

文章编号:1007-2780(2009)01-0076-05

低玻璃化温度大分子 RAFT-PBA 对 PDLC 形貌的影响

张春梅, 阎 斌, 秦爱林, 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 610065)

摘 要: 聚合物分散液晶(PDLC)的形貌对其电光性能有着极其重要的影响,通过控制固化条件实现对 PDLC 形貌的调控有着重要的实用价值。采用可逆加成-断裂链转移自由基(RAFT)聚合方法制备了 PDLC,研究了低玻璃化转变温度的大分子 RAFT 试剂聚丙烯酸丁酯(RAFT-PBA)含量和固化时间对 PDLC 形貌及关态透光率的影响。结果表明,随着固化时间的延长,PDLC 关态透光率降低,最后趋于不变。液晶微滴尺寸随 RAFT-PBA 含量增加而逐渐增大,当其含量为 15%时,PDLC 的关态透光率最低。

关 键 词: 聚合物分散液晶;可逆加成-断裂链转移自由基聚合;玻璃化转变;形貌

中图分类号: TN104.3; O753⁺.2 **文献标识码:** A

1 引 言

聚合物分散液晶(Polymer Dispersed Liquid Crystal, PDLC)是微量量级的液晶微滴均匀地分散在聚合物网络基体中形成的光电复合材料,由于其特殊的电光响应机制,具有响应快、无需偏振片等优点,在光阀、全息光栅、显示器和投影仪等多种电子设备中有着广阔的应用前景^[1-3]。制备 PDLC 的方法有多种^[1-4],其中紫外光致聚合诱导相分离(Polymerization Induced Phase Separation, PIPS)法制备工艺简单,样品重复性好,是目前普遍采用的方法^[5]。

紫外光致 PIPS 是将预聚物与液晶混合得到均相溶液,通过紫外光引发使预聚物分子量增加。当达到临界分子尺寸时,两者的相互溶解性降低,直至发生相分离,液晶形成微滴,并逐渐长大,最后微滴形态被固化的聚合物所固定^[6]。研究表明,聚合反应速率、聚合物的分子量及分子量分布对 PDLC 的形貌有极其重要的影响。然而,PIPS 法采用的是常规的自由基聚合,对以上因素难以进行准确的控制。活性自由基聚合以及用它控制聚合反应速率、聚合物的分子量及分子量分布已经有大量报道。本实验采用近几年发展迅速的活性自由基聚合方法——可逆加成断裂链转移自由基

(Reversible Addition Fragmentation Transfer, RAFT)聚合^[7]制备 PDLC 膜,通过改变链转移剂的含量可以实现对聚合反应速度及聚合物分子量大小和分布的调控,从而实现对液晶微滴形貌的控制。

关于低玻璃化转变温度组分的含量对 PDLC 性能影响的研究还未见诸报道。本实验采用低玻璃化温度的大分子 RAFT 试剂聚丙烯酸丁酯(RAFT-PBA)及丙烯酸甲酯可聚合单体,用紫外光致 PIPS 制备 PDLC,用偏光显微镜(POM)观察膜的形态,研究了 RAFT-PBA 含量及固化时间对 PDLC 膜形态的影响,探讨了液晶微滴的形貌对 PDLC 关态透光率 T_{off} 的影响。

2 实 验

2.1 RAFT-PBA 的制备

实验中采用的化学原料主要有以下几种:丙烯酸甲酯(MA,天津市博迪化工有限公司,纯度 $\geq 95\%$),丙烯酸丁酯(BA,天津市博迪化工有限公司,纯度 $\geq 99.5\%$),通过柱色谱法除去可聚合单体中的阻聚剂;液晶 XH5130-100($T_{\text{N-1}} = 62$, $n_o = 1.527$, $n_e = 1.717$, $\Delta\epsilon = 11.4$,烟台显华化工科技有限公司);光引发剂 1104(常州蓝鼎科技有限公司)。

RAFT-PBA 由热引发的 RAFT 聚合制备,

收稿日期:2008-05-26; 修订日期:2008-07-06

基金项目:国家自然科学基金(No. 50773045);四川大学科技创新基金(No. 0030904116002)

