

文章编号:1007-2780(2015)05-0757-06

聚酰亚胺主链结构对液晶取向膜性能的影响

刘露露, 刘 明, 龚世铭, 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:采用一步法,以 N,N-二(4-氨基苯基)-4-(十二烷基氧基联苯基)-4'-氨基苯醚 (C_{12} -BAAPE)为控制预倾角的功能性二胺,2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺 (TFDB)或 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA)为辅助二胺,分别与 2,2'-双(3,4-二羧苯基)六氟丙烷四羧酸二酐 (6FDA)和 4,4'-联苯醚二酐 (ODPA)聚合,得到三种主链结构不同的聚酰亚胺 (PI-1、PI-2 和 PI-3)。利用 NMR、FT-IR、DSC、TGA、偏光显微镜和预倾角测试仪对聚合物的结构、热性能以及制备的液晶盒的取向性进行了表征,同时测试了 3 种 PI 的溶解性能。结果表明,PI-2 液晶取向膜的耐摩擦性能明显优于 PI-1 和 PI-3,且具有更高的玻璃化转变温度 (T_g)和分解温度 (T_d),更好的溶解性能。分子模拟 (MS)表明,由于 PI-2 分子主链垂直构象的存在,增加了分子链的刚性,因而提高了取向膜的耐摩擦性能。

关键词:聚酰亚胺;主链结构;液晶取向膜;垂直取向;耐摩擦性能

中图分类号: O633.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20153005.0757

Properties of polyimide liquid crystal alignment layer with different backbone structure

LIU Lu-lu, LIU Ming, GONG Shi-ming, WANG Ying-han*

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

Abstract: A series polyimides (PIs) were prepared by one-step method. These PIs were comprised of a functional diamine N, N-bis (4-aminophenyl)-4-(dodecylo-xy-biphenyl)-4'-amino-phenylether (C_{12} -BAAPE), one of two commercially available diamines 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl (TFDB), 4,4'-Oxydianiline (ODA) and one of two dianhydride 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) and 4,4'-Oxydiphthalic anhydride (ODPA) in order to get different backbone structures. The structures and thermo properties of these PIs were characterized by NMR, FT-IR, DSC and TGA. Pretilt angles and alignment abilities were carried out by pretilt angle tester and polarization microscope. Solubility of PIs was tested by dissolving PIs in various organic solvents. DSC and TGA curves showed that PI-2 had higher glass transition temperature (T_g) and decomposition temperature (T_d) than PI-1 and PI-3. Three PI films presented vertical alignment before mechanical rubbing and only PI-2 maintained it after rubbing process. Conformations of these PIs were simulated by Material Studio (MS). The vertical conformation existed in PI-2's backbones improved

收稿日期: 2014-11-13; **修订日期:** 2015-01-30.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 51173115); 博士点基金 (No. 20110181110030)

* 通信联系人, E-mail: wang_yh@scu.edu.cn

rubbing resistance and showed vertical alignment ability after rubbing.

Key words: polyimide; backbone structure; LC alignment layer; vertical alignment; rubbing resistance

1 引言

液晶显示器 (LCD)因其具有的功耗低、寿命长、无电磁辐射、图像无闪烁无失真以及色彩柔和等优点,使其在市场竞争中占据了有利地位并得到了广泛应用^[1]。尤其是具有高对比度、广视角以及快速响应时间等优异性能的垂直取向液晶显示器 (VA-LCDs)更是成为了近期研究的热点^[2]。作为决定液晶分子排列方式的液晶取向膜,必须具有优异的热稳定性、化学稳定性、机械强度和绝缘性等优点^[3],而聚酰亚胺 (PI)能够很好地满足上述要求^[4]。通常为了能够获得高的预倾角,研究者会在 PI 分子主链上引入长的或空间位阻较大的侧基。Chern^[5]等合成了一种侧链带叔丁基的二胺,由这种二胺与均苯四甲酸酐 (PMDA)反应制得的 PI 膜能够得到 88°以上的预倾角。LEE^[6]等合成了带有环状结构和长烷基链的二胺并与环丁烷四羧酸二酐 (CBDA)和 4,4'-二氨基二苯甲烷 (MDA)制得含大侧基的 PI,这种 PI 用作液晶取向膜可以获得 89°的预倾角。Wang^[7]等合成的二胺单体 N,N-二(4-氨基苯基)-4-(十二烷氧基联苯基)-4'-氨基苯醚 (C₁₂-BAAPE)与 4,4'-联苯醚二酐 (ODPA)和 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 (DMMDA)聚合制得的 PI 取向膜同样实现了对液晶的垂直取向控制。但是,尚没有人研究,以 C₁₂-BAAPE 为功能性二胺时,PI 主链结构对液晶取向膜的性能影响。

