

文章编号: 1000-7032(2015)11-1227-06

发光液晶材料的合成及发光特性研究

陆红波^{1*}, 张超¹, 吴少君¹, 邱龙臻¹, 杨家祥²

- (1. 合肥工业大学光电技术院 特种显示技术国家工程实验室, 省部共建现代显示技术国家重点实验室(培育基地), 特种显示技术教育部重点实验室, 安徽 合肥 230009;
2. 安徽大学化学与化工学院 安徽省功能无机材料重点实验室, 安徽 合肥 230601)

摘要: 具有聚集诱导发光增强效应的发光液晶材料, 能有效地解决一般发光材料聚集时荧光猝灭和液晶自组装之间的矛盾, 在液晶显示等领域有极大的应用价值。本文报道了一种自发光液晶材料(2Z,2'Z)-2,2'-(1,4-亚苯基)二(3-(4-己氧基)苯基)丙烯腈(PHPA)。研究了 PHPA 的聚集态发光性质、溶剂化效应、热力学性质及发光各向异性。结果表明, PHPA 同时具有聚集态诱导发光增强效应和液晶性, 其有序取向的薄膜发出的光具有各向异性。该发光液晶材料应用于液晶显示将能简化器件结构、增加亮度、对比度和能效。

关键词: 聚集诱导发光增强; 发光液晶; 发光各向异性

中图分类号: O63 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153611.1227

Synthesis and Photoluminescence Property of Luminescent Liquid Crystal Material

LU Hong-bo^{1*}, ZHANG Chao¹, WU Shao-jun¹, QIU Long-zhen¹, YANG Jia-xiang²

- (1. Key Lab of Special Display Technology, Ministry of Education, National Engineering Lab of Special Display Technology, State Key Lab of Advanced Display Technology, Academy of Opto-electronic Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. Department of Chemistry, Key Laboratory of Functional Inorganic Materials of Anhui Province, Anhui University, Hefei 230601, China)
* Corresponding Author, E-mail: bozhilu@hfut.edu.cn

Abstract: The luminescent liquid crystals (LLCs) with aggregation-induced enhanced emission can solve the conflicts between fluorescence quenching caused by the aggregation and the requirement of aggregation or self-organization for LCs. A novel LLC, (2Z,2'Z)-2,2'-(1,4-phenylene)bis(3-(4-hexyloxy)phenyl)acrylonitrile (PHPA) was designed and synthesized. The aggregation luminescent properties, solvation effect, thermodynamic properties and emitting anisotropy of PHPA were investigated. The results demonstrate that PHPA has aggregation-induced emission phenomenon and LC phases, and the aligned thin film can emit anisotropic luminescence. It can greatly improve the display technology with a simple device design and substantially increase the device brightness, contrast, efficiency, when the luminescent liquid crystal material is used in LCD.

Key words: aggregation-induced emission; luminescent liquid crystals; luminescent anisotropic

收稿日期: 2015-08-07; 修订日期: 2015-08-27

基金项目: 国家自然科学基金(61107014); “863”国家高技术研究发展计划(2012AA011901); 科技部“973”计划前研专项(2012CB723406); 教育部“新世纪优秀人才”计划(NCET-12-0839)资助项目

1 引 言

液晶作为一种特殊的功能材料,随着显示技术的发展,已经深入到各行各业和社会生活的各个方面^[1-3]。由于液晶材料本身不发光,应用于液晶显示时,一般需要背光源、偏振片、滤色膜,从而大大降低了显示器的亮度和能效^[4-5]。发光液晶材料由于同时具有发光性和液晶性,尤其是在取向排列时可以发出线性偏振光或圆偏振光,所以应用于液晶显示器件将能简化器件结构,增加亮度、对比度和能效^[6],有望使液晶显示器变得更薄、更轻、更节能。

