

掺杂光敏分子对环氧树脂光定向材料的性能影响*

张 玥 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 分别将肉桂酸和对正辛氧基肉桂酸进行酰氯化,与环氧树脂先驱聚合物(BP-AN)发生官能化反应,合成以肉桂酸酯和对正辛氧基肉桂酸酯为侧基的两种感光高分子(BP-AN-H 和 BP-AN-C8),然后合成了两种感光分子,对苯二酚双肉桂酸酯和对苯二酚双对正辛氧基肉桂酸酯,利用¹H-NMR、FTIR 进行了表征.最后将对感光高分子与感光分子按不同比例掺杂,利用线性偏振光聚合(LPP)技术制备光定向层,组装成液晶盒.在偏光显微镜下观察液晶盒的定向效果,并测定其透过率-旋转角曲线.发现在一定的掺杂比例以下,增大掺杂感光分子的比例能够提高体系的定向效果,而且掺杂对苯二酚双对正辛氧基肉桂酸酯对定向能力的提高效果更为明显.

关键词 光定向层,环氧树脂,掺杂,线性偏振光聚合

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.传统的摩擦定向技术虽然在工业上应用广泛,但是摩擦产生的静电、灰尘、对电路的损坏等严重地降低了显示器的成品率,大屏幕显示器的成本居高不下.作为新兴的非摩擦取向技术,光控取向技术近年来引起了人们的广泛兴趣,也取得很大的发展^[1~7].它不仅克服了摩擦取向的缺点,而且给控制液晶分区排列取向、研究新的液晶光学器件提供了新的思路.聚酰亚胺、聚甲基丙烯酸酯、环氧树脂、聚氨酯等多种新的定向材料不断被开发出来,人们在细化聚合物功能单元方面做了大量的工作,同时也对感光基团(肉桂酸、查尔酮、香豆素)在光照前后发生的反应进行了较为深入的研究. Egerton^[8]等的研究表明,在聚乙烯醇肉桂酸酯聚合物膜中,只有 50% 的感光基团经线性偏振紫外光照射后能够发生[2+2]环化加成反应,剩余 50% 的基团由于空间位阻的关系并未反应.因此如何提高肉桂酸酯基团的有效交联几率,是提高定向效果必须考虑的问题.但是简单地通过提高聚合物中肉桂酸酯含量提高交联几率的尝试遇到了困难. Lee^[9]等希望通过提高聚酰亚胺聚合物中肉桂酸酯感光基团的含量来提高定向效果,但结果恰恰相反,由于聚合物膜中肉桂酸酯的有限的活动性,以及未交联的肉桂酸酯发生的光致顺反异构反应与双分子[2+2]环化加成反应的竞争,单纯提高聚合物肉桂酸酯侧基的官能化程度反而降低了聚

合物膜的定向效果.于涛^[10,11]等发现肉桂酸酯的小分子也可以实现对液晶定向.但小分子易结晶,且成膜性和加工性以及使用稳定性较聚合物有很大差距.本文尝试合成了与聚合物有一定相容性的含肉桂酸酯基团的小分子,并将其掺杂于含有肉桂酸酯侧基的环氧树脂聚合物中,小分子在光交联反应中表现出更好的活动性,可以提高肉桂酸酯基团含量及其有效交联几率,另外聚合物的存在还可以降低小分子的结晶,保证膜的透明性,小分子与聚合物上的感光分子交联,还弥补小分子定向材料在热稳定性、成膜性能上的不足.

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;对正辛氧基肉桂酸,本实验室自制;氯化亚砷,北京益利精细化学品有限公司,分析纯;双酚 A 型环氧树脂先驱聚合物 BP-AN,实验室合成,经¹H-NMR 和 DSC 表征;对苯二酚,天津博迪化工有限公司,分析纯;无水吡啶,分子筛处理;正己烷,北京现代东方精细化学品有限公司,分析纯.

无水四氢呋喃(THF),北京化工厂,分析纯,加 0.3 wt% 氯化亚铜,加热回流 30 min 以除去过氧化物,然后常压蒸馏收集 65~66℃ 的馏分,再与钠回流 6 h,常压蒸馏收集 65~66℃ 的馏分,得到无水四氢呋喃,保存于干燥器中并尽快使用;乙二醇二甲醚,上海试剂三厂,化学纯;5CB 液晶,

4-戊基-4'-氨基联苯,购自清华大学亚王液晶材料中心.

