

文章编号:1007-2780(2015)05-0763-06

反应性液晶修饰的光敏聚芳醚光取向稳定性研究

铁伟伟^{1,2,3}, 张艳鸽¹, 郑 直¹, 李升熙^{2*}, 李香丹^{3*}

(1. 许昌学院 河南省微纳米能量储存与转换材料重点实验室,

新材料与能源学院 表面微纳米材料研究所, 河南 许昌 461000;

2. 全北国立大学 应用材料研究所 高分子纳米学院, 韩国 全州 561-756;

3. 中南民族大学 催化材料科学湖北省暨国家民委-教育部共建重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要:采用反应性液晶通过光聚合反应与聚芳醚光取向膜复合方法,制备了平面转换(In-plane switching, IPS)液晶显示器件,并在高温状态下对其光电显示和取向稳定性能进行了研究。结果显示,与单一聚芳醚光取向膜相比,利用复合光取向膜制备的 IPS 器件在高温状态下的光电显示和液晶取向稳定性能都得到了明显提高,在 65 °C 明亮显示 20 h 无液晶取向变化,在 120 °C 维持 2 h 无明显光量渗透。在线偏振紫外光下,光敏聚芳醚薄膜发生各向异性光交联反应,其交联程度最高可达 67.4%。SEM 分析结果发现,反应性液晶单体在 UV 光照射下,在聚芳醚光取向膜表面上发生了各向异性光聚合反应,沿先前光取向方向形成长度为 0.4 μm 左右的棒状聚合物,有效限制了光取向膜中未交联的柔性基团的活动能力,进而有效增强了复合取向膜对液晶的取向稳定性。

关键词:光敏聚芳醚;光控取向;反应性液晶;光取向稳定性

中图分类号: TN104.3; O0753+.3 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20153005.0763

Photoaligning stability of photocrosslinkable poly(arylene ether) modified by reactive mesogens

TIE Wei-wei^{1,2,3}, ZHANG Yan-ge¹, ZHENG Zhi¹, LI Seung-hee^{2*}, LI Xiang-dan^{3*}(1. *Key Laboratory of Micro-Nano Materials for Energy Storage and Conversion of Henan Province, School of Advanced Materials and Energy,**Institute of Surface Micro and Nano Materials, Xuchang University, Henan 461000, China;*2. *Department of BIN Fusion Technology and Department of Polymer Nano-Science and Technology, Chonbuk National University, Jeonbuk 561-756, South Korea;*3. *Key Laboratory of Catalysis and Material Science of the State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, Hubei Province,**South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)*

Abstract: Photosensitive polysulfone modified by UV curable reactive mesogens has been jointly applied for in-plane switching liquid crystal device (IPS-LCD), and its high temperature electro-optic reliability and photoaligning stability have been further studied. It is found that modified photoaligning film shows enhanced electric-optic reliability and thermal stability (no easy axis drift under 65 °C with

收稿日期: 2015-01-14; **修订日期:** 2015-04-02.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 51243005); 许昌学院校级科研基金重点项目 (No. 2015-10)

* 通信联系人, E-mail: lixiangdan@mail.scuec.edu.cn; lsh1@chonbuk.ac.kr

electric field stress of 20 h and no noticeable light leakage keeping 120 °C for 2 h) compared to pure photoalignment. It is also found that pure photoalignment before modifying shows anisotropic photocrosslinking reaction of the side chain-chalcone moiety of polysulfone and photoreaction around 67.4 % under polarized linear ultraviolet light using polarized ultraviolet absorption spectrum. Further studies with scanning electric microscopy demonstrate UV curable reactive mesogens (RM) can be polymerized on pure photoalignment under UV irradiation, and the UV irradiation formed polymerized RM rods with averaged size around 0.4 μm, which restricts mobility of the unphotocrosslined flexible groups in photoalignment, is responsible for strengthening the photoaligning surface.

