

可溶性聚酰亚胺的制备及其在液晶显示器上的潜在应用*

王守廉 张 芹 孙 振 房玉庆 汪映寒**

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

摘 要 以3,5-二硝基苯甲酰氯和4-羟基联苯为原料,合成了功能性二胺单体3,5-二氨基苯甲酸联苯酯(DABBE).用此单体与3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(DMMDA)、3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA)共缩聚,采用低温缩聚-化学亚胺化的方法,通过调节共聚物组成制备了5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聚酰亚胺进行了结构表征和性能测试;研究了其溶解性能、透光性能、取向性能和耐热性能.结果表明,5种聚酰亚胺均可溶于NMP、DMF等极性溶剂;对液晶分子取向时的预倾角随DABBE的比例增加而增大,可达1.8°.但当DABBE的比例增加时,PI的分子量降低,将影响其成膜性能.此外,实验所得的PI透过率大于80%,玻璃化转变温度在220℃以上.

关键词 聚酰亚胺,可溶性,液晶取向剂,共缩聚

芳香族的聚酰亚胺由于具有良好的热稳定性、力学性能和电性能,被广泛的应用于复合材料、涂料和微电子材料等领域^[1, 2].此外,由于聚酰亚胺具有优异的抗化学腐蚀性和黏附性,已被作为液晶分子的定向剂广泛应用于液晶显示器(liquid crystal display, LCD)领域^[3~6].但是常规的聚酰亚胺在许多有机溶剂中不溶解,且具有较高的玻璃化转变温度,因此在成型加工方面限制了它的许多应用.大多数聚酰亚胺的制备都是通过聚酰胺酸前驱体在热亚胺化或化学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℃之间,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.同时,聚酰胺酸的储存稳定性也较差.

为了解决这些问题,可溶性聚酰亚胺的开发成为近几年研究的热点.许多研究者通过在聚酰亚胺主链中引入柔性基团^[7],脂肪环^[8],不对称取代基^[9, 10]或是大的侧基^[11, 12]以及共聚^[13~15]的方法以改善其溶解性能.可溶性聚酰亚胺在用作液晶取向剂时,仅需在较低温度(约150℃)下蒸发溶剂即可成膜,在薄膜晶体管显示器(TFT-LCD)的发展中将扮演着重要角色.但是,目前我国可溶性聚酰亚胺用于液晶取向剂的研究还很少.本课题组曾报道一系列新型的液晶垂直取向剂^[16, 17],采用含有大侧基液晶取代基元的二胺制备聚酰亚胺,可有效地增加其对液晶的取向性能,

并具有良好的热稳定性,但在可溶性方面没有更多研究.本实验合成了二胺单体3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(DMMDA)和3,5-二氨基苯甲酸联苯酯(DABBE),与3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA)共缩聚,采用低温缩聚-化学亚胺化的方法,通过调节共聚物组成制备了5种聚酰亚胺,利用FT-IR、NMR、DSC等分析测试手段对二胺单体及聚酰亚胺的性能进行了测试表征.同时测试了所得聚合物的溶解性能、分子量大小、透过率及取向性能.

1 实验部分

1.1 原料及仪器

3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(DMMDA),实验室自制;3,5-二硝基苯甲酰氯(DNBC),泰兴盛铭精细化工有限公司;4-羟基联苯,上海邦成化工有限公司;3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA),上海合成树脂厂,乙酸酐重结晶;*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),减压蒸馏;间甲酚(3-Cresol),*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc),四氢呋喃(THF),吡啶(pyridine),乙酸酐等试剂,分析纯;液晶E7($T_{NI}=60^{\circ}\text{C}$, $n_0=1.521$, $\Delta n=0.22$, $\epsilon_{\parallel}=16$, $\Delta\epsilon=5$),烟台显华化工科技有限公司.红外光谱分析用Nicolet 560型傅立叶红外光谱仪测定,制样采用KBr压片法;¹H-NMR采用核磁共振氢谱仪Unity INVOA 400测