1.2 仪器及测试方法

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;中国科学院微电子中心研究部生产的KW-4A型台式匀胶器;采用TA Thermal Solutions MDSC 2910型示差扫描量热仪,N₂保护,10 K/min升温进行测量;采用Nicolet 560-IR傅立叶变换红外光谱仪;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;Olympus公司生产的BH2型偏光显微镜观察液晶定向效果.

1.3 肉桂酰氯和对正辛氧基肉桂酰氯的合成

将肉桂酸加入到250 mL三口烧瓶中,氮气保护下逐滴加入二氯亚砷并不断搅拌,可见白色固体逐渐变为略带黄色液体.70℃回流反应7 h,产生的酸气用碱液吸收.产物在70℃水浴中用氮气鼓泡并抽真空的方法除去残余的二氯亚砷和酸气,然后倒入0℃正己烷中沉淀分散,隔绝空气迅速抽滤,滤饼于50℃真空干燥24 h后贮存于干燥器中.对正辛氧基肉桂酰氯的合成与此类似.

1.4 光敏分子对苯二酚双肉桂酸酯(DDC)和对苯二酚双对正辛氧基肉桂酸酯(DDOC)的合成

在一装有回流冷凝器的三口瓶中加入对苯二酚,无水吡啶和无水四氢呋喃,于冰水浴中缓慢滴加过量肉桂酰氯的无水四氢呋喃溶液,待全部滴加完毕后升温至50℃反应7 h.反应产物用去离子水沉淀,过滤,洗涤,60℃烘干,得到白色粉末状固体即为对苯二酚双肉桂酸酯.收率为58%.¹H-NMR(DMSO-*d*₆, δ):6.64(d, 2H), 7.45(s, 4H), 7.58(m, 6H), 7.60(t, 4H), 7.88(d, 2H). FTIR (polymer film, KBr, cm⁻¹):2920, 2850(—CH₂ in alkyl chain, str.), 2951, 2870(—CH₃, str.), 1603, 1510, 1427(benz. ring), 1630(—C=C— in cinnamate, str.).类似的方法合成对苯二酚双正辛氧基肉桂酸酯.收率为87%.¹H-NMR(DMSO-*d*₆, δ):0.89(s, 6H), 1.38(m, 20H), 1.79(m, 4H), 4.00(t, 4H), 6.49(d, 2H), 6.90(d, 4H), 7.11(s, 4H), 7.53(d, 4H), 7.83(d, 2H). FTIR (polymer film, KBr, cm⁻¹):3035(—C=H in cinnamate, str.), 2924,

2852(—CH₂ in alkyl chain, str.), 2953, 2870(—CH₃, str.), 1601, 1425(benz. ring).

感光聚合物BP-AN-H和BP-AN-C8的合成参考文献[12].

1.5 液晶定向层的制备和液晶盒的组装

在配制溶液的时候向环氧树脂中掺杂光敏分子.在溶液体系中聚合物的光敏基团含量相同,通过改变掺杂于其中的光敏分子的浓度达到改变光敏基团浓度的目的.向BP-AN-H聚合物中掺杂的光敏分子是对苯二酚双肉桂酸酯,向BP-AN-C8聚合物中掺杂的光敏分子是对苯二酚双对正辛氧基肉桂酸酯.

首先根据聚合物的用量及其官能化程度计算出聚合物中光敏基团(肉桂酸)的含量,然后改变小分子光敏基团和聚合物光敏基团的比例,该比例从低到高增加,每种聚合物掺杂体系配制5个样品.整个体系仍以聚合物为主体,掺杂的感光分子的比例限制在20%以下,具体比例见表1.

Table 1 Increased proportion of photo-sensitive molecules in two polymer series

Sample	H0 and C0 ^a	H1 and C1	H2 and C2	H3 and C3	H4 and C4
<i>n</i> _p (mmol)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
<i>n</i> _m (mmol)	0	0.045	0.09	0.135	0.18
<i>n</i> _p : <i>n</i> _m ^b	1:0	1:0.05	1:0.10	1:0.15	1:0.20

^a H represents BP-AN-H series and C represents BP-AN-C8 series; number 0~4 represent five samples with increased proportion of photo-sensitive molecules DDC and DDOC, respectively; ^b *n*_p and *n*_m represent the molar content of cinnamate in photo-sensitive polymer and photo-sensitive molecule respectively.

