

文章编号:1007-2780(2016)03-0258-07

一种新型耐热可溶聚酰亚胺的制备及性质

张 恒,邵磊山,龚世铭,龚 庆,汪映寒*

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

摘要:成功合成带有三苯胺和吡喃环结构的新型功能性二胺 4-[(2-二氢吡喃)氧]-4',4"-二氨基三苯胺 (THP)。使用此单体与 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 和 4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐 (6FDA) 共聚,利用两步化学酰胺化法,制备了共聚物的组成配比不同的 3 种聚酰亚胺 (PI)。使用 NMR、FT-IR、DSC、UV-Vis 等测试手段对单体和 PI 进行了结构表征和各项性能测试。研究了其溶解性能、耐热性能、透光性能和取向性能。结果表明 3 种 PI 均可溶于 NMP、DMF 等极性溶剂,同时在 THF、DCM 等低沸点溶剂中也具有较好的溶解性。PI 的玻璃化转变温度在 270 °C 以上,在 500~800 nm 区域透过率在 80 % 以上,液晶分子的预倾角随 THP 的增加而增大,可达 2.3°,且具有均一的取向效果。

关键词:聚酰亚胺;可溶性;耐热性;液晶取向剂;预倾角

中图分类号:O633.4 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20163103.0258

Synthesis and properties of novel heat-resistant, soluble polyimide

ZHANG Heng, SHAO Lei-shan, GONG Shi-ming, GONG Qin, WANG Ying-han*

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

Abstract: The diamine 4-(((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)methyl)-4',4"-diaminotriphenylamine (THP) containing triphenylamine group and pyran ring was successfully prepared. A series of polyimides (PIs) were synthesized with the copolymerization of THP, 4,4'-Oxydianiline (ODA), 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) by chemical imidization. The structures and properties of the PIs were characterized by NMR, FT-IR, DSC, and UV-Vis etc. It was found that all PIs were soluble in polar solvents, such as N-methylpyrrolidone (NMP) and N, N-dimethylformamide (DMF) and even soluble in some common organic solvent with low boiling point such as Tetrahydrofuran (THF) and Trichloromethane (DCM). The glass transition temperature (T_g) of the PIs was above 270 °C, and their transmittance in 500~800 nm wavelengths was more than 80 %. It can be observed under POM that the liquid crystal could be aligned uniformly and a pretilt angle of about 2.3° can be obtained by using the PI films as liquid crystal alignment layer.

Key words: polyimide; solubility; heat-resistant; liquid crystal alignment; pretilt angle

收稿日期:2015-11-18;修订日期:2015-11-29.

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

Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 51173115); Research Fund for the Doctoral Program of High Education of China(No. 20110181110030)

* 通信联系人, E-mail: wang_yh@scu.edu.cn

1 引言

芳香族聚酰亚胺(PI)由于优良的热稳定性、机械性能和电性能而引起了很多研究者的兴趣,并被广泛应用于液晶取向材料等领域中^[1-3]。尽管PI有优异的性能,但由于PI分子间存在强大的相互作用力、分子链刚性大,所以传统主链型PI在许多溶剂中不溶解,成型加工困难,从而限制了其应用。为了解决这些问题,可溶性PI成为了人们的研究热点。可溶性PI仅需在较低的温度(约150℃)下即可蒸发溶剂成膜,可应用于液晶取向膜,从而在液晶显示器(LCD)中能起到重要的作用。多年来许多研究者通过在PI主链中引入柔性基团^[4]、不对称取代基^[5]、脂肪环^[6]、大的侧基^[7-8]或者共聚^[9]的方法以改善其溶解性能。但在提高溶解性的同时,经常会导致热稳定性的下降^[10]。众所周知,摩擦PI取向膜是工业中大规模生产LCD设备的方法,而在摩擦过程中会产生巨大的热量^[11],所以用于液晶取向剂的可溶PI的热稳定性成为了一个关键问题。既有良好的溶解性又有优异的耐热性的单体的合成是当今新型液晶取向剂研究的热点之一。

