

NVP 在全息聚合物分散液晶光栅中的反应动力学研究

李文萃^{1,2}, 邓舒鹏^{1,2}, 刘永刚¹, 宣 丽¹

1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘 要 为了提高全息聚合物分散液晶(简称 HPDLC)光栅的衍射效率并得到良好的光栅表面形貌,在制备光栅的反应体系中添加具有吡咯烷酮结构的单官能度小分子 NVP,并进一步阐述了 NVP 对 HPDLC 光栅在反应动力学方面的影响。分析表明, NVP 的添加显著增加了预聚单体的聚合速率,并且能使原本被困在聚合物网络当中的双键继续发生反应,从而大大提高了反应体系的双键转化率;另外, NVP 的添加使得光栅的相分离更加彻底,在获得良好的表面形貌的同时也增大了光栅的折射率调制度,从而提高了 HPDLC 光栅的衍射效率。总之,在添加了 NVP 之后,体系的聚合速率和预聚单体的反应度都大大提高,从而使得光栅的表面形貌和衍射效率也得到较大的改善和提高,衍射效率提高到 96.36%。

关键词 全息聚合物分散液晶光栅; NVP; 表面形貌; 衍射效率

中图分类号: O433.4; O438.1 文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)04-1042-05

引 言

全息聚合物分散液晶(holographic polymer dispersed liquid crystal, 简称 HPDLC)光栅是一种被广泛关注的新型光电子信息功能材料,是向列相液晶微滴均匀分散在聚合物基质中形成的薄膜。相对于传统的光栅而言^[1-3], HPDLC 的衍射效率具有电场调谐性,被广泛应用于反射式平板显示、变焦透镜、滤波器、光信息存储以及光通讯等诸多领域^[4-7]。

全息聚合物分散液晶光栅的预聚材料通常是由高官能度的丙烯酸类单体构成,以及氰基联苯或是氯/氟取代的液晶分子。将向列相液晶、光敏单体的混合体系置于双光束干涉场下曝光,光敏单体在干涉光的作用下形成聚合物,并与液晶产生光致相分离,最终形成聚合物层与液晶层周期交替排列的光栅结构^[8,9]。外加电场时,液晶区液晶分子沿电场重新排列,如果其寻常光折射率与聚合物基体折射率相匹配,光栅衍射作用将消失,入射光可以直接透射。因此它是一种衍射特性电场可调的体相全息光栅。全息聚合物分散液晶光栅主要的研究集中在提高光栅的典型参数上面,比如衍射效率、驱动电压、开/关态的透过率,为了优化这些参数,国内外很多研究者都做出了相关的研究, Wu 等^[10]在材料中添加了高介电各向异性化合物氨基氮二苯乙炔 HRL410,它的引入薄化了聚合物层厚度,降低了聚合物的电阻率,增加了

液晶微滴的尺寸从而在一定程度上降低了驱动电压; Roper 等进行了材料中添加硫醇单体的实验,研究结果证明硫醇单体的添加能略微提高单体双键转化率,提高了光栅的衍射效率,但也会带来较多的副反应^[11,12]。在国内,宋静等^[13]通过在材料中添加含氟单体降低聚合物界面的表面张力,在一定程度上降低了光栅的驱动电压。本文通过添加 N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)制备全息聚合物分散液晶光栅,进行了 NVP 在反应动力学方面的研究,并分析了 NVP 对光栅表面形貌及衍射效率的影响,通过傅里叶变换红外光谱仪用来监测 NVP 及其他反应单体的双键转化率,并对光栅的聚合行为进行对比研究。最终确定了 NVP 对光栅特性的影响机制,制备出具有高衍射效率和良好表面形貌的全息聚合物分散液晶光栅。

1 实验与表征方法

实验选用的单体材料为五官能度的二季戊四醇羟基五丙烯酸酯(DPHPA 由 Aldrich 公司提供)和 N-乙烯基吡咯烷酮(NVP), NVP 的化学结构如图 1 所示,由吡咯烷酮和乙烯基构成,为了更加明确地表征 NVP 在光栅形成过程中所起的作用,分别选取了与 NVP 结构类似的:具有吡咯烷酮结构的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)以及具有乙烯基的丙烯酸-2-羟基丙酯(HPA)两种材料与 NVP 进行对比, NMP 和 HPA 的

