

聚甲基丙烯酸肉桂酰氧基乙酯的光化学反应 在液晶分子排列取向中的作用*

梁兆颜 闫 石 宣 丽 马 凯 黄锡珉

(中国科学院长春物理研究所液晶实验室,中国科学院激发态物理开放实验室,长春 130021)

谢景力 张彦杰 田颜清 赵英英

(吉林大学化学系,长春 130023)

张金宝

(长春科技大学,长春 130023)

(1999 年 6 月 6 日收到;1999 年 11 月 28 日收到修改稿)

研究了光聚合物材料聚甲基丙烯酸肉桂酰氧基乙酯(CEMC)对液晶材料 LC-6710A 的取向作用,取向层表面在光化学反应前后的变化,测量了光控取向膜液晶盒中液晶分子的预倾角及单面光控取向扭曲向列液晶显示器(TNLC)的电光特性和时间响应特性,研究了这种材料的光化学反应过程,以及液晶分子排列取向的机理.

PACC:6130;6845

1 引 言

液晶发现至今,其显示已应用到科研、生产、生活等各个领域,而绝大多数液晶显示器件都要求液晶分子在微观尺寸上均匀排列.这种排列不仅是其应用的需要,同时也是基础研究的要求^[1,2].直到现在,人们已经开发出如垂直排列、平行排列等许多种均匀排列的技术^[3-9].这些排列方式都是基于诱导表面液晶分子的取向,进而通过液晶分子间相互作用而实现诱导本体液晶取向的.在这些技术中,最为简单、方便,在工业生产中被广泛采用的是聚合物表面的摩擦技术^[6,7],但这项技术具有很大的缺点,如在摩擦过程中产生的静电荷及粉尘微粒,对表面取向膜以及器件的显示都会产生极大的破坏作用.因此,人们不断地积极寻找其他非摩擦的工艺技术,用以代替摩擦技术而又不失其简单、方便的优点.本世纪八十年代中期开发的偏振紫外光聚合(Liner photopolymerization by polarized UV light)简称光控取向技术,是利用光敏聚合物单体材料的定向光化学反应产物,诱导液晶分子取向排列的非摩擦技术.这种工艺技术克服了摩擦技术的缺点,同时使摩擦技

术很难实现的、充分改善液晶显示器件视角的多畴工艺得以实现.

关于液晶分子的取向机理,一直是国际上研究的课题和争论的热点,沟槽理论^[10,11]和液晶分子与取向层表面的空间作用理论^[12],是目前比较成熟的两大独立模型.本文研究了肉桂酸类材料聚甲基丙烯酸肉桂酰氧基乙酯的光化学反应性质、对液晶 LC-6710A 分子的取向作用,测量了光控取向膜液晶盒中液晶分子的预倾角及单面光控取向扭曲向列液晶显示器(TNLC)的电光特性和时间响应特性,通过取向层表面微观形貌在光化学反应前后的变化,分析了液晶分子排列取向的机理,证明了分子空间作用理论的正确性.

2 实验及结果

将浓度为 5%(w)的 CEMC 氯仿溶液(内含 0.1(w)%的光引发剂 IRG184)均匀旋涂在 ITO 玻璃基板上,在 50℃加热 30 min,编为五组,基板为石英.第一组样品用于检验光引发剂对光控取向结果的影响,第二组样品用于检验聚合物表面在曝光前后微观结构的变化以及与摩擦聚合物表面的差异;第三

*吉林省科技发展计划基金(批准号:19990515)和中国科学院激发态物理开放实验室基金(批准号:19970410)资助的课题.

组样品用于液晶预倾角的测量 ;第四组样品用于电光特性与时间响应特性的测量 ;第五组样品用于材料的紫外吸收谱的测量 . 由第五组样品测得的结果如图 1 所示 . 从图中可以看出 ,材料的吸收波段在 320 nm 附近 . 因此 ,可用此波长的光激发进行光化学反应 .

