

文章编号:1007-2780(2019)03-0245-09

新型相邻长支链取代的聚酰亚胺 液晶垂直取向剂的合成及其用于 液晶显示元件的性能表现

袁震¹, 马浩源¹, 张迪¹, 武玉民¹, 胡葆华^{2*}

(1. 青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266000;

2. 中节能万润股份有限公司, 山东 烟台 264000)

摘要:报道了一类新型相邻柔性长支链聚酰亚胺液晶垂直取向剂的合成,并考察其用于液晶显示元件的性能表现。首先,以2,3,4-三氟硝基苯、4-(4-庚基环己基)-苯酚、邻苯二甲酰亚胺钾盐等原料合成了含有相邻柔性长支链结构的新型功能性对苯二胺(L-14),通过核磁共振波谱(NMR)和高压液相色谱联用(HPLC-MS)对目标产物进行结构表征。用1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐(CBDA)、对苯二胺(PDA)和L-14制备了一类PDA与L-14不同比例的聚酰亚胺液晶垂直取向剂,并对以该聚酰亚胺膜作为液晶取向层制得的液晶显示元件开展了预倾角、液晶定向时间、陡度、对比度等性能测试。结果表明,基于该新型聚酰亚胺液晶垂直取向膜的液晶显示元件耐磨性能强、液晶定向时间短、取向性能优良、显示画面清晰。

关键词:相邻柔性长支链取代;聚酰亚胺;液晶显示元件;液晶

中图分类号:O753⁺.2 文献标识码:A doi:10.3788/YJYXS20193403.0245

Synthesis of a new polyimide liquid crystal vertical aligning agent substituted with adjacent long side chains and its performance in liquid crystal displays

YUAN Zhen¹, MA Hao-yuan¹, ZHANG Di¹, WU Yu-min¹, HU Bao-hua^{2*}(1. Tsingtao University of Science & Technology, Chemical Engineering and Technology,
Qingdao 266000, China;

2. China Energy Conservation Wanrun Co., Ltd., Yantai 264000, China)

Abstract: The synthesis of a new polyimide liquid crystal vertical alignment agent substituted with adjacent double long side chains was reported, and its performance for liquid crystal display elements was investigated. First, 2,3,4-trifluoronitrobenzene, 4-(4-heptylcyclohexyl)-phenol, phthalimide potassium salt and other raw materials were used to synthesize a functional diamine (L-14) substituted with adjacent double long side chains. The diamine L-14 was characterized by NMR and HPLC-MS.

收稿日期:2018-07-19;修订日期:2018-09-26.

* 通信联系人, E-mail: hubaohua@valiantltd.com

Then a kind of polyimide liquid crystal vertical alignment agents were prepared using 1,2,3,4-cyclobutanetetracarboxylic dianhydride (CBDA), p-phenylenediamine (PDA) and L-14 with variant ratio of L-14/PDA. The liquid crystal display elements prepared with thus obtained polyimide film as the aligning layer were subjected to performance tests such as pretilt angle, liquid crystal aligning time, steepness, and contrast. The results show that the liquid crystal display elements based on the newly synthesized polyimide liquid crystal vertical aligning film possess strong abrasion resistance, short liquid crystal aligning time, excellent orientation performance, and clear display image.

Key words: substituted with adjacent flexible long side chains; polyimide; liquid crystal display element; liquid crystal

1 引言

液晶显示器(LCD)具有方便携带、驱动电压低、功耗低、显示性能好等优点,已成为当下电子产品中的关键的元件。液晶取向剂和液晶取向技术是制造液晶显示元件的关键材料和技术之一^[1-5],取向的优劣直接影响 LCD 的对比度和陡度等显示特性。聚酰亚胺凭借其优良的耐热性、抗腐蚀性能、机械强度以及与液晶的亲合性成为液晶取向膜的首选材料。随着平板电脑、大屏电视、汽车仪表等电子设备的普及,对屏幕的显示质量要求也越来越高。显示画面清晰、耐摩擦性能好、宽可视角、液晶定向时间快的液晶显示器是追求目标,也逐渐进入了大众视野。为满足上述需求,不仅需要寻求新型的液晶材料,也要求性能优良的液晶取向膜。现阶段,我国需求的液晶取向膜仍依赖于进口。因此,研发制备高性能的液晶取向膜很有意义且迫在眉睫。

国内外学者对聚酰亚胺液晶垂直取向膜作了大量研究^[6-7]。David 等发现具有大分子侧链结构的 PI 用作液晶取向膜可以诱导液晶分子进行垂直取向^[8]。Lee 等考察了侧链烷基的长度对预倾角的影响^[9],结果表明,预倾角随着侧链烷基长度的增加而变大,最终预倾角可达 86°。郭春桔、刘志杰等国内学者合成一种含稠杂环侧链液晶结构的 PI 垂直取向剂,测定了其预倾角和热稳定性^[10-11]。但是关于相邻柔性长支链的液晶垂直取向剂及其液晶显示元件的性能研究报道还比较少。

