

文章编号:1007-2780(2009)03-0345-05

TFT-LCD 中聚酰亚胺取向剂用 关键中间体 4-BDAF 的制备

张建立^{1,2}, 尚洪勇^{1,2}, 梁 晓², 刘鑫勤¹

(1. 石家庄永生华清液晶有限公司, 河北 石家庄 050091, E-mail: zhangjl@slichem.com;

2. 清华大学 化学系, 北京 100084)

摘 要: 4-BDAF 是制备聚酰亚胺取向剂材料的关键中间体之一。自主设计了易于国产化的、全新的 4-BDAF 工艺合成路线。采用六氟丙酮、苯酚为起始原料, 选择甲基磺酸为催化脱水剂, 经过三步反应, 通过优化原料配比、反应时间、反应温度等实验参数来选择最佳工艺条件。结果表明, 在六氟丙酮、苯酚、催化剂的摩尔配比为 1:2:2, 反应温度控制在 155 ℃, 反应时间为 11 h 时的条件为最优工艺条件, 4-BDAF 的总收率达到 57%。产品再经过精密提纯, 在品质方面达到了国外公司产品的同等水平, 价格具有明显优势, 且易实现工业化量产。

关 键 词: 取向剂; 聚酰亚胺; 4-BDAF; 原料配比

中图分类号: TQ 323.7; TN141.9

文献标识码: A

1 引 言

薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)现已在平板显示器市场占据了统治地位。取向剂材料是构成液晶显示器(LCD)的主要材料之一。TFT-LCD 显示品质的不断提高对取向剂材料也提出了更高的要求, 如: 具有高电压保持率、高电阻率, 与多氟液晶材料要有良好的匹配性等^[1-3]。聚酰亚胺类(PI)取向剂以其诸多优点而成为 TFT-LCD 用取向剂的主流选择^[4,5]。2, 2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷(4-BDAF)是制备 TFT-LCD 用取向剂材料的主要原料之一^[2,3]。2, 2-双(4-羟基苯)六氟丙烷(双酚 AF)不仅用于制备 TFT-LCD 用取向剂材料, 而且还用于制取含氟的硫化促进剂, 用途非常广泛。

随着 TFT-LCD 行业的发展, 聚酰亚胺类(PI)取向剂技术的研发和市场状况成为行业内企业关注的焦点。现在, PI 的生产和市场完全被国外大公司所控制和垄断, 使国内 TFT-LCD 产业链的建设受到制约。作者借鉴 2, 2-二(4-羟基苯)丙烷(双酚 A)的制备等方面的文献资料^[6], 自主设计出易于国产化的、全新的工艺合成路线, 并进

行了一些工艺研究和优化, 尤其是在双酚 AF 制备中催化脱水剂的选择、温度和原料配比等方面做了些创新性的工作, 本步收率提高到了 77%, 三步总收率达到了 57%, 使产品在品质方面达到国外公司产品的同等水平, 同时价格方面又具有明显竞争优势, 打破了国外大公司的技术垄断。此合成工艺路线尚未见有类似的公开报道。

2 实 验

2.1 测试仪器与实验材料

2.1.1 测试仪器

DSC822e 型差热分析扫描仪(瑞士梅特勒-托利多公司)用于对样品进行差热分析, 并定性解释所得的差热图谱, 揭示样品的相态变化; HP1100 型液相色谱仪(美国惠普公司)用于测定分析有机化合物的化学纯度; SR-6517 型电阻率测试仪(日本, An-Shin Advantek Ltd)用于测定材料的电阻率。