本文以 C₁₂-BAAPE 为控制预倾角的功能性二胺单体,与辅助二胺及二酐聚合得到三种主链结构不同的 PI。将合成的 PI 制备成液晶盒,用偏光显微镜和预倾角测试仪对液晶盒的取向性能进行了表征;对取向膜进行了溶解性测试;用 TGA 和 DSC 对其进行了热稳定性表征;并用分子模拟探讨了 PI 主链结构对取向性能的影响机理。

2 实验

2.1 实验原料

N,N-二(4-氨基苯基)-4-(十二烷氧基联苯

基)-4'-氨基苯醚 (C₁₂-BAAPE)按照参考文献^[7]中所述步骤及条件进行合成,6FDA、ODPA、TFDB 和 ODA 均购自阿拉丁试剂有限公司,分析纯试剂。N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、间甲酚、三氯甲烷和四氢呋喃,市售分析纯试剂。液晶 E7(向列相,温度为-10~60 ℃),烟台显华化工科技有限公司。

2.2 实验过程

2.2.1 功能性二胺的合成

功能性二胺的合成参考文献^[7]按照图 1 所示示意图进行反应。

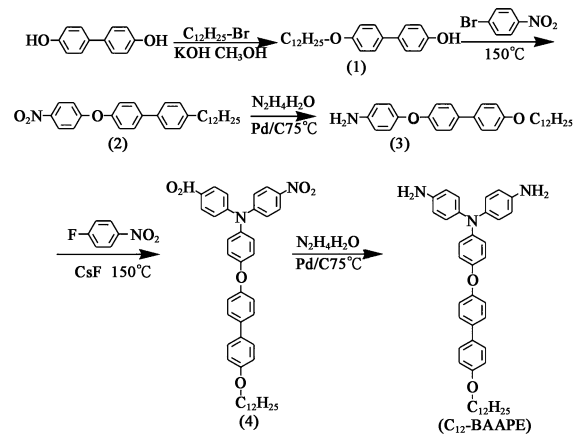


图 1 二胺单体 N,N-二(4-氨基苯基)-4-(十二烷氧基联苯基)-4'-氨基苯醚的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of the diamine monomer N,N-bis (4-aminophenyl)-4-(dodecyloxy-biphenyl)-4'-aminophenyl ether (C₁₂-BAAPE)

2.2.2 聚酰亚胺的合成

以合成聚酰亚胺 PI-1 为例,对聚合过程进行说明。分别称取 0.190 g ODA(0.95 mmol)和 0.031 g C₁₂-BAAPE(0.05 mmol),加入带有磁力搅拌子的 100 mL 三口烧瓶中,然后缓慢滴加 50 mL 间甲酚和 1 mL 异喹啉,在氮气保护下室温进行搅拌。待单体全部溶解后向体系加入 0.445 g 6FDA(1 mmol),并在氮气保护下于 80 ℃搅拌 2 h后升温至 180 ℃反应 16 h。

反应结束后,将溶液倒入大量甲醇中进行沉淀、抽滤,80 ℃下真空干燥 24 h,得到固体产物 PI-1。PI-2 和 PI-3 同样按照上述实验过程进行聚合。PI-1、PI-2 和 PI-3 的单体配比如表 1 所

示,对应的分子链结构如图 2 所示。

表 1 聚酰亚胺样品的化学组成

Tab.1 Chemical composition of PI samples

Sample	6FDA	ODPA	TFDB	ODA	C ₁₂ -BAAPE*
PI-1	1	0	0	0.95	0.05
PI-2	0	1	0.95	0	0.05
PI-3	0	1	0	0.95	0.05

* All monomers were calculated as mmol.