Key words: photosensitive poly(arylene ether); photoalignment; reactive mesogens; alignment stability

1 引言

近年来,显示技术的蓬勃发展和平板显示市场的饱和需求对液晶显示器的品质要求日益提高^[1-2]。与传统摩擦取向相比,光控取向具有无划痕、灰尘及静电小,可在曲面或柔性等显示器件中应用等特性^[3-6]。平面转换液晶显示器(In-plane switching, IPS)^[7-8],采用水平电场在平面内驱动液晶分子,调控偏振光状态进而实现显示。由于光控水平取向膜的预倾角一般在 0~0.5°之间,因此,光控水平取向膜非常适合在 IPS 产业中进行研发与应用。

光控取向材料主要有聚肉桂酸酯类,聚乙烯醇类,偶氮染料等^[9-13],但普遍存在光取向稳定性差的问题,原因主要在于材料链段柔软,容易松动;且取向膜分子链段有序度差^[14-15]。因此,如何提高光取向膜取向稳定性是其产业化的关键。近年来,可高度光化学反应的取向膜材料,如光敏

聚酰亚胺、光敏聚芳醚等^[16-17]等,对液晶取向良好,但器件工作时的取向稳定性研究很少^[14]。

本文从取向稳定性出发,以光交联程度达 67.4%和对液晶取向有序度为 0.6 的光敏聚芳醚取向膜为基体材料^[14],利用反应性液晶可紫外聚合稳定液晶取向的特性来共同制作 IPS 光取向膜,在前期常温电压驱动研究^[14]的基础上,继续研究其在高温电压驱动以及高温工作条件下的取向稳定性能,并分析能提高取向稳定性的原因。

2 实验与测试

2.1 实验材料

光敏性聚芳醚(PSPAE,图 1)按照文献^[17]制得。N,N'-二甲基甲酰胺(DMF),正己烷,均为市售分析纯试剂;液晶 MJ951600(Δε=+7.4, Δn=0.088)和反应性液晶 RM-257 均为德国默克公司;纯度为 99%;光引发剂(Irgacure651),购自西格玛奥德里奇公司,纯度为 99%。

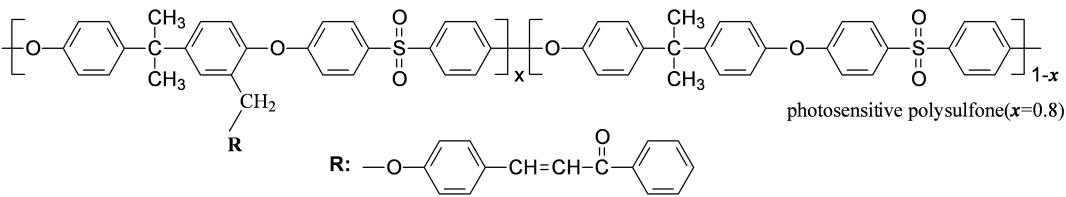


图 1 可光交联聚芳醚磺的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of photocrosslinkable polysulfone (PSPAE)

2.2 光取向膜的制备

配制质量分数为 0.1%PSPAE 的 DMF 溶液,采用旋转涂膜仪,以 3 000 r/min 的转速速度旋涂于带有梳状交叉 ITO 电极的基板(电极间隔为

4 μm)和空白玻璃基板上,在 180 °C 加热 60 min 制膜。然后用 365 nm 单波长透过偏光棱镜照射 30 min,控制基板电极方向与线性偏振光方向为 82°,取向膜表面处的光功率密度为 1 mW/cm²。

2.3 IPS 液晶盒的制作

将光固化胶涂抹于经过光诱导取向处理的上述玻璃基板边缘上,按反平行于偏振光方向粘接制作上下玻璃基板间距为 $3.5\ \mu\text{m}$ 的空白液晶盒 (IPS 器件的最优 $d\Delta n$ 为 $0.30\ \mu\text{m}$),然后在液晶各向同性温度下灌注含有 0.1% (质量分数) RM-257 和 0.01% Irgacure651 的 MJ951600 液晶,最后用环氧树脂 B 胶封盒。然后用强度为 $1.5\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 的无偏振 UV 照射 $30\ \text{min}$,得到 IPS 液晶盒,称为液晶盒 2。同样的方法,灌注纯 MJ951600 液晶,制作参比液晶盒,称它为 IPS 液晶盒 1。