本论文合成了一种功能性二胺4-[(2-二氢吡喃)氧]-4',4''-二氨基三苯胺(THP),把THP与4,4'-二氨基二苯醚(ODA)和4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA)共聚,采用两步化学酰胺化的方法首次合成了主链含三苯胺基团和吡喃环结构的新型PI。使用NMR、FT-IR对单体和PI的结构进行了表征,使用DSC对PI的热稳定性进行了测试,同时对PI的透过率及取向性能也进行了研究。本实验希望在保持可溶PI良好的溶解性能的同

时,仍具有优异的热稳定性及液晶取向性能。

2 实验

2.1 原料和仪器

2.1.1 原料

6FDA, ODA(阿拉丁试剂有限公司),在使用之前用乙酸酐重结晶。液晶E7(烟台显华化工科技有限公司)。间甲酚(m-Cresol),四氢呋喃(THF),N,N-二甲基甲酰胺(DMF),N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),N-甲基吡咯烷酮(NMP),吡啶(pyridine),三氯甲烷(DCM),乙酸酐,无水二甲基亚砜(DMSO),水合肼,对硝基苯甲醇,3,4-二氢吡喃,Pd/C,氟化铯,等均为分析纯试剂。

2.1.2 仪器

使用美国Nicolet公司的Nicolet 560型傅立叶红外光谱仪表征红外光谱。液晶取向性能使用上海米厘特精密仪器有限公司的XP6型偏光显微镜(POM)测定。使用晶体旋转法,采用长春光学精密机械与物理研究所的预倾角测试仪测定预倾角,预倾角经三次测量取平均值。PI的透光率采用北京普析通用仪器公司的UV-Vis 1810PC型紫外分光光度计进行测定,扫描范围是200~800 nm。使用NETZSCH公司的DSC204型差热扫描量热仪,以10℃/min的升温速率在氮气氛围中测定玻璃化转变温度,测试样品用量5-8mg。使用美国VARIAN公司的Unity INOVA400型核磁共振氢谱仪对单体的¹H-NMR进行测定。

2.2 功能二胺THP的合成

THP的合成路线如图1所示。

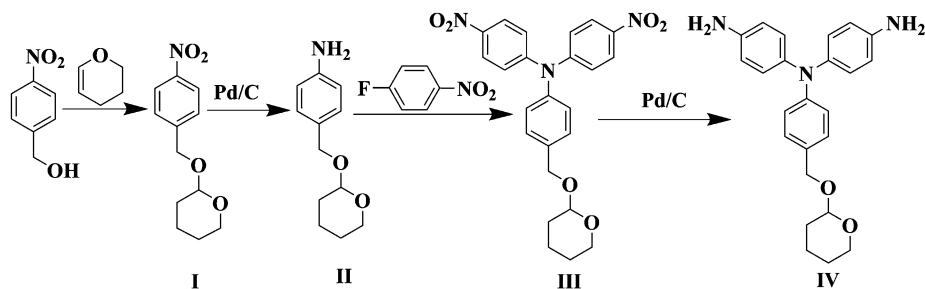


图1 二胺单体THP的合成

Fig. 1 Synthesis of the diamine monomer 4-(((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)methyl)-4',4''-diaminotriphenylamine (THP)

2.2.1 4-[(2-二氢吡喃)氧]-1-硝基苯(I)的合成

在圆底烧瓶中装好磁力搅拌,加入 6.9 g (0.05 mol)对硝基苯甲醇的二氯甲烷溶液(60 ml),加入 0.06 g (0.3 mmol)对甲苯磺酸一水合物,冰浴下滴加 16.82 g (0.2 mol) 3,4-二氢吡喃,滴加完毕后撤去冰浴,在室温条件下反应 6 h,反应程度采用薄层色谱(TLC)板来检测。当反应完成,通过减压蒸馏除去溶剂,用柱色谱洗涤分离(石油醚:乙酸乙酯=10:1)得到淡黄色固体 10.32 g。¹H-NMR (DMSO-d₆, δ), 8.22(m, 2H, NO₂-ArH), 7.62 (m, 2H, ArH-CH₂), 4.81, 4.62(m,2H,四氢吡喃环氢), 4.72 (s, 1H, O-CH-O-), 3.75, 3.48(m, 2H, 四氢吡喃环氢), 1.72(m, 2H, -O-CH₂-Ar), 1.51(m, 4H, 四氢吡喃环氢)。