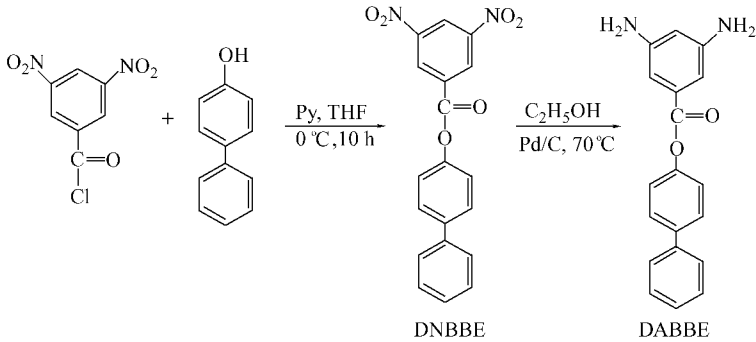
* 2008-11-05 收稿, 2009-01-10 修稿; 教育部留学归国人员启动基金(基金号 20071108-18-12)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: prof_wangpaper@126.com

试, DMSO- d_6 作为溶剂; 示差扫描量热分析(DSC) 采用 NETZSCH 公司的 DSC 204 差热扫描量热仪测定; 聚合物分子量由 Agilent 1100 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定; 透过率采用 UV-Vis1810 PC 型(北京普析通用仪器公司)紫外分光光度计测定, 空气作参比; 预倾角测试仪(长春精密机械和物理光学研究所); 聚酰亚胺对液晶分子的取向性能采用 XP6(上海米厘特精密仪器有限公司)型偏光显微镜(POM)观察.

1.2 单体合成

DMMDA 根据文献[18]合成, 测试熔点为 154 ~ 156℃(文献值 156℃). 3, 5-二氨基苯甲酸联苯酯(DABBE)合成路线如示意式 1 所示, 主要合成参考文献[19]. 具体操作如下, 在装有磁力搅拌的 100

mL 圆底烧瓶中加入 11.53 g (0.05 mol) DNBC 的四氢呋喃溶液, 在冰水浴条件下, 滴加等当量的 4-羟基联苯的四氢呋喃溶液, 以吡啶作吸酸剂, 反应 10 h. 过滤, 水洗, 5% 的 NaOH 水溶液洗涤, 再次水洗, 过滤, 减压干燥得淡黄色粉末 DNBBE, 12.5 g (68.6%). 在高压釜中加入 3.64 g (0.01 mol) DNBBE 与乙醇 60 mL, 以及催化剂量的 10% 活性钯碳(Pd/C)催化剂, 加氢还原, 70℃ 左右反应 20 h, 过滤, 旋干, 经乙醇重结晶后得浅灰色晶体 DABBE 2.1 g (69%), mp = 171 ~ 173℃, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3-d_6 , δ), 3.75 (s, 4H), 6.27 (s, 1H), 6.96 (s, 2H), 7.30 ~ 7.74 (dd, 9H); FTIR (KBr, cm^{-1}): 3423, 3342, 1727, 1702, 1601, 1485, 1203.



Scheme 1 Synthesis of the monomer DABBE

1.3 聚酰亚胺的合成

本实验共合成了 5 种聚酰亚胺 PI1, PI2, PI3, PI4 和 PI5, 各聚酰亚胺的单体配比如表 1 所示. 现以 PI2 为例说明聚酰亚胺的制备过程.

Table 1 Mole ratio of monomers of PI synthesized

Samples	Dianhydride (ODPA)	Diamines	
		DMMDA	DABBE
PI1	10	10	0
PI2	10	9	1
PI3	9	8	1
PI4	10	8	2
PI5	10	7	3

在装有磁力搅拌的 100 mL 三颈烧瓶中加入 0.3 g (0.001 mol) DABBE, 加入 NMP 溶解后, 再加入 3.07 g (0.01 mol)ODPA, 待完全溶解后再加入 2.03 g (0.009 mol)DMMDA, 固含量为 15%. 在氮气保护下常温反应 4 h 后, 加入乙酸酐和吡啶亚胺化(二胺: 乙酸酐: 吡啶 = 4:36:9, 摩尔比), 升温至 80℃, 冷凝回流反应 16 h. 冷却到一定温度后将反应液倒入甲醇中, 有浅灰色固体析出, 过滤, 甲醇洗涤, 减压干燥得聚酰亚胺固体粉末, 合成路

线如示意式 2 所示, 产率 90%. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3482, 2926, 1777, 1722, 1608, 1376.