2.1.2 实验材料

实验原料: 六氟丙酮三水合物、苯酚、甲基磺酸、N, N-二甲基乙酰胺、对氯硝基苯等均为商业

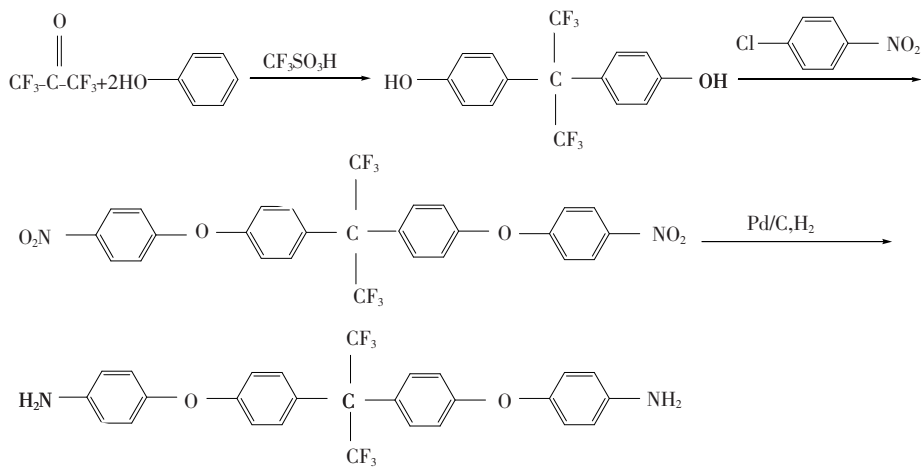
采购,纯度>99.0%;

试剂:二氯甲烷、甲苯、四氯化碳、乙醇、乙酸乙酯等均为商业采购、分析纯。

2.2 合成过程

2.2.1 合成路线

4-BDAF 的合成路线为:



2.2.2 双酚 AF 的制备

在 500 mL 三口瓶中加入浓硫酸 100 mL,于恒压漏斗中缓慢滴加 44.0 g(0.20 mol)六氟丙酮三水合物,将产生的六氟丙酮气体导入另一装有 50.0 g(0.53 mol)苯酚,38.4 g(0.40 mol)甲基磺酸的 500 mL 三口瓶中,在 155 ℃下搅拌反应后,约 7~8 h 滴毕,再继续反应 11 h。停止反应后,加入 200 mL 二氯甲烷溶解,用 10%氢氧化钠水溶液中和,再洗至中性,然后干燥,去溶剂,于 1 330 Pa 下减压蒸去未反应的原料和杂质,再在 133~266 Pa 下减压蒸馏得粗品,用 3 倍甲苯和 3 倍四氯化碳混合溶剂重结晶两次,得 51.8 g 白色晶体。HPLC:99.1%;mp:160.5 ℃;收率:77%。

2.2.3 2,2-双[4-(4-硝基苯醚)苯基]六氟丙烷的制备

三口瓶中加入双酚 AF 20.2 g(0.06 mol),N,N-二甲基乙酰胺 160 mL,7.4 g(0.13 mol)氢氧化钾,在 70~80 ℃下反应 2 h。然后,加热升温至 140 ℃,开始滴加 20.5 g(0.13 mol)对氯硝基苯,滴加完毕,继续反应 5 h。减压蒸馏回收大部分的 N,N-二甲基乙酰胺,降至室温水解,将反应物搅拌下倒入 500 mL 水中,析出固体,过滤得 34 g 粗品。再用 20 倍乙醇和 3 倍甲苯混合溶剂重结晶,得产品 29.5 g。HPLC:99.3%;mp:163.4 ℃;收率:85%。

2.2.4 4-BDAF 的制备

单口瓶中加入 2,2-双[4-(4-硝基苯醚)苯基]

六氟丙烷 102 g(0.17 mol),乙酸乙酯 1 200 mL,5%Pd/C 20 g,用氮气置换空气 5 次,再用氢气置换氮气 5 次,在 40~50 ℃下常压加氢,反应 5~6 h 完毕。停止反应,滤去催化剂,减压下去除乙酸乙酯,得固体,用 4 倍乙醇重结晶,得白色晶体 73.3 g。HPLC:99.9%;mp:163.1 ℃(文献值 163~164 ℃^[7]);收率:87%。再进行水洗、离子交换树脂处理和去溶剂、干燥、吸附剂吸附等步骤,测定其电阻率值为 1×10¹⁴ Ω·cm 以上,电阻率指标基本可以满足 TFT-LCD 对取向剂材料品质的要求。