ITO玻璃的清洗按常规方法进行.旋镀成膜时,用吹风机预热ITO玻璃30 s,以800 r/min 10 s + 3000 r/min 120 s将溶液涂到洁净的ITO导电玻璃片上,真空80℃干燥4 h以除去溶剂二乙二醇二甲醚,在基质表面形成一层均匀透明的聚合物膜.将所制备的聚合物膜在线性偏振紫外光下垂直射照射制备光定向层.用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.照射时间均为10 min,入射角度均为90°.

2 结果与讨论

2.1 合成产物的表征

图1和图2分别给出了环氧聚合物BP-AN-H和BP-AN-C8,以及光敏分子DDC和DDOC的分子

结构式. 每个光敏分子均含有两个能感光的肉桂酸酯基团, 将其掺杂于聚合物中能够增加有效光

交联程度, 同时保证了体系的热稳定性.

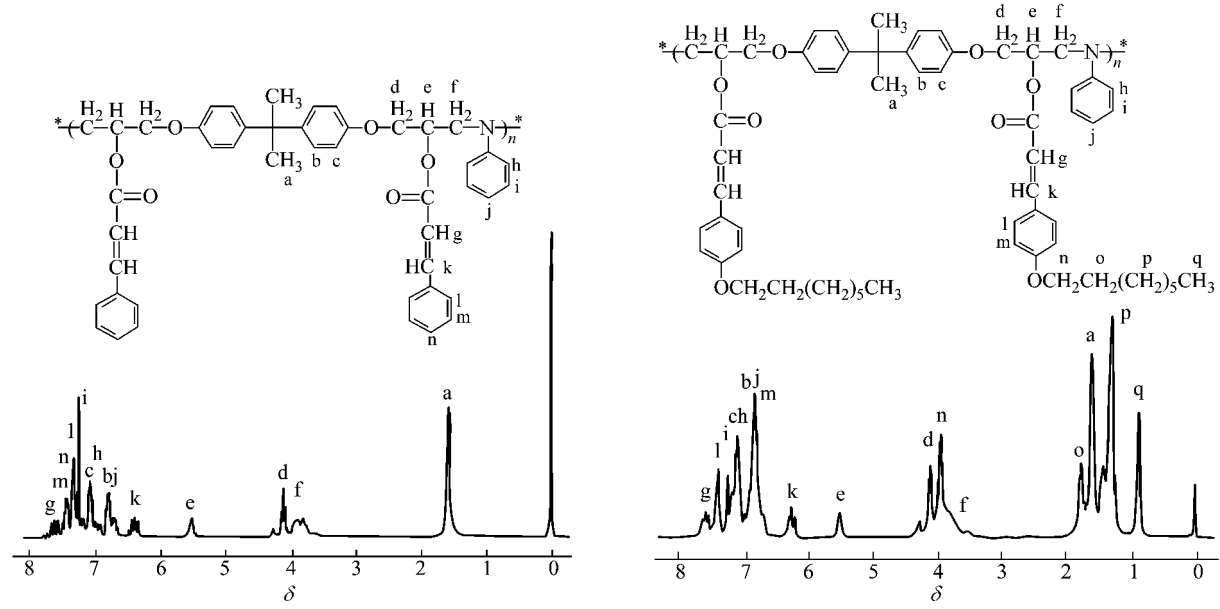


Fig. 1 The ¹H-NMR spectra of BP-AN-H (left), BP-AN-C8 (right) and their assignment