本文合成了一种含有相邻柔性长支链的新型二胺,并与 1,2,3,4-环丁烷四酸二酐(CBDA)、对

苯二胺(PDA)按照不同比例共聚得到一类新型的聚酰亚胺液晶取向膜,制备了基于该取向膜的液晶显示元件。通过耐摩擦性能和按压恢复性能的测试,检测其耐摩擦性能的好坏和液晶定向时间的快慢;通过陡度(液晶参数测试仪)、对比度(V-T 测试系统)和预倾角(RETS-100 预倾角测试仪)的测试,考察了该液晶显示元件的显示性能。

2 实验

2.1 原料及仪器

实验中使用的材料主要有对苯二胺 PDA(阿拉丁试剂有限公司,分析纯)、1,2,3,4-环丁烷四酸二酐 CBDA(阿拉丁试剂有限公司,分析纯)、2,3,4-三氟硝基苯(武汉赢元贝生物科技有限公司,分析纯)、4-(4-庚基环己基)-苯酚(中节能万润股份有限公司,分析纯)、邻苯二甲酰亚胺钾盐(江苏联润化工有限公司,分析纯)。N-甲基吡咯烷酮(NMP)(电子级)、向列型液晶($n_0=1.477$, $\Delta n=0.074$, $n_e=1.551$,烟台显华化工有限公司)。使用 KW-4A 型台式匀胶机(中科院微电子研究所)旋转涂覆。使用 RETS-100 预倾角测试仪(大塚电子有限公司)测量液晶分子的预倾角,V-T 测试系统(型号 pww-V-T)测量液晶显示元件的对比度,液晶参数测试仪(In-stec,型号 ALCT-E01)测量液晶显示元件的陡度。使用平台转角摩擦机(深圳市晶向科技有限公司)摩擦 PI 膜,固定幅宽,通过调整压入量,测量 PI 膜的耐摩擦程度。

2.2 柔性长支链二胺的合成

L-14 的合成路线如图 1 所示。

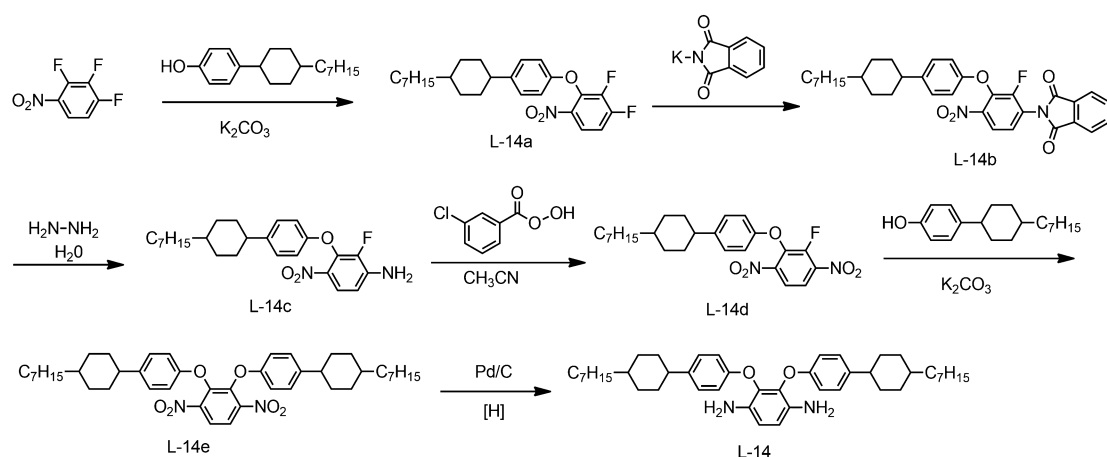


图1 L-14的合成路线

Fig.1 Synthesis route of L-14

2.2.1 醚化反应合成 L-14a

向 500 mL 的三口瓶中加入 2,3,4-三氟硝基苯(19.47 g, 0.11 mol)、4-(4-庚基环己基)-苯酚(27.4 g, 0.1 mol)、无水碳酸钾(20.7 g, 0.15 mol)和 150 g 甲苯, 搅拌, 升温至 105 °C 反应, TLC 跟踪, 直至原料 4-(4-庚基环己基)-苯酚无剩余, 将体系降至室温, 停止搅拌。反应液转移至分液漏斗中, 水洗至中性, 有机层 60 °C 脱除溶剂甲苯, 得黄色固体, 加入 119.58 g 甲苯和 79.72 g 无水乙醇搅拌 30 min 抽滤, 烘干滤饼得黄色晶体 37.17 g。HPLC: 99.79%, 产物测 HPLC-MS, $m/z=398$, 经 $^1\text{H-NMR}$ 确认为目标产物 L-14a。以 2,3,4-三氟硝基苯为标准计算, 此反应收率为 86.24%。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.85 (dq, $J=9.4, 2.5$ Hz, 1H), 7.23~7.10 (m, 3H), 6.90~6.80 (m, 2H), 2.43 (tt, $J=12.1, 3.1$ Hz, 1H), 1.94~1.75 (m, 4H), 1.47~1.14 (m, 15H), 1.10~0.95 (m, 2H), 0.95~0.82 (m, 3H)。

