

文章编号: 1007-2780(2012)01-0008-06

侧链含稠环的新型聚酰亚胺 液晶垂直取向剂的制备及表征

郭春桔, 夏森林, 孙 振, 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: 以 3, 5-二硝基苯甲酰氯、雌二醇及溴代正辛烷为原料合成了含有稠环结构的新型功能性二胺(H8-c)。用 1, 2, 3, 4-环丁烷四甲酸二酐(CBDA)、对苯二胺(PDA)及 H8-c 共聚制备了一种聚酰亚胺(PI)液晶垂直取向剂。该 PI 膜作为取向层制得的液晶盒, 在 120 °C 下烘烤 12 h 仍可垂直取向, 拥有良好的垂直取向热稳定性。热重分析(TGA)测试表明其具有良好的热稳定性, 在氮气中, 这种 PI 的 5% 热失重温度(T_5)和 10% 热失重温度(T_{10})分别高达 400 °C 和 480 °C。紫外可见光谱(UV-vis)显示此 PI 膜在 400 nm 以上具有高的透过率, 可达 95% 以上。

关 键 词: 聚酰亚胺; 垂直取向; 热稳定性; 液晶

中图分类号: O753.2 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20122701.0008

Preparation and Characterization of Novel Polyimide with Thick Ring in Side Chain for Vertical Alignment Liquid Crystals

GUO Chun-ju, XIA Sen-lin, SUN Zhen, WANG Ying-han*

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

Abstract: A novel functional diamine (H8-c) with thick ring and long alkoxy was synthesized from 3,5-dinitrobenzoyl chloride, estradiol and 1-Bromooctane. A polyimide (PI), applied in liquid crystal (LC) vertical orientation agent, was prepared from p-phenylenediamine (PDA), 1,2,3,4-cyclobutanetetracarboxylicdianhydride (CBDA) and H8-c. The PI possessed excellent vertical alignment for nematic LC. The vertical alignment of LC cell which was kept at 120 °C for 12 h was still stable. It could be seen that the thermal stability of the vertical alignment of LC was excellent. The temperature at 5% weight loss of the PI (T_5) is as high as 400 °C in nitrogen. The temperature at 10% weight loss of the PI (T_{10}) is as high as 480 °C in nitrogen. The PI film exhibited high transparency (95%) at wavelengths above 400 nm.

Key words: polyimides; vertical alignment; thermal stability; liquid crystals

收稿日期: 2011-07-18; 修订日期: 2011-09-21

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50973067, 51173115); 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(No. 0030904116002)

作者简介: 郭春桔(1986—), 女, 内蒙古呼和浩特人, 硕士研究生, 主要从事液晶取向材料的研究与开发。

* 通讯联系人, E-mail: wang_yh@scu.edu.cn; prof_wangpaper@126.com

1 引 言

液晶显示器具有能耗低、体积小、无闪烁和环保等方面的优势,作为信息显示器件,几乎遍布于我们生活与工作的各个领域。液晶显示器(LCD)的关键技术之一是液晶取向技术,它是影响器件对比度、色度等的重要因素。聚酰亚胺(PI)由于其良好的热稳定性、耐化学腐蚀性以及优良的电性能等被广泛应用于液晶取向材料中。近些年来,垂直取向在液晶取向技术中得到了较好的应用,其可使液晶显示器实现宽可视角,高对比度及快响应速度。国内外学者对 PI 液晶垂直取向膜作了大量研究^[1-6]。Lee S. B. 等合成了一种侧链含有芳香环的 PI,该 PI 膜可使液晶得到 80°的预倾角^[5]。一些学者还探究了侧链烷基的长度对预倾角的影响,结果表明预倾角随着烷基长度的增加而提高,预倾角可以达到 86°^[8-9]。在本课题组中,Liu Z. J. 等合成了一种侧链含联苯液晶结构的 PI 垂直取向剂,测定了其垂直取向的耐摩擦性能^[10];Zeng Y. 等研究了侧链结构对液晶垂直取向性能的影响^[11]。联苯结构的电荷转移络合物(CTC)作用较强,所以相比于联苯结构来说,在侧链中引入脂肪环可以提高 PI 的透光率。PI 垂直取向膜作为 LCD 的一部分,不仅要求其能引起足够大的预倾角,同时还要求液晶的垂直取向具有足够的热稳定性。但是,关于 PI 垂直取向膜的热稳定性以及用其制备的液晶盒的取向热稳定性的报道还较少。

