

含氟光敏单体的液晶光控取向研究

费春红^{1,2} 张伶俐^{1,2} 姚丽双^{1,2} 吕凤珍^{1,2}
敖志敏³ 彭增辉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, 长春 130033;

²中国科学院研究生院, 北京 100049; ³吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

摘要 制备了系列含氟光敏单体材料, 六氟双酚 A 双肉桂酸酯(6F-BADE)与含二氟亚甲基结构的肉桂酸酯(FDE-n, n=2, 3, 4). 材料在线性偏振紫外光辐照下均可发生定向光交联反应, 通过红外光谱和凝胶渗透色谱跟踪检测, 表明光交联类型为[2+2]环加成. 单体光聚后形成的取向膜对液晶分子排列效果不同, 6F-BADE 取向膜诱导液晶分子垂直排列, FDE-n 取向膜诱导液晶分子平行排列. 用原子力显微镜对取向膜表面进行表征, 均未观察到明显的各向异性分布现象. 应用量子力学半经验方法 AM1 分析发现单体分子极性有较大差异, 认为分子极性的差异是诱导液晶取向不同的主要原因.

关键词: 液晶, 光敏单体, [2+2]环加成, 光控取向, 氟, 半经验方法
中图分类号: O647

Alignment Behavior of Liquid Crystals on the Crosslinked Film of Monomers with Fluorinated Groups

FEI, Chun-Hong^{1,2} ZHANG, Ling-Li^{1,2} YAO, Li-Shuang^{1,2} LÜ, Feng-Zhen^{1,2}
AO, Zhi-Min³ PENG, Zeng-Hui¹ XUAN, Li^{1*}

(¹State Key Laboratory of Applied Optics, Fine Mechanics and Physics, Changchun Institute of Optics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, P. R. China; ²Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China;

³College of Material Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, P. R. China)

Abstract A series of photosensitive monomers, including hexafluorobiphenol A dicinnamate ester (6F-BADE) and fluorinated dicinnamate esters (FDE-n, n=2, 3, 4), were synthesized. These monomers could be crosslinked under irradiation of linearly polarized ultraviolet light. FTIR spectra and GPC spectra were used to measure the results in real time. The results indicated that the crosslinking reaction was [2+2] cycloaddition. The photoalignment films formed by monomers under the ultraviolet light could induce different types of liquid crystal (LC) alignments: 6F-BADE and FDE-n films resulted in vertical and parallel alignments, respectively. AFM images of the surfaces of the alignment showed no obvious anisotropy on the surfaces of these films. Finally, it was found that, using semiempirical method AM1 of quantum mechanics, the difference of the polarities among different monomer molecules was large, which was considered to be the main cause resulting in different LC alignments.

Keywords: Liquid crystal, Photosensitive monomers, [2+2] cycloaddition, Photoalignment, Fluorine, Semiempirical method

液晶显示器的工业化生产一直采用摩擦法进行取向处理^[1-2]. 然而摩擦过程中引起的静电和尘埃

Received: January 16, 2006; Revised: March 28, 2006. *Correspondent, E-mail: xuanli@ciomp.ac.cn; Tel: +86431-6176316; Fax: +86431-5681994.
国家自然科学基金(60277033, 50473040), 吉林省科委基金(20020603, 20050520)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

造成器件良品率降低,同时摩擦产生的沟痕会降低微显示器件的显示质量.光控取向技术能克服这些缺点,并可以对分子取向进行微观控制,为增大液晶显示器视角和研制新型液晶光学器件提供了新的途径^[3-4].因此,液晶的光控取向技术引起了人们的极大关注.