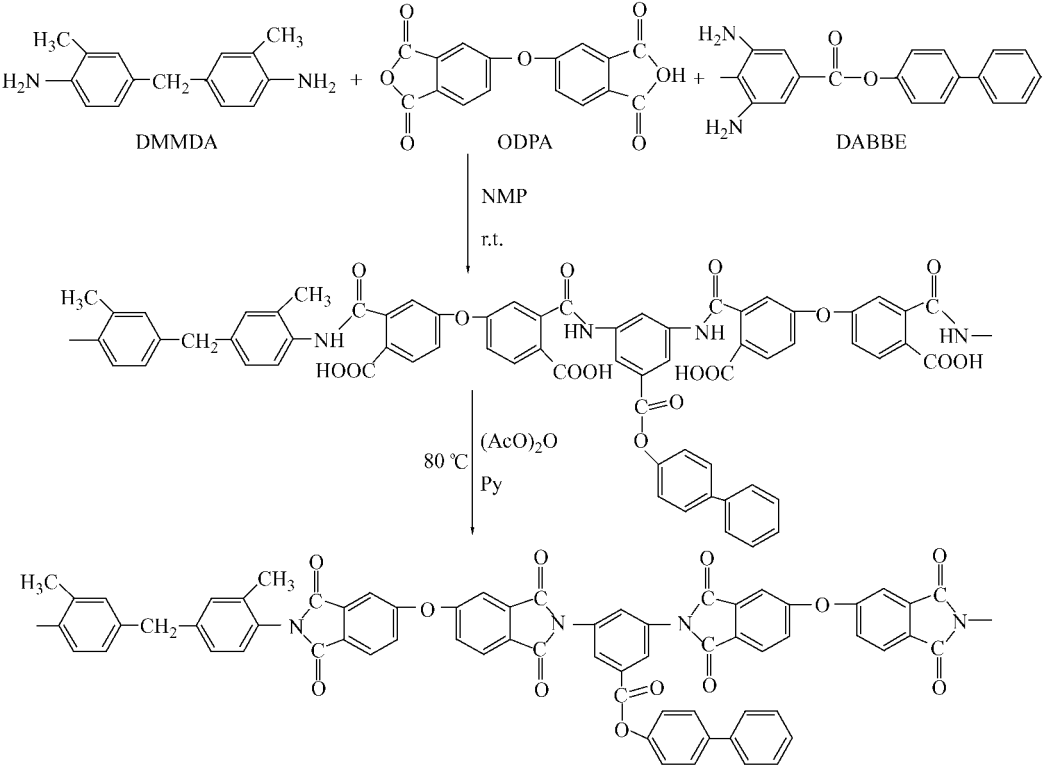
1.4 液晶盒的制备

采用 NMP 作溶剂, 将制备的 PI 配制成 4% 的溶液, 在旋涂机上旋涂成膜, 在 100℃ 烘箱中烘烤 2 h, 然后在摩擦机上摩擦之后按反平行方向组装成液晶盒, 盒厚为 20 μm , 采用毛细管法灌入液晶, 用紫外光固化胶密封, 取向性能和预倾角待测.