2.2.2 4-四氢吡喃醚-1-苯胺(II)的合成

在圆底烧瓶中装好磁力搅拌,依次加入 7.56 g (0.03 mol)的(I),70mL 乙醇,0.8 g Pd/C。升温加热至体系回流。逐滴滴加 8 mL(0.13 mol)水合肼到反应体系中,反应 7 h,反应程度通过 TLC 板来检测。反应完成,降温至环境温度,抽滤除去 Pd/C,减压蒸馏得到的固体产物用乙醇重结晶,最终得到白色固体产物 6.21 g。¹H-NMR (DMSO-d₆, δ), 6.96 (m, 2H, ArH-NH₂), 6.51(m, 2H, ArH-CH₂), 5.04 (s, 2H, NH₂), 4.60 (s, 1H, O-CH-O-), 4.46, 4.21 (m, 2H, 四氢吡喃环氢), 3.77, 3.44 (m, 2H, 四氢吡喃环氢), 1.66 (m, 2H, Ar-CH₂-O), 1.45 (m, 4H, 四氢吡喃环氢)。

2.2.3 4-四氢吡喃醚-4',4''-二硝基三苯胺(III)的合成

在三口烧瓶中装好磁力搅拌,在其中加入 40 mL DMSO,10.03 g (0.066 mol) 氟化铯,6.22 g (0.04 mol) 对氟硝基苯,通入氮气升温至 120 ℃,逐滴加入 4.57 g(0.02 mol)(II) 的无水 DMSO 溶液(20 mL),滴加完毕后在氮气气氛中反应 24 h。反应程度通过 TLC 板来检测。反应完成后冷却至室温,倒入冷甲醇中沉淀。通过抽滤获得黄色固体。用二氯甲烷洗涤,在真空烘箱中干燥后得到产物 7.53 g。¹H-NMR (DMSO-d₆, δ), 8.21 (m, 4H, NO₂-ArH), 7.47 (m, 2H, ArH-CH₂), 7.23 (m, 6H, N-ArH), 5.04 (s, 1H, O-CH-O-), 4.72, 4.48 (m, 2H, 四氢吡喃

环氢), 3.80, 3.50 (m, 2H, 四氢吡喃环氢), 1.72 (m, 2H, Ar-CH₂-O), 1.52 (m, 4H, 四氢吡喃环氢)。

2.2.4 功能二胺 THP(IV)的合成

在圆底烧瓶中装好磁力搅拌,加入 4.9 g (0.01 mol)的(III),50 mL 乙醇,0.5 g 的 Pd/C。升温加热至回流,将 4.8 ml(0.08 mol)的水合肼逐滴加入反应体系,反应程度通过 TLC 板来检测。待反应完成,降温至环境温度,抽滤掉 Pd/C,通过减压蒸馏,再在真空烘箱中干燥,得到灰白色固体产物 3.78 g。¹H-NMR (DMSO-d₆, δ), 7.02 (m, 2H, ArH-CH₂), 6.82 (m, 4H, ArH-NH₂), 6.58 (m, 6H, N-ArH), 4.97 (s, 4H, NH₂), 4.63 (s, 1H, O-CH-O-), 4.50, 4.25 (m, 2H,四氢吡喃环氢), 4.03, 3.77 (m, 2H, 四氢吡喃环氢), 1.65 (m, 2H, Ar-CH₂-O), 1.45 (m, 4H,四氢吡喃环氢)。核磁谱图如图 2 所示。