另一方面,在对摩擦法使用的含氟聚酰亚胺(PI)的研究中,人们发现氟原子特殊的物理化学性质赋予了PI许多独特的性能,如优异的溶解性、低介电常数、低吸水率、低热膨胀系数、显著增加取向膜对液晶分子的预倾角^[5].因此,氟原子在光控取向膜中的应用也成为国际上的研究热点.Li等^[6]制备了含氟聚酯光控取向膜,光反应速率大大提高.于涛等^[7]利用含氟单体研究出制备过程简单,不需高温热处理的光控垂直取向膜.为进一步探讨氟原子在小分子光敏单体光控取向膜中的作用,研究制备了六氟双酚A双肉桂酸酯(6F-BADE)、含二氟亚甲基结构的肉桂酸酯(FDE-n, n=2, 3, 4)等光敏单体取向膜.这些材料的光控取向效果不同,通过表征实验与模拟计算分析了含氟基团对光控取向膜的影响机理.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

乙酸乙酯、乙醇、三乙胺、四氢呋喃为分析纯试剂,六氟双酚A、四氟丁二醇、六氟戊二醇、八氟己二醇、肉桂酰氯(Aldrich公司).三乙胺、四氢呋喃使用前经纯化处理.所用液晶材料为TEB30A向列相液晶(石家庄实力克公司).

FTS3000型FT-IR光谱仪(Bio-Rad),KBr压片;W410型凝胶渗透色谱仪(Waters);偏振片正交的偏光显微镜(新天公司);D3100型原子力显微镜(Digital Instruments);LCT-5016C型液晶参数综合测试仪(北方液晶工程中心).辐照用光源为自制紫外灯,灯源采用300W的Hg-Xe灯,光源经过反射、准直后,通过Glan-Talor棱镜得到线性偏振紫外光(LPUVL),其后放置300nm带通片(Model 58600 ORIEL),光强为 $2.96 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($\lambda=297 \text{ nm}$).

1.2 材料的合成

取适量六氟双酚A(或含氟二醇)溶于四氢呋喃放置于烧瓶中,同时加入过量10%的三乙胺,冰水搅拌;另取过量10%肉桂酰氯溶于四氢呋喃,用滴液漏斗缓慢滴加入上述溶液中.滴加完毕,搅拌2~3h,过滤所得清液倾倒入冰水混合物中,有沉淀析出,

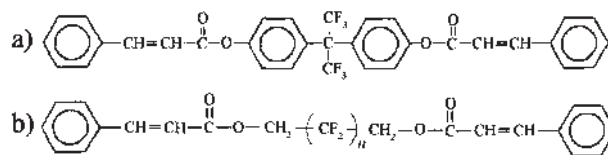


图1 单体化学结构式

Fig.1 Chemical structures of the monomers

a) 6F-BADE, b) FDE-n(n=2, 3, 4)

滤得固体物质在乙酸乙酯与乙醇混合液中重结晶,获得目标产物.单体的结构如图1所示.

1.3 基板处理和器件制作

分别配制质量分数为2%的单体溶液,溶剂为四氢呋喃.将溶液旋涂于洁净的玻璃基板或 CaF_2 基板上,旋涂速度为 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,时间20s.旋涂后基板用LPUVL照射,入射方向与基板表面垂直,光照时间15min.将光照后玻璃基板制作成厚度为40 μm 的液晶盒,上下基板的偏振方向平行.在各向同性状态下注入向列相液晶TEB30A.测定取向膜的红外光谱时使用 CaF_2 基板.

2 结果与讨论

2.1 光化学反应及表征

采用红外吸收光谱与凝胶渗透色谱来检测光化学反应的进程.图2(a)为6F-BADE红外光谱图,I处为烯烃 $\text{C}=\text{C}$ 双键的振动吸收峰,光照后吸收峰明显降低,说明反应物减少,光敏基团发生反应.同时在差谱C中 1734 cm^{-1} 处出现了负吸收峰II, 1755 cm^{-1} 处出现新的吸收峰III,表明 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰移向高波数,根据其它文献报道^[8-9],这是因为单体发生了[2+2]环加成反应,碳碳双键聚合后形成碳碳单键形式,打破了原来的共轭结构, $\text{C}=\text{O}$ 共轭振动吸收减弱,非共轭振动增强.对于FDE-n,谱图变化与前者类似,图2(b)为FDE-3红外光谱图.