2 结果与讨论

2.1 单体与聚合物的合成

在最近的聚酰亚胺研究报道中, 主要集中在新型单体的合成制备上^[20, 21]. 为了改善聚酰亚胺对液晶的取向性能, 我们合成了带有刚性侧链二胺单体 3,5-二氨基苯甲酸联苯酯(DABBE). 实验中由 3,5-二硝基苯甲酰氯制备 DNBBE 时, 由于 3,5-二硝基苯甲酰氯极易吸收水分而失去酰氯活性, 使得收率较低. 将硝基还原为氨基时, 由核磁数据可知, $\delta = 3.75$ 是 $-\text{NH}_2$ 的活泼氢, 6.27 处的



Scheme 2 Synthesis of the polyimides

一个氢与 6.96 处的两个氢是与氨基相连的苯环上的氢,而 7.30 ~ 7.74 为联苯基团上的氢.FTIR 图谱中,3423,3342 cm^{-1} 为 N—H 的伸缩振动吸收峰,1727 cm^{-1} 为羰基吸收峰,在 1550 ~ 1500 cm^{-1} 和 1360 ~ 1290 cm^{-1} 处未观察到硝基的吸收峰,由此证明了此产物为目标产物.

聚酰亚胺的合成通常有热亚胺化和化学亚胺化的方法,本实验为了制备可溶性的聚酰亚胺,采用了化学亚胺化法.图 1 为样品 PI3 的红外光谱图,由图可知,在 1777,1722 和 1376 cm^{-1} 附近出现了酰亚胺基团的特征吸收峰,2926 cm^{-1} 是苯环氢的伸缩振动峰,由此表明已经进行了化学亚胺化.

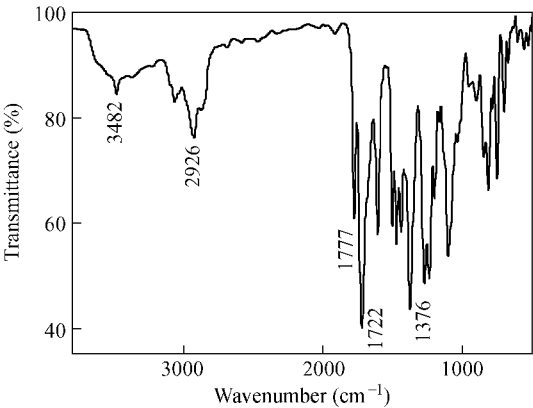


Fig. 1 FT-IR spectrum of the polyimide (PI3)

但在 3482 cm^{-1} 出现了酰胺氢($\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{H}$)的一个弱吸收峰,说明在目前的工艺条件下,聚合物的亚胺化是不完全的.

2.2 聚酰亚胺的溶解性能

将聚酰亚胺在不同溶剂中配制成 4% 的溶液,30 min 后观察其溶解情况,实验所得的 PI 溶解性能见表 2.实验中发现,当加入适当的 DABBE 共聚制得 PI 时,其溶解性能与直接采用 ODPA 与 DMMDA 缩聚所得 PI 相近.试验中所有 PI 在常用极性溶剂中(如 NMP, THF 等)溶解性能良好,但不溶于丙酮.这是由于制备 PI 的单体 DMMDA 中含有两个不对称的甲基取代基,或是在 PI 主链中引入联苯侧基,增加了 PI 主链间的空间位阻,降低了其结晶性能,从而具有较好的溶解性.

Table 2 Solubility of the polyimides in different organic solvents

Samples	NMP	DMF	DMAc	3-Cresol	THF	Acetone
PI1	+ ^a	+	+	+	+	-
PI2	+	+	+	+	+	-
PI3	+	+	+	+	+	-
PI4	+	+	+	+	+	-
PI5	+	+	+	+	+	-

^a + Soluble; - Insoluble

2.3 聚酰亚胺的分子量

对实验所得的 PI 进行 GPC 分析,其分子量数据见表 3. 从表中数据可以看出,当直接采用 ODPA 与 DMMDA 均缩聚时,得到的 PI 分子量最大,当加入二胺单体 DABBE 共缩聚时,PI 的分子量呈现出下降趋势.这是由于 DABBE 大的侧基位阻效应导致其反应活性相对较低,而所有的样品制备都在同一条件下进行,因此最终得到的聚合物分子量也较小.进一步试验表明,聚合物分子量的大小直接影响 PI 的成膜质量,样品 PI1、PI2、PI3 均可成膜,且有一定的柔韧性,而样品 PI4、PI5 所成薄膜易脆裂.

