

全息聚合物分散离子液体的制备及性能

倪名立, 陈冠楠, 彭海炎, 解孝林

(华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074)

摘要: 以光引发阻聚剂、可光聚合单体和离子液体1-丁基-3-甲基咪唑啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺组成的混合液为原料, 通过激光全息曝光, 制备了透射式全息聚合物分散离子液体(HPDIL)。研究了离子液体含量对体系黏度、光聚合反应动力学、相分离程度、HPDIL光学性能及导电特性的影响。结果表明: 当离子液体含量从20 wt%增加至60 wt%时, 体系黏度从6.9 mPa·s升高至25.3 mPa·s, 光照1200秒后的双键转化率从39%降低至18%。随着离子液体含量的增加, HPDIL的衍射效率先升高后降低。离子液体含量为60 wt%时, HPDIL的衍射效率达到峰值70.5%, 折射率调制度达 12.3×10^{-3} 。离子液体含量为50 wt%时, 体系的相分离程度达到峰值38.2%。HPDIL具有导电各向异性, 在平行于HPDIL条纹方向上的导电率可达垂直方向的2.7倍。研究结果可为各向异性聚合物电解质的制备提供理论基础。

关键词: 全息; 光聚合物; 离子液体; 聚合物电解质; 导电各向异性

中图分类号: O631.1+1

文献标志码: A

Formulation and Properties of Holographic Polymer Dispersed Ionic Liquid

NI Ming-li, CHEN Guan-nan, PENG Hai-yan, XIE Xiao-lin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology,
Wuhan 430074)

Abstract: Holographic polymer dispersed ionic liquid (HPDIL) with transmission grating structures was fabricated through holography, utilizing the homogeneous mixture composed of a photoinitiator, monomers and the ionic liquid (IL) named 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. The effect of IL content on the system viscosity, photopolymerization kinetics, degree of phase separation, optical properties and ionic conductivity of HPDIL was investigated systematically. With an increase of the IL content from 20 to 60 wt%, the mixture viscosity increased from 6.9 to 25.3 mPa·s. Upon exposure to 442 nm monochromatic light with an intensity of 20 mW/cm² for 1200 s, the overall double-bond conversion of monomers decreased from 39% to 18% when increasing the IL content from 20 to 60 wt%, primarily because of the increased viscosity. The diffraction efficiency of HPDIL increased from 0 to 70.5% with increasing the IL loading from 20 to 60 wt% and then decreased to 55.0% when further increasing the IL content to 70 wt%. The maximum refractive index modulation

收稿日期: 2018-05-12

基金项目: 国家自然科学基金 (项目编号 51503045, 51773073, 51433002) 资助项目

作者简介: 倪名立 (1991.05-), 男, 江西丰城人, 博士, 主要研究方向: 激光全息加工结构有序聚合物复合材料。E-mail: minglini@outlook.com

通信联系人: 彭海炎, E-mail: hypeng@hust.edu.cn 解孝林, E-mail: xlxie@hust.edu.cn

was 12.3×10^{-3} with 60 wt% of IL. The maximum degree of phase separation reached 38.2% when adding 50 wt% of IL. The HPDIL was able to be applied as solid electrolyte with anisotropic ionic conductivity. The ionic conductivity along the direction parallel to the gratings of HPDIL could be 2.7 times higher than that along the perpendicular direction. This study pays a way to construct anisotropic polymer electrolyte.

