

文章编号: 1007-2780(2013)04-0484-06

大分子引发剂的主链柔性对 PDLC 电光性能的影响

徐 奇, 周宗明, 张玉良, 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: 引入 4 种玻璃化温度不同的单体, 通过可逆加成-断裂链转移和引发转移终止剂活性自由基聚合相结合的方法制备出不同主链柔性的活性接枝大分子引发剂 MI, 并用其制备了聚合物分散液晶膜, 研究了 MI 的主链柔性对接枝聚合物为基体的 PDLC 电光性能的影响。研究发现, 随着 MI 主链柔性增加, PDLC 的关闭状态透光率、液晶微滴的粒径都是先减小后增大, 并都在大分子引发剂为 RAFT-P(BMA-co-CMSI) 时有最小值; 阈值电压、饱和电压均呈现了先增大后减小的变化趋势; 但是滞后的变化却表现出多元化, 这是由于滞后受到多种因素综合影响导致的。

关 键 词: 接枝聚合物; 主链柔性; 活性自由基聚合; 聚合物分散液晶; 电光性能

中图分类号: O753⁺.2 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20132804.0484

Effect of Main-Chain Flexibility of Macro-Initiator on Electro-Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystal

XU Qi, ZHOU Zong-ming, ZHANG Yu-liang, 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: Polymer dispersed liquid crystal (PDLC) films were prepared with living graft macro-initiator (MI) with different main-chain flexibility, synthesized by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) and iniferter polymerization with four kinds of monomers with different glass transition temperature. The effect of main-chain flexibility of MIs on morphologies, transmittance, switching voltage and hysteresis of PDLC films based on graft polymer had been investigated. It was observed that the OFF-state transmittance (T_{OFF}) and the size of LC droplet decreased at first and then increased with the increase in main-chain flexibility of MIs, and both showed the lowest value when MI was RAFT-P(BMA-co-CMSI). However, V_{th} and V_{sat} showed an opposite trend. It was found that the V_{th} value first increased from 8.0 V to 17.7 V and then decreased to 7.3 V, while the V_{sat} value first increased from 25.6 V to 32.9 V and then decreased to 20.2 V. In addition, the hysteresis showed complex changes, due to a variety of factors. Therefore, the change of main-chain flexibility of MIs successfully improved the electro-optical properties of PDLC films based on graft polymer.

Key words: graft polymer; main-chain flexibility; living radical polymerization; polymer dispersed liquid crystal; electro-optical property

收稿日期: 2013-05-20; 修订日期: 2013-06-22

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: 徐奇(1990—), 男, 山东菏泽人, 硕士研究生, 从事聚合物分散液晶的制备与表征。

* 通信联系人, E-mail: wang_yh@scu.edu.cn

1 引 言

PDLC 膜是一种将纳米或微米尺寸的液晶微滴均匀分散在聚合物基体中, 利用液晶分子的电学和光学各向异性而得到的具有电光响应的复合材料^[1]。由于 PDLC 膜具有响应速度快、不需偏振片等独特的性能, 在智能窗、大面积柔性显示器、电子书、投影显示等多方面都已得到应用^[2]。影响 PDLC 膜电光性能的因素主要包括表面形貌、膜厚、液晶的种类和尺寸、聚合物基体的性质以及其与液晶之间的相互作用等, 其中对 PDLC 的电光性能影响最为显著的是聚合物基体的性质。在我们以前的工作中, 曾经以刚性链的活性接枝大分子引发剂制备了接枝聚合物为基体的 PDLC, 并研究了该大分子引发剂的分子量及含量等因素对 PDLC 电光性能的影响^[3-4]。研究发现, 通过改变该大分子引发剂的分子量及含量等