2.2.2 对位胺基取代合成 L-14b

向 250 mL 三口瓶中分别加入 L-14a(30 g, 0.069 6 mol)、邻苯二甲酰亚胺钾盐(19.31 g, 0.104 mol)、78.8 g DMF, 搅拌, 升温至 105 °C 反应至 L-14a 无剩余, 停止反应。降至室温, 将溶液转移至分液漏斗中, 加入甲苯与盐酸水溶液, 振荡均匀, 分掉底部水相, 上层有机相转移至单口瓶中, 脱溶剂得 39 g 黄色固体。HPLC: 90.78% 加入 35 g 甲苯, 35 g 乙酸乙酯, 热溶重结晶, 过滤, 滤饼用乙酸乙酯淋洗, 烘干得 33 g 黄色固体,

HPLC: 99.76%, 产物测 HPLC-MS, $m+1=559$, 经 $^1\text{H-NMR}$ 确认为目标产物 L-14b。以 L-14a 为标准计算, 此反应收率为 84.97%。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.03~7.95 (m, 2H), 7.95~7.90 (m, 1H), 7.88~7.80 (m, 2H), 7.40 (dd, $J=9.0, 6.3$ Hz, 1H), 7.19~7.11 (m, 2H), 6.91 (dd, $J=11.4, 3.0$ Hz, 2H), 2.42 (tt, $J=12.2, 3.1$ Hz, 1H), 1.96~1.77 (m, 4H), 1.47~1.14 (m, 16H), 1.11~0.94 (m, 2H), 0.94~0.79 (3H)。

2.2.3 盖布瑞尔胺解合成 L-14c

向 500 mL 三口瓶中加入 L-14b(27.9 g, 0.05 mol)、83.7 g THF, 通氮气保护, 开机械搅拌, 25 °C 滴加水合肼, 体系有少量黄色颗粒生成。随着滴加的进行, 体系产生大量黄色颗粒, 内温 25 °C。保温 2.5 h 至体系内原料 L-14b 无剩余, 停止反应。将氢氧化钠水溶液加入至反应体系中搅拌, 过滤, 滤出固体, THF 淋洗, 滤液转移至分液漏斗中, 加入乙酸乙酯, 水洗有机相, 脱溶剂得 20.24 g 黄色固体, HPLC: 99.30% 产品测 HPLC-MS, $m+1=429$, 经 $^1\text{H-NMR}$ 确认为目标产物 L-14c。以 L-14b 为标准计算, 此反应收率为 94.6%。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.86 (dd, $J=9.3, 2.0$ Hz, 1H), 7.18~7.06 (m, 2H), 6.91~6.77 (m, 2H), 6.68~6.55 (1H), 4.72~4.05 (m, 2H), 2.57~2.29 (m, 1H), 1.99~1.76 (4H), 1.51~1.14 (m, 15H), 1.09~0.95 (m, 2H), 0.89 (t, $J=6.8$ Hz, 3H)。

2.2.4 胺基氧化反应制备 L-14d

向 500 mL 三口瓶中分别加入间氯过氧苯甲酸(34.4 g, 0.2 mol)与 103.2 g 乙腈,通氮气保护,开机械搅拌,开冷凝水,体系为乳白色浊液。升温至 65 °C 反应,体系由乳白色浊液变为淡黄色溶液。将 L-14c(21.4 g, 0.05 mol)加入反应体系。保温反应至体系内原料 L-14c 无剩余,停止反应。拌降温至室温,将亚硫酸钠(10.08 g, 0.08 mol)水溶液缓慢滴加进反应体系中,搅拌,体系放热明显,把 11.2 g 氢氧化钠水溶液加入反应体系中,搅拌,体系为棕色溶液,取样测 PH 值为碱性, HPLC:66.567%。溶液转移至分液漏斗中,加入二氯甲烷,水洗,分出有机相,用二氯甲烷萃取上层水相,水洗有机相,脱溶剂得 26 g 褐色固体,加入乙腈体系变为褐色浑浊液,加热搅拌 30 min,过滤,滤饼用乙腈淋洗,滤液脱干得 18 g 橘黄色固体。HPLC:71.68%,层析,脱溶剂得亮黄色液体 16 g, HPLC:95.19%,产品测 HPLC-MS, $m + 1 = 459$,经¹H-NMR 确认为目标产物 L-14d。以 L-14c 为标准计算,此反应收率为 69.87%。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.00 (dd, $J = 9.1$, 6.6 Hz, 1H), 7.84 (dd, $J = 9.3$, 2.2 Hz, 1H), 7.22~7.11 (m, 2H), 6.87 (dd, $J = 11.5$, 2.9 Hz, 2H), 2.45 (tt, $J = 12.1$, 3.0 Hz, 1H), 1.99~1.75 (m, 4H), 1.46~1.16 (m, 15H), 1.12~0.95 (m, 2H), 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H)。

