

聚酰亚胺类液晶光定向层材料的研究*

于海峰 张民锡 连彦青 王晓工** 刘德山

(清华大学化工系 材料科学与工程研究院 北京 100084)

摘 要 经含有羟基的二胺单体 HAB 与二酐单体 4,4'-(六氟异丙基)-双邻苯二甲酸酐(6FDA)的缩聚反应,制备了含有羟基的先驱聚合物 PI-OH,通过 PI-OH 上羟基与肉桂酰氯的酯化反应,制备了侧链带有肉桂酸酯基团的光敏聚酰亚胺 PI-Cl.用氢核磁共振($^1\text{H-NMR}$)分析、傅立叶红外光谱(FTIR)分析等表征了上述聚合物的结构与感光性能.用紫外-可见光谱(UV-Vis)等方法研究了 PI-Cl 的光交联反应.聚合物 PI-Cl 旋镀膜经线性偏振光聚合技术(LPP)处理并装配得到的液晶盒可使液晶分子很好地定向沿面排列.上述实验表明,本文所合成的聚酰亚胺定向层材料是一种新的液晶光定向层材料.

关键词 光定向层,聚酰亚胺,线性偏振光聚合,感光聚合物

液晶定向层是指在液晶显示器中能使液晶分子定向排列的聚合物薄膜.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显示器件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 等报道了利用线性偏振光聚合技术(LPP)制备液晶定向层的新方法^[1].该方法是一种非接触型的液晶定向层制备方法,可以克服摩擦法的上述缺点,同时可使器件的制作更加简单和高效.可用于 LPP 制备液晶定向层的光敏聚合物是这种方法实施的关键,其合成和表征是目前研究的热点^[2-13].

目前报道的液晶光定向材料大多通过将聚合物直接功能化改性引入生色团得到的,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.聚酰亚胺作为定向层材料,具有优异的综合性能,在传统的摩擦法中得到了广泛的应用.可以预见,光敏性聚酰亚胺将是一类很好的液晶光定向层材料.因此,本文设计并合成了一种含有羟基的聚酰亚胺类先驱聚合物 PI-OH,通过 PI-OH 上羟基与肉桂酰氯的酯化反应,制备了侧链带有肉桂酸酯基团的光敏聚酰亚胺 PI-Cl.对其结构和感光性能等进行了系统的表征.实验表明,采用 LPP

技术制成的 PI-Cl 液晶光定向层对液晶分子有很好的定向效果.

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(SOCl_2),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'-二羟基联苯胺(HAB),购自 J&Kchemica 公司,DMF 溶解,乙醇中沉淀提纯;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.

1.2 所用设备及测试方法

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.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),采用 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.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.核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)分析,以氘代二甲亚砷($\text{DMSO}-d_6$)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.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

* 2003-01-09 收稿,2003-03-06 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 50103005);** 通讯联系人

计.选用 Olympus 公司生产的 BH2 型偏光显微镜观察液晶定向效果.线性偏振光聚合装置为本实验室自制^[10].

1.3 先驱聚合物 PI-OH 的合成

准确称量 HAB (0.8650 g, 0.004 mol) 溶于 15 mL *N,N'*-二甲基乙酰胺(DMAc)中,待完全溶解后,加入 6FDA (1.777 g, 0.004 mol).通入氮气,在冰水浴中反应,体系的粘度骤然增大,颜色由灰色变成棕色,保持温度 0℃ ~ 室温反应 12 h.加入 10 mL 甲苯,升温至 120℃ 时,将甲苯与水形成共沸物蒸出.继续升温至 160℃,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,80℃ 真空干燥即得 PI-OH. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 10.10(s, 2H), 8.23(d, 2H), 8.19(d, 2H), 7.81(s, 2H), 7.42(d, 2H), 7.22(d, 2H), 7.19(s, 2H). FTIR (Polymer films, cm⁻¹): 3300 (—OH, str.), 1784 (C=O, sym, str.), 1730 (C=O, asym, str.), 1600, 1580, 1500 (Benzene ring), 1360 (C—N, str.).

1.4 感光聚合物 PI-Cl 的合成

在装有回流装置的三口瓶中加入 1.3 中合成的 PI-OH (0.6240 g, 1 mmol) 和 10 mL 无水吡啶,加

热回流 24 h 溶解.再补加 10 mL 无水吡啶,降温至 60℃.然后加入 0.50 g 肉桂酰氯进行反应,随着反应的进行,澄清的溶液逐渐变得浑浊,并伴有沉淀产生.恒温反应 24 h 后,将反应混合物倒入大量的乙醇中沉淀析出,过滤,滤饼在 80℃ 真空干燥得到产物 PI-Cl. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 8.23 (d, 2H), 8.02 (m, 4H), 7.81 (s, 2H), 7.67 (m, 3H), 7.43 (d, 4H), 7.19 (m, 4H), 6.76 (d, 2H). FTIR (Polymer films, cm⁻¹): 1780 (C=O, str.), 1690 (C=O in cinnamate, str.), 1633 (C=C, str.), 1600, 1580, 1500 (Benzene ring), 1360 (C—N, str.).

