

含氟基团对液晶垂直排列的作用*

马 骥^{1,2} 于 涛¹ 彭增辉¹ 刘永刚¹ 阮圣平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 100039)

摘 要 实验发现双酚 A 双肉桂酸酯和六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体在线偏振紫外光作用下发生光交联,形成的薄膜对液晶分子的排列效果截然不同,分别诱导液晶分子沿面平行排列和垂直排列.红外光谱分析表明光交联的类型均为[2+2]环加成反应.利用原子力显微镜观察薄膜表面,没有发现明显的各向异性拓扑分布.通过测量非含氟和含氟两种交联膜的表面能大小,发现氟的引入使薄膜的表面能降低,同时表面能中的极性作用明显降低.实验结果表明,氟基团的引入导致液晶分子垂直排列.本文探讨了这种垂直排列的原因.

关键词 双酚 A 双肉桂酸酯, 六氟双酚 A 双肉桂酸酯, 液晶取向, 垂直排列, 表面能

液晶分子的取向研究一直是液晶物理学和液晶应用技术感兴趣的话题^[1-3],因为对液晶分子的排列控制,直接影响到液晶显示器件和液晶光学器件的功能实现.人们已经探索出多种使液晶分子均匀排列的膜层制备方法,如倾斜蒸镀 SiO₂ 法^[4]、摩擦法^[5]、LB 膜法^[6]、自组装法^[7]、光控取向法^[8,9].而关于液晶分子的排列机理主要分为两类^[10], (1) 拓扑力作用原理,如摩擦过的高分子膜,在膜表面会留下明显的沟痕,液晶弹性能若保持最小,液晶分子将沿沟痕方向排列.另外,高分子膜分子链的空间几何构造,比如有些支链在空间某个方向的伸展,对液晶分子有取向的作用; (2) 分子间各向异性作用力原理,即取向处理后,由于液晶分子和膜层分子之间的范德华力产生各向异性,导致液晶的排列取向.关于膜层对液晶分子排列取向的机理,也一直是研究人员研究的重点.

本文利用光控的方法制备了双酚 A 双肉桂酸酯(bisphenol A dicinnamate ester,简称 BADE)和六氟双酚 A 双肉桂酸酯(hexafluorobiphenol A dicinnamate ester,简称 6F-BADE)薄膜,实验发现,由于含氟基

团的介入,两种薄膜对液晶分子的排列效果截然不同,非含氟的 BADE 膜平行排列液晶,含氟的 6F-BADE 膜诱导液晶垂直排列.本文通过分析非含氟和含氟双酚 A 双肉桂酸酯单体发生的光交联反应,观察薄膜的表面形貌和测试薄膜的表面能,提出了液晶分子垂直排列的原因.

1 实验部分

1.1 薄膜的制备

图 1 列出实验中使用的 BADE 和 6F-BADE 两种单体的化学结构式.各配制质量百分比浓度为 5 wt% 的单体溶解于四氢呋喃中,超声振荡离心后旋涂于 CaF₂ 基板和氧化铟锡(ITO)玻璃基板上,转速为 1500 r/s,时间为 10 s.其中 CaF₂ 基板用于红外光谱的检测,ITO 玻璃基板用于液晶盒的制备.旋涂后的基板直接利用线偏振紫外光进行光照,光源采用 300 W Hg-Xe 灯,紫外光经过准直后,通过 280 nm 带通片(Model 58600 ORIEL)和格兰棱镜照射基板,照射方向与基板表面垂直.紫外光强为 0.5 mW/cm².

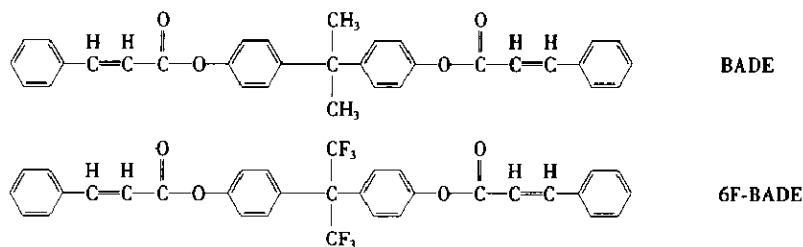


Fig. 1 Chemical structures of bisphenol A dicinnamate ester (BADE) and hexafluorobiphenol A dicinnamate ester (6F-BADE) monomer

1.2 光交联反应的检测

光照前后的红外吸收采用红外光谱仪 FTS3000(美国 BIO-RAD)记录,扫描精度为 4 cm^{-1} ,扫描速度为 10 kHz,扫描次数为 256 次.