具有发光特性的液晶分子在设计与合成上仍然面临很大的挑战。首先,在分子结构中引入功能性发光基团很难保持其液晶性^[7];其次,很多发光材料在稀溶液中能发出很强的光,但在聚集态时其发光就大大减弱甚至发生猝灭现象^[8],即聚集诱导猝灭(Aggregation-caused quenching, ACQ)效应^[9]。为解决荧光猝灭现象,2001年,唐本忠等在研究硅杂环戊二烯(Siloles)时发现聚集诱导发光效应(Aggregation-induced emission, AIE)^[10],随后又报道了聚集诱导发光增强现象(Aggregation-induced enhanced emission, AIEE)^[11]。AIE/AIEE能有效地克服发光材料的荧光猝灭问题。相比于传统的有机发光材料,具有AIEE效应的氰基取代苯乙烯型化合物由于优良的发光性能及自组装特性,使其成为光电器件应用领域的理想材料^[12]。自从park等合成了第一个具有AIEE效应的氰基取代苯乙烯分子CN-BME^[13]

后,越来越多的氰基取代苯乙烯衍生物相继被报道。

本文通过Knoevenagel反应、亲核取代反应制备了具有AIEE效应的氰基取代苯乙烯类衍生物(2Z, 2'Z)-2,2'-(1,4-亚苯基)二(3-(4-己氧基)苯基)丙烯腈(PHPA),对其结构和性能进行了表征,着重研究了其AIEE效应、液晶性和发光各向异性。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

对苯二乙腈、对羟基苯甲醛、 K_2CO_3 、溴代正己烷、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、乙酸乙酯、二氯甲烷、石油醚及其他试剂均为分析纯。

红外光谱采用KBr压片,用Nicolet 67傅里叶红外光谱仪测定。 1H -NMR用Bruker Avance (600 MHz)核磁共振仪测定。采用METTLER821e/400差热示差扫描量热仪测定样品的热力学行为。利用Leica DM2500M偏光显微镜表征样品的液晶特性。紫外吸收光谱利用UV2550紫外-可见分光光度计表征。荧光光谱用HORIBA FluoroMax-4的荧光光谱仪测定。

2.2 PHPA的合成

4-己氧基苯甲醛的合成步骤参照文献[14]。称取对苯二乙腈0.66 g (4.25 mmol)溶于20 mL乙醇,加入0.5 g NaOH加热搅拌0.5 h,加入4-己氧基苯甲醛1.9 g (9.2 mmol)后反应3 h,减压抽滤,得黄色固体,用热乙醇洗涤,再用乙酸乙酯重结晶,得到1.42 g淡黄色固体,产率62.8%。

合成路线如图1所示。

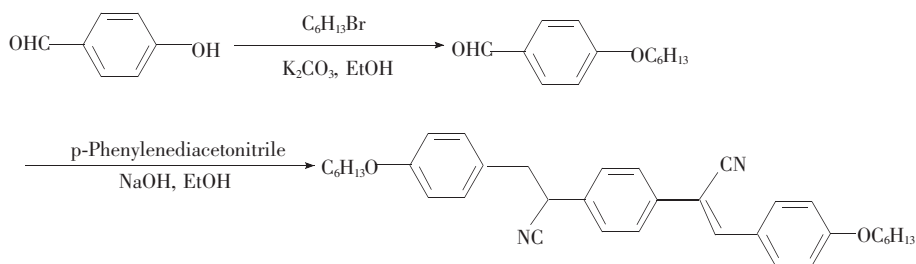


图1 (2Z,2'Z)-2,2'-(1,4-亚苯基)二(3-(4-己氧基)苯基)丙烯腈(PHPA)的合成路线

Fig. 1 Synthesis of (2Z,2'Z)-2,2'-(1,4-phenylene)bis(3-(4-hexaalkyloxy)phenyl) acrylonitrile (PHPA)

2.3 基本表征

核磁 1H 谱如图2(a)所示。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.90 (d, 4H, ArH, $J=9$ Hz), 7.70 (s, 4H, ArH), 7.51 (s, 2H, Vinyl-H),