凝胶渗透色谱测试的结果进一步证实了上述光化学反应过程.利用Waters 410型凝胶渗透色谱仪检测6F-BADE和FDE-n光照产物的分子量分布情况,溶剂及流动相为精制四氢呋喃,柱温35 $^{\circ}\text{C}$,流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.表1为6F-BADE与FDE-3光聚物的分子量分布,两单体分子量分别为597和473.从表中可以看出,6F-BADE光照后,数均分子量转变成2225、1222、706,为混合物体系,这说明光敏双键在紫外光照射下发生交联反应,有聚合物生成,低聚物居多.FDE-3光聚物分子量分布与前者类似,转变成

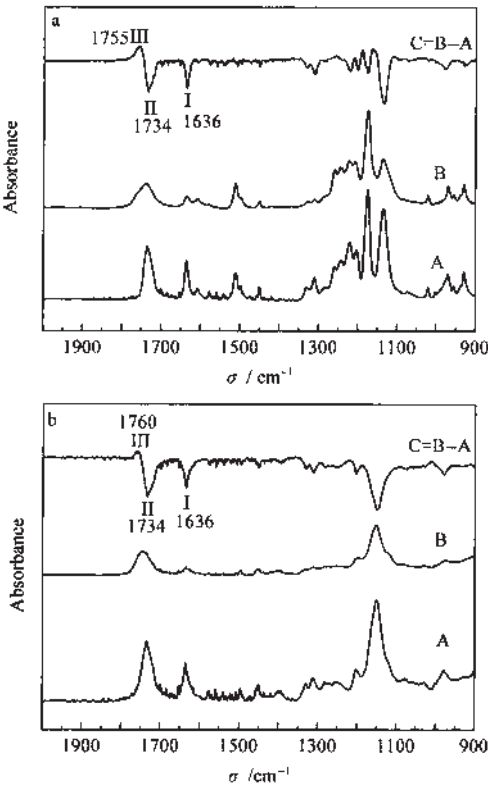


图 2 (a)6F-BADE 与(b)FDE-3 薄膜光照前后的红外光谱及差谱

Fig.2 IR spectra of (a) 6F-BADE film and (b) FDE-3 film

(A) before UV irradiation, (B) after UV irradiation, (C) difference spectrum (B- A)

数均分子量为 1543、976、665 的混合物, 单体发生了光聚合反应. 据光化学反应原理可知^[10], 在光照过程中, 带有共轭双键的单体分子发生了[2+2]环加成反应.

2.2 液晶分子的取向

6F-BADE 取向膜制作成液晶盒后, 在正交偏光显微镜下观察液晶盒始终呈暗态, 这表明液晶分子垂直基板排列, 其指向矢垂直于显微镜视场. 在锥光系统下观察, 视场中出现黑十字刷, 如图 3 所示.

表 1 6F-BADE 与 FDE-3 光聚物的分子量及分子量分布情况

Table 1 Molecular weight and MWD of 6F-BADE and FDE-3 photoproducts						
Composition	p(6F-BADE)			p(FDE-3)		
	M _n	M _w	M _w /M _n	M _n	M _w	M _w /M _n
1	2225	2227	1.000773	1543	1558	1.010135
2	1222	1240	1.014323	976	986	1.009450
3	706	710	1.005588	665	666	1.000681

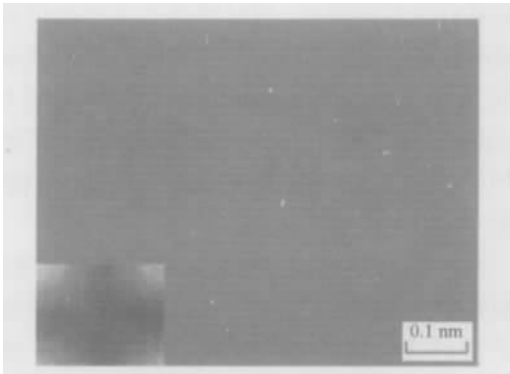


图 3 6F-BADE 取向膜液晶盒偏光显微镜照片

Fig.3 The optical micrograph of liquid crystal cell with 6F-BADE film

The inset shows the interference pattern observed with convergent illumination.