1.3 液晶排列方向的检测

将经过光照后的涂膜 ITO 玻璃基板,做成盒厚为 15 μm 的液晶盒,使得上下基板的光振动方向平行.向列相液晶 5CB 中掺入质量百分比浓度为 0.02 wt% 的二向性染料 Disperse blue 1,由于染料 的量极少,染料分子的排列方向可以代表液晶分子的取向方向. Disperse blue 1 吸收与染料分子轴平行的偏振光,吸收值最大的方向代表液晶分子的排列方向.材料混合均匀后加热至各向同性态后注入液晶盒.入射光采用带有偏振片的 He-Ne 激光器,光线垂直于液晶盒表面入射,旋转液晶盒,透射光强用光电倍增光检测.盒厚和透射光吸收通过液晶参数综合测试仪 LC-5016 测试.对于液晶垂直排列的证明,利用偏光显微镜锥光系统观察黑十字刷的存在.

1.4 薄膜表面形貌的测试

薄膜表面形貌,采用原子力显微镜(Dimension 3100, Digest Instruments)测试.

1.5 薄膜表面能的测定

薄膜表面能测试采用润湿角测量仪 JJC-I 测试液体在薄膜上的接触角,然后利用 Fowkos 和 Kaelble 提出的几何平均方程^[11],解得薄膜表面能.实验过程可参看文献[12].

2 结果与讨论

2.1 红外吸收光谱分析

红外光谱的变化可以清楚地解析光化学反应的过程,从图 2 (a)、(b)可以看出,BADE 和 6F-BADE 经过相同能量的紫外光照射后,谱图变化相似.对于 BADE 而言,如图 2(a)所示,1633 cm^{-1} 处为烯烃的 $\text{C}=\text{C}$ 振动吸收峰,光照后,吸收峰明显降低.1702 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的共轭振动吸收峰,光照后, $\text{C}=\text{O}$ 非共轭振动增强,同时 1748 cm^{-1} 出现新的吸收峰, $\text{C}=\text{O}$ 的非共轭振动增强, $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰由低波数移向高波数.同样在图 2 (b)中,对于 6F-BADE 而言,1635 cm^{-1} 处为烯烃 $\text{C}=\text{C}$ 双键的振动吸收峰,随着光照能量的增加,吸收峰迅速降低.同时,1735 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰移向高波数,在 1752 cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{O}$ 的新的振动吸收峰.根据其它文献的报道^[13,14],这

是因为这两种单体均发生了[2+2]环加成反应,使原来的共轭结构被打破, $\text{C}=\text{O}$ 共轭振动吸收减弱,非共轭振动增强.这说明光化学反应都是以[2+2]环加成反应为主.另外,从两种单体的特性来看,在线偏振紫外光作用下,发生链状聚合反应的同时,在聚合方向上也存在一定的选择性^[15],对液晶分子起排列作用.

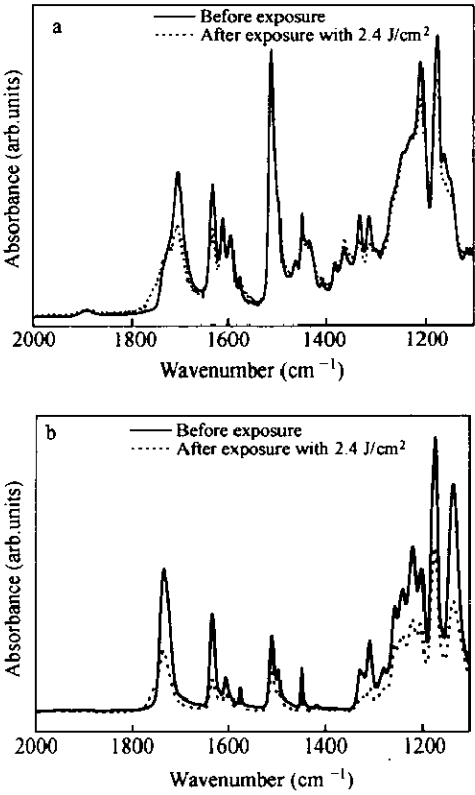


Fig. 2 IR spectra of (a) BADE before and after UV illumination; (b) 6F-BADE before and after UV illumination