因素可以得到较低驱动电压和弱记忆效应的 PDLC 膜, 但是依然不够理想, 还存在对比度偏低等缺点。我们认为, 上述现象与主链的刚性有关, 由于刚性链对液晶相很差的缠绕能力, 这就使得在同等分子量下, 柔性链对液晶的综合作用力更强, 这样渐渐降低加载电压时, 柔性聚合物链能够更容易地将液晶取向轴拉回到原来的状态, 也就能使滞后降低。同时, 在相分离时, 柔性链也更容易阻隔小液晶微滴的汇聚, 减小了微滴粒径, 所以关态透光率会降低, 对比度也会增大。因此, 在本文中, 我们利用玻璃化温度不同的单体, 通过可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 和引发转移终止剂 (Iniferter) 活性自由基聚合相结合的方法合成了 4 种不同主链柔性的活性接枝大分子引发剂 MI, 并通过紫外光聚合诱导相分离法制备了 PDLC 膜, 研究了大分子引发剂的主链柔性对 PDLC 电光性能的影响。

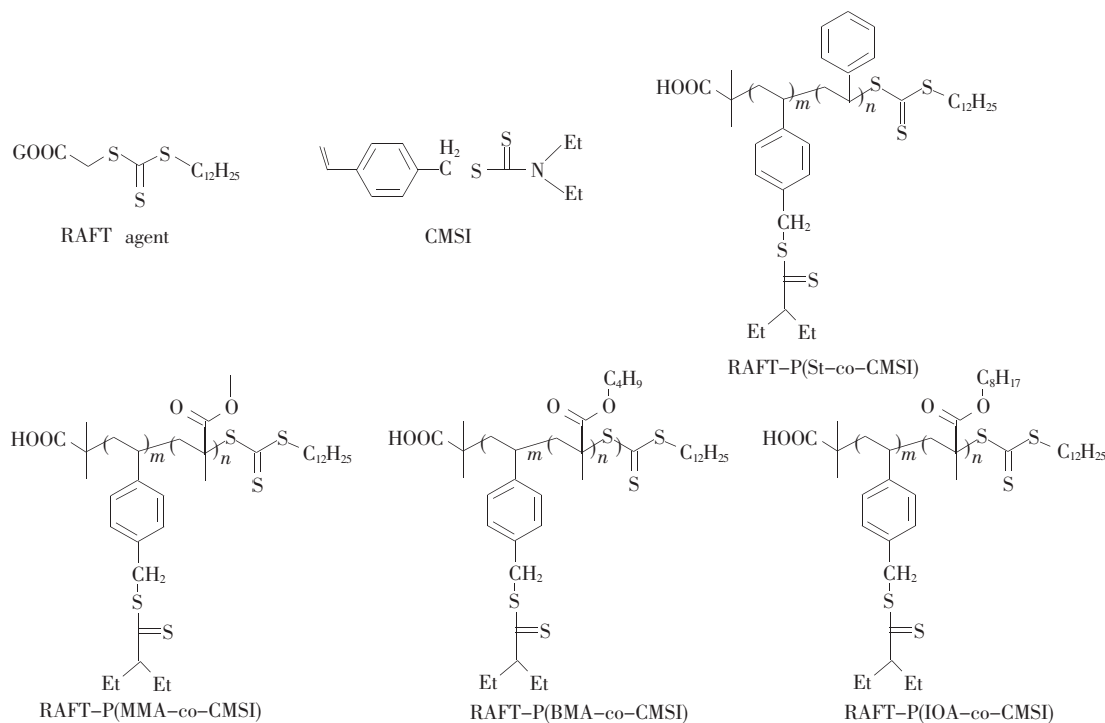


图 1 RAFT 试剂、Iniferter 单体 CMSI 以及大分子引发剂:RAFT-P(St-co-CMSI), RAFT-P(MMA-co-CMSI), RAFT-P(BMA-co-CMSI) and RAFT-P(IOA-co-CMSI)的化学结构.

Fig. 1 Chemical structures of RAFT agent, Iniferter monomer CMSI, MI; RAFT-P(St-co-CMSI), RAFT-P(MMA-co-CMSI), RAFT-P(BMA-co-CMSI) and RAFT-P(IOA-co-CMSI).