研究合成了一种带有稠环结构及长烷基链的新型功能性二胺,并用其与 1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐(CBDA)、对苯二胺(PDA)共聚得到了一种新的 PI 液晶取向膜。用偏光显微镜表征了用该 PI 制备的液晶盒的取向行为以及取向的热稳定性。通过热重分析仪(TGA)及紫外可见分光光度计(UV-vis)的测试讨论了此 PI 膜的热稳定性及透光性能。

2 实 验

2.1 原料及仪器

实验中使用的原料主要有 CBDA(溧阳龙沙化工有限公司)、PDA(上海永生化工试剂厂)、雌二醇(湖北远程化工有限公司)、溴代正辛烷(上海晶纯实业有限公司)、3,5-二硝基苯甲酰氯

(DNBC,上海晶纯实业有限公司)。N-甲基吡咯烷酮(NMP)蒸馏除水后使用。三乙胺(TEA)、四氢呋喃(THF)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇买来直接使用。向列型液晶 E7($n_o=1.521$, $\Delta n=0.22$, $T_{N-1}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$,石家庄冠晶化学技术有限公司)。使用 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)测量液晶分子的预倾角。使用 XP6 型偏光显微镜(上海米厘特公司)观察液晶的取向状态。使用 Nicolet 560 傅里叶福利叶变换分光光度计确定 PI 的结构。以 CDCl_3 为溶剂在 Unity INVOA 400 分光光度计 400 MHz 下测量功能性二胺的结构。使用杜邦公司 TGA 2100 热重分析仪在氮气气氛下测量 PI 膜(样品升温速度为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)的热性能。用摩擦机(天利有限公司)摩擦 PI 膜。由紫外分光光度计测量 PI 膜的透光性能。

2.2 功能性二胺的合成

2.2.1 带有长烷基链稠环结构 H8-a 的合成

将 5.45 g (20 mmol) 的雌二醇、5.79 g (30 mmol) 的 1-溴代辛烷、2.80 g (50 mmol) 的氢氧化钾,加入 250 mL 的单口圆底烧瓶中,再向其中加入 100 mL 的 DMF,在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应 2 h,将混合溶液倒入大量蒸馏水中,有白色沉淀析出,抽滤并用石油醚清洗滤饼,将滤饼在真空烘箱中 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干,得到 H8-a,产率 76%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), ppm: 7.20~7.18 (d, 1H, Ar—H); 6.71~6.63 (d, 2H, Ar—H); 3.92~3.90 (m, 2H, —CH₂—O—); 3.76~3.70 (m, ^1H , —CH—O—); 2.91~2.79 (m, 3H, CH, CH₂); 2.33~2.29 (s, ^1H , OH); 2.29~2.10 (m, 6H, CH₂); 1.96~1.69 (m, 7H, CH, CH₂); 1.57~1.19 (m, 10H, CH₂); 0.89~0.86 (m, 3H, CH₃); 0.78 (s, 3H, CH₃)。

2.2.2 硝基化合物 H8-b 的合成

将 3.46 g (9 mmol) H8-a、1.82 g (18 mmol) 的 TEA、30 mL 的 THF,加入 100 mL 单口圆底烧瓶中,搅拌使固体溶解。称量 5.19 g (22.5 mmol) 的 DNBC,将其溶于 15 mL 的 THF 中,在冰浴下将其逐滴加到上述圆底烧瓶中。滴加结束后,撤去冰浴,在室温下反应 14 h,反应结束后,将溶液倾倒入 500 mL 的蒸馏水中,搅拌有沉淀析出,抽滤,依次用 5% 的 NaOH 溶液、蒸馏水及无水乙醇洗涤滤饼,将滤饼在真空烘箱中 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下

烘干,得到黄色固体 H8-b,产率 72%。 ^1H NMR (CDCl_3), ppm: 9.23~9.12 (m, 3H, $\text{NO}_2-\text{Ar}-\text{H}$); 7.18 (s, ^1H , $\text{Ar}-\text{H}$); 6.72~6.63 (d, 2H, $\text{Ar}-\text{H}$); 5.06~5.00 (m, ^1H , $-\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}-$); 3.99~3.86 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$); 2.94~2.81 (m, 3H, CH , CH_2); 2.48~2.26 (m, 6H, CH_2); 1.98~1.69 (m, 7H, CH , CH_2); 1.57~1.25 (m, 10H, CH_2); 0.98 (s, 3H, CH_3); 0.90~0.86 (m, 3H, CH_3)。

