

文章编号:1007-2780(2009)05-0656-05

聚合工艺对联苯侧链型聚酰亚胺薄膜取向性能的影响

陈胜亮, 刘向阳, 顾 宜*

(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, E-mail:py_39@yahoo.com.cn)

摘 要: 以 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、3,5-二氨基苯甲酸{6-[4'-(苯基)苯氧基]己基}酯(C6-DABBE)、4,4'-二苯醚四羧酸二酐(ODPA)为单体,分别采用一步法和两步法共聚成一系列含有联苯侧链的聚酰亚胺。采用衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)、表面能、原子力显微镜(AFM)、光电子能谱(XPS)等测试手段对薄膜的基本性能进行了研究。通过对预倾角的测量考察了液晶分子在联苯侧链聚酰亚胺薄膜上的取向性能。结果表明,一步法和两步法合成的聚酰亚胺表面分子结构基本一致,都能使液晶分子表现出良好的取向性能;液晶分子的预倾角随着聚酰亚胺侧链含量的增加而增加;由于两步法更有利于侧链在表面富集,所以采用两步法可获得更大的预倾角。

关 键 词: 聚酰亚胺; 预倾角; 聚合工艺; 富集
中图分类号: TQ 323.7; O753+.2 文献标识码: A

1 引 言

聚酰亚胺 (PI)是一类具有优异耐热性能、介电性能、机械性能、耐化学腐蚀性能的高性能聚合物材料^[1],在液晶显示器件中被用作液晶分子的取向膜。衡量取向膜取向效果的一个重要参数是预倾角,合适的预倾角可以避免液晶分子反倾斜旋转。不同的液晶显示模式要求初始态液晶分子具有不同的取向方式。对于扭曲向列相液晶显示器(TN-LCD)而言,要求液晶分子的预倾角为1~3°;对于超扭曲向列液晶显示器(STN-LCD)而言,要求液晶分子的预倾角为3~15°;而超扭曲双折射液晶显示器(SEB-LCD),则要求液晶分子的预倾角达20°以上。

付祥峰等采用一步法合成了一系列含有联苯侧链的聚酰亚胺,并对其薄膜的取向能力进行了探讨,结果显示,在侧链上引入联苯基团可明显改善聚酰亚胺的取向性能,预倾角最大可达12.5°^[2];Yoon Jung Lee 等人合成了含有长烷基侧链的二胺单体,采用此单体合成的聚酰亚胺取向膜预倾角高达80°^[3];Stephen 等人合成了一系列侧链中含有联苯结构的聚酰亚胺,预倾角达到了60°^[4];

赖华等合成了新型含硅二胺单体:4-(叔丁基二甲基硅氧基)联苯基-3,5-二氨基苯甲酸酯^[5],含硅侧链的引入降低了聚酰亚胺的表面能,有利于侧链向表面的富集,增大了液晶分子与聚酰亚胺侧链的作用力,从而使液晶分子在聚酰亚胺表面的预倾角增大。这些例证说明,侧链向表面富集能在一定程度上影响聚酰亚胺薄膜的取向性能。

目前该领域的研究主要是从分子结构设计的角度,通过改变聚酰亚胺大分子链的化学结构来控制取向膜取向性能,同时也有对取向膜后期热处理工艺等方面的研究,但尚没有关于聚合工艺对取向膜取向性能影响的报道。

本文在前期研究的基础上,分别采用一步法和两步法的聚合工艺合成了一系列含有侧链联苯基元的聚酰亚胺。结果表明,两步法比一步法更有利于侧链在表面富集,可获得更大的预倾角,达到了通过聚合工艺来控制聚酰亚胺取向膜的结构,从而控制液晶分子预倾角目的。

2 实 验

2.1 实验原料及仪器

实验中使用的原材料主要有以下几种:

收稿日期: 2009-03-23; 修订日期: 2009-03-26
基金项目: 国家自然科学基金(No. 50773044, No. 50433010)
* 通讯联系人, E-mail: guyi@scu.edu.cn

4,4'-二氨基二苯醚(ODA,上海合成树脂研究所);4,4'-二苯醚四羧酸二酐(ODPA,上海合成树脂研究所);含联苯侧链型二胺(C6-DABBE、自制)。

主要的测试仪器如下:

表面能测试仪器:Krüss DSA100(德国);预倾角仪器: PAT-20,长春联诚仪器有限公司;原子力显微镜:Multimode 8, Explore, Veeco 仪器公司;表面元素分析(XPS):XSAM800 型 X-ray 光

电子能谱仪。

2.2 聚酰亚胺的合成方法

一步法^[6]:等当量的二胺单体与二酐单体混合和搅拌,在高沸点溶剂中于 180~220 ℃进行高温聚合并酰亚胺化;