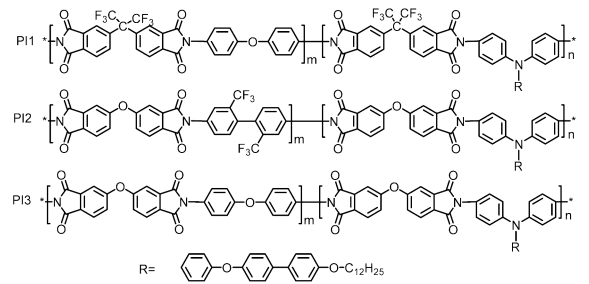


图 2 PI-1,PI-2 和 PI-3 的结构示意图
Fig.2 Structures of PI-1,PI-2 and PI-3

2.2.3 聚酰亚胺薄膜的制备及液晶盒制作

取适量所合成的 PI 溶于 NMP 中配成固含量 5% 的溶液。将所得 PI 溶液用匀胶机均匀涂覆于洁净的玻璃基板上,然后在热台上于 80 ℃ 下烘 1 h,接着在 180 ℃ 下烘 1 h 从而使溶剂挥发并形成平整的薄膜。将涂覆有同类 PI 膜的玻璃基板分为两组,一组用摩擦机摩擦,另一组不摩擦。两组均用含有 40 μm 间隔子的光固化胶将同组的两片基板按反平行摩擦方向粘接成盒,80 ℃ 下灌入液晶,随后封边即得到液晶盒。

2.3 测试与表征

2.3.1 功能性二胺单体及聚酰亚胺的结构表征

利用美国 VARIAN 公司 Unity INOVA 400 型核磁共振仪对所合成的二胺单体的核磁共振氢谱进行测定,测试频率 400 Hz,内标试剂 TMS。用 Nicolet560 型红外光谱仪对二胺单体和所合成的 PI 进行傅里叶转换红外光谱测试(FT-IR)。

2.3.2 聚酰亚胺溶解性测定

将所合成的 PI 在选定的溶剂中配成固含量 5% 的溶液,静置 30 min 后观察溶解情况。若室温下即完全溶解为室温可溶,加热完全溶解为加热可溶,加热仍不溶解为不溶。选用的溶剂为 NMP、DMF、DMAc、DMSO、间甲酚、氯仿和四氢

呋喃。

2.3.3 聚酰亚胺的热性能测试

采用 NETZSCH 公司的 DSC 204 型差示扫描量热仪以 10 ℃/min 的升温速率,氮气保护下测定 PI 样品的玻璃化温度(*T_g*),取第二次升温过程变化曲线作为数据分析依据;采用美国 DuPont 公司 TGA2100 型热重分析仪进行测试,N₂ 气氛,升温速率 20 ℃/min。

2.3.4 液晶取向性能及液晶预倾角的测试

采用上海米厘特公司的正交偏光显微镜考察液晶盒的液晶取向均匀性。采用长春联诚仪器有限公司生产的 PAT-20 型预倾角测试仪利用晶体旋转法对液晶盒的液晶预倾角进行测试。每个液晶盒选取 5 个点进行测试,以平均值作为该液晶盒的预倾角。

3 结果与讨论

3.1 功能性二胺的合成

功能性二胺的合成参照文献[7]进行反应,所得产物利用¹H-NMR 和 FT-IR 进行了结构确认,¹H-NMR(DMSO-*d*₆): δ(ppm) 6.82, 6.54(m, 8H, NH₂—ArH), 6.82, 6.66(m, 4H, —O—ArH), 7.54, 6.96(m, 8H, 联苯基团上 H), 4.96(s, 4H, NH₂), 3.98(t, 2H, —CH₂—O—), 1.25~1.86(m, 20H, -(CH₂)₁₀), 0.96(t, 3H, 甲基)。FT—IR(KBr, cm⁻¹): 3 455, 3 335(NH₂), 2 922, 2 851(C—H), 1 610, 1 492(芳环), 1 228, 1 108(C—O—C)。

3.2 聚酰亚胺的结构表征

图 3 为 PI 的红外谱图。FT-IR(KBr, cm⁻¹): 2 924, 2 855(—CH₂—), 1 775,1 735(酰亚胺环 C=O), 1 608, 1504(苯环), 1 375(酰亚胺环 C—N—C), 1241, 1 169(C—O—C)等为 PI 特征峰。从红外谱图可以得出已成功合成 3 种 PI。

3.3 聚酰亚胺的溶解性

3 种 PI 在有机溶剂中的溶解性能如表 2 所示。从表中可以看出,PI-1 和 PI-2 不仅能溶解于高沸点的溶剂中,也能够溶解于低沸点的溶剂,如氯仿和四氢呋喃;而 PI-3 只能溶解于较高沸点的极性溶剂中,在低沸点的极性溶剂中即使在加热情况下也不发生溶解。PI-1 和 PI-2 这种好的溶

