

文章编号:1007-2780(2015)06-0920-05

硅烷添加剂 Y9669 对 STN 液晶取向剂性能的影响

汪映寒*, 周于蓝, 刘 斌, 龚世铭

(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:在工业生产中,STN 液晶取向剂在以薄膜形式涂覆在玻璃基板表面并进行热固化后,需要用溶剂对其进行洗涤。在洗涤中,薄膜从玻璃基板上脱落的现象时有发生。针对这种现象,需要一种添加剂,在不影响 STN 液晶取向剂的粘度、外观、预倾角、硬度等性质的同时,提高其粘接性能。在液晶取向剂中引入了 N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(Y9669)添加剂,将硅烷添加剂以不同添加比例与取向剂搅拌混合后,得到 5 份添加剂含量不同的溶液。表征并对比了含有不同含量添加剂的 STN 液晶取向剂的粘度、外观、预倾角、硬度、粘接性等性质。实验结果表明:对于 STN 液晶取向剂体系,硅烷添加剂 Y9669 的最佳添加比例为取向剂固含量的 0.5%,此时得到的取向剂综合性能更加优异。硅烷添加剂 Y9669 基本能够达到在不影响取向剂其他性能的同时,提高其对基板粘接性能的要求。

关 键 词:聚酰亚胺;液晶取向剂;硅烷添加剂;粘接性;预倾角

中图分类号:O633.22+3 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20153006.0920

Influence of silane additive Y9669 on STN liquid crystal alignment agent's performance

WANG Ying-han*, ZHOU Yu-lan, LIU Bin, GONG Shi-ming

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

Abstract: When the STN liquid crystal alignment agent is filmed and thermoformed on the surface of glass substrates in industrial production, it is necessary to clean the substrates with solvents. In the process of cleaning, the film often peels off from its substrate. To tackle this problem, an additive is required to improve the adhesive performance of the agent without sacrificing its viscosity, outlook, pretilt angle and hardness. A silane additive N-[3-(trimethoxysilyl) propyl]aniline (Y9669) is introduced into the agent. Five solutions were prepared for the agent in mixture with the additive in different proportions. The viscosity, outlook, pretilt angle, hardness and etc. of the solutions were examined. The STN liquid crystal alignment agent system reaches its best overall performance when the silane additive Y9669 is added 0.5% equal to the solid content of the agent. The silane additive Y9669 could improve the adhesive performance to the substrate with almost no impact on the other perfor-

收稿日期:2015-04-03;修订日期:2015-05-15.

基金项目:国家自然科学基金(No. 51173115)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 51173115)

* 通信联系人,E-mail:wang_yh@scu.edu.cn

mances of the agent.

Key words: polyimide; liquid crystal alignment agent; silane additive; adhesive performance; pretilt angle

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,聚酰亚胺由于具有优异的耐热性、抗化学腐蚀性和黏附性^[1],且较为轻薄、环保^[2],已被作为液晶分子的取向剂广泛应用于液晶显示器(liquid crystal display , LCD)领域^[3-4]。聚酰亚胺液晶取向剂对聚酰胺酸溶液的粘度、预倾角、成膜性、外观、硬度等性能都有一定的要求。粘度要求控制在 30~33 cP,过低或过高都会影响到成膜性能、预倾角应不小于 5°、在 25 °C 下储存时外观不发生变化、其适宜的硬度为 2H~3H。

目前,在聚酰亚胺液晶取向剂的合成和应用过程中遇到的主要问题有:在有机溶剂中溶解度较低、液晶表面锚定强度较小、预倾角过小、在取向膜涂布过程中取向膜膜厚和均一性调试时间长、取向膜液浪费较多等。针对以上问题,王守廉等人通过在聚酰亚胺主链上引入不对称的侧甲基以及联苯侧基改善了聚酰亚胺在有机溶剂中的溶解性能^[5]。孙瑞鹏等人通过增加摩擦强度的方法提高了液晶表面锚定强度^[6]。孙振等人通过在聚酰亚胺分子上引入强极性的氰基基团,增加了分子间的作用力,进而提高了聚酰亚胺的预倾角^[7]。王丹等人通过将取向膜的辊式涂布法改进为喷墨印刷法,提高了切换不同型号产品之间的速度并大幅减少了取向剂液的使用量^[8]。

在工业生产过程中,一般先将聚酰亚胺液晶取向剂以薄膜形式涂覆在玻璃基板表面、热固化后用溶剂对玻璃基板进行洗涤。在此过程中,由于溶剂的作用,取向剂薄膜脱离玻璃基板的现象时有发生。为了解决这个问题,就需要在聚酰亚胺合成过程中添加物质以增强薄膜与玻璃的粘接性,且不影响液晶的预倾角。侯瑞祥用一端有甲基丙烯酰氧基一端有甲基三乙氧基硅烷的添加剂成功提高了 PMMA 和玻璃基板的粘接性^[9],这给了我们一定的启示。