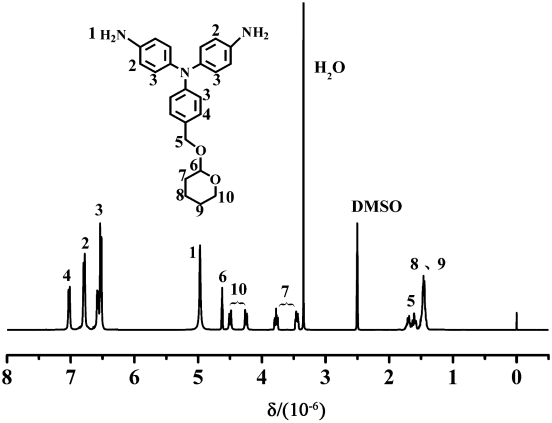


图 2 THP 的核磁氢谱图

Fig. 2 ¹H-NMR (DMSO-d₆, δ) of THP

2.3 聚酰亚胺的合成

本实验共合成了 3 种 PI, 分别为 PI2, PI6, PI10(配比如表 1 所示)。以 THP 和辅助二胺 ODA 摩尔比为 20:80,与 6FDA 反应为例,来说明两步法化学酰胺化合成 PI 的具体操作。首先将功能二胺 THP 加入反应瓶中,再加入 ODA,加入少量 NMP,待二胺全部溶解后,加入二酐 6FDA,加入 NMP 至固含量为 15%,室温条件下反应 24 h 后,通过补加 NMP 稀释至 5%的聚酰亚胺酸溶液,按照摩尔比(二胺:乙酸酐:吡啶=4:36:9)加入吡啶和乙酸酐,室温搅拌 30 min

混合均匀,再升温至 80 ℃,反应 16 h。待反应完成之后降温冷却至室温,倒入激烈搅拌的过量甲醇溶液中沉淀得到丝状固体。抽滤,并使用热的乙醇洗涤产物,再在真空烘箱干燥(80 ℃)24 h 后,得到产物 PI2。用同样方法,以不同二胺单体比例制得一系列 PI。

2.4 液晶盒的制作

将制备好的 PI 样品溶于 NMP 中,配制成固含量为 4 % 的溶液,使用匀胶机将溶液旋涂在干净的玻璃片上成膜。将玻璃片先置于 80 ℃ 加热板上烘烤 1 h,之后分别在 120 ℃ 下烘烤 1 h,180 ℃ 下烘烤 1 h,获得平整的 PI 膜。使用摩擦机摩擦玻璃片,用含有 40 μm 间隔子的紫外光固化胶将两片玻璃片按照反平行方向组装起来,在 60 ℃ 采用毛细管法灌入液晶 E7 后密封,获得液晶盒。

表 1 三种 PI 的单体组成的摩尔配比
Tab.1 Mole ratio of monomers of PI prepared

Sample	THP	ODA	6FDA
PI2	2	8	10
PI6	6	4	10
PI10	10	0	10

3 结果与讨论

3.1 聚酰亚胺的结构表征

图 3 是 PI2 及聚酰胺酸(PAA)的傅立叶红外光谱图。其中 PAA 是通过涂覆 10 % 固含量的聚酰胺酸溶液在玻璃板上,真空烘箱 100 ℃ 处理 2 h 除去溶剂,使用制得的薄膜进行红外测试。

