

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

利用紫外光可聚合液晶單體製備偏極化電激發光元件(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2216-E-009-012-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立交通大學應用化學研究所

計畫主持人：許千樹

報告類型：精簡報告

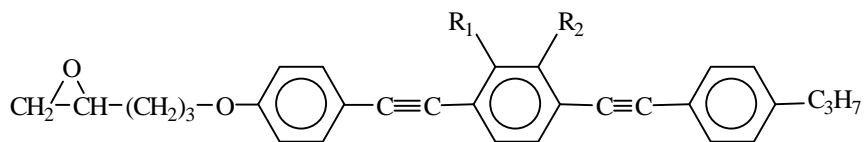
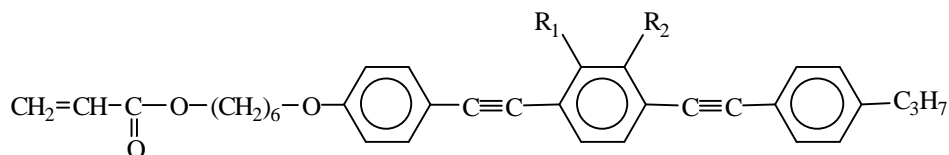
處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 6 月 5 日

研究成果摘要

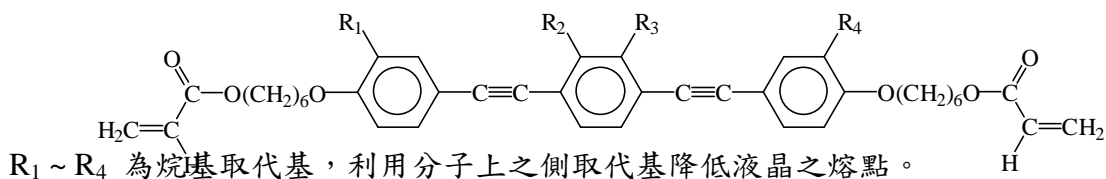
本研究第一年在液晶分子設計方面，我們期望得到的液晶分子具有寬廣之向列型液晶相範圍、低熔點與高雙折射率異方向性 (birefringence, Δn)。由過去的文獻回顧，本研究合成具有側取代基之三苯基雙乙炔化合物。高分子方面合成 polyacrylate 與 polyoxirane 向列型液晶高分子，探討三苯基雙乙炔液晶之光電性質與偏極化電激發光效果；並合成 diacrylate 向列型液晶，與膽固醇旋光物質摻混，得到大折射率異方向性之膽固醇液晶，製作膽固醇液晶偏光板，並探討其作為反射式偏光板之光學性質。

Polyacrylate 與 polyoxirane 液晶單體分子結構設計如下：



R_1 與 R_2 分別為分子上之側取代基，可降低液晶之熔點，分子之末端基設計使分子結構不對稱，亦具有降低液晶熔點的效果，三苯基雙乙炔基團之長共軛結構使其具有高折射率異方向性與發光特性。