6.97 (d, 4H, ArH, $J=9$ Hz), 4.02 (m, 4H, OCH_2 , $J=6.6$ Hz), 1.81 (m, 4H, CH_2 , $J=7.8$ Hz), 1.47 (m, 4H, CH_2 , $J=7.2$ Hz), 1.34 ~ 1.29 (m, 12H, CH_2), 0.89 (t, 6H, CH_3 , $J=6.6$ Hz)。

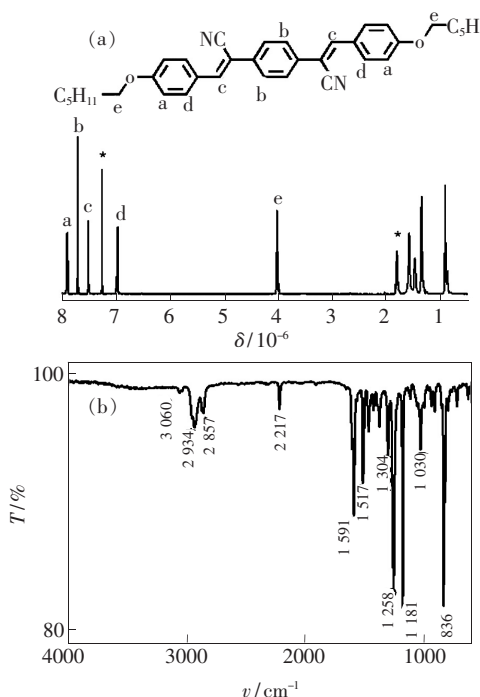


图 2 PHPA 的核磁共振谱图(a)和红外光谱图(b)

Fig. 2 NMR(a) and IR spectra (b) of PHPA

¹³C-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 161.2, 142.2, 135.0, 131.3, 120.1, 119.3, 118.3, 114.9, 107.3, 68.25, 31.5, 29.0, 25.6, 22.5, 14.0。

红外光谱如图 2 (b) 所示, 在 4 000 ~ 400 cm⁻¹ 范围内: 3 060 cm⁻¹ (vw) 是苯环的 C—H 伸缩振动吸收峰; 2 934 cm⁻¹ (w) 是 CH₃—伸缩振动吸收峰; 2 857 cm⁻¹ (vw) 是 CH₂—伸缩振动吸收峰; 2 217 cm⁻¹ (w) 是 CN 伸缩振动吸收峰; 1 591 cm⁻¹ (s) 和 1 517 cm⁻¹ (s) 是芳环的特征吸收; 1 467 cm⁻¹ (w) 是 CH₃—面内弯曲振动区; 1 376 cm⁻¹ (vw) 是 CH₂—面内弯曲振动区; 1 304 cm⁻¹ (w)、1 250 cm⁻¹ (vs)、1 181 cm⁻¹ (vs) 和 1 030 cm⁻¹ (w) 是 C—O 伸缩振动吸收峰; 836 cm⁻¹ (vs) 是苯环面外弯曲振动吸收峰。

2.4 取向 PHPA 膜的制备

取两片 PI 反平行摩擦的石英玻璃片置于热台上, 取适量 PHPA 粉末置于一片石英玻璃片中央, 将热台温度升高至 240 °C, 此时聚集于石英玻璃片中央的 PHPA 粉末慢慢变成了液体。为了使 PHPA 粉末能充分熔融, 用注射器针头对小液滴慢慢地均匀搅拌。稳定 10 min 后, 将另一石英玻璃片置于其上, 保证摩擦方向反平行, 然后用圆形玻璃瓶底慢慢按压, 至液滴均匀铺在石英玻璃片上, 将制备好的样品用镊子取出置于空气中自然

冷却。

3 结果与讨论

3.1 AIEE 效应

与一般氰基取代苯乙烯衍生物一样, PHPA 具有 AIEE 效应, 在良溶剂 THF 溶液中发光微弱, 但其固态粉末可发出很强的绿光, 如图 3 (a) 所示。为了更好地验证 PHPA 的 AIEE 效应, 我们直接将 PHPA 溶于 THF 溶剂和 THF/H₂O 混合溶剂中, 研究了 PHPA 稀溶液 (1×10^{-5} mol/L) 和纳

