

主链含氟聚酰亚胺液晶取向排列剂的表面性能及微观形貌

张春华 杨正华 孟贤*

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室,
中国科学院、中国石油化工总公司高分子化学联合开放实验室 长春 130022)

吴爱国 李 壮

(中国科学院长春应用化学研究所电分析化学开放实验室 长春)

摘 要 通过改变聚酰亚胺膜中主链氟的含量,合成了几种高预倾角的聚酰亚胺膜,测定了各种膜取向前后的接触角,发现接触角随聚酰亚胺膜主链中氟含量的改变而改变.在原子力显微镜下观察含氟聚酰亚胺及不含氟聚酰亚胺取向膜的微观结构,发现两种膜都是沿着摩擦方向有序排列,其中完全含氟聚酰亚胺取向膜较不含氟的聚酰亚胺取向膜更有规整性.

关键词 主链含氟聚酰亚胺,液晶取向排列剂,表面性能,微观形貌

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)07-0544-04

聚酰亚胺(PI)可以作为特种材料用于微电子领域,尤其是含氟基团的引入,不仅改善了 PI 的溶解性,还赋予了 PI 更优异的物理化学性质及光电性能.基于 PI 上述诸多优点,它是用作液晶取向排列剂的理想材料.但普通型 PI 只能用于 TN-LCD 型,其预倾角只能有 $1^\circ \sim 2^\circ$,为获得高预倾角的 STN-LCD 型的聚酰亚胺,必须在结构上进行某些修饰,如侧链中引入长烷链烃^[1,2]、主链或侧链上引入氟原子^[3]等.由于含氟聚酰亚胺具有更多的优点,尤其在平板显示器用液晶取向排列剂方面,含氟 PI 发挥的作用越来越大. Shigeki 等^[3]对侧链含氟 PI 膜进行了研究,我们通过主链中引入氟原子,获得高预倾角的液晶取向排列剂,测定接触角并对其表面性能进行了探讨.使膜表面分子取向的方法很多^[4],我们采用摩擦法使 PI 膜的表面分子沿一定方向排列,使其微观表面形成有规则的沟痕.未摩擦的 PI 膜表面分子排列很差,显得杂乱无章.用扫描隧道显微镜可以很

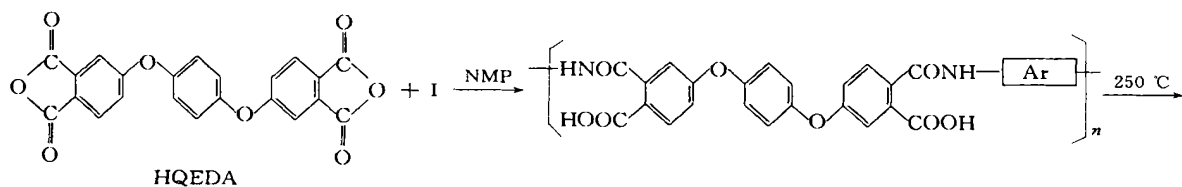
好地观察到取向 PI 膜的微观相貌,但必须将 PI 膜涂敷到导电基片上^[5],用原子力显微镜(AFM)就可以直接观察.本文采用 AFM 法对 PI 膜的微观相貌进行了研究.