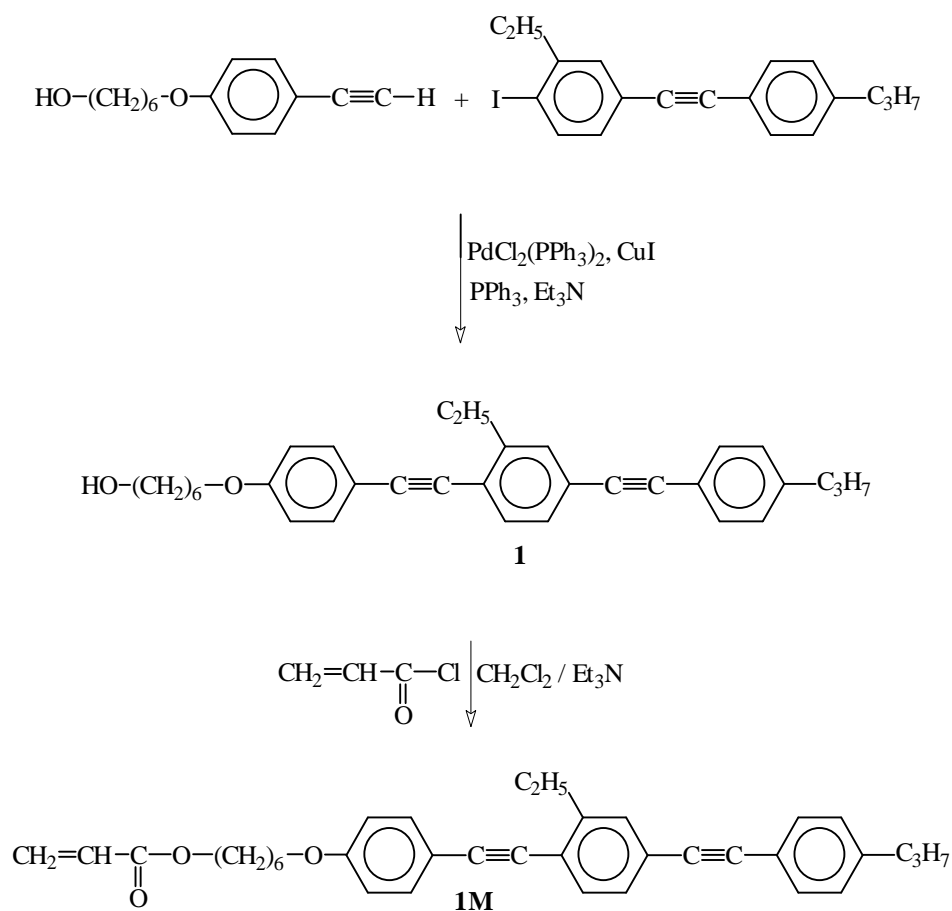
Diacrylate 液晶分子設計如下：



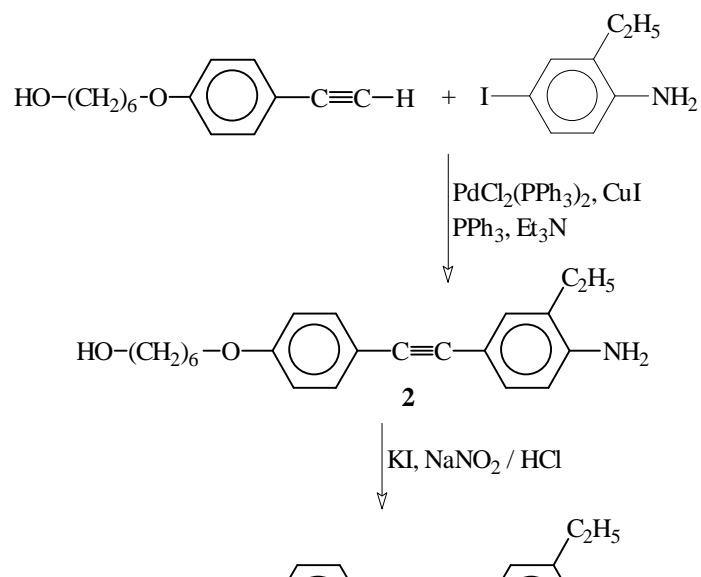
在偏極化電激發光方面，三苯基雙乙炔分子具有長共軛結構，具有螢光性質，又兼具液晶特性，在液晶向下具排列性質。本研究利用低相轉移溫度之三苯