2 实 验

2.1 原料

丙烯酸甲酯 (MA)、2, 2'-偶氮二异丁腈

(AIBN)、苯乙烯 (St)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基丙烯酸丁酯 (BMA)、甲基丙烯酸异辛酯 (IOA)、甲醇、四氢呋喃 (THF)、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)。RAFT 试剂按照 Lai J T 等人的文献方法制备^[5], Iniferter 单体(CMSI)参考 Takayuki Otsu 等人的文献方法制备^[6],各结构如图 1 所示。CMSI 单体的¹H-NMR 核磁(300 MHz, CDCl₃, δ)表征结果: 7.26 (4H, C₆H₄), 6.84 (1H, —CH=), 5.22~5.75 (2H, =CH₂), 4.531 (2H, —CH₂—), 3.697~4.069 (4H, N—CH₂—), 1.25~1.303 (6H, CH₃—)。

2.2 大分子引发剂 MI 的制备

大分子引发剂 MI 使用 RAFT 聚合制备,原料分别为 RAFT 试剂、AIBN、CMSI、St、MMA、BMA、IOA,制备的大分子引发剂分别为 RAFT-P (St-co-CMSI)、RAFT-P (MMA-co-CMSI)、RAFT-P (BMA-co-CMSI)、RAFT-P (IOA-co-CMSI)。以 RAFT-P (IOA-co-CMSI) 为例,制备方法如下:取 CMSI 3.3 g, IOA 6.6 g, RAFT 试剂 0.36 g, AIBN 0.036 g 以及 THF 5 mL,充分溶解并混合均匀后加入到 20 mL 融封管中,通 N₂ 鼓泡 15 min 后在酒精喷灯上封管,接着放入升温到 80 °C 的油浴锅中,反应 24 h。反应完成后取出,用冰水冷却,开口,倒入甲醇中沉淀,去掉甲醇后直接取出。RAFT-P (BMA-co-CMSI) 的处理同上,RAFT-P (St-co-CMSI) 和 RAFT-P (MMA-co-CMSI) 则在甲醇中沉淀后用布氏漏斗抽滤,放在 35 °C 真空烘箱中干燥一周。4 种 MI 的结构如图 1 所示。

2.3 PDLC 的制备

将不同的大分子引发剂 MI 与含 1% 光引发剂 1104 的 MA 按质量比 15:85 配制成溶液,充分溶解后,与液晶 E7 按质量比 1:1 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,盒厚约为 19 μm,然后将该液晶盒置于紫外灯下光固化 1 h,即可制得聚合物基体主链柔性不同的 PDLC。

2.4 PDLC 的表征

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生产)测试电光性能(测定波长设为 550 nm,以空气作参比)^[7];用偏光显微镜(POM)观察 PDLC 膜的微观形貌;以凝胶渗透色谱法(GPC)测量 MI 的分子量。各项电光性能参数的定义^[8]分别是阈值电压(V_{th})为透光率达到 T_{10} 时所施加的电压,饱和电压(V_{sat})为透光率达到 T_{90} 时所施加的电压,其中 $T_{10} =$

$T_{OFF} + (T_{ON} - T_{OFF}) \times 10\%$, $T_{90} = T_{OFF} + (T_{ON} - T_{OFF}) \times 90\%$, T_{ON} 为开态透光率, T_{OFF} 为初始关态透光率;滞后效应是指电光曲线中升降电压时对应的透光率不同,一般使用 PDLC 达到开关态之差一半的透过率时对应的两个电压值之差来表征,以 ΔV_{50} 表示,差值越大,滞后越强。

3 结果与讨论

3.1 不同主链柔性的 MI 对 PDLC 电光性能的影响

图 2 是用 RAFT-P (St-co-CMSI)、RAFT-P (MMA-co-CMSI)、RAFT-P (BMA-co-CMSI)、RAFT-P (IOA-co-CMSI) 制备的 PDLC 的电光曲线图,从图 1 中可以看出,4 种大分子引发剂制备的 PDLC 的电光性能有着明显的差别,尤其在滞后方面,其中,RAFT-P (MMA-co-CMSI) 与 RAFT-P (IOA-co-CMSI) 基 PDLC 的滞后最为明显,RAFT-P (St-co-CMSI) 基 PDLC 稍小,RAFT-P (BMA-co-CMSI) 基 PDLC 最小,如表 1 所示。