两步法^[7]:等当量的二胺单体与二酐单体在 N₂ 氛围、冰浴条件下反应 12 h,生成相应的聚酰胺酸,采用热酰亚胺化脱水环化为最终的聚酰亚胺。

图 1 聚酰亚胺的结构

Fig.1 Structures of PI

2.3 液晶盒的制备

2.3.1 一步法

将不同体系 PI 旋涂在尺寸为 25 mm×25 mm×1.1 mm 的 ITO 玻璃上,在 100 ℃下处理 2 h,150 ℃和 200 ℃各处理 1 h,脱去溶剂。将涂有 PI 薄膜的玻璃片在摩擦机上磨擦取向。将两片打磨好的玻璃片反向平行合在一起,中间夹入厚度约 50 μm 的聚合物薄膜作为隔垫物来控制盒厚,灌上 5 CB 液晶,用环氧树脂封盒。

2.3.2 两步法

将不同体系聚酰胺酸(PAA)旋涂在尺寸为 25 mm×25 mm×1.1 mm 的 ITO 玻璃上。将 PAA 薄膜在 100 ℃下处理 1 h,150 ℃、200 ℃、230 ℃下各处理 1 h。磨擦取向后按上述方法制备液晶盒。

2.4 预倾角的测量

预倾角的测量采用晶体旋转法,测试预倾角的范围为 0~20°和 70~90°。其中 0~20°的测试精度为±0.1°;70~90°的测试精度为±0.5°。

3 结果与讨论

3.1 预倾角测量结果及分析

液晶分子在聚酰亚胺表面的预倾角的测量结果如图 2 所示。从图中可以看出,预倾角随着

联苯侧链含量的增加而变大,表明液晶分子主要同聚酰亚胺联苯侧链相互作用。一步法合成的聚酰亚胺,预倾角从 3.2°增大到 11.3°;两步法合成的聚酰亚胺,预倾角从 5.6°增加至 17.6°。这是因为联苯侧链含量增加,使聚酰亚胺与液晶分子的作用力增强,预倾角增大。

图 2 聚酰亚胺表面的预倾角

Fig.2 Pretilt angles of LC on polyimides

此外,对具有相同含量侧链的聚酰亚胺,两步法合成的聚酰亚胺可以获得更高的预倾角。其原因可能是表面化学结构和表面形貌的影响。

3.2 衰减全反射红外(ATR-FTIR)测试及分析

为了对比两种工艺对所合成的聚酰亚胺结构的影响,采用衰减全反射红外光谱对其本体分子结构进行了分析。

在图 3 中,1 700 cm^{-1} 处聚酰胺酸的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰已完全消失,说明两种工艺合成的聚酰亚胺均已完全酰亚胺化。以 1 500 cm^{-1} 为内标,两种工艺合成的聚酰亚胺薄膜上 1 377 cm^{-1} $\text{C}-\text{N}$ 伸展振动和 1 788 cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ 不对称伸展振动峰的峰面积均相同,也证明两种工艺合成的聚酰亚胺都完成了酰亚胺化。可以认为,两种工艺合成的聚酰亚胺本体的分子结构基本一致。

图 3 聚酰亚胺表面的衰减全反射红外光谱
Fig. 3 ATR-FTIR of polyimides prepared by one step-method and two step-method

3.3 原子力显微镜(AFM)测试及分析

为了直接研究聚酰亚胺的表面形貌,采用原子力显微镜对磨擦后的聚酰亚胺表面形貌进行了观察。从图 4 可知,通过一步法和两步法制备的聚

图 4 磨擦后聚酰亚胺表面形貌
Fig. 4 Rubbed AFM image of PI

酰亚胺在磨擦后,表面都出现了宽约 30 nm 的均一沟槽。因此一步法和两步法合成的聚酰亚胺表面形貌不存在差异。

AFM 图和 ATR-FTIR 图得到的信息均来源于聚酰亚胺本体。结合两者来看,可以认为两种工艺制备的聚酰亚胺的化学结构是相同的,一步法和两步法得到的聚酰亚胺表面形貌并无区别,导致表面取向能力不同的原因可能是侧链的富集程度不同。

3.4 光电子能谱(XPS)测试及分析

为了研究聚酰亚胺侧链在表面富集的情况,采用光电子能谱对聚酰亚胺表面的元素进行了分析。

图 5 聚酰亚胺表面 C 元素的 XPS
Fig. 5 XPS of C element in polyimides prepared by one-step and two-step method

