

文章编号: 1007-2780(2011)01-0009-04

聚酰亚胺液晶垂直取向膜的表面取向分析

姜 莹, 孙 振, 房玉庆, 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: 采用均苯四甲酸二酐(PMDA)、4,4'-二胺基二苯甲烷(MDA)以及侧基含联苯和己基的二胺(TBCA)三元共聚制备了聚酰亚胺垂直取向剂,摩擦前后得到相同的垂直取向效果,探讨了侧链二胺 TBCA 的含量对聚酰亚胺取向膜垂直取向性能的影响,采用衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)对摩擦前后聚酰亚胺膜表面侧链的相对含量进行了对比,并运用原子力显微镜(AFM)考察了表面细微沟纹对液晶分子取向的影响。结果表明,在取向膜未经摩擦没有产生表面沟纹的情况下液晶分子也能取向,并且这类取向膜表面侧链的含量与摩擦后的含量相当。

关 键 词: 垂直取向;聚酰亚胺;取向膜;侧链;沟纹

中图分类号: TN141. 9; TQ323. 7 文献标识码: A DOI: 10. 3788/YJYXS20112601. 0009

Surface Alignment Analysis of Polyimide Liquid Crystal Vertical Alignment Films

JIANG Ying, SUN Zhen, FANG Yu-qing, WANG Ying-han*

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Polyimide (PI) was synthesized by copolymerization of PMDA, MDA and TBCA in this paper. The films prepared by PI can induce the same vertical alignment before and after rubbing. The effect of content of TBCA on the alignment property was discussed, the relative content of surface side chains was observed by the ATR-FTIR spectra of the PI films' surface, and the effect of the microgrooves on the liquid crystal was investigated by atomic force microscope (AFM). The PI films without microgrooves before rubbing can align liquid crystal molecules. Moreover, the content of surface side chains of this PI films before rubbing is the same as that after rubbing.

Key words: vertical alignment; polyimide; alignment films; side chains; microgrooves

1 引 言

芳香族聚酰亚胺(PI)由于其突出的性能,如热稳定性、高机械强度、卓越的电性能等而被应用于液晶取向材料。为了获得高品质的液晶显示器件,必须考虑诸如可视角、对比度、响应时间、液晶取向稳定性等许多因素。预倾角对液晶显示器件的光电性能具有重要影响。传统的 PI 取向膜只能产生很小的预倾角,这导致了一系列难以克服的问题,如视角窄、对比度低和响应速度慢等。多畴垂直取向(MVA)显示模式具有宽视角及快速响应的优点,已经成为 TFT-LCD 的一种主流显

收稿日期: 2010-04-08; 修订日期: 2010-05-05
基金项目: 国家自然科学基金(No. 50973067);教育部留学回国人员科研启动基金(No. 20071108-18-12)
作者简介: 姜莹(1986—),女,湖南沅江人,硕士,主要从事液晶取向材料的研究与开发。
* 通讯联系人, E-mail: wang_yh@scu. edu. cn

示模式^[1-2]。据文献报道,具有大侧链结构的 PI 可以用作液晶取向膜诱导液晶分子垂直取向^[3-4],而含有 10 个碳原子以上的长烷基侧链的 PI 则能诱导液晶分子产生很高的预倾角^[5]。

为了弄清楚液晶分子在摩擦的聚合物表面的取向机理,研究者已经做了很多努力,然而取向的机理目前还尚未明确。液晶分子的取向主要取决于 PI 分子上的各链段与液晶分子之间的作用力及摩擦产生的微槽、锚定能等因素。也有研究指出,微槽在液晶分子的取向中并不重要^[6],而是取向膜表面的聚合物链段取向及其与液晶分子的作用力决定了液晶分子的取向^[7]。摩擦取向会带来碎屑及静电放电等问题^[8],降低了显示器的显示质量。如果 PI 取向膜不经摩擦就能取向则可避免这些问题,这就需要研究液晶分子在已摩擦和未摩擦过的 PI 取向膜上的取向行为,以及液晶分子与取向膜表面侧链之间的相互作用力对取向的影响。

