

新型聚氨酯基液晶光定向层材料的合成与性能研究*

于海峰 姜鸿胄 连彦青 王晓工** 刘德山

(清华大学化工系和材料科学与工程研究院 北京 100084)

摘 要 设计并合成了一种新的二醇单体 5-羟基-1,3-间苯二甲酸二(2-羟基)乙酯[Di(2-hydroxyethyl) 5-hydroxyl isophthalate, DHHI],并用各种手段对其进行了表征. DHHI与二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)溶液聚合得到一种侧链含有酚羟基的先驱聚合物 PU-OH,通过肉桂酰氯的功能化反应制备出新型光敏聚氨酯(PU-CI).用示差扫描量热分析(DSC),红外光谱(FT-IR),紫外可见光谱(UV-Vis)等对 PU-CI进行了表征.研究表明,PU-CI在紫外光的照射下可发生环(2+2)加成反应. PU-CI经线性偏振光聚合技术(LPP)处理制成液晶光定向层,采用向列型液晶 5CB 组装成液晶盒,在偏光显微镜下可以观察到均匀的液晶取向,表明该聚合物膜具有很好的液晶定向能力,是一类具有潜在应用价值的新型液晶光定向层材料.

关键词 光定向层,液晶取向,聚氨酯,线性偏振光聚合

液晶定向技术是液晶显示领域中的关键技术之一,目前工业上广泛采用的是机械摩擦方法,并且通过这种方法已实现了超扭曲向列型(STN)、薄膜晶体管(TFT)和铁电型液晶等模式的显示.但这种摩擦聚合物表面的定向工艺会产生灰尘和静电,造成 LCD 的缺陷,会影响显示效果和使 LCD 的成品率降低.因此,需要探索新的液晶定向技术和建立有关新材料的制备方法.

1992年,Scadt等^[1]报道了聚乙烯醇肉桂酸酯(PVCI)在线性偏振紫外光(LPUV)的辐照下,具有使液晶分子定向的能力,从而开创了制备液晶光定向层的线性偏振光聚合技术(LPP).该方法也被称为光定向方法.光定向方法有望克服摩擦法的主要缺点,而且使器件的制作更加简单、方便.液晶光定向材料则是实施这种方法的关键.因此,国内外在此方面已开展了一系列研究工作^[1-9].

目前已报道的液晶光定向层材料大多是将已有聚合物直接功能化改性引入光敏基团得到的,有关聚合物本身结构对液晶定向材料性能的研究尚未深入开展.选择在固化交联后具有良好综合性能的先驱聚合物,通过功能化反应在这些聚合物上引入可光交联的基团,应该是制备高性能液晶光定向层材料的有效途径.本文设计并合成了一种新型的二醇单体 5-羟基-1,3-间苯二甲酸二(2-羟基)乙酯[Di(2-hydroxyethyl) 5-hydroxyl isophthalate, DHHI],通过 DHHI 与 MDI 溶液聚合,

得到一种侧链含有羟基的先驱聚合物 PU-OH,然后用肉桂酰氯对此先驱聚合物进行功能化反应,制备了具有肉桂酸酯侧基的新型感光聚氨酯(PU-CI).在此基础上,采用线性偏振光聚合技术(LPP)将其制备成液晶光定向层,组装成液晶盒,并进行偏光显微镜观察等,研究了 PU-CI 的液晶光定向能力.

1 实验部分

1.1 原料及处理

肉桂酸,北京化学试剂公司,化学纯;氯化亚砷(SOCl_2),北京益利精细化学品有限公司,分析纯;2-氯乙醇,北京旭东化工厂,分析纯;二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI),烟台合成革总厂,化学纯;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc),北京化工厂,分析纯;5-羟基-1,3-间苯二甲酸(5-Hydroxyl isophthalic acid, HIA),百灵威公司进口,分析纯;吡啶,中国医药公司北京采购供应站,分析纯,加入分子筛除水;二甲亚砜(DMSO),北京益利精细化学品有限公司,分析纯,加苯蒸馏除水.

1.2 所用设备及测试方法

旋转匀胶机是中国科学院微电子中心研究部生产的 KW-4A 型台式匀胶器.紫外灯采用功率为 1000 W 的高压汞灯为紫外光源.示差扫描量热分析(DSC)用 TA Thermal Solutions MDSC 2910 型示差扫描量热仪, N_2 保护,10 K/min 升温进行测量.