本论文在 STN 液晶取向剂中添加一定比例的硅烷添加剂,成功地在使液晶预倾角保持在 5°以上,对聚酰亚胺的粘度、成膜性、外观、硬度、储

存稳定性无明显影响的同时,提高了薄膜与玻璃基板的粘接性。

2 实 验

2.1 原料与仪器

STN 取向剂(ZTS-HS625),固含量 5%,购自自贡中天胜新材料科技有限公司;硅烷偶联剂(N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷,Y9669),99%,购自阿拉丁试剂;N-甲基吡咯烷酮(NMP),购自阿拉丁试剂;液晶 E7 ($T_{N-I}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_0=1.521$, $\Delta n=0.22$, $\epsilon_{\parallel}=16$, $\Delta\epsilon=5$),购自烟台显华化工科技有限公司。

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)。采用旋转粘度计(Brookfield viscometer)测试溶液的粘度。采用 PAT-2 型预倾角测试仪(长春联诚仪器有限公司)测试 PI 膜的预倾角,通过 XP6 型偏光显微镜(上海米厘特公司)来观察液晶分子的取向情况;

2.2 聚酰胺酸溶液的制备

取 20 g STN 取向剂,加入一定量的 Y9669,于 25 °C 条件下搅拌 1 h,得到聚酰胺酸溶液。Y9669 的使用量分别为 STN 取向剂溶液中聚合物质量的 0.25%,0.5%,1%,2%,3%。Y9669 的添加量如表 1 所示。

表 1 原料配比
Tab.1 Raw material ratio

样品	STN 液晶 取向剂/g	Y9669/g	Y9669 的 添加比例/%
PI1	20	0.002 5	0.25
PI2	20	0.005 0	0.5
PI3	20	0.010 0	1
PI4	20	0.020 0	2
PI5	20	0.030 0	3

2.3 液晶盒的制作

将以上的聚酰胺酸溶液均匀涂覆在洁净的玻

璃片上并放置在匀胶机的转台上,设置匀胶机第一段转速为 800 r/min,时长为 9 s,第二段转速为 2 500 r/min,时长为 30 s,匀胶机停止旋转后将玻璃片转移至 80 ℃ 的电热板上,用锡纸罩住玻璃片使空气中的灰尘不易落在玻璃片表面,玻璃片在 80 ℃ 条件下放置 30 min 后,将电热板的温度升高到 230 ℃ 并在此条件下固化 1 h。生成的聚酰亚胺薄膜用摩擦机单向单次摩擦后,同批次摩擦的玻璃片按照反向平行的方向用光固化胶粘接成空液晶盒。用紫外光照射空液晶盒 5 min 后,将液晶盒置于 80 ℃ 的电热板上,灌入液晶,在 80 ℃ 条件下保持 30 min 后,关闭电热板,使液晶盒在电热板上缓慢冷却至室温。

2.4 液晶取向性表征及预倾角测定

将已灌入液晶的液晶盒放置于正交偏光显微镜的样品台上,旋转样品台使液晶盒摩擦方向与偏振片的偏光方向平行,确认没有漏光现象;缓慢转动样品台,观察透射光强度是否随着样品台的转动发生明显变化,若出现明暗交替的现象,则说明液晶已取向。

将液晶盒置于 PAT-2 型预倾角测试仪中测定预倾角。为了减小实验误差,同一配方同时制作 3 个液晶盒,分别测量并读出其预倾角数值,若 3 个数值误差小于 0.5°,则取三者平均值作为该配方的预倾角,若测量结果偏差较大,则需重新制作液晶盒以得出最可靠的预倾角数值。

2.5 取向剂薄膜与玻璃粘接性测试

将含有不同 Y9669 含量的聚酰胺酸溶液均匀涂覆在洁净的玻璃片表面,直接放置在 230 ℃ 的电热板上固化 60 min,关闭电热板,待玻璃片冷却至室温后将其分别置于水、异丙醇和 NMP 中浸泡,观察并记录薄膜的形态。

3 结果与讨论

3.1 添加剂对取向剂性能的影响

不同含量的 Y9669 对聚酰氨酸的外观、成膜性、硬度、储存稳定性的影响如表 2 所示,对其粘度的影响如图 1 所示。从表 2 中可以看出,Y9669 的加入对其外观、硬度和 25 ℃ 下储存 2 周后颜色均无明显影响,即不影响 STN 取向剂的储存稳定性。当 Y9669 含量达到 1% 后,成膜性能下降明显。从图 1 中可以看出,当 Y9669 含量不

