

文章编号: 1007-2780(2010)02-0192-04

新型可溶性聚酰亚胺液晶垂直取向剂的合成

胡晓阳, 房玉庆, 栗彦娜, 汪映寒*

(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: 利用 4-十二烷氧基联苯酚-3,5-二氨基苯甲酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-亚甲基二苯胺(DMMDA)按不同比例和 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(OPDA)通过一步法共聚合成一系列聚酰亚胺,该聚酰亚胺在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、二甲基亚砜(DMSO)以及氯仿(TCM)等溶剂中显示出良好的溶解性,并且显示出优异的垂直取向性能,即使摩擦以后所引起的预倾角也未出现显著的下降。

关 键 词: 聚酰亚胺;可溶性;垂直取向;液晶

中图分类号: TQ 323.7;TN141.9

文献标识码: A

Vertical Alignment of Liquid Crystal Induced by Novel Soluble Polyimides

HU Xiao-yang, FANG Yu-qing, LI Yan-na, WANG Ying-han*

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering of China, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China, E-mail: wangyinghan@vip.sina.com)

Abstract: A series of polyimides with different side chain content had been copolymerized from 4-dodecyloxy-biphenyl-3', 5'-diaminobenzoate, 3,3'-dimethyl-4,4'-methyl-enedianiline (DMMDA) and 4,4'-oxydi(phthalic anhydride) (OPDA) via one-step method. The synthesized polyimides also possessed solubility in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), N,N-dimethyl-formamide (DMF), N,N-Dimethylacetamide (DMAC), dimethylsulfoxide (DMSO) and trichloromethane (TCM). Meanwhile, uniform and stable vertical alignment of liquid crystal was induced by the polyimides films, and even after the rubbing process, the pretilt angles of liquid crystal show good stability.

Key words: polyimides; solubility; vertical alignment; liquid crystal

1 引 言

聚酰亚胺是一类以酰亚胺环为结构特征的高性能聚合物材料,由于具有良好的热稳定性、力学性能和电性能,所以被广泛应用于微电子、光电子等高科技领域^[1,2]。然而,由于聚酰亚胺分子链本身的刚性以及分子间强烈的相互作用,普通

型的聚酰亚胺直至分解温度也不熔融、不溶解,加工十分困难,因此,工业上聚酰亚胺的加工过程一般是先形成聚酰胺酸中间体,然后再高温亚胺化。但是,聚酰胺酸的存储稳定性较差,而且亚胺化过程要经过高温(250~300 ℃)^[3],这样高的温度在微电子工业生产中有可能会破坏电子元件。这些问题限制了聚酰亚胺的应用。为了解决这些问

收稿日期: 2009-08-19; 修订日期: 2009-09-09

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50973067); 教育部留学回国人员科研启动基金(No. 20071108-18-12)

作者简介: 胡晓阳(1988—),男,甘肃平凉人,在读本科生,主要研究方向为液晶显示器用高分子材料。

* 通讯联系人, E-mail: wangyinghan@vip.sina.com

题,许多研究者致力于合成可溶的、易加工的聚酰亚胺,在主链中引入大的侧基^[4]、柔性链^[5]以及不对称结构^[6]是提高溶解性的有效方法。另外,共聚聚酰亚胺也能提高聚酰亚胺的溶解性,如聚酯酰亚胺^[7]、聚酰胺酰亚胺^[8]等均具有较好的溶解性,不同的二胺或二酐单体共聚也是提高聚酰亚胺可溶性的一种办法。

聚酰亚胺作为液晶取向剂也被广泛应用于液晶显示领域。传统的液晶显示器往往采用平行取向。平行取向有其固有的缺点,如视角窄、响应速率慢等,而垂直取向则能够克服这些缺点。所以,近年来垂直取向成为液晶取向研究中的主要课题。现在把可溶性聚酰亚胺应用于垂直取向中的报道还很少。可溶性聚酰亚胺在制备取向膜时,不需要高温处理,不会破坏电子元件,并且采用垂直取向的液晶显示器也具有更高的对比度,因此,可溶性聚酰亚胺具有很高的应用价值,值得进一步研究。

本文利用 4-十二烷氧基联苯酚-3,5-二氨基苯甲酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-亚甲基二苯胺(DMMDA)按不同比例和 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)通过一步法共聚合成一系列聚酰亚胺,研究了此类聚酰亚胺的可溶性,测定了聚酰亚胺对液晶分子的取向性能。

2 实 验

2.1 原料和仪器

2.1.1 原料

ODPA(>99%,上海合成树脂研究所)使用前用乙酸酐重结晶。DMMDA 从上海 EMST 公司购买,直接使用。4-十二烷氧基联苯酚-3,5-二

氨基苯甲酸酯按照文献[9]合成。N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、二甲基亚砷(DMSO)、氯仿(TCM)、四氢呋喃(THF)、间甲酚(M-CRESOL)等外购后直接使用。液晶 E7($n_o=1.521$, $\Delta n=0.22$, $T_{N-1}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$)从石家庄科润显示材料有限公司购买。