* 2002-06-25 收稿,2002-09-04 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 50103005);** 通讯联系人

傅立叶红外光谱 (FTIR) 采用 Nicolet 560-IR 傅立叶变换红外光谱仪. 将样品配成溶液涂于溴化钾 (KBr) 盐片上, 烘干溶剂成膜后测定. 核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 是以氘代二甲基亚砷 (DMSO) 为溶剂, 用 TMS 内标, 常温下在 Varin 公司 Unity-200 型核磁共振仪上进行测试.

1.3 二醇单体 DHHI 的合成

将 6.0 g (0.033 mol) HIA 溶于 15 mL DMSO, 加入一个装有机机械搅拌、通氮管和回流冷凝管的 100 mL 三口瓶中, 在不断搅拌下分别加入 6.6 g (0.066 mol) 碳酸氢钾和 8 mL (0.132 mol) 2-氯乙醇. 升温并控制体系温度为 70℃ 的条件下反应 10 h, 在 80℃ 的条件下反应 24 h. 反应结束后, 对体系减压蒸出 DMSO, 残留物倒入大量饱和食盐水中沉淀, 过滤, 粗品用丙酮提纯, 得到白色固体 2.5 g, 收率 28%. mp: 145℃; EA: Found (Calculated), C 52.97% (53.34%), H 5.23% (5.22%), O 41.80% (41.44%); IR (KBr disks): 3400 ~ 3250 (OH, str.), 3000 ~ 2800 (C—H, str.), 1720 (C=O, str.), 1600, 1580, 1500 (Benz. ring); $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO): δ 10.33 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.63 (s, 2H) 4.98 (s, 2H), 4.30 (t, 4H), 3.72 (t, 4H).

1.4 先驱聚合物 PU-OH 的合成

将 0.8158 g (3.021 mmol) DHHI 单体溶于 4 mL 无水 N,N -二甲基乙酰胺 (DMAc), 加入一个装有机机械搅拌、通 N_2 管、带干燥管与 N_2 出口的回流冷凝管的 100 mL 三口瓶中. 将溶液升温至 60℃, 分 3 次加入 0.7629 g (3.050 mmol) 的 MDI, 保持此温度反应 2 h, 再升温至 80℃ 反应 5 h, 得到浅黄色透明的粘稠液体. 反应结束, 产物倒入 100 mL 甲醇中

沉淀, 过滤, 滤饼用无水甲醇抽提, 得到聚合物 0.90 g, 产率 57%. $T_g = 129^\circ\text{C}$, 热分解温度为 250℃. FTIR (Polymer film)/ cm^{-1} : 3300 (OH, str.), 3000 ~ 2800 (C—H, str.), 1720 (C=O, str.), 1650 (C=O, str.), 1600, 1580, 1500 (Benz. ring).