2.2 液晶分子排列方向的测试

液晶的排列方向可以通过二向色性染料液晶的最大吸收方向测得,吸收值最大的方向代表液晶分子的排列方向.从图 3(a)可以看出 90°和 270°方向出现吸收强度最大,0°、180°方向吸收强度最小.由于液晶分子是不分头尾的棒状结构,因此它的指向在 90°和 270°、0°和 180°是两个完全等价的方向,说明 BADE 薄膜能够诱导液晶平行排列,而且液晶分子的排列方向与入射线偏振紫外光的偏振方向垂直,在正交偏光显微镜下,旋转液晶盒可以看到明、暗的交替变化.对于 6F-BADE 薄膜来讲,从图 3(b)中可以看出,旋转液晶盒过程中,吸收强度没有发生变化,吸收值始终为常数.为证实液晶为垂直排列,液晶盒放置正交偏光显微镜下

观察,可以清楚的看到黑十字刷,如图 4 所示.旋转液晶的盒的过程中,黑十字刷不发生变化,从而可以断定氟的引入导致液晶分子排列方向为垂直排列.

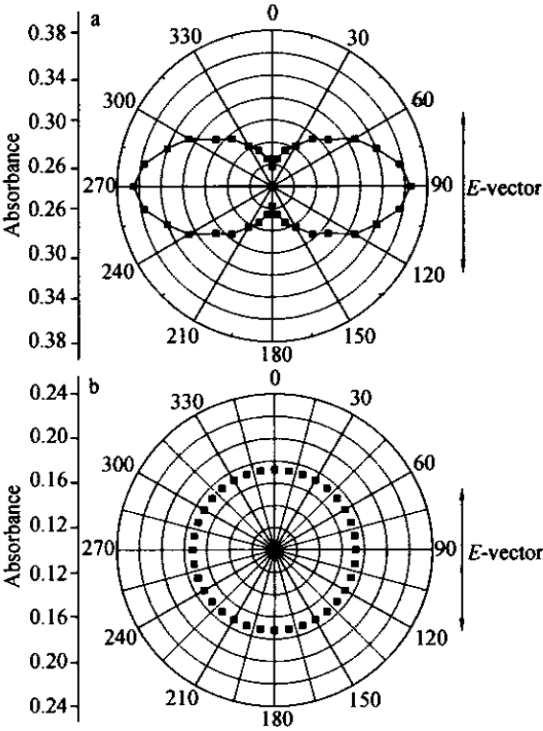


Fig. 3 Polar diagrams of absorbances of cells filled with 5CB containing a dichroic dye using crosslinking films (a) BADE; (b) 6F-BADE

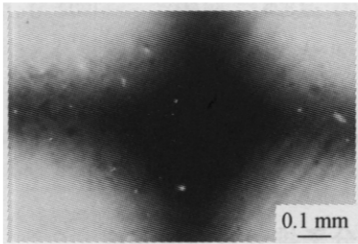


Fig. 4 Dark cross brush of LC cell with 6F-BADE alignment films in the conoscopic polarizing microscope

2.3 薄膜的表面形貌

为了探讨液晶分子垂直取向的原因,首先采用原子力显微镜观察了光照后薄膜的表面形貌,BADE 和 6F-BADE 薄膜的原子力显微镜照片图 5 (a)、(b)所示,交联膜表面具有非常高的平整度,BADE 和 6F-BADE 的粗糙度分别为 0.300 nm 和 0.357 nm,没有发现明显的拓扑各向异性分布,说明薄膜表面形貌没有对液晶垂直排列起决定作用.