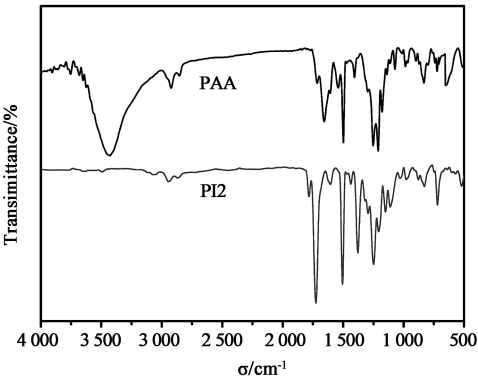


图 3 PI2 和 PAA 的红外谱图
Fig.3 FT-IR spectra of the sample PI2 and PAA

由图 3 可见,PAA 的 FT-IR (KBr,cm⁻¹):3 430, 1 542 (N-H), 1 659 (C=O)。PI2 的 FT-IR (KBr,cm⁻¹):1 783,1 727 (C=O),1 605,1 505 (苯环),1 378 (C-N-C),其中 3 430 cm⁻¹和 1 542 cm⁻¹处的峰是酰胺的特征峰,1 659 cm⁻¹处的峰是羧基的特征峰,1 783 cm⁻¹和 1 727 cm⁻¹处的峰为酰亚胺环碳基的特征伸缩振动峰,1 378 cm⁻¹处的峰为酰亚胺 C—N—C 的伸缩振动特征吸收峰,可以明显观察到 PI2 中酰胺的特征伸缩振动峰已经消失,而酰亚胺的特征振动峰出现,表明已经生成了聚酰亚胺。

3.2 聚酰亚胺的透光性能

使用紫外分光光度计测试了样品 PI2、PI6、PI10 的透光性能(薄膜膜厚 20 μm),图 4 为这 3 种 PI 膜的紫外-可见光谱。因为电子转移络合物(CTC)的形成,大多数聚合物在紫外和可见光区都有较高的吸收,而我们可以看到,在 500 ~ 800 nm 区域中,这 3 种 PI 膜的透光率都在 80 % 以上,截断波长在 345 nm 以上,与文献[12]报道的聚酰亚胺相比,表现出更优异的透光性能。这是由于 6FDA 上的三氟甲基基团具有很强的位阻效应,从而降低了分子间作用力,因此 PI 分子内 CTC 的形成被抑制。同时,在 PI 的主链上引入了大侧基功能二胺 THP,分子间的距离增大,分子间 CTC 也不易形成[13]。

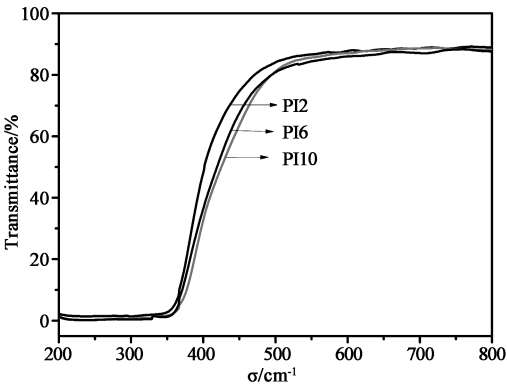


图 4 三种 PI 样品的 UV-Vis 谱图
Fig. 4 UV-Vis spectra of PI2, PI6 and PI10 samples (film thickness : 20 μm)

3.3 聚酰亚胺的溶解性

通过将 20 mg 制得的 PI 在 1mL 的不同溶剂中溶解,观察溶解性能。实验制得 PI 的溶解性能见表 2。所有的 PI 均具有优异的溶解性能,不仅

可以溶于常用极性溶剂,如 NMP、DMF 中,同时在四氢呋喃和三氯甲烷这种低沸点溶剂中也具有较好的溶解性。这主要是因为功能二胺的引入使得 PI 主链的堆砌松散,分子链间距离增加,结晶

能力降低,同时主链上的柔性醚键提高了链段柔性,6FDA 三氟甲基的位阻效应使得分子间作用力减弱,阻碍分子链紧密堆砌,从而都对溶解性的提高有所帮助。

表 2 聚酰亚胺在不同溶剂中的溶解性
Tab.2 Solubility of PIs in various organic solvent

Sample	NMP	m-Cresol	DMF	DMAc	DMSO	THF	DCM
PI2	++ ^a	++	+	+	++	++	++
PI6	++	++	++	++	++	++	++
PI10	++	++	++	++	++	++	++

^a(++) soluble at room temperature; (+) soluble upon heating.