收稿日期: 2010-05-28, 修订日期: 2010-08-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(60277033, 50473040, 19974046, 59973020)和吉林省科委基金项目(20020603)资助

作者简介: 李文萃,女,1984年生,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所博士研究生

e-mail: cl8650@163.com

©1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化学结构如图1所示。将 DHPA 与 NVP, DHPA 与 NMP, DHPA 与 HAP 按物质的量比配成三种官能度相等(约 3:2)的混合体系,在混合体系中添加适量的光引发剂 RB (Rose Bengal from Aldrich) 和共引发剂 NPG (N-苯基甘氨酸 N-phenylglycine from Aldrich)。混合材料在 50 °C 下搅拌 24 h, 搅拌之后分别加入向列相液晶 TEB30A ($n_0 = 1.522$, $n_e = 1.170$, 由石家庄实力克公司提供, 清亮点为 61.8 °C), 并保持液晶浓度为 30%, 继续在暗室中 60 °C 下搅拌 24 h; 在这一系列材料体系中, 液晶、光引发剂、协引发剂的含量没有变, 只有 NVP (NMP/HPA) 以及 DHPA 的含量发生变化。

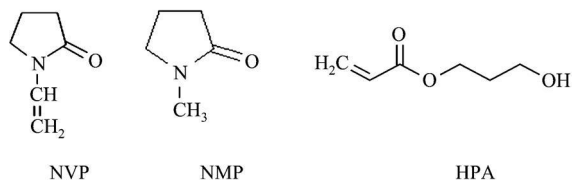


Fig 1 Chemical structures of NVP, NMP and HPA

将上述材料体系灌注到液晶盒内, 控制液晶盒厚度 12 μm。为了避免材料在液晶盒内的缓慢流动对定域相分离造成的影响, 将灌注好的液晶盒静止放置在暗室中几分钟, 然后再将样品放置于干涉光场下曝光 20 min, 曝光波长为 532 nm, 单束光功率为 3.6 mW/cm², 同时使用 He-Ne 激光器 ($\lambda = 633$ nm) 进行光栅的衍射特性进行实时探测。

为了进行双键转化率及相分离过程中光反应动力学研究, 使用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR Bio-Red FT S3000) 来探测光反应过程中 C=C 双键的转化率。在测试之前, 使用液氮冷却汞镉红外探测器, 并清除探测器周围的水蒸气和二氧化碳, 降低测试噪声。将光栅膜夹在两片 CaF₂ 玻璃中 (CaF₂ 玻璃由长春奥普光学技术公司提供), 固定在样品架上。调整样品架使探测光垂直入射到样品表面。双键转化率 (conversion) 可以按照如下方法进行计算^[14, 15]

$$\text{conversion} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

其中 A_0 为曝光之前 C=C 的吸收峰强度 (1632 ~ 1638 cm⁻¹); 为相分离过程中的 t 时刻 C=C 的吸收峰强度。

2 结果与讨论

2.1 NVP 和 DHPA 反应活性

首先从竞聚率方面分析 NVP, 以及 DHPA 的反应活性。因为 NVP (单体 1)、DHPA (单体 2) 的竞聚率 r_1 和 r_2 分别是 0.02 和 0.08, 这些数值说明了增长的 NVP 链自由基和丙烯酸酯双键的反应比和自身双键的反应更稳固, 而同时, 丙烯酸酯的链自由基和其本身或是 NVP 双键的反应概率几乎是相同的。所以, 当五官能度的 DHPA 形成的聚合物网络开始玻璃化而不能扩散的 (本质上是静止或被困) 时候, DHPA 的自由基的移动性就变得很差从而很难继续反应, 由于大多数丙烯酸酯单体至少有一个双键和网络相连, 其他的在侧链上的双键就被困住不能发生聚合反应, 这时,