2.4 PSPAE 的光敏性测试

采用旋涂法在石英玻璃上涂厚度为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 PSPAE 膜,然后用单波长 ($365\ \text{nm}$) 透过偏光棱镜照射 $30\ \text{min}$,制作光取向膜。光功率密度为 $1.0\ \text{mW}/\text{cm}^2$,测定光取向膜在平行和垂直于线性偏振光方向上的紫外吸收变化。光交联程度通过式(1)计算:

$$\text{光反应程度}(\%) = \frac{A_0 - A_T}{A_0} \times 100, \quad (1)$$

其中: A_0 和 A_T 分别代表通过紫外曝光 $t=0$ 和 $t=T$ 后的 $\text{C}=\text{C}$ 的吸光度。

2.5 液晶取向稳定性

在不同的温度下($25\ ^\circ\text{C}$ 或 $65\ ^\circ\text{C}$),对液晶盒 1 和液晶盒 2 施加电压($V_{90}=3.6\ \text{V}$,频率= $60\ \text{Hz}$) $20\ \text{h}$,采用韩国 LCMS-200(光电性能测试系统)在 $60\ \text{Hz}$ 频率下对其进行电压-透过率测试。 V_{90} 指液晶盒透过率达到 90% 时所需施加的电压。

另外,将液晶盒 1 和液晶盒 2 在 $120\ ^\circ\text{C}$ 加热 $2\ \text{h}$,利用日本 DXM1200 偏振显微镜观察液晶取向状态的变化。

2.6 在光取向膜表面上的反应性液晶形貌

拆分经过上述处理的液晶盒 2,并用正己烷反复清洗基板多次,经干燥去除溶剂之后,采用日本 JSM 700F 扫描电子显微镜测试其表面形貌。

3 结果与讨论

3.1 反应性液晶光聚合前的光取向膜形态

图 2 和图 3 分别为 PSPAE 的偏振紫外吸收光谱和偏振光交联反应程度。从图 2 可知,偏振

光照射前,PSPAE 的 $A_{\parallel}$ 和 $A_{\perp}$ 相同,但光照 $3\ \text{min}$ 后,PSPAE 的 $A_{\parallel}$ 和 $A_{\perp}$ 明显不同,这是因为 PSPAE 在膜的平行和垂直方向上分子链段有序排列不同,而导致薄膜各向异性的紫外光吸收。从图 3 可知,PSPAE 在偏振光照射下,在侧链中查尔酮结构的碳碳双键发生了 $[2+2]$ 环加成反应而形成环丁烷交联结构,光照 $5.5\ \text{min}$ 后,交联度按式(1)计算可达到 67.4% 。由上可知,PSPAE 光取向膜的各向异性光交联反应与前期研究中的光取向液晶有序度相一致^[12],但仍存在未参加光交联反应的查尔酮基团滞留于光取向膜中。

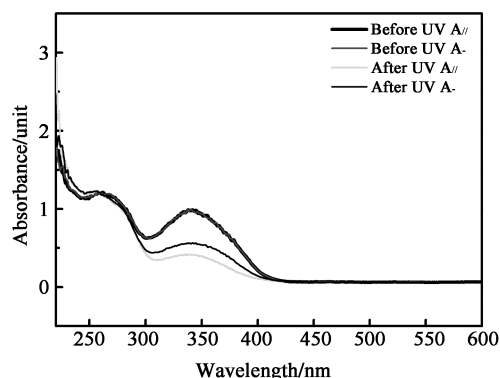


图 2 PSPAE 的偏振 UV-Vis 光谱

Fig. 2 Polarized UV light absorption spectrum of PSPAE film

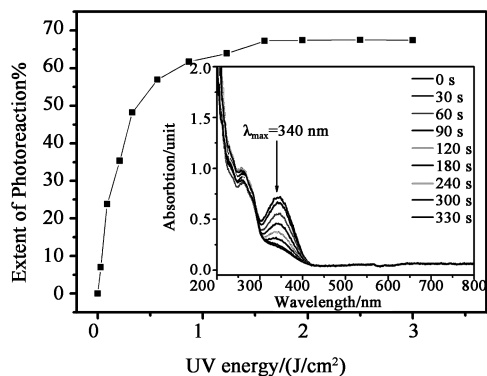


图 3 PSPAE 的偏振光反应程度,插图为相应的 UV-Vis 光谱 ($A_{\parallel}$). $A_{\parallel}$ 和 $A_{\perp}$ 是指平行和垂直于偏振光电场矢量方向的紫外吸收。

Fig. 3 Extent of photoreaction of PSPAE film; Inset: The polarized UV light absorption spectrum of PSPAE film ($A_{\parallel}$). $A_{\parallel}$ and $A_{\perp}$ indicate that absorption parallel and perpendicular to the electric vector of polarized light direction.