2.2.5 相邻柔性长支链 L-14e 的合成

向 500 mL 三口瓶中加入 L-14d (16g, 0.0349mol)、4-(4-庚基环己基)-苯酚 (10g, 0.0368mol)、碳酸钾(5.76 g, 0.04 mol)、160 g 甲苯,通氮气保护,开机械搅拌,开冷凝水,体系为黄褐色浊液。升温至 105 °C 反应,TLC 跟踪,直至原料 L-14d 无剩余停止反应, HPLC:80.31%。体系搅拌降温至室温,将滤液转移进分液漏斗中,酸化,分掉下层水相,水洗有机相,分出水相,有机相过硅胶柱,脱溶剂得 22 g 黄色固体, HPLC:99.52%,产品测 HPLC-MS, $m + 1 = 713$,经¹H-NMR 确认为目标产物 L-14e。按 L-14d 量计,此反应收率 88.61%。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.84 (s, 1H), 7.10~6.90 (2H), 6.65~6.38 (m, 2H), 2.48~2.31 (m, 1H), 1.84 (d, $J = 10.7$ Hz, 4H), 1.45~1.13 (m,

15H), 1.10~0.94 (m, 2H), 0.89 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H)。

2.2.6 加氢还原制备 L-14

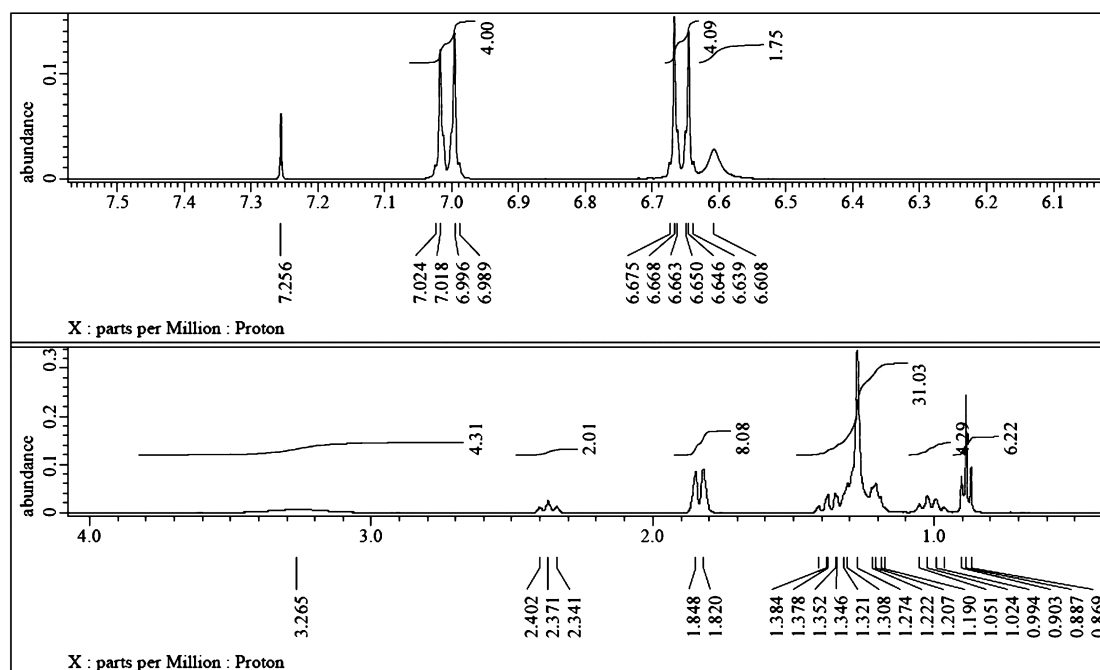
分别将 3.4 g Pd/C、L-14e(20 g, 0.0281 mol)的 THF 溶液加入 1 L 高压釜中。在 45~55 °C, 5~8 个大气压条件下,催化加氢 15 h。取料,滤除催化剂得微红色液体,滤液脱溶剂,得 18.47 g 淡粉色固体 HPLC:97.81%。加入 36 g 正己烷, 18 g 甲苯,重结晶,滤饼用冷的正己烷淋洗,得 17.2 g 淡粉色固体, HPLC:99.92%,产品测 HPLC-MS, $m = 652$,经¹H-NMR 确认为目标产物 L-14。按 L-14e 量计,此反应收率 93.89%。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.12~6.93 (m, 4H), 6.75~6.53 (m, 6H), 4.21~2.60 (m, 4H), 2.37 (t, $J = 12.2$ Hz, 2H), 1.83 (d, $J = 11.2$ Hz, 8H), 1.50~1.12 (m, 30H), 1.01 (dd, $J = 23.0$, 10.9 Hz, 4H), 0.94~0.81 (m, 6H)。产品的核磁图谱如图 2 所示。