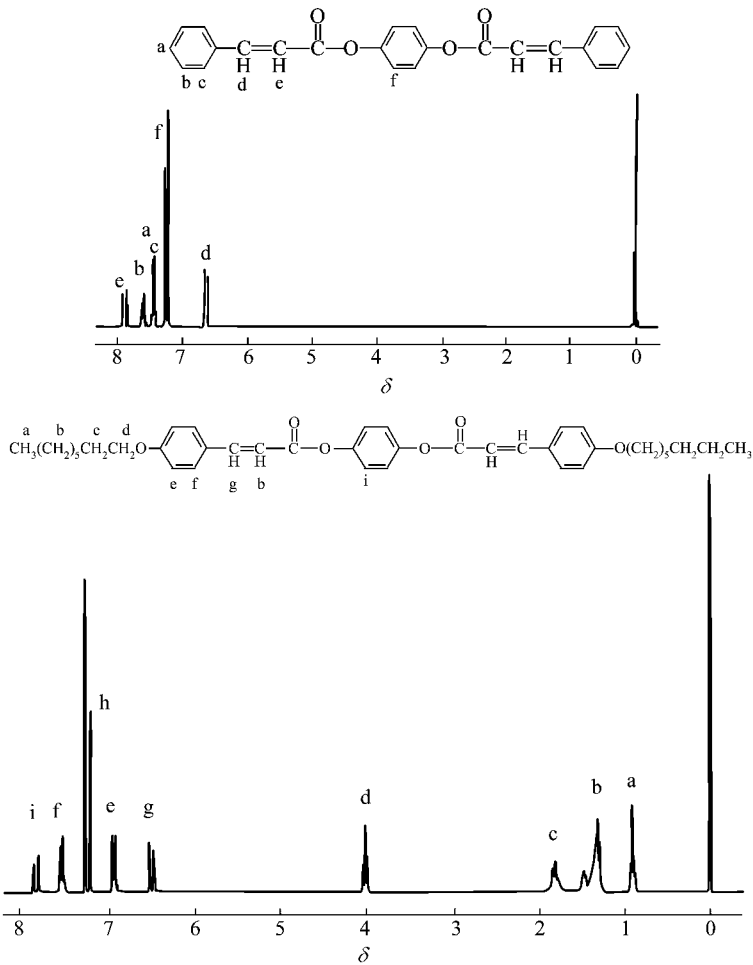


Fig. 2 The ¹H-NMR spectra of DDC (up), DDOC (down) and their assignment

2.2 掺杂光敏分子对体系液晶光定向性能的影响

2.2.1 偏光显微镜照片观察结果 通过正交偏光显微镜观察,可确定偏振光辐照后的掺杂体系具有使液晶分子定向排列的能力.当起偏器和检偏器为正交时,随液晶盒在旋转载物台上随旋转角度变化,可以观察到周期性的明暗变化,并且视场均匀.图 3 为掺杂体系(H 系列和 C 系列)制

成液晶盒后在正交偏光场下最暗和最亮时的显微照片.暗场中液晶的主光轴方向与偏光显微镜的起偏器平行,液晶盒在偏光显微镜下几乎没有光透过.亮场中液晶的主光轴方向与显微镜的起偏器夹角为 45° ,视场最亮.表明掺杂光敏分子后定向层材料能够使液晶盒内的液晶比较均匀沿面定向排列.