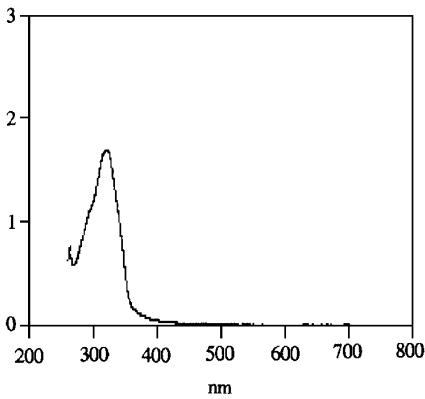


图 1 光控取向材料 CEMC 的 UV 吸收谱

进行光控取向光化学反应的实验装置如图 2 所示 . 将第一组样品放在图 2 中的样品台上 ,使碘镓灯发出的偏振紫外光振动矢量与基板表面成 45°角入射 30 min ,然后组装成紫外光偏振矢量倾斜方向反平行、厚度为 40 μm 的液晶盒 . 为了防止出现流动排列效应 ,将向列相液晶 LC-6710 A 在各向同性态注入液晶盒然后降至室温 ,在偏振光显微镜下观察液晶的排列情况 ,图 3 为此样品盒中 LC-6710 A 液晶分子取向排列的偏光显微照片 . 从图 3 可以看出 ,液晶盒中液晶分子的排列取向是非常均匀的 . 对比实验证明添加光引发剂时液晶排列取向要比未添加光引发剂时均匀 .

将第二组样品分别编号为 1[#]、2[#] ,把 1[#] 的样品按第一组方式曝光 ,2[#] 的样品不进行曝光 . 将样品 1[#]、2[#] 分别进行原子力显微测试 (AFM) ,观察其

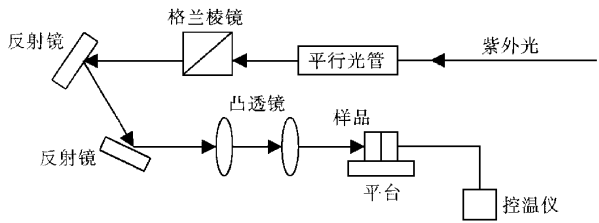
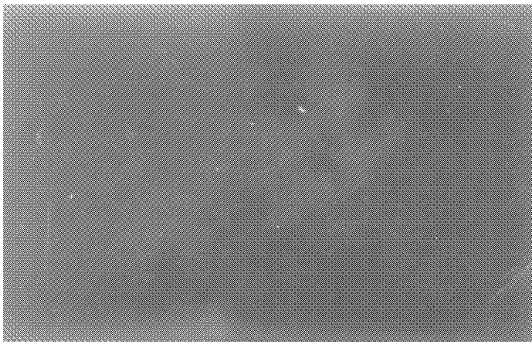


图 2 用于液晶光控取向实验的装置图

曝光前、后表面形貌的变化 . 图 4 (a) (b) (c) 分别为曝光前、后、摩擦聚合物表面的微观形貌 . 从图 4 中可以看出 ,光控取向膜形貌在曝光前后没有明显变化 ,而摩擦聚合物表面上的沟纹却清晰可见 .

将第三组样品按第一组方式曝光后 ,组装成紫外光偏振矢量倾斜方向反平行、盒间隙为 40 μm 的液晶盒 ,使用液晶综合参数测试仪 (由中国科学院北方液晶工程研究开发中心研制)进行液晶分子预倾角的测试 ,测试结果 LC-6710 A 液晶分子预倾角为 0.7° .

将第四组样品按第一组方式曝光后 ,与摩擦聚合物基板组装成扭曲角为 90°的 TNLCD (扭曲向列液晶显示)盒 ,其盒厚为 7.0 μm . 注入液晶后进行器件的电光特性和时间响应特性测量 ,图 5 为实验得到的单面光控取向膜液晶器件测试结果 ,曲线形状与普通 TNLCD 的电光曲线相同 .

3 讨 论

3.1 光化学反应过程

光化学过程中“光子试剂”的特点在于有较高的专一性^[3] ,而且在作用后不会给体系留下任何新的“杂质” . 光参加这类反应的方式主要是提供与其波长及强度相关的能量 . 光化学属于激发态化学 .