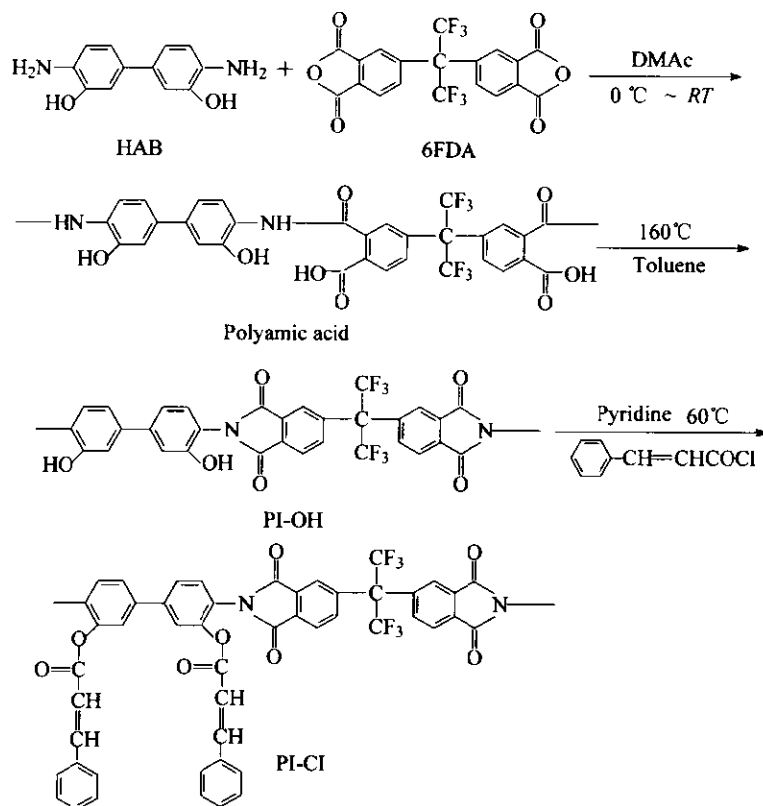
1.5 PI-Cl 的光照交联反应

将 PI-Cl 配成固含量为 5% 的 DMF 溶液,在石英或者 ITO 玻璃基板上旋转镀膜,80℃ 真空干燥,得到均匀透明的聚合物薄膜.用 365 nm 的紫外灯垂直照射进行交联反应.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成与表征

聚酰亚胺预聚物 PI-OH 的合成采用的是溶液缩聚法,具体的合成路线如反应式 1 所示.在此反应中,由于二胺单体的邻位有羟基的存在,降低了

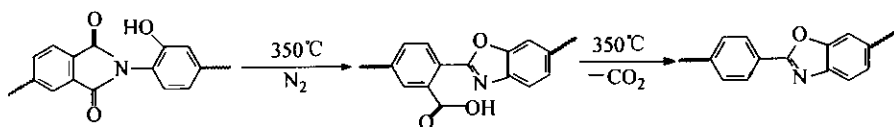


Scheme 1 The synthetic route of precursor PI-OH and photosensitive polymer PI-Cl

单体的反应活性^[14],且在聚酰胺酸脱水环化成聚酰亚胺过程中,会阻碍酰亚胺环的形成.因此,在反应初期用冰水浴将体系的温度控制在 0℃,逐步升温至室温并延长反应时间,这一过程有利于提高聚酰胺酸的分子量.通常合成聚酰亚胺的溶液法采用乙酸酐/吡啶作为脱水剂,但是由于本文合成的聚酰胺酸的侧链中存在羟基,脱水环化过程中不可避免的会发生羟基酯化的副反应,故采用甲苯在 120℃ 与水形成共沸物蒸除环化过程中生成的水.然后升温延长反应时间(160℃ 反应 6 h)以提高环化反应程度.

含侧羟基的聚酰亚胺在高温下会有如反应式 2 所示的副反应发生^[15],此反应会降低聚酰亚胺

的溶解性能.而且大分子的反应一般难以达到很高反应程度.因此在制备 PI-Cl 过程中,采用提高肉桂酰氯投料比,延长反应时间等方法,使得羟基反应更完全.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,羟基质子在化学位移 δ 10.10 附近的吸收峰基本消失.同时,在 PI-Cl 的 FTIR 上,3300 cm⁻¹附近的属于羟基的伸缩振动吸收峰也基本消失.含有酚羟基的聚酰亚胺 PI-OH 在浓碱水溶液中有一定的溶解性,但产物 PI-Cl 不再能溶解于浓的碱水溶液中.上述结果均表明 PI-Cl 的功能化反应较完全.