FDE-n 取向膜制备成液晶盒后, 在正交偏光显微镜下均能看到明显的亮暗变化, 这表明液晶分子平行基板排列. FDE-3 偏光显微照片如图 4 所示. 利用 LCT-5016C 综合测试仪测得 FDE-3 取向膜预倾角为 1°~2°; 同时测得 PDE-2 与 PDE-4 预倾角均为 0.5°~1°.

这些单体取向膜的光化学反应原理、液晶器件制备过程相似, 但取向膜在诱导液晶取向时却出现

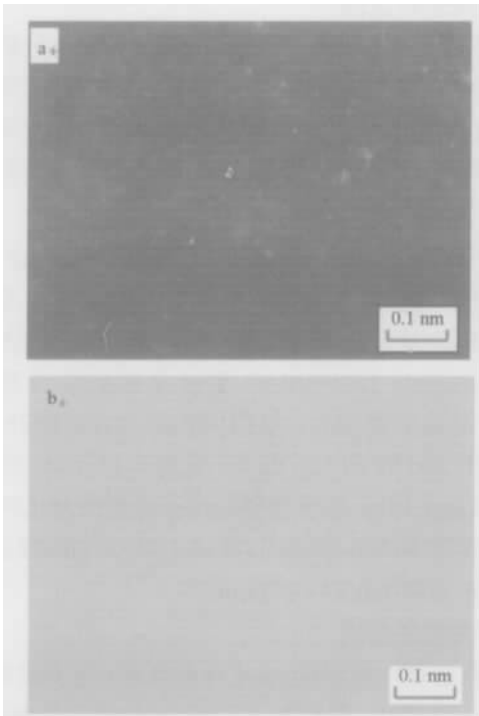


图 4 FDE-3 取向膜液晶盒的亮暗态偏光显微照片

Fig.4 Polarized optical micrographs of liquid crystal cell with FDE-3 film

(a) dark states, (b) bright states

了完全不同的情况. 6F-BADE 取向膜诱导液晶垂直排列, FDE-n 诱导液晶分子平行排列.

2.3 取向膜表面形貌

摩擦法制备的取向膜经过摩擦处理后, 在原子力显微镜下能看到细微的沟痕, 取向膜表面有明显的各向异性分布现象. 为探讨这些单体取向膜诱导液晶分子取向不同的原因, 采用原子力显微镜观察光照后取向膜的表面形貌. 6F-BADE 与 PDE-3 取向膜的原子力显微照片如图 5 所示. 取向膜表面粗糙度分别为 3.1 nm 和 4.6 nm, 没有发现类似摩擦取向膜表面的各向异性分布现象, 而且取向膜在光照前后也没有明显的差异, 这说明表面形貌不是诱导液晶取向的主要原因.

2.4 微观结构分析

为进一步探讨造成这些取向膜不同取向效果的原因, 采用量子力学半经验方法^[11]AM1 对单体分子的结构进行优化模拟, 并对分子的极性进行了比较, 从微观上分析取向机理.

量子力学半经验方法 AM1 的计算速度和精度介于基于力场的分子力学方法和量子力学第一原理方法. 它应用自然原子轨道点电荷(NAO-PC)^[12]模型进行分子静电性质的计算, 能运算精确的偶极、四极及更高的极矩, 和高质量的分子静电势. 分子极性可

用分子的偶极矩 μ 来表示, 偶极矩越大极性越大. 分子的偶极矩可以近似地由键的偶极矩按矢量加和而得, 即 $\mu = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3$.

