

一种带肉桂酸酯基的聚酰亚胺液晶光定向材料研究^{*}

夏庆玲 于海峰 连彦青^{**} 王晓工

(清华大学材料科学与工程研究院 化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 利用双酚 A 二胺单体(BISDA)与 4,4'-(六氟异丙基)-双邻苯二甲酸酐(6FDA)的缩聚反应,制备了含有侧羟基的先驱聚合物 PI-OH.通过 PI-OH 与肉桂酰氯的官能化反应,得到接有肉桂酸酯感光侧基的双酚 A 型聚酰亚胺 PI-Cl.用红外光谱(FIR)、氢核磁共振(¹H-NMR)分析、热分析(DSC)等方法表征了上述聚合物的结构和热性能.利用紫外-可见光谱(UV-Vis)对 PI-Cl 的感光性能进行了研究.在线偏振紫外光辐照下,上述聚合物膜表现出二色向性.二色性的强弱随光照能量的变化存在最大值.经线性偏振紫外光(LPUV)辐射后的 PI-Cl 薄膜能诱导液晶盒中液晶分子发生均匀的定向沿面排列.上述实验表明,该聚酰亚胺是一类具有优良性能的潜在液晶光定向材料.

关键词 光定向层,聚酰亚胺,线性偏振光聚合,二色性

液晶显示是通过液晶分子在电场作用下分子排列方向发生变化,从而改变所透过光线来实现其显示功能的^[1].液晶显示具有大屏幕、高信息容量、高视角及可多畴显示等特点.液晶定向层使液晶分子均匀的定向排列,在液晶显示器中起到十分重要的作用.通过摩擦在聚酰亚胺薄膜表面产生微沟槽,从而诱导液晶分子取向的摩擦法在液晶定向层工业化生产中得到了广泛的应用.但这种定向层制备技术存在一些明显的缺点,如摩擦会产生灰尘、静电,且只能在平板表面实施,从而影响液晶显示器的质量,且无法实现弯曲表面的显示.因此探索新的液晶定向层制备技术和建立有关新材料的制备方法具有重要的应用价值.

1992 年, Schadt 等^[1]报道了聚乙烯醇肉桂酸酯(PVCI)在线性偏振紫外光(LPUV)的辐照后,具有使液晶分子定向的能力,从而开创了液晶定向层的光制备方法.这种方法被称作线性偏振光聚合技术(LPP),用于定向层的光敏材料被称为液晶光定向材料.定向层的光制备方法是一种非接触的液晶定向层制备技术.可克服摩擦法的缺点,同时使器件的制作更加简单和方便.液晶光定向材料是这种方法实施的关键,因此,液晶光定向层材料是目前国内外研究的热点^[2-8].

聚酰亚胺由于其优异的耐热性、机械性能、电光性能、耐辐射和耐溶剂等,成为在众多液晶显示器件生产中首选的液晶定向层材料. Kim 等^[9]采

用含有羟基的脂肪族二胺单体与 6FDA 反应合成了含有羟基的聚酰亚胺,并在此基础上,制备了含有肉桂酸酯的聚酰亚胺基液晶光定向材料.

本文采用 3,3'-二氨基双酚 A 单体(BISDA),利用 BISDA 与 4,4'-(六氟异丙基)-双邻苯二甲酸酐(6FDA)反应,合成了含侧羟基的聚酰亚胺 PI-OH,通过与肉桂酰氯反应制备了含有肉桂酸酯侧基的聚酰亚胺 PI-Cl.对其结构和感光性能等进行了系统的表征,利用 LPP 技术制备了 PI-Cl 薄膜,并通过组装液晶盒来检测此材料对液晶分子的定向效果.

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(SOCl₂),北京益利精细化学品有限公司,分析纯;N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc),加苯共沸除水;吡啶,0.4 nm 分子筛处理;3,3'-二氨基双酚 A 单体(BISDA),本实验室自制,采用日本进口分装的双酚 A 为原料,经过硝化、还原和纯化等步骤得到^[9];4,4'-(六氟异丙基)-双邻苯二甲酸酐(6FDA),购自 J&Kchemica 公司,乙酸酐重结晶;5CB 液晶购自清华大学亚王液晶材料中心.

