

文章编号:1007-2780(2009)01-0022-04

聚酰亚胺添加剂对液晶预倾角的影响

丁紫君,汪映寒*

(四川大学 高分子科学与工程学院;高分子材料工程国家重点实验室,四川 成都 610065)

摘 要: 液晶取向剂是制造液晶显示器的关键材料之一。目前对聚酰亚胺结构对液晶预倾角的影响研究较多,而添加剂对预倾角影响的研究还较少。文章用均苯四甲酸二酐(PMDA),4[(4-氨基苯基)-二(4-甲氧基苯基)甲基]苯胺,1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐(CBDA),4-己烷氧基联苯酚-3',5'-二胺基苯甲酸酯和不同含量的添加剂制备了聚酰亚胺液晶取向剂。通过偏光显微镜观察,液晶分子在 4 种 PI 膜上都获得了均匀取向。研究发现,含添加剂的 PI 膜具有良好的耐溶剂性能,液晶分子的预倾角随添加剂含量的增加先增大后减小。

关 键 词: 液晶取向剂;聚酰亚胺;添加剂;预倾角

中图分类号: TN141.9;TQ323.7 **文献标识码:** A

1 引 言

聚酰亚胺(PI)是一类主链上含有酰亚胺基团的聚合物,具有优良的耐热性能、耐化学腐蚀性能、机械性能和介电性能,在液晶显示器件中被用作液晶取向膜。PI 取向膜的功能是使液晶分子产生有序均匀的取向,其性能的优劣对液晶显示器(LCD)的对比度、阈值电压、响应时间和视角等特性有直接的影响^[1-3]。

为了防止液晶分子在外加电压的作用下立起时,由于分子左右任一方向转动的能量等效而发生向错,要求液晶分子相对于取向膜表面具有一定的预倾角(θ_p)。该角度直接关系到 LCD 的显示容量与显示品质^[4,5]。对于液晶分子排列扭曲成 90°的 TN-LCD 而言, θ_p 应在 1~3°左右;而对于液晶分子排列扭曲成 180~270°的超扭曲向列型 STN-LCD 而言, θ_p 应在 5~30°^[6]。

随着对液晶显示性能要求的不断提高,高预倾角取向膜的研究引起了人们的广泛关注。此前的研究大多关注于 PI 结构对液晶预倾角的影响^[7,8],而关于添加剂对液晶预倾角影响的研究还比较少。液晶预倾角与 PI 制备条件密切相关^[9,10],添加剂对 PI 性能也有显著影响^[10],因此,有必要对 PI 中的添加剂做更深入的研究。

本研究采用四元共聚法制备了 PI 取向膜,初步探讨了添加剂对液晶分子预倾角和 PI 膜的耐溶剂性能的影响。

2 实 验

2.1 原料和仪器

实验中使用了以下几种化学材料:

均苯四甲酸二酐(PMDA,宁波贝特化工新材料有限公司);4[(4-氨基苯基)-二(4-甲氧基苯基)甲基]苯胺(实验室自制);1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐(CBDA,实验室自制);含长链侧基的 4-己烷氧基联苯酚-3',5'-二胺基苯甲酸酯(实验室自制);N-甲基吡咯烷酮(NMP,天津博迪公司);液晶 ZLI-2293(默克公司);可与聚酰胺酸发生交联反应的添加剂 ADD-34(三宝化学)。

PI 取向膜采用旋涂工艺制备,旋涂设备为 KW-4A 型台式匀胶机(中科院微电子研究所)。采用 PAT-2 型预倾角测试仪(长春联诚仪器有限公司)测试 PI 取向膜的预倾角,用 XP6 型偏光显微镜(上海米厘特公司)观察液晶分子的取向情况。

2.2 聚酰胺酸的合成

酸酐易水解,会与溶剂形成络合物,阻碍反应的进行,因此在合成聚酰胺酸时,一般先使二胺溶

收稿日期:2008-07-24;修订日期:2008-08-18

基金项目:国家自然科学基金(No. 50773045);留学回国人员启动基金(No. 20071108-18-12)

