

文章编号:1007-2780(2013)01-0019-06

侧链密度对聚酰亚胺取向膜性能的影响

刘 明,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:成功地合成了二胺单体十二烷氧基苯-4',4''-二氨基三苯胺(DPDTA),并用此单体与 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(DMDA)和二苯醚四羧酸二酐(ODPA)共缩聚,采用低温缩聚-热酰亚胺化、通过调节共聚物组成制备了 2 种聚酰亚胺(PI)。利用 FT-IR、NMR、UV-Vis 与 DSC 等手段对合成二胺单体及 PI 进行了结构表征和性能测试。研究了其取向性能、透光性能和耐热性能。结果表明,在摩擦前,含 10% DPDTA 的 PI 不能诱导液晶分子取向,含 25% DPDTA 的 PI 能诱导液晶分子垂直取向,预倾角可达 89.6°。而摩擦后,两种 PI 都能使液晶分子平行取向,预倾角分别为 1.8°和 2.4°。两种 PI 膜在 500~800 nm 区域透光率都在 80%以上,玻璃化温度都在 230 ℃以上。

关 键 词: 聚酰亚胺;液晶取向剂;侧链;构象;预倾角

中图分类号: O753⁺.2 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20132801.0019

Effect of Side Chain Density of Polyimides on Properties of Liquid Crystal Alignment Film

LIU Ming, SUN Zhen, WANG Ying-han*

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering of China;

College of Polymer Science & Engineering, Sichuan University, Shichuan 610065, China)

Abstract: 4-dodecyloxy-phenyl-4',4''-diaminotriphenylamine (DPDTA) containing triphenylamine were successfully synthesized. Polyimides (PIs) containing triphenylamine units in the main chain were synthesized with the co-condensation of DMDA, DPDTA and aromatic dianhydride 4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA) by thermal imidization. The structures of the PIs were confirmed by FT-IR. The alignment behavior of PIs as liquid crystal alignment layers was also examined with polarized optical micrograph (POM). The properties of the PIs were characterized by TGA, UV-Vis and DSC *etc.* It was found that side chain density of PIs had important influence on properties of liquid crystal alignment film. Before rubbing, PI containing 25% DPDTA could induce uniform vertical alignment and a pretilt angle of 89.7°. The liquid crystal was not aligned on the surface of PI film which contained 10% DPDTA without the rubbing treatment. After the rubbing process, the pretilt angle of liquid crystal was 2.4, when PI film contained 25% DPDTA and the pretilt angle of liquid crystal was 1.8°, when PI contained 10% DPDTA. The transmittances of the PIs in 500~800 nm wavelengths are more than 80%, and their glass transition temperatures are above 230 ℃.

Key words: polyimide; liquid crystal alignment; side chain; conformation; pretilt angle

收稿日期: 2012-09-28; 修订日期: 2012-10-25

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50973067, 51173115, 21172161);教育部留学回国人员科研启动基金(No. 20071108-18-12);博士点基金(No. 20110181110030)

作者简介: 刘明(1984—),男,四川达州人,硕士研究生,主要从事液晶取向材料的研发。

* 通信联系人, E-mail: wang_yh@scu.edu.cn

1 引 言

聚酰亚胺(PI) 因其优良的耐热性能、耐化学腐蚀性能、机械性能、介电性能,在液晶显示领域被广泛用作液晶取向膜^[1-3]。然而,由于 PI 分子链本身的刚性以及分子间强烈的相互作用,通常,PI 直至分解温度既不熔融、也不溶解,加工十分困难。由于成型加工方面的困难限制了它的许多应用。大多数 PI 的制备都是通过聚酰胺酸前驱体在热酰亚胺化或化学酰亚胺化的作用下完成。而热亚胺化过程中,加热温度通常在 250~300 ℃,且伴随着小分子水的放出,当用于微电子行业时,容易引起基板材料的破坏^[4]。