2.1.2 仪器

实验中使用的仪器设备主要有 KW-4A 型台式匀胶机(中科院微电子研究所),PAT-20 型预倾角测试仪(测量误差为 $\pm 0.1^{\circ}$,长春联诚仪器有限公司),偏光显微镜(上海米厘特公司)等。其中匀胶机用来旋涂 PI 膜,预倾角测试仪用来测量 PI 取向后液晶分子的预倾角,倾偏光显微镜用来观察液晶的取向效果。

2.2 聚酰亚胺的合成

如图 1 所示,以 4-十二烷氧基联苯酚-3,5-二氨基苯甲酸酯和 DMMDA 比例为 2:8(PI_2)为例说明聚酰亚胺的制备过程。在一个配有磁力搅拌、氮气入口以及冷水浴的 100 mL 三口瓶中加入 DMMDA、ODPA,然后加入 20 mL 邻二氯苯,搅拌使其溶解,向溶液中加入几滴异喹啉。升温至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 1 h 后,再在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 2 h,冷却至室温,将 4-十二烷氧基联苯酚-3,5-二氨基苯甲酸酯加入。将反应升温至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 1 h,然后再升温至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 24 h。将反应液在高速搅拌下倒入 200 mL 乙醇中,将产物抽滤, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 24 h,产率 92%。

4-十二烷氧基联苯酚-3,5-二氨基苯甲酸酯和 DMMDA 比例为 5:5(PI_5)、比例为 7:3(PI_7)的聚酰亚胺合成方法同上。

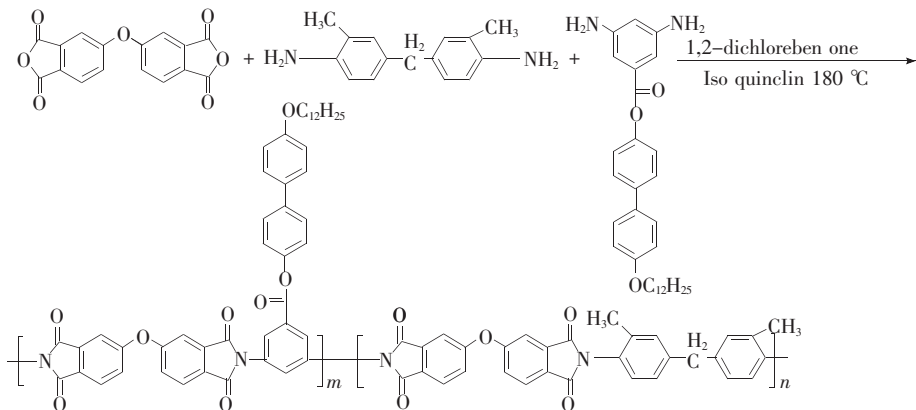


图 1 聚酰亚胺的合成

Fig. 1 Synthetic scheme of polyimides

2.3 液晶盒的制作

将上述聚酰亚胺溶于 NMP 中配成质量分数为 5% 的溶液旋涂于洁净玻璃片上,置于热台上 100 ℃ 下烘干溶剂,生成的聚酰亚胺膜用摩擦机进行摩擦,用含有 20 μm 间隔子(便于测定预倾角)的光固化胶将两片玻璃基板按反平行摩擦方向黏结成盒,灌入液晶材料 E7,随后用光固化胶封口。

2.4 取向性能和预倾角的测定

将做好的液晶盒置于正交偏光显微镜下,旋转样品台,观察透射光强度是否发生变化。

预倾角采用晶体旋转法测试。对于每一个液晶盒,按照液晶盒的对称性取 5 个位置,分别测定其预倾角,然后求平均值作为该液晶盒的预倾角。

3 结果与讨论

3.1 聚酰亚胺的可溶性

合成的聚酰亚胺的可溶性见表 1。聚酰亚胺

PI₂ 和 PI₅ 显示出很好的溶解性,不但易溶于 NMP、DMF、DMAC、DMSO、M-CRESOL 等强极性溶剂中,而且还可以溶于 TCM、THF 等低极性溶剂中。这是由于聚酰亚胺主链上侧链烷氧基、侧甲基、柔性醚键的引入限制了链与链之间相互缠绕,降低了链与链之间的相互作用,从而提高了可溶性^[10]。烷氧基长侧链的引入虽然减小了链与链之间的缠绕,降低了链与链之间的相互作用,但长侧链含量较多时有可能产生侧链结晶,这是 PI₇ 的可溶性没有 PI₂ 和 PI₅ 好的原因^[3]。

利用自身合成的 4-十二烷基氧基联苯酚-3,5-二氨基苯甲酸酯、普通的二酐 ODPA 和二胺 DM-MDA,控制适当的比例,即可制得溶解性良好的聚酰亚胺。所合成的聚酰亚胺具有良好的可溶性,不需要高温酰亚胺化,因此具有不损坏 TFT-LCD 电子元件的优点。

