

文章编号:1007-2780(2011)02-0131-06

基于 4-辛氧基联苯酚-3,5-二氨基苯甲酸酯的 聚酰亚胺的合成及性能研究

李晓瑜, 易龙飞, 孙 振, 汪映寒*

(四川大学 高分子材料科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

摘 要: 利用 4-辛氧基联苯酚-3,5-二氨基苯甲酸酯(C8)、3,3'-二甲基-4,4'-亚甲基二苯胺(DMMDA)以不同比例与 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)一步法聚合制得第一体系不同二胺含量的聚酰亚胺(PI)。研究了二胺含量对 PI 的溶解性、取向性、预倾角和热稳定性的影响。用 C8、DMMDA 以相同比例与 ODPA、均苯四甲酸酐(PMDA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)一步法反应,制得第二体系不同二酐结构的 PI,研究了二酐结构对 PI 溶解性和热稳定性的影响。

关 键 词: 聚酰亚胺;溶解性;取向性;预倾角;热稳定性

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20112602.0131

Properties and Synthesis of Polyimides Based on 4-Octyloxy-Biphenyl-3,5-Diaminobenzoate

LI Xiao-yu, YI Long-fei, SUN Zhen, WANG Ying-han*

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

Abstract: The first series of polyimides with different ratio of side chain were copolymerized from 4-octyloxy-biphenyl-3,5-diaminobenzoate(C8), 3,3'-dimethyl-4,4'-methyl-enedianiline (DMMDA) and 4,4'-oxydiphthalic(ODPA) via one-step method. The effect of the diamine content of these PIs on their solubility, alignment, pretilt angle and thermal stability was investigated. Similarly, the second series of polyimides with different main chain were copolymerized from C8, DMMDA and different dianhydrides which include ODPA, pyromellitic dianhydride (PMDA), 3,3',4,4'-dibenzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) via one-step method. The effect of dianhydride structure on the solubility and thermal stability was explored.

Key words: polyimides; solubility; alignment; pretilt angle; thermal stability

1 引 言

聚酰亚胺(PI)因其具有其他高分子材料无法

比拟的优异性能,如优良的化学稳定性、热稳定性、力学性能和电性能^[1],被广泛应用于宇航、军事装备、电子工业等高新技术领域^[2]。然而,由于主

收稿日期: 2010-08-19; 修订日期: 2010-10-15

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);四川大学学生创新实验项目基金

作者简介: 李晓瑜(1990—),女,河南信阳人,大学本科,主要从事液晶显示器用高分子材料的研究。

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

链刚性大、链间相互作用力强,导致大部分 PI 难溶解、难熔融,成型加工困难,从而限制了其应用范围^[3-6]。通常工业上的解决方法是先生成 PI 预聚体(聚酰胺酸),再高温亚胺化^[7]。然而,聚酰胺酸的贮存稳定性较差,放置后溶液黏度会升高^[1,8],使其使用困难且产品质量下降;同时,亚胺化需要较高温度,在应用时有可能会破坏电子元件。因此,在保持 PI 稳定性和其他优良性能不变的情况下,开发具有可溶性、高稳定性、优取向性的新型 PI 是十分必要的。

本文采用 4-辛氧基联苯酚-3,5-二氨基苯甲酸酯(C8)、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)一步法聚合制得第一体系不同结构的 PI,研究了不同结构 PI 的溶解性、取向性和热稳定性,并测定了其预倾角的大小。通过改变二酐单体来改变 PI 的主链结构,用一步法聚合得到 PI,研究了 PI 结构与溶解性、热稳定性的关系。

2 实 验

2.1 原料和仪器

C8 和 DMMDA 均为实验室自制;ODPA,上海合成树脂厂出产,使用前乙酸酐重结晶;均苯四甲酸酐(PMDA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA),购自宁波贝特化工新材料有限公司;*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),使用前用氢化钙干燥后减压蒸馏;异喹啉,购自成都弗瑞斯特化学试剂有限

公司;间甲酚、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、四氢呋喃(THF)、邻二氯苯等试剂均为分析纯;液晶 5CB,购自河北鹿泉市新型电子材料有限公司。

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),用来旋涂 PI 膜;PAT-20 型预倾角测试仪(测量误差为±0.1°,长春联诚仪器有限公司),用来测定取向后液晶分子的预倾角;偏光显微镜(上海米厘特精密仪器有限公司),用来观察液晶的取向效果;高压紫外汞灯(蓝天特灯发展有限公司),用于固化;热重分析仪(TGA),用于测定 PI 热稳定性。