3 结果与讨论

3.1 双酚 AF 的合成

以原料配比、反应时间、反应温度、催化脱水剂选择等作为实验参数,对其进行研究和优化。

3.1.1 原料配比对收率的影响

反应温度固定为 155 ℃,反应时间为 10 h,催化脱水剂选择甲基磺酸。六氟丙酮三水合物滴入浓硫酸中干燥,再入反应瓶的低部,滴加通入时间为 5 h,后处理工艺和方法基本不变,改变六氟丙酮、苯酚、甲基磺酸的摩尔比,双酚 AF 的收率与原料配比之间的关系如表 1 所示。

从表 1 可以看出,以六氟丙酮为基准,提高苯酚的用量,收率并未提高,如 980902;增加甲基磺酸的用量,收率也未明显变化,如 980908;当六氟丙酮、苯酚、甲基磺酸的摩尔比稳定在 1:2:2 时,可得到较为满意的收率,可达 65%以上。因此,

表 1 原料配比对收率的影响

Table 1 Effect of raw material ratio on the yield of products

实验编号	$n(\text{六氟丙酮}):n(\text{苯酚}):$ $n(\text{甲基磺酸})$	收率(%)
980826	1.0: 2.0: 1.3	59.1
980831	1.0: 3.8: 1.9	49.3
980901	1.0: 2.0: 2.0	78.8
980902	1.0: 9.0: 2.0	61.5
980908	1.0: 2.4: 3.9	54.6
981007	1.0: 2.6: 2.0	75.6

六氟丙酮、苯酚、甲基磺酸的摩尔配比选择为 1:2:2。

3.1.2 反应温度对收率的影响

原料六氟丙酮、苯酚、甲基磺酸的摩尔配比固定为 1:2:2,其它条件固定不变,改变反应温度,考察其对收率的影响。双酚 AF 收率与反应温度的关系如表 2 所示。

表 2 反应温度对收率的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on the yield of products

实验编号	反应温度(℃)	收率(%)
980718	100	0
980716	120	0
980708	130	0
980828	140	38.6
980822	150	73.5
980826	155	79.1
980824	160	68.3

从表 2 可以看出,当反应温度低于 130℃时,反应几乎不进行;当反应温度在 150~160℃时,收率稳定在 70%左右;当反应温度高于 160℃时,可以观察到苯酚氧化加速,产品颜色变深,收率反而下降。因此,反应温度选择 155℃,控制在 150~160℃。

3.1.3 反应时间对收率的影响

原料六氟丙酮、苯酚、甲基磺酸的摩尔配比固定为 1:2:2,其它条件固定不变,改变反应时间,考察其对收率的影响。双酚 AF 收率与反应时间的关系如表 3 所示。

从表 3 可以看出,延长反应时间,反应收率有提高的趋势。当反应时间为 6~8 h 时,收率基本稳定在 55%左右;当反应时间为 10~12 h 时,收率基本稳定在 75%以上。当反应时间缩短时,反应不完全,后处理难度加大,收率下降;而当反应时间继续延长,如从 12 h 增加到 14 h 时,收率也未有明显的提高。因此,反应时间选择 11 h,控制在 10~12 h。

表 3 反应时间对收率的影响

Table 3 Effect of reaction time on the yield of products

实验编号	反应时间(h)	收率(%)
981007	14	77.5
980910	12	78.3
981016	11	78.2
981019	10	75.2
981012	8	56.7

3.1.4 催化脱水剂种类对收率的影响

固定六氟丙酮、苯酚、催化剂的摩尔配比为 1:2:2,其它条件固定不变,改变催化脱水剂种类,考察催化脱水剂种类对收率的影响。双酚 AF 的收率与催化脱水剂种类之间的关系如表 4 所示。