Scheme 2 Side reaction of polyimide containing hydroxyl groups under high temperature

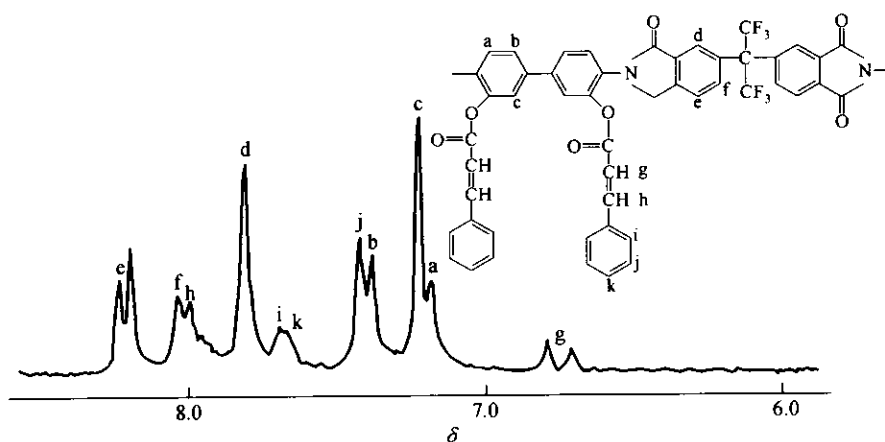


Fig. 1 The ¹H-NMR spectrum of PI-Cl and its assignment

2.2 聚合物的感光性能

将感光聚合物 PI-Cl 溶于 DMF,通过旋镀法在石英玻璃的表面制备均匀的聚合物膜.经紫外光辐照,PI-Cl 侧链的肉桂酸酯基团可发生环(2+2)加成反应.图 2 为在不同紫外光照时间下 PI-Cl 的紫外-可见光谱,图 3 为最大吸收峰的吸收强度随着辐照时间的变化情况.聚合物 278 nm 处的最大吸收峰对应肉桂酸酯基团的 π - π^* 电子跃迁,该吸收强度的减弱表明了双键发生了加成反应.从上图可以看到,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 3000 s 后吸收强度减弱的速度趋缓.同我们先前合成的聚氨酯基液

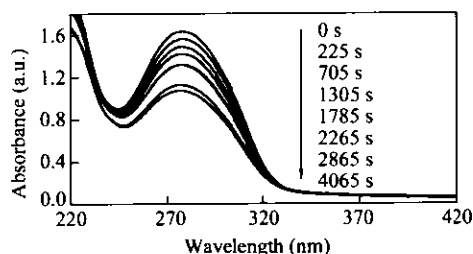


Fig. 2 UV-Vis spectra of PI-Cl before and after UV irradiation

晶光定向层材料相比^[11],虽然聚酰亚胺的耐热性能大大增强,但是由于主链的刚性也有所增加,使

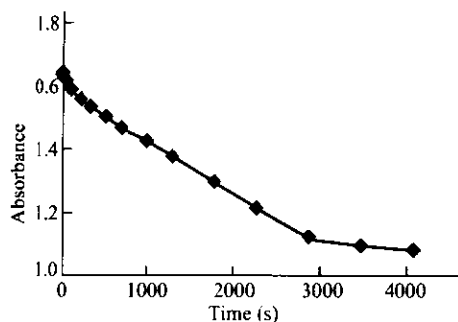


Fig. 3 Change of the maximum absorbance with irradiation time

侧链肉桂酸酯基团的运动受到更大的限制,造成光交联反应的速度明显减小.经光照 4000 s 后的 PI-CI 膜不再溶于原来的良溶剂 DMF、DMAC、DMSO 等,同样也表明侧链肉桂酸酯中的双键发生环(2+2)加成,使聚合物交联成三维网络结构.

2.3 傅立叶红外光谱 (FTIR)

在 KBr 盐片上涂覆 PI-CI 的 DMF 溶液,除去溶剂后在基质的表面可以得到均匀的聚合物膜.紫外光照 15 min,比较其红外光谱的变化情况,得到如图 4 所示的结果.聚合物的双键特征吸收峰(1633 cm^{-1} , 980 cm^{-1})的强度显著下降,进一步说明聚合物确实发生了双键的光交联反应.