这种变化已经不能单纯地从聚合物链的柔性

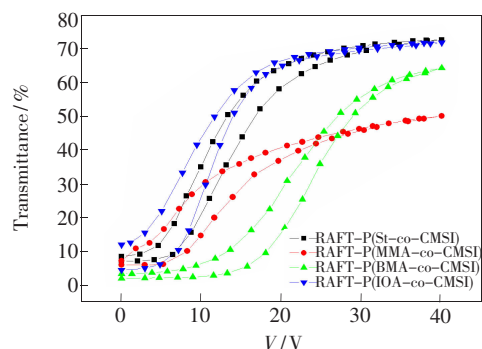


图 2 不同大分子引发剂 MI 基体 PDLC 的电光性能
Fig. 2 Electro-optical response curves of PDLC films with different MIs

表 1 大分子引发剂的分子量和不同大分子引发剂基体的 PDLC 滞后效应
Table 1 Molecular weight of MI and hysteresis effect of PDLC with different samples

sample	$M_n \times 10^3 /$ (g · mol ⁻¹)	PDI	$\Delta V_{50} /$ V
RAFT-P(St-co-CMSI)	7.4	1.42	3.08
RAFT-P(MMA-co-CMSI)	6.5	1.54	5.34
RAFT-P(BMA-co-CMSI)	8.7	1.56	3.02
RAFT-P(IOA-co-CMSI)	7.2	1.58	3.42

来解释,因为单就柔性来说,一般认为柔性由弱到强, $\text{RAFT-P(St-co-CMSI)} < \text{RAFT-P(MMA-co-CMSI)} < \text{RAFT-P(BMA-co-CMSI)} < \text{RAFT-P(IOA-co-CMSI)}$,这种简单关系显然不能用来说明这种变化。在这里我们假定,PS链由于刚性过大而不能对液晶进行有效缠绕,而丙烯酸酯类聚合物链PMMA、PBMA和PIOA由于分子内化学键可以自由旋转因而有较好的缠绕能力,两者对液晶的作用机理不同,因此,我们可以从两方面来说明这种变化。一方面,RAFT-P(BMA-co-CMSI)、RAFT-P(MMA-co-CMSI)、RAFT-P(IOA-co-CMSI)基PDLC的滞后变化可从玻璃化温度角度解释。玻璃化温度由大到小是 $\text{PMMA} > \text{PBMA} > \text{PIOA}$,所以RAFT-P(MMA-co-CMSI)基体的玻璃化温度最高,RAFT-P(BMA-co-CMSI)基体的其次,RAFT-P(IOA-co-CMSI)基体的最小。根据报道^[9],基体的玻璃化温度对PDLC的滞后有着很大的影响。玻璃化温度过高则表明聚合物链的运动能力较弱,去掉外电场后,聚合物链运动困难,很难带动液晶分子迅速回到初始状态,故而产生较大的滞后。玻璃化温度过低会导致柔性聚合物链在去掉外电场后形成稳定构象,从而对液晶分子有很强的束缚作用,使得液晶分

子不能很快地回到初始状态,产生较大的滞后。在玻璃化温度适中时,聚合物链有较好的运动能力,撤去电场后能较快的带动缠绕的液晶分子回复到初始的取向状态,滞后较低。因此3种大分子引发剂中,RAFT-P(BMA-co-CMSI)基的PDLC滞后最低。另一方面,虽然RAFT-P(St-co-CMSI)的玻璃化温度也很高,由于PS链刚性过强,不能对液晶进行有效缠绕,对液晶的影响只是通过分子间相互作用力,而不会形成那种束缚液晶分子运动的稳定构象。因此,RAFT-P(St-co-CMSI)基的PDLC的滞后会稍小于RAFT-P(MMA-co-CMSI)和RAFT-P(IOA-co-CMSI)基的PDLC。由于失去了对液晶的缠绕能力,与RAFT-P(BMA-co-CMSI)基PDLC相比,对液晶的锚定作用又会较弱,滞后大于RAFT-P(BMA-co-CMSI)基PDLC。由于聚合物的玻璃化温度对聚合物链的柔性有着决定性的作用,我们可以认为,基体聚合物链过刚或过柔都会导致滞后增大。