本文采用均苯四甲酸二酐(PMDA)、4,4'-二胺基二苯甲烷(MDA)和实验室自制的侧基含联苯和己基的二胺 $C_{25}H_{28}O_3N_2$ (TBCA)为单体合成了 PI,由它制备的取向膜能使液晶分子垂直于基板面取向。研究了 TBCA 的含量对 PI 垂直取向剂取向性能的影响,对摩擦前后的 PI 膜进行了原子力显微镜(AFM)分析及表面衰减全反射红外光谱(ATR-FITR)分析。

2 实 验

2.1 原料及仪器

实验中使用的原料主要有 PMDA (溧阳龙沙化工有限公司)、MDA (上海永生化工试剂厂)、TBCA(实验室自制)和 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP,天津博迪公司)等。使用 KW-4A 型台式匀胶机(中科院微电子研究所)将 PI 旋涂成膜,使用 PAT-20 型预倾角测试仪(测量误差为 $\pm 0.1^\circ$,长春联诚仪器有限公司)测量液晶分子的预倾角,使用 XP6 型偏光显微镜(上海米厘特公司)观察液晶的取向状态,使用原子力显微镜观察 PI 取向膜的表面形貌,使用 Nicolet560 傅立叶变换红外光谱仪研究摩擦前后 PI 膜结构和成分的变化。

2.2 聚酰胺酸(PAA)的合成

将 MDA 和 TBCA 加入带有搅拌器的小瓶中,再加入 NMP,搅拌使其完全溶解,随后缓慢加

入 PMDA,室温下反应 48 h,单体摩尔比 $n(\text{二胺}):n(\text{二酐})=1:1$ 。用 NMP 将聚合物溶液稀释至固体质量分数为 5%,PAA 溶液经涂膜后在高温下脱水亚胺化生成 PI。

2.3 液晶盒的制作

先将制得的 PAA 溶液旋涂在玻璃基板上,在热台上 80°C 预处理 0.5 h,再在 200°C 下亚胺化 1 h 生成 PI。PI 膜用摩擦机摩擦一次或者不摩擦,用含有 $20\ \mu\text{m}$ 间隔子的光固化胶将两片玻璃按反平行摩擦方向粘接成盒,把各向同性状态的液晶用毛细管方法灌入液晶盒,随后用环氧 AB 胶封盒,即得到液晶盒。

2.4 液晶垂直取向性的表征

将做好的液晶盒置于正交偏光显微镜下,旋转载物台在目镜中观察透光率的变化。对于平行取向的液晶盒,在正交的偏光显微镜下观察,每旋转 45° 会出现一次暗态和亮态,继续旋转会观察到明暗交替的图像,变化周期为 90° ;对于垂直取向的液晶盒,则在偏光下呈现消光态,旋转时不发生任何变化,始终处于暗态。如果观察到的透射光强度在整个液晶盒中是均匀的,则说明液晶的取向是均匀一致的。

2.5 预倾角的测定

本文采用晶体旋转法,对每个液晶盒随机取 3 个不同的位置测试其预倾角,取其平均值作为该液晶盒的预倾角。

3 结果与讨论

3.1 侧链二胺含量对垂直取向的影响

图 1 中 a、b、c、d、e、f、g、h 分别为 TBCA 占全部二胺 5%、10%、15%、25%(质量分数)时得到的取向膜所制作的液晶盒在分别旋转 0° 、 45° 时拍摄的偏光照片。5%、10%条件下的液晶盒在旋转的载物台上观察有明暗交替现象,此时液晶分子沿摩擦方向平行取向。观察 15%和 25%条件下的两个液晶盒时,旋转载物台时在偏光下始终观察到的都是暗态,摩擦前与摩擦后的取向膜所做的液晶盒都有此现象,说明液晶盒中的液晶没有对入射光发生双折射作用,液晶垂直排列于取向膜上。实验结果表明,该侧链型二胺的含量与液晶分子的取向有直接联系,当侧链二胺质量分数为 10%及以下时,膜表面的侧链密度较小,不足以诱导液晶分子产生垂直取向;只有在 TBCA 的