1.2 仪器及测试方法

旋转匀胶机,中国科学院微电子中心研究部生产的 KW-4A 型台式匀胶器.示差扫描量热分析

^{*} 2004-12-14 收稿,2005-01-18 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 50103005);^{**} 通讯联系人, E-mail: yqlian@mail. tsinghua. edu. cn

(DSC),采用 TA Thermal Solutions MDSC 2910 型差扫描量热仪, N_2 保护, 10 K/min 升温进行测量. 核磁共振氢谱(^1H -NMR)分析,以氘代二甲基亚砷($DMSO-d_6$)为溶剂,用 TMS 内标,常温下在 JEOL JNM-ECA300 NMR 型核磁共振仪上进行测试. 傅立叶红外光谱(FTIR)分析,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. 紫外-可见光谱(UV-Vis)分析,采用 PE 公司生产的 Perkin Elmer Lambda Bio 40 型紫外-可见分光光度计. 椭圆仪,采用德国 Sentech 公司生产的 SE400 Reasearch Ellipsometer 型椭圆仪,633 nm 的可见激光为检测光源,采用单角法进行测量. 紫外光照系统:采用棱镜(碳酸钙、MgF 复合材料)为紫外偏振片,透射率 80%;紫外光源为 250 W 的高压汞灯,光照 365 nm 波长的光照度为 10 mW/cm²,偏振片后的光照度为 4 mW/cm². 选用 Olympus 公司生产的 BH2 型偏光显微镜观察液晶定向效果.

1.3 先驱聚合物 PI-OH 的合成

将(3,3'-二氨基)双酚 A 和 4,4'-(六氟异丙基)-双邻苯二甲酸酐溶于 N,N' -二甲基乙酰胺. 在冰水浴和氮气保护下进行溶液缩聚反应. 反应 24 h 后升温至 120℃ 用甲苯除水,继续升温至 160℃ 进行恒温反应 6 h,降至室温. 在含有少量稀盐酸的乙醇溶液中沉淀,过滤干燥得到先驱聚合物 PI-OH. 将先驱聚合物在无水吡啶中与过量的肉桂酰氯进行反应,产物倒入大量的乙醇中沉淀析出,过滤,滤饼在 90℃ 真空干燥得到产物 PI-Cl. ^1H -NMR ($DMSO-d_6$, δ): 1.71(s, 6H), 6.74(d, 2H), 7.38~7.42(m, 12H), 7.43~7.62(m, 6H), 7.64~7.75(m, 4H), 8.02~8.09(d, 2H). FTIR (polymer films, KBr, cm⁻¹): 3100~3000 (H—C=C, str.), 2970 (—CH₃, str.), 1789 (—C=O, str.), 1732 (—C=O in Cinnamate, str.), 1633 (C=C, str.), 1504, (Benz. ring), 1361 (C—N, str.).

1.4 液晶光定向层的制备与液晶盒的组装

ITO 玻璃的清洗按常规方法进行. 将质量分数为 2% 的 PI-Cl 的 DMF 溶液,以 600 r/min/8 s + 3000 r/min/80 s 的转速旋转涂覆到洁净的 ITO 玻璃片上. 在 90℃ 下干燥 10 h,形成一层均匀的透明薄膜,膜厚为 60~80 nm,膜折射率约为 1.62. 将所制备的聚合物膜在线性偏振紫外光下垂直照射制备光定向层. 用约 25 μm 的聚酰亚胺薄膜作为间隔片组装反平行液晶盒. 然后在清亮点以上