分别以单体分子中心部分的碳原子为坐标原点, 原始碳链为 X 轴方向建模, 单体分子的优化结构如图 6 所示. 图 6(a)中 6F-BADE 分子优化模拟后成 'V' 字型结构, 分子中间部分的碳原子通过 sp^3 杂化与周围四个碳原子形成四面体结构, 两个三氟甲基处在 'V' 字型结构的底端形成负电荷富集区, 这六个氟原子在碳链同一侧, 使分子的偶极距显著增大. 而图 6(b、c、d)中 FDE-n 分子中部以碳碳键连接, 形成柔性链段, 氟原子分布在柔性碳链四周, 碳氟键矩矢量和在空间位置有很大程度的消减, 从而整个分子的偶极矩大大降低. 通过 AM1 方法计算各单体的偶极矩值如表 2 所示.

由表 2 可知, 6F-BADE 分子有较大的偶极矩, 并且集中在 Y 轴方向, 负电中心在六个氟原子附近. 6F-BADE 单体光聚合后, 聚合物取向膜表面局部富集电负性, 注入液晶分子时, 取向膜富集负电区与具有固有偶极的液晶分子负电极相排斥, 使液晶分子垂直基板排列, 从而诱导整个液晶分子垂直取向. 液晶分子与界面的作用原则上由两部分组成, 一部分正比于液晶分子的固有偶极矩, 并与偶极矩方向相关, 为极性作用; 另一部分来自诱导电偶极矩或更高级的电极矩的相互作用, 与液晶的固有偶极矩无直接关系, 为非极性表面作用^[13]. 6F-BADE 聚合物

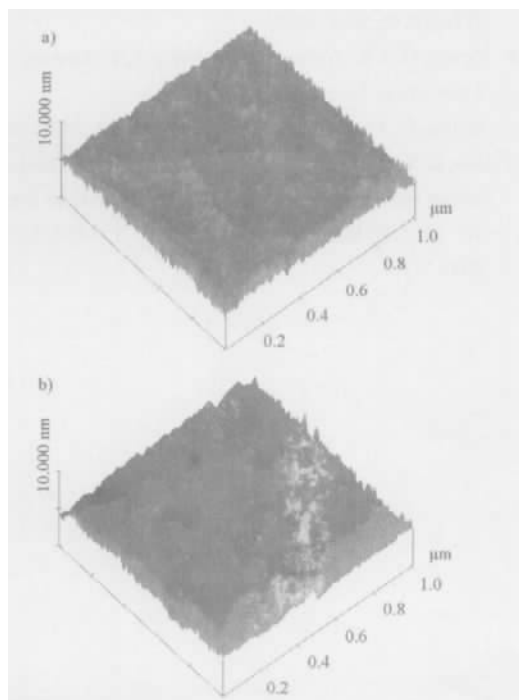


图 5 取向膜的原子力显微照片

Fig.5 AFM images of the crosslinked films
a) 6F-BADE, b) FDE-3

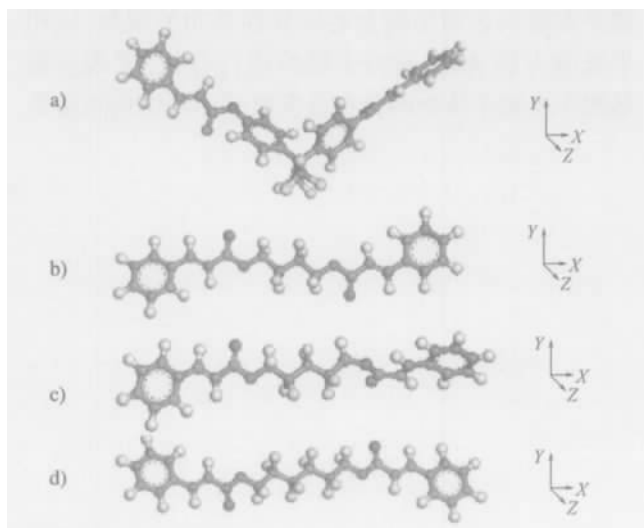


图 6 单体的分子结构模型

Fig.6 The chemical structure models of the monomers
a) 6F-BADE, b) FDE-2, c) FDE-3, d) FDE-4