* 通讯联系人,E-mail:wangyinghan@vip.sina.com

解于 NMP 中,然后再加入二酐开始反应。本文先将 4[(4-氨基苯基)-二(4-甲氧基苯基)甲基]苯胺和 4-己烷氧基联苯酚-3',5'-二胺基苯甲酸酯加入到一定量的 NMP 中,室温下搅拌使其溶解,然后向其中加入 PMDA,待 PMDA 溶解后,再加入 CBDA 反应 4 h 后,加入 ADD-34,得到 PAA 溶液。ADD-34 的加入量分别为 0%,1%,2%,3%,得到的 PI 分别记为 PI-0,PI-1,PI-2,PI-3。

2.3 液晶盒的制作

将聚酰胺酸溶液用匀胶机均匀涂覆在洁净的玻璃片上,置于 90 ℃ 的电热板上预烘 20 min,然后在 250 ℃ 固化 30 min。生成的 PI 膜用摩擦机进行定向摩擦后,依反平行摩擦方向制备空盒并灌注液晶 ZLI-2293。

2.4 液晶取向性表征

将做好的液晶盒置于正交偏光显微镜下,旋转样品台使液晶盒摩擦方向与偏振片的偏光方向

平行,观察有无漏光现象;旋转样品台,观察透射光强度是否发生明显变化。

2.5 液晶预倾角的测定

采用晶体旋转法测定预倾角。对于每种条件,做 3 个液晶盒,测试其预倾角,然后求平均值,作为液晶盒的预倾角。

3 结果与讨论

3.1 液晶分子的取向

当液晶盒的摩擦方向与 2 片正交偏振片中任意一片的偏光方向平行时,透射光强度最小,呈现均匀的暗态(如图 1 上侧的照片);当液晶盒摩擦方向与偏光方向呈 45° 时,透射光强度最大,呈现亮态(如图 1 下侧的照片)。同时也可观察到,随着样品台的转动,透射光强度呈现出周期性的变化,变化周期为 90°,明暗对比明显。从图 1 中可以看出,4 种 PI 取向膜均能使液晶分子产生均匀的取向。

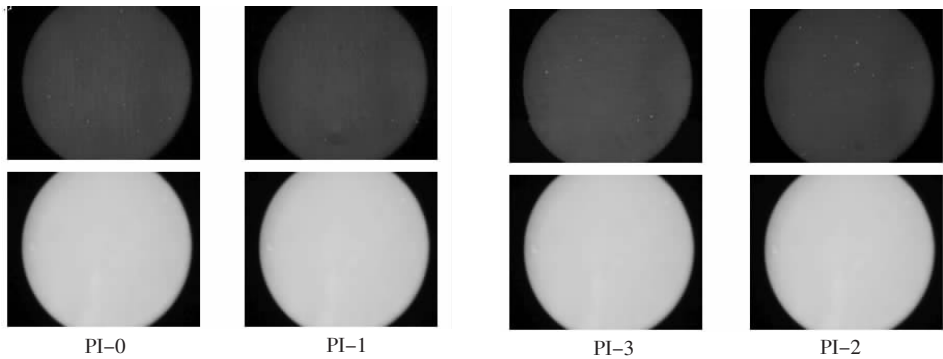


图 1 4 种 PI 取向膜制成的液晶盒在偏光显微镜下的照片
Fig. 1 Micrographs of LC cell fabricated by four PIs under POM

3.2 含添加剂 ADD-34 的 PI 膜的耐溶剂性能

图 2 为 PI-0 和 PI-2 浸在异丙醇中 72 h 后的照片,从图中可以看出,未加 ADD-34 的 PI-0 膜边缘明显脱落,而加入了 ADD-34 的 PI-2 膜的形态则保持完好,可见 ADD-34 的加入提高了 PI 膜