* 通讯联系人, E-mail: wangyinghan@vip.sina.com

其制备过程如下:将丙烯酸丁酯(0.1 mol)、三硫代碳酸酯(1 mmol)和热引发剂(AIBN,0.01 mmol)装入熔封管,通入 N₂ 排尽空气后封管,然后在 80 ℃ 恒温油浴下聚合 4 h,取出产物后用 THF 溶解,再用大量冷的甲醇沉淀,最后在 40 ℃ 下真空干燥得到 RAFT-PBA。

2.2 PDLC 的制备

将可聚合单体 MA、RAFT-PBA、光引发剂 1104 及液晶 XH5130-100 按照表 1 所示比例配制成均相体系,然后使用毛细管吸取一定量样品灌注到空液晶盒(盒厚为 20 μm)中,灌注完成后置于高压汞灯下紫外固化。

表 1 样品的配比比例

Table 1 Compound ratio of different samples

Sample	Concentration of LC(%)	Compositions(%) ^a RAFT-PBA:MA
a	50	1:19
b	50	1:9
c	50	3:17
d	50	1:4
e	50	3:7

^a光引发剂 1104 占单体 MA 的质量分数为 1%

2.3 PDLC 性能的测试

PDLC 关态透光率是在改装过的 TU-1810 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公

司生产)上进行,测定波长设为 550 nm,以空气作为参比。PDLC 膜的形态观察在 XP6-910024 偏光显微镜(POM,上海米厘特公司)上进行。

3 结果与讨论

3.1 固化时间的影响

在正交偏光显微镜下观察到的样品的相分离情况如图 1 所示。固化 20 min 时,观察到的 POM 图是漆黑一片。40 min 后,POM 图中开始出现一些亮点,说明相分离开始发生。此后随着固化时间的增加,液晶逐渐析出,液晶球粒迅速增多,布满整个视野,他们相互合并导致球粒逐渐长大。当到达一定时间后,液晶微滴的尺寸不再发生变化。出现这种现象是因为开始时聚合物分子量还没有达到临界尺寸,聚合物与液晶相容性仍很高,故无相分离发生,体系为均相;而随着固化时间的延长,聚合物分子量逐渐增加,其与液晶的相容性逐渐降低,相分离过程开始发生,液晶不断析出并有足够的时间合并长大。随着固化时间的进一步延长,聚合物基体的分子量进一步增加,导致体系的黏度显著上升,严重限制相分离过程的发生,因而体系最终的形态已基本定型,随后的时间只是对聚合物基体的进一步固化,对 PDLC 的形貌没有多大的影响^[8-10]。从图 1,图 2 可以清楚看到实验结果与理论极其吻合。