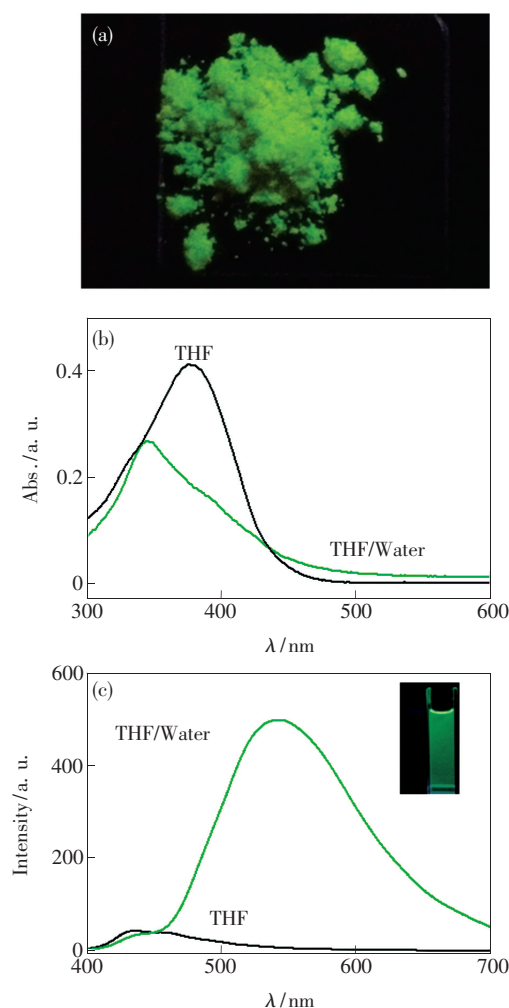


图 3 (a) PHPA 的固体粉末发光图片; (b) PHPA 在 THF 溶液和 THF/H₂O 悬浊液中的紫外吸收光谱; (c) PHPA 在 THF 溶液和 THF/H₂O 悬浊液中的荧光光谱, 插图为 PHPA 的荧光图片。

Fig. 3 (a) Fluorescence images of PHPA solid powder. (b) UV-visible absorption spectra of PHPA in THF solution and in THF/H₂O suspension. (c) PL spectra of PHPA in THF solution and in THF/H₂O suspension. Inset is the fluorescence images of PHPA.

米悬浊液的紫外吸收(图 3(b))和荧光发射光谱(图 3(c))。PHPA 的 THF 溶液在 378 nm 有吸收峰,而其纳米粒子悬浮液 THF/H₂O (体积比 4:6)的吸收峰蓝移至 345 nm,吸收带不对称,并且由于悬浊液中纳米粒子的散射作用,在峰的末端 450 nm 处仍有吸收。

在 365 nm 紫外灯照射下,PHPA 的稀溶液发出十分微弱的蓝光(图 3),荧光发射光谱显示在 435 nm 有微弱发射峰,而其纳米粒子在悬浊液中则发出很强的绿光(图 3),且在 550 nm 处有强的发射峰,对比于 THF 溶液有显著的红移,强度约为 THF 溶液中的 10 倍,这表明 PHPA 具有 AIEE 效应。

含水量与发光强度的关系如图 4(a)所示。当含水量小于 50% 时,发光强度基本不变;当含水量大于 50% 时,荧光强度随着含水量的增加而逐渐增大;当含水量为 90% 时,混合溶剂中形成的纳米粒子悬浊液的发光强度达到最大。发光波长同样依赖于含水量,如图 4(b)所示。在纳米粒子形成之前,PHPA 溶液的发光波长稳定在 435 nm。