与玻璃的粘附性能和耐溶剂性能。

3.3 ADD-34 含量对预倾角的影响

图 3 为 ADD-34 的含量与液晶分子预倾角的关系。

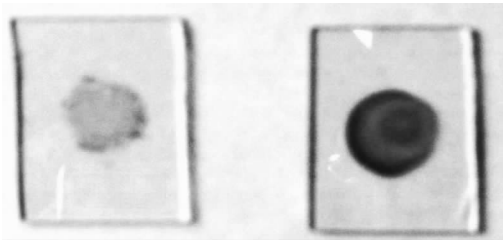


图 2 在异丙醇中浸泡 72 h 后两种 PI 膜的照片
Fig. 2 Photographs of PI films after being dipped in isopropanol for 72 h

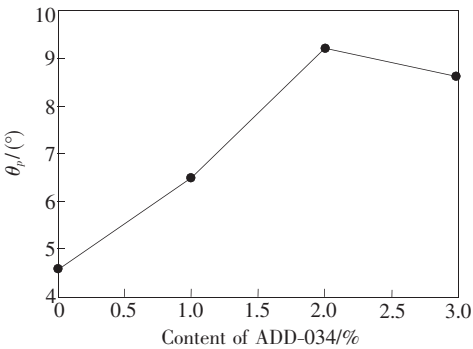


图 3 ADD-34 含量对预倾角的影响
Fig. 3 Effect of ADD-34 content on pretilt angle

关系曲线。从图中可以看出,随着 ADD-34 的增加,液晶分子的预倾角先增大后减小。其原因可能是随着 ADD-34 的加入发生了交联反应,增加了侧基的稳定性,不易倒伏,使预倾角变大;但 ADD-34 加入量过多,交联密度过大时,侧基不易在基板表面露出,预倾角反而减小。因此,随着 ADD-34 的加入,液晶分子的预倾角出现先增大后减小的现象。

4 结 论

合成了 4 种具有不同含量添加剂的聚酰胺酸,所制得的 PI 取向膜均能使液晶分子产生均匀的取向。加入 ADD-34 后的 PI 膜具有良好的耐溶剂性能。PI 添加剂对液晶预倾角的影响较大,液晶分子的预倾角随添加剂含量的增加先增大后减小。

参 考 文 献:

- [1] Castellano J A. Surface anchoring of liquid crystal molecules on various substrates [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983,94(1-2):33-41.
- [2] Scheffer T J, Nehring J. Aneo highly multi plexable liquid crystal display [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, 45(10): 1021-1023.
- [3] 吕凤珍,彭增辉,姚丽双,等. 表面自组装反应制备液晶光控取向膜 [J]. *液晶与显示*, 2008,23(4):399-403.
- [4] 张俊瑞,马志华,刘绍锦,等. 预倾角对超扭曲向列相液晶显示的影响 [J]. *液晶与显示*, 2006,21(2):145-146.
- [5] Scheffer T J, Nehring J. Accurate determination of liquid-crystal tilt bias angles [J]. *J. Appl. Phys.*, 1977,48 (5):1783-1792.
- [6] 白星,王宇,汪映寒. 聚酰亚胺制备条件对液晶预倾角的影响 [J]. *液晶与显示*, 2007,22(3):268-272.
- [7] Chae B, Kim S B, Lee S W, *et al.* Surface morphology, molecular reorientation, and liquid crystal alignment properties of rubbed nanofilms of a well-defined brush polyimide with a fully rodlike backbone [J]. *Macromolecules*, 2002,35(27):10119-10130.
- [8] Park J H, Sohn B H, Jung J C,*et al.* Synthesis and characterization of novel polyimides bearing a side chain composed of stilbene mesogen and undecyl spacer and the alignment ability of nematic liquid-crystal molecules [J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2001,39(10):1800-1809.
- [9] Dae-Shik Seo, Kobayashi S. Study of the pretilt angle for 5CB on rubbed polyimide film containing trifluoromethyl moiety and analysis of the surface atomic concentration of F/C with an electron spectroscopy for chemical analysis [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992,61(20):2392-2394.
- [10] 金波,徐寿颐,张伟,等. 大预倾角取向材料的合成 [J]. *清华大学学报*, 1993,33(3):75-81.
- [11] 李海瑞,樊君,彭凤玲,等. 偶联剂对聚酰亚胺/SiO₂ 杂化膜性能的影响 [J]. *化学工程*, 2008,36(1):52-55.