为了解决这些困难,许多研究者通过在 PI 主链中引入大侧基^[5]、柔性链接^[6]、不对称取代基^[7]以及共聚^[8]的方法以改善其溶解性能。然而,通过这些方法虽能改善 PI 的溶解性,但很难获得高的预倾角。PI 含有烷基侧链不但能够增加溶解性,而且,用于液晶取向膜能使液晶获得较高的预倾角。Yu-Qing Fang 等合成了含十二个碳原子烷基侧链的共聚 PI,发现这些 PI 都具有良好的溶解性,并且,能使液晶垂直取向^[9]。Lee and Yi 等合成了侧链含刚性的脂肪环和烷基链的 PI。发现用这种 PI 膜在摩擦后也能使液晶获得 86°预倾角^[10]。但是,烷基链的引入将导致 PI 热稳定性的下降。迄今,既具有良好的溶解性和取向性,且具有良好的热稳定性的 PI,很少有报道。

本论文合成了功能性二胺 4-十二烷氧基苯-4',4''-二氨基三苯胺(DPDTA)。利用 DMMDA 与二苯醚四羧酸二酐(ODPA)共聚得到主链含非共面三苯胺结构,侧链含有长烷基链的共聚型 PI,希望获得具有良好热稳定性和垂直取向能力

的取向材料。研究了 PI 的侧链密度对液晶分子取向性能的影响,及其随着侧链密度的增大液晶分子取向发生转变的机理。

2 实 验

2.1 原料与仪器

2.1.1 原料

ODPA(上海有机合成树脂研究所,使用前用乙酸酐重结晶提纯),DMMDA(上海 EMST 公司),DPDTA(实验室自制,合成步骤见 1.2),4-氰基-4'-2-正戊基联苯(5CB,河北鹿泉市新型电子材料有限公司产品),N-甲基吡咯烷酮(NMP,天津博迪公司),乙二醇单丁醚(BC,成都科龙试剂公司),N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水二甲基亚砜(DMSO)、对硝基苯酚、溴代十二烷、水合肼(成都海鸿实验仪器有限公司),Pd/C(上海晶纯实业有限公司)。

2.1.2 实验的仪器和测试

Nicolet 560 型傅立叶红外光谱仪测定红外光谱分析。XP6 型偏光显微镜(POM,上海米厘特精密仪器有限公司)表征液晶取向行为。预倾角测试仪(长春光学精密机械与物理研究所)和晶体旋转法测定预倾角。热失重分析仪(TGA,美国 IBM 公司)在氮气的保护下,从室温以 20 ℃/min 升温至 800 ℃,测定各种 PI 的热失重效应。UV-Vis l810 PC 型(北京普析通用仪器公司)紫外分光光度计测定 PI 的透光率,扫描范围为 200~800 nm。NETZSCH 公司的差热扫描量热仪 DSC204 以 10 ℃/min 的升温速度测定玻璃化温度。核磁共振氢谱仪 Unity INVOA 400 测试单体的¹H-NMR。