2.2 聚酰亚胺的合成

以 C8 和 DMMDA 摩尔比为 35:65,与 ODPA 反应为例,来说明一步法合成 PI 的具体操作。在 100 mL 三口瓶中加入 DMMDA 和 C8,加入溶剂间甲酚(固含量为 10%),通入氮气,室温搅拌,待 DMMDA 和 C8 完全溶解后加入 ODPA,再加入几滴异喹啉。升温至 80 ℃反应 1 h,然后再将温度升高到 180 ℃反应 4 h。反应结束后,冷却至室温。将反应液在搅拌作用下倒入足量的乙醇溶液中使 PI 完全沉淀出来,抽滤,用乙醇清洗,真空干燥(80 ℃)24 h,得到 PI。其合成路线如图 1 所示。

用同样的方法,以不同二胺单体比例制得第一体系不同结构的 PI,配比如表 1 所示。

再用同样的方法,以相同的二胺比例(C8 摩

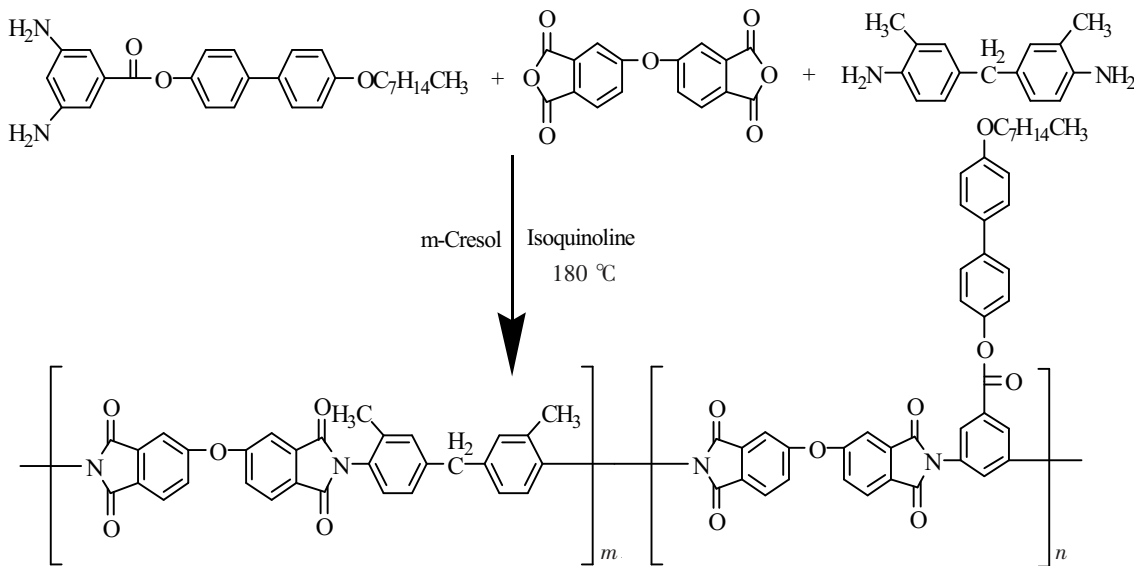


图 1 第一体系 PI 的合成
Fig. 1 Synthesis of PIs

表 1 第一体系 PI
Table 1 The first series of PIs

名称	二酐(ODPA)	二胺($n_{\text{DMMDA}}:n_{\text{C8}}$)
PI ₁	100	65:35
PI ₂	100	75:25
PI ₃	100	95:5

尔分数为 35%)与不同二酐反应制得第二体系不同结构的 PI,其中包括 PI₁(二酐为 ODPA)、PI₄(二酐为 PMDA)、PI₅(二酐为 BTDA)。

2.3 液晶盒的制作

将所得 PI 溶于 NMP 中,配制成固含量为 2%的溶液,匀胶机上旋涂在洁净的 ITO 玻璃上,在 80 ℃下预热 30 min,再在 140 ℃的烘箱中烘烤 2 h。固化后,在摩擦机上摩擦两次,再用含有 20 μm 间隔子光固胶将两片摩擦好的玻璃片按照反平行方向组装成液晶盒,并置于紫外光下固化 5 min,取出后灌入液晶 5CB,随后用光固化胶封口。