Keywords: holography, photopolymer; ionic liquid; polymer electrolyte; anisotropic conductivity

通过激光全息加工得到的结构有序聚合物复合材料, 因加工成型速度快、效率高、材料功能多样而受到广泛关注, 已应用于调制激光、全息防伪、传感器、数据存储、慢中子光学等高新技术领域^[1-4]。离子液体具有折射率可调幅度大^[5]、离子电导率高^[6, 7]等优点, 与光聚合物通过全息加工复合后, 可制得全息聚合物分散离子液体 (HPDIL)。HPDIL不仅具有较强的光衍射能力, 还具备导电各向异性。2008年, Lin等人首次制得了透射式HPDIL光栅, 光栅衍射效率为34%^[8]。他们还研究了不同种类离子液体对HPDIL光学性能的影响, 发现咪唑鎓盐、吡啶鎓盐和季磷盐离子液体有利于提高HPDIL的光学性能^[9]。2014年, Smith等人制备了导电各向异性比值达5120的反射式HPDIL, 但衍射效率仅为47%^[10]。因此, 衍射效率较低仍是HPDIL面临的一个难题。

离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺 ([BMIM]TF₂N) 的室温折射率为 1.43, 与聚合物基体的折射率 (~1.50) 差值较大, 有利于提高 HPDIL 的光学性能。光引发阻聚剂^[11]是一种可调控体系光聚合反应动力学和凝胶化行为的特殊光引发体系, 有利于促进光聚合物与光惰性物质在光聚合过程中的相分离, 从而提高全息聚合物复合材料的光学性能。本文以离子液体[BMIM]TF₂N、烯类混合单体和光引发阻聚剂组成的混合液为原料, 通过全息光聚合诱导相分离, 制备了透射式 HPDIL 复合材料。研究了离子液体含量对体系光聚合反应动力学、HPDIL 衍射效率、体系相分离程度和导电性能的影响, 获得了一种衍射效率较高、且具有一定导电各向异性的透射式 HPDIL 光栅。研究结果有望为各向异性聚合物电解质的研究提供理论基础。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

3,3'-羰基双(7-二乙胺香豆素) (KCD): 纯度 > 99%, Aldrich; *N*-苯基甘氨酸 (NPG): 纯度 > 98%, Aladdin; KCD 与 NPG 组成光引发阻聚剂。

离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺 ([BMIM]TF₂N): 纯度 ≥ 98%, 百灵威科技有限公司; 丙烯酸-2-乙基己酯 (EHA): 纯度 > 99%, Acros Organics; *N*-乙烯基吡咯烷酮 (NVP): 纯度 > 99%, Aldrich; 超支化聚酯丙烯酸酯单体 6361-100 (含八个丙烯酸酯基团), 由长兴化学工业有限公司赠送。所有试剂未经纯化直接使用。

1.2 全息聚合物分散离子液体光栅的制备

按表 1 所示的配方, 在棕色样品瓶中, 分别称取单体、光引发阻聚剂和离子液体, 于 50 °C 下超声 30 分钟, 使各组分混合均匀, 得到澄清透明的混合液。

制备空腔厚度为 15 μm 的玻璃盒。铜箔作为间隔层控制空腔厚度, 同时作为测量 HPDIL 电导率的电极。玻璃盒空腔的长度和宽度分别为 28 和 10 mm。将混合液灌入玻璃盒内, 再将玻璃盒固定在光学平台的样品架上。透射式 HPDIL 光栅的制备过程如示意图 1 所示: 将 442 nm 氦-镉激光用分光镜分成两束光强为 11 mW/cm^2 的相干光, 经过进一步反射和扩束后, 以夹角为 32 度、角平分线垂直于玻璃盒平面的方式照射装有混合液的玻璃盒, 辐照时间为 30 s。通过改变玻璃盒的放置方向, 可以控制 HPDIL 中条纹的方向。待全息曝光完成后, 用高压汞灯照射样品 5 min, 完成后固化, 使样品中的单体尽量反应完全。