表 4 催化脱水剂种类对收率的影响

Table 4 Effect of different dehydrating agent on the yield of products

	BF ₃	CF ₃ SO ₃ H	CH ₃ SO ₃ H	H ₂ SO ₄	阳离子 交换树脂
980812	47.2%	—	—	—	—
980815	—	91.2%	—	—	—
980817	—	—	78.7%	—	—
980820	—	—	—	34.9%	—
980825	—	—	—	—	35.8%

从表 4 可以看出,三氟甲基磺酸作为催化脱水剂效果显著,但由于价格昂贵,不利于其在工业上的应用;三氟化硼的活性比无机酸弱,加大用量效果会有所提高,但由于其在反应时分解生成氟化氢,使操作不便;浓硫酸和阳离子树脂作为催化脱水剂效果太差;采用甲基磺酸为催化脱水剂收率较好,并且便于实现工业化的量产。因此,选择甲基磺酸为催化脱水剂。

3.2 2, 2-双[4-(4-硝基苯氧基)苯基]六氟丙烷的合成

双酚 AF 与对氯硝基苯反应是较为经典的酚 O-烃化反应。对氯硝基苯来说,由于在氯的对位有强吸电子基团(—NO₂),大大增加了卤原子的活性,再加上酚的酸性比醇强,使酚的 O-烃化反应更易进行,反应较易控制和实现^[8]。

3.3 4-BDAF 的合成

芳硝基化合物在工业上常用的还原方法有催化加氢、铁粉还原、硫化碱还原和水合肼催化还原法等。出于对环境友好、三废少、便于量产以及产品品质等方面的考虑,4-BDAF 的合成舍弃了一般的化学还原法,而采用了绿色环保的 Pd/C 催化加氢还原法,不仅实现了良好的产率,而且达到了绿色环保的目的,具有良好的效果。

4 结 论

采用六氟丙酮、苯酚为起始原料,选择甲基磺酸为催化脱水剂,通过优化原料配比、反应时间、反应温度等实验参数,制备出双酚 AF,制备收率提高到了 77%;双酚 AF 再与对氯硝基苯发生酚 O-烃化反应,产物用 5% Pd/C 还原,得到 4-BDAF。通过条件优化,三步总收率达到了 57%。产品再进行水洗、离子交换树脂处理和去溶剂、干燥、吸附剂吸附等步骤,最终产品可以满足 TFT-LCD 对取向剂材料品质的要求。产品在品质方面达到国外公司产品的同等水平,且价格具有明显的竞争优势,打破了国外大公司的技术垄断。此合成工艺路线尚未见到有类似的公开报道。

参 考 文 献:

[1] 屈雄,铃木幸治. 彩色液晶显示 [M]. 北京:科学技术出版社,2003:184-189.
[2] Yamada Tomohisa,Fukuro Hiroyoshi. Liquid crystals orientation agents and liquid crystal display device with the use thereof,JP:WO02100949 [P]. 2002-12-19.
[3] Nakata Shoichi,Mutsuga Yasuaki. Diamine compound, polyamic acid, imide polymer, liquid crystal alignment agent and liquid crystal display,JP:WO2004011528 [P]. 2004-02-05.
[4] 徐寿颐,李志军. 液晶分子在含氟聚酰亚胺表面排列工艺研究 [J]. 清华大学学报(自然科学版),1997,37(12): 9-22.
[5] 张占文,王朝阳,钟发春,等. 聚酰胺酸合成工艺研究 [J]. 强激光与粒子束,2002,14(2):261-264.
[6] 魏文德. 有机化工原料大全(第三卷) [M]. 北京:化学工业出版社,1990:632-641.
[7] 深圳迈瑞尔化学技术有限公司. A better choice for research chemicals[R/CD]. 2005:27.
[8] 闻韧. 药物合成反应 [M]. 北京:化学工业出版社,1988:56-59.