Effect of Polyimide Additive on Pretilt Angle of Liquid Crystal

DING Zi-jun, WANG Ying-han

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering of China; College of Polymer Science & Engineering, Sichuan University, Sichuan 610065, China, E-mail: wangyinghan@vip.sina.com)

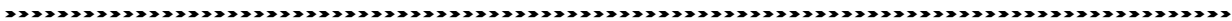
Abstract

Liquid crystal (LC) alignment layer is one of the key materials of liquid crystal display (LCD). At present, the effect of polyimide (PI) structure on LC pretilt angle has been investigated widely, but the study on effect of additive on the pretilt angle was less. In this paper, pyromellitic dianhydride (PMDA), 1,2,3,4-cyclobutanetetracarboxylic dianhydride (CBDA), 4[(4-aminophenyl)-bis(4-me-

thoxyphenyl)methyl]benzeneamine,4-hexyloxy-biphenyl-3',5'-diaminobenzoate, and additive ADD-34 were used to synthesize four PIs. The uniform LC molecule alignment induced by PI alignment films was confirmed by polarized optical microscope. It was found that the PI with ADD-34 possesses solvent resistance. LC pretilt angle increased firstly and then decreased with the increase of ADD-34 content in PI.

Key words:liquid crystal alignment layer; polyimide; additive; pretilt angle

作者简介:丁紫君(1985—),女,湖北孝感人,助理工程师,主要从事聚酰亚胺液晶取向材料的研究工作。



科技参考文献著录的规则

根据中华人民共和国国家标准“文后参考文献著录规则”(GB/T7714-2005),《液晶与显示》编辑部希望广大作者在向本刊投稿时注意参考文献的著录。

1. 文后参考文献书写格式

期刊:[序号]作者. 文献题名[文献类型标志]. 连续出版物题名:其他题名信息,年份,卷号(期号):起止页码[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[1]凌志华. STN-LCD 技术的发展[J]. 液晶与显示,2002,17(4):233-242.

例:[2]李晓东,张庆红,叶瑾琳. 气候学研究的若干理论问题[J]. 北京大学学报:自然科学版,1999,35(1):101-106.

例:[3]邵喜斌,王丽娟,李梅. a-Si:H TFT 亚阈值区 SPICE 模型的研究[J/OL]. 液晶与显示,2005,20(4):267-272. [2005-10-18]. http://www.wanfangdata.com.cn/src/szhqk/wf_szhqk_browser.Asp.

专著:[序号]作者. 题名[文献类型标志]. 析出文献其他责任者//专著主要责任者. 专著题名:其他题名信息. 版本项(第 1 版略). 出版地:出版者,出版年:析出文献的页码[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[4]周其凤,王新久. 液晶高分子[M]. 北京:科学出版社,1994:27-38.

例:[5]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.

例:[6]母国光. 白光光学信息处理及期彩色摄影术[M]//陈星旦. 光学与光学工程,北京:科学出版社,2005:62-72.

例:[7]赵耀东. 新时代的工业工程师[M/OL]. 台北:天下文化出版社,1998[1998-09-26]. <http://www.ie.nthu.edu.tw/inf/ie.newie.htm>(Big5).

例:[8]陈兵,徐寿颐. 新型烷基环己基炔类液晶的合成与性质[C]//2002 年中国平板显示会议论文集. 深圳:深圳天马微电子股份有限公司,2002:167-168.

例:[9]闫石. 液晶光控取向膜材料的研究[D]. 长春:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,2001.

例:[10]全国文献工作标准化技术委员会第七分委员会. GB/T5795-1986 中国标准书号[S]. 北京:中国标准出版社,1986.

专利:[序号]专利所有者. 专利题名:专利国别,专利号[文献类型标志]. 公告日期或公开日期[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[11]吕永积,王群伟,邵佑军,等. 平板真空摄像器件:中国,ZL95241185. 7[P]. 1997-08-09.

(下转 P75)