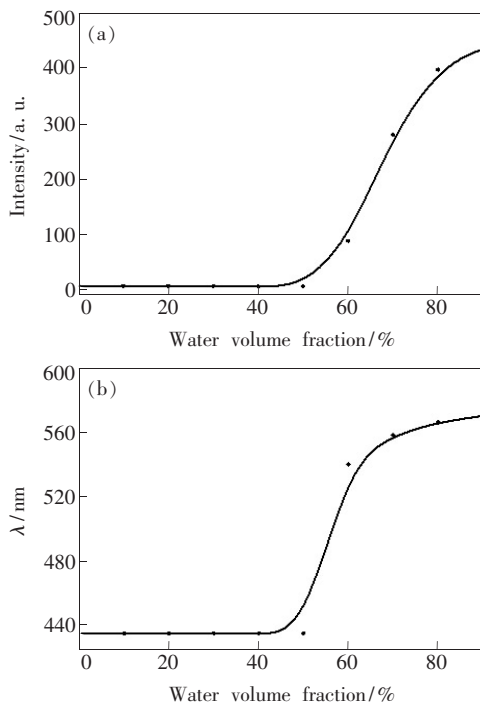


图 4 PHPA 悬浊液中含水体积比与发光强度(a)及发光波长的关系(b)

Fig. 4 (a) Correlation between water volume fraction and the maximum PL intensity in PHPA suspension. (b) Relationship between water volume fraction and emission wavelength.

随着含水量的增加,发光波长产生红移。在含水量为 70% 时,发光波长为 558 nm;而在含水量 90% 时,发光波长红移至 570 nm。

在稀溶液中,苯基和氰基空间位阻使 PHPA 分子构象发生扭曲,从而使得激发态能量的辐射衰减受到抑制,激发态能量只能以非辐射衰减,产生较弱的荧光;在聚集态时,PHPA 分子形成聚集体,分子构象平面化,使得分子的共轭度增加,增加了振子强度,有利于荧光的发射,从而 PHPA 分子表现出 AIEE 效应^[13]。

3.2 溶剂效应

为了进一步探究 PHPA 在溶液中的发光特性,我们测定了它在不同极性溶剂中的紫外吸收和荧光光谱,结果见表 1。样品在所有的溶剂中都表现出一个特征吸收,随着溶剂极性的增大,吸收有微弱的红移,该吸收峰为分子内 $\pi-\pi^*$ 跃迁所致。在多数 $\pi-\pi^*$ 跃迁中,激发态的极性要强于基态,极性大的 π^* 与极性溶剂作用强,能量下降较大;而 π 轨道极性小,与极性溶剂作用较弱,故能量降低较小,致使两个能级间的能量差值变小。所以,在极性溶剂中, $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的吸收峰向长波方向移动^[15]。荧光光谱的发射峰位置有微弱的变化,因此溶液的极性变化对该化合物的发光性质影响较小。这说明含水量的变化导致发光波长的红移不是由于混合溶剂极性改变,而是因为形成聚集态纳米粒子。

表 1 PHPA 在不同溶剂中的紫外吸收和发光波长

Table 1 UV-visible absorption and PL wavelength of PHPA in different solvents

Solvents	$\lambda_{\max}^{[a]}$	$\lambda_{\max}^{[b]}$
n-hexane	368	435
CHCl ₃	378	435
DCM	377	435
THF	378	435
Ea	372	432
DMF	376	435

[a] Peak position of the maximum absorption band.

[b] Peak position of PL.

3.3 热力学与液晶相

PHPA 分子具有长棒状的结构,而一般长棒状的分子具有液晶相。我们通过 DSC 和 POM 来

表征其热力学和液晶相。图 5(a) 是 PHPA 的 DSC 曲线, 升温 and 降温速率均为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。降温过程依次出现两个峰 $224\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $129\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温过程同样观察到 2 个峰 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $226\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。第一个相转变温度在升温 and 降温过程的差别较大, 说明从晶体转变成液晶相需要一定的时间。

我们通过 POM 来确定 PHPA 的液晶相形貌。从各向同性的液体降温至 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在偏光显微镜下观察到绚丽多彩的粒状织构(图 5(b))——近晶相显现。这说明 PHPA 是一种互变型液晶, 降温过程的相变顺序是液体 \rightarrow 液晶 \rightarrow 晶体。