2.3 液晶取向剂前驱体聚酰胺酸 PAA 的合成

在氮气氛围下,于 250 mL 的三口圆底烧瓶中投入 L-14(13.04 g, 20 mmol)、对苯二胺(8.64 g, 80 mmol)和 103.7 g 的 NMP,搅拌全溶,然后将 19.6 g(100 mmol)1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐和 103.7 g NMP 加入体系。反应放热,室温搅拌 4 小时,从而得到 L-14 与对苯二胺的摩尔比例为 20 : 80 的淡黄色液晶取向剂前驱体聚酰胺酸 PAA 聚合物。(液晶取向剂)并用该液晶取向剂制成液晶显示元件 1。

2.4 液晶取向剂聚酰亚胺的合成及液晶显示元件的制作

将按 2.3 所述制备的 L-14 与对苯二胺的摩尔比例为 20 : 80 的液晶取向剂前驱体聚合物,以及保持其他条件不变的情况下,将 L-14 与对苯二胺的比例分别改为 40 : 60, 60 : 40, 80 : 20 所制得液晶取向剂聚酰亚胺的前驱物用旋涂的方式涂覆在两片具有 ITO 电极的玻璃基板上,以形成预涂层。经过预固化(热板, 80 °C, 10 min),主固化(循环烘箱, 220 °C, 50 min),使用摩擦机摩擦取向,将一种热固化胶涂布在第一玻璃基板与第二玻璃基板其中一片的周边,将 3.5 μ m 的间隔子洒在另一片基板上。然后把这两片玻璃基板以与取向方向为反平行的方式进行贴合,然后放置在固化炉中热固化。注入液晶,利用紫外光硬化胶封住液晶注入口,并以紫外光使紫外光硬化胶硬化,

图2 L-14的 ^1H -NMR核磁共振谱图Fig.2 ^1H -NMR of L-14

再分别于两片玻璃基板的外侧贴上偏光板,即可获得VA型液晶显示元件#1, #2, #3和#4。

3 结果与讨论

3.1 相邻柔性长支链二胺的合成

相邻柔性长支链对苯二胺的合成主要涉及醚化反应、胺基取代反应、胺解反应、胺基氧化反应、硝基加氢还原反应(图1)。

在醚化反应中,我们采用碳酸钾作为催化剂,4-(4-庚基环己基)-苯酚在碳酸钾的作用下生成酚钾盐,酚钾盐的氧负离子进攻硝基邻位,C-F键断裂,从而脱去氟化钾,形成醚键。稍微过量的反应原料2,3,4-三氟硝基苯通过重结晶除去。

在胺基取代反应中,使用氨水等小体积的氨,完全不反应,因此选用大体积的活性高的邻苯二甲酰亚胺钾盐进行胺基取代反应。

在胺解反应中,使用普通强碱进行反应会生成单胺解酰胺酸产物,且二次胺解反应不容易进行。因此我们使用水合肼进行胺解反应。生成的

邻苯二甲酰肼杂质 O=C1C(=O)c2ccccc2C1=NN,不溶于THF,可以一

次性过滤除去。

在胺基氧化为硝基的反应中,使用间氯过氧苯甲酸进行氧化,反应时需要注意将氧化剂缓慢加入反应体系中,防止反应剧烈放热产生其他副产物。后处理过程中需要多加水,进行分层,因为反应加入大量的盐,导致水相密度比有机相大,因此需要多加水,降低水相密度,从而正常分层。

3.2 关于PI的合成

反应生成PI前驱体聚合物淡黄色的聚酰胺酸PAA,加入NMP配成固含量3%的PAA溶液。调整反应过程中对苯二胺与L-14的比例,制得不同组成的聚酰胺酸溶液。将上述的聚酰胺酸溶液旋涂在玻璃板上,经过预固化、主固化脱水成膜。合成路线如图3所示。

3.3 液晶显示元件的耐摩擦性能

液晶显示元件必须具备良好的耐摩擦性能,否则在摩擦取向的过程中会产生条纹和多余异物,影响显示效果。且优良的耐摩擦性能,可以加宽产品的制程窗口,增加产品良率。因此我们通过摩擦机摩擦液晶显示元件来测量该产品的耐摩擦性能。我们使用平台转角摩擦机,在辊转速1000 r/min、平台移动速度20 cm/s、毛压入量0.4 mm的条件下对上述获得的涂膜实施5次摩擦处理。利用光学显微镜来观察所得基板上的由