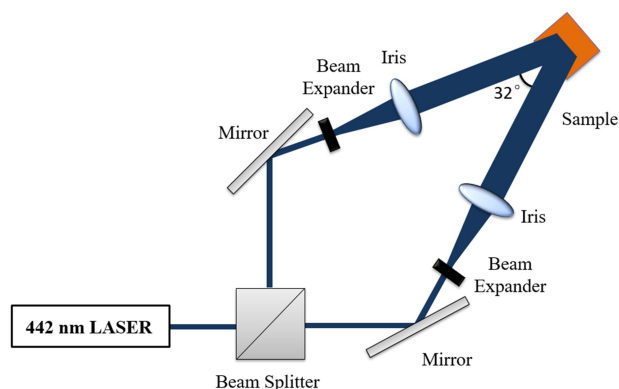
表 1 由单体、光引发阻聚剂和离子液体组成的混合液

Table 1 Formulation of Mixtures Containing Monomers, Photoinitiator and Ionic Liquid

Entry	m([BMIM]TF ₂ N)/g	m(EHA)/g	m(NVP)/g	m(6361-100)/g	m(KCD)/g	m(NPG)/g
1	2.00	4.00	1.33	2.67	0.06	0.13
2	3.00	3.50	1.17	2.33	0.06	0.13
3	4.00	3.00	1.00	2.00	0.06	0.13
4	5.00	2.50	0.83	1.67	0.06	0.13
5	6.00	2.00	0.67	1.33	0.06	0.13
6	7.00	1.50	0.50	1.00	0.06	0.13

示意图 1. 全息聚合物分散离子液体透射式光栅的制备装置

Scheme 1. Fabrication setup for holographic polymer dispersed ionic liquid with transmission grating structures



1.3 测试与表征

采用 Anton-Paar 公司 MCR 302 型旋转流变仪测量混合液的黏度。测试条件为:使用 25 mm 平行板转子,温度设定为 30 °C,剪切速率为 0 ~ 100 s⁻¹,样品厚度为 0.5 mm。

采用 TA 公司带光固化附件的 Q-2000 型差示扫描量热仪 (P-DSC) 表征混合液的光聚合反应动力学。步骤如下: 以一个 T-zero 型铝盘作为样品盘, 于样品盘中精确称取约 10 mg 样品, 并记录下样品质量, 将样品盘置于 P-DSC 样品台上。同时, 以一个质量相近的 T-zero 空盘作为参比盘。实验中氮气流量设定为 50 mL/min。在测试开始前, 先用氮气吹扫样品 5 min, 去除氧气, 再打开光强为 20 mW/cm²、波长为 442 nm 的单色光源, 对样品和参比进行同时辐照。记录样品在光照下的放热热焓与光照时间的关系。

采用瑞士 Metrohm PGSTAT302N 型电化学工作站测量 HPDIL 的电导率。测量电压设置为 10 mV, 频率设置为 1~10⁶ Hz, 根据所测得的交流阻抗曲线, 可得到材料的电阻值, 并进一步计算材料的电导率^[12]:

$$\sigma = \frac{L}{SR} \quad (1)$$

式 (1) 中 R 为 HPDIL 的电阻, L 为导电距离, S 为 HPDIL 的导电横截面积。

2 结果与讨论

2.1 离子液体含量对光聚合反应的影响

光照下样品发生光聚合, 其放热热流随光照时间的变化曲线如图 1a 所示。光照开始并检测到明显的放热热流, 表明光聚合反应没有显著的诱导期。样品的放热热流在光照开始后 5~7 秒内达到最大值。随着离子液体含量从 20 wt% 增加至 60 wt% 时, 样品的最大放热热流明显降低, 从 2.0 W/g 降低至 0.8 W/g, 主要是因为单体浓度减低。根据图 1a 的曲线, 可计算样品的光聚合反应速率随着光照时间的变化曲线 (图 1b)^[13-15]。可以看出, 随着离子液体含量从 20 wt% 增加至 40 wt%, 样品的最大光聚合反应速率从 $3.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 增加至 $3.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; 但进一步增加离子液体含量至 60 wt% 时, 最大光聚合反应速率降低至 $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。以光聚合反应速率对光照时间进行积分, 可得样品中双键转化率随光照时间的变化曲线 (图 1c)。可以看出, 当离子液体含量从 20 wt% 增加至 60 wt% 时, 样品在光照 1200 s 后的双键转化率从 39% 降低至 18%。加入离子