2.4 液晶分子取向性的测定

将做好的液晶盒子置于正交偏光显微镜下,

表 2 第一体系 PI 的溶解性
Table 2 Solubility of PIs

物质名称	间甲酚	NMP	DMF	DMAc	DMSO	氯仿	THF	邻二氯苯
PI ₁	++*	++	++	++	++	+	+	+
PI ₂	++	++	+	++	+	+	+	-*
PI ₃	++	+	+	+	+	+	-	-

* 注:++:室温溶;+:热溶;-:不溶;

由表 2 可知,间甲酚、DMF、DMAc、DMSO、NMP 都是共聚 PI 的良溶剂(室温下可溶)。随着 PI 中 C8 含量的下降,其溶解性也随之变差。特别是当 C8 在二胺中的摩尔分数降到 5%时,产物已不能溶于邻二氯苯、四氢呋喃中,而在其他良溶剂中也只能热溶。这表明 C8 上的长侧链是产生 PI 溶解性的主要原因。

长侧链和 DMMDA 上的甲基的引入,增大了分子链间距,同时也减弱了链间强烈的相互作用,从而有利于溶剂向聚合物分子扩散^[9-10]。采用共聚的方式能在分子结构中引入不同结构的二胺单体,破坏了分子链的对称性和规整性,降低了聚合物结晶的倾向,进一步提高了 PI 的溶解性^[11]。

检测液晶盒的均匀性、取向方式等取向情况。

2.5 预倾角的测定

本实验采用晶体旋转法测试预倾角,按照实验部分所述的液晶盒的制作工艺,每次制作 5 个液晶盒,每个盒子随机选取 3~4 个点,在室温(20~25 ℃)条件下测出预倾角并取平均值。

2.6 热稳定性的测定

将所得 PI 溶于 NMP 中,配成固含量为 2%的溶液,用胶头滴管滴于洁净的 ITO 玻璃上,在 80 ℃下预热 30 min,再在 140 ℃的烘箱中烘烤 2 h。固化后,取出冷却,放入冷水中,使 PI 膜从玻璃上脱落,洗净后放入 110 ℃烘箱中烘干,然后用 TGA 测得其热失重曲线,分析其稳定性。

3 结果与讨论

3.1 不同的物质及配比对 PI 溶解性的影响

3.1.1 侧链二胺含量对 PI 溶解性的影响

实验中采用了 3 种不同配比的二胺单体与 ODPA 发生反应,制得了第一体系不同结构的 PI₁、PI₂ 和 PI₃。分别将该 3 种 PI 溶于不同溶剂中,观察其溶解性,结果如表 2 所示。

3.1.2 二酐种类对 PI 溶解性的影响

实验中采用相同配比的二胺单体(C8 摩尔分数为 35%)与不同的二酐发生反应制得了第二体系不同结构的 PI₁、PI₄、PI₅。将 3 种聚酰亚胺溶于所选择的溶剂中,观察其溶解性,结果如表 3 所示。

在表 3 中,C8 摩尔分数为 35%,分别用 ODPA、BTDA、PMDA 3 种不同酸酐实施共聚。结果发现,当用醚二酐 ODPA 共聚时,所得共聚 PI 溶解性最好。其主要原因在于 ODPA 的主链中有柔性的醚键(—O—),能增大产物的柔顺性,从而有利于溶解^[12]。而使用另两种酸酐聚合时,产物的溶解能力均有一定程度下降,其中又以 PMDA 更甚。主要是因为两者分子刚性比较大,导致产

表 3 第二体系 PI 的溶解性
Table 3 Solubility of PIs

物质名称	间甲酚	NMP	DMF	DMAc	DMSO	氯仿	THF	邻二氯苯
PI ₁	++ *	++	++	++	++	+	+	+
PI ₂	+	+	+	+	+	+	- *	-
PI ₃	++	++	+	+	+	+	-	+

* 注: ++:室温溶; +:热溶; -:不溶

物柔顺性较低,不利于溶剂分子的扩散。虽然如此,由于有长链二胺的存在,它们在加热条件下仍可溶于DMSO、氯仿当中。

3.2 单体结构对 PI 热稳定性的影响

3.2.1 二酐种类对 PI 热稳定性的影响

用 TGA 测量 PI₁、PI₄、PI₅ 材料的热失重曲线,在 N₂ 保护下,升温速率为 15 ℃/min,温度范围为 35~800 ℃,测定其热稳定性。结果如表 4 所示。