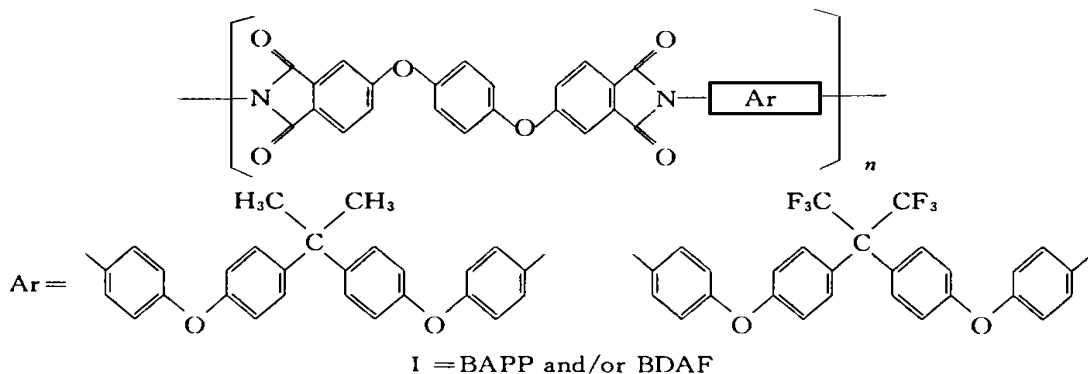
1 实验部分

1.1 试剂及 PI 的合成

所用的二酐及二胺为三苯二醚四酸二酐(HQEDA),4,4'-(六氟异丙撑基)双(4-苯氧基苯胺)(BDAF)和 4,4'-(异丙撑基)双(4-苯氧基苯胺)(BAPP),均为本实验室合成;N-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯,上海科昌化工品有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,北京化工厂;去离子水,本实验室自制.

在室温下将二酐单体与二胺单体以等摩尔混合,在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中缩合,于 250°C 使之酰亚胺化成 PI. 调节两种二胺 BAPP/BDAF 的摩尔分数,使 BDAF 的摩尔分数分别为 100%、





60%、40%、20%及 0,所对应的 PI 分别记为 PIⅡ、PIⅢ、PIⅣ、PIⅤ及 PIⅥ.

1.2 PI取向膜的制作及其接触角的测定及相貌观察

在洁净的玻璃上旋涂质量分数为 $F\%$ 的 PI 溶液,在洁净的水平台上固化,固化条件为: 80°C , 30 min, 250°C , 2 h. 用绒布打磨,部分制成液晶盒,用晶体旋转法^[6]测其预倾角.

用日本产接触角测定仪测定接触角. 测试条件为: 常温,相对湿度 29%. 测试用液体为去离子水及 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF).

微观相貌用 Nano Scope III a 型原子力显微镜观察.

2 结果与讨论

2.1 PI膜的接触角、表面自由能与 PI中氟含量的关系

表面能是分子间力的一种直接证明. 固体表面的分子受到不平衡的分子间力的影响,与固体内部的分子比较,具有附加的能量^[7]. 但是,由于固体表面缺乏流动性,这种自由能不可能直接观察,而只能用间接方法测定,即测定液体在固体上的平衡接触角,根据 Fowkes 的公式及 Owens 和 Wendt 公式^[8]估算固体表面自由能.

将 PIⅡ ~ PIⅥ用绒布在同样条件下打磨,用去离子水及 DMF 作测试液体,分别测试打磨前后各种 PI 膜的接触角,结果如图 1 所示.

Fowkes 根据对界面上吸引力的理论考虑,假定总的表面自由能等于表面上各种分子间力的贡献总和^[4],则固体表面自由能 V_s 可写成 $V_s = V_s^d + V_s^h$.

Fowkes 的公式及 Owens 和 Wendt 公式为:

$$1 + \cos\theta \approx 2[(V_s^d)^{1/2}(V_l^d)^{1/2} + (V_s^h)^{1/2}(V_l^h)^{1/2}]/V_l$$

其中 θ 代表接触角, V_s^d 表示固体色散力的分量; V_s^h 表示固体氢键力的分量; V_l^d 表示液体色散力的分量; V_l^h 表示液体氢键力的分量; V_l 表示液

体的表面张力 ($V_l = V_l^d + V_l^h$).

根据 Fowkes 的公式及 Owens 和 Wendt 公式,用这种聚合物与两种液体的接触角,可估算出这种聚合物的表面自由能,结果见图 2

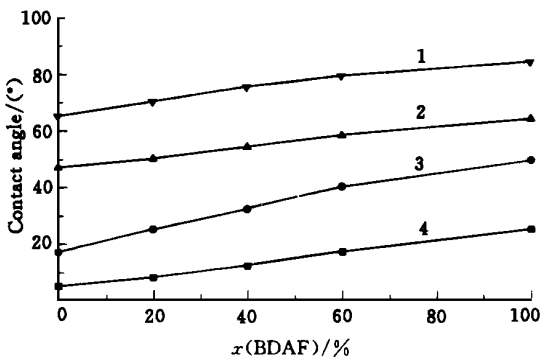


图 1 摩擦前后在去离子水和 DMF 溶剂中接触角与 BDAF 含量的关系

Fig. 1 Relation between the contact angle and BDAF content in PI films in deionized water and DMF