常压注入 5CB 液晶,用 AB 胶封装.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成与表征

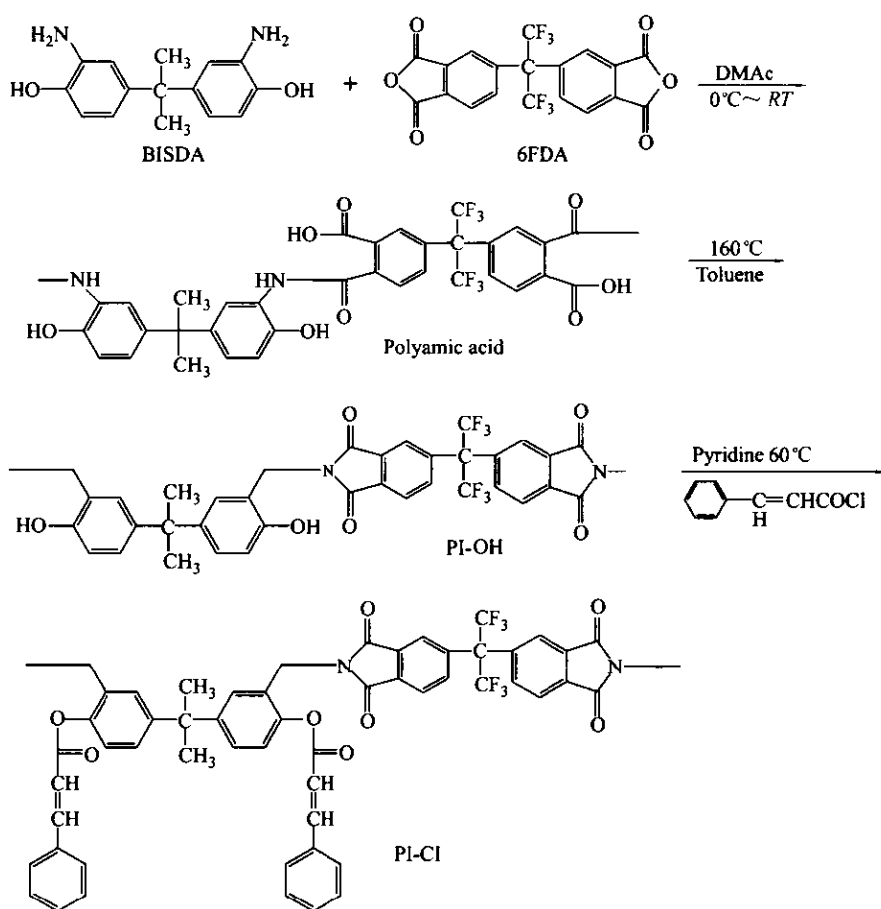
聚酰亚胺先驱聚合物(PI-OH)的合成采用的是溶液缩聚法,具体的合成路线如示意式 1 所示. PI-OH 与肉桂酰氯反应过程中,由于酰氯的活性很强且易发生副反应,在制备过程中需要保证体系的无水状态. 而且引入侧羟基的聚酰亚胺在高温下会有副反应发生^[10],从而降低聚酰亚胺的溶解性能. 因此在制备光敏聚酰亚胺过程中,需提高肉桂酰氯投料比,延长反应时间,使羟基反应更完全.

图 1 为含有肉桂酸酯基团的感光聚酰亚胺(PI-Cl)的 ^1H -NMR 谱图及其指认. 各个峰的化学位移和吸收强度与 PI-Cl 的结构相符. 同先驱聚合物 PI-OH 的 ^1H -NMR 谱图相比,羟基中质子的化学位移 $\delta = 10.10$ 附近的吸收峰基本消失. 在 PI-Cl 的红外光谱上,3300 cm⁻¹附近的羟基伸缩振动吸收峰也基本消失,而且在 1633 cm⁻¹出现了双键的吸收峰,1720 cm⁻¹附近的羰基吸收峰有所增强. 说明先驱聚合物 PI-OH 上的羟基与肉桂酰氯发生了成酯反应. 含有酚羟基的先驱聚合物 PI-OH 在浓碱水溶液中具有一定的溶解性,但经过功能化反应后的产物 PI-Cl 不能溶于浓碱水溶液中. 上述结果均表明 PI-Cl 的功能化反应进行的比较完全. 所合成聚酰亚胺(PI-Cl)玻璃化转变温度 T_g 可达到 223℃,表现出了较高的热稳定性,可满足了工业上液晶显示器件制造和装配过程的要求.