表 4 PI 的热性能
Table 4 Thermal properties of PI

PI	T ₅ /℃	T ₁₀ /℃	R ₈₀₀ /%
PI ₁	336	395	47.1
PI ₄	345	401	46.5
PI ₅	331	377	43.2

* 注: T₅: PI 质量损失 5% 时的热分解温度; T₁₀: PI 质量损失 10% 时的热分解温度; R₈₀₀: 温度到达 800 ℃ 时 PI 的剩余质量分数。

由表 4 中数据可得,在二胺含量相同的情况下,热稳定的顺序为:含 PMDA 的 PI₄>含 ODPA 的 PI₁>含 BTDA 的 PI₅。这是由于 PMDA 具有比 ODPA 和 BTDA 更大的刚性^[13],且没有弱键。BTDA 的 C=O 双键的耐热性不如醚键^[14],故 ODPA 比 BTDA 的热分解温度高一些。因此在增加分子链的刚性且无弱键存在的情况下,可以提高 PI 的耐热性。

3.2.2 侧链二胺对 PI 热稳定性的影响

采用相同方法测定 PI₁、PI₂、PI₃ 这 3 种不同二胺配比的 PI 的热稳定性。得 PI₁、PI₂、PI₃ 的 T₁₀ 分别为 395,393,382 ℃,而不含侧链的 PI 的 T₁₀ 为 530 ℃^[15]。可见引入脂肪族长侧链,将导致 PI 热稳定性的下降。但是其热分解温度仍然较高,能够满足液晶取向膜的使用要求。开发耐热性更好的侧链二胺是今后的课题之一。

3.3 侧链二胺含量对液晶分子取向性能的影响

本实验利用改变二胺配比 PI 的结构进行调整,研究了 PI 结构对液晶分子取向性能的影响,用第一体系 PI 用作取向材料,将制备好的液晶盒置于偏光显微镜下观测,并旋转载物台得到其在不同角度时的偏光照片,如图 2 所示。

从图 2 可明显看出:用 PI₁、PI₂ 作为取向材料的液晶盒,在偏光显微镜下旋转载物台观察时,视野中始终呈现一个优良均匀的暗态,并能观察

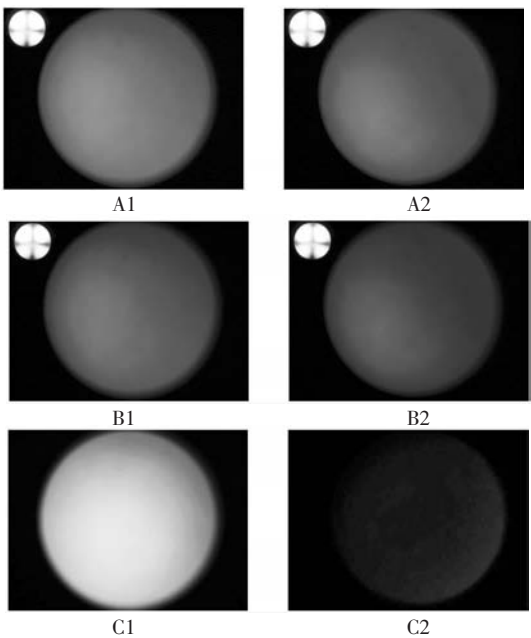


图 2 C8 摩尔分数为 35% 的液晶盒旋转 45° 前(A1)、后(A2)的偏光照片;C8 摩尔分数为 25% 的液晶盒旋转 45° 前(B1)、后(B2)的偏光照片;C8 摩尔分数为 5% 的液晶盒旋转 45° 前(C1)、后(C2)的偏光照片。

Fig. 2 Polarized optical microscope photos of the PI₁ as alignment layer: (A1) Before rotating; (A2) After rotating. Polarized optical microscope photos of the PI₂ as alignment layer: (B1) Before rotating; (B2) After rotating. Polarized optical microscope photos of the PI₃ as alignment layer: (C1) Before rotating; (C2) After rotating.