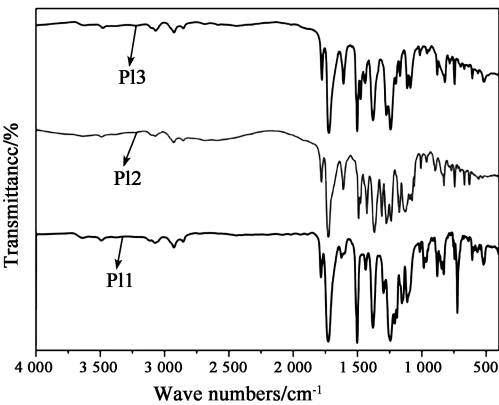


图 3 PI-1, PI-2 和 PI-3 的红外图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of PI-1, PI-2 and PI-3

解性主要是由于各自的分子主链中含有三氟甲基,增加了 PI 主链的空间位阻,降低了分子链间的相互作用,破坏了聚合物的规整性,降低了结晶性能,所以聚合物具有较好的溶解性^[8-10]。对比 PI-1 和 PI-2,可以发现 PI-2 的溶解性比 PI-1 的溶解性稍好,这主要因为 PI-2 中三氟甲基位于主链两侧,使分子主链具有更大的空间位阻,同时 PI-2 的构象如图 6 所示具有更低的规整性和更大的刚性,进一步阻碍了分子链紧密堆积,减弱了分子链的相互作用。因而,其溶解性变得更好。

表 2 聚酰亚胺样品在不同溶剂中的溶解性

Tab. 2 Solubility of PIs in various organic solvents

PI	NMP	DMSO	DMF	DMAc	<i>m</i> -cresol	TCM	THF
PI-1	++	++	++	+	+	++	+
PI-2	++	++	++	++	++	++	++
PI-3	++	+	+-	+-	+-	-	-

(++)室温溶解, (+)加热溶解, (+-) 加热部分溶解

3.4 聚酰亚胺的热性能

3 种 PI 的热性能数据列于表 3。从表 3 可以看出,3 种 PI 的玻璃化转变温度:PI-2>PI-1>PI-3。PI-2 的玻璃化温度高主要是因为 TFDB 二胺中含有大位阻的三氟甲基以及刚性的联苯基团,大大限制了链段的运动,因而玻璃化温度较高。对于 PI-1 和 PI-3,由于分子主链上两个三氟甲基的存在,位阻增加。使得 PI-1 比 PI-3 分子链段刚性更大、更难运动,因而其玻璃化温度 PI-1 高于 PI-3。

从图 4 和表 3 我们可以看出 3 种 PI 都呈现

较高的耐热性能,其中 PI-2 的热稳定性能最好,这主要是由于 PI-2 中含有刚性的联苯基团和拉电子的三氟甲基,增大了分子间的位阻和 C-F 键较高的键能使得 PI 有较高热稳定性。对于 PI-1 和 PI-3,由于是 6FDA 桥接碳原子上含有两个三氟甲基使得 PI-1 的刚性大大增加,因而,在受热时其链较难断裂因而热稳定性较高^[11-12]。

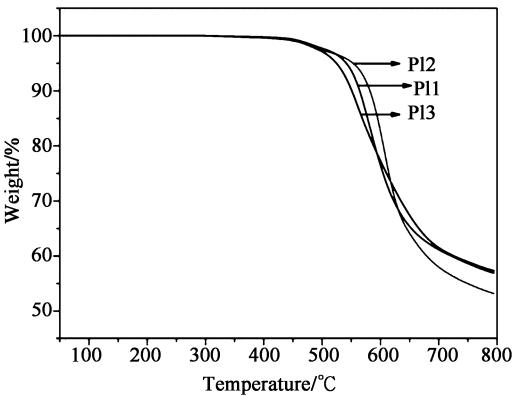


图 4 聚酰亚胺的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA curves of PIs

表 3 聚酰亚胺热性能

Tab. 3 Thermal Properties of PIs

PI	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$R_{800}/\%$
PI-1	287	379	539	564	56.8
PI-2	305	397	552	579	53.1
PI-3	256	358	519	547	57.3