1. unrubbed(water); 2. rubbed(water);
3. unrubbed(DMF); 4. rubbed(DMF)

结果表明,随着 PI 膜主链中的氟含量的增

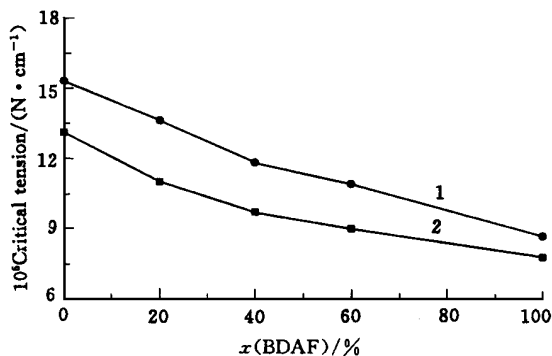


图 2 摩擦前后表面自由能与氟含量的关系

Fig. 2 Dependence of fluorine content on the critical surface tension for PI film
(1) before and (2) after rubbing test

加,相应的膜与去离子水的接触角也增加,则其固体聚合物的表面自由能相应减小,而且摩擦前后的表面自由能也不同,对于本实验体系的聚合物来说,摩擦后,其表面自由能较之摩擦前要大一些,与 Shigeki等^[3]报道的侧链含氟 PI膜有类似的规律. 当用 DMF作为测试液体时,与用去离子水作为测试液体有同样的规律. 这可能是由于摩擦后,PI膜表面的疏水基团—CF₃减少之故.

2.2 PI膜微观形貌

将质量分数为 1%的 PI溶液分别涂敷在 ITO玻璃上,直接与液晶接触,封盒后进行预倾角的测试. 测得 PIH 的预倾角为 10°~ 12°,PI-V 的预倾角为 3°~ 4°左右,在原子力显微镜

(AFM)上,对这两种 PI膜摩擦前后的微观形貌进行观察,发现摩擦前,其膜表面的分子散乱自由排列,显得杂乱无章. 这是因为 PI分子的链段在溶液中就是自由散乱地存在,即沿着各个方向伸展,当溶剂被除去之后,它仍以原来状态存在. 而当 PI膜表面被摩擦之后,PI膜表面的分子链段在外摩擦应力的作用下发生形变,使膜表面分子的有序链段沿着摩擦方向重新排列^[9-11],在 AFM下观察,PIH 表现出一道道有规则的沟痕,其平均深度为 1.772 nm(见图 3),这说明在外摩擦应力的作用下,沿着摩擦方向有序排列的 PIH 膜分子很有规整性.

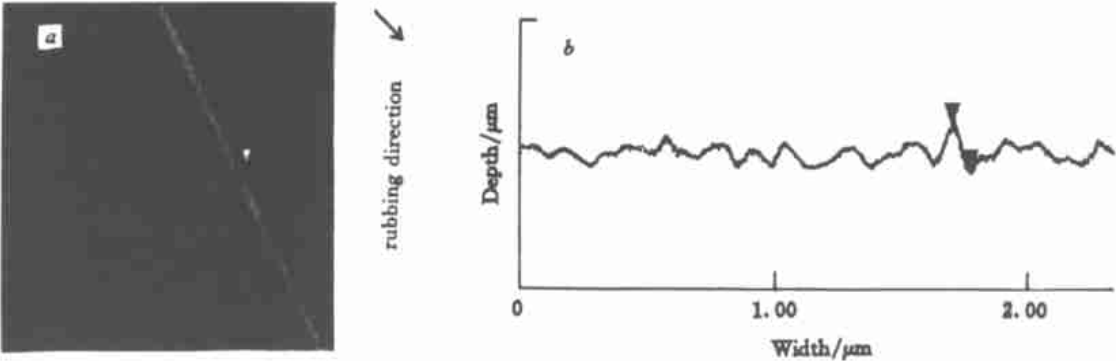


图 3 PIH 的微观形貌(扫描面积为 2μm×2μm,灰度为 15 nm)(a)和沟痕深度(b)

Fig. 3 Microgrooves of a PIH film(scan area 2μm×2μm, gray scale 15 nm)(a) and Depth of groove(b)

完全不含氟的 PIV 膜摩擦取向后其规整性不及 PIH 膜,其沟痕深度平均为 1.884 nm(见图 4). 总之,在 PI分子中用—CF₃代替—CH₃后,无

论从接触角还是从 AFM的实验中,其相应的膜表现出来的性能明显不同.