到明显的十字锥光(图中左上角),这些都说明液晶盒中的液晶没有对入射光发生双折射作用,即是液晶分子垂直排列在取向膜上^[16],并且这个取向是极为均匀的;而采用 PI₃ 作为取向材料的液晶盒,在偏光显微镜下观察,当旋转显微镜载物台时,不会出现上述稳定的暗态,取而代之的是明显的明暗交替,说明液晶分子平行取向。如此均匀的垂直取向可能与引入 PI 的侧链有关,PI 侧链与 5CB 液晶分子的结构类似,因此 PI 侧链的烷基链与液晶分子的脂肪单元相互作用,液晶分子的刚性部分与侧链上液晶元有很好的相容性^[17],所以随着侧链浓度的增加,液晶分子的取向性也随之提高。另外,取向膜表面的侧链是露出表面的,更有利于侧链和液晶分子单元排列。因此,当 C8 含量逐渐增加时,PI 对液晶分子的取向性能会逐渐变成垂直取向。

3.4 侧链二胺含量对预倾角的影响

按照实验部分所述的液晶盒的制作工艺,每次制作 5 个液晶盒,每个盒随机选取 3~4 个点,在室温(20~25 ℃)条件下测出预倾角并取平均值,所得结果如表 5 所示。

由表 5 中数据可知,当用 PI₁、PI₂ 做取向材料时,所测得的预倾角均在 89°左右,接近直角,因此产生了垂直取向。垂直取向的机理可能是由于侧链的排列垂直于主链,能够与液晶小分子发

表 5 第一体系 PI 作为液晶取向膜所得的液晶预倾角
Table 5 Pretilt angles of liquid crystals induced by the PIs

PI	预倾角/(°)
PI ₁	89.5
PI ₂	89.0
PI ₃	2.9

生强烈的相互作用,使其有序度很高地排列。而当采用 PI₃ 做取向材料时,所得预倾角降低到 2.9°,此时已经成为平行取向。该实验结论进一步表明,结构单元中含有大侧基的共聚型 PI 可以诱导液晶分子的垂直取向,前提是长侧链二胺单体含量足够高。

4 结 论

采用一步法合成了不同结构的 PI,其溶解性随着二胺配比中 C8 含量的增加而逐渐升高,随着二酐刚性的增加而逐渐降低。其热稳定性随着 C8 的引入而降低,在无弱键存在的情况下随着二酐刚性的增加而逐渐增加。第一体系不同结构的 PI 都有良好的液晶分子取向性,PI₁、PI₂ 可以垂直取向,而 PI₃ 平行取向,预倾角只有 2.9°。侧链浓度是影响液晶分子垂直和平行取向的主要原因,随着侧链浓度的增加,液晶分子取向由平行转向垂直。

参 考 文 献:

[1] 葛建芳,卢风纪. 可溶性聚酰亚胺研究新进展 [J]. 绝缘材料,1999,(6):22-27.

[2] Mittal K L(editor). *Polyimides; Synthesis, Characterization and Applications* [M]. New York: Plenum, 1984.

[3] Jarzazbek B, Schab-Balcerzak E, Chamenko T, *et al.* Optical properties of new aliphatic-aromatic co-polyimides [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2002, 209-302: 1057-1061.

[4] Zhang Q Y, Li S H, Li W M, *et al.* Synthesis and properties of novel organosoluble polyimides derived from 1,4-Bis[4-(3,4-dicarboxylphenoxy)] triptycene dianhydride and various aromatic diamines [J]. *Polymer*, 2007, 48: 6246-6253.

[5] Yang C P, Hsiao S H, Wu K L. Organsoluble and light-colored fluorinated po-lyimides perived from 2,3-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)aphthalene and aromatic dianhydrides [J]. *Polymer*, 2003, 44: 706-707.

[6] Yan S Y, Chen W Q, Yang X J, *et al.* Research progress in modification of soluble and transparent polyimide [J]. *Insulation Materials*, 2009, 42(5): 28-33.

[7] 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. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38(11): 1943-1950.

[8] 缪敬昌, 周建春. 聚酰胺酸亚胺(PAI)漆包线漆常见问题原因及对策[J]. 绝缘材料通讯, 1998, (3): 4-7.