3.2 不同主链柔性的MI对PDLC微观形貌的影响

图3为不同主链柔性的MI制备的PDLC的偏光图样,从图中可以看出,随着主链的柔性增大,

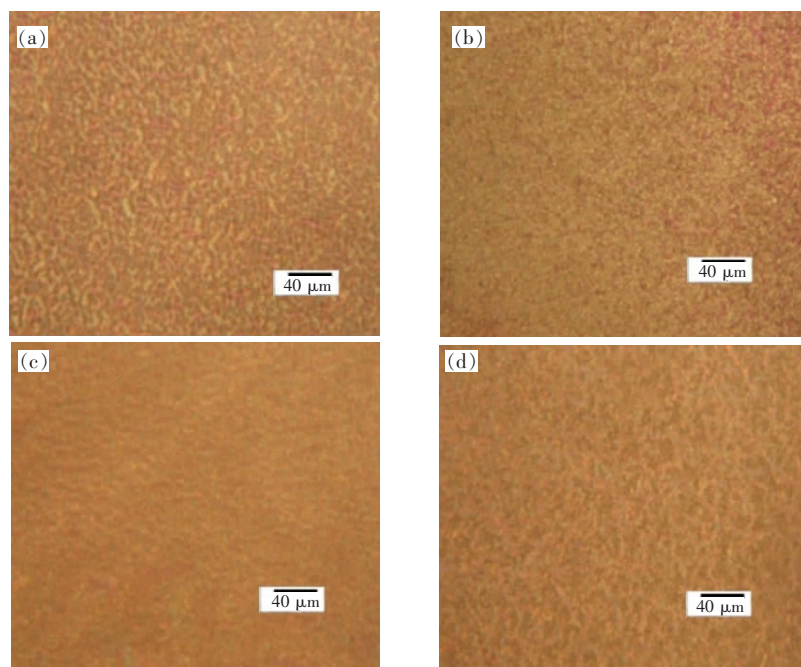


图3 不同大分子引发剂基体PDLC的偏光照片。(a) RAFT-P(St-co-CMSI); (b) RAFT-P(MMA-co-CMSI); (c) RAFT-P(BMA-co-CMSI); (d) RAFT-P(IOA-co-CMSI)。

Fig. 3 Polarized optical micrographs of PDLC films with different MIs. (a) RAFT-P(St-co-CMSI); (b) RAFT-P(MMA-co-CMSI); (c) RAFT-P(BMA-co-CMSI); (d) RAFT-P(IOA-co-CMSI).

液晶微滴先减小后变大,并且在大分子引发剂为 RAFT-P(BMA-co-CMSI)时液晶微滴最小。液晶微滴的形成主要是受聚合物基体的性质和聚合速率影响,一般来说,聚合物链的柔性适中,聚合速率越快,液晶微滴越小^[10-11]。在大分子引发剂的主链由刚性变为柔性时,与液晶混合后,对液晶的缠绕作用加强,当发生光聚合相分离时,会导致形成的液晶微滴不易相互结合成大液滴,因此液晶微滴的粒径会减小。但是当聚合物链的柔性过大时,链段的运动能力加强,液晶微滴反而容易冲破链段的阻挠而相互汇聚,这就使得液晶微滴的粒径又增大。另一方面,大分子引发剂作为一种预聚物,会造成体系的黏度变大,影响聚合单体的扩散,因而影响聚合速率。其中,RAFT-P(St-co-CMSI)的主链为刚性链,不与液晶缠绕,在一定程度上起着增塑剂的作用,相对降低了体系的黏度。RAFT-P(MMA-co-CMSI)与 RAFT-P(BMA-co-CMSI)的主链由于存在空间位阻,链柔性也相对较低,对黏度的增加作用也不非常明显,但是 RAFT-P(IOA-co-CMSI)主链的玻璃化温度太低,柔性很大,分子链很容易相互缠绕,这就会造成体系的黏度增大,会严重阻碍单体的扩散,降低聚合反应速率,导致了大液滴的产生,如图 3(d)。柔性链和聚合速率的双重作用使得液晶微滴随着主链柔性增加产生了先减小后增大的变化趋势。