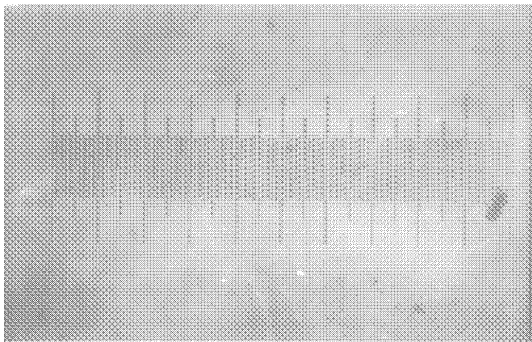


图 3 光控取向材料 CEMC 使液晶排列的微观照片

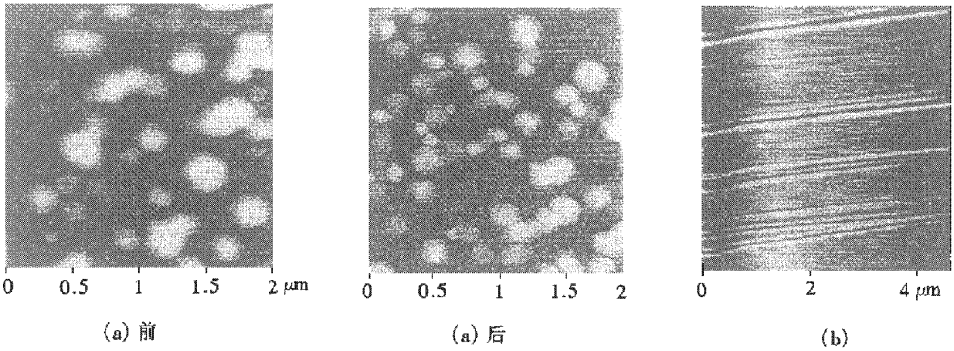


图 4 取向层表面的 AFM 照片
(a) 曝光前 (a) 曝光后 (b) 摩擦聚合物表面

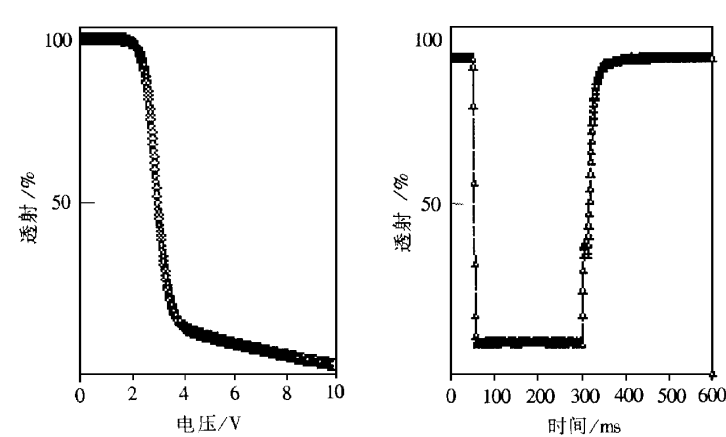


图 5 CEMC-RUBBED TNLCD 的电光特性与时间响应特性

光物理过程与光化学过程相竞争,对光化学的量子效率起决定性的作用.光物理过程也可以使激发态分子的状态改变(如多重度的改变),或使其寿命延长,以使提高进行某些光化学反应的概率.

图 6 是激发态电子的辐射与非辐射衰变过程的 Jablonski 态图解.可以认为,激发态的产生是电子与光子作用的一种“双分子”过程.而有 S_1 态出发的

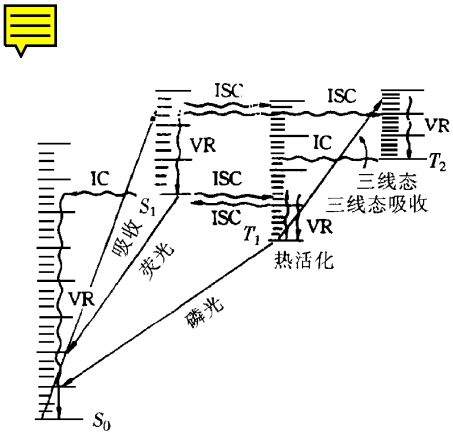
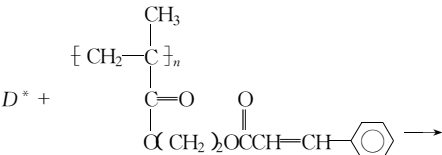
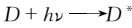
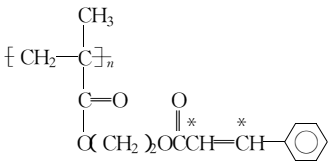
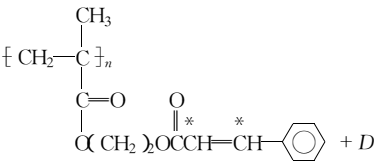


图 6 激发态电子的辐射与非辐射衰变过程的 Jablonski 态图解

荧光、内转换(IC)、系间跃迁(ISC)是单分子过程.振动弛豫与单线态传能则属于双分子过程或准单分子过程. Jablonski 态图解比较清晰地表明了以上所涉及的各光物理过程.对于本文的光控取向材料的光化学过程可认为按下列步骤进行,图 7 为这种材料的分子式.当材料分子吸收一个波长为 320 nm 左右的光子后,由基态跃迁到激发态,即

“*”号表示分子处于激发态.在激发态上,分子支链上的 C=C 双键断裂,发生(2 + 2)电环化反应.当未添加光引发剂时,从图 1 可以看出,在偏离 320 nm 材料对光的吸收迅速下降,因此单纯用光对材料分子进行激发,分子由基态被激发到激发态而进行化学反应的概率比较小.当向材料中添加光引发剂时,我们认为进行了如下过程.