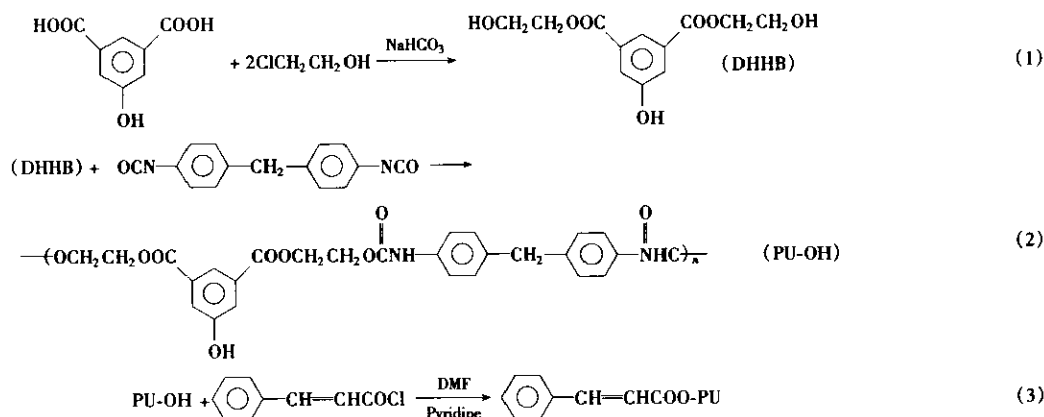
1.5 感光聚合物 PU-CI 的合成

在装有回流冷凝装置的三口烧瓶中加入先驱聚合物 PU-OH 0.6913 g (官能团—OH 为 1.27 mmol), 再加入 2 mL 无水 DMAc 和 5 mL 无水吡啶的混合溶液, 然后加入 1.0 g (6 mmol) 肉桂酰氯, 升温至 55℃ 反应 17 h, 得棕色粘稠溶液. 反应完毕, 将溶液倒入大量甲醇中沉淀, 经过滤、洗涤、干燥, 得浅黄色粉末状固体 0.85 g, 产率 98%. FTIR (Polymer film)/ cm^{-1} : 3300 (Unreacted OH, str.), 3100 ~ 3000 (C—H, str.), 3000 ~ 2800 (C—H, str.), 1720 (C=O, str.), 1650 (C=O, str.), 1635 (C=C, str.) 1600, 1580, 1500 (Benz. ring). UV-Vis (Polymer film): λ_{max} , 268 nm.

2 结果与讨论

2.1 二醇单体 DHHI 的合成与表征

二醇单体 DHHI 的合成是通过 HIA 和 2-氯乙醇的亲核取代反应实现的, 合成路线见结构式 1 所示. 由于 HIA 分子同时存在羧基和羟基, 而设计的目标分子中要保留 HIA 中的酚羟基, 也就是说, 在反应过程中要使两个羧基中的羟基发生亲核取代, 而另一个酚羟基保持不变. 在中性条件下亲核反应的基团的活性顺序应该是酚羟基大于羧基^[10], 但是若将体系的 pH 值控制在 4 与 10 之间时, 反应活性顺序将发生逆转. 因此, 控制反应体



Scheme 1 The synthetic route of monomer and polymers

系的 pH 值在适当范围是提高选择性的关键.在 经过一系列的尝试,如控制反应的是适宜温度,改变反应物的配比,适当的延长反应时间,调节溶剂的蒸除量,改变饱和食盐水的用量等因素,得到了可行的合成路径.

二醇单体 DHHI 的核磁谱图及其指认如图 1 所示. $\delta 10.33(f)$ 为酚羟基中质子的化学位移, $\delta 4.98(c)$ 为醇羟基的化学位移,这证明亲核取代反应只发生在两个羧基上,而对酚羟基基本上没有什么影响.而图中最重要的细节是 $\delta 8.00(e)$ 和 $\delta 7.63(d)$ 分别归属为苯环上的质子化学位移,当发生 1 取代或 3 取代以及其它的副反应时,苯环上的质子会有不同的化学位移 δ 值,且它们之间的面积比符合 1:2 的关系,这充分的说明了产物 DHHI 的结构和纯度.

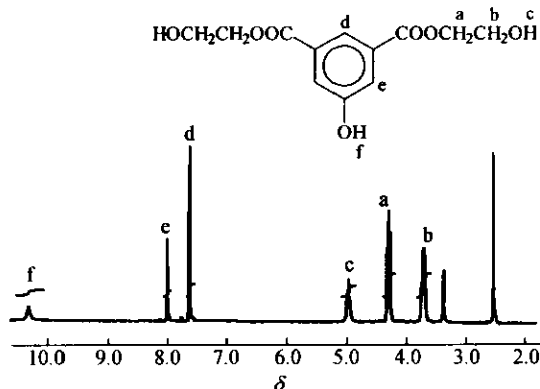


Fig. 1 The ^1H -NMR spectrum of diol monomer DHHI

2.2 聚合物的合成与表征

先驱聚合物 PU-OH 的合成采用的是溶液聚合,其中二醇单体 DHHI 具有三官能度,酚羟基与醇羟基都具有与异氰酸酯反应的活性.若要得到设计的含有酚羟基的先驱聚合物 PU-OH,必须保证合成聚氨酯的反应过程中只有醇羟基参与,而酚羟基保持惰性.同二异氰酸酯反应的活性一般是醇羟基大于酚羟基^[11],因此,可以通过控制温度和两种反应单体的配比等因素使得只有醇羟基参与反应.从 PU-OH 的 FTIR, DSC 和 TGA 的结果,说明我们得到了具有高分子量的含有酚羟基的预聚物 PU-OH,且此聚合物具有很好的耐热性能.