能够移动的单官能度的小分子单体 (NVP) 就可以扩散到那些聚合物网络当中被困住的自由基处与其发生反应, 从而增加了自由基链的长度, 而增长的自由基链又能够和其他被困的丙烯酸酯的侧链上的双键发生反应。从本质上说, 在全息聚合物分散液晶光栅的形成过程中, NVP 能在扩散中使那些被困的自由基实现链增长, 促进了 DHPA 发生进一步的反应, 从而提高了反应单体 DHPA 的反应度。这种行为在下面的实验中得到了证实。

通过 FTIR 光谱仪可以直接测试双键的转化, 同时也可以分别监测出不同官能基团在丙烯酸酯自由基共聚合反应中的转化。图 2 表示的是在含有 NVP 的全息聚合物分散液晶光栅形成中, NVP 与 DHPA 中碳碳双键随时间的转化率。由图 2 可以看出, NVP 的转化反应非常的快, 基本在 100s 之内其碳碳双键就已经消耗掉了, 而光聚合反应中的丙烯酸酯的转化率只有 80% 左右, 低于 NVP 的转化率。在 NVP 反应完之后, 只有很少量的 DHPA 继续发生反应, 说明了 DHPA 的聚合反应有可能与 NVP 的添加有关。同时, 将 NVP 和 DHPA 的双键转化曲线相对于它们最终的转化率值进行了归一化处理, 如图 3 所示。从归一化的转化率能够清晰明确地对比在 HPDLC 光栅的形成过程中 NVP 和 DHPA 的相对转化率, 值得注意的是, NVP 和 DHPA 归一化转化曲线是重叠的, 说明了 DHPA 的转化强烈地依赖于 NVP。NVP 和 DHPA 归一化转化率曲线斜率的一致性说明了这两种单体的双键的消耗速率是互成比例的, 更加进

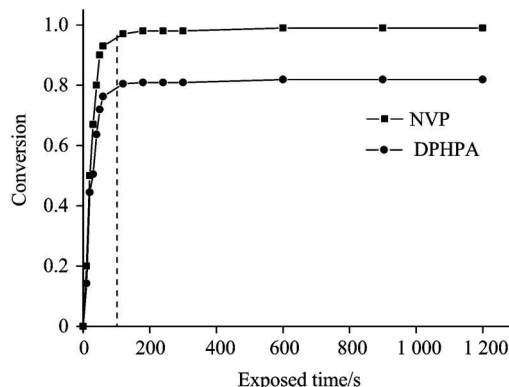


Fig 2 RTIR examination of double bond conversion for NVP and DHPA

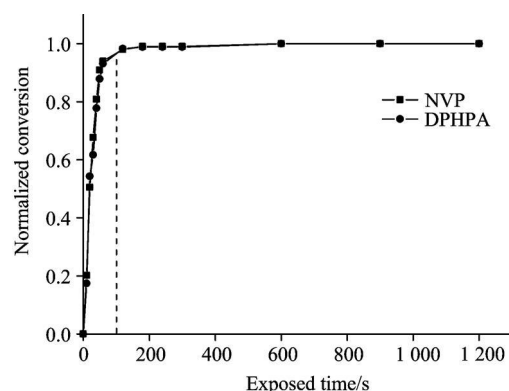


Fig 3 Normalized conversion for NVP and DHPA

一步的说明了 DHPA 和 NVP 的双键的反应是本质上相联系的。以上分析说明了, NVP 不仅仅是 DHPA 聚合物网络的一部分, 而事实上, 它的存在促进 DHPA 的聚合反应, 使得 DHPA 聚合的更加彻底。

2.2 反应动力学

由图 1 我们知道 NVP 是具有吡咯烷酮结构的单官能度的小分子, 那么, NVP 对聚合速率的影响是究竟因为吡咯烷酮结构还是因为 NVP 是单官能度的小分子? 为了说明这个问题, 采用了 NMP 以及 HAP 这两种分子进行对比, 其中 NMP 只具有吡咯烷酮结构而不含碳碳双键, HAP 只含有一个碳碳双键而不具有吡咯烷酮结构。为了进一步的确定 NVP 在全息聚合物分散液晶光栅形成的过程中所发挥的作用, 本文通过测试传统的 HPDLC 光栅(只有反应单体 DHPA, 没有添加 NVP)以及分别添加 NVP, NMP 和 HAP 后体系中的碳碳双键转化率, 进一步地分析了 HPDLC 光栅的光聚合反应过程。为了区分不同材料所制备的光栅, 将制备成的光栅做如下编号:

DHPA + NVP + LC Grating-NVP(简称 G-NVP)

DHPA + NMP + LC Grating-NMP(简称 G-NMP)

DHPA + HAP + LC Grating-HAP(简称 G-HAP)

DHPA + LC Traditional Grating(简称 T_{ra}-G)

通过探测光栅形成过程中衍射光强的变化, 可以判断 T_{ra}-G, G-NVP, G-NMP 和 G-HAP 体系光栅形成的快慢, 图 4 是不同体系条件下所制备的光栅在曝光过程中衍射光强随时间的变化曲线, 同时也分别测试了这几种体系中反应单体 DHPA 反应度的实时变化曲线, 如图 5 所示。

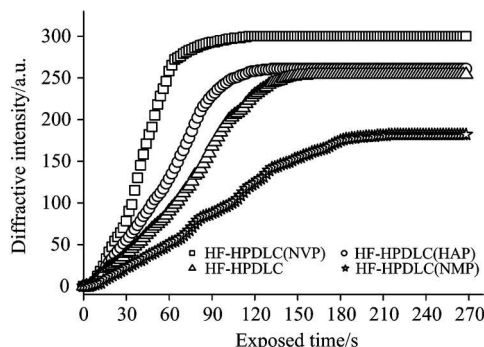


Fig 4 Formation curve of gratings for different systems

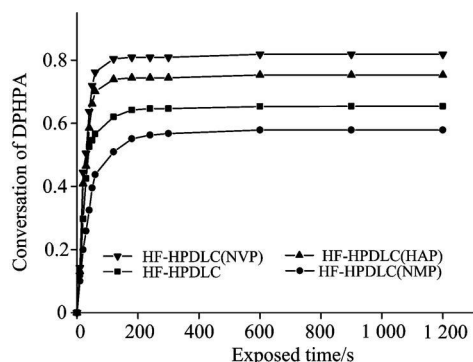


Fig 5 DHPA conversion curve for different systems

首先, 对比 T_{ra}-G, G-NVP 和 G-NMP 这三种体系。从图 4 和图 5 可以看出, 当反应体系添加了 NVP 之后, 光栅在曝光后 100 s 的时候衍射效率已经达到最高值, 而且此时反应单体 DHPA 的消耗已基本达到饱和值, 说明此时光栅已基本形成, 而 T_{ra}-G 和 G-NMP 体系则分别需要 160 和 200 s 的时间其衍射光强才能达到最高值, 也就是说光栅的形成速度较慢, 同时也间接反映了 T_{ra}-G 和 G-NMP 体系的聚合速率比 G-NVP 体系来说要慢, 而且 G-NVP 体系中最终 DHPA 的转化率值比 T_{ra}-G 和 G-NMP 体系要高很多, 这也说明了 NVP 这种单官能度的小分子在聚合物网络形成的过程当中不仅参加了反应, 而且在一定程度上还促进了 DHPA 的进一步反应, 使得 DHPA 的转化率增大, 同时也增加了整个体系的聚合速率增加; 再次, 对比 G-NVP 和 G-HAP 这两种体系。由于 HAP 也是只含有一个碳碳双键的小分子单体, 它的添加同样能够降低粘度、减小平均官能度、并且也可以作为一种增溶剂, 其双键的活性和反应单体 DHPA 里的双键是一样的。从图 4 中可以看出, HAP 的添加也能提高光栅的形成速率, 比 T_{ra}-G 和 G-NMP 体系要快一些, 大概需要 120 s。但是值得注意的是, 添加 HAP 所引起的 DHPA 的转化率的提高并不像 NVP 那样显著。G-NVP 和 G-HAP 体系的对比, 更加突出了 NVP 在光栅形成过程中的作用。正如 2.1 节分析的一样, NVP 链自由基和 DHPA 的反应更稳固, 当五官能度的 DHPA 形成的聚合物网络开始玻璃化而不能扩散的时候, 其自由基的移动性就变得很差从而很难继续反应, 在侧链上的就被困住不能发生聚合反应, 这时, 能够移动的单官能度的小分子单体(NVP)就可以扩散到那些聚合物网络当中被困住的自由基处与其发生反应, 从而增加了自由基链的长度, 而增长的自由基链又能够和其他被困的丙烯酸酯的侧链上的双键发生反应。