表 1 聚酰亚胺的溶解性
Table 1 Solubility of polyimides

PIs	NMP	DMSO	DMF	DMAC	M-CRESOL	TCM	THF
PI ₂	++	++	++	++	++	++	++
PI ₅	++	++	++	++	++	++	++
PI ₇	+-	+-	+-	+-	++	++	+

(++) 室温下溶解, (++) 加热溶解, (+-) 加热部分溶解。

3.2 聚酰亚胺膜的垂直取向性质

图 2 为液晶盒放置于两块偏光轴相互垂直的偏光板之间的照片。如图所示,旋转液晶盒,照片始终呈均匀的黑态,表明液晶已垂直取向^[9]。表 2 显示聚酰亚胺取向膜在摩擦前引起液晶的预倾角为 90°,也进一步证实了图 2 的结果,即所制备的聚酰亚胺产生了垂直取向。表 2 表明摩擦后,PI₂ 的预倾角有所下降;长链二胺含量较多的 PI₅ 的预倾角没有明显变化。在本实验的摩擦强度下,这种聚酰亚胺诱导的预倾角没有出现大的下降,可能是由于侧链底部的联苯刚性结构的存在

表 2 可溶性聚酰亚胺引起的液晶分子预倾角

Table 2 Pretilt angles of liquid crystals induced by soluble polyimides

PIs	Pretilt angle(°)	
	Before rubbing	After rubbing
PI ₂	90	88.8
PI ₅	90	90.0

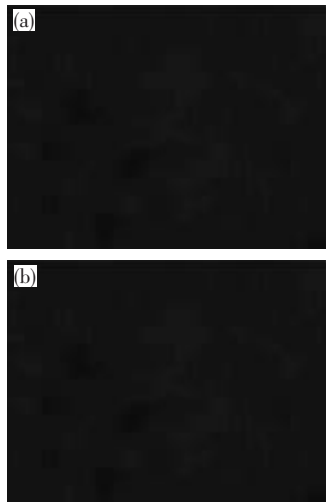


图 2 可溶性聚酰亚胺(PI₅)引起的液晶分子垂直取向的偏光照片。(a)摩擦前;(b)摩擦后。

Fig. 2 Polarized optical microscopic images of vertical liquid crystal induced by PI₅. All of the pictures were captured under crossed polarizers. (a) Before rubbing; (b) After rubbing.

保证了侧链尾端的柔性烷烃链在摩擦中不会倒下,因而,液晶分子依然呈垂直取向排列,液晶的预倾角也就没有发生很大的减小^[11]。

4 结 论

合成了新型的既具有良好的溶解性、又能够

产生垂直取向的聚酰亚胺。研究表明,PI₂、PI₅在强极性溶剂及低极性溶剂中都表现出较好的溶解性。在未摩擦时,PI₂、PI₅都能很好地引起液晶分子垂直取向。摩擦后,PI₂的预倾角略有下降,PI₅的预倾角未出现明显的下降。该类聚酰亚胺有望用于多畴垂直取向模式的液晶显示器中。

参 考 文 献:

- [1] Mittal K L(editor). *Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications* [M]. New York:Plenum, 1984.
- [2] Shiji A, Tohru M, Shige K. Perfluorinated polyimide synthesis [J]. *Macromolecules*, 1992, 25(21):5858-5860.
- [3] Li L, Yin J, Sui Y, *et al.* Preparation and properties of high-pretilt-angle PIs based on an alicyclic dianhydride and long alkyloxy side-group-containing diamides[J]. *J. Polym Sci: Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38(11): 1943-1950.
- [4] Hishi Y, Ishida M, Kakomoto M, *et al.* Preparation and properties of novel soluble aromatic polyimides from 4,4'-diaminotriphenylamine and aromatic tetracarboxylic dianhydrides[J]. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1992, 30(6):1027-1035.
- [5] Feld W A, Ramalingam B, Harris F W. Polyimides containing oxyethylene units[J]. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1983, 21(2):319-328.
- [6] Chun I S, Kim S Y. Soluble polyimides from unsymmetrical diamine with trifluoromethyl pendent group[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(9):3190-3193.
- [7] Kricheldorf H R, Domschke A, Schwarz G. Liquid-crystalline polyimides. 3. fully aromatic liquid-crystalline poly (ester imide)s derived from N-(4-carboxyphenyl)trimellitimide and substituted hydroquinones[J]. *Macromolecules*, 1991, 24(5):1011-1016.
- [8] Imai Y. Synthesis of Polyamide-imides [M]//Ghosh M K, Mittal K L. *Polyimides Fundamentals and Applications*, New York:Dekker, 1996:49.
- [9] Liu Z J, Yu F F, Zhang Q, *et al.* Preparation and characterization of a novel PI liquid crystal vertical alignment layer [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(8):2718-2727.
- [10] Chen C F, Qin W M, Huang X A. Characterization and thermal degradation of PIs derived from ODPA and several alicyclic-containing diamines[J]. *Polym. Eng. Sci.*, 2008, 48(6): 1151-1156.
- [11] 丁孟贤,何天白. 聚酰亚胺新型材料[M]. 北京:化学工业出版社,1998:142.