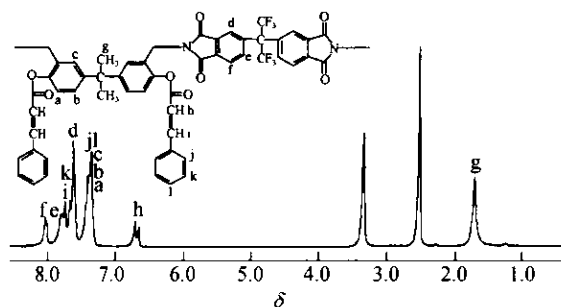
2.2 聚合物的感光性能

将感光聚合物 PI-Cl 溶于 DMF,通过旋镀膜法在石英玻璃的表面制备了均匀的聚合物膜. 在紫外光的照射下,含有双键的肉桂酸酯除了发生顺反异构反应外,还可以发生(2+2)环化加成反应. 在反应过程中,每个肉桂酸酯基团各提供一个双键,在紫外光照射下反应形成环丁烷结构^[11].

图 2(a)为在不同紫外光照时间下 PI-Cl 的紫外-可见光谱. PI-Cl 薄膜在 288 nm 处有最大吸收峰,对应肉桂酸酯基团的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,随着光照能量的增加,最大吸收峰的吸收强度逐渐下降. Ichimura 等^[12]提出,在紫外光谱中最大吸收峰吸收强度的下降是肉桂酸酯顺反异构反应和(2+2)环化反应的共同作用的结果. 光照初期,肉桂酸酯



Scheme 1 The synthetic route of precursor PI-OH and photosensitive polymer PI-Cl

Fig. 1 The ^1H -NMR spectrum of PI-Cl and its assignment

的顺反异构反应导致了最大吸收峰吸收强度的下降;进一步光照后,肉桂酸酯发生的(2+2)环化反应使最大吸收峰的吸收强度进一步下降.图2(b)为PI-Cl薄膜的最大吸收峰强度随着辐照时间的变化情况.从图中可以看到,吸收强度随着光照的进行而逐渐减弱,反应初期快速减弱,大约1800 s后吸收强度减弱的速度趋缓.经光照3600 s后的PI-Cl膜不再溶于原来的良溶剂DMF、DMAc、DMSO等,表明侧链肉桂酸酯基团中的双键发生环(2+2)加成,使聚合物交联成三维网络结构.

为了进一步表征聚合物膜PI-Cl的光化学反应,利用FTIR对其光照前后的红外吸收特性进行了表征.在KBr盐片上涂覆了PI-Cl的DMF溶液,溶剂挥发后在基质的表面可以得到均匀的聚合物膜.紫外光照30 min,比较其光照前后红外光谱的变化情况,得到如图3所示的结果.光照后C=C吸收峰(1635 cm^{-1})和C=C-H对称伸缩振动吸收峰(1169 cm^{-1})的强度明显下降,这证明了双键参与了光交联反应.同时,羰基的伸缩振动吸收峰(1735 cm^{-1})光照后移向了较高的波数(1741 cm^{-1}),峰形也有所变化.这是由于紫外光辐照使肉桂酸酯侧链中的双键发生了(2+2)环化反应,破坏了原来C=C双键与羰基的共轭效应,引起部分羰基峰的位移,因此聚合物薄膜内各羰基叠加使得峰形和峰位发生变化.

上述结果表明,所合成的聚合物PI-Cl具有良好的紫外光敏性,而且成膜性能好.将感光聚合物PI-Cl膜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分析也检测不到明显变化,这说明所合成的感光聚合物