3.3 不同主链柔性的 MI 对 PDLC 的 T_{OFF} 的影响

图 4 是 PDLC 的关态透光率(T_{OFF})与不同 MI 的变化关系曲线,从图中可以看出,随着主链柔性增强, T_{OFF} 表现出先下降后上升的趋势,在 MI 为 RAFT-P(BMA-co-CMSI)时透光率最低。由于 T_{OFF} 是 PDLC 在无电场时的透光率,与 PDLC

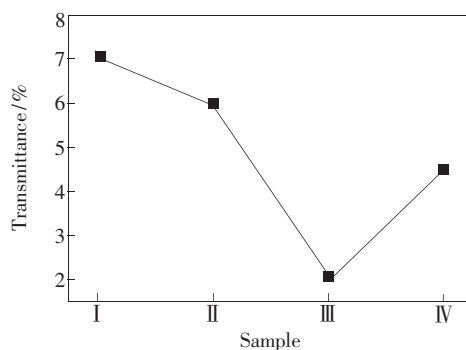


图 4 不同大分子引发剂基体的 PDLC 的关态透光率
Fig. 4 T_{OFF} of PDLC films as a function of different MIs

的表面形貌有很大关系,当液晶微滴的粒径在一定尺寸范围内时,粒径越小,对入射光的散射作用越强烈, T_{OFF} 越低^[12]。由图 3 可知,液晶微滴的粒径就是先减小后变大的,因此就导致了 T_{OFF} 先下降后上升。

3.4 不同主链柔性的 MI 对 PDLC 的 V_{th} 、 V_{sat} 的影响

图 5 是 PDLC 的驱动电压与不同 MI 的变化关系曲线,从图中可以看出, V_{th} 、 V_{sat} 均随着主链柔性增强呈现出先增大后减小的趋势,并且在 MI 为 RAFT-P(BMA-co-CMSI)时有最大值。 V_{th} 是一个评估 PDLC 电光性能的重要参数,它的大小主要受液晶微滴的大小影响,并且与液晶微滴的粒径有着如下关系^[13]:

$$V_{\text{th}} = \frac{d}{3a} \left(\frac{\rho_p}{\rho_{\text{LC}}} + 2 \right) \sqrt{\frac{K(l^2 - 1)}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}} \quad (1)$$

其中, d , a , ρ , K , l 和 $\Delta \epsilon$ 分别代表了液晶盒的厚度,粒径,电阻率,液晶的弹性常数,液晶微滴的长径比以及液晶的介电各向异性,液晶微滴粒径的减小会导致 V_{th} 增大。由图 3 可知,液晶微滴的粒径先减小后变大,并且在 MI 为 RAFT-P(BMA-co-CMSI)时有最小值,因此 V_{th} 会先增大而后降低,在 MI 为 RAFT-P(BMA-co-CMSI)时有最大值。

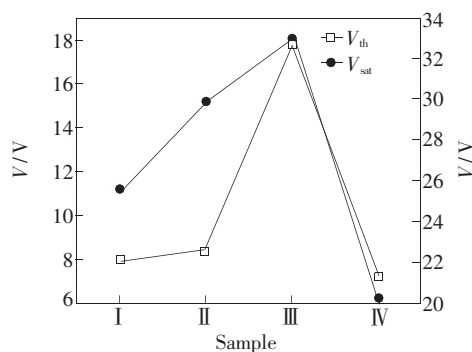


图 5 不同大分子引发剂基体的 PDLC 的驱动电压和饱和电压

Fig. 5 V_{th} and V_{sat} of PDLC films as a function of different MIs. (I) RAFT-P(St-co-CMSI); (II) RAFT-P(MMA-co-CMSI); (III) RAFT-P(BMA-co-CMSI); (IV) RAFT-P(IOA-co-CMSI).