2.2.3 氨基化合物 H8-c 的合成

将 3.76 g (6.5 mmol) 的 H8-b、0.19 g 的 Pd/C 加入到 50 mL 的圆底烧瓶中,然后加入 20 mL 的无水乙醇,并在冰浴及搅拌条件下,向烧瓶中逐滴加入 2.63 g (52 mmol) 的水合肼,滴加完毕后,升温至室温反应 1 h,然后将烧瓶放入油浴锅中,回流,反应 6 h。反应结束后抽滤,除去 Pd/C,旋蒸得到淡黄色固体。将固体用硅胶柱层析分离得到乳白色固体,并在真空烘箱中 30 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干,即为 H8-c,产率 60%。 ^1H NMR (CDCl_3), ppm: 7.20~7.18 (d, 1H, $\text{Ar}-\text{H}$); 6.79 (s, 2H, $\text{NH}_2-\text{Ar}-\text{H}$); 6.71~6.69 (d, 1H, $\text{Ar}-\text{H}$); 6.63 (s, ^1H , $\text{Ar}-\text{H}$); 6.19 (s, 1H, $\text{NH}_2-\text{Ar}-\text{H}$); 4.99~4.86 (m, 1H, $-\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}-$); 3.93~3.90 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$); 3.69 (s, 4H, NH_2); 2.88~2.80 (m, 3H, CH , CH_2); 2.36~2.20 (m, 6H, CH_2); 1.98~1.62 (m, 7H, CH , CH_2); 1.53~1.22 (m, 10H, CH_2); 0.96 (s, 3H, CH_3); 0.90~0.87 (m, 3H, CH_3)。

2.3 聚酰胺酸 PAA 的合成

将 0.207 3 g (0.4 mmol) 的 H8-c、0.497 1 g (4.6 mmol) 的 PDA、15.165 5 g 的 NMP,加入带有搅拌子的 50 mL 圆底烧瓶中,搅拌使固体溶解后,加入 0.980 6 g (5 mmol) 的 CBDA,单体摩

尔比 $n(\text{二胺}):n(\text{二酐})=1:1$,溶液的固含量为 10%。使体系在室温下反应 24 h,得到淡黄色的透明溶液 PAA。

2.4 液晶盒的制作

将制得的 PAA 溶液用 NMP 稀释至 5%,然后旋涂在洁净的 ITO 玻璃上,在热台上 80 $^{\circ}\text{C}$ 预处理 0.5 h。再在 250 $^{\circ}\text{C}$ 下亚胺化 2 h 制得 PI 膜。用摩擦机摩擦一次或者不摩擦,用含有 40 μm 间隔子的光固化胶将两片玻璃按反平行摩擦方向粘接成盒,把各向同性状态的 E7 用毛细管方法灌入液晶盒,随后用环氧 AB 胶封盒,即得到液晶盒。

3 结果与讨论

3.1 功能性二胺的合成分析

功能性二胺的合成主要涉及了单醚化反应、酯化反应和还原反应。其合成路线如图 1 所示。

在单醚化反应中,我们采用 KOH 作为催化剂,雌二醇的酚羟基在 KOH 的作用下首先生成酚钾盐,酚钾盐在 DMF 中电离出氧负离子,随后氧负离子从背后进攻溴代烷,溴代烷中的 $\text{C}-\text{Br}$ 键断裂, Br^- 离去,从而得到了醚。由于该反应中产物为固体,溴代烷为液体,在产物的分离提纯中较易除去,所以溴代烷稍过量。

在此酯化反应中,选用非质子试剂 THF 作为溶剂,TEA 为催化剂和吸酸剂,将酰氯的 THF 溶液在冰浴下缓慢滴加到反应液中,这是由于该反应是个放热反应,若不缓慢滴加会有副产物生成。

还原反应中采用水合肼还原法还原硝基化合物,这种方法无污染、收率高、反应条件温和。为了还原完全,水合肼的摩尔量为硝基化合物的 8 倍,在冰浴下将水合肼缓慢滴加到反应液中,避免因反应放热使副产物生成。