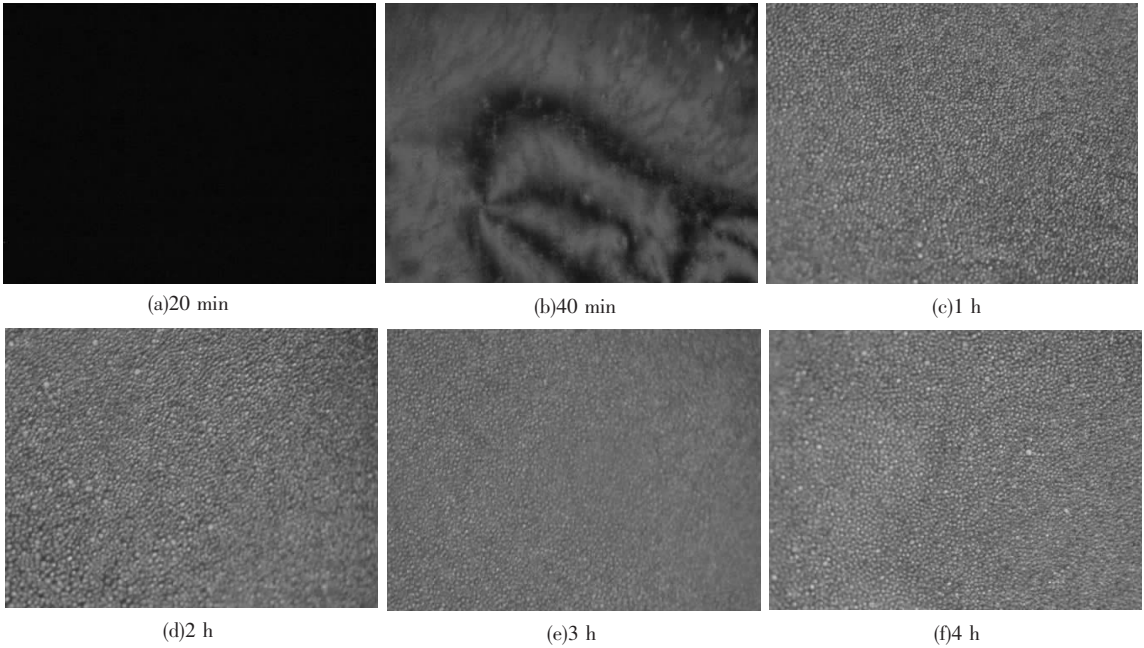


图 1 不同固化时间下 PDLC 的 POM 图

Fig. 1 POM for PDLC film at different curing time

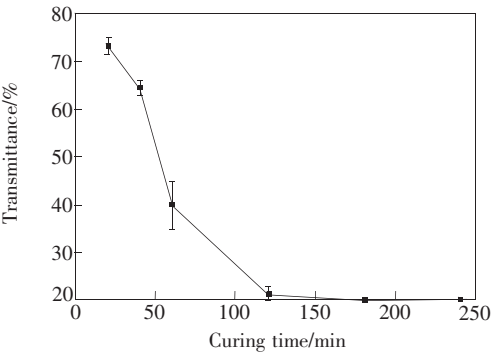


图 2 固化时间对 PDLC 关态透光率的影响

Fig. 2 Curve of OFF-state transmittance as a function of different curing time

图 2 表示的是固化时间对 PDLC 的关态透光率的影响。从中可以看出,随着固化时间的增加, T_{off} 逐渐降低。固化 3 h 后 T_{off} 达到最低,以后基本趋于不变。这是因为固化时间增加,聚合物基体分子量增大,与液晶相容性降低,液晶逐渐从聚合物中析出来,形成聚合物相和液晶相,他们之间的折射率差异导致薄膜关态透光率降低。一定时间后,聚合物基体分子量不再增加,相分离完全,液晶微滴尺寸也基本不变,因此透光率趋于不变。

3.2 RAFT-PBA 含量对 PDLC 形貌的影响

图 3 为不同 RAFT-PBA 含量的 PDLC 形貌图。由图可以看出,随着 RAFT-PBA 含量的增加,液晶微滴逐渐变大。当 RAFT-PBA 含量达到 15% 时,微滴之间出现明显的相互合并,液晶微滴的大小呈不均匀状态。这是因为 RAFT-PBA 本身是一种具有高链转移常数的链转移试剂,对聚合反应速率和最终基体的分子量有着重要的影响。一般随着 RAFT-PBA 含量增加,体系中的自由基浓度大幅度降低,因而使得聚合速率降低,形成的聚合物分子量降低。而根据研究发现^[11-13],聚合速率越小,形成的液晶微滴尺寸越大,并且由于基体的分子量越小对液晶微滴的束缚就越小,微滴之间很容易相互合并,形成大小不一的微滴。同时,由于 RAFT-PBA 本身为聚丙烯酸丁酯,玻璃化温度很低,为 -55 ℃,常温下为液体,与文中所采用的液晶相容性很好。故随着 RAFT-PBA 在 PDLC 中含量的增加,聚合物基体与液晶发生相分离所需的时间长,最终得到的液晶微滴也相应变大。综上可知,随着 RAFT-PBA 含量的增加,液晶微滴呈增大的趋势。