V_{sat} 也是一个评价 PDLC 电光性能优劣的重要参数,它的大小受聚合物基体与液晶之间的锚定力影响很大。向列型液晶微滴中,锚定力与 V_{sat} 有着如下关系^[14]:

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

其中, ϵ_0 是介电常数, K_3 是液晶的弯曲弹性常数, d 是液晶盒的厚度, A 为锚定力。可以看出, V_{sat} 是与锚定力成正比关系。在我们的实验中, 随着 MI 的主链柔性增加, 聚合物基体的柔性也会增强, 而柔性的聚合物链能很好地缠绕液晶, 增大聚合物基体与液晶的锚定力, 因此 V_{sat} 会增大。但是在用 MI RAFT-P(IOA-co-CMSI) 时, V_{sat} 却大幅度下降, 出现这种现象的原因尚未明确, 我们认为, 这可能是因为 RAFT-P(IOA-co-CMSI) 与聚合单体、液晶混合后, 整个光敏溶液的黏度太大, 严重影响了单体的聚合速率, 造成聚合物基体分子量下降, 因此削弱了由于链柔性增大而增强的

锚定力, 使得 V_{sat} 大幅度下降。

4 结 论

引入了 4 种玻璃化温度不同的单体, 通过 RAFT 和 Iniferter 活性自由基聚合相结合的方法制备成不同主链柔性的活性接枝大分子引发剂 MI, 研究了不同主链柔性的 MI 制备的 PDLC 的电光性能。研究发现, 随着 MI 主链柔性增加, PDLC 的液晶微滴的粒径、 T_{OFF} 都是先减小后增大, 并都在 MI 为 RAFT-P(BMA-co-CMSI) 时有最小值; V_{th} 、 V_{sat} 均呈现了先增大后减小的变化趋势; 但是滞后的变化则是表现出多元化, 这是由于滞后受到多种因素综合影响所致。

参 考 文 献:

- [1] Justice R S, Schaefer D W, Vaia R A, *et al.* Interface morphology and phase separation in polymer-dispersed liquid crystal composites [J]. *Polymer*, 2005, 46(12):4465-4473.
- [2] Wang P C, Macdiarmid A G. Integration of polymer-dispersed liquid crystal composites with conducting polymer thin films toward [J]. *Displays*, 2007, 28(3):101-104.
- [3] 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.
- [4] 张玉良, 秦爱林, 汪映寒. 大分子引发剂的分子量对接枝聚合物基体的 PDLC 电光性能的影响 [J]. *高分子学报*, 2012, (5):534-538.
- [5] 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.
- [6] Otsu T, Yamashita K, Tsuda K. Synthesis, reactivity, and role of 4-vinylbenzyl N,N-diethyldithiocarbamate as a monomer-iniferter in radical polymerization [J]. *Macromolecules*, 1986, 19(2):287-290.
- [7] 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):129-133.
- [8] Yan B, He J, Wang Y H, *et al.* Modification of electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal films by iniferter polymerization [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(3):952-958.
- [9] Xin D, Bin Y, Wang Y H. Influence of matrix glass transition temperature on the memory effect of polymer-dispersed liquid crystals [J]. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2010, 48(6):729-732.
- [10] Xin D, Bin Y, Wang Y H, *et al.* The improvement of electro-optical properties of polymer-dispersed liquid crystals using copolymer macroinitiator with different glass transition temperature [J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.*, 2010, 48(23):5557-5561.
- [11] Bin Y, Jie H, Wang Y H, *et al.* Modification of electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal films by iniferter polymerization [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(3):952-958.
- [12] Lackser A M, Margerum J D, Ramos E, *et al.* Droplet size control in polymer dispersed liquid crystal films [J]. *SPIE Liquid Crystal Chemical, Physics, and Application*, 1989, (1080):53-61.
- [13] Kim B K, Kim S H, Song J C. Polymer network liquid crystals from u. v. curable polyurethane acrylate [J]. *Polymer*, 1998, 39(24):5949-5959.
- [14] Sugimura A, Ishino D. Nematic director deformation induced by a periodic surface anchoring strength [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 438-439(22):433-439.