液体, 导致样品的黏度明显升高 (图 1d)。例如, 随着离子液体含量从 20 wt% 增加至 60 wt%, 样品的黏度从 6.9 mPa·s 增加至 25.3 mPa·s, 升高了 170%。黏度的升高降低了单体扩散速率和分子碰撞几率, 导致体系双键转化率降低。

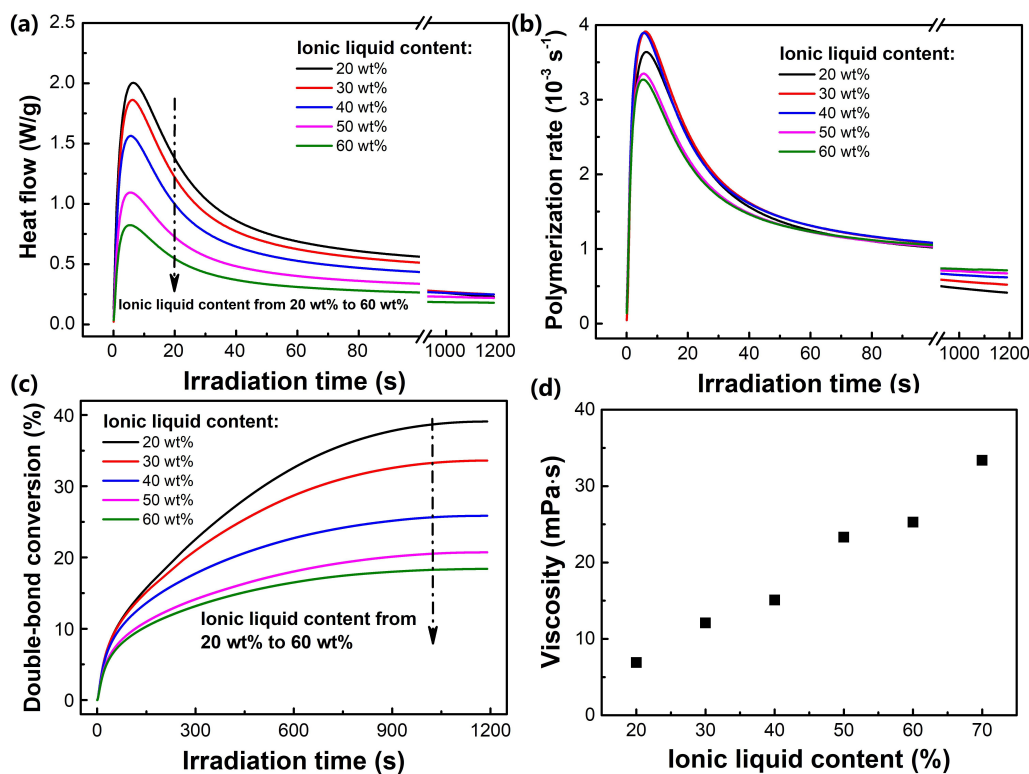


图 1 不同离子液体含量时 (a) 光聚合反应放热热流、(b) 光聚合反应速率和 (c) 双键转化率随光照时间的变化曲线; (d) 样品黏度与离子液体含量的关系

Fig. 1 (a) Heat flow, (b) photopolymerization rate and (c) double-bond conversion *versus* irradiation time of mixtures with different ionic liquid content. (d) Viscosity of mixtures *versus* ionic liquid content