通过预聚物 PU-OH 与肉桂酰氯的功能化反应,在先驱聚合物中引入肉桂酸酯基团.同预聚物 PU-OH 的 FTIR 相比,感光聚合物 PU-CI 在 1670 cm^{-1} 处和 1635 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,分别为肉桂酸酯中的 C=O 和 C=C 的特征振动吸收峰.而

在 3300 cm^{-1} 处羟基的振动吸收峰大大减弱,这说明已经得到了含有肉桂酸酯侧基的聚合物 PU-CI.从聚合物 PU-CI 的 DSC 谱图分析,可以得到玻璃化转变温度 (T_g) 为 101°C ,比预聚物 PU-OH 的 T_g (129°C) 明显降低.这是由于侧基的引入导致聚合物主链间距离增加,从而使自由体积增加,聚合物的链段运动性有所增强.同时,酯化反应的结果也使体系中的羟基数目大大减少,使分子间的氢键作用减弱.上述两个原因使得含有肉桂酸酯侧基的聚合物 PU-CI 的 T_g 降低.

2.3 PU-CI 的光敏性能测试

2.3.1 紫外-可见光谱 将感光聚合物 PU-CI 用氯仿溶解,通过旋转镀膜的方法在石英玻璃的表面涂覆一层均匀的膜,待溶剂挥发后,经紫外光辐照光交联,发现聚合物在 $250\sim 300\text{ nm}$ 波长范围内的吸收峰随着光照的进行而逐渐消失:90 s 内即有显著的下降,400 s 后吸收峰基本不再变化.

由于 PU-CI 在 UV 辐照下发生了光交联反应,使得侧链基团上的双键发生环(2+2)加成.并且,经光交联后的膜不再溶于原来的良溶剂 DMF、DMAC、氯仿、DMSO 等,也表明发生了高度的光交联反应.光照过程中的紫外-可见光谱图的变化如图 2 所示.

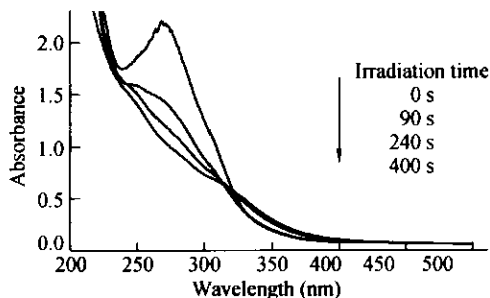


Fig. 2 UV-Vis spectra of PU-CI before and after UV irradiation

从图 2 中还可以得到光照之前的肉桂酸双键吸收峰的最大值在 268 nm 处,并可以根据该波长处的紫外吸收强度随光照时间的变化曲线(如图 3 所示),在紫外光照的起始阶段,吸收强度的下降非常迅速,但下降速度不断衰减,到 400 s 开始趋近于一个固定的值.

2.3.2 傅立叶红外光谱 (FTIR) 将 PU-CI 用氯仿溶解,在 KBr 盐片上涂覆一层均匀的膜,经紫外光照 20 min.发现聚合物在波数为 1635 cm^{-1} ,

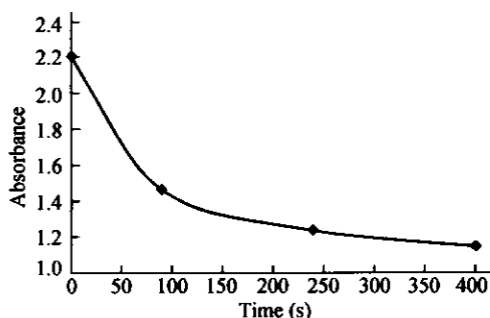


Fig.3 Change of the maximum absorption with the irradiation time

980 cm^{-1} 的双键特征吸收位置有显著的下降,进一步说明聚合物确实发生了光交联.比较光照前后红外谱图的局部放大可见到更明显的变化,如图4所示.可见,光照前后红外谱图中的 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰明显减小,说明双键位置发生了光交联.