其中“ D ”表示光引发剂,即光引发剂首先吸收一个光子由基态提升到激发态,然后光引发剂将能量传递给聚合物材料并回到基态,聚合物材料吸收能量后由基态提升到激发态进行各种光物理过程和光化学过程。不难看出,光引发剂在整个过程中起敏化、引发的作用,从而使光化学反应的概率大大增加了。这就是图 3 照片中液晶分子排列取向更加均匀的原因。

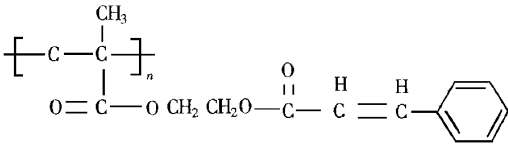


图 7 光控取向材料 CEMC 的分子结构

3.2 有机电子理论再论光化学过程

由材料分子反应产物结构式分析可知,在进行光化学反应时与苯环相连的 —C=C— 双键打开进行 $(2+2)$ 环化反应。由图 7 材料分子结构式可知,在分子单元中含有 35 个 σ 键,同时含有 3 个 π 键,在每个 C=O 和 —O— 上各有 2 个孤对电子(用 n 表示),共计有 46 对电子,92 个价电子。因为在每个分子轨道(MO)中都有 2 个电子填充,因此,共有 46 个分子轨道。 σ 键比 π 键或未共用的 n 电子对稳定,而参加反应的应该是不稳定的,即物质吸收光使之能量增加,其结果由非键轨道或成键轨道上存在的 1 个电子跃迁到反键轨道而产生激发^[14]。由于参加光化学反应的是 —C=C— 双键,所以不存在 $n\pi^*$ 及 $n\sigma^*$ 的跃迁,只存在 $\pi\pi^*$ 的跃迁。由图 1 分子吸收波长为 320 nm 可以计算得分子由基态被激发到激发态的能量为

$$E = \frac{N_A h c}{\lambda}$$
$$= \frac{6.0220 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2.9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{320 \times 10^{-9} \text{ m}}$$
$$= 374 \text{ kJ mol}^{-1},$$

因此,吸收跃迁能级图如图 8,发生 $\pi\pi^*$ 跃迁的两个分子中 —C—C— 靠近发生加成环化反应,最终生成两个稳定的 σ 键如图 9 所示。

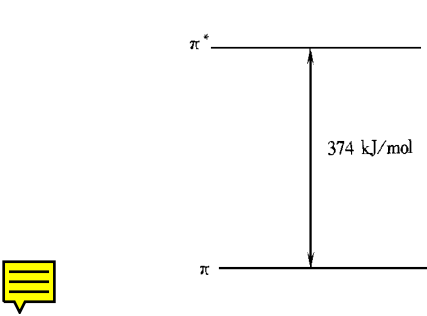


图 8 CEMC 分子吸收 320 nm 光所出现的跃迁

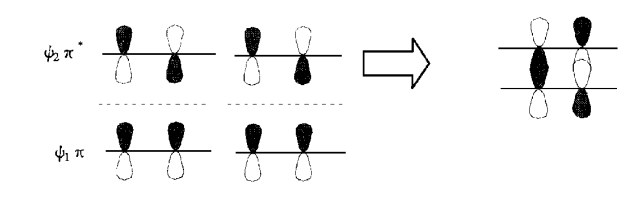


图 9 两个 π 键环加成为两个 σ 键

3.3 液晶分子取向排列的机理

Sugiyama 等人运用体积排挤理论,提出了摩擦的聚酰亚胺与向列液晶分子相互作用形成液晶分子预倾排列的简单模型^[15]。我们仍然利用这一模型,讨论液晶分子的排列并计算液晶在光控取向膜表面的锚泊能。实验证明,液晶分子的排列方向与偏振紫外光的振动矢量方向垂直。因此,我们得到液晶在光控取向膜单位面积上的表面自由能 $\chi(\varphi_s)$:

$$\chi(\varphi_s) = (1/2)k_B T (15/64) \pi n_{LC} n_b L_{LC} L_b^2$$
$$\cdot S \sin \theta \cos \theta \sin^2 \varphi_s, \tag{1}$$

