

聚酰亚胺 LB 膜上液晶表面锚定的研究

孙睿鹏 郭建新 王宗凯 马 凯 黄锡珉

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

(1995 年 11 月 1 日收到; 1995 年 12 月 12 日收到修改稿)

通过测试光延迟研究了聚酰亚胺 LB 膜的光学各向异性, 分析了在 LB 膜成膜过程中成膜分子的流动取向特性, 并研究了液晶的表面锚定能, 分析了 LB 膜上液晶的取向机制. 聚酰亚胺 LB 膜的链段的取向程度较强摩擦情形的聚酰亚胺表面的链段取向要差. 强摩擦的聚酰亚胺会比聚酰亚胺 LB 膜具有更好的排列液晶分子的能力. LB 膜的流动取向模式使得聚酰亚胺成膜分子沿拉伸方向形成一定的有序排列, 并诱导液晶分子定向排列, 液晶和聚合物分子相互作用是液晶表面排列的主要动力.

PACC: 6130; 6845

1 引 言

液晶在各种介质表面上的排列及其机理的研究始终是现代液晶物理学的一个重要内容. 实验室制备样品和工业生产中常用的取向方法大多为高分子(如聚酰亚胺 PI)薄膜表面的摩擦定向法, 但是摩擦处理很容易引进灰尘, 并产生静电荷, 从而破坏了器件的电学性质及显示品质, 尤其对有源矩阵液晶显示破坏更为严重. LB 技术可以控制分子的排列和取向, 膜厚可以在分子水平上控制, 能在常温常压下成膜, 且能制成较大面积连续均匀膜, 这很适合用来制备液晶的取向膜, 因而得到了积极的研究. 有关 LB 膜取向效果的研究已有很多报道^[1,2], 但是对 LB 膜取向机理的研究却很缺乏.

聚酰胺酸分子没有疏水基, 不能用来直接成膜, 需引入疏水基后方能制备 LB 膜. 把聚酰胺酸和十八烷基胺($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$)溶液混合在一起, 得到二嗜性的分子后, 我们成功地制备了多层的 PILB 膜^[3], 并发现, 沿拉伸方向, 9—11 层的 PILB 膜可以形成很好的液晶排列. 为了深入探讨液晶在 LB 膜上的排列机理, 本文研究了 PI-LB 膜的光学各向异性, 分析了在 LB 膜成膜过程中成膜分子的流动取向特性, 并应用我们建立的测试方法^[4]研究了液晶的表面锚定能, 分析了 LB 膜上液晶的取向机制, 并与摩擦的 PI 膜进行了比较.

2 实验方法及原理

2.1 光学各向异性的测量

由于 LB 膜的光学各向异性引起的光延迟很小, 采用通常的光学方法难以测量, 在

此,我们采用灵敏的 Senarmont 法^[5]来测量光延迟.

该方法的测试原理如图 1 所示,光线经过起偏振片后,形成相对于摩擦方向成 $\pi/4$ 角度的线偏振光,通过样品后,由于样品的光延迟 δ ,使该线偏振光成为椭圆偏振光,当它经过一个光轴与起偏振片光轴平行的 $\lambda/4$ 波片后又变成线性偏振光,这时它的偏振光轴与摩擦方向的夹角为 $(\pi/4) \pm \theta$. 这样,通过旋转检偏振片,使其透过率为最小时(理想状态应为零),便可以得到 θ 的值,从而得到光延迟

$$\delta = \lambda\theta/\pi, \quad (1)$$

其中 λ 是光波波长.

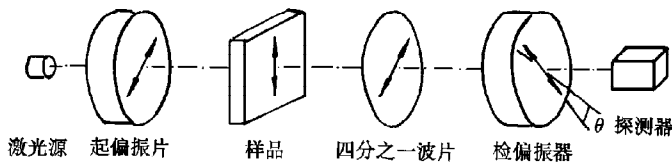


图 1 光延迟的测试原理

2.2 表面锚定能的测试

根据液晶的连续体理论,液晶分子稳定而一致的排列状态是液晶的最小体自由能状态,即液晶的最稳定状态.当液晶分子排列产生畸变时,液晶的体自由能增加,其畸变能可由 Frank 弹性能理论得出.当液晶盒的两个基板上的摩擦方向有个夹角 Ψ_r (不等于 0) 时,由于表面的锚定作用,注入液晶盒中的液晶将形成扭曲结构.如果基板的表面锚定较弱,液晶扭曲形变产生的扭曲弹性能将使表面处的液晶分子偏离摩擦方向,其偏离角度 φ_s 大小由液晶的扭曲弹性能与方位表面锚定能的平衡来决定.应用 Frank 弹性自由能,从这个偏离的角度 φ_s 便可以得到液晶的方位表面锚定能 E_a 的值^[4]:

$$E_a = \frac{2 K_{22} \Psi_a}{d \sin(\Psi_r - \Psi_a)}, \quad (2)$$

其中 K_{22} 为液晶的扭曲弹性常数, Ψ_a 为盒中液晶的实际扭曲角, Ψ_r 为液晶盒的两个基板的摩擦方向之间的夹角, d 为液晶盒厚度.

在液晶盒中边界条件满足如下关系:

$$2\varphi_s = \Psi_r - \Psi_a. \quad (3)$$

上式表明只要得到液晶盒厚度 d 、实际扭曲角 Ψ_a 的值,便能得到液晶表面锚定能 E_a . 关于液晶盒厚度及实际扭曲角的测试原理、方法及实验装置已被文献[6,7]进行了详细的描述.

3 实 验

采用图 1 的实验装置测试 1—11 层的 PILB 膜的光延迟,实验用光源为氩-氟激光,波长为 632.8 nm.

采用文献[6,7]所描述的实验系统测试液晶的实际扭曲角及盒厚度,实验用液晶盒的玻璃基板内侧为 PILB 膜,而且其上下基板上的 PILB 膜的拉伸方向互相垂直,形成 90° 扭曲盒 ($\Psi_r = 90^\circ$),所用液晶为 5CB(英国 BDH 公司生产),材料参数为 $T_{NI} = 35.5^\circ\text{C}$, $K_{22} = 4.0 \times 10^{-12} \text{ N}$.

采用相同材料的 PI,在不同的摩擦条件下,利用上述方法,我们也研究了摩擦的 PI 膜的光学各向异性及 5CB 液晶的表面锚定能.摩擦强度的定义已由文献[8]给出.

4 结果与讨论

光延迟的实验结果如图 2 所示.可以看出,PI-LB 膜的光延迟随着膜层数的增加而增加.作为对比,采用相同材料的摩擦的 PI 的光延迟也列于该图中.比较两条曲线,可以看出,强摩擦的 PI 的光延迟比 PI-LB 膜的光延迟要大,这说明 PI-LB 膜的链段的取向程度较强摩擦情形的 PI 表面的链段取向要差.

PI-LB 膜及摩擦的 PI 膜上液晶的表面锚定能的实验结果如图 3 所示,可以看出,PI-LB 膜的锚定能要比强摩擦情形下的 PI 膜时要小,这也说明强摩擦的 PI 会比 PI-LB 膜具有更好的排列液晶分子的能力.这个结论与上面的结论是相一致的.

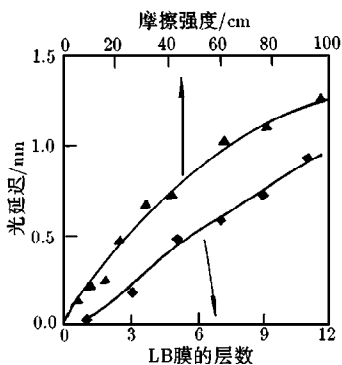


图 2 PI-LB 膜与摩擦的 PI 的光延迟
▲为摩擦 PI 膜;◆为 PI-LB 膜

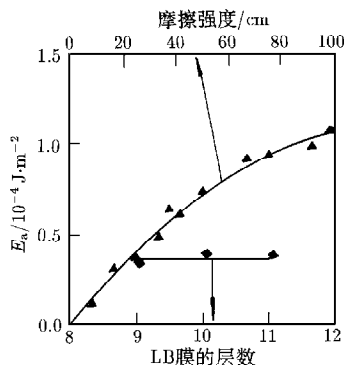


图 3 PI-LB 膜及摩擦的 PI 膜上的液晶
表面锚定能 E_a ▲为摩擦 PI 膜;◆为 PI-LB 膜

为了分析二者的差异起因,下面我们对 PI-LB 膜的流动取向模式进行一个简单的定性分析.

从 PI-LB 膜的制备机理上,可以看出,LB 膜法与其它薄膜制备法的主要区别是堆积方式.图 4 表征了垂直浸渍法的堆积模式.为了使堆积正常进行,在水面上必须产生凝缩单分子层内塑性流动.最近,人们提出了这种流动效应的分析模式^[9,10].