总之, 对比 T_{ra}-G, G-NVP, G-NMP 和 G-HAP 这四种体系, 可以得出以下结论: NVP 不仅参加了反应, 提高了整个体系的聚合速率, 使得光栅能够较快的形成, 同时, NVP 的添加能够使那些被困的自由基实现链增长, 促进了 DHPA 发生进一步的反应, 从而提高了反应单体 DHPA 的反应度。

2.3 表面形貌及衍射效率

如图 6 所示, (a) 和 (b) 分别传统 HPDLC(不含 NVP) 光栅以及 HPDLC(NVP) 光栅的 SEM 图, 致密区域为光栅的聚合物层, 含有大量孔洞的区域为液晶区, 其孔洞是液晶微滴被溶解后留下的。对比两图可以看出: 两种不同体系所形成的光栅形貌存在明显的差别, 无论从聚合物区域的致密程度还是液晶区域的连续程度、宽度上都有较大的不同。如图 6 (a) 所示, 传统 HPDLC(不含 NVP) 光栅的聚合物区域分布着大大小小的空洞, 这意味着其中有一部分液晶并没有扩散出去而是残留在聚合物区, 所以聚合物区域不够致密, 同时, 其液晶区域也存在有聚合物网络, 说明在此区域也有一部分单体并没有扩散出去而是就地发生了聚合反应, 液晶区域的宽度也很较窄只有 30~50 nm 左右; 而 HPDLC(NVP) 光栅, 如图 6 (b), 聚合物区域比较致密, 只有没有液晶残留期中, 而液晶区域的宽度也增加到 150 nm, 说明绝大部分的液晶

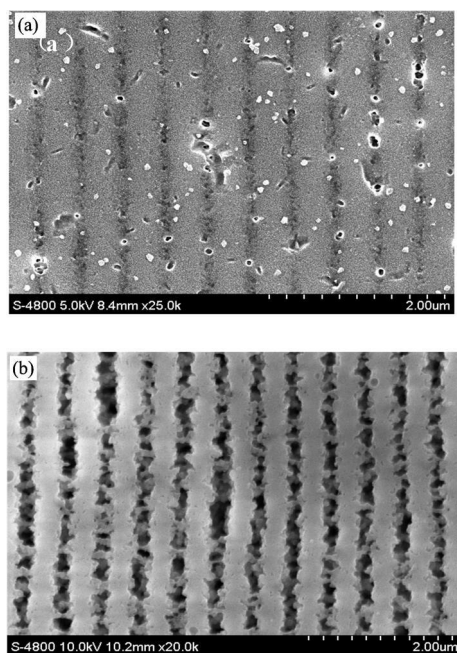


Fig 6 Scanning electron micrographs (a) traditional HPDLC grating (b) HPDLC (NVP) grating

都已经被分离, 相分离比较彻底。相分离结构的改善致使留在液晶区域的单体就很少了, 液晶区域的平均折射率变大, 折射率调制度也会相应的增大, 从而光栅的衍射效率得到了提高, 采用 He-Ne 激光器进行光栅衍射能力的探测, 结果表明: HPDLC(NVP) 的衍射效率达到了 96.36%, 而传统的 HPDLC(不含 NVP) 光栅衍射效率只有 79.82%。