基雙乙炔向列型液晶作為發光材料，利用配向膜配向液晶的能力，在液晶相下對液晶迴火使之有序排列，並製作電激發光元件，探討三苯基雙乙炔液晶在偏極化電激發光上的應用。

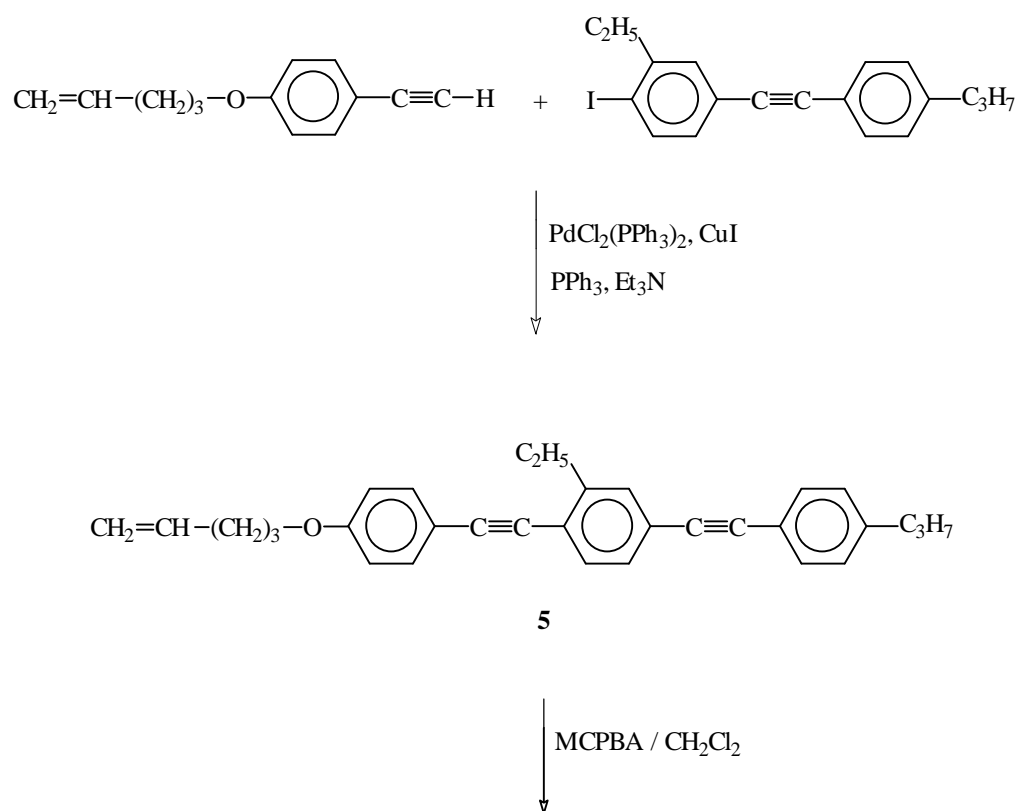
實驗流程圖



Scheme 2-1 Synthesis of monomer 1M



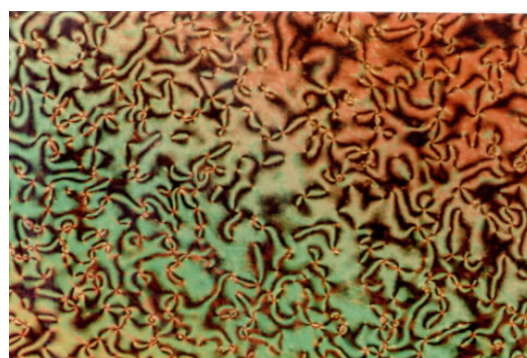
Scheme 2-2 Synthesis of monomer 2M.



單體的結構鑑定

Monoacrylate 與 monooxirane 單體 1M ~ 3M 的結構鑑定

單體 1M 與 2M 為 monoacrylate 化合物。單體 3M 為 monooxirane 單體。單體 1M ~ 3M 的相轉移溫度列於 Table 1。由 DSC 與偏光顯微鏡 (POM) 鑑定單體 1M ~ 3M，發現皆具有互變型 (enantiotropic) 向列型液晶相。Fig. 1 為單體 2M 的 DSC 熱分析圖譜。在升溫過程中，2M 在 50.9°C 由結晶態轉變為向列型液晶相，93.8°C 成為液體，在降溫過程中，2M 在 90.8°C 由液相轉變為向列型液晶相，Fig. 2 為 2M 在 60°C 下的 POM texture。然而在降溫過程中 2M 並未偵測到凝固點，為了確認這個現象，我們以 1 °C/min 降溫速度觀察其相轉移情形，量測至 -50°C 仍然沒有測得凝固點。為了探討單體 2M 是否不會凝固，我們將液晶放置於 0 °C 環境下，約一週之後我們發現單體 2M 凝固成為結晶相。單體 1M 也