为了推导水面上单分子层的复数速度位能 $W = U + iV$,我们做如下假定:1)将水面上单分子层看作是二维理想气体;2)忽略基板的厚度,看作是线性粘附;3)水面无限广阔,忽略形状和尺寸的边界条件.这样,在图 4 中的基板在实数轴 $|x| \leq a/2$ (a 是基板的宽

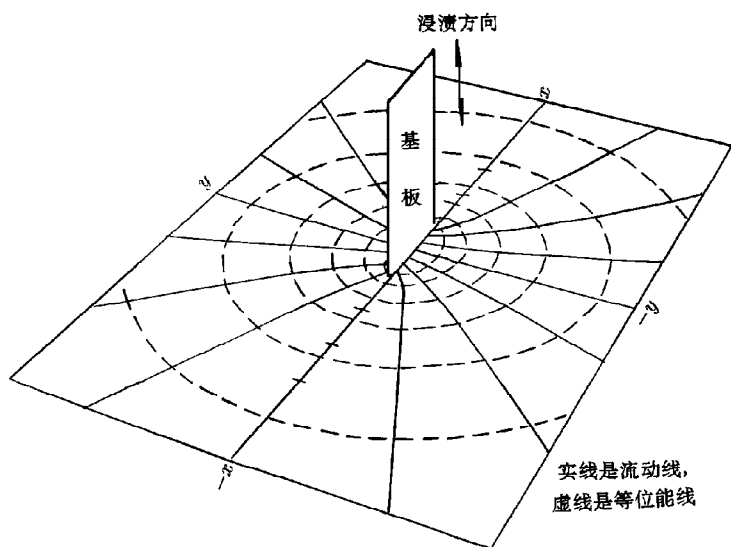


图 4 垂直浸渍法的堆积模式图

度)上,以速度 V_d 堆积时, W 为

$$W = \frac{V_d}{\pi} \int_{-a/2}^{a/2} \log(z - x') dx'. \quad (4)$$

该积分很容易求解.如图 4 所示,虚线和实线分别表示 U 为常数和 V 为常数的等位能线和流动线.

下面分析它的流动取向效应.对于细长粒子(棒状分子等)在(4)式的场中运动时,其速度矢量可表示为

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} U_x \\ U_y \end{pmatrix}. \quad (5)$$

粒子重心沿着具有(5)式的速度矢量作流线移动.其中脚标 x, y 分别表示偏微分 $\partial/\partial x$ 和 $\partial/\partial y$.若忽略惯性项,则粒子取向取决于速度梯度张量

$$\tilde{\mathbf{G}} = \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{yx} \\ U_{xy} & U_{yy} \end{pmatrix} \quad (6)$$

引起的取向效应和旋转布朗运动的重合.

下面探讨一下粒子的取向分布函数.假定伴随粒子重心移动的 $\tilde{\mathbf{G}}$ 发生变化,转动运动弛豫很快,有意义的是离基板最近的 $\tilde{\mathbf{G}}$ 值,即

$$\tilde{\mathbf{G}}(|x| \leq a/2, y \rightarrow 0) = \tilde{\mathbf{G}} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$\tilde{\mathbf{G}} = \frac{4}{\pi} \frac{V_d}{a} (1 - 4x^2/a^2)^{-1}. \quad (8)$$

当粒子长轴与 y 轴之间的角度为 θ 时, $\tilde{\mathbf{G}}$ 的取向效应引起的粒子角速度 $\omega(\theta)$ 在基

板附近应满足

$$w = -G \sin^2 \theta. \quad (9)$$

(9)式的稳定解是 $\theta=0$, 即表示粒子长轴与 y 轴相平行. 当单分子层由水面向基板移动时, y 轴绕 x 轴转动 90° . 因此, $\theta=0$ 对应于基板浸渍(拉伸)方向. 而在某些温度范围内转动布朗运动使取向无序化. 因此, 热平衡时粒子长轴取向服从于玻耳兹曼分布

$$P(\theta) \propto \exp \left[- \int_0^\theta (\xi) w(\theta) \frac{d\theta}{k_B T} \right] = \exp \left[- \left(\frac{\xi G}{k_B T} \right) \sin^2 \theta \right], \quad (10)$$

其中 ξ 是粒子的转动摩擦系数.