3 结 论

本文通过添加单官能度的小分子 NVP, 获得了衍射效率较高、表面形貌良好的全息聚合物分散液晶光栅。首先 NVP 的添加显著增加了预聚单体的聚合速率, 在光栅所有预聚物材料体系的研究中, 即使只有不到一半的双键发生了反应, NVP 也完全成了聚合物网络的一部分。当高交联度的聚合物网络开始形成的时候, 小分子 NVP 更易于和丙烯酸类的双键反应, 使原本被困在聚合物网络当中的吊着的垂下的双键继续发生反应, 从而提高双键的转化率; 另外, NVP 的添加预聚单体的反应速率和扩散速率相匹配, 光栅的相分离更加彻底, 在获得良好的表面形貌的同时也增大了光栅的折射率调制度, 从而提高了全息聚合物分散液晶光栅的衍射效率。总之, 通过分析 NVP 在 HPDLC 光栅聚合动力方面的影响, 最终改善了光栅的特性, 获得了衍射效率 96.36% 并具有良好表面形貌的全息聚合物分散液晶光栅。

References

- [1] WU Na, ZHANG Shan-wen, SONG Ke-ping, et al(吴娜, 张善文, 宋可平, 等). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2009, 17: 1497.
- [2] TAN Xin, LIU Ying, XU Xiang-dong, et al(谭鑫, 刘颖, 徐向东, 等). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2009, 17: 33.
- [3] LIU Long-hua, LIU Gang, XIONG Ying, et al(柳龙华, 刘刚, 熊瑛, 等). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2009, 17: 72.
- [4] Tanaka K, Kato K, Date M. Jpn. J. Appl. Phys., 1999, 38: 277.
- [5] Popovich M, Sagan S. SID International Symposium Digest of Technical Papers, 2000, 31: 1060.
- [6] Fiske T G, Silverstein L D, Colegrove J, et al. SID International Symposium Digest of Technical Papers, 2000, 31: 1134.
- [7] Domash L H, Crawford G P, Ashmead A C, et al. SPIE, 2000, 4107: 46.
- [8] Natarajan L V, Sutherland R L, Tondiglia V P, et al. Appl. Phys. Lett., 1994, 64: 1074.
- [9] Sutherland R L, Natarajan L V, Tondiglia V P. Chem. Mater., 1993, 5: 1533.
- [10] Wu S T, Mo T S, Guey A Y. Appl. Phys., 2001, 40: 6441.
- [11] Roper T M, Kwee T, Lee T Y, et al. Polymer, 2004, 45: 2921.
- [12] Wofford J M, Natarajan L V, Tondiglia V P. SPIE, 2006, 6332: 63320Q.
- [13] SONG Jing, ZHENG Zhi-gang, LIU Yong-gang, et al(宋静, 郑致刚, 刘永刚, 等). Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays(液晶与显示), 2006, 21: 443.
- [14] Bhargava R, Wang S Q, Koenig J L. Macromolecules, 1999, 32: 8982.
- [15] Bhargava R, Wang S Q, Koenig J L. Macromolecules, 1999, 32: 8989.

Reaction Kinetics Investigation of NVP in HPDLC Gratings

LI Wen-cui^{1,2}, DENG Shu-peng^{1,2}, LIU Yong-gang¹, XUAN Li¹

1. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract In order to get the HPDLC grating with high diffraction efficiency and perfect surface morphology, NVP was added into the reaction system of fabricating gratings and then the influence of NVP on the reaction kinetics of HPDLC was described. The analysis showed that NVP significantly increased the rate of polymerization in HPDLC photopolymerization, and as the highly cross-linked polymer network forms, the small mono-vinyl NVP appeared to react preferentially with double bonds in the reaction system, facilitating additional conversion of pendant double bonds otherwise trapped in the polymer network. Furthermore, NVP also enhanced the degree of phase separation and got perfect surface morphology as well as higher refractive index modulation. So, the diffraction efficiency of HPDLC gratings was remarkably improved. However, the surface morphology and diffraction efficiency of HPDLC gratings would be worse when the concentration of NVP was too high. In a word, the addition of NVP could significantly increase the polymerization rate and reaction extent of reaction monomer and ultimately get the HPDLC grating with high diffraction efficiency (96.36%) and perfect surface morphology.

Keywords HPDLC grating; NVP; Surface morphology; Diffraction efficiency

(Received May 28, 2010; accepted Aug. 30, 2010)