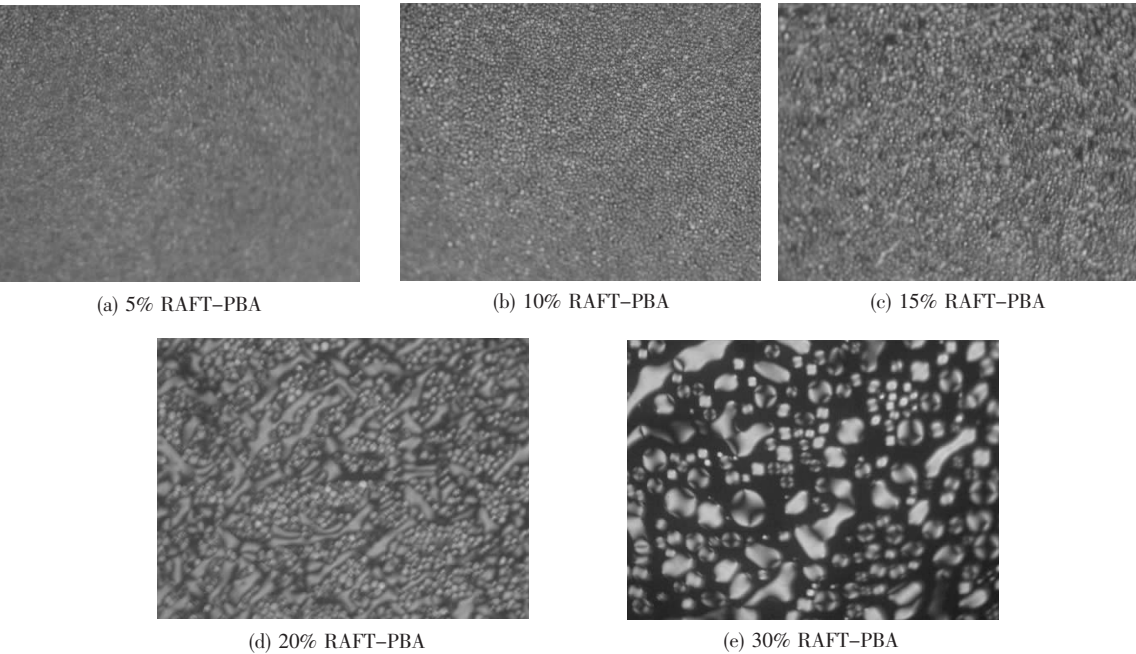


图 3 不同 RAFT-PBA 含量的 PDLC 的 POM 图

Fig. 3 POM for PDLC film with different concentration of RAFT-PBA

图 4 表示的是 RAFT-PBA 含量与 PDLC 的关态透光率的关系曲线。从图中可以看出:初始

时随着 RAFT-PBA 含量的增加, T_{off} 逐渐降低,在 15% 时有最小值;此后随着 RAFT-PBA 含量

的增加,其值又逐渐升高。由以前的实验知道^[14],液晶微滴尺寸太小或太大都不能有效地使入射光发生散射,存在一个最佳的微滴粒径,即液晶尺寸与入射光半波长相等。开始时,随着 RAFT-PBA 含量的增加,液晶微滴逐渐变大,当

达到与入射光半波长相当时,光散射程度最大,光透过率最小;随着 RAFT-PBA 含量进一步增加,液晶微滴尺寸大于入射光半波长,加上 PBA 与液晶相容性增加,与液晶的折射率匹配程度增加,导致光散射程度降低,透过率增加。

4 结 论

PDLC 的液晶微滴粒径随固化时间的增加而逐渐增大,随后趋于恒定。其关态透光率随固化时间的延长先降低随后趋于不变。

随着 RAFT-PBA 含量的增加,液晶微滴粒径逐渐增大,PDLC 的 T_{off} 先逐渐降低,当 RAFT-PBA 质量分数为 15% 时达到最小值,透光率为 12%,此后逐渐上升。