[9] Chen C F, Qin W M, Huang X A. Characterization and thermal degradation of PIs derived from ODPA and several

- alicyclic-containing diamines [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2008, 48(6): 1151-1156.
- [10] 胡晓阳, 房玉庆, 栗彦娜, 等. 新型可溶性聚酰亚胺液晶垂直取向剂的合成 [J]. *液晶与显示*, 2010, 25(2): 192-195.
- [11] Wang S L, Sun Z, Wang Y H, *et al.* Preparation of soluble polyimide and its potential application in liquid crystal displays [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2009, (6): 567-571.
- [12] Chung C L, Yang C P, Hsiao S H. Organosoluble and colorless fluorinated poly(etherimide)s from 1,2-Bis(3,4-dicarboxyphenolxy)benzene dianhydride and trifluoromethyl-substituted aromatic bis(ether amine)s [J]. *J. Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44: 3092-3102.
- [13] Sui Y, Guo X X, Wang Z G, *et al.* Synthesis and characterization of high T_g organo-soluble side-chain copolyimides containing a triazine-azo chromophore [J]. *Chem. J. Chin. Universities*, 2002, 12: 1944-1947.
- [14] Gao J Z, Li D F, Wang Z, *et al.* Thermosetting polyimides films containing pendent phenylethynyl group [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2008, 25(12): 1413-1416.
- [15] Ren C H, Li L, Zhao J X. Preparation and property research of a polyimide film with side group [J]. *Hi-Tech Fiber and Application*, 2004, 29(2): 46-50.
- [16] 张伶俐, 姚丽双, 宣丽, 等. 一种新型液晶垂直取向膜 [J]. *液晶与显示*, 2006, 21(5): 456-459.
- [17] 刘志杰, 于奋飞, 汪映寒. 聚酰亚胺液晶垂直取向膜的制备与性质 [J]. *液晶与显示*, 2007, 22(5): 524-528.

《光机电信息》征稿启事

本刊由中国光学学会、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办, 科学出版社出版。

本刊征集光学和应用光学、光电子学和激光、微纳科技、材料科学、电磁学和电子学、机械、信息科学和技术等几大领域如下形式的文章:

1. 研究信息快报

本栏目主要报道最新研究成果、阶段新结果、片段新结果的介绍或说明, 不要求是纯学术论文。目的是为那些尚未能形成正式研究论文, 但希望把已有的最新研究成果、阶段或片断新结果抢先发表的科研工作者提供一个平台, 保护广大科研人员的知识产权。主要内容包括研究背景简介、研究过程或实验过程简述、观察到的结果、数据及相关信息说明、评论等, 附图表数据等, 也可附参考文献(一般不要求)。本栏目发表的论文数据不影响在正式发表论文时使用。

本栏目出版周期: 收稿日期为每月 5 日之后、25 日之前收到, 下月即出版发表。如为当月 5 号之前收到, 当月发表。

2. 研究快报

本栏目主要征集研究新成果的快速报道, 要求同其他刊物的研究快报。要求具有如下内容: 摘要、关键词、研究背景(引言)、研究过程或实验过程、研究结果、参考文献。

3. 研究评论

主要是对当前最新研究结果或研究动态的评论或展望, 也可是基于他人研究结果的二次开发或更深层次的研究结果报道。

4. 综述文章

(1) 综述本领域或本学科的研究成果和进展、发展动态和趋势; (2) 作者本研究群体的研究工作综述。

5. 研究论文

征集研究新结果的学术论文。

6. 应用开发类论文

接受各类大学、研究所、企业自主研发的新产品性能报道和新应用报道; 新型器件在系统应用结果方面的报道等。是反映企业研发创新和对自身产品的再认识的能力、并能够让用户更好地了解产品性能、拓展应用范围的手段。本栏目论文具有产品推广广告作用。

7. 成果信息和研发信息

本栏目主要为大学、研究所等研发部门发布研究成果信息或项目工程研发信息; 企业需要开发或攻关的项目信息等。目的是为研发部门和企业之间架起沟通桥梁。

8. 各类形式的企业宣传、广告, 具体来电来函商谈, 本刊做各类宣传、广告, 费用低廉。

“好酒也怕巷子深”——您的产品多一份广告就会多一份收益, 低廉的费用可以节约一个推销员的出差费用, 而效果和范围则要比一个销售人员大得多。

在我们这里刊登的广告哪怕只为您带来一个客户——您就收回了广告成本, 同时也给您带来了久远的影响和效益。

纸版的广告+电子版的广告——更值得客户信赖, 更能为您培养潜在的中、远期客户。

网上投稿: Email: gjdxxw@gmail.com xxfw@ciomp.ac.cn