大于 1% 时,溶液粘度变化不大,而当含量超过 1% 后,粘度迅速增加,超出了指标要求范围。

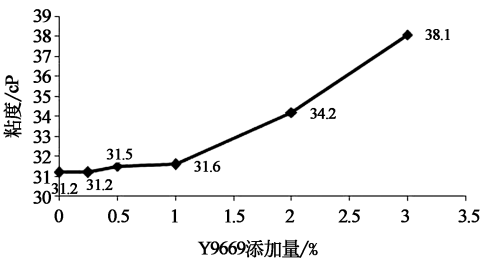


图 1 硅烷添加剂对粘度的影响
Fig. 1 Effect of silane additive on alignment agent viscosity

对于粘度的变化有如下的解释:当硅烷添加剂比例较小时,硅烷之间的距离较大,彼此无法产生化学作用,所以粘度没有显著的提高,而当其比例达到 2% 之后,硅烷之间可以形成 Si-O-Si 键,以化学作用力限制了高分子链的运动,其宏观表现为高分子溶液粘度的明显提高。

表 2 硅烷添加剂对取向剂性能的影响
Tab. 2 Effect of silane additive on alignment agent's performance

样品	Y9669 的添加比例/%	外观	成膜性	硬度	储存稳定性
PI0	0	黄色	好	2H-3H	与两周前无明显变化
PI1	0.25	与添加前无明显变化	好	2H-3H	与两周前无明显变化
PI2	0.5	与添加前无明显变化	好	2H-3H	与两周前无明显变化
PI3	1	与添加前无明显变化	较差	2H-3H	与两周前无明显变化
PI4	2	与添加前无明显变化	较差	2H-3H	与两周前无明显变化
PI5	3	与添加前无明显变化	较差	2H-3H	与两周前无明显变化

3.2 液晶分子的取向

将液晶盒置于 XP6 型偏光显微镜的样品台并确认无漏光现象后,缓慢旋转样品台。对于不同 Y9669 含量样品的液晶盒,随着样品台的转动,均会周期性地出现偏光暗态,如图 2(a)所示,以及偏光明态,如图 2(b)所示,变化周期为 90°。这种现象说明不同 Y9669 含量的聚酰亚胺薄膜均能够使液晶分子产生均匀的取向。



图 2 液晶盒的偏光照片:(a)暗态;(b)明态
Fig. 2 Polarized optical microscopic image of liquid crystal cells:(a) dark state; (b) bright state

3.3 预倾角测试结果

通过测量不同 Y9669 含量样品液晶盒的预倾角,如表 3 所示,我们可以发现,当 Y9669 含量在 0.5%及以下时,预倾角可以达到产品性能要求的 5°以上,而当 Y9669 含量超过 0.5%以后,预倾角下降明显,当 Y9669 含量大于 1%以后,样品

表 3 Y9669 含量对液晶盒预倾角的影响

Tab. 3 Effect of Y9669's proportion on the pretilt angle of liquid crystal cells		
样品	Y9669 的添加比例/%	预倾角/(°)
PI0	0	6.5
PI1	0.25	6.6
PI2	0.5	5.9
PI3	1	所得预倾角曲线不规则
PI4	2	所得预倾角曲线不规则
PI5	3	所得预倾角曲线不规则

虽然在偏光显微镜下有明暗交替现象,但由于硅烷含量过多,交联密度过大,导致产品成膜性能下降明显,在预倾角测试仪中无法得到有效的预倾角度数。

3.4 聚酰亚胺与基板的粘接性

未添加 Y9669 的聚酰亚胺虽然在水中和异丙醇中有较好的粘接性,但在 NMP 中浸泡 25 min 后即完全从玻璃片表面脱落,添加了 0.25%Y9669 的样品薄膜在 NMP 中浸泡 12 h 后脱落,添加了不小于 0.5%Y9669 的样品在 NMP 中浸泡 2 周后仍能保持完好的形态。由此可见,硅烷添加剂 Y9669 的加入可以提高 PI 薄膜与玻璃基板的粘接性能。当硅烷添加剂的比例增加至 0.5%后粘接性能已经可以达到在工业生产的洗涤过程中不会因为溶剂的浸泡而脱落的要求。

针对硅烷添加剂能够增加粘接性的现象,可能的解释如下:玻璃基板的主要成分为二氧化硅,液晶取向剂的主要成分为聚酰亚胺,两者的相容性较差。硅烷添加剂 Y9669 的结构中一端含有 N-苯基氨基,可与聚酰氨酸中的羧基发生化学反应,即与液晶取向剂有较强的作用力,其另外一端含有的硅烷基团可与玻璃基板发生化学作用粘接^[10],如图 3 所示。还有一种理论认为:聚酰氨酸固化时会产生一定的收缩,所以在聚酰亚胺与玻璃基板的界面上会产生附加的应力。当这种应力增大到一定程度时,聚酰亚胺与玻璃基板的粘接就会受到破坏。若加入适量的硅烷添加剂,则可以在聚酰亚胺和玻璃基板之间形成一个模量递减的拘束层,从而使得应力能够较为均匀地传递,增加了粘接性^[11]。