公式(10)表明, LB 膜上粒子的取向分布函数 $P(\theta)$ 不仅取决于 ξ 和 T , 还取决于基板的宽度 a 、堆积速度 V_d 及其在基板上的相对位置 $|x|/a$. 从(10)式可看出, 对于 PI-LB 膜而言, 对于一定的 ξ , T , a , V_d , 基板上的不同位置的成膜分子的取向方向也是不一致的.

从我们对光延迟的测量结果来看, 光延迟的增加不是与层数成正比的, 说明每一层也不尽完全相同. 光延迟的产生, 说明在整体上, 成膜分子沿着拉伸方向具有一定的排列有序性, 这是 PI-LB 膜能定向排列液晶的基础.

摩擦产生的聚合物表面的应变程度是一种积累效应, 这种应变随着摩擦强度的增加而增大^[11]. 另一方面, 在摩擦应力的作用下, 无论是聚合物分子的主链还是其中一个链段, 都会产生沿摩擦方向的应变, 从而沿摩擦方向重新排列. 这就不难理解, 在强摩擦作用下的 PI 取向膜产生的光延迟要比 PI-LB 膜大的原因.

PI-LB 膜的表面没有经过任何的处理, 在原子力显微镜(AFM)下观察, 其表面没有任何的条纹或沟纹^[12], 可以认为液晶与聚合物分子相互作用是液晶表面排列的主要动力.

5 结 论

本文通过测试光延迟研究了 PI-LB 膜的光学各向异性, 分析了在 LB 膜成膜过程中成膜分子的流动取向特性, 并研究了液晶的表面锚定能, 分析了 LB 膜上液晶的取向机制. PI-LB 膜的链段的取向程度较强摩擦情形的 PI 表面的链段取向要差. 强摩擦的 PI 会比 PI-LB 膜具有更好的排列液晶分子的能力. PI-LB 膜的流动取向模式使得成膜分子沿拉伸方向形成一定的有序排列, 由于其与液晶的分子相互作用, 使得液晶分子定向排列, 液晶与聚合物分子相互作用是液晶表面排列的主要动力.

[1] M. Murata, H. Awaji, M. Isurugi, M. Uekita and Y. Tawada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(1992), L189.

[2] 凌志华、黄锡珉、荆海, 吉林大学自然科学学报, **1**(1995), 49.

[3] R. Sun, J. Guo and X. Huang, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 1800.

[4] R. Sun, X. Huang, K. Ma, Z. Wang and M. Jiang, *Phys. Rev.*, **E58**(1994), 1253.

[5] H. De. Senarmont, *Ann. Chem. Phys.*, **73**(1840), 337.

[6] A. Lien, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **36**(1989), 1910.

[7] A. Lien, H. Takano, Japan Display'89, (1989), p. 520.

[8] 孙睿鹏、黄锡珉、马凯、荆海、王宗凯, 物理学报, **44**(1995), 897.

[9] N. Minari, K. Ikegami, S. Kuroda, K. Saito, M. Saito and M. Sugi, *Solid State Commun.*, **65**(1989), 1259.

[10] N. Minari, K. Ikegami, S. Kuroda, K. Saito, M. Saito and M. Sugi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **58**(1989), 222.

- [11] J. M. Geary, J. W. Goodby, A. R. Kmetz and J. S. Patel, *J. Appl. Phys.*, **62**(1987), 4100.
[12] D. S. Seo, SID'92 Digest, (1992), p. 409.

STUDY OF SURFACE ANCHORING OF LIQUID CRYSTALS ON POLYIMIDE LB FILMS

SUN RUI-PENG GUO JIAN-XIN WANG ZONG-KAI MA KAI HUANG XI-MIN

(*Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun 130021*)

(Received 1 November 1995; revised manuscript received 12 December 1995)

ABSTRACT

The surface alignment of liquid crystals is very important in preparing liquid crystal cells. The orientational effect of liquid crystal and polyimide molecules on Langmuir-Blodgett (LB) films has been studied. The degree of orientation of the polyimide chain in LB films is weaker than that in strong rubbing films. The orientational effect of liquid crystals on the polyimide LB films is worse than that on the strong rubbing films. The surface azimuthal anchoring energy of liquid crystals on the polyimide LB films was measured. The intermolecular interaction between liquid crystal and polymer molecules is considered to be very important for the alignment of liquid crystals on the polymer surface.

PACC: 6130; 6845