2.2 功能性二胺 DPDTA 的合成

DPDTA 的合成路线如图 1 所示。

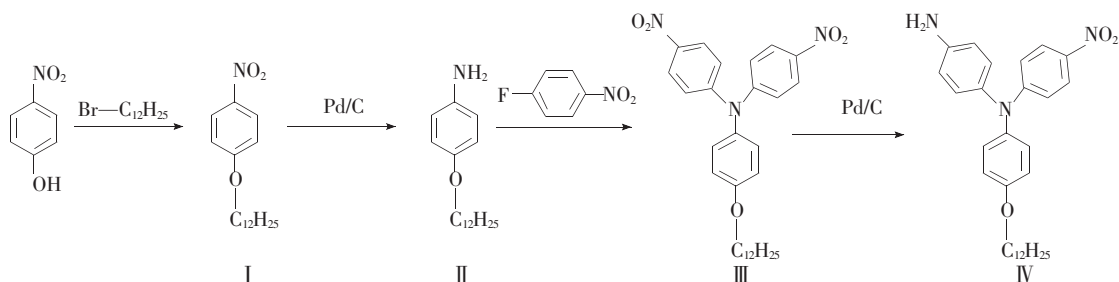


图 1 DPDTA 的合成

Fig. 1 Synthesis of the monomer DPDTA

2.2.1 4-十二烷氧基-1-硝基苯(Ⅰ)的合成

在装有磁力搅拌器的圆底烧瓶中加入 6.9 g (0.05 mol)对硝基苯酚的 DMF 溶液,然后加入 13.8 g 碳酸钾于混合溶液中,升温到 90 ℃,再加入 13.0 g 溴代十二烷。恒温反应 8 h,用薄层色谱(TCL)板来检测反应的进行程度。反应完成后倒入冰水中进行沉淀、抽滤,得到淡黄色固体。然后用热乙醇进行洗涤得到产品(14.7 g)¹H-NMR (CDCl₃, δ), 8.05 (S, 2H, NO₂—ArH), 7.05(S, 2H, O—ArH), 3.98(S, 2H, O—CH₂), 1.70 (S, 2H, O—CH₂—CH₂), 1.29 (S, 18H, —(CH₂)₉—)0.88(S, 3H, —CH₃)。

2.2.2 4-十二烷氧基苯胺(Ⅱ)的合成

在带有磁力搅拌器的圆底烧瓶中依次加入 12.8 g(0.04 mol)的(Ⅰ),60 mL 异丙醇,1 g 的 Pd/C。然后,加热至回流,然后将 9.6 mL(0.16 mol)的水合肼逐滴滴加到混合物中反应 8 h,用 TCL 追踪反应的进行程度。反应完成后冷却至室温,过滤掉 Pd/C,然后减压蒸馏除去溶剂得到产品。后用乙醇重结晶得到白色的固体(9.6 g)¹H-NMR(DMSO-d₆, δ), 7.43(S, 2H, N—ArH), 7.25(S, 2H, O—ArH), 4.0(S, 2H, Ar—NH₂), 3.96(S, 2H, O—CH₂), 1.70 (S, 2H, O—CH₂—CH₂), 1.29 (S, 18H, —(CH₂)₉—), 0.89 (S, 3H, —CH₃)。

2.2.3 4-十二烷氧基苯-4',4''-二硝基三苯胺(Ⅲ)的合成

在带有磁力搅拌三口烧瓶中依次加入 30 mL 无水 DMSO,9.5 g(0.062 5 mol)氟化铯,8.82 g (0.062 5 mol)对氟硝基苯,然后通入氮气升温到 120 ℃,逐渐滴加 8.31 g(0.03 mol)(Ⅱ)的无水 DMSO(30 mL)溶液,滴加完毕后,让其在氮气的保护下反应 24 h 后。用 TCL 检测反应进行程度。反应结束后冷却到室温,然后倒入甲醇和水的混合溶液中进行沉淀,抽滤得到黄色固体。烘干,用乙醇和二氯甲烷的混合溶剂洗涤得到产品(10.38 g)。¹H-NMR (DMSO-d₆, δ), 8.187 (S, 4H, NO₂—ArH), 7.19(S, 6H, N—ArH)7.06(S, 2H, O—ArH), 3.96(2H, O—CH₂), 1.73(2H, O—CH₂—CH₂), 1.31 (S, 18H —(CH₂)₉—), 0.85 (S, 3H, —CH₃)。

2.2.4 DPDTA(Ⅳ)的合成

在带有磁力搅拌圆底烧瓶中依次加入 5.19 g

(0.01 mol)的(Ⅲ),60 mL 异丙醇,1 g 的 Pd/C。然后,加热至回流,然后将 4.8 mL(0.08 mol)的水合肼逐滴滴加到混合物中反应 8 h,用 TCL 检测反应进程。反应完成后冷却至室温,抽滤以过滤掉 Pd/C,然后减压蒸馏除去溶剂得到产品。用乙醇洗涤后,用柱色谱洗涤分离(石油醚:乙酸乙酯=10:3)得到浅灰色的固体(3.67 g)。¹H-NMR (DMSO-d₆, δ) 6.69 (S, 8H, N—ArH—NH₂), 6.49(S, 4H, N—ArH—O), 4.84 (S, 4H, Ar—NH₂), 3.81 (2H, O—CH₂), 1.64 (2H, O—CH₂—CH₂), 1.33 (S, 18H—(CH₂)₉—), 0.85 (S, 3H, —CH₃)得到的核磁谱图如图 2。