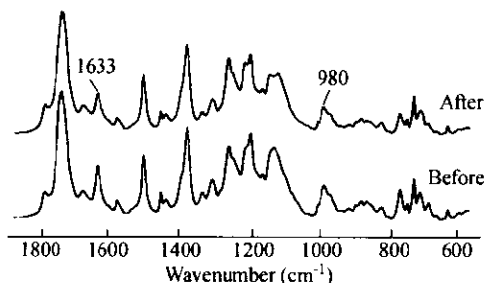


Fig. 4 FTIR Spectra of PI-CI before and after UV irradiation

上述结果表明,所合成的聚合物 PI-CI 具有良好的紫外光交联性能,而且成膜性能好.将感光聚合物 PI-CI 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.

3 PI-CI 的液晶光定向性能表征

将上述合成的感光聚合物 PI-CI 配制成浓度为 5% (W/W) 的 DMF 溶液,经过滤除少量不溶物,在 ITO 玻璃基质上旋转镀膜.镀膜条件为

1000 r/min/20 s + 2000 r/min/40 s.在 80℃ 真空干燥 24 h 后,在基质表面形成一层均匀的透明薄膜.利用线性偏振光聚合技术(LPP),将上述聚合物膜制备成液晶定向层.在正交偏光显微镜下,由上述定向层装配成的液晶盒随着旋转角度的变化,可以观测到规则的周期性明暗变化,且明暗对比明显,如图 5 所示.当液晶盒绕显微镜光轴旋转 45° 时,液晶盒由原来的亮场逐渐变成暗场.

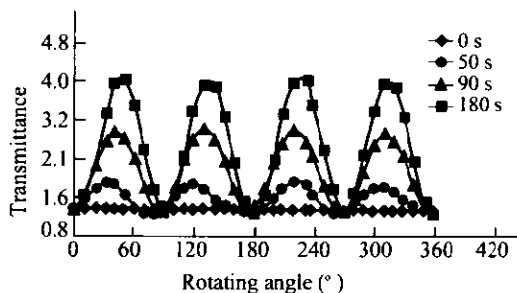


Fig. 5 Plot of the normalized intensity as a function of angle of rotation of the LC cell kept between crossed polarizers with different irradiation time

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.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 5 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 PI-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.

随着线性偏振紫外光照时间的增加,正弦波形曲线的振幅不断增大,但是周期保持不变.同时在偏光显微镜下观察,随着线性偏振光照时间的增加,组装的液晶盒的明暗对比度不断增大,视场的均匀程度有所增加.这表明随着线性偏振光照时间的增加,紫外光交联程度不断提高,各向异性的程度不断增大,使得对液晶的定向效果不断改善.

通过分子设计与实验条件的优化,合成了侧链带有肉桂酸酯基团的新型光敏性聚酰亚胺(PI-

CI). 所合成材料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制成液晶光定向层对液晶有很好的定向能力. 在一定的时间范围内, 随着线性偏振光照时间的增加, 对液晶的定

向效果不断改善. 上述研究结果表明所合成的 PI-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, Sangen 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
- Yu H F(于海峰), Bai H(白鹤), Lian Y Q(连彦青), Wang X G(王晓工), Liu D S(刘德山). *Chem J Chinese Uni(高等学校化学学报)*, 2003, 24(1): 165 ~ 168
- Yu H F(于海峰), Jiang H Z(姜鸿胄), Lian Y Q(连彦青), Wang X G(王晓工), Liu D S(刘德山). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 2003, (1): 133 ~ 138
- Yu H F, Jiang H Z, Lian Y Q, Wang X G, Liu D S. *Polymer Preprints*, 2002, 43(2): 601 ~ 602
- Yu H F(于海峰), Jiang H Z(姜鸿胄), Lian Y Q(连彦青), Wang X G(王晓工), Liu D S(刘德山). *Chemistry(化学通报)*, 2002, (9): 584 ~ 593
- Dinehart R A, Wright W W. *J Appl Polym Sci*, 1967, 11: 609 ~ 614
- Gordon L T, Jason M P, Stacy J J, Lon J M. *Macromolecules*, 1999, 32: 3598 ~ 3612

NOVEL POLYIMIDE BASED PHOTO-ALIGNMENT LAYER MATERIALS FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAYS

YU Haifeng, JANG Minsok, LIAN Yanqing, WANG Xiaogong, LIU Deshan

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

Abstract A precursor polymer PI-OH was prepared by polycondensation of a diamine monomer with hydroxyl groups(HAB) and a dianhydride monomer(6FDA) in solution. Then cinnamoyl chloride was reacted with the hydroxyl-containing precursor to prepare the photosensitive polymer PI-CI. The photosensitivity of PI-CI was studied by using UV-Vis and FTIR. After being 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 of polarizing microscopy showed that the PI-CI photo alignment layers had the ability to align LC molecules. The alignment was meliorated with a longer irradiation time. The photosensitive polymer PI-CI synthesized in this work is promising for the application as photo-alignment layers for liquid crystal displays.

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