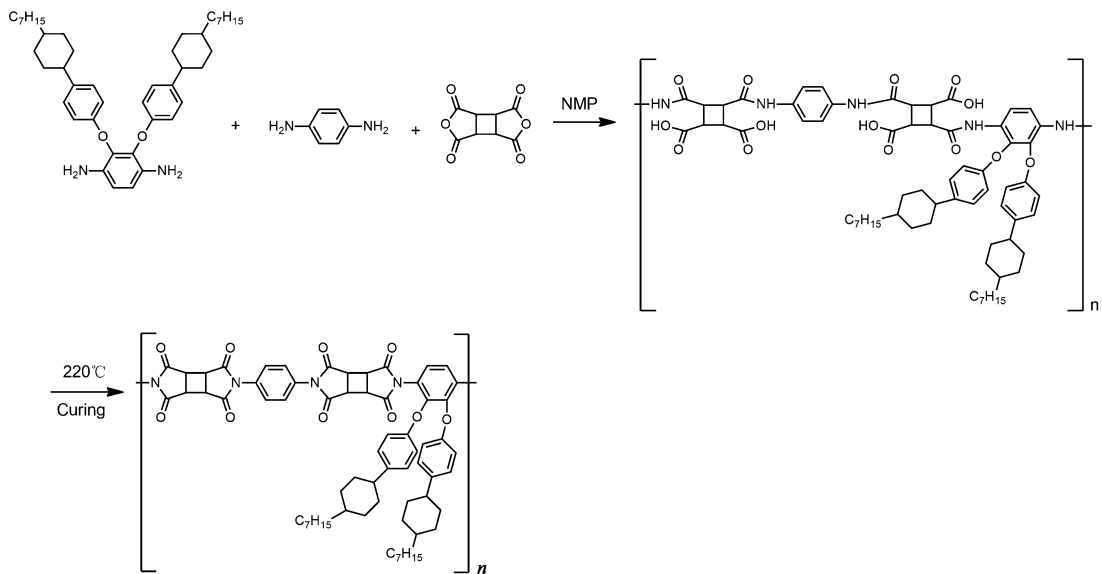


图 3 目标聚合物聚酰亚胺的制备路径

Fig.3 Preparation route for targeted polymer PI

摩擦刮削所产生的异物(残缺处),对 $500\text{ }\mu\text{m}\times 500\text{ }\mu\text{m}$ 的区域内的异物数量进行测量,异物的数量越少说明耐摩擦性能越好。改变毛压入量,保持其他条件不变,继续观察异物的数量。同时,我们利用 RETS-100 预倾角测试仪器来检测不同毛压入量下摩擦取向的液晶显示元件的预倾角。结果见表 1。

表 1 不同液晶显示元件的耐摩擦性能和预倾角
Tab.1 Friction resistance and pretilt angle of different liquid crystal display elements

液晶 显示 元件	毛压入量 0.4 mm		毛压入量 0.8 mm	
	异物数/ 个	预倾角/ (°)	异物数/ 个	预倾角/ (°)
# 1	2	89.70	4	89.49
# 2	1	89.68	6	89.42
# 3	3	89.67	7	89.46
# 4	1	89.69	4	89.46

由预倾角测试结果可知,预倾角基本保持在 $89.4^{\circ}\sim 89.7^{\circ}$ 左右,含有相邻长支链的液晶显示元件之所以会有垂直取向,可能是因为两个相邻长支链的有序排列,两个长支链像两个护栏,而液晶分子排列在两个支链护栏附近,由于摩擦取向的影响,水平排列的长支链会在膜表面有序排列,液

晶分子与护栏类似的长支链产生相互作用,从而诱导液晶分子产生垂直取向。一般的,增大毛压入量可能会使预倾角变小,而使用该液晶取向剂制成的液晶显示元件,预倾角基本保持不变,取向性能稳定,而且增大摩擦强度,异物数仍较少,无摩擦取向导致的条纹,耐摩擦性能优异。这可能是因为柔性长支链的存在,在很大程度上减缓了表面大分子长链因摩擦取向而重新组合形成的微观不对称三角形的问题^[12],大大增加了液晶元件的耐磨擦性能。

3.4 液晶显示元件的液晶定向时间

当下的电子产品要求显示器必须具备较短的液晶定向时间,否则容易在切换的过程中造成画面失真、重影等现象,尤其是较大的显示屏,这方面的弊端更为突出。因此我们通过测量液晶显示元件的按压恢复性能来表征液晶定向时间的长短。将重量为 1 kg,直径为 10 mm 的砝码轻轻地放置在液晶显示元件上方,保持 1~2 s;移开砝码并开始计时,记录液晶显示元件恢复至原状所需要的时间。恢复所需时间越短,按压恢复性能越好,液晶定向时间越短。结果见表 2。

实验结果表明,将砝码拿开后,液晶显示元件在 5~8 s 内很快恢复原状,不存在受到按压之后不恢复的情况,表明该液晶显示元件的按压恢复性能优秀。可见,柔性长支链的存在,减缓了外力