表 2 6F-BADE 与 FDE-n 的分子偶极矩

Table 2 The molecular dipole moments (10^{-30} C·m) of 6F-BADE and FDE-n

Materials	μ_x	μ_y	μ_z	μ
6F-BADE	2.337	-7.282	0.801	7.690
FDE-2	-0.013	-0.032	0.311	0.313
FDE-3	-1.515	1.022	-2.908	3.435
FDE-4	0.153	-0.098	0.013	0.182

取向膜与 TEB30A 液晶分子存在较强的极性作用, 在取向中起主导作用. 含有二氟亚甲基结构的 FDE-n 因为碳氟键矩在空间位置相互抵消, 极性较低, 取向膜光聚合后无法诱导液晶分子垂直取向, 通过非极性表面作用诱导液晶分子平行基板排列. FDE-3 的极性大于 FDE-2 与 FDE-4, 但仍不足以诱导液晶分子垂直排列, 诱导液晶分子垂直取向的极性大小有待进一步研究. 由此可见, 氟原子在光敏单体中的作用并不取决于数量的多少, 氟基团在光敏单体中的分布及含氟基团的结构直接影响取向膜性质, 结构差异引起的分子极性不同是影响取向膜取向效果的主要因素.

3 结 论

6F-BADE 与 FDE-n 取向膜制备过程与光化学反应机理类似, 但在诱导液晶取向时出现了完全不同的效果. 6F-BADE 取向膜诱导液晶分子垂直排列, FDE-n 诱导液晶分子平行排列. 通过原子力显微镜并未看出表面形貌上各向异性分布的现象, 应用半经验方法 AM1 对分子结构进行分析, 发现含氟基团在光敏单体中的分布及含氟基团的结构直接影

响取向膜性质, 因此可以认为结构差异引起的分子极性不同是诱导液晶取向不同的主要原因.

References

- 1 Toney, M. F.; Russell, T. P.; Logan, J. A.; Kikuchi, H.; Sands, J. M.; Kumar, S. K. *Nature*, 1995, 374: 709
- 2 Lee, K. W.; Paek, S. H.; Lien, A.; Durning, C.; Fukuro, H. *Macromolecules*, 1996, 29: 8894
- 3 Schadt, M.; Seiberte, H.; Schuster, A. *Nature*, 1996, 381: 212
- 4 Rajesh, K.; Yamaguchi, R.; Sato, A.; Sato, S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, 37: 6111
- 5 Nihira, T.; Miyamoto, Y.; Endo, H.; Abe, T.; Nitaira, T.; Miyamoto, S. Polyimide liquid crystal alignment film-polymer substituent has positive sigma P value under Hammett's rule. Large tilt angle and stabilised alignment characteristics are obtained. E. P. Patent, 682283A1. 1995
- 6 Li, X. D.; Zhong, Z. X.; Lee, S. H.; Ghang, G.; Lee, M. H. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86: 131912
- 7 Yu, T.; Peng, Z. H.; Ruan, S. P.; Xuan, L. *Acta Phys. Sin.*, 2004, 53 (1): 316 [于涛, 彭增辉, 阮圣平, 宣丽. *物理学报(Wuli Xuebao)*, 2004, 53(1): 316]
- 8 Jackson, P. O.; O'Neill, M.; Duffy, W. L.; Hindmarsh, P.; Kelly, S. M.; Owen, G. J. *Chem. Mater.*, 2001, 13: 694
- 9 Perny, S.; Lebarry, P.; Delaire, J.; Buffeteau, T.; Sourisseau, C. *Liq. Cryst.*, 2000, 27: 341
- 10 Xing, Q. Y. *Foundation of organic chemistry*. Beijing: Higher Education Press, 1994: 843 [邢其毅. *基础有机化学*. 北京: 高等教育出版社, 1994: 843]
- 11 Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107: 3902
- 12 Rauhut, G.; Clark, T. J. *Comput. Chem.*, 1993, 14(5): 503
- 13 Fan, Z. X. *Technology foundation of liquid crystal devices*. Beijing: Peking University of Posts and Telecommunications Press, 2000: 37 [范志新. *液晶器件工艺基础*. 北京: 北京邮电大学出版社, 2000: 37]