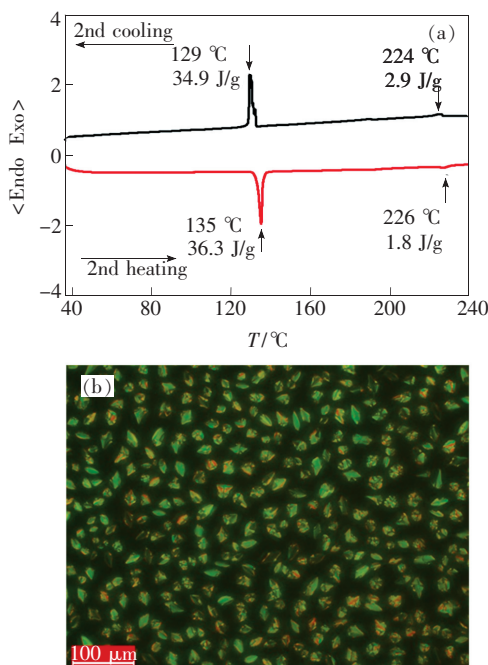


图 5 PHPA 的 DSC 曲线 (a) 和在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 液晶相的偏光图 (b)
Fig. 5 (a) DSC curves of PHPA. (b) LC textures recorded under crossed polarizers as the sample of PHPA second cooling from isotropic melt to $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.4 PHPA 的发光各向异性

取向发光液晶材料可以发出线偏振光或圆偏振光。为了验证 PHPA 发光的各向异性。我们利用带有偏振片的荧光显微镜研究其发光各向异性, 如图(6)所示。在 380 nm UV 光激发下, 材料发出绿光。固体膜的荧光光谱发射峰在 550 nm 左右, 其发光强度与偏振片的角度有关。随着偏振片角度的不同, 发光强度明显发生变化, 说明

PHPA 薄膜发光具有各向异性^[16]。材料在偏振片角度为 0° 时发光较弱, 随着偏振片角度的增大, 发光逐渐增强, 直至 90° , 之后发光强度随偏振片角度的增大而逐渐减小。薄膜中的 PHPA 分子堆积形成了发光各向异性, 经理论计算, 其线偏振度为 0.25 。

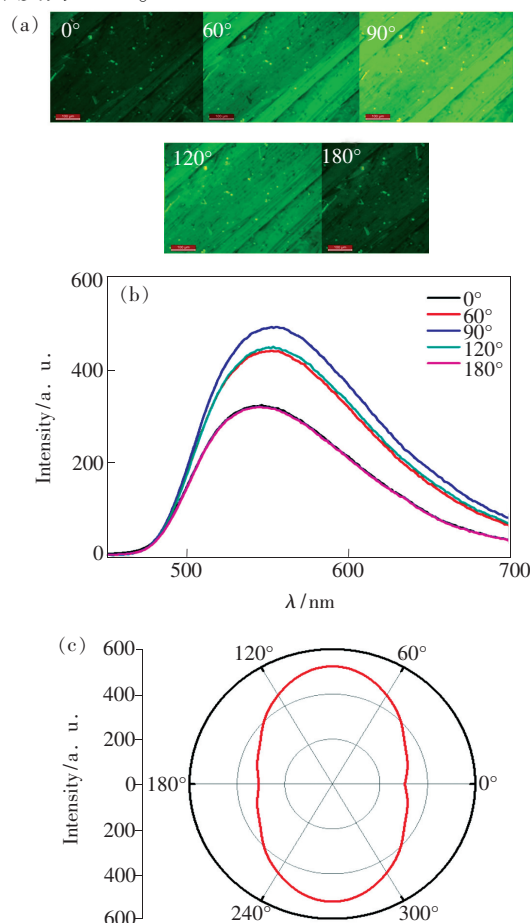


图 6 PHPA 在偏振片不同角度的发光图片 (a)、荧光光谱 (b) 和发光强度分布图 (c)。

Fig. 6 Fluorescence images of PHPA at different polarization angles (a), PL spectra (b), and PL luminous intensity profile (c).