对链本身的压迫力,起到了很好的缓冲作用,极大地减少了外力作用导致的形变。因此,该液晶显示元件的液晶定向时间短,性能优异。

表 2 不同液晶显示元件的按压恢复时间
Tab.2 Press recovery time of different liquid crystal display elements

液晶显示元件	按压恢复时间/s
# 1	5.28, 5.91, 6.22, 5.15
# 2	5.37, 7.81, 7.47, 5.16
# 3	5.22, 5.22, 6.85, 5.51
# 4	5.46, 5.37, 5.89, 7.21

3.5 液晶显示元件的光学性能

在断电的情况下要求 LCD 尽量不漏光,即断路电压较大,在正常驱动的过程中,对功耗要求比较高,这就要求 LCD 的阈值电压与断路电压相差较小。陡度是断路电压与阈值电压的百分比率,用来表示光学特性曲线的陡峭程度:

$$\text{陡度} = \frac{\text{断路电压}}{\text{阈值电压}} \times 100\%.$$

陡度越逼近 1,说明阈值电压与断路电压越接近,这样由液晶开关单元构成的显示器件允许的驱动路数就越多,功耗较低,画面的显示也更清晰。而对比度是指 LCD 屏幕上某一点最亮时的亮度与最暗时的亮度比值,通常比值越大,图像越清晰,显示效果越好。液晶显示元件要求有较高的对比度与良好的陡度,因此,我们采用 V-T 测试系统(型号 pww-V-T)测量液晶显示元件的对比度,采用液晶参数测试仪(Instec,型号 ALCT-E01)测量液晶显示元件的陡度。结果总结于表 3,以及如图 4 和图 5 所示。

表 3 不同液晶显示元件的光学性能
Tab.3 Liquid crystal orientation time of different liquid crystal display elements

液晶显示元件	陡度	对比度
# 1	1.706	9 877.167
# 2	1.738	11 243.058
# 3	1.732	13 020.809
# 4	1.730	16 120.242

注:上表中的数据,使用全 ITO 的测试盒测试,跟实际带有图案面板对比度会有差异,但足以说明对比度的优劣。

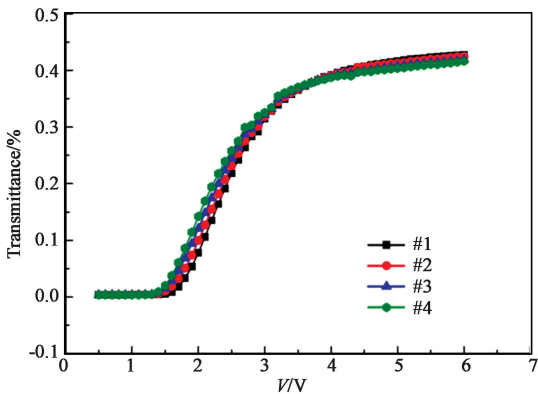


图 4 不同液晶显示元件的陡度曲线
Fig. 4 Steep curves of different liquid crystal display elements

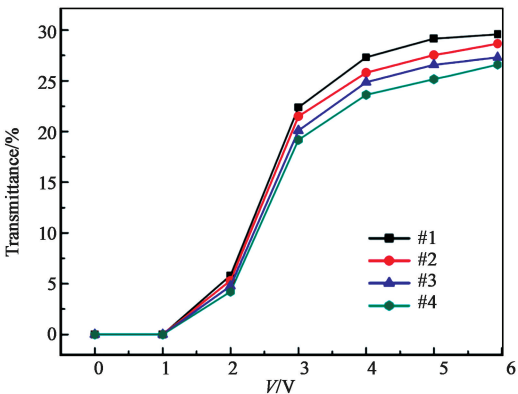


图 5 不同液晶显示元件的对比度曲线
Fig.5 Contrast curves of different liquid crystal display elements

结果表明,调整二胺的比例,陡度都相当好且变化不大,可以满足大部分驱动路数的要求。两种不同的液晶显示元件对比度很高,这是因为垂直取向型的液晶显示元件的对比度普遍比较高,大大超出普通取向的显示元件,光学性能优异。液晶显示元件#1 在低电压时透过率高, #4 在低电压时透过率低,而高电压时基本相差不大,从而导致对比度有较大的差值。随着长支链取代二胺的比例增多,对比度明显变大,可能是因为表面柔性支链增多,易于定向排列^[3],取向膜表面支链变得整齐密集,增加了分子链间电荷转移络合物的形成,导致透光率降低;而且由于支链氧苯环体系的引入,会增多苯环氧苯环间的共轭,从而增加了分子内电荷转移络合物的形成,导致透光率的降低。因此在低电压时,支链最少的液晶显示元件#1 透过率最高,透过率为 0.003,而支链引入最多的#4 透过率

