厂。光引发剂 1104 (常州蓝鼎科技有

限公司)。RAFT 试剂按照 Lai 等的文献方法制备^[6]。结构如图 1(a)所示。

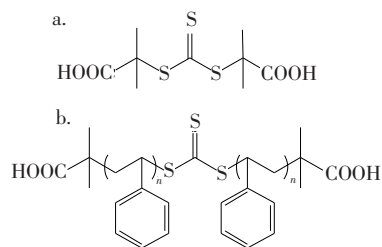


图 1 RAFT 试剂 (a) 和 RAFT-PS (b) 的化学结构
Fig. 1 Chemical structures of RAFT agent (a) and RAFT-PS (b)

2.2 大分子引发剂 MI 的制备

RAFT-PS 由热引发的 RAFT 聚合制备,其制备过程如下:将 St (3.00 g, 28.8 mmol)、AIBN (0.0045 g, 2.7×10^{-2} mmol)、RAFT 试剂 (0.045 g, 0.16 mmol) 和 THF (2 mL) 装入熔封管,通氮气 10 min 以除去氧气,然后在氮气氛围中封管,放入预先升温到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的油浴锅中,聚合反应 24 h。反应完成后,用冰水停止反应,然后将其缓慢滴加到甲醇中沉淀、抽滤, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥后获得淡黄色粉末,即为大分子引发剂 (RAFT-PS)。结构如图 1(b)所示。改变 RAFT 试剂的含量,用相同的方法制备 4 种不同分子量的 RAFT-PS。

2.3 PDLC 的制备

将 RAFT-PS 与含 1% 光引发剂 1104 的 MA 按比例配制成溶液,然后与液晶 E7 混合,形成均相溶液后,用毛细管吸取少许样品灌入 ITO 导电玻璃制备的液晶盒中,盒厚为 $19\text{ }\mu\text{m}$,然后将该液晶盒置于紫外光 (强度为 $5\text{ mW}/\text{cm}^2$) 下固化 10 min,

表 1 大分子引发剂和不同大分子引发剂基体的分子量以及 PDLC 配方

Table 1 Polymerization data with RAFT-PS and the molecular weight of RAFT-PS and polymer matrix

Sample/%	RAFT-PS	MA	E7	$M_n^a (\times 10^{-3}\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_n^b (\times 10^{-4}\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$
M1	0	50	50	—	58.0
M2	5	45	50	4.2	3.5
M3	5	45	50	8.1	8.9
M4	5	45	50	16.7	9.1
M5	5	45	50	30.5	21.0
M6	7.5	42.5	50	8.1	3.8

^a The molecular weight of RAFT-PS; ^b The molecular weight of polymer matrix.

即可制得 PDLC 膜。具体配方及 RAFT-PS 和聚合物基体的分子量如表 1 所示。

2.4 PDLC 的表征

用扫描电子显微镜 (SEM) 表征 PDLC 膜微观形貌。利用改装过的 TU-1810 紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限公司) 测试光电性能 (测定波长设为 550 nm, 以空气作参比)^[7]。聚合物的分子量用凝胶渗透色谱 (GPC) 法测定。

利用实时傅里叶变换红外外法 (RTIR) 监测光聚合动力学^[8]。将光敏液灌入 KBr 盐片制备的液晶盒, 利用傅立叶变换红外光谱仪配合高速记录仪并将紫外点光源导入光谱仪中照射样品, 在光照的同时记录 MA 中=C—H 弯曲振动峰 (985 cm^{-1}) 的强度变化跟踪聚合过程。光聚合过程中, 数据采集间隔为 1 s, 采集分辨率为 4 cm^{-1} 。通过基线校正后, 计算峰面积的变化可得到光聚合反应速率 (R_p) 和双键转化率 (C) 与反应时间的关系曲线^[9]。 R_p 和 C 的计算公式分别用方程 (1) 和 (2) 表示:

$$C(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_p = \frac{dC}{dt} \quad (2)$$