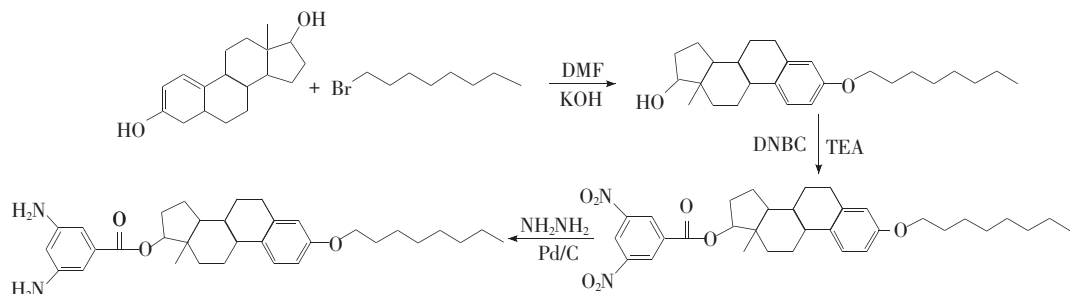


图 1 H8-c 的合成

Fig. 1 Synthesis of H8-c

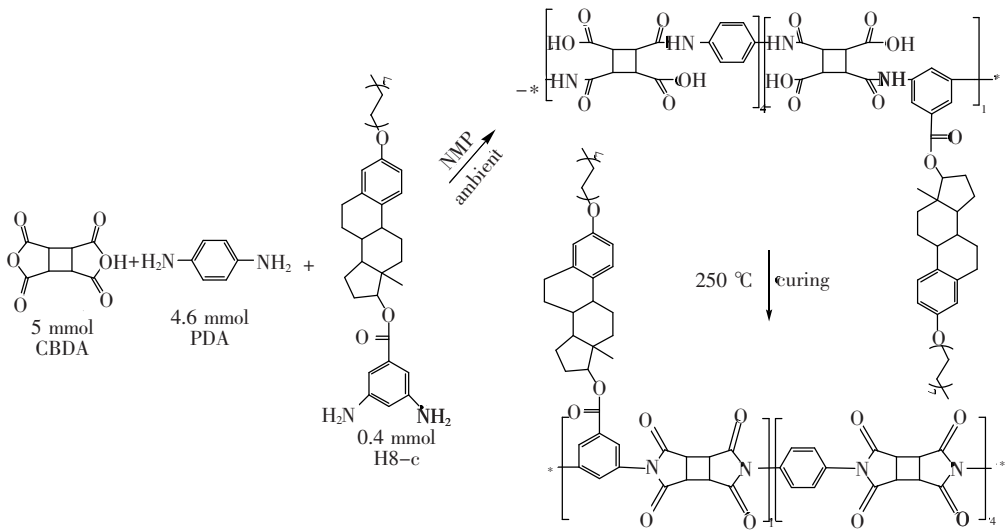


图 2 聚合物的合成
Fig. 2 Polymerization of PI

3.2 PI 的合成分析

图 2 为 PI 的合成路线,先将二胺溶于 NMP,再将二酐加入其中,室温下反应 24 h,得到 PAA,将 PAA 稀释、涂膜、亚胺化即得到所需的 PI。图 3 为 PI 的红外图谱表征,1 776 cm⁻¹及 1 733 cm⁻¹处的峰为羰基的伸缩振动峰;1 380 cm⁻¹处的峰为 C—N—C 的伸缩振动峰,说明顺利地产生了酰亚胺环;烷基链上的 C—H 伸缩振动峰为 3 080 cm⁻¹,2 993 cm⁻¹处的峰。3 400 cm⁻¹左右的氨基峰较弱,可见此 PAA 在 250 °C 的热亚胺化比较完全。

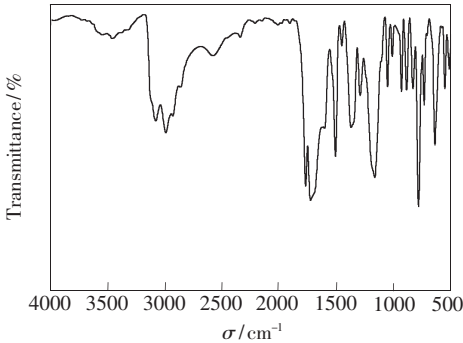


图 3 PI 膜的红外光谱
Fig. 3 FT-IR spectrum of PI film

3.3 液晶盒的取向性能

图 4 中的 (a) 和 (b) 分别是采用摩擦前后的 PI 膜作为取向膜的液晶盒的偏光图,由图可知,摩擦前后该 PI 膜都可使液晶均匀地垂直取向,可见,与平行取向不同,摩擦并不是 PI 膜诱导

液晶分子垂直取向的必要因素。如表 1 所示,该 PI 膜在摩擦前后诱导液晶垂直取向的预倾角分别为 90°和 89.6°。含有稠环结构的这种新型 PI 膜之所以能够诱导液晶分子垂直取向,可能是由