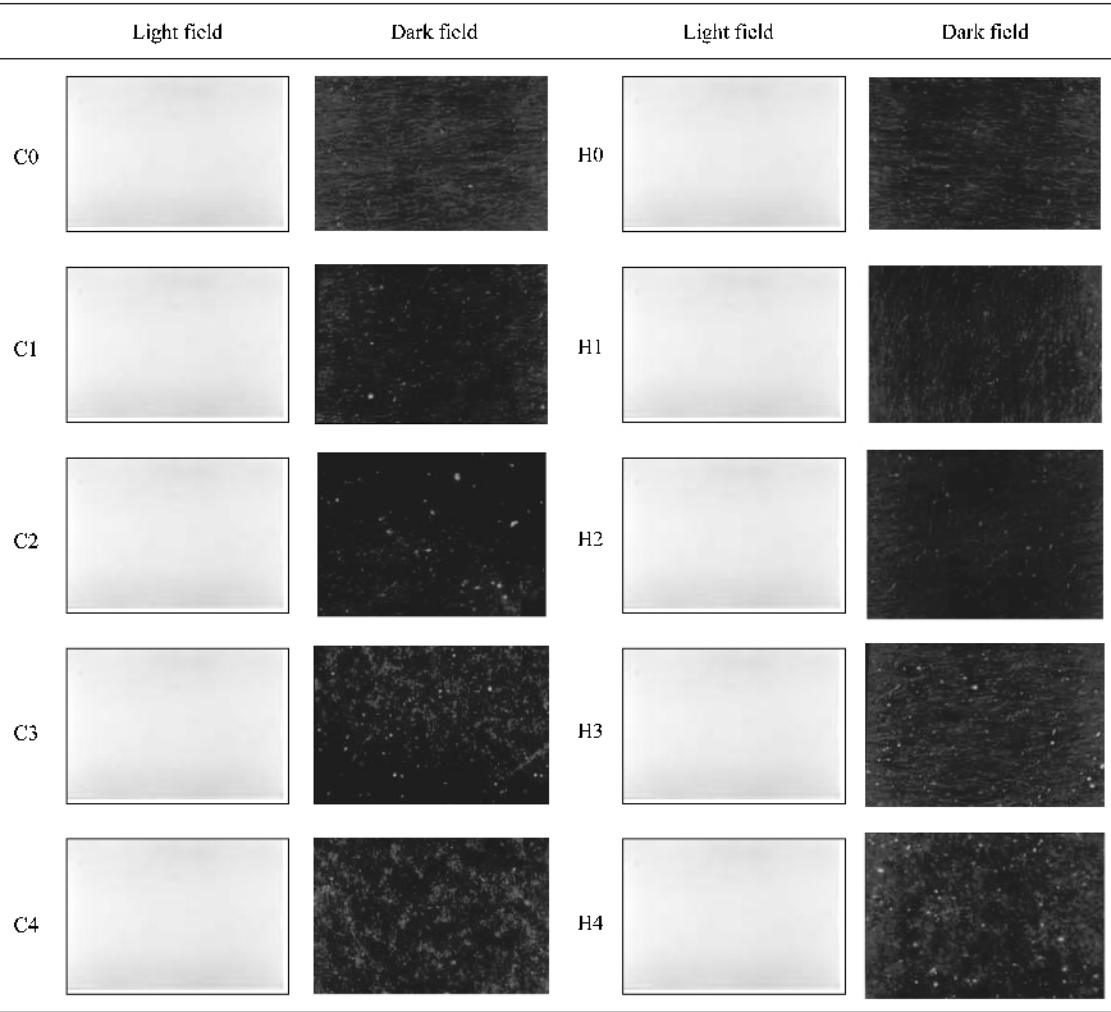


Fig. 3 Dark and bright polarized microscopy of liquid crystal cell (left BP-AN-C8 series ;right BP-AN-H series) ($\times 20$)

通过偏光显微镜观察可以看到(以 H 系列为例),在光强很强的亮场下,各个液晶盒的观察结果基本相同.然而随着感光分子掺杂比例的增大,液晶盒的暗场逐渐变暗,但均匀性不变,表明低浓度的掺杂有利于改善液晶的定向效果.掺杂比例进一步增大时,首先在局部出现亮点,然后整体暗度降低,开始出现明暗不一的花纹,均匀性降低.从偏光显微镜的照片观察结果来看,向环氧树脂

激光定向材料中掺杂适量的感光分子可以提高液晶定向的效果.

2.2.2 偏光显微镜测量结果 定义 $\beta = n_p/n_m$,即聚合物和掺杂的感光分子中感光基团含量之比,在本次试验中 $0 \leq \beta \leq 0.2$.为了定量表征上述液晶盒中液晶的定向效果,测定了液晶盒的透过光强随其旋转角度的变化曲线(如图 4,图 5 所示).液晶盒的透过光强随其旋转角度呈现 90° 的

周期相变化,符合沿面取向均匀的液晶盒对线偏振光透过的公式^[13],且对比度较高.这个结果进一步说明,经线性偏振紫外光(LPUV)辐照处理后的上述掺杂体系具有诱导液晶分子发生均匀定向沿面排列的能力.

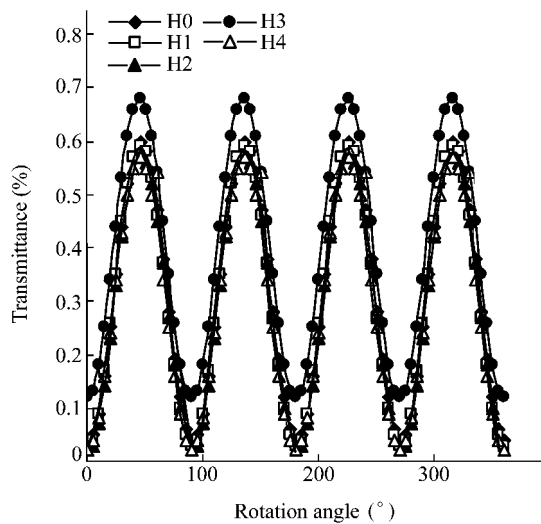


Fig. 4 Plot of the transmittance as a function of rotation angle for BP-AN-H series