式中 A_0 为光照前的特征吸收峰面积, A_t 为光照 t 时间的特征吸收峰面积。

3 结果与讨论

3.1 RAFT-PS 分子量对 PDLC 微观形貌的影响

图 2 是不同分子量和含量的 RAFT-PS 基 PDLC 的微观形貌。对比图 2(a) 和 2(b), 可以发现当 RAFT-PS 分子量较小时, RAFT-PS 基 PDLC 的液晶微滴的粒径比纯 MA 基 PDLC 的液晶微滴的粒径稍大。原因是液晶微滴的粒径受聚合物基体分子量影响, 随着聚合物基体的分子量增加, 液晶微滴的粒径减小^[3]。从表 1 中可以看出, 二者的聚合物基体分子量相差较大, 纯 MA 基的 M1 聚合物基体的 M_n 为 580 000 g/mol, 而 M2 的聚合物基体的 M_n 仅为 35 000 g/mol。对比图 2(b)、2(c)、2(d) 和 2(e), 发现随着 RAFT-PS 分子量的增加, PDLC 的液晶微滴的粒径逐渐减小, 聚合物基体的微观形貌由球状孔洞转变成织态网状孔洞结构。由表 1 可知, M3 和 M4 的聚合物基体的分子量相近, 但在图 2 中 M4 的液晶微滴粒径比 M3 小很多。另一方面, 在 RAFT-PS 分子量相同的条件下, 通过改变 RAFT-PS 和 MA 的配比调整聚合物基体分子量 (如表 1 中 M3 和 M6) 并研究了其微观形貌 (图 2(c) 和 2(f)), 发现随着聚合物基体分子量的降低, 液晶微滴的粒径并未增大而呈现出减小的趋势。这就表明, 在相同组分下, 影响液晶微滴粒径的主要因素不是

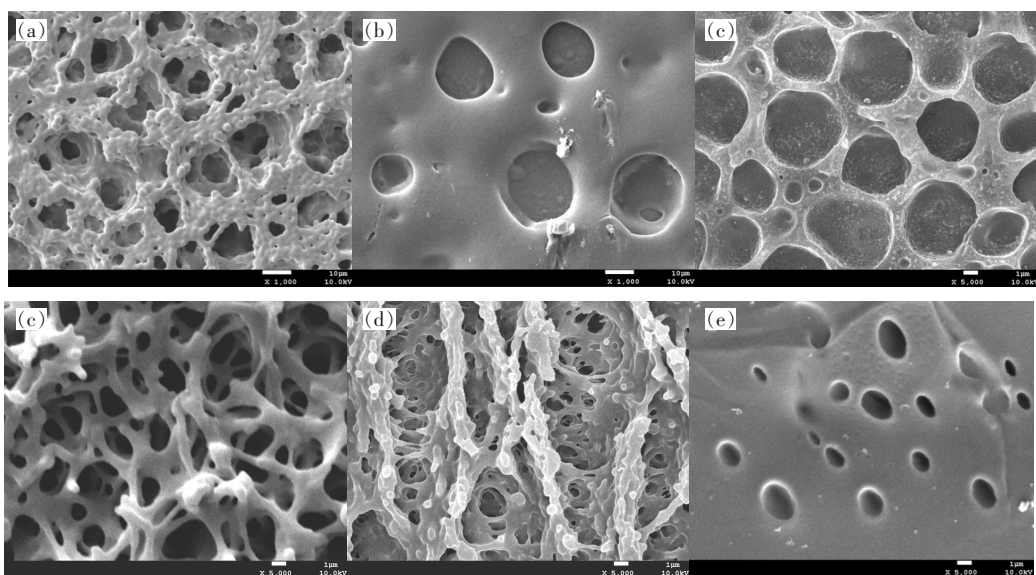


图 2 (a)M1; (b)M2; (c)M3; (d)M4; (e)M5; (f)M6 体系的 SEM 照片. a-b 的标尺为 10 μm .

Fig. 2 SEM micrographs of (a)M1; (b)M2; (c)M3; (d)M4; (e)M5; (f)M6 samples. Scale bars correspond to 10 μm for a-b, 1 μm for c-f.