其中 $k_B, T, n_{LC}, n_b, L_{LC}, L_b, S, \theta$ 分别表示玻耳兹曼常数、温度、液晶分子的体浓度、环加成后支链的表面密度、液晶分子的长度、支链的长度、液晶的序参数和预倾角等。又由

$$\chi(\varphi_s) = (1/2)E \sin^2 \varphi_s, \tag{2}$$

由(1)式可得

$$\chi(\varphi_{s\perp}) - \chi(\varphi_{s//}) = (1/2)k_B T (15/64) \pi n_{LC} n_b L_{LC} L_b^2 S$$
$$\cdot \sin \theta \cos \theta \sin^2 90^\circ - (1/2)k_B T (15/64)$$
$$\cdot \pi n_{LC} n_b L_{LC} L_b^2 S \sin \theta \cos \theta \sin^2 0^\circ$$
$$= (1/2) [(1/2)k_B T (15/64) \pi n_{LC}$$
$$\cdot n_b L_{LC} L_b^2 S \sin 2\theta].$$

由(2)式可得

$$\chi(\varphi_{s\perp}) - \chi(\varphi_{s//}) = (1/2)E \sin^2 90^\circ - (1/2)E \sin^2 0^\circ$$
$$= (1/2)E,$$

因此可以得出

$$E = (1/2)k_B T (15/64) \pi n_{LC} n_b L_{LC} L_b^2 S \sin 2\theta, \quad (3)$$

(3) 式指出, 液晶表面锚泊强度 E 随预倾角 θ 在 0° — 45° 范围内增加. 把以下数据 $n_{LC} = 4 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$, $n_b = 4 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$, $L_{LC} = 4.0 \times 10^{-9} \text{ m}$, $L_b = 7 \times 10^{-9} \text{ m}$, $S = 0.44$, $T = 300 \text{ K}$ 代入(3)式, 我们可以计算得 $E = 4.21 \times 10^{-3} \sin 2\theta \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$. 考虑到扭曲弹性常数 $K_{22} = 7.5 \times 10^{-12} \text{ N}$, 则可得到

$$E/K_{22} = 561 \sin 2\theta \mu\text{m}^{-1}, \quad (4)$$

代入本实验得到的 $\theta = 0.7^\circ$ 的值得

$$E/K_{22} = 13.7 \mu\text{m}^{-1}. \quad (5)$$

运用原子力显微镜, Lee 等人^[16]观察到了摩擦的聚酰亚胺膜上形成的沟纹并运用沟纹理论计算出锚泊强度与弹性常数的比值为

$$E/K = 0.01 \text{—} 0.9 \mu\text{m}^{-1}. \quad (6)$$

从(6)与(5)式的结果对比可见, 其值要比我们的实验结果小很多. 正是因为(5)式锚泊强度, 使得液晶分子得以均匀排列. 因此, 液晶分子的取向主要是由于空间相互作用决定的. 同时, 由图 4 中(a)(b), (c)微观照片可以看出, 在曝光前、后光聚合物膜的微观形貌没有明显的变化, 表面也没有纹沟现象, 而摩擦聚合物表面的沟纹却非常清晰. 这也说明液晶分子在取向层表面的排列不仅是因为沟纹的存在, 而更主要的是由于基板表面与液晶分子之间的各向异性作用的结果. 偏振紫外光照射聚合物表面使平行于偏振光振动矢量方向的 $\text{C}=\text{C}$ 双键断裂, 发生(2+2)电环化反应, 而在垂直于偏振矢量方向产生了各向异性, 从而使液晶分子在各向异性力的作用下沿垂直于偏振光偏振矢量方向排列起来. 预倾角的产生, 可能是由于倾斜入射的偏振光破坏了液晶分子排列方向在入射面内二维对称性引起的.