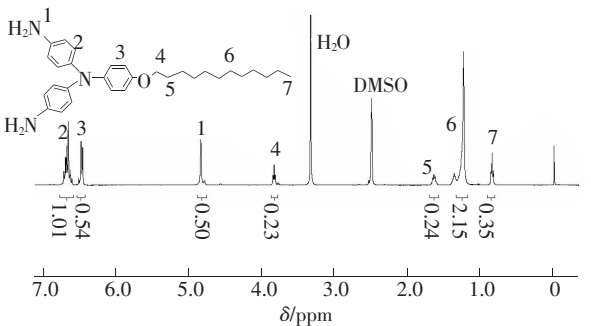


图 2 DPDTA 的核磁氢谱图

Fig. 2 ¹H-NMR(DMSO-d₆, δ) of DPDTA

2.3 聚酰胺酸的合成

本实验共有两种 PI 分别为 PI1、PI2。酸酐易水解,与溶剂形成络合物,阻碍反应的进行,因此在合成聚酰胺酸时,一般先使二胺溶解于 NMP 中,然后再加入二酐开始反应。聚酰胺酸的合成步骤如下(以 PI2 为例):先将 DPDTA 加入 NMP 中,在室温下搅拌使其溶解,然后加入 DMMDA,待 DMMDA 溶解后,再加入 ODPA 反应 24 h 后,然后再加溶剂稀释成固含量为 5%的聚酰胺酸溶液,再热酰亚胺化后得到 PI。两种 PI 的单体配比如表 1。

表 1 两种 PI 的单体配比

Table 1 Mole ratio of monomers of two PIs synthesized

sample	ODPA	DMMDA	DPDTA
PI1	1.00	0.90	0.10
PI2	1.00	0.75	0.25

2.4 聚酰亚胺薄膜的制备

PI 取向膜采用旋涂工艺制备。用匀胶机

(KW-4A 型台式匀胶机,中科院微电子研究所)把聚酰胺酸溶液均匀涂覆在洁净的玻璃片上。本实验采用逐步升温的方式进行热酰亚胺,这样形成的 PI 取向膜更平整,即,把玻璃片置于 90 ℃ 的电热板上预烘 30 min,120 ℃ 下预烘 30 min,180 ℃ 下预烘 1 h,然后在 220 ℃ 烘 1 h,得到 PI 膜。

2.5 液晶盒的制作

将制成的 PI 膜分成两组,一组用摩擦机(摩擦强度 120 mm)进行定向摩擦,用含有 20 μm 间隔子的光固化胶将两片涂有 PI 的玻璃基板按反平行摩擦方向粘结成盒,用毛细管灌入液晶 5CB。用紫外光固化胶密封。另一组用含有 20 μm 间隔子的光固化胶将两片涂有 PI 的未摩擦的玻璃基板粘结成盒。用毛细管灌入 5CB,用紫外光固化胶密封。

3 结果与讨论

3.1 聚酰亚胺的合成

图 3 为样品 PI1、PI2 的红外光谱图。由图 2 可知,2 924.7 和 2 924.9 cm⁻¹是烷基链的伸缩振动峰。在 1 777,1 723 cm⁻¹和 1 375 cm⁻¹附近出现了酰亚胺基团的特征吸收峰,由此表明已经进行了酰亚胺化。

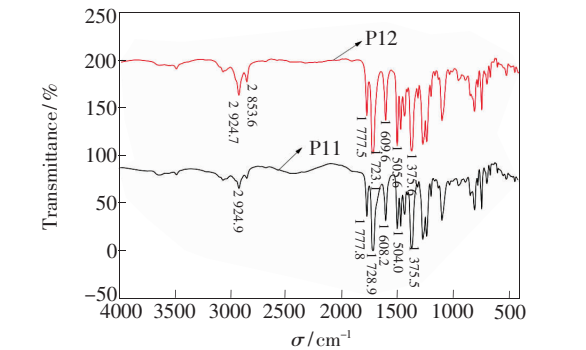


图 3 两种聚酰亚胺的傅立叶红外光谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of the polyimide(PI1,PI2)