2.4 薄膜的表面能

为进一步探求 6F-BADE 薄膜垂直取向的原

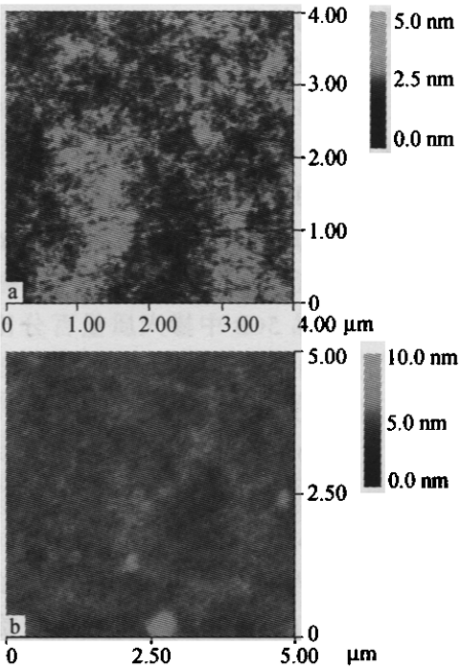


Fig. 5 Atomic force microscopy images of the crosslinked films of (a) BADE and (b) 6F-BADE.

因,实验进行了表面能方面的测试.薄膜表面能 γ_s 由非极性(色散力)部分 γ_s^d 和极性部分 γ_s^p 组成.采用润湿角测量仪 JJC-I 测试水和甘油在薄膜上的接触角,然后利用 Fowkos 和 Kaelble 提出的几何平均方程^[11]:

$$1 + \cos \theta = \frac{2}{\gamma_L} [(\gamma_L^d \gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_L^p \gamma_s^p)^{\frac{1}{2}}]$$

其中 γ_L 为液体表面张力, γ_L^p 、 γ_L^d 为液体表面张力的极性和色散分量.实验中所用的液体为水和甘油, $\gamma_{\text{水}}^d = 2.18 \times 10^{-2} \text{ N/m}$, $\gamma_{\text{水}}^p = 5.10 \times 10^{-2} \text{ N/m}$, $\gamma_{\text{甘油}}^d = 3.70 \times 10^{-2} \text{ N/m}$, $\gamma_{\text{甘油}}^p = 2.64 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ ^[16].分别把 $\gamma_{\text{水}}^d$ 、 $\gamma_{\text{水}}^p$ 、 $\gamma_{\text{甘油}}^d$ 、 $\gamma_{\text{甘油}}^p$ 代入方程(1)中,可得两个方程,可以解得薄膜表面张力 γ_s^d 和 γ_s^p 得大小.表 1 列出了 BADE 和 6F-BADE 薄膜在相同条件下的表面能大小.

Table 1 Surface tension of the crosslinking films of BADE and 6F-BADE

Materials	$\gamma_s(\text{N/m})$	$\gamma_s^d(\text{N/m})$	γ_s^p/γ_s
BADE	3.79×10^{-2}	1.90×10^{-2}	50.1%
6F-BADE	3.59×10^{-2}	1.09×10^{-2}	30.3%

可以清楚看出由于氟的引入,薄膜的表面能从 $3.79 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ 下降为 $3.59 \times 10^{-2} \text{ N/m}$.表面能中极性部分下降非常明显,从 $1.90 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ 降为 $1.09 \times 10^{-2} \text{ N/m}$,这从 γ_s^p/γ_s 的比值上也可以看到.由于液晶预倾角的大小主要与极性表面

能有关^[17],极性部分越大,预倾角越小,如果极性部分减小,则预倾角增大.6F-BADE 薄膜由于氟的引入,引起薄膜表面能中的极性部分减弱,薄膜对液晶分子的极性锚定能减弱,导致薄膜与液晶分子之间的相互作用力变弱从而使预倾角增大^[18],是 6F-BADE 对液晶垂直排列的原因,Sung^[19]等也利用实验证实了类似的结论.

从本实验的结果可以看到,光敏单体结构中

引入氟后,交联膜对于液晶的排列效果截然不同,液晶取向排列方向由原先的沿面平行排列转变为垂直排列.通过表面能测试发现,氟的引入引起表面能的降低,其中表面能中的极性作用明显的减小,因此使液晶与薄膜之间相互作用力的极性部分减弱,导致液晶分子的预倾角增大是液晶分子垂直排列的主要原因.