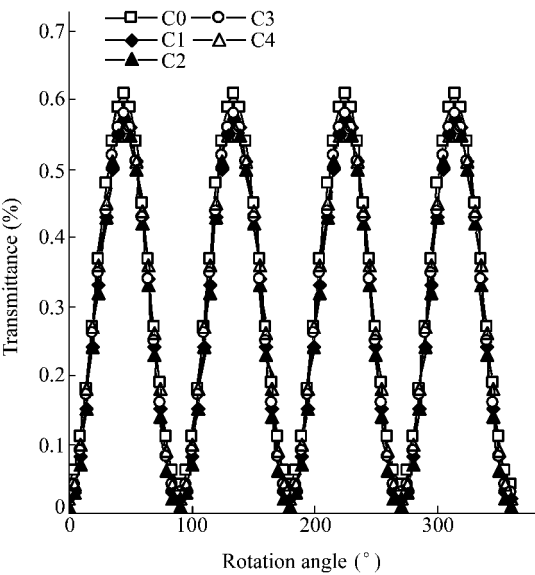


Fig. 5 Plot of the transmittance as a function of rotation angle for BP-AN-C8 series

对于 H 和 C 系列, $T_{\max}/T_{\min}$ 随掺杂感光分子浓度的变化有着类似的规律(见图 6). 当感光分子的比例不大于 0.10 时,随着掺杂浓度的增大, $T_{\max}/T_{\min}$ 升高,掺杂的感光分子使液晶的定向效果增强;当感光分子的比例大于 0.10 时,随着感光分子浓度的增大, $T_{\max}/T_{\min}$ 反而减小,表明此时

掺杂感光分子不但没有增强液晶的定向效果,反而降低了定向效果.但是, $T_{\max}/T_{\min}$ 的最小值(代表液晶定向效果最弱的样点),并不是出现在 $\beta = 0.20$,即感光分子浓度最大处,而是出现在 $\beta = 0.15$. 当 $\beta = 0.20$ 时, $T_{\max}/T_{\min}$ 又有所回升.

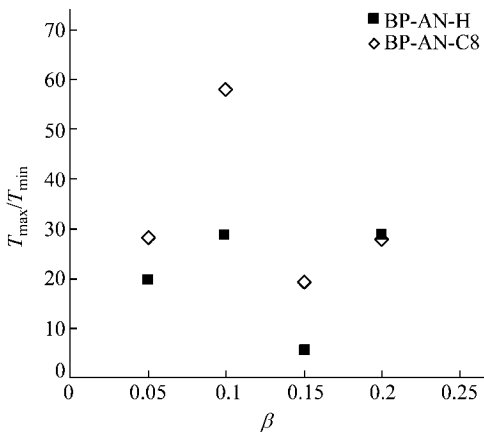


Fig. 6 Plot of the contrast as a function of β for both series

对比这两个系列发现,感光分子的掺杂对体系 $T_{\max}/T_{\min}$ 的提高均有帮助,但提高的程度则有较大的差异.从图 6 可见,在初始 $T_{\max}/T_{\min}$ 相等的情况下,掺杂相应感光分子的 C 系列 $T_{\max}/T_{\min}$ 随着 β 的增加有更快的增长.当 $\beta = 0.10$ 时, C 系列的 $T_{\max}/T_{\min}$ 是 $\beta = 0$ 时 $T_{\max}/T_{\min}$ 的 3.80 倍,而 H 系列的 $T_{\max}/T_{\min}$ 是 $\beta = 0$ 时 $T_{\max}/T_{\min}$ 的 1.90 倍.因此,掺杂对 BP-AN-C8 系列的定向效果有更大的提高.