3.2 聚酰亚胺的透光性能

图 4 为两种 PI 膜的紫外-可见光谱。制备的 PI 膜表现出良好的透光性能,在 500~800 nm 范围内,其透光率在 80% 以上。由于实验中采用了不对称的大侧基二胺单体 DPDTA,这使得分子间不易形成电子电荷转移络合物(CTC)。同时,PI 的主链含有醚键(—O—)和亚甲基键(—CH₂—)柔性主链结构,也抑制了 PI 分子内

CTC 的形成^[11]。因而,表现出良好的透光性能。同时,我们还发现 PI2 较 PI1 的透光性较好,这是因为 PI2 中所含的大侧基二胺单体 DPDTA 较多,使得分子间形成的(CTC)较少的缘故。

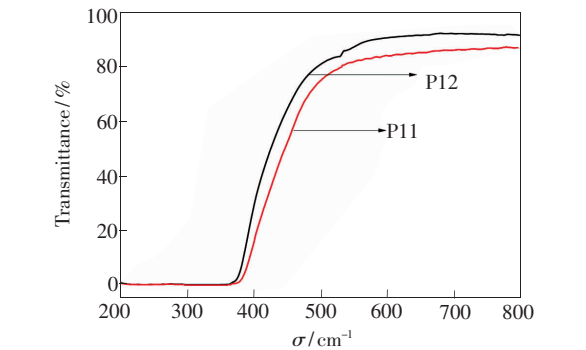


图 4 两种聚酰亚胺膜的 UV-Vis 谱图
Fig. 4 UV-vis spectra of PI1 and PI2 films (film thickness:20 μm)

3.3 聚酰亚胺的热性能

将 PI 膜在 200 ℃ 下烘 2 h,后切成块压实于坩锅中,在氮气保护下,从 100 ℃ 升温至 300 ℃,升温速率 10 ℃/min,DSC 曲线如图 5,发现随着侧链含量的增加玻璃化转变温度有所降低,这主

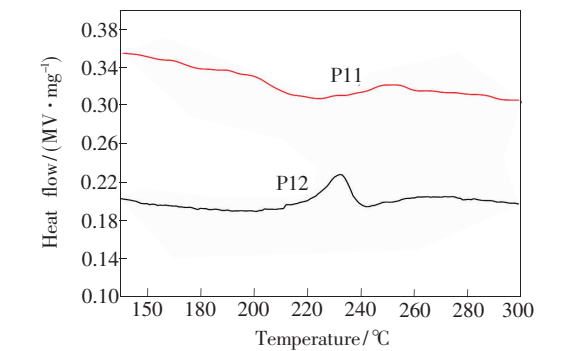


图 5 PI1 和 PI2 的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of PI1 and PI2

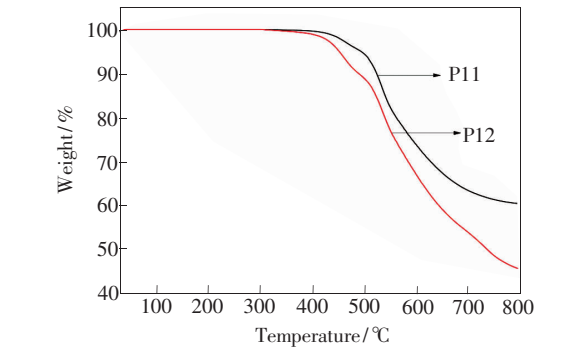


图 6 PI1 和 PI2 的 TGA 曲线
Fig. 6 TGA curves of PI1 and PI2

要是因为 PI2 主链中引入了较多的烷氧基侧链使 PI 主链之间的堆砌变得更加松散,聚合物分子间的空隙较大,其链段较易运动。图 6 为两种 PI 的热失重曲线,从曲线上可以看出这两种 PI 表现出阶梯性的分解方式。第一阶段的分解温度在 400 ℃左右,且热分解百分比基本上接近于 PI 侧链断裂的理论值。第二阶段的分解对应着 PI 主链的分解^[12]。从表 2 可以看出随着侧链含量的增加,PI 的 T_g 、 T_d 、 $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 和 R_{800} 均降低。同时,在 800 ℃时热失重的残留率都大于 45%。