4 结 论

发光液晶材料 PHPA 合成方法简单, 通过两步法得到的产率高。PHPA 是发光液晶材料, 同时有 AIEE 效应和液晶性。取向排列的固体薄膜发光具有各向异性, 线偏振度为 0.25 。应用于液晶显示, 将简化器件结构, 提高显示技术。

参 考 文 献:

- [1] Weder C, Sarwa C, Montali A, *et al.* Incorporation of photoluminescent polarizers into liquid crystal displays [J]. *Science*, 1998, 279(5352):835-837.
- [2] Kato T, Mizoshita N, Kishimoto K. Functional liquid-crystalline assemblies: Self-organized soft materials [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45(1):38-68.
- [3] Zhou J W, Liang J Q, Liang Z Z, *et al.* Tunable two dimensional photonic crystals cavity attenuator using liquid crystal [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2013, 34(2):245-250 (in Chinese).
- [4] Chen Y F, Lin J S, Yuan W Z, *et al.* 1-((12-bromododecyl)oxy)-4-(4-(4-pentylcyclohexyl)phenyl)ethynyl benzene: Liquid crystal with aggregation-induced emission characteristic [J]. *Sci. China Chem.*, 2013, 56(9):1191-1208.
- [5] Wang H, Shin M K, Wang H D, *et al.* Design of backlight for liquid crystal display energy star 6.0 [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2013, 28(4):577-581 (in Chinese).
- [6] Kim J H, Watanabe A, Chung J W, *et al.* All-organic coaxial nanocables with interfacial charge-transfer layers: Electrical conductivity and light-emitting-transistor behavior [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(6):1062-1064.
- [7] De Halleux V, Calbert J P, Brocorens P, *et al.* 1,3,6,8-tetraphenylpyrene derivatives: Towards fluorescent liquid-crystalline columns [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2004, 14(7):649-659.
- [8] Xu Q, Wei H P, Hu X Y. Glutathione detection based on ZnS quantum-dot-based OFF-ON fluorescent probe [J]. *Chin. J. Anal. Chem.* (分析化学), 2013, 41(7):1102-1106 (in Chinese).
- [9] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, *et al.* Electroluminescence in conjugated polymers [J]. *Nature*, 1999, 397(6715):121-128.
- [10] Luo J, Xie Z, Lam J W, *et al.* Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole [J]. *Chem. Commun.*, 2001(18):1740-1741.
- [11] Zhao Z, Deng C, Chen S, *et al.* Full emission color tuning in luminogens constructed from tetraphenylethene, benzo-2, 1, 3-thiadiazole and thiophene building blocks [J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47(31):8847-8849.
- [12] Jim K H, Hu K, In K, *et al.* Incorporation of pyrene units to improve hole mobility in conjugated polymers for organic solar cells [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(21):8628-8638.
- [13] An B K, Kwon S K, Jung S D, *et al.* Enhanced emission and its switching in fluorescent organic nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(48):14410-14415.
- [14] Spiliopoulos I K, Kroyannidis J A. Soluble phenyl- or alkoxyphenyl-substituted rigid-rod polyamides and polyimides containing m-terphenyls in the main chain [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(4):1236-1245.
- [15] Yuan W Z, Gong Y Y, Chen S M, *et al.* Efficient solid emitters with aggregation-induced emission and intramolecular charge transfer characteristics: Molecular design, synthesis, photophysical behaviors, and OLED application [J]. *Chem. Mater.*, 2012, 24(8):1518-1528.
- [16] Joo S H, Kim J K, Song J K. Fluorescent light source with continuously tunable polarization *via* modification of molecular orientation [J]. *J. Appl. Phys.*, 2013, 114(8):083508-1-6.



陆红波(1979-),男,江苏南通人,博士,副研究员,2006年于中国科技大学获得博士学位,主要从事新型信息显示材料与3D液晶显示技术的研究。

E-mail: bozhilu@hfut.edu.cn