REFERENCES

- 1 Yu Haifeng(于海峰),Jiang Hongzhou(姜鸿胄),Lian Yanqing(连彦青),Wang Xiaogong(王晓工),Liu Deshan(刘德山). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2003,(1):133 ~ 138
- 2 Liu Jian(刘剑),Zhang Qijin(张其锦),Gao Jiangang(高建刚),Wang Pei(王沛),Ming Hai(明海). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(2):256 ~ 260
- 3 Yu T,Peng Z H,Zhang C H,Yang Z H,Lu X H,Li X. Novel homogeneous alignment of liquid crystal induced by low-weight photosensitive monomers. In:Gan F, Wu M H, Kimerling L C, eds. Proc the International Society for Optical Engineering(Vol. 4918). Bellingham: SPIE-The International Society for Optical Engineering,2002. 448 ~ 451
- 4 Pollack J M, Haas W E, Adams J E. J Appl Phys,1977,48:831 ~ 833
- 5 Dubois J C, Gazar M, Zann A. J Appl Phys,1976,47:1270 ~ 1274
- 6 Stumpe J, Geue Th, Fischer Th, Menzel H. Thin Solid Film,1996,285:606 ~ 611
- 7 Shinbo K, Ishikawa J, Baba A A, Kaneko F, Kato K, Advincula R C. Jpn J Appl Phys,2002,41:2753 ~ 2758
- 8 Zhang C H, Hua Y Z, Ding M X. Liq Cryst,2003,30:65 ~ 69
- 9 Seo D S, Han J M. Liq Cryst,1999,26:959 ~ 964
- 10 Guyon E, Urbach W. Nonemissive Electro-Optic Displays. New York: Plenum,1976. 121 ~ 142
- 11 Kaelble D H. Phys Chem of Adhesion. New York: Wiley-Interscience,1971. 32 ~ 151
- 12 Wu Renjie(吴人洁). Surface and Interface of Polymer(高聚物的表面与界面). Beijing(北京): Science and Technology Press(科学出版社),1998. 29 ~ 32
- 13 Perny S, Barry P Le, Delaire J, Buffeteau T, Sourisseau C. Liq Cryst,2000,27:341 ~ 348
- 14 Jackson P O, O'Neill M, Duffy W L, Hindmarsh P, Kelly S M, Owen G J. Chem Mater,2001,13:694 ~ 703
- 15 Schadt M, Schmitt K, Kozinkov V I, Chigrinov V R. Jpn J Appl Phys,1992,31:2155 ~ 2164
- 16 Wu Renjie(吴人洁). Surface and Interface of Polymer(高聚物的表面与界面). Beijing(北京): Science and Technology Press(科学出版社),1998. 42
- 17 Ban B S, Kim Y B. J Appl Polym Sci,1999,74:267 ~ 276
- 18 Hidenari A, Yasufumi I. Jpn J Appl Phys,2001,40:L765 ~ L768
- 19 Sung S J, Lee J W, Kim H T, Park J K. Liq Cryst,2002,29:243 ~ 250

THE ROLE OF FLUORINATED GROUPS IN HOMEOTROPIC ALIGNMENT OF LIQUID CRYSTALS

MA Ji^{1,2}, YU Tao¹, PENG Zenghui¹, LIU Yonggang¹, RUAN Shengping¹, XUAN Li¹

(¹ State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033)

(² Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract Photosensitive monomers of bisphenol A dicinnamic ester and hexafluorobiphenol A dicinnamate ester were used for preparation of films by photo-crosslinking reaction initiated by irradiation of linearly polarized ultraviolet light. Homogeneous and homeotropic alignments of molecules of a nematic liquid crystal 5CB were obtained on the two resultant films respectively. The structure change due to the photo-crosslinking reaction process was revealed by Fourier transform infrared spectra. The surface of these films didn't show clear morphological anisotropy through atomic force microscope analysis. It was found that the surface energy, especially its polar component of these aligned films decreased with introduction of the fluorine groups. These results indicated that it was the fluorinated groups that caused the homeotropic alignment of liquid crystal molecules.

Key words Bisphenol A dicinnamate ester, Hexafluorobiphenol A dicinnamate ester, Vertical alignment, Liquid crystal alignment, Surface energy