有相同的特性。我們推論，引進乙基側取代與末端 acrylate 基團造成液晶分子結構強烈的不對稱，使其在降溫時不易堆疊緊密形成結晶狀態，而延長其堆疊結晶的時間，因此，單體 1M 與 2M 的結晶為動力學控制，只要液晶放置於其熔點溫度以下的環境足夠長時間，單體 1M 與 2M 會逐漸凝固形成結晶。

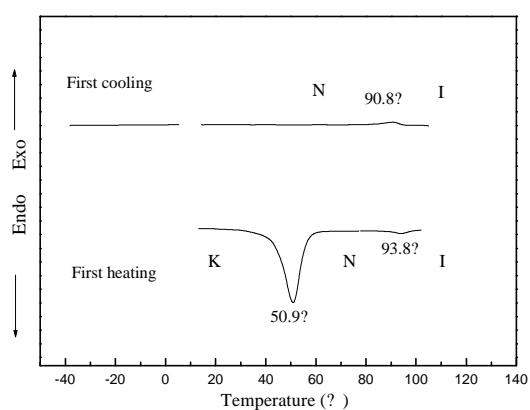


Fig. 1 DSC thermogram of monomer 2M.

Fig. 2 Optical polarizing micrograph of monomer 2M at 60°C

當側取代乙基朝向碳鏈較長的一端時，化合物的液晶相溫度會大幅下降。比較單體 1M 與 2M 的分子結構，1M 的側取代乙基朝向較長的 acrylate 一端，而 2M 的側取代乙基朝向較短的丙基一端，因此 1M 的相轉移溫度低於 2M，與過去發表的結果吻合。

Table 1. Phase transition temperatures and corresponding enthalpy changes of monomer 1M ~ 4M

Compound	Phase transition temperatures (°C) and enthalpies ^a (Kcal mol ⁻¹)
1M	$\frac{\text{K } 43.8 (8.14) \text{ N } 92.3 (0.14) \text{ I}}{\text{I } 89.5 (-0.18) \text{ N } < 50^\circ\text{C}^{\text{b}} \text{ K}}$
2M	$\frac{\text{K } 50.9 (8.05) \text{ N } 93.8 (0.27) \text{ I}}{\text{I } 90.8 (-0.31) \text{ N } < 50^\circ\text{C}^{\text{b}} \text{ K}}$
3M	$\frac{\text{K } 82.1 (3.86) \text{ N } 158.1 (0.29) \text{ I}}{\text{I } 144.9 (-0.10) \text{ N } 40.6 (-2.12) \text{ K}}$

末端基的比較，其相轉移溫度依次為 1M, 2M < 3M。此現象亦可由分子堆疊的難易程度來解釋，單體 1M 與 2M 一端具有 acrylate 基團，acrylate 基團的立體障礙比單體 3M 的 epoxide 官能基來得大，在分子堆疊的過程中 1M 與 2M 分子彼此堆疊堆疊受到的立體障礙最大，故其相轉移溫度最低。

具體成果

本研究成功的合成出一系列三苯基雙乙炔向列型液晶化合物，相較於過去文獻的報導，引入不對稱的側取代基團有助於其液晶相溫度降低，液晶之熔點皆在室溫附近。三苯基雙乙炔液晶具有大折射率異方向性與螢光、電激發光特性，在光電應用上有很大的潛力，其具體成果如下：

1. 本研究成功地合成出數系列具有液晶相之單體及聚合物，其熔點低、可排列及具有很高的 Δn 值。
2. 本研究成功地完成了偏極化電激發光元件之製備，研究結果顯示其偏極化率高。
3. 本研究至目前為止，已達成原先預定目標，這些成果目前皆以撰寫成論文，

投稿於著名高分子及液晶雜誌中。