3.4 聚酰亚胺的 T_g 测试

将 PI 薄膜在 200 ℃ 热处理后,称量压实置于坩埚中,以升温速率 10 ℃/min 在氮气氛围中,从 100 ℃ 升至 350 ℃,图 5 是 DSC 曲线图。实验中测试的 3 种 PI 膜的玻璃化转变温度为 272-321 ℃,具有较好的热性能。这是因为 PI 主链上三氟甲基和苯环的存在,使得位阻效应强,分子链不易运动,因而获得了较高的玻璃化转变温度。同时我们发现当 PI 中功能二胺的含量增加,测得的玻璃化转变温度降低。这主要是因为主链中引入了大侧基,让 PI 分子链间的紧密堆砌松散,聚合物分子链间的距离增加,从而有利于链段的运动,T_g 降低。

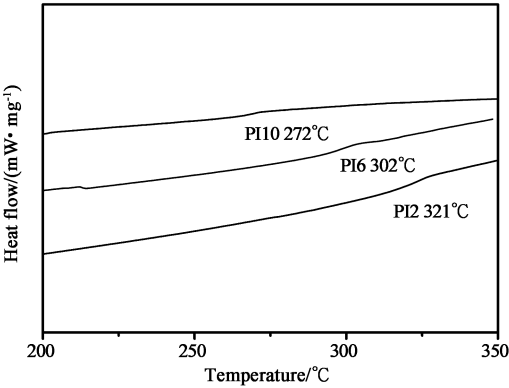


图 5 PI 的 DSC 曲线
Fig.5 DSC curves of the PIs

3.5 聚酰亚胺的取向性能

本实验将制作好的 PI2、PI6、PI10 的液晶盒分别放置在正交偏光显微镜(POM)下观察取向性能。从图 6(a)可见,PI6 液晶盒呈暗态,这是由

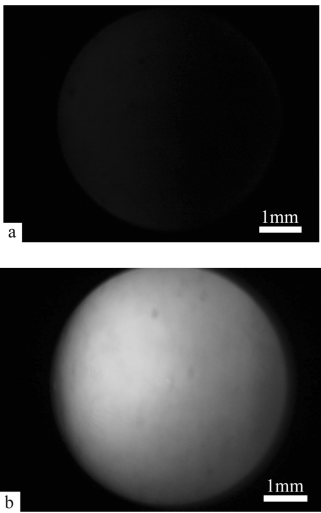


图 6 PI6 液晶取向膜的偏光图
Fig. 6 Polarized optical microscope images of the PI6 liquid crystal cell. (a)0°; (b) rotate 45°

于此时偏正光入射的方向和液晶盒的摩擦方向平行,透射光强度在此情况下最小。通过旋转样品台,从图 6(b)可见,呈亮态,这是由于此时偏振光入射的方向和液晶盒摩擦方向呈 45°,透射光强度在此情况下最大,而且明暗状态对比度大,说明 PI6 膜表面取向性能良好。随着样品台转动,PI2、PI10 同样可以观察到明暗交替变化,说明 PI 膜可以诱导液晶分子产生平行取向,这是由于摩擦使得柔性的侧链可以在膜的表面沿摩擦方向倾斜,PI 的表面极性提高,从而诱导液晶分子沿摩擦方向平行取向^[14]。通常使用预倾角来测量 PI 取向膜对液晶分子的取向程度。本实验测得预倾角见表 3,我们发现预倾角随着功能二胺浓度的

提高有所增加,因为取向与 PI 的侧链有关,当侧链浓度增加,使得侧链更能在膜表面均匀分布,侧链与液晶分子的作用力增强,表现出良好的定向能力。液晶取向剂运用在 LCD 领域不仅需要均一的取向性能,还需要在高温下有良好的取向稳定性。通过在烘箱 140 ℃ 下烘烤 10 h,再进行预倾角的测量,来观察经过高温处理后,制备的液晶

表 3 PI 取向膜的预倾角

Tab. 3 Pretilt angle of PI alignment layers before and after baking at 140℃ for 10 h

Samples	Pretilt angle / °C	
	Before baking	After baking for 10h
PI2	1.1±0.2	0.9±0.1
PI6	1.8±0.1	1.7±0.1
PI10	2.3±0.1	2.1±0.2