聚合物基体的分子量,而是大分子引发剂的分子量。由于大分子引发剂具有较大的分子量,导致了其运动能力减弱。在聚合相分离过程中,能够迅速形成聚合物墙,抑制了小的液晶微滴汇聚。且这种抑制作用随大分子引发剂的分子量和含量的增加而增加。因此,随着 RAFT-PS 分子量和含量的增加,液晶微滴粒径减小。当 RAFT-PS 分子量达到一定程度后,这种抑制作用使得由球状孔洞转变成织态网状孔洞结构。

3.2 RAFT-PS 分子量对光聚合动力学的影响

图 3 是由不同分子量的 RAFT-PS 和纯 MA 基 PDLC 的转化率-聚合速率曲线。据报道,PDLC 的液晶微滴粒径还与聚合速率有重要关系^[10]。聚合速率快,聚合相分离的完成就需要的的时间较短,使得小的液晶微滴来不及汇聚成较大的液晶微滴,从而得到了粒径较小液晶微滴。从图 3 中可以看出,相对于采用传统自由基聚合制备 PDLC 的 M1 体系而言,含 RAFT-PS 体系的聚合速率明显较低,这正是 RAFT 具有调节聚合速率的特点^[11]。通过对比不同分子量的 RAFT-PS 体系的聚合速率,可以看出,随着 RAFT-PS 的分子量的增加,聚合速率呈递增趋势。这是由于在 RAFT-PS 质量分数相同的条件下,随着 RAFT-PS 分子量的增加,其摩尔分数减小。而 RAFT-PS 本质上是一种链转移剂,其摩尔分数的减小就会导致聚合速率的增大。因此,随着 RAFT-PS 分子量增大,其聚合速率呈递增趋势。但对比 M3 和 M4 体系的聚合速率,发现二者的聚合速率相近,故而进一步证明了影响 PDLC 的液晶微滴粒径的关键因素在于大分子引发剂的分子量。

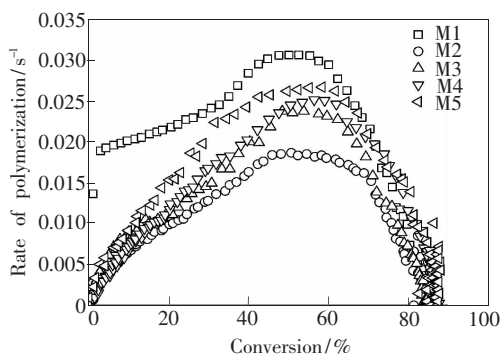


图 3 聚合速率-转化率的关系曲线

Fig. 3 Rate of polymerization versus conversion

3.3 RAFT-PS 分子量对液晶向列取向程度的影响

图 4 是不同分子量 RAFT-PS 制备的 PDLC

的液晶向列取向程度曲线。在聚合相分离完成后,仍然有一部液晶未能进入液晶微滴中,以各向同性相溶解于聚合物基体中。研究表明,只有进入液晶微滴的向列相液晶才对 PDLC 的电光性能做出贡献;且溶解于聚合物基体中的液晶越多,则对 PDLC 的电光性能越不利^[12]。因此,有必要定量研究 RAFT-PS 的分子量对液晶微滴中的向列相液晶的量(即液晶向列取向程度)的影响。基于相变热焓和方程(3)^[13],可以计算出 PDLC 的液晶向列取向程度(δ):

$$\delta(\%) = \left(\frac{\Delta H_{Ni}^P}{\Delta H_{Ni}^{LC} \times m_{LC}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

式中 ΔH_{Ni}^{LC} 代表纯液晶由向列相转变为各向同性相的热焓值, ΔH_{Ni}^P 代表 PDLC 膜中液晶由向列相转变为各向同性相的热焓值, m_{LC} 代表 PDLC 膜中液晶的质量分数。

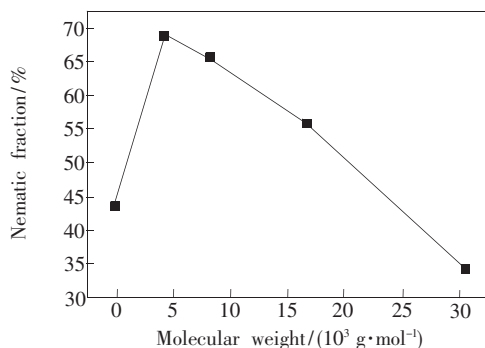


图 4 不同分子量的 RAFT-PS 基体的液晶向列取向程度
Fig. 4 Nematic fraction versus molecular weight of RAFT-PS