4 结 论

本文研究了光聚合物材料聚甲基丙烯酸肉桂酰氧基乙酯(CEMC)对液晶 LC-6710A 的取向能力. 当材料中添加光引发剂(IRG184)时, 由于光引发剂与光聚合物材料分子之间能量传递效应, 使光化学

反应的概率提高了, 其表现在液晶分子的排列更加均匀; 从分子的激发能及分子结构分析可以得出, 光聚合物材料聚甲基丙烯酸肉桂酰氧基乙酯分子, 在光化学反应过程中 $\text{C}=\text{C}$ 双键断裂, 发生(2+2)电环化反应, 用能级图表现为发生了 $\pi\pi^*$ 跃迁, 最终由两个 π 键生成两个稳定的 σ 键. 通过原子力显微镜观察及表面锚泊强度的计算得出, 液晶分子的排列取向不仅仅是取向层表面沟纹决定, 而更主要的是由于基板表面与液晶分子之间的相互作用引起的. TNLCD 的电光特性及时间响应特性的测试结果表明, 这种材料具有与摩擦聚合物相同的液晶取向能力, 进一步改善实验工艺、实验条件, 可望制造出具有双面光控取向膜的液晶显示器件.

- [1] M. Schardt, H. Seiberle, A. Schaster, *Nature* **381** (1996) 212.
- [2] S. C. Jain, H. S. Kitzerow, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994), 656.
- [3] T. Sugiyama, S. Kuniyasu, D. Sec. H. Fukuro, S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) 2045.
- [4] L. Janning, *Appl. Phys. Lett.* **21** (1972) 173.
- [5] E. Guyon, P. Pieranski, M. Boix, *Lett. Appl. Eng. Sci.*, **1** (1973) 19.
- [6] M. Zocher, *Naturewissenschaften* **13** (1925) 1015.
- [7] P. Chatelin, *Bull. Soc. Franc. Mineral.* **60** (1937) 300.
- [8] J. Cognard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Suppl. Ser.* **1** (1982) 1.
- [9] M. Schardt, K. Schnitt, V. Kozinkov, V. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 2135.
- [10] U. Wolff, W. Grevbel, H. Kruger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23** (1973) 187.
- [11] D. W. Berreman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23** (1973) 215.
- [12] K. Okano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1983) L343.
- [13] Today Chemistry, The Chemistry of the Universities edited by Editing Committee (Published by Beijing University Publishing Company, L238 [in Chinese]) [今日化学, 大学化学编辑委员会主编, 北京大学出版社, p. 238].
- [14] Organic Electron Theory—Basic Organic Chemistry, written by Imoto Minoru [Japanese], translated by Neng-lin Cheng et al. (Published by Chemical Industrial Publishing Company, L272 [in Chinese]) [有机电子理论解说——有机化学基础, [日]井本稔著 程能林等译, 化学工业出版社, p. 272].
- [15] T. Sugiyama, S. Funiyasu, D. Seo, H. Fukuro, S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1989) 2045.
- [16] E. S. Lee, Y. Saito, T. Uchida, *Japan Display '92* (1992) 595.

THE EFFECT OF PHOTOCHEMICAL REACTION OF CINNAMATE MATERIAL 2-(CINNAMOYLOXY)ETHYL METHACRYLATE ON LIQUID CRYSTAL MOLECULES ALIGNMENT^{*}

LIANG ZHAO-YAN YAN SHI XUAN LI MA KAI HUANG XI-MIN

(*Lab. of Liquid Crystal ,Changchun Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences ,Changchun 130021 ,China*)

(*Lab. of Excited State Processes Changchun Inst. Phys. , The Chinese Academy of Sciences Changchun 130021 , China*)

XIE JING-LI ZHANG YAN-JIE TIAN YAN-QING ZHAO YING-YING

(*Department of Chemistry Jilin University ,Changchun 130023 ,China*)

ZHANG JIN-BAO

(*Changchun University of Science and Technology ,Changchun 130023 ,China*)

(Received 6 June 1999 ; revised manuscript received 28 November 1999)

ABSTRACT

We have investigated the alignment of liquid crystal LC-6710A molecules with Cinnamate material 2-(cinnamoyloxy) ethyl methacrylate (CEMC). The change of alignment of substrate surface was observed before and after photochemical reaction. The pretilt angle of LC molecules in photo-alignment cell was measured. The electro-optical property and time response curves of twisted nematic liquid crystal display (TNLCD) with single side photo-alignment substrate were obtained. The process of photochemical reaction of the material CEMC using linear polarized photopolymerization method by UV-light was studied in this paper. The mechanism of liquid crystal molecules alignment on substrate surface was discussed.

PACC : 6130 ; 6845

^{*} Project supported by the Jilin Province Developmental Plan Committee of Sciences and Technology (Grant No. 19990515) and the Laboratory of Excited State Processes , Changchun Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences (Grant No. 19970410).