取向剂的热稳定性。结果表明,液晶取向膜在经过高温处理后仍具有良好的取向性能。

4 结 论

合成了一种带有三苯胺和吡喃环结构的二胺单体,并与 6FDA 和 ODA 共聚制备了 3 种单体配比不同的 PI,由于引入了三苯胺和吡喃环结构,所有的 PI 均具有优异的溶解性能,且在 500~800 nm 区域内透光率在 80 % 以上,具有良好的透光性能。同时 PI 均具有良好的热稳定性,玻璃化转变温度在 270 ℃ 以上。将合成的 PI 用于液晶取向膜发现,可以诱导液晶分子平行取向,有良好的定向能力,并且随着侧链浓度增加,预倾角增大,最大可达 2.3°,在液晶显示器领域有良好的潜在应用前景。

参 考 文 献:

[1] GONG Q, GONG S M, ZHANG H, *et al.* Synthesis of a novel polyimide used as liquid crystal vertical alignment layers [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(70): 57245-57253.

[2] KUROSAWA T, HIGASHIHARA T, UEDA M. Polyimide memory: a pithy guideline for future applications [J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(1): 16-30.

[3] 刘露露,刘明,龚世铭,等. 聚酰亚胺主链结构对液晶取向膜性能的影响[J]. 液晶与显示,2015,30(5):757-762.

LIU L L, LIU M, GONG S M, *et al.* Properties of polyimide liquid crystal alignment layer with different backbone structure [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2015, 30(5): 757-762. (in Chinese)

[4] REDDY D S, CHOU C H, SHU C F, *et al.* Synthesis and characterization of soluble poly (ether imide) s based on 2, 2'-bis (4-aminophenoxy) -9, 9'-spirobifluorene [J]. *Polymer*, 2003, 44(3): 557-563.

[5] CHUNG L S, KIM S Y. Soluble Polyimides from unsymmetrical diamine with trifluoromethyl pendent group [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(9): 3190-3193.

[6] HSIAO S H, HUANG T L. Synthesis and characterization of new polyimides based on 3, 6-bis (4-aminophenoxy) benzonorbornane [J]. *Journal of Polymer Research*, 2004, 11(1): 9-21.

[7] LIAW D J, LIAW Y B, LI L J, *et al.* Synthesis and characterization of new soluble polyimides from 3, 3', 4, 4'-benzhydrol tetracarboxylic dianhydride and various diamines [J]. *Chemistry of Materials*, 1998, 10(3): 734-739.

[8] LIU M, ZHENG X G, GONG S M, *et al.* Effect of the functional diamine structure on the properties of a polyimide liquid crystal alignment film [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(32): 25348-25356.

[9] DONG J, YIN C Q, LUO W Q, *et al.* Synthesis of organ-soluble copolyimides by one-step polymerization and fabrication of high performance fibers [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(21): 7594-7602.

[10] 王守康,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): 566-571.

WANG S L, ZHANG Q, SUN Z, *et al.* Preparation of soluble polyimide and its potential application in liquid crystal displays [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2009(6): 566-571. (in Chinese)

[11] MADA H, SONODA T. A proposal on and verification of surface alignment of liquid crystals aligned by frictional

rubbing [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993, 32(9A): L1245-L1247.

[12] LIAW D J, HUANG C C, Chen W H. Color lightness and highly organosoluble fluorinated polyamides, polyimides and poly (amide - imide) s based on noncoplanar 2, 2'-dimethyl-4, 4'-biphenylene units [J]. *Polymer*, 2006, 47(7): 2337-2348.

[13] WANG L, CHANG P, CHENG C L. Structural effects of pendant groups on thermal and electrical properties of polyimides [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(6): 4672-4678.

[14] CHIOU D R, CHEN LJ, LEE C D. 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.

作者简介:张恒(1991—),男,安徽马鞍山人,硕士研究生,主要从事聚酰亚胺液晶取向剂的研究。E-mail:252188539@qq.com