3.2 液晶取向稳定性

液晶取向稳定性是衡量液晶显示质量的一个重要指标。通常,显示器件要求电场强度与液晶的取向角度要精确对应且保持一致。但由于光取向膜对液晶的锚定能相对较弱,导致工作过程中相同电压对应的液晶取向角度(光透过率)常常发生变化,从而使显示器显示质量降低。图 4 是液晶盒 1 和 2 的电压-光透过率曲线,从图 4(a)可见,液晶盒 1 在室温电压驱动 20 h 后,发生了明显电压左移,表明液晶取向倾向于电场方向;而从图 4(b)可知,液晶盒 2 不管在室温还是 65 ℃ 电压驱动 20 h 后,仍然没有电压迁移,即电场对液晶取向无明显影响,表明液晶取向稳定性通过反应性液晶修饰得到了明显的提高。图 5 为液晶盒的偏振光显微图。从图 5 可见,在常温时液晶盒 1 和盒 2 均显示全黑,表明两种取向膜对液晶取向良好。但液晶盒 1 经高温 2 h 后,液晶盒 1 出现严重光渗透现象,表明液晶排列被破坏,说明在高温下聚合物的各向异性特性消失,表明没有经过反应性液晶修饰的光取向膜,在电压驱动以及高温下,未光交联反应的分子链段容易发生滑动,

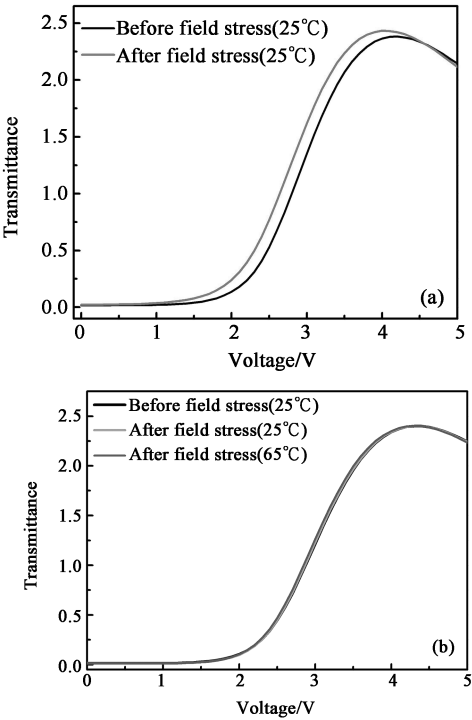


图 4 IPS 液晶盒 1(a)和 IPS 液晶盒 2(b)的电压-透
过率曲线图。

Fig. 4 Voltage-dependent transmittance curves of
IPS cells: IPS cell 1(a) and IPS cell 2(b).

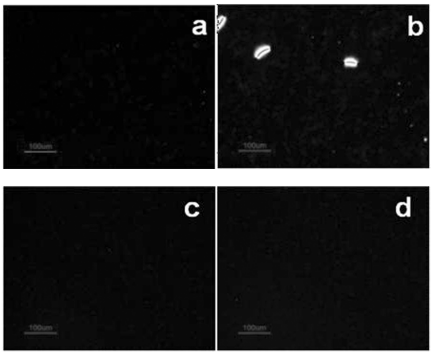


图 5 IPS 液晶盒 1 (a,b)和 IPS 液晶盒 2(c,d)的偏
振光显微图 (a,b,c 和 d 在 120 ℃ 下的加热时
间分别是 0 h, 2 h, 0 h 和 2 h)。

Fig. 5 Polarising optical microscopic images of IPS
cells : IPS cell 1 (a,b) and IPS cell 2 (c,d).
(The heating time at 120 ℃ is 0 h, 2 h, 0 h,
and 2 h in case a, b, c, and d).