表 2 PI1 和 PI2 的热性能

Table 2 Thermal properties of PI1 and PI2

PIs	Thermal stability				
	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{10\%}/^\circ\text{C}$	$R_{800}/\%$
PI1	244.5	420	493	523	60.5
PI2	230.3	375	451	488	45.7

T_d :PI 的热分解温度; $T_{5\%}$:PI 失重 5%时的温度; $T_{10\%}$:PI 失重 10%时的温度; R_{800} :在 800 ℃时 PI 残留量。

3. 4. 液晶分子的垂直取向性

将做好的液晶盒置于正交偏光显微镜下,旋转样品台,摩擦前含侧链数较多的 PI2 的液晶盒始终呈现均匀的黑态,如图 7,且在正交的偏振光

下出现黑十字,表明 PI2 液晶取向膜可以使液晶分子产生均匀的垂直取向^[13]。而摩擦前,含侧链数较少的 PI1 的液晶盒并不能使液晶取向。摩擦后,PI1 和 PI2 的液晶盒在偏光显微镜下随着样品台的转动出现明暗交替的现象,如图 7,表明 PI1 和 PI2 均产生平行取向。

对于 PI1,未摩擦不能使液晶分子取向,这是因为在摩擦前,由于侧链较少,无法诱导液晶分子的垂直取向。另外,较少的侧链很可能造成侧链在膜的表面聚集形成微区,而不能均匀地分布在膜的表面。结果造成了液晶分子在膜表面不能均匀取向^[14]。经过摩擦后 PI1 膜能诱导液晶分子平行取向,这主要是在摩擦过程中柔性烷基链在膜面沿着摩擦方向倾斜,使得 PI 表面极性升高,表面变得平整^[8]。从而使得在摩擦后,液晶分子在膜表面沿着摩擦方向平行取向。

PI2 摩擦前能诱导液晶分子垂直取向,这主要是因为 PI2 含的侧链含量较高,其侧链的基团能均匀地覆盖在取向膜的表面。在没有摩擦 PI 膜上,膜表面的化学基团如亚胺环、苯氧基团垂直于膜表面排列,与苯氧基团相连的烷基链沿着苯氧基垂直于膜面向外伸出而富集在膜的表面,富集在膜表面的烷基链与液晶(5CB)中柔性链相互作用^[1]。而苯氧基团与液晶中联苯基团相互作