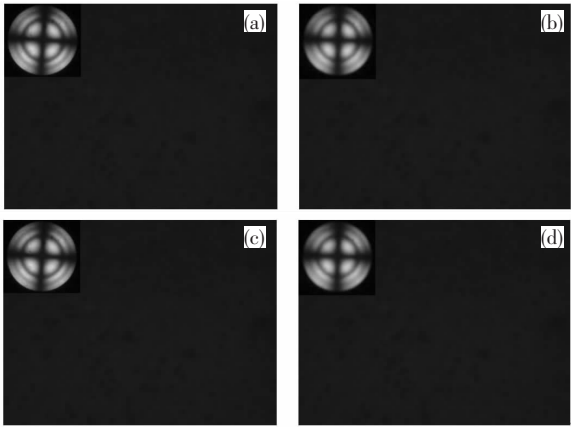


图 4 液晶垂直取向的偏光照片,锥光图像在图的左上角。
(a) 未摩擦, (b) 摩擦, (c) 未烘烤, (d) 烘烤。

Fig. 4 Polarized optical microscopic images of vertical LC. The conoscopic images are shown in the corner of the picture. (a) non-rubbed, (b) rubbed, (c) unbaked, (d) baked.

表 1 不同液晶盒的预倾角				
Table 1 Pretilt angles of the different LC cells				
液晶盒	取向膜 未经摩擦	取向膜 经过摩擦	未经烘烤	经过烘烤
预倾角/(°)	90	89.6	90	90

于其含有稠环结构的侧链在膜表面有序排列,并且液晶分子与膜表面的侧链之间产生相互作用,从而诱导液晶分子垂直取向。

3.4 液晶盒垂直取向的热稳定性

LCD 在长时间使用的情况下,温度会有一定升高,此时液晶垂直取向的热稳定性就显得尤为重要。为此,我们考察了此 PI 膜诱导液晶分子取向的热稳定性。图 4 中的(c)和(d)分别为液晶盒在 120 ℃烘烤 12 h 前后垂直取向的偏光图。由表 1 可知,烘烤前后液晶分子均可垂直取向,且预倾角均为 90°,可见取向的热稳定性良好。这主要由于主链刚性较大,且主链及侧链中的苯环和稠环结构拥有良好的热稳定性,因此,液晶垂直取向在高温烘烤之后没有发生衰退。

3.5 PI 膜的透光性能

PI 应用于液晶取向膜,是作为液晶显示器不可缺少的一部分,因此,PI 膜的透光率是影响 LCD 质量的一个重要指标。将含量为 5% 的 PAA 溶液旋涂于 CaF₂ 玻璃上,制得 PI 膜(厚度 50~60 μm)用于紫外-可见光谱图测试。其结果如图 5 所示,在 400~700 nm 的波长范围内,此 PI 膜的透过率达到 95% 以上,即该 PI 取向膜具有较高的透光率,这主要时由于主链脂肪环的引入减少了主链的共轭,从而降低了电荷转移络合物的(CTC)形成,提高了透光率;另外,采用共聚

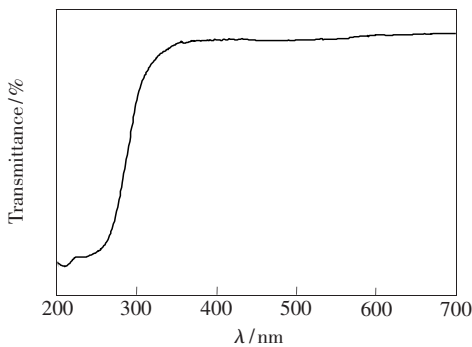


图 5 PI 膜的透光率

Fig. 5 Transmittance of PI film

的方法破坏 PI 分子链的规整性,侧链的引入增加了分子链间距,降低了分子链间 CTC 的形成,也使得该 PI 膜具有良好的透光性。

3.6 PI 膜的热稳定性

PI 用作 LCD 取向膜必须具有良好的热稳定性,我们通过 TGA 考察了该 PI 膜的热稳定性。其热失重曲线如图 6 所示。该 PI 的 T_5 和 T_{10} 分别为 400 ℃和 480 ℃,可见此 PI 具有优异的热稳定性能。这种优异的热稳定性能可能是 PI 分子主链和侧链中还有较多苯环和稠环的缘故。热失重曲线出现明显的两阶段,第一阶段出现在较低温度,是烷基侧链的断裂所引起;第二阶段的热分解在更高的温度则是主链的断裂。