Table 3 The molecular weights and the pretilt angles of the polyimides

Samples	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	Pretilt angles($^{\circ}$)
PI1	1.77	3.47	1.96	0.8
PI2	1.55	2.56	1.65	1.2
PI3	1.36	2.59	1.89	1.5
PI4	0.43	0.78	1.81	1.6
PI5	0.95	1.74	1.82	1.8

2.4 聚酰亚胺对液晶分子的取向性能

将灌入液晶后的液晶盒置于正交偏光显微镜下观察,旋转样品可观察到明暗交替变化,如图 2 所示.在无外电场的情况下,来自光源的自然光经过起偏器后变成线偏振光,此线偏振光将在液晶盒中传播.当液晶盒的摩擦方向与入射线偏振光平行时,透射光强度最小,照片呈现暗态(图 2a);当液晶盒摩擦方向与偏振光方向成 45° 时,透射光强度最大,照片呈现亮态(图 2b).且明暗对比度较大,表明对液晶的取向性能良好.聚酰亚胺对液晶分子的取向程度可用预倾角的大小来衡量,预倾角是液晶分子的指向矢与基板间所夹锐角.通常, 90° 扭曲型液晶显示器(TN-LCD)要求有 $1^{\circ} \sim 2^{\circ}$ 的预倾角,超扭曲型液晶显示器(STN-LCD)则根据扭曲角度的不同要求 $3^{\circ} \sim 20^{\circ}$ 不等的预倾角.本实验测得的预倾角见表 3,由 ODPA 与 DMMDA 聚合所得 PI 的预倾角只有 0.8° ,而随着联苯基侧链二胺的加入,预倾角有所提高.这是由于刚性的联苯侧链与液晶分子的相互作用增强,表现出较好的定向能力.

2.5 聚酰亚胺的透光性能

由样品 PI1、PI2、PI3 所成薄膜(膜厚 $50 \sim 60 \mu\text{m}$)在紫外分光光度计上测试,其紫外-可见光谱图见图 3.在 $400 \sim 700 \text{ nm}$ 范围内样品表现出较好的透光性能,透过率在 $80\% \sim 90\%$,满足聚酰亚

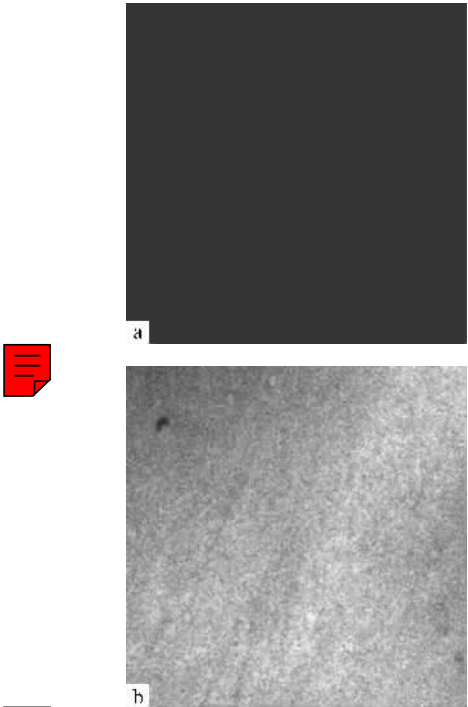


Fig. 2 Polarized optical microscope photos of the PI3 as alignment layer
a) $\times 300, 0^{\circ}$; b) $\times 300, 45^{\circ}$

胺在微电子产品应用中对透过率的要求.在加入少量 DABBE 的情况下,样品的透过率变化较小.聚酰亚胺薄膜的透过率是由其分子结构中的电子云共轭程度所决定的,当存在严格的共轭结构时,在电子给体和受体间易形成电荷转移,导致薄膜透光性能下降.由于实验中采用醚二酐和不对称二胺单体合成聚酰亚胺,其分子链受醚键($-\text{O}-$)和空间位阻效应影响,大大降低了分子间的作用力,破坏了分子链的紧密堆砌和结晶倾向,使其透过率大大增加.