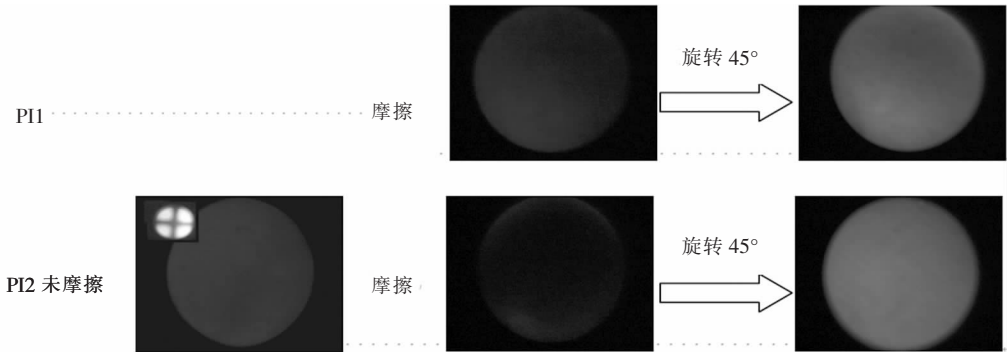


图 7 液晶盒子的偏光照片

Fig. 7 Polarized optical microscopic image of liquid crystal cells

用,液晶中的氰基与亚胺环中的羰基相互作用。由于这些基团都倾向垂直于膜面排列,使得液晶分子沿着膜表面垂直取向。而摩擦后,PI2 诱导液晶分子平行取向。这主要是因为摩擦使得取向膜表面分子的构象发生了改变。摩擦使得 PI2 主链和烷基链尾端沿着摩擦方向平行取向。平行取向的烷基链和主链与液晶分子的相互作用阻碍了

表 3 液晶盒的预倾角

Table 3 Pretilt angle of liquid crystal cells

Samples	Pretilt angle	
	Before rubbing	After rubbing/(°)
PI1	No alignment	1.8
PI2	89.7	2.4

液晶分子的垂直取向^[15]。

4 结 论

合成一种含有三苯胺结构的二胺单体 DPD-TA。并用这种二胺单体与 DMMDA 和 ODPA 共聚合成了两种 PI, 结果发现两种 PI 都表现出

良好的热稳定性, 玻璃化温度都在 230 ℃ 以上。在 500~800 nm 透光率都在 80% 以上。将合成的 PI 用作液晶取向膜发现, 摩擦前, PI1 不能取向, PI2 能垂直取向。摩擦后, 两种 PI 都能平行取向。

参 考 文 献:

- [1] Liu Zhijie, Yu Fenfei, Zhang Qin, *et al.* Preparation and characterization of a novel polyimide liquid crystal vertical alignment layer [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(8): 2718-2727.
- [2] 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.
- [3] 郭春桔, 夏森林, 孙振, 等. 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 [J]. *液晶与显示*, 2012, 27(1): 8-12.
- [4] 王守廉, 张芹, 孙振, 等. 可溶性聚酰亚胺的制备及其在液晶显示器上的潜在应用 [J]. *高分子学报*, 2009, (6): 566-570.
- [5] Oishi Y, Ishida M, Imia Kakomoto Y, *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.
- [6] Feld W A, Ramalingam B, Harris F W. Polyimides containing oxyethylene units [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed*, 1983, 21(2): 319-328.
- [7] Chung L S, Kim S Y. Soluble Polyimides from unsymmetrical diamine with trifluoromethyl pendent group [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(9): 3190-3193.
- [8] Guo Chun-Ju, Sun Zhen, Xia Sen-Lin, *et al.* A preliminary inquiry into the conformation of the side chains on polyimide film and the mechanism of the vertical alignment of liquid crystals induced by polyimides with side chains [J]. *Liquid Crystals*, 2012, 39(6): 721-728.
- [9] Fang Yu-Qing, Wang Jian, Zhang Qin, *et al.* Synthesis of soluble polyimides for vertical alignment of liquid crystal via one-step method [J]. *European Polymer Journal*, 2010, 46(5): 1163-1167.
- [10] Lee Y J, Choi J G, Song I, *et al.* Effect of side chain structure of polyimides on a pretilt angle of liquid crystal cells [J]. *Polymer*, 2006, 47(5): 1555-1562.
- [11] 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. Polym. Chem.*, 2000, 38(11): 1943-1950.
- [12] Wang Leeyih, Chang Poling, Cheng Chun-Lin. Structural effects of pendant groups on thermal and electrical properties of polyimides [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(6): 4672-4678.
- [13] Chiou D R, Yeh K Y, Chen L J. Adjustable pretilt angle of nematic 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl on self-assembled monolayers formed from organosilanes on square-wave grating silica surfaces [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(13): 133123(1-3).
- [14] Chiou Da-Ren, Chen Li-Jen. Pretilt Angle of liquid crystals and liquid-crystal alignment on microgrooved polyimide surfaces fabricated by soft embossing method [J]. *Langmuir*, 2006, 22(22): 9403-9408.
- [15] Lee Seung W, Lee Seong J, Hahm Seok 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.