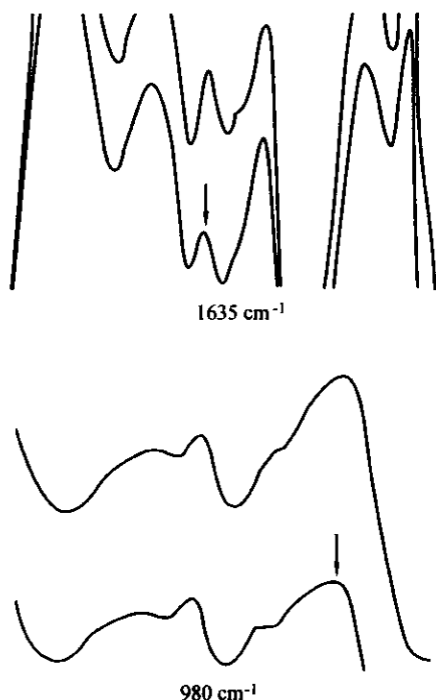


Fig.4 FTIR spectra of PU-CI before (a) and after (b) UV irradiation

通过上述性能测试,结果表明所合成的聚合物 PU-CI 具有良好的紫外光敏性能,而且成膜性能好.将感光聚合物 PU-CI 在室温可见光条件下放置数月,其外观无明显变化,通过红外光谱和紫外光谱也检测不到明显变化,这说明所合成的感光聚合物 PU-CI 具有很好的稳定性能,能够在长期储存.

3 PU-CI 的液晶光定向性能表征

将合成的感光聚合物 PU-CI 配制成浓度为 0.3 g/5 mL 的氯仿溶液,经过超声波振荡与长时间的静置之后,取清液旋转镀膜,镀膜条件为 $1000\text{ r/min } 15\text{ s} + 2000\text{ r/min } 30\text{ s}$,在 80°C 放置 24 h 烘干溶剂,这样可以在 ITO 玻璃基质表面形成一层均匀的透明薄膜.利用线性偏振光聚合物技术 (LPP),将上述制备的聚合物膜垂直照射一段时间,制备成液晶光定向层.在上述制备条件下,液晶分子在光定向层的表面可以均匀的取向排列,如图5所示.在偏光显微镜下,液晶盒曝光部分随着旋转角度的变化,可以观测到规则的明暗变化.当液晶盒绕显微镜光轴旋转 45° 后,液晶盒由原来的亮场逐步变暗.

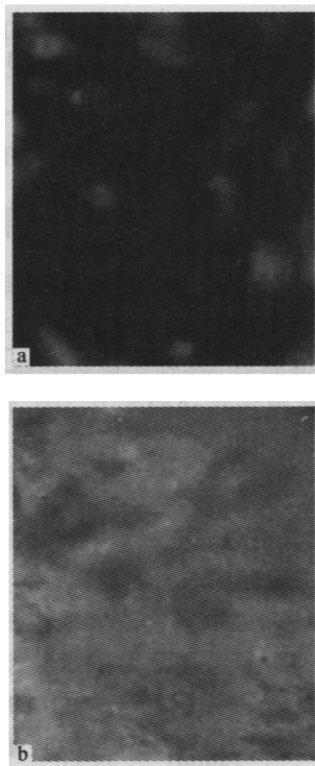


Fig.5 Bright and Dark polarized microscopy of liquid crystal cell
a) Dark; b) Bright

在偏光显微镜下,沿面取向均匀的液晶盒应该满足以下公式,

$$\frac{I}{I_0} = \sin^2(2\chi) \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)$$

式中 χ 为偏振光与液晶光轴之间的角度, δ 为液晶的相位移常数, I 为透射光的光强, I_0 为入射光的光强.由于 δ 和 I_0 在本实验条件下保持恒定,

则 I 的值应取决于 χ 的变化,即得到的曲线应为正弦曲线 $\sin^2(2\phi)$ 函数的形式。

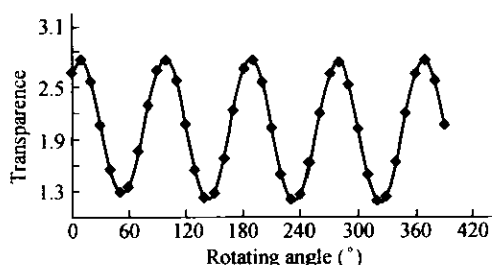


Fig. 6 Plot of the normalized intensity as a function of angle of rotation of the LC cell (χ) kept between crossed polarizers

随着液晶盒在显微镜物台上的旋转,液晶盒的透光率的变化如图 6 所示,液晶盒每旋转 90° ,在透光率曲线上就出现波峰与波谷的交替变化,具体表现为 $\sin^2(2\phi)$ 的函数形式,这充分的表明了 PU-CI 材料的在偏振紫外光下可以使液晶分子呈现出单轴排列,表现出良好的液晶取向性能。

图 5 和图 6 的结果表明,液晶分子在以 PU-CI 光定向膜组装的液晶盒内形成了均匀的单轴沿面排列,证明用合成的感光聚合物 PU-CI 材料制备的液晶定向膜对液晶分子有很好的光定向性能,且取向比较均匀。