XPS 图中,284.7 eV 处归结于 $\text{C}-\text{H}$ 。一步法合成的聚酰亚胺薄膜表面,与氢原子相连的碳原子占总碳原子数的 63.7%;两步法合成的聚酰亚胺表面,与氢原子相连的碳原子占总碳原子数的 73.5%。分析认为,在两步法合成的聚酰亚胺薄膜表面,有更多的侧链富集。

在一步法制备聚酰亚胺胶液的过程中,酰亚胺化已经完成,将其胶液涂覆在玻璃表面并高温

脱溶剂成膜时,由于聚酰亚胺分子的刚性很大,分子运动能力差,所以构象很难改变,非极性的联苯侧链向表面外迁移、富集所受到的阻力较大;而两步法成膜过程是聚酰胺酸溶液脱溶剂并同时进行热酰亚胺化过程,酰胺酸分子相对于聚酰亚胺分子柔性较高,有利于侧链向表面迁移并富集。

3.5 表面能测量及分析

为了研究聚酰亚胺的表面情况,测量了不同工艺条件制备的聚酰亚胺的表面能。从图 6 可知,随着侧链密度的增加,表面能呈下降趋势。这是由于侧链为非极性基团,C6-DABBE 含量的增加,聚酰亚胺表面的侧链密度相应增加,降低了聚酰亚胺的表面能极性部分的大小,使表面能呈下降趋势。

图 6 聚酰亚胺的表面能随 C6-DABBE 含量的变化
Fig. 6 Surface energy of polyimides varied with the content of C6-DABBE

对于同等含量的侧链,两步法制备的聚酰亚胺表面侧链密度低于一步法合成的聚酰亚胺。这是由于两步法更有利于侧链在表面的富集,使聚酰亚胺表面能降低。

综合以上分析可知,在两步法制备过程中,非极性的联苯侧链向表面迁移、富集的过程中受到的阻力较小,使聚酰亚胺表面侧链密度高于一步法,因此进一步增加了与液晶分子的作用,使预倾角增大。

4 结 论

采用一步法和两步法工艺制备了一系列含联苯侧链的聚酰亚胺,对液晶分子在其表面的取向性能进行了研究。结果表明,两种工艺制备的聚酰亚胺薄膜均表现出良好的取向性能,预倾角随侧链含量增加呈现上升趋势,并且两步法合成的聚酰亚胺的预倾角大于一步法。通过原子力显微镜(AFM)和衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)对聚酰亚胺表面进行了分析,结果显示一步法和两步法没有很大差别,本体的分子结构基本一致。光电子能谱(XPS)和表面能测量结果显示,对于相同含量的侧链聚酰亚胺,两步法更有利于非极性的侧链在完成酰亚胺化的过程中向聚酰亚胺表面富集,所以采用两步法的聚合工艺能获得更高的预倾角。

参 考 文 献:

- [1] 丁孟贤. 聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料 [M]. 北京:科学出版社, 2006.
- [2] 付祥峰,帅亚,顾宜. 含联苯基团侧链聚酰亚胺液晶取向膜的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(3): 228-230.
- [3] Lee Y J, Choi J G, Song I K, *et al.* Effect of side chain structure of polyimides on a pretilt angle of liquid crystal cells [J]. *Polymer*, 2006, 47:1555-1562.
- [4] Wang D H, Shen Z H, Guo M M, *et al.* Synthesis and properties of polyimides containing multiple alkyl side chains [J]. *Macromolecules*, 2007, 40:889-900.
- [5] Lai Hua, Qin Lin, Liu Xiangyang, *et al.* Synthesis of novel polyimides with (tert-butyldimethylsiloxy) biphenyloxy groups and the effect of side-chains content on their properties [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44: 3724-3731.
- [6] Wilson D, Stenzenberger H D, Hergenrother P M. *Polyimides* [M]. Glasgow and London: Blackie, 1990.
- [7] Geary J M, Goodby J W, Kmetz A R, *et al.* The mechanism of polymer alignment of liquid crystal materials [J]. *J. Appl. Phys.*, 1987, 62(10):4100-4107.

- SI 词头是用于构成倍数单位的因数符合,不能单独使用。
- 词头符号与所紧接着的单位符号应作为一个整体对待,它们共同组成一个新单位(十进倍数或分数单位),并具有相同的幂次。例如: $10\text{ hm}^2=10\times(100\text{ m})^2=10^5\text{ m}^2$; $1\text{ cm}^3=(10^{-2}\text{ m})^3=10^{-6}\text{ m}^3$ 。
- 词头不能重叠使用,即不能使用由几个词头并列组成的组合词头。例如:不能用 $\text{m}\mu\text{s}$ (毫微秒),正确的为 ns (纳秒)。
- 摄氏度、平面角和时间单位(s 除外)及 kg 等不得使用词头的倍数单位。例如:“mh”(毫小时),“hkg”(百公斤)是不规范的。