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 °C 时 PI 残留量。

3.5 聚酰亚胺的取向性能

3 种 PI 制成的液晶盒的预倾角数据如表 4 所示。经过摩擦制成的液晶盒的偏光显微照片分别列于图 5 (a), (b), (c) 中。从表 4 可以看出,在摩擦前,3 种 PI 液晶取向膜都能使液晶垂直取向,其预倾角均为 90°;摩擦后,只有 PI-2 所制备的取向膜能诱导液晶分子垂直取向,其预倾角为 88.7°,而 PI-1 和 PI-3,经摩擦后的预倾角分别为 1.2°和 1.6°。对比图 5 中每一排左右两侧的照片可以发现,当载物台旋转 45°后,只有 PI-2 始终处于暗态,而 PI-1 和 PI-3 均呈现由暗到亮的变化,三者的这种变化也证实了在摩擦后 PI-2 仍为垂直取向,PI-1 和 PI-3 则变成了平行取向。在摩擦

前,3 种 PI 取向膜都能诱导液晶分子进行垂直取向,主要是由于 3 种 PI 分子均含有足够多的功能性二胺,其侧链在膜表面进行富集并进行有序的排列,与液晶分子相互作用,从而使液晶分子进行垂直取向。而摩擦后,PI-2 膜在摩擦过程中侧链并没有沿着摩擦方向倒伏,而 PI-1 和 PI-3 膜表面所富集的侧链沿着摩擦方向倒伏和取向并与液晶分子相互作用,从而诱导液晶分子平行取向。

表 4 液晶的预倾角

Tab. 4 Pretilt angle of liquid crystals

PIs	Pretilt angle/(°)	
	Before rubbing	After rubbing
PI-1	90	1.2
PI-2	90	88.7
PI-3	90	1.6

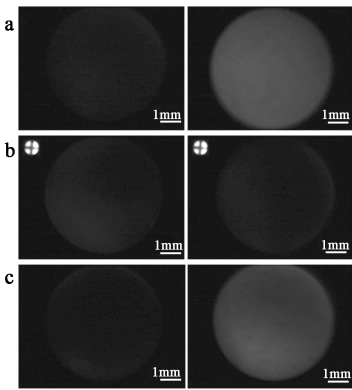


图 5 液晶盒的偏光显微照片;左列未旋转,右列旋转 45°以后;a,b,c 分别代表 PI-1,PI-2 和 PI-3

Fig. 5 Polarized optical microscopic images of LC cells after rubbing. a, b and c represent PI-1, PI-2 and PI-3, respectively. Rotated cells for 45°, the pictures changed from left row to the right row

3.6 聚酰亚胺分子空间构象模拟

对于 PI-1、PI-2 和 PI-3 三种 PI 分子,其所含功能性二胺的含量相同,则其侧链的密度也是一样的,不同的是 PI 主链,为了探讨主链结构与耐摩擦性能的关系,用能量密度函数(DFT [B3LYP/6-311G(d,p)])对 3 种 PI 的三维结构进行了优化,得到了最优构象如图 6 所示。在带有

烷基侧链的 PI 液晶垂直取向膜中,PI 膜表面通常富集大量的侧链,而内层通常富集大量主链。摩擦时,侧链在外力作用下,沿摩擦方向倒伏并取向。PI-1 和 PI-3 分子主链呈现了螺旋扭曲形状排列,同时,其侧链带有的醚键在摩擦过程中可以自由旋转,并沿着摩擦方向取向,由于与液晶分子相互作用,从而诱导了液晶分子平行取向。同时在 PI-1 中由于 6FDA 的 2 个三氟甲基,使分子链极性增加,与液晶分子极性基团之间的亲和性增加,从而使液晶分子更倾向于平铺于取向膜表面,因而其预倾角相对 PI-3 较低^[13]。而对于 PI-2 的分子构象如图 6 所示,ODPA 中的两个苯环之间的键角为 116.88°,而三苯胺苯环与酰亚胺环的扭转角为 93.364°,这两个角度都近似垂直。在摩擦的时候由于有这种垂直构象的支撑使得 PI 的侧链不容易倒伏,依然保持原来的构象从而使液晶分子保持垂直取向。

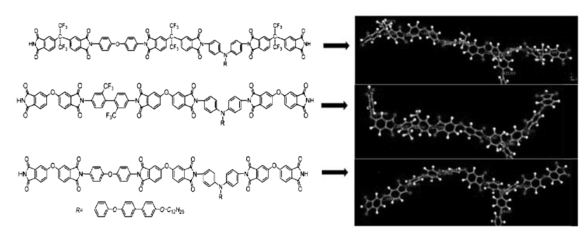


图 6 聚酰亚胺样品的空间模型(灰、白、红和蓝分别代表 C、H、O 和 N 原子)