从图 4 可以看出,添加 RAFT-PS 能够提高液晶向列取向程度,原因在于聚合体系中加入 RAFT-PS 后,聚合速率减慢,相分离的完成需要的时间将延长,从而使更多的液晶进入液晶微滴。但液晶向列取向程度却随着 RAFT-PS 的分子量增加而线性递减,从最初的 68.6% 减小到 34.4%。这是因为随着 RAFT-PS 分子量的增加,分子链运动能力减弱,聚合物墙形成的速度加快,对相分离的抑制作用加剧,使得较多的液晶被困于聚合物基体中。

2.4 RAFT-PS 分子量对 PDLC 电光性能的影响

图 5 给出了含不同分子量的 RAFT-PS 的 PDLC 的关态透光率(T_{off})和液晶微滴粒径。从图中可以看出,含 RAFT-PS 的体系,随着分子量的增加, T_{off} 先从 23.6% 减小到 2.0%, 后稍增大

到 6.1%，液晶微滴的粒径从 22.7 μm 减小到 0.96 μm 。PDLC 的 T_{off} 与液晶微滴的粒径有关，粒径越小，PDLC 膜对光线的散射作用越强， T_{off} 则越低^[14]。随着 RAFT-PS 分子量的增加，液晶微滴粒径逐渐减小。因此 T_{off} 出现了随着大分子引发剂分子量增加而降低的现象。对于 M5 体系，尽管液晶微滴粒径是最小的，但其 T_{off} 却呈上升趋势。原因在于随着 RAFT-PS 分子量的增加，液晶向列取向程度呈递减趋势。当 RAFT-PS 的分子量达到 30 500 g/mol 时，液晶向列取向程度仅有 34.4%，使得液晶微滴散射能力显著减小，从而导致 T_{off} 的增大。

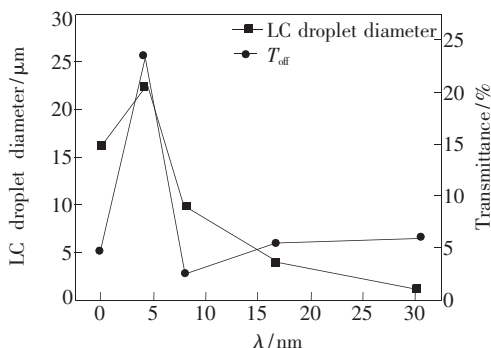


图 5 不同分子量的 RAFT-PS 对 PDLC 的透光率和液晶微滴粒径的影响

Fig. 5 Transmittance and LC droplet diameter of PDLCs versus molecular weight of RAFT-PS

图 6 是不同分子量的 RAFT-PS 制备的 PDLC 的驱动电压曲线。从图中可以看出，随着 RAFT-PS 的分子量的增加，驱动电压 (V_{th}) 和饱和电压 (V_{sat}) 呈现上升的趋势。PDLC 的 V_{th} 主要受液晶微滴的粒径影响，液晶微滴粒径越小， V_{th} 则越高^[15]。在其他条件不变时，随着 RAFT-PS 分子量的增大，液晶微滴粒径减小，因而导致 PDLC 的 V_{th} 增大。PDLC 的 V_{sat} 主要受液晶与聚合物基体之间的锚定能影响。饱和电压和锚定力有如下关系^[16]：

$$A = \frac{V_{\text{sat}} \sqrt{\epsilon_0 \Delta \epsilon K_3}}{d} \tanh \left[\frac{V_{\text{sat}}}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \Delta \epsilon}{K_3}} \right] \quad (4)$$

参 考 文 献：

- [1] Mucha M. Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals [J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(5):837-873.
- [2] Drzaic P. Putting liquid crystal droplets to work: a short history of polymer dispersed liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2006, 33(11):1281-1296.