最低,透过率为 0.001 6。可以看出在低电压时,随着支链和二胺比例的增多,透过率几乎下降一半。但是随着电压的增加,分子内与分子链间的共轭影响与高电压比较起来,影响几乎可以忽略不计,因此高电压时透过率基本相差不大,基本都在 27.5 左右,这直接导致对比度发生较大的变化。

4 结 论

合成了一种新型的含相邻柔性长支链的二

胺,使其与对苯二胺、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐共聚制得一种聚酰亚胺液晶垂直取向剂。以该液晶取向剂制得的液晶显示元件的预倾角在 89.6° 左右,表面基本无摩擦异物,增大摩擦时的压入量,膜表面也无可见条纹,耐摩擦性能优异。通过按压恢复性能的测试,表明所制得液晶显示元件液晶定向快,有利于提高显示性能。且具有较好的陡度,可以满足大部分驱动路数的要求,对比度很高,表现出优异的光学性能,可望用于高显示性能的液晶显示元件。

参 考 文 献:

- [1] 日本学术振兴会第 142 委员会.液晶器件手册[M].黄锡珉,黄辉光,李之熔,译.北京:航空工业出版社,1992.
Japan Society for the Promotion of Science, Committee 142. *Handbook of Liquid Crystal Devices* [M]. Huang X M, Huang H G, Li Z R, trans. Beijing: Aviation Industry Press, 1992. (in Chinese)
- [2] 杨正华,李悦生,丁孟贤,等.TN-LCD用聚酰亚胺取向排列剂[J].液晶与显示,1995,3(2):77-81.
YANG Z H, LI Y S, DING M X, *et al.* Polyimide as alignment agent of the twist nematic liquid crystals display device [J]. *Chinese Letters of Liquid Crystals and Displays*, 1995, 3(2): 77-81. (in Chinese)
- [3] 孙睿鹏,黄锡珉.液晶的表面排列机理[J].液晶与显示,1995,3(2):82-109.
SUN R P, HUANG X M. Surface alignment mechanism of liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 1995, 3(2): 82-109. (in Chinese)
- [4] 徐寿颐.液晶显示器用取向材料和封接材料[J].化工新型材料,1992(5):10-14.
XU S Y. Orienting material and sealing material for liquid crystal display [J]. *New Chemical Materials*, 1992(5): 10-14. (in Chinese)
- [5] 徐寿颐,张伟,石琳.聚酰亚胺取向材料表面排列性能的研究[J].功能材料,1995,26(1):87-90.
XU S Y, ZHANG W, SHI L. Study on the surface orientation properties of the polyimide aligning agents [J]. *Journal of Functional Materials*, 1995, 26(1): 87-90. (in Chinese)
- [6] LEE J B, LEE H K, PARK J C, *et al.* The structural effects on the pretilt angle of alignment materials with alkyl-cyclohexylbenzene as a side chain in polyimides [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2005, 439(1): 161-172.
- [7] CAI C, LIEN A, ANDRY P S, *et al.* Dry vertical alignment method for multi-domain homeotropic thin-film-transistor liquid crystal displays [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40(12): 6913-6917.
- [8] DAVID H, WANG Z H, SHEN M M, *et al.* Synthesis and properties of polyimides containing multiple alkyl side chains [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(4): 889-900.
- [9] LEE S W, KIM S I, PARK Y H, *et al.* Liquid-crystal alignment on the rubbed film surface of semi-flexible copolyimides containing *n*-alkyl side group [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A.: Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2000, 349(1): 279-282.
- [10] 郭春桔,夏森林,孙振,等.侧链含稠环的新型聚酰亚胺液晶垂直取向剂的制备及表征[J].液晶与显示,2012,27(1):8-13.
GUO C J, XIA S L, SUN Z, *et al.* Preparation and characterization of novel polyimide with thick ring in side chain for vertical alignment liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(1): 8-13. (in Chinese)
- [11] 刘志杰,于奋飞,汪映寒.聚酰亚胺液晶垂直取向膜的制备与性质[J].液晶与显示,2007,22(5):524-528.
LIU Z J, YU F F, WANG Y H. Preparation and properties of a novel polyimide liquid crystal vertical alignment layer [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2007, 22(5): 524-528. (in Chinese)

- [12] SEO D S, ARAYA K, YOSHIDA N, *et al.* Effect of the polymer tilt angle for generation of pretilt angle in nematic liquid crystal on rubbed polyimide surfaces [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1995, 34(4B): L503-L506.

作者简介:



袁 震(1993—),男,山东青岛人,硕士研究生,2016年于曲阜师范大学获得学士学位,主要从事聚酰亚胺取向膜方面的研究。E-mail: cx00259860@163.com



胡葆华(1971—),男,山东烟台人,高级工程师,1994年于大连理工大学获得学士学位,主要从事聚酰亚胺、分子筛、液晶等方面的研究。E-mail: hubaohua@valiantltd.com