2.2 离子液体含量对光学性能的影响

图 2 为 HPDIL 的衍射效率与离子液体含量之间的关系。当离子液体含量为 20 wt% 时, HPDIL 没有可被检测的衍射光, 衍射效率为零。当离子液体含量为 30 wt% 时, 可制得衍射效率为 11.0% 的 HPDIL。逐步增加离子液体含量至 60 wt%, HPDIL 的衍射效率增加至 70.5%。进一步增加离子液体含量增加至 70 wt% 时, HPDIL 的衍射效率有所下降, 降低至 55.0%。制备 HPDIL 的全息曝光时间为 30 s, 根据全息记录材料感光灵敏度的计算方法^[16], 离子液体含量为 60 wt% 的 5# 样品感光灵敏度可达 0.85 cm/mJ。根据文献, 在制备全息聚合物分散液晶时, 通常液晶含量不超过 50 wt% 时, 全息聚合物分散液晶的衍射效率就可达到最高值^[17, 18]。相比之下, 本文所研究的 HPDIL 达到最大衍射效率时所需的离子液体含量达 60 wt%。可能的原因是液晶具有较强的自组装能力, 易与光聚合物相分离, 而离子液体与光聚合物的相分离相对较难。

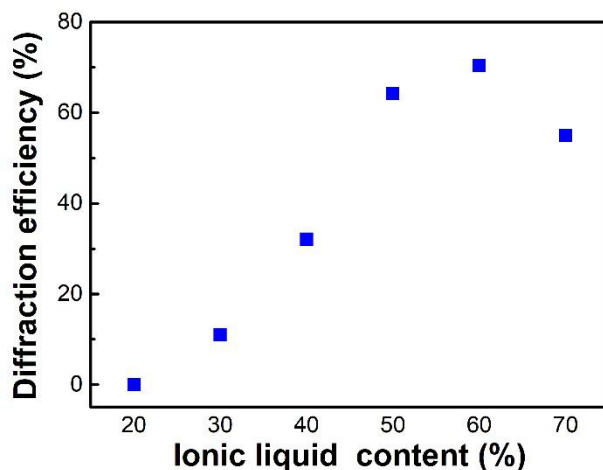


图 2 HPDIL 的衍射效率与离子液体含量之间的关系

Fig. 2 Diffraction efficiency of HPDILs *versus* ionic liquid content

根据衍射效率 (η), 可计算 HPDIL 的折射率调制度 (n_1), 并进一步计算富离子液体区和富聚合物区的离子液体浓度差 (Δf), 最终得到体系的相分离程度 (SD), 具体计算方法如下^[3, 19-21]:

$$n_1 = \frac{\arcsin(\eta^{0.5}) \cdot \lambda_{\text{reading}} \cdot \cos(\theta_B)}{\pi \cdot d} \quad (2)$$

$$\Delta f = \frac{2n_1}{n_{\text{(Ionic liquid)}} - n_{\text{(Polymer)}}} \quad (3)$$

$$SD = \Delta f / 2f \times 100\% \quad (4)$$

其中, λ_{reading} 是检测光源的波长 (633 nm), θ_B 是 HPDIL 的布拉格角 (23.2°), d 为 HPDIL 的厚度 ($15 \mu\text{m}$), $n_{\text{(Ionic liquid)}}$ 为离子液体的折射率 (1.43), $n_{\text{(Polymer)}}$ 为聚合物基体的折射率 (1.49), f 为离子液体的质量分数。图 3a 为 HPDIL 的 n_1 与离子液体含量之间的关系, 当离子液体含量为 60 wt% 时, HPDIL 的 n_1 达到最大值 12.3×10^{-3} 。根据该数值, 用作全息数据存储材料时, $200 \mu\text{m}$ 厚度的 HPDIL 动态范围可达 3.9^[22]。图 3b 为 HPDIL 的相分离程度与离子液体含量之间的关系, 当离子液体含量为 50 wt% 时, 体系的相分离程度达到最大值 38.2%。