肉桂酸酯类材料的光交联反应是一种双分子反应,反应过程中首先是处于基态的分子接收光子而成为激发态,而处于激发态的两分子之间只能通过热运动处于适当的空间相对位置才能发生 $[2+2]$ 环化加成反应,否则处于激发态的分子就会释放能量返回基态.影响肉桂酸酯基团环化反应的因素主要在于聚合物网络形成时肉桂酸酯感光基团的空间位置也随之相对固定,而两个肉桂酸酯基团若要发生环化加成反应,必须处于适宜的空间相对位置. Egerton^[8] 通过产物分析发现,最适宜的空间相对位置是两个肉桂酸酯基团取向互相平行,这样以头对头方式环化加成生成的异构体在产物中的含量占有绝对优势.当掺杂的感光小分子浓度较低时,可有效地增加肉桂酸酯基团在体系中的浓度,使得处于空间相对适宜位置的肉桂酸酯基团发生光交联反应的几率增加,从而

增加定向层的各向异性,有利于定向效果的提高。

但是掺杂浓度进一步升高却会降低定向效果。在偏光显微镜下可观察到掺杂小分子过高视场逐渐出现的亮点和花纹(图 3),随之液晶盒对比度下降(图 6),这都是定向效果减弱的表现。亮点的出现是由于掺杂的浓度超过了感光小分子与聚合物之间的相容性上限,二者明显分相,感光小分子的结晶相在偏光场下有一定程度双折射而表现为亮点。分相的膜表面不均匀,光照后光交联反应不均匀,使得液晶的定向排列受到干扰会引起液晶盒偏光场下出现花纹;同时也可能是两种光交联反应相互竞争的结果。尽管掺杂提高了体系中肉桂酸酯的含量,但是掺杂量过大也会导致未能有效光交联的肉桂酸酯基团含量的增加。这部分基团在紫外光的诱导下会发生光致顺反异构反应。Ichimura^[14]和 Lee^[9]等从实验中发现,光交联和光致顺反异构反应将分别引起肉桂酸酯基团的偶极距向平行和垂直于紫外光偏振方向发生变化,

从而诱导液晶分别向平行和垂直于紫外光偏振方向排列,因此,这两个反应是相互竞争的,若光致顺反异构的反应增加,则会使定向层表面取向有序度降低,定向层对液晶分子的均一定向作用减弱,引起对比度的下降。

综上所述,向环氧树脂基光定向材料中掺杂少量含有感光基团肉桂酸酯的光敏分子的确能够较大程度地提高对液晶的定向效果,并且对于不同的聚合物体系,改善的效果有所不同。本文提出的向光定向聚合物材料中掺杂适量含感光基团的光敏分子的方法,既保留了聚合物材料在材料性能方面的优点,如较好的成膜性、热稳定性,又能有效提高肉桂酸酯基团的光交联反应几率,突破了官能化程度对感光基团含量的限制,即使对于官能化程度接近 100% 的光定向聚合物仍可通过掺杂方法进一步提高感光基团含量从而改善定向效果。掺杂方法开拓了光定向材料设计的新思路,是一种有意义的尝试。

REFERENCES

- 1 Kawatsuki N, Ono H, Takatsuka H, Yamamoto T, Sengen O. *Macromolecules*, 1997, 30(21): 6680 ~ 6682
- 2 Cui L, Liu J N, Xie P, Zhang R B. *Liquid Crystals*, 1999, 26 (4): 605 ~ 608
- 3 Seo D S, Kim H K, Jpn J. *Appl Phys*, 2000, 39: 1993 ~ 1995
- 4 Yamaki S, Nakagawa M, Morino S, Ichimura K. *Macrol Chem Phys*, 2001, 202: 354 ~ 361
- 5 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
- 6 Choi J, Lim J, Song K G. *Polymer-Korea*, 2006, 30(5): 417 ~ 421
- 7 Zhu Jun(朱军), Jin Xi(金曦), Shi Keyu(石可瑜), Wu Liping(吴利平), Guo Xianzhi(郭先芝), He Shangjin(何尚锦), Du Zongjie(杜宗杰), Zhang Baolong(张保龙). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis(南开大学学报)*, 2006, 39(2): 31 ~ 84
- 8 Egerton P L, Pitts E, Renser A. *Macromolecules*, 1981, 14: 95 ~ 100
- 9 Lee W C, Hsu C S, Wu S T. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 40: 5942 ~ 5946
- 10 Yu Tao(于涛), Peng Zenghui(彭增辉), Ruan Shengping(阮圣平), Xuan Li(宣丽). *Chinese J Liq Cryst & Dis(液晶与显示)*, 2003, 18(6): 405 ~ 409
- 11 Yu Tao(于涛), Peng Zenghui(彭增辉), Ruan Shengping(阮圣平), Xuan Li(宣丽). *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2004, 53(1): 316 ~ 319
- 12 Yu Haifeng(于海峰), Bai He(白鹤), Lian Yanqing(连彦青), Wang Xiaogong(王晓工), Liu Deshan(刘德山). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2003, 24: 165 ~ 168
- 13 Yu Haifeng(于海峰), Zhang Minxi(张民锡), Lian Yanqing(连彦青), Wang Xiaogong(王晓工), Liu Deshan(刘德山). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (2): 22 ~ 26
- 14 Obi M, Morino S, Ichimura K. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38: L145 ~ L147