PI-CI 具有很好的稳定性能。

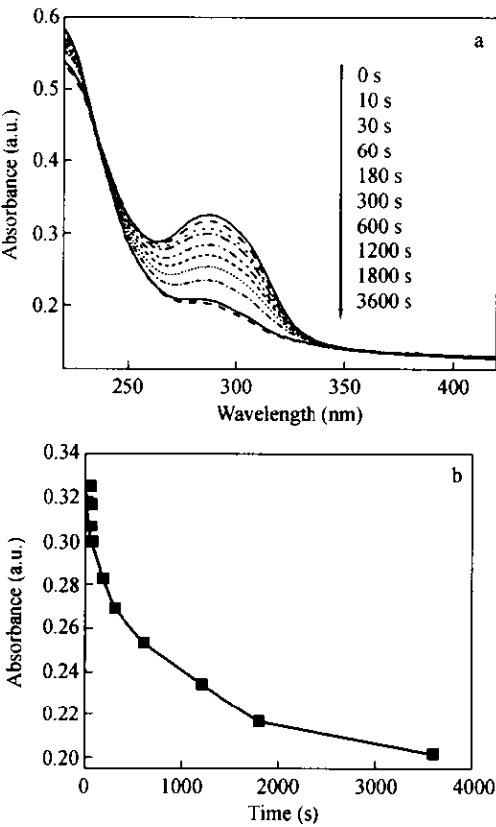


Fig. 2 (a) UV-Vis spectra of PI-CI before and after UV irradiation, (b) Change of the maximum absorbance ($\lambda_{\text{max}} = 288 \text{ nm}$) with the irradiation time

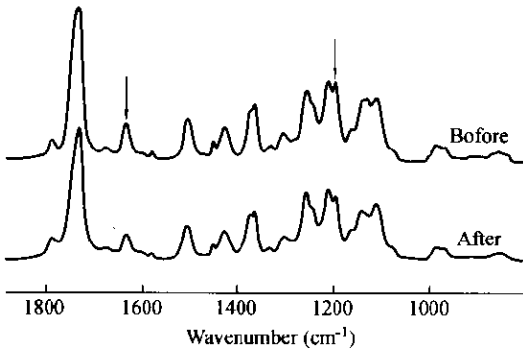


Fig. 3 FTIR spectra of PI-CI before and after UV irradiation

2.3 聚合物膜的二向色性

Schadt 等^[1]认为经过线性偏振紫外光辐照, 含肉桂酸酯基团的二聚反应主要是在平行于线性偏振光的方向上进行的, 而在垂直的方向上发生二聚反应的几率较小, 因而这种 (2 + 2) 环化加成反应具有各向异性, 造成了聚合物膜的各向异性, 通过与液晶分子之间的相互作用, 使液晶分子的

指向矢和线性偏振光的偏振方向相垂直, 实现了液晶分子的定向排列. 因此聚合物膜的各向异性对液晶分子的定向排列具有重要作用, 对聚合物膜的各向异性的表征可以通过对聚合物膜的二向色性的测定来实现。

将涂覆了聚合物膜的石英玻片经偏振紫外光辐照后进行偏振紫外光谱测量, 其结果如图 4(a) 所示. 与偏振光垂直方向的最大吸光度 ($A_{\perp}$) 和与偏振光平行方向的最大吸光度 ($A_{\parallel}$) 随着偏振光照能量的增加均下降, $A_{\parallel}$ 的下降比 $A_{\perp}$ 的下降略快. 表明线性偏振光能诱导聚合物膜进行方向选择性的二聚反应. 聚合物膜的二向色性可定义为:

$$DR = (A_{\perp} - A_{\parallel}) / (A_{\perp} + A_{\parallel})$$

如图 4(b), DR 值随着光照能量的增强而增大, 当光照能量为 2.4 J/cm^2 时, DR 达到最大值 0.034, 而后随着光照能量的进一步增强, DR 值下降到 0.01 附近. 说明 PI-CI 感光聚合物膜在线性偏振紫外光照射下能具有一定的二向色性. 二向色性的强弱随光照能量的变化存在最大值。