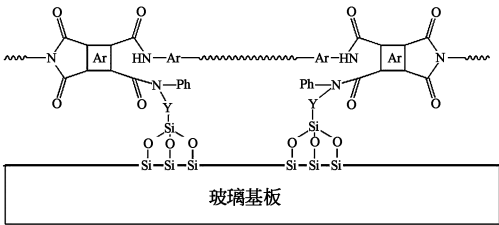


图 3 硅烷添加剂作用机理解释
Fig. 3 Explanation on silane additive's mechanism
图 3 中 Ar 表示苯环结构,波浪线表示液晶取向剂结构。

4 结 论

硅烷偶联剂 Y9669 的加入使得聚酰亚胺薄膜在玻璃基板上的粘接性有一定程度的提高,尤其是在 NMP 中的粘接性有显著的提高。若硅烷添加剂 Y9669 的含量过低,则其对粘接性的提高

有限,若硅烷添加剂 Y9669 的含量过高,则会导致成膜性变差,预倾角曲线不规则,达不到工业生产及使用的要求。除此以外,硅烷偶联剂的加入不会对产品外观、粘度、成膜性、硬度、储存稳定性有明显的影响。经过测试,发现对于本实验中所使用的 STN 取向剂,最佳的硅烷添加剂 Y9669 的添加量为 0.5%。

参 考 文 献:

- [1] 丁紫君,汪映寒. 聚酰亚胺添加剂对液晶预倾角的影响[J]. 液晶与显示, 2009, 24(1): 22-25.
Ding Z J, Wang Y H. Effect of polyimide additive on pretilt angle of liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2009, 24(1): 22-25. (in Chinese)
- [2] 王永,孙可,谢莉. 聚酰亚胺在液晶显示器件中的应用[J]. 现代显示, 2013, 147(4): 22-24.
Wang Y, Sun K, Xie L. Applications of polyimide film in liquid crystal display [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 147(4): 22-24. (in Chinese)
- [3] Castellano J A. Surface anchoring of liquid crystal molecules on various substrates[J]. *Molecular crystals and liquid crystals*, 1983, 94(1-2): 33-41.
- [4] Scheffer T J, Nehring J. A new, highly multiplexable liquid crystal display[J]. *Applied Physics Letters*, 1984, 45(10): 1021-1023.
- [5] 王守康,张芹,孙振. 可溶性聚酰亚胺的制备及其在液晶显示器上的潜在应用[J]. 高分子学报, 2009, 6(6): 566-571.
Wang S L, Zhang Q, Sun Z, *et al.* Preparation of soluble polyimide and its potential application in liquid crystal displays[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2009, 6(6): 566-571. (in Chinese)
- [6] 孙瑞鹏,黄锡珉,马凯. 聚酰亚胺膜上液晶表面锚定强度的研究[J]. 物理学报, 1995, 44(6): 897-902.
Sun R P, Huang X M, Ma K, *et al.* Investigation of surface anchoring strength of liquid crystals on polyimide film [J]. *Acta Physica Sinica*, 1995, 44(6): 897-902. (in Chinese)
- [7] Sun Z, Wang Y H. Hyperbranched polyimide application in liquid crystal alignment layers[J]. *Polymers advanced Technologies*, 2013, 24: 126-129.
- [8] 王丹,马国靖,宋勇志,等. 印刷型设备产生配向膜 Mura 研究[J]. 液晶与显示, 2014, 29(6): 881-885.
Wang D, Ma G J, Song Y Z, *et al.* PI alignment inkjet printing Mura[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2014, 29(6): 881-885. (in Chinese)
- [9] 侯瑞祥. 光学塑料零件粘接用胶的选择与改性[J]. 光学技术, 1998, 2: 44-47.
Hou R X. Selection and modification of bonding agent used in optical plastic elements[J]. *Optical Technology*, 1992, 2: 44-47. (in Chinese)
- [10] 胡缙昌,庞金兴,丁振亚,等. 硅烷对封接玻璃表面作用[J]. 武汉工业大学学报, 1995, 17(1): 4-7.
Hu J C, Pang J X, Ding Z Y, *et al.* Effect of silane in the surface of sealing glass[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 1995, 17(1): 4-7. (in Chinese)
- [11] 高红云,张招贵. 硅烷偶联剂的偶联机理及研究现状[J]. 江西化工, 2003, 2: 30-34.
Gao H Y, Zhang Z G. The linking mechanism and research situation of silane coupling agent[J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2003, 2: 30-34. (in Chinese)

作者简介:汪映寒(1964—),男,安徽黄山人,博士生导师,主要从事聚酰亚胺液晶取向剂的研究。E-mail: wang_yh@scu.edu.cn