THE EFFECT OF DOPING PHOTO-SENSITIVE MOLECULES ON THE PROPERTIES OF EPOXY-RESIN BASED PHOTO-ALIGNMENT MATERIALS

ZHANG Yue, LIAN Yanqing, WANG Xiaogong

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

Abstract Epoxy-based photosensitive polymers with two different cinnamoyl side groups (cinnamoyl group and 4-octyloxy cinnamoyl group) were prepared by functionalization of the polymer precursor (BP-AN). Two kinds of photo-sensitive molecules including cinnamoyl groups were also prepared: hydroquinone dicinnamate obtained by reaction between hydroquinone and cinnamoyl chloride, while hydroquinone di(4-octyloxy) cinnamate synthesized through reaction between hydroquinone and 4-octyloxy cinnamoyl chloride. All chemicals were characterized by necessary spectroscopic methods including $^1\text{H-NMR}$ and FTIR, which indicated their accurate molecular structures had matched our target molecules.

The photo-sensitive molecules were doped into corresponding photo-sensitive polymers in different proportions respectively, and photo-alignment layers were prepared based on the spin-coated films of the polymers, which were irradiated under LPUV (linearly polarized ultra violet) and then used to assemble LC cells filled with nematic liquid crystal 5CB. The photo-alignment behavior of the doped polymers was characterized by the microscopic observation and comparing the numerical value of $T_{\max}/T_{\min}$ in sinusoid-curves of LC cells.

The results showed that, below a certain doping point (about 10%), increasing the concentration of the photo-sensitive molecules would result in a better photo-alignment performance. Since the photo-dimerization reaction of cinnamoyl groups happens only when two cinnamoyl groups stand in properly spatial positions to form a tetra-atomic ring. Doped molecules greatly added up the amount of cinnamoyl pairs with adequate steric relations, thus created greater chance for cinnamoyl groups to crosslink and improved the LC-alignment performance. By doping different amount of photo-sensitive molecules we found the ideal doping point would be around 10% ($n_p : n_m$). Doping content going up higher than that would lead to a worse alignment effect, with the presence of irregular patterns and luminous points under light microscope, and decreased contrast too. Luminous points were probably caused by the limited compatibility between the polymer and the doped molecules, and doped photo-sensitive molecules cumulated and became crystallized. As for irregular patterns, they are surely caused by the weak photo-alignment ability of the doped polymer. On one hand, tiny crystals would disturb the uniformity of the surface; on the other hand, it is possible that the existence of excess amount of cinnamoyl groups would both enhance photo-dimerization and photo-isomerization reactions, which are competitive reactions and lead to opposite alignment directions: photo-dimerization would align the LC molecules parallel to the polarization direction of LPUV, while photo-isomerization would align them perpendicular to the polarization direction of LPUV.

At the same time, we found that LC cells doped with 4-octyloxy cinnamoyl groups showed a higher increase in photo-alignment performance, which indicated that the effect of doping varied for different systems, and this method could be rather useful for certain polymers.

In a word, we've synthesized two novel photo-sensitive molecules and doped them into epoxy polymers to enhance the alignment ability of the material with success. In our case, the contrast could be doubled or even tripled by doping adequate amount of photo-sensitive molecules. The optimum doping amount found is around 10%, regardless of the assortments of epoxy polymers.

Keywords Photo-alignment layer, Epoxy-resin, Doping, LPP (linearly polarized polymerization)