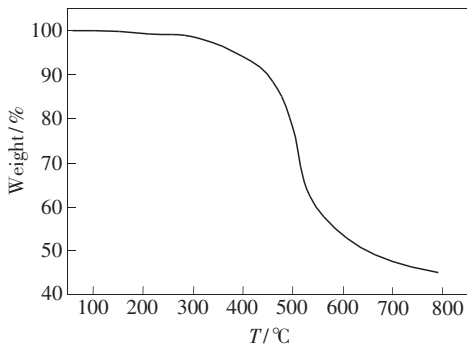


图 6 PI 的 TGA 曲线

Fig. 6 TGA curves of PI

4 结 论

合成了一种侧链含有稠环结构的功能性二胺,并使其与 PDA 及 CBDA 共聚得到了一种新型 PI。该 PI 膜摩擦前后均可使液晶分子达到垂直取向,摩擦前后预倾角分别为 90°和 89.6°,并且液晶盒在 120 ℃下烘烤 12 h 后仍可保持均匀的垂直取向。此 PI 膜在 400~700 nm 波长范围内透光率可达 95% 以上。对 PI 膜的热稳定性也进行了研究,结果表明,PI 的 T_5 达到 400 ℃左右,拥有较好的热稳定性。

参 考 文 献:

[1] Lee J B, Lee H K, Park J C, *et al.* The structural effects on the pretilt angle of alignment materials with alkylcyclohexylbenzene as a side chain in polyimides [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2005, 439 (1):161-172.
[2] Cai C, Lien A, Andry P S, *et al.* Dry vertical alignment method for multi-domain homeotropic thin-film-transistor liquid crystal displays [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, 40 (12):6913-6917.
[3] Lee S W, Lee S J, Hahm S G, *et al.* Role of the n-alkyl end of bristles in governing liquid crystal alignment at

rubbed films of brush polymer rods [J]. *Macromolecules*, 2005, 38 (10):4331-4338.

[4] Lee Y J, Choi J G, Song I, *et al.* Controlling the direction of kinesin-driven microtubule movement along microli-thographic tracks [J]. *Polymer*, 2006, 47(3):1555-1561.

[5] 姜莹,孙振,房玉庆,等. 聚酰亚胺液晶垂直取向膜的表面取向分析 [J]. *液晶与显示*, 2011,26(1):9-12.

[6] 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):192-196.

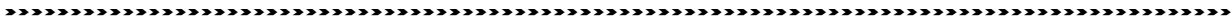
[7] Lee S B, Shin G J, Chi J H, *et al.* Synthesis, characterization and liquid-crystal-aligning properties of novel aromatic polypyromellitimides bearing (n-alkyloxy)biphenyloxy side chains [J]. *Polymer*, 2006, 47(19):6606-6621.

[8] Lee S W, Kim S I, Park Y H, *et al.* Liquid-crystal alignment on the rubbed film surface of semi-flexible copolyi-mides containing n-alkyl side group [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2000, 349 (1):279-282.

[9] Lee J W, Kim H T, Sung S J, *et al.* Relationship between pretilt angle and surface energy of the blended films based on poly(vinyl cinnamate) and alkanoyl cinnamic acid [J]. *Synth. Met.*, 2001, 117 (1-3): 267-269.

[10] 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.

[11] 曾戔,邢家思,张芹,等. 聚酰亚胺的侧链结构对液晶取向性能的影响 [J]. *液晶与显示*,2007, 22(6):657-661.



《发 光 学 报》

——EI 核心期刊 (物理学类; 无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于 1980 年创刊,曾于 1992 年,1996 年,2000 年和 2004 年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于 2000 年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000 年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自 1999 年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自 2000 年;美国《剑桥科学文摘社网站》自 2002 年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自 2003 年已定期收录检索该刊论文;2008 年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊;2010 年被美国“EI”确定为源期刊。2001 年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002 年获中国科学院 2001~2002 年度科学出版基金“择重”资助。2004 年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》自 2011 年改为月刊,A4 开本,144 页,国内外公开发行。国内定价:40 元,全年 480 元,全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

地 址:长春市东南湖大路 3888 号	国内统一刊号: CN 22-1116/O4
《发光学报》编辑部	国际标准刊号: ISSN 1000-7032
邮 编: 130033	国内邮发代号: 12-312
电 话: (0431)86176862, 84613407	国外发行代号: 4863BM
E-mail: fgxbt@126.com	http://www.fgxb.org