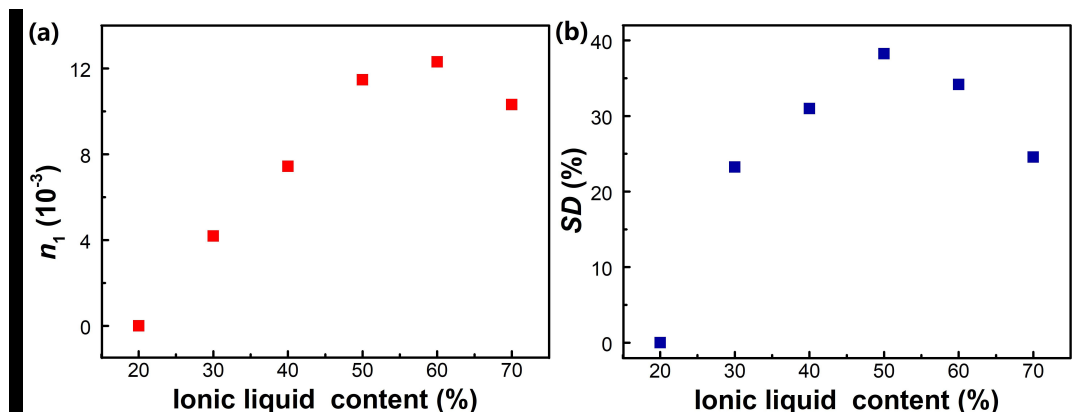


图 3 (a) HPDIL 的折射率调制度 (n_1) 与离子液体含量的关系; (b) 体系的相分离程度 (SD) 与离子液体含量

的关系

Fig. 3 (a) Refractive index modulation (n_1) of HPDIL *versus* ionic liquid content. (b) Segregation degree (SD) *versus* ionic liquid content

2.3 离子液体含量对导电性能的影响

为对比HPDIL与无规结构聚合物/离子液体复合材料之间的导电性差异, 用22 mW/cm²的单束激光对玻璃盒中的样品进行均匀曝光, 制备了结构无序的聚合物/离子液体复合材料。采用图4a所示的方法, 分别测量了HPDIL在平行和垂直光栅条纹方向的电导率, 同时也测量了结构无序聚合物/离子液体复合材料的电导率。如图4b所示, 当离子液体含量为30 wt%时, HPDIL在平行于条纹方向和垂直于条纹方向的离子电导率相同, 并且与结构无序聚合物/离子液体复合材料的离子电导率相同。此时, HPDIL不具有导电各向异性。当离子液体含量为40~70 wt%时, HPDIL在平行于条纹方向上的电导率高于垂直于条纹方向, 表现出显著的导电各向异性。离子液体含量相同时, 结构无序聚合物/离子液体复合材料的电导率正好介于HPDIL两个方向的电导率之间。

HPDIL的导电各向异性可通过平行HPDIL条纹方向和垂直HPDIL条纹方向的电导率比值来衡量^[11]。如图4c所示, 离子液体含量为30 wt%的HPDIL不具有导电各向异性, 比值为零。离子液体含量在40~60 wt %之间时, HPDIL导电各向异性比值大于2。当离子液体含量为60 wt%时, HPDIL的导电各向异性比值最高, 达2.7。进一步增加离子液体含量至70 wt%时, HPDIL的导电各向异性比值降低至1.4。随着离子液体含量的改变, HPDIL导电各向异性和衍射效率同步变化。