Preparation of Key Intermediate 4-BDAF Used for PI Alignment Agent of TFT-LCD

ZHANG Jian-li^{1, 2}, SHANG Hong-yong^{1,2}, LIANG Xiao², LIU Xin-qin¹

(1. Shijiazhuang Yongsheng Huatsing Liquid Crystal Co. Ltd.,
Shijiazhuang 050091, China, E-mail: zhangjl@slchem.com;

2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract

Polyimide (PI) was widely used as alignment agent of TET-LCD because of its excellent advantages, while 4-BDAF was a key intermediate of alignment layer used for PI preparation. A new synthesis method of 4-BDAF was studied and the reaction conditions were optimized in this research. The re-

sults showed that optimal reaction conditions were: the molar ratio of hexafluroacetone, phenol and catalyst was controlled to be 1:2:2; methanesulfonic acid was chosen as the catalytic dehydrant; the reaction temperature was 155 ℃; and the reaction time was 11 h, respectively. The yield of 4-BDAF was 57%. The quality of the purified products could be equal to that from companies overseas. However, the price was competitive. And the technology could be industrialized easily.

Key words:alignment agent; polyimide; 4-BDAF; material ratio

作者简介:张建立(1974—),男,河北唐山人,硕士研究生,工程师,主要从事液晶材料研究与开发。



科技参考文献著录的规则

根据中华人民共和国国家标准“文后参考文献著录规则”(GB/T7714-2005),《液晶与显示》编辑部希望广大作者在向本刊投稿时注意参考文献的著录。

1. 文后参考文献书写格式
- 期刊:[序号]作者. 文献题名[文献类型标志]. 连续出版物题名:其他题名信息,年份,卷号(期号):起止页码[引用日期]. 获取和访问路径.
- 例:[1]凌志华. STN-LCD 技术的发展[J]. 液晶与显示,2002,17(4):233-242.
- 例:[2]李晓东,张庆红,叶瑾琳. 气候学研究的若干理论问题[J]. 北京大学学报:自然科学版,1999,35(1):101-106.
- 例:[3]邵喜斌,王丽娟,李梅. a-Si:H TFT 亚阈值区 SPICE 模型的研究[J/OL]. 液晶与显示,2005,20(4):267-272. [2005-10-18]. http://www.wanfangdata.com.cn/src/szhqk/wf_szhqk_browser.Asp.
- 专著:[序号]作者. 题名[文献类型标志]. 析出文献其他责任者//专著主要责任者. 专著题名:其他题名信息. 版本项(第 1 版略). 出版地:出版者,出版年:析出文献的页码[引用日期]. 获取和访问路径.
- 例:[4]周其凤,王新久. 液晶高分子[M]. 北京:科学出版社,1994:27-38.
- 例:[5]日本学术振兴会第 142 委员会. 液晶器件手册[M]. 黄锡珉,黄辉光,李之熔,译. 北京:航空工业出版社,1992.
- 例:[6]母国光. 白光光学信息处理及期彩色摄影术[M]//陈星旦. 光学与光学工程,北京:科学出版社,2005:62-72.
- 例:[7]赵耀东. 新时代的工业工程师[M/OL]. 台北:天下文化出版社,1998[1998-09-26]. <http://www.ie.nthu.edu.tw/inf/ie.newie.htm>(Big5).
- 例:[8]陈兵,徐寿颐. 新型烷基环己基炔类液晶的合成与性质[C]//2002 年中国平板显示会议论文集. 深圳:深圳天马微电子股份有限公司,2002:167-168.
- 例:[9]闫石. 液晶光控取向膜材料的研究[D]. 长春:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,2001.
- 例:[10]全国文献工作标准化技术委员会第七分委员会. GB/T5795-1986 中国标准书号[S]. 北京:中国标准出版社,1986.
- 专利:[序号]专利所有者. 专利题名:专利国别,专利号[文献类型标志]. 公告日期或公开日期[引用日期]. 获取和访问路径.
- 例:[11]吕永积,王群伟,邵佑军,等. 平板真空摄像器件:中国,ZL95241185. 7[P]. 1997-08-09.