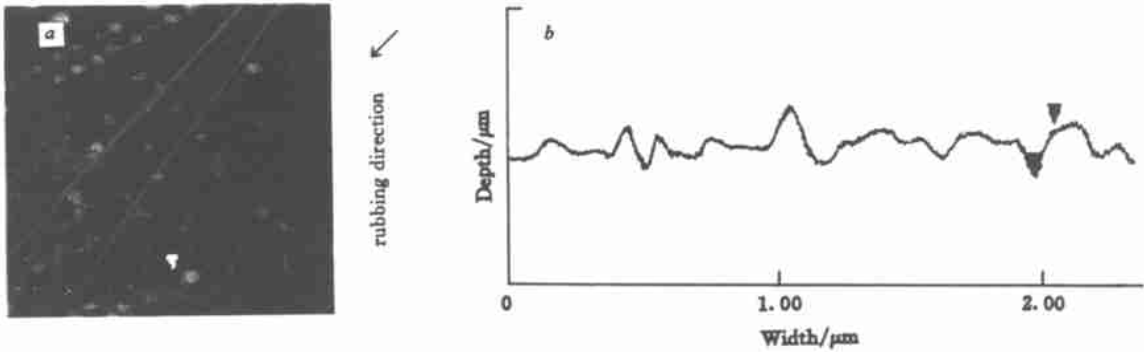


图 4 PIV 的微观形貌(扫描面积为 2μm×2μm,灰度为 15 nm)(a)和沟痕深度(b)

Fig. 4 Microgrooves of a PIV film(scan area 2μm×2μm, gray scale 15 nm)(a) and Depth of groove(b)

参 考 文 献

- 1 Fukuro H, Kobayashi S. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1988, **163** 157
- 2 Masami Y, Toshihiko K. Jpn Kokai Tokkyo Koho, T P 06 130 399
- 3 Shigeki I, Misako H, Tohru M. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1993, **225** 99
- 4 Castello J M. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1983, **94** 33
- 5 Binnig G, Rohrer H, Gerber C, *et al.* *Phys Rev Lett*, 1982, **49** 57
- 6 Scheffer T J, Nehring J. *J Appl Phys*, 1977, **5** 1 785
- 7 Van Krevelen D W Auth. XU Yuan-Ze(许元泽), ZHAO De-Lu(赵得禄), WU Da-Cheng(吴大诚) Trans(译). *Properties of Polymers(聚合物的性质)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1987 121
- 8 CHENG Chuan-Xuan(程传煊) Auth(著). *Surface Physical Chemistry(表面物理化学)*. Shanghai(上海): Science and Technology Literature Press(科学技术文献出版社), 1995 110
- 9 Kim Y B, Olin H, Park S Y, *et al.* *Appl Phys Lett*, 1995, **66** 2 218
- 10 Nejh H. *Surf Sci*, 1991, **256** 94
- 11 Binnig G, Gerber C, Quate C F. *Phys Rev Lett*, 1986, **56** 930

The Surface Property and Morphology of the Polyimides Having Fluorinated Main Chains for Liquid Crystal Alignment

ZHANG Chun-Hua, YANG Zheng-Hua, DING Meng-Xian*

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Union Laboratory of Polymer Chemistry, Chinese Academy of Sciences and China Petro-Chemical Corporation, Changchun 130022)

WU Ai-Guo, LI Zhuang

(Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun)

Abstract The liquid crystal alignment with higher pretilt angles was obtained from polyimide(PI) having fluorinated main chains. The contact angles of the PI films were found to be dependent on the fluorine content of the PI. The morphology of the rubbed PI surfaces with fluorinated and unfluorinated main chains for liquid crystal alignment was compared by observation with atomic force microscope(AFM). The results showed that the surface of the rubbed PI films have regular and narrow intervals, aligned along the rubbing direction. The fluorinated PI surfaces are superior to the unfluorinated PI surfaces in regularity.

Keywords polyimide, fluorinated main chain, liquid crystal alignment, surface properties, morphology