综上所述,本文设计并合成了一种二醇单体 DHHI,并利用此单体与 MDI 反应得到一种侧链含有酚羟基的先驱聚合物 PU-OH.通过 PU-OH 与肉桂酰氯的功能化反应,制备了新型光敏性聚氨酯 (PU-CI).采用了各种方法如 DSC、FT-IR、UV-Vis 等对合成的单体和聚合物进行了表征.研究表明,所合成的光敏性聚氨酯 PU-CI 在紫外光照射下可发生环(2+2)加成反应,经线性偏振光聚合技术 (LPP) 处理后,可以制成液晶光定向层,此定向层具有很好的液晶定向能力.上述研究结果说明所合成的 PU-CI 是一类具有潜在应用价值的新型液晶光定向层材料。

REFERENCES

- Schadt M, Schmitt K. Jpn J Appl Phys, 1992, 31: 2155 ~ 2164
- Shannon P J, Gibbons W M, Sun S T. Nature, 1994, 368: 532 ~ 533
- Kawatsuki N, Hiroshi O, Takasuka H, Yamamoto T, Sengen O. Macromolecules, 1997, 30: 6680 ~ 6682
- Kawatsuki N, Chieko S, Yamamoto T. Macromolecules, 1998, 31: 5984 ~ 5990
- Schadt M, Hubert S, Schuster A. Nature, 1996, 381: 212 ~ 215
- Ichimura K, Yasuhiro A, Akiyama H, Kudo K, Hayashi Y. Macromolecules, 1997, 30: 903 ~ 911
- Cui L, Xie P, Zhang R B, Yang T H. Liquid Crystals, 1999, 26 (10): 1541 ~ 1546
- Liang Z Y (梁兆颜), Yan S (闫石), Xuan L (宣丽), Yang B L (杨柏梁), Huang X M (黄锡珉), Xie J L (谢景力), Zhang Y J (张彦杰), Zhang Y Y (赵英英), Zhang J B (张金宝). Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays (液晶与显示), 1999, (4): 271 ~ 278
- Liu J, Liang X, Tang H, Xu S Y, Gao H J. Thin Solid Films, 2001, 384: 212 ~ 214
- Xing Q Y (邢其毅), Xu R Q (徐瑞秋). Organic Chemistry (基础有机化学). Beijing (北京): High Education Press (高等教育出版社), 1994. 130 ~ 133
- Li S X (李绍雄), Zhu L M (朱吕民). Polyurethane Resin (聚氨酯树脂). Nanjing (南京): Jiangsu Science and Technology Press (江苏科学技术出版社), 1992. 12 ~ 18

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL POLYURETHANE-BASED PHOTO-ALIGNMENT LAYER POLYMER FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAYS

YU Haifeng, JIANG Hongzhou, LIAN Yanqing, WANG Xiaogong, LIU Deshan

(*Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract A diol 1,3-di(2-hydroxyethyl) 5-hydroxyl isophthalate (DHHI) was synthesized through the nucleus substitution reaction of 5-hydroxyl isophthalic acid (HIA). The monomer was characterized by $^1\text{H-NMR}$, FTIR, elemental analysis and differential scanning calorimetry (DSC). Then a precursor polymer (PU-OH) containing hydroxyl groups was prepared by step polymerization of DHHI and 4,4'-diphenylmethane-di-isocyanate (MDI). By PU-OH's functionalization with cinnamoyl chloride, a polyurethane (PU) with cinnamate side-groups (PU-CI) was obtained. The polymers synthesized were characterized with $^1\text{H-NMR}$, DSC, IR spectroscopy and elemental analysis. The photosensitive polymer PU-CI was found to be cross-linked under the irradiation of UV light through a cyclo $[2 + 2]$ reaction. After processed by Linear Polarized Polymerization (LPP), the spin-coating films of PU-CI were changed into photo alignment layers. Then sandwich-type liquid crystal cells (LC cells) of a $50\text{-}\mu\text{m}$ -thick were assembled via a capillary action using nematic liquid crystal 5CB. The microscopic photographs were obtained which showed the LC-aligning ability of PU-CI photo alignment layers. Therefore, the photosensitive polymer PU-CI synthesized has potential application as photo alignment layer in liquid crystal cells.

Key words Photo-alignment layer, Polyurethane-based polymer, Liquid crystal displays (LCDs), Linearly polarized polymerization (LPP)