破坏了取向膜表面上的聚合物有序排列,导致液
晶显示质量降低。而液晶盒 2 经高温加热 2 h 之
后仍然没有出现光渗透现象,说明液晶通过紫外
聚合与光取向膜复合后增强了与液晶分子间的相
互作用,液晶取向稳定性得到提高。

3.3 光取向膜表面上的反应性液晶形貌

图 6 为液晶盒 2 基板的表面剖面扫描电子显
微图,从图中可以观察出反应性液晶经紫外聚合
后在光取向膜表面上的排布情况。从图 6 可知,
反应性液晶在光取向膜表面上沿着光取向方向发
生光聚合并形成平均尺寸为 0.4 μm 的各向异性
棒状聚合物,并且分布较均匀。这说明反应性液
晶在光敏聚芳醚光取向膜表面上紫外聚合形成
的各向异性棒状液晶聚合物排列有序。

3.4 光取向膜的微观构象模型

图 7 为反应性液晶紫外聚合后的 PSPAE 光
取向膜的简化分子结构模型。如图 7 所示,模型
中存在 3 种构象:各向异性的环丁烷交联结构,未
发生交联的光敏查尔酮结构和紫外聚合的反应性
液晶。在偏振紫外光照射下,光交联反应产生各
向异性的环丁烷交联结构,并对与其相连的聚芳
醚主链具有一定取向效应;反应性液晶则沿光取
向方向紫外聚合并有序排列,这些有序排列组合
起来有效地提高了光取向膜与液晶间的相互作用,
并在一定程度上限制了未反应链段的活动能力,
提高了液晶取向稳定性。

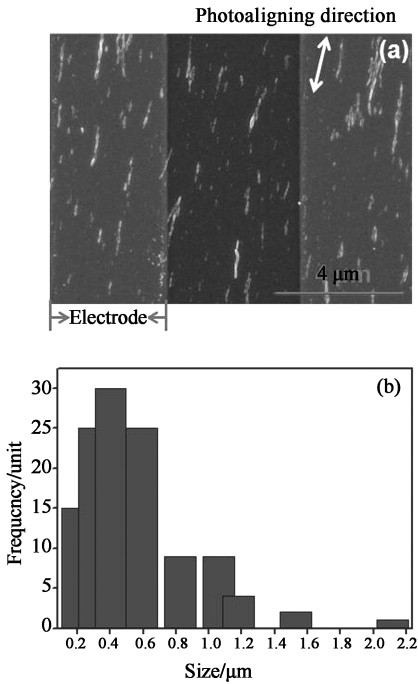


图 6 IPS 液晶盒 1 (a,b)和 IPS 液晶盒 2(c,d)的偏振光显微图 (a,b,c 和 d 在 120 ℃ 下的加热时间分别是 0 h, 2 h, 0 h 和 2 h)。

Fig. 6 Polarising optical microscopic images of IPS cells : IPS cell 1 (a,b) and IPS cell 2 (c,d). (The heating time at 120 ℃ is 0 h, 2 h, 0 h, and 2 h in case a, b, c, and d).

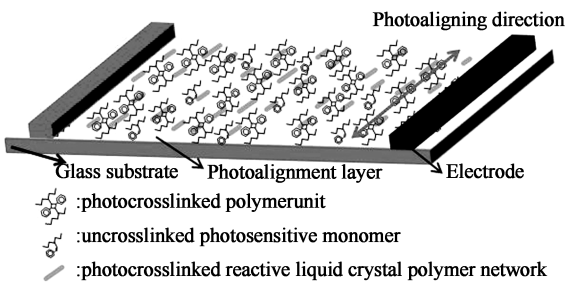


图 7 反应性液晶紫外聚合后的 PSPAE 光取向膜的简化分子结构模型图(液晶盒 2)。

Fig. 7 Simplified schematic of the photoaligned PS-PAE molecular configuration after polymerizing of reactive mesogeons(IPS cell 2).

4 结 论

本文采用反应性液晶通过紫外聚合反应与 PSPAE 光取向膜复合方法,制备 IPS 光取向膜。这种复合取向膜与单一的 PSPAE 光取向膜相比,对液晶具有较好的取向稳定性,IPS 器件在 65 ℃施加 3.6 V 的 V_{90} 电压 20 h 和 120 ℃高温处理 2 h 后,没有出现电压迁移现象和光渗透现象。

参 考 文 献:

[1] Hoogboom J, Rasing T, Rowan A E, *et al.* LCD alignment layers. Controlling nematic domain properties [J]. *J Mater Chem.*, 2006, 16: 1305-1314.