质量占全部二胺的 15%及以上时,所得到的这种 PI 取向膜表面的侧链密度才足以使液晶分子垂直取向。用 PAT-20 型预倾角测试仪测得垂直取向的预倾角 $>89.5^{\circ}$ 。

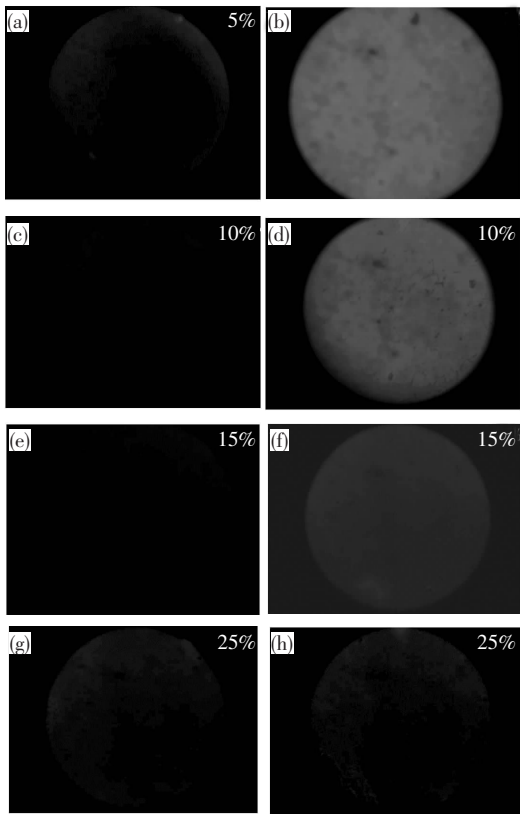


图 1 液晶盒偏光照片. (a)0°; (b)45°; (c)0°; (d)45°; (e)0°; (f)45°; (g)0°; (h)45°.

Fig. 1 POM micrographs of LC cell. (a)0°; (b)45°; (c)0°; (d)45°; (e)0°; (f)45°; (g)0°; (h)45°.

3.2 摩擦前后取向膜表面形貌分析

采用原子力显微镜(AFM)对 TCBA 质量分数为 25%时制作的取向膜进行了表面形貌分析。从图 2(a)中可以看出,没有摩擦过的 PI 膜表面

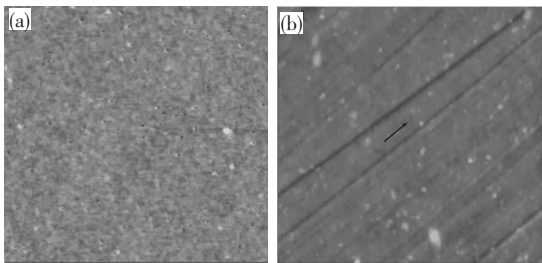


图 2 摩擦前后 PI 膜的原子力显微镜图像. (a)没摩擦的 PI 膜; (b)摩擦过的 PI 膜.

Fig. 2 AFM images of PI films before and after rubbing. (a)Unrubbed PI film; (b)Rubbed PI films.

平整光滑。从图 2(b)中可以看出,摩擦过的 PI 膜表面有明显的沟痕,箭头所指方向即为摩擦方向。两种 PI 膜都能使液晶分子取向,所以我们认为表面沟痕对液晶分子的作用力并不是诱导液晶分子取向不可或缺的因素。要理解液晶分子的取向机理,还需要考虑其他相关的因素与液晶分子的相互作用。