其中 A 为锚定力， ϵ_0 为真空介电常数， K_3 为液晶的弹性常数， d 是液晶盒的厚度。饱和电压随着锚定力的增大而增大。由于随着 RAFT-PS 分子量的增加，液晶微滴粒径减小，增大了聚合物基体对液晶分子的锚定能。因此，随着 RAFT-PS 分子量增加， V_{sat} 增大。

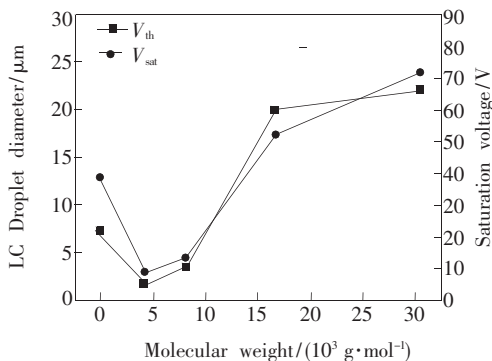


图 6 不同分子量的 RAFT-PS 对 PDLC 驱动电压的影响
Fig. 6 Driving voltage of PDLCs versus molecular weight of RAFT-PS

4 结 论

通过 RAFT 活性聚合的方法，制备了不同分子量的 RAFT-PS，研究了 RAFT-PS 的分子量对 PDLC 的微观形貌、聚合动力学、液晶向列取向程度以及电光性能的影响。研究表明，通过调整 RAFT-PS 的分子量，可以有效改善 PDLC 的微观形貌、液晶向列取向程度、关态透光率、阈值电压和饱和电压。影响 PDLC 的微观形貌的关键因素在于 RAFT-PS 的分子量，而不是聚合物基体分子量；聚合速率随着 RAFT-PS 分子量的增加呈现上升趋势；液晶向列取向程度随着 RAFT-PS 的分子量的增加而线性减小；RAFT-PS 分子量的增加，使得液晶微滴粒径减小、聚合物对液晶分子的锚定能增大，因而造成关态透光率的下降、驱动电压和饱和电压上升。

- [3] Ono H, Kawatsuki N. Effects of molecular weight on morphology and electrooptical properties of polymethylmethacrylate/liquid crystal composites fabricated by a solvent-induced phase separation method [J]. *Polymer Bulletin*, 1995, 35(3): 365-370.
- [4] de Brouwer H, Tsavalas J G, Schork F J, *et al.* Living radical polymerization in miniemulsion using reversible addition-fragmentation chain transfer [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(25):9239-9246.
- [5] Yan B, He J, Fang Y Q, *et al.* Effect of molecular weight of macro-iniferter on electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal films prepared by iniferter polymerization [J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2009, 47(15): 1530-1534.
- [6] Lai J T, Filla D, Shea R. Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(18): 6754-6756.
- [7] 秦爱林,汪映寒. 多官能 Iniferter 制备聚合物分散液晶膜及其含量对电光性能的影响 [J]. *高分子学报*, 2010(7): 870-875.
- [8] 李文翠,邓舒鹏,刘永刚,等. NVP 在全息聚合物分散液晶光栅中的反应动力学研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(4):1042-1046.
- [9] Duran H, Meng S, Kim N, *et al.* Kinetics of photopolymerization-induced phase separation and morphology development in mixtures of a nematic liquid crystal and multifunctional acrylate [J]. *Polymer*, 2008, 49(2):534-545.
- [10] White T J. Polymerization behavior and phase separation effects in holographic polymer dispersed liquid crystals (HPDLCs) [D]. California:University of Iowa, 2006.
- [11] Tasdelen M A, Durmaz Y Y, Karagoz B, *et al.* A new photoiniferter/RAFT agent for ambient temperature rapid and well-controlled radical polymerization [J]. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 2008, 46(10):3387-3395.
- [12] Bhargava R, Wang S Q, Koenig J L. FTIR imaging studies of a new two-step process to produce polymer dispersed liquid crystals [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(8): 2748-2760.
- [13] Park S, Kim H K, Hong J W. Investigation of the photopolymerization-induced phase separation process in polymer dispersed liquid crystal [J]. *Polymer Testing*, 2010, 29(7):886-893.
- [14] He J, Yan B, Wang B Y, *et al.* The effect of molecular weight of polymer matrix on properties of polymer-dispersed liquid crystals [J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(6):2745-2749.
- [15] Maschke U, Conqueret X, Benmouna M. Electro-optical properties of polymer-dispersed liquid crystals [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2002, 23(3):159-170.
- [16] Sugimura A, Ishino D. Nematic director deformation induced by a periodic surface anchoring strength [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 438-439(22):433-439.