Fig. 6 Space structure of PIs (gray, white, red and blue represent C, H, O and N molecules, respectively)

4 结 论

利用含有三苯胺、联苯醚和长烷基链结构的功能性二胺(C₁₂-BAAPE),与不同的二胺和二酐合成了三种主链结构不同的 PI,研究了主链结构对 PI 热性能,溶解性能以及取向性能的影响。结果表明 PI-2 具有比 PI-1 和 PI-3 更好的热性能、溶解性。分子模拟(MS)表明:PI-1 和 PI-3 分子主链的螺旋结构不能阻止烷基侧链在摩擦过程中向面内倒伏,而 PI-2 分子主链中存在的垂直构象对烷基链的倒伏有阻碍作用,使得 PI-2 在摩擦后仍然具有垂直取向性能。

参 考 文 献:

- [1] 袁泽明, 杨玉叶, 高锐敏, 等. 现代显示技术的研究进展 [J]. 现代显示, 2008(11): 18-21.
Yuan Z M, Yang Y Y, Gao R M, *et al.* Progress of study in the latest display technology [J]. *Advanced Display*, 2008(11):18-21. (in Chinese)
- [2] 刘晓那, 宋勇志, 徐长健, 等. 配向膜材料与面残影的关联性研究 [J]. 液晶与显示, 2014, 29(3): 317-321.
Liu X N, Song Y Z, Xu C J, *et al.* Relationship between alignment film and image sticking [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2014, 29(3):317-321. (in Chinese)
- [3] 刘志杰, 卢鑫, 汪映寒. 液晶垂直取向膜材料的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(2): 19-23.
Liu Z J, LU X, Wang Y H. Research of liquid crystals vertical alignment layer film materials [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2007, 23(2):19-23. (in Chinese)
- [4] 丁孟贤. 聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2012.
Ding M X. *Polyimides-Relationship between Chemistry, Structures and Properties and Materials* [M]. 2 nd ed. Beijing: Science Press, 2012. (in Chinese)
- [5] Chern Y T, Ju M H. Conformation of polyimide backbone structures for determination of the pretilt angle of liquid crystals [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(1):169-179.
- [6] Lee Y J, Kim Y W, Ha J D, *et al.* Synthesis and characterization of novel polyimides with 1-octadecyl side chains for liquid crystal alignment layers [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2007, 18(3):226-234.
- [7] Gong S M, Liu M, Xia S L, *et al.* Synthesis of novel soluble polyimides containing triphenylamine groups for liquid crystal vertical alignment layers [J]. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21(9):542.
- [8] Li H S, Liu J G, Wang K, *et al.* Synthesis and characterization of novel fluorinated polyimides derived from 4,4'-[2,2,2-trifluoro-1-(3,5-ditrifluoro-methylphenyl)ethylidene]diphthalic anhydride and aromatic diamines [J]. *Polymer*, 2006, 47(4):1443-1450.
- [9] Yang C P, Su Y Y, Guo W, *et al.* Synthesis and properties of novel fluorinated polynaphthalimides derived from 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride and trifluoromethyl-substituted aromatic bis(etheramine)s [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(3):721-729.
- [10] Li Z, Liu J, Gao Z, *et al.* Organo-soluble and transparent polyimides containing phenylphosphine oxide and trifluoromethyl moiety: Synthesis and characterization [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(4):1139-1148.
- [11] Banerjee S, Madhra M K, Salunke A K, *et al.* Synthesis and properties of fluorinated polyimides. 3. Derived from novel 1,3-bis[3'-trifluoromethyl-4'(4"-amino benzoxy)benzyl]- benzene and 4,4-bis[3'-trifluoromethyl-4'(4-aminobenzoxy)benzyl]biphenyl [J]. *Polymer*, 2003, 44(3): 613- 622.
- [12] Banerjee S, Madhra M K, Salunke A K, *et al.* Synthesis and properties of fluorinated polyimides. 1. Derived from novel 4,4"-bis(aminophenoxy)-3,3"-trifluoromethyl terphenyl [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40(8):1016-1027.
- [13] Seo D S, Araya K, Yoshida N, *et al.* Effect of the polymer tilt angle for generation of pretilt angle in nematic liquid crystal on rubbed polyimide surfaces [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1995, 34(4B): 503-506.

作者简介: 刘露露(1987—), 男, 河北石家庄人, 硕士研究生, 主要从事聚酰亚胺液晶垂直取向剂的研究。E-mail: ll398634493@163.com