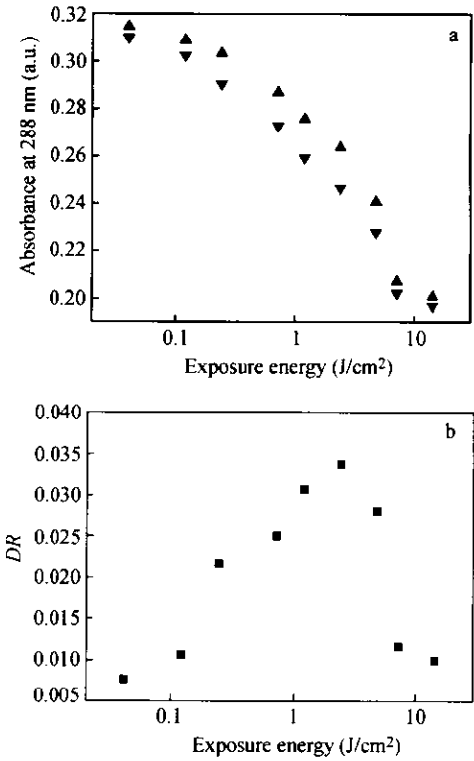


Fig. 4 (a) Absorbance in PI-CI film at λ_{max} perpendicular to ($A_{\perp}$) ($\blacktriangle$) and in parallel with ($A_{\parallel}$) ($\blacktriangledown$) the electric vector of linearly polarized UV light as a function of exposure doses of linearly polarized light; (b) Dichroic ratios (DR) ratios measured from films exposed to a linearly polarized UV light with varying exposure dose

综上所述,侧链带有肉桂酸酯基团的双酚 A 型聚酰亚胺(PI-CI)在紫外光照下可发生(2+2)环化加成反应,经线性偏振光聚合技术制成液晶光

定向层对液晶有很好的定向能力.由于二胺单体合成便捷,原料方便易得,因此该类聚合物作为新型的液晶定向层材料具有很好的潜在应用前景.

REFERENCES

- 1 Schadt M, Schmitt K, Kozinkov V, Chigrinov V. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31: 2155 ~ 2164
- 2 Kawatsuki N, Ono H, Takatsuka H, Yamamoto T, Sangen O. *Macromolecules*, 1997, 30(21): 6680 ~ 6682
- 3 Kawatsuki N, Suchiro C, Yamamoto T. *Macromolecules*, 1998, 31(18): 5984 ~ 5990
- 4 Cui L, Liu J N, Xie P, Zhang R B. *Liquid Crystals*, 1999, 26(4): 605 ~ 608
- 5 Seo D S, Kim H K. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39: L993 ~ L995
- 6 Yamaki S, Nakagawa M, Morino S, Kozinkov V. *Macrol Chem Phys*, 2001, 202: 325 ~ 334
- 7 Yamaki S, Nakagawa M, Morino S, Kozinkov V. *Macrol Chem Phys*, 2001, 202: 354 ~ 361
- 8 Lu Qinghua(路庆华), Hiraoka H, Wang Zongguang(王宗光). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1999, 20(10): 1642 ~ 1645
- 9 Buu N P, Lavit D, Xuong N D. *J Am Chem Soc*, 1953, (18): 2612 ~ 2614
- 10 Gordon L T, Jason M P, Stacy J J, Lon J M. *Macromolecules*, 1999, 32: 3598 ~ 3612
- 11 Egerton PL, Pitts E, Reiser A. *Macromolecules*, 1981, 14: 95 ~ 100
- 12 Ichimura K, Akita Y, Akiyama H, Kudo K, Hayashi Y. *Macromolecules*, 1997, 30(4): 903 ~ 911

CINNAMATE-CONTAINING POLYIMIDE AND ITS FUNCTION AS LIQUID CRYSTAL PHOTOALIGNMENT LAYER

XIA Qingling, YU Haifeng, LIAN Yanqing, WANG Xiaogong

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

Abstract The precursor polymer PI-OH was prepared by the polycondensation of bisphenol-A diamine monomer (BISDA) and a dianhydride monomer (6FDA) in solution. Then cinnamoyl chloride was reacted with the hydroxyl-containing precursor to prepare the photosensitive polymer PI-CI with cinnamate pendant groups. The polymers were characterized by FTIR, $^1\text{H-NMR}$ and differential scanning calorimetry (DSC). The photochemical properties of PI-CI were studied by using UV-Vis and FTIR. The polymer showed significant photodichroism upon UV irradiation due to the photodimerization. After processed by Linear Polarized Polymerization (LPP), the spin-coated films of PI-CI were used as photo-alignment layers to assemble sandwich-type liquid crystal cells *via* a capillary action using a nematic liquid crystal 5CB. The observation by polarized microscope showed that the PI-CI photo-alignment layers had the ability to align LC molecules in a very uniform way. The photosensitive polymer PI-CI of bisphenol-A is promising for the application as photo-alignment layer for liquid crystal displays.

Key words Photo-alignment layer, Polyimide, Linearly polarized polymerization (LPP), Photodichroism