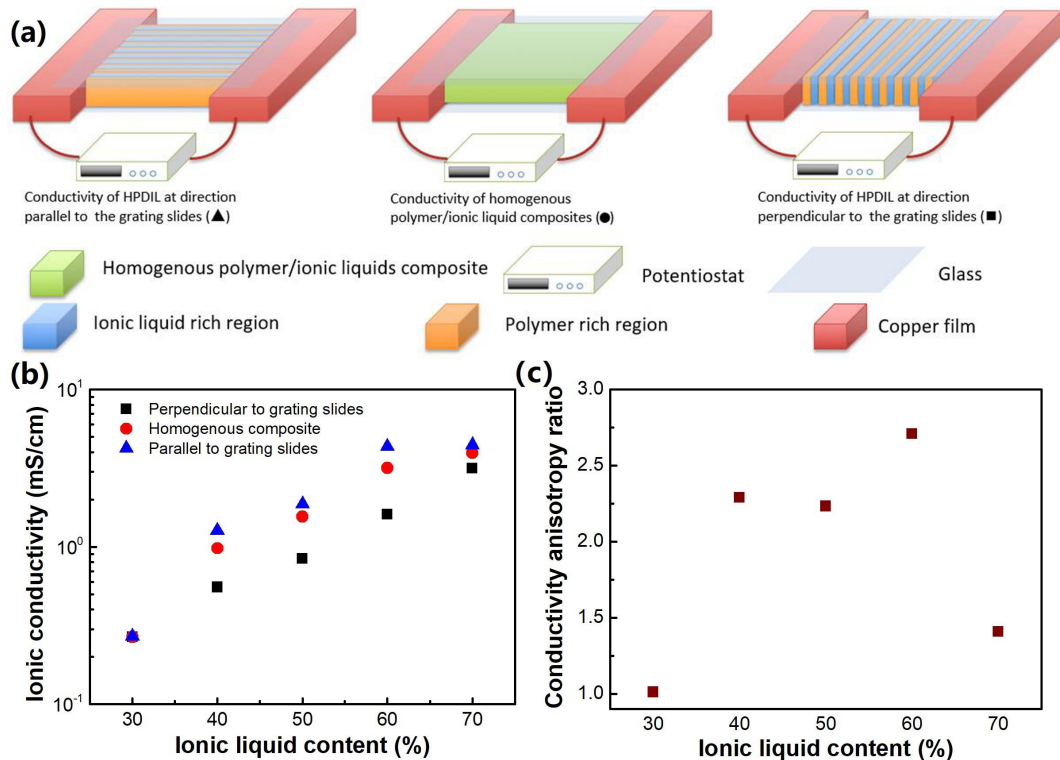


图 4 (a) HPDIL 和结构无序聚合物/离子液体复合材料的电导率测试示意图; (b) 离子电导率与离子液体含量的关系图, 其中 ▲ 为平行于 HPDIL 光栅条纹方向的电导率, ■ 为垂直于 HPDIL 光栅条纹方向的电导率; ● 为结构无序聚合物/离子液体复合材料电导率; (c) HPDIL 的导电各向异性与离子液体含量的关系

Fig. 4 (a) Schematic illustration of conductivity testing in different directions. (b) Conductivity of HPDIL with different ionic liquid content along the direction parallel (▲) or perpendicular (■) to the grating slices, and conductivity of homogenous polymer/ionic liquid composite (●). (c) Conductivity anisotropy ratio of HPDIL versus ionic liquid content

3 结 论

以离子液体[BMIM]TF₂N、乙烯基单体和光引发阻聚剂为原料, 制备了既可作为全息光学元件、也可用作导电各向异性聚合物电解质的透射式HPDIL。当离子液体含量为60 wt%时, HPDIL的衍射效率达到最优值70.5%、 n_1 达到最大值 12.3×10^{-3} , 同时导电各向异性比值达到最高值2.7。与以往文献相比, 本文报道的HPDIL在衍射效率上有较大幅度提高, 然而不足之处在于导电各向异性比值不高。通过优化材料体系, 同时提高HPDIL的光栅衍射效率和导电各向异性比值, 是未来的研究重点。

参考文献:

- [1] 倪名立, 彭海炎, 解孝林. 全息聚合物分散液晶的结构调控与性能[J]. 高分子学报, 2017, (10): 1557-1573.
- [2] FALLY M, KLEPP J, TOMITA Y, *et al.* Neutron optical beam splitter from holographically structured nanoparticle-polymer composites[J]. Physical Review Letters, 2010, 105(12): 123904.
- [3] SAKHNO O V, GOLDENBERG L M, STUMPE J, *et al.* Surface modified ZrO₂ and TiO₂ nanoparticles embedded in organic photopolymers for highly effective and UV-stable volume holograms[J]. Nanotechnology, 2007, 18(10): 105704.
- [4] GARNWEITNER G, GOLDENBERG L M, SAKHNO O V, *et al.* Large-scale synthesis of organophilic zirconia nanoparticles and their application in organic-inorganic nanocomposites for efficient volume holography[J]. Small, 2007, 3(9): 1626-1632.
- [5] SEKI S, TSUZUKI S, HAYAMIZU K, *et al.* Comprehensive refractive index property for room-temperature ionic liquids[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2012, 57(8): 2211-2216.
- [6] LU J, YAN F, TEXTER J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(5): 431-448.
- [7] YE Y S, WANG H, BI S G, *et al.* Enhanced ion transport in polymer-ionic liquid electrolytes containing ionic liquid-functionalized nanostructured carbon materials[J]. Carbon, 2015, 86: 86-97.

- [8] LIN H, OLIVEIRA P W, VEITH M. Ionic liquid as additive to increase sensitivity, resolution, and diffraction efficiency of photopolymerizable hologram material[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(14): 141101.
- [9] LIN H, OLIVEIRA P W, VEITH M. Application of ionic liquids in photopolymerizable holographic materials[J]. Optical Materials, 2011, 33(6): 759-762.
- [10] SMITH D M, CHENG S, WANG W D, *et al.* Polymer electrolyte membranes with exceptional conductivity anisotropy *via* holographic polymerization[J]. Journal of Power Sources, 2014, 271: 597-603.
- [11] PENG H-Y, BI S-G, NI M-L, *et al.* Monochromatic visible light “photoinitiator”: Janus-faced initiation and inhibition for storage of colored 3D images[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(25): 8855-8858.
- [12] STĘPNIAK I, ANDRZEJEWSKA E. Highly conductive ionic liquid based ternary polymer electrolytes obtained by *in situ* photopolymerisation[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(24): 5660-5665.
- [13] 史小靖, 彭海炎, 廖永贵, 等. 丙烯酸酯/液晶复合体系的光聚合动力学[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(06): 1407-1411.
- [14] NI M-L, CHEN G-N, SUN H-W, *et al.* Well-structured holographic polymer dispersed liquid crystals by employing acrylamide and doping ZnS nanoparticles[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2017, 1(2): 294-303.
- [15] 彭海炎, 史小靖, 廖永贵, 等. 不同醇对聚合物分散液晶光聚合动力学及其电光特性的影响[J]. 高分子学报, 2012, (01): 41-46.
- [16] PENG H-Y, NAIR D P, KOWALSKI B A, *et al.* High performance graded rainbow holograms via two-stage sequential orthogonal thiol-click chemistry[J]. Macromolecules, 2014, 47(7): 2306-2315.
- [17] LIU Y, ZHANG B, JIA Y, *et al.* Improvement of the diffraction properties in holographic polymer dispersed liquid crystal Bragg gratings[J]. Optics Communications, 2003, 218(1-3): 27-32.
- [18] PARK M S, KIM B K. Transmission holographic gratings produced using networked polyurethane acrylates with various functionalities[J]. Nanotechnology, 2006, 17(8): 2012-2017.
- [19] SANCHEZ C, ESCUTI M J, VAN HEESCH C, *et al.* TiO₂ nanoparticle-photopolymer composites for volume holographic recording[J]. Advanced Functional Materials, 2005, 15(10): 1623-1629.
- [20] SUZUKI N, TOMITA Y, KOJIMA T. Holographic recording in TiO₂ nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymer films[J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(22): 4121-4123.
- [21] SUZUKI N, TOMITA Y, OHMORI K, *et al.* Highly transparent ZrO₂ nanoparticle-dispersed acrylate photopolymers for volume holographic recording[J]. Optics Express, 2006, 14(26): 12712-12719.
- [22] BRUDER F-K, HAGEN R, RILLE T, *et al.* From the surface to volume: Concepts for the next generation of optical-holographic data-storage materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(20): 12712-12719.

4552-4573.