[2] 张建青, 刘真, 卢智平, 等. IPAD IPHONE 显示性能测试研究 [J]. 液晶与显示, 2013, 28(3): 413-416. Zhang J Q, Liu Z, Lu Z P, *et al.* Display performance test of iPad and iPhone [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(3): 413-416. (in Chinese)

[3] Yaroshchuk O, Reznikov Y. Photoalignment of liquid crystals: basics and current trends [J]. *J. Mater Chem.*, 2012, 22: 286-300.

[4] Ichimura K. Photoalignment of liquid-crystal systems [J]. *Chem Rev.*, 2000, 100: 1847-1874.

[5] 常军, 杨东升, 孙智慧, 等. 应用在大尺寸 LCD 背照明的 LED 元件设计 [J]. 发光学报, 2008, 29(1): 195-205. Chang J, Yang D S, Sun Z H, *et al.* LED design using for large dimension LCD backlight [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2008, 29(1): 195-205. (in Chinese)

[6] 贺英, 潘照东, 张瑶斐, 等. 聚苯胺/ZnO 纳米线薄膜材料作为发光层的柔性光电器件及其发光机理 [J]. 发光学报, 2012, 33(2): 201-205. He Y, Pan Z D, Zhang Y D, *et al.* Photo-and electro-luminescence of PANI/ZnO nanowire film for light-emitting layer of flexible optoelectronic devices [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2012, 33(2): 201-205. (in Chinese)

[7] Oh-E M, Kondo K. Electro-optical characteristics and switching behavior of the in-plane switching mode [J]. *Appl. Phys. s Lett.*, 1995, 67: 3895-3897.

[8] Lee S H, Lee S L, Kim H Y. Electro-optic characteristics and switching principle of a nematic liquid crystal cell

- controlled by fringe-field switching [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73: 2881-2883.
- [9] Janossy I, Kossa T I. Gliding of liquid crystals on soft polymer surfaces [J]. *Phys. Rev. E*, 2004, 70: 052701.
- [10] Kurioz Y, Reshetniak V, Reznikov Y. Orientation of a liquid crystal on a soft photoaligning surface [J]. *Mol Cryst. Liq. Cryst.*, 2002, 375: 535-541.
- [11] Schadt M, Schmitt K, Kozinkov V, *et al.* Surface-induced parallel alignment of liquid crystals by linearly polymerized photopolymers [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, 31: 2155-2164.
- [12] Akiyama H, Kawara T, Takada H, *et al.* Synthesis and properties of azo dye aligning layers for liquid crystal cells [J]. *Liq Cryst.*, 2002, 29: 1321-1327.
- [13] Chigrinov V G, Kozenkov V M, Kwok H S. *Photoalignment of Liquid Crystalline Materials: Physics and Applications* [M]. New York: Wiley, 2008.
- [14] Tie W W, Jeong I H, Jang I W, *et al.* Reducing driving voltage and securing electro-optic reliability of in-plane switching liquid crystal display by applying polysulfone photoalignment layer with photo-reactive mesogens [J]. *Liq. Cryst.*, 2014, 41: 1057-1064.
- [15] Li X D, Zhong Z X, Lee S H, *et al.* Liquid crystal photoalignment using soluble photosensitive polyimide [J]. *Jpn J. Appl. Phys.*, 2004, 45: 906-908.
- [16] Li X D, Zhong Z X, Lee S H, *et al.* Novel photosensitive fluorinated poly (arylene ether) having zero birefringence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86: 131912.
- [17] Tie W W, Zhong Z X, Li L Z, *et al.* Synthesis and characterization of novel photosensitive polysulfones with photocrosslinkable side pendants [J]. *Euro Poly J.*, 2012, 48: 2070-2075.

作者简介:铁伟伟(1982—),男,河南许昌人,博士,讲师,主要从事功能纳米材料和光电器件的制备。E-mail:dwttie929@hotmail.com

李香丹(1962—),女,吉林长春人,博士,教授,主要从事高聚物光波导材料,燃料电池高聚物电解质膜,LCD取向膜。E-mail:lixiangdan@mail.scuec.edu.cn

李升熙(1962—),男,韩国全州人,博士,教授,主要从事非发射型显示器件和显示材料的制备与性能测试。E-mail:lsh1@chonbuk.ac.kr