3.3 表面官能团的衰减全反射红外光谱分析

侧链的主要特征峰为苯环与烷基的特征吸收峰,由图 3 在 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 附近烷基上的特征吸收峰可知,摩擦处理前后吸收峰的强度几乎一样。 $1\,620, 1\,510\text{ cm}^{-1}$ 附近为苯环骨架振动的吸收峰,并且吸收峰的强度差别微小,据此可以推断摩擦前后取向膜表面聚酰亚胺的结构成分基本一致。TCBA 侧链上的刚性联苯基团和柔性末端与液晶分子结构相似,分子间作用力较大。有研究指出,摩擦没有破坏耐摩擦的刚性侧链的取向排列,只是增加了聚酰亚胺分子取向的一致有序性^[9]。我们推测摩擦处理前后 PI 膜表面侧链的取向方向是一致的,分子间作用力使液晶分子沿侧链的取向方向排列。这说明液晶的取向与侧链对液晶分子的作用力比表面的细微沟纹更有可能是诱导液晶分子取向的决定因素。

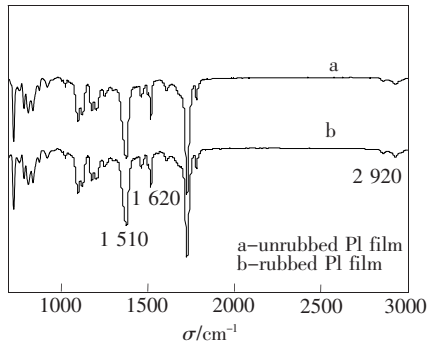


图 3 PI 摩擦前后的衰减全反射红外光谱
Fig. 3 ATR-FTIR spectra of PI films before and after rubbing

4 结 论

三元共聚的 PI 取向剂中二胺的配比对液晶分子的垂直取向影响较大,当 TBCA 质量分数达到 15%及以上时能使液晶分子垂直取向。通过 ATR-FTIR 光谱对摩擦前后的 PI 膜进行对比,发现处理前后的膜表面链段的成分没有发生变化;结合 AFM 显微镜图对膜表面形貌进行分析,发

现未摩擦过的 PI 膜表面没有沟纹也能使液晶分子垂直取向。由此我们可以推测,侧链与液晶分子间的作用力是诱导液晶分子垂直取向的主要作用力,其作用远大于沟纹与液晶分子间的作用力。

参 考 文 献:

- [1] Cai C, Lien A, Andry P S, *et al.* Dry vertical alignment method for multi-domain homeotropic thin-film-transistor liquid crystal displays [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, 40(12):6913-6917.
- [2] Hwang J Y, Seo D S, Kim J H. Wide viewing angle of nematic liquid crystal using the vertical-alignment-1/6 pi cell on a rubbed polyimide surfaces [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, 40(1):263-264.
- [3] Lee J B, Lee H K, Park J C, *et al.* The structural effects on the pretilt angle of alignment materials with alkylcyclohexylbenzene as a side chain in polyimides [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2005, 439:161-172.
- [4] 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.
- [5] Arafune R, Sakamoto K, Ushioda S. Importance of rubbing-induced inclination of polyimide backbone structures for determination of the pretilt angle of liquid crystals[J]. *Phys. Rev. E*, 1998, 58(5):5914-5918.
- [6] Lee K W, Paek S H, Lien A, *et al.* Microscopic molecule reorientation of alignment layer polymer surfaces induced by rubbing and its effects on LC pretilt angles [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(27):8894-8899.
- [7] Hahm S G, Lee T J, Chang T H, *et al.* Unusual alignment of liquid crystals on rubbed films of polyimides with fluorenyl side groups[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(16):5385-5392.
- [8] 见山幸广,仁平贵康,远藤秀幸,等. 液晶取向处理剂和用该处理剂的液晶元件以及液晶的取向方法:中国, ZL99811111.2[P]. 2001-10-24.
- [9] Liu Z J, Yu F F, Zhang Q, *et al.* Preparation and characterization of a novel polyimide liquid crystal vertical alignment layer[J]. *Eur. Polym. J.*, 2008, 44(8):2718-2727.