通过控制大分子 RAFT-PBA 在 PDLC 中的含量可以获得不同粒径的液晶微滴,达到控制 PDLC 膜关态透光率的作用。

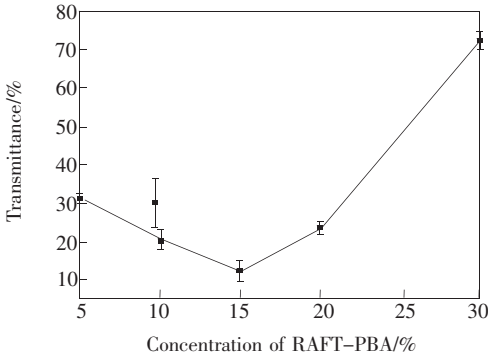


图 4 不同 RAFT-PBA 含量对 PDLC 关态透光率影响
Fig. 4 Curves of OFF-state transmittance as a function of different concentration of RAFT-PBA

参 考 文 献:

[1] Higgins D A. Probing the mesoscopic chemical and physical properties of polymer-dispersed liquid crystals [J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(4): 251-264.

[2] 曹须, 刘文菊, 王杰, 等. PDLC 制备过程中聚合物和液晶的选择 [J]. *液晶与显示*, 2006, 21(5): 414-417.

[3] Mucha M. Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals [J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(5): 837-873.

[4] Doane J W, Vaz N A, Wu B G, *et al.* Field controlled light scattering from nematic microdroplets [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48(2): 269-271.

[5] 王丽萍, 杨海莲, 王立波, 等. 羟基和交联剂对 PDLC 膜电-光性能的影响 [J]. *液晶与显示*, 2006, 21(5): 439-443.

[6] Vaz N A, Smith G W, Montgomery G P. A light control film composed of liquid crystal droplets dispersed in a UV-curable polymer [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1987, 146(1): 1-15.

[7] 王平华, 张斌, 唐龙祥, 等. 可逆加成-断裂链转移活性自由基聚合 [J]. *高分子材料与工程*, 2006, 22(5): 110; 116.

[8] Vaia R A, Tomlin D W, Schulte M D, *et al.* Two-phase nanoscale morphology of polymer/LC composites [J]. *Polymer*, 2001, 42(3): 1055-1065.

[9] 阎斌, 王守廉, 何杰, 等. 聚合物结构对 PDLC 性能的影响 [J]. *液晶与显示*, 2007, 22(2): 44-47.

[10] 潘懿, 张红东, 杨玉良, 等. 紫外光固化 PDLC 膜的形态及电光性能 [J]. *高等学校化学学报*, 1994, 15(6): 920-924.

[11] 王晓安, 何杰, 阎斌, 等. 聚合物网络液晶电光性能的研究 [J]. *液晶与显示*, 2007, 22(4): 372-377.

[12] He J, Yan B, Yu B, *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.

[13] Yan B, He J, Bao R, *et al.* Modification of electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystals by iniferter polymerization [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(3): 952-958.

[14] Bouteiller L. Polymer-dispersed liquid crystals: Preparation, operation and application [J]. *Liquid Crystals*, 1996, 21(2): 157-174.

Effect of Low T_g Macro-RAFT-PBA on Morphology of Polymer Dispersed Liquid Crystals

ZHANG Chun-mei, YAN Bin, QIN Ai-lin, WANG Ying-han

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science and Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065, China, E-mail: wangyinghan@vip.sina.com)

Abstract

The morphology of polymer dispersed liquid crystals (PDLC) has a great influence on their electro-optical properties, so there is an important academic value to adjust the morphology of PDLC through the different curing conditions. In this paper, reversible addition fragmentation transfer (RAFT) polymerization was employed to prepare PDLC in the process of polymerization induced phase separation (PIPS). The effects of RAFT-PBA concentration and curing time on morphology and OFF-state transmittance of PDLC were studied. It was found that the OFF-state transmittance of PDLC decreases with increasing the curing time, and then keeps constant. The more RAFT-PBA there are in the PDLC films, the bigger the radius of the liquid crystal droplets become. The lowest OFF-state transmittance was achieved when the concentration of RAFT-PBA in the systems was 15%.

Key words: polymer dispersed liquid crystals; RAFT polymerization; glass transition; morphology

作者简介:张春梅(1987—),女,重庆合川人,大学在读,主要从事聚合物分散液晶的制备和研究。