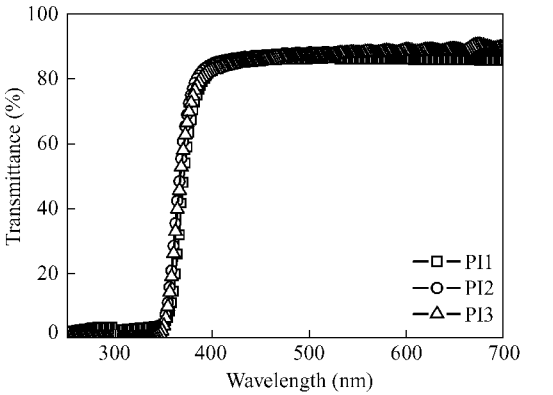


Fig. 3 UV-Vis spectra of PI1, PI2 and PI3 films

2.6 聚酰亚胺的 T_g 测试

将聚酰亚胺薄膜在 200°C 热处理后,切成小

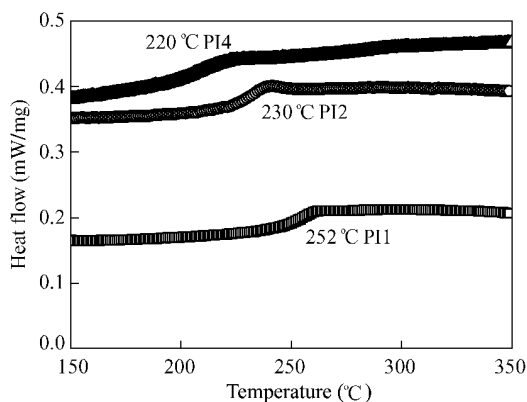


Fig. 4 DSC curves of PI1, PI2 and PI4

片压实于坩埚中,在氮气保护下,从 100℃升温至 350℃,升温速率 10 K/min. DSC 曲线见图 4. 实验中测试了样品 PI1、PI2、PI4 的玻璃化转变,样品 PI4 的玻璃化转变温度明显低于 PI1 和 PI2,这是因为联苯侧链二胺的引入大大破坏了 PI 分子链间的紧密堆砌,增加了分子链间的距离,也更加有利于分子链的运动,使得 T_g 减小. 另外,由 GPC

测试可知,分子量大小为 $PI1 > PI2 > PI4$,其对应的 T_g 也依次减小,说明聚合物的 T_g 随分子量的增加而增大,但分子量的影响相对较小. 实验中所得的共缩聚型 PI 在具有适当取向性能的同时,还保持良好的热稳定性,这为可溶性聚酰亚胺在 LCD 上的应用提供了必要的性能保证.

3 结论

合成了带有联苯基的二胺单体 DABBE,并与 ODPA 和 DMMDA 共缩聚制备了聚酰亚胺. 由于在聚酰亚胺主链上引入了不对称的侧甲基以及联苯侧基,所得的 PI 具有良好的溶解性能,能溶于大多数极性溶剂,且成膜后具有较高的透过率. 同时具有良好的热稳定性,玻璃化转变温度达到 220℃ 以上,经摩擦后的聚酰亚胺对液晶分子还具有很好的定向能力,尽管其预倾角较小. 我们相信在保持其综合性能的同时,引入一些可增加预倾角的单体改性后,可溶性聚酰亚胺在 LCD 上将会有广阔的应用前景.

REFERENCES

- Cheng S Z D, Arnold F E Jr, Zhang A Q, Hsu S L, Harris F W. *Macromolecules*, 1991, 24(21): 5856 ~ 5862
- Ding Mengxian(丁孟贤), He Tianbai(何天白). *Polyimide Material(聚酰亚胺新材料)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1998. 60 ~ 84; 142 ~ 161
- Kim S I, Ree M, Shin T J, June J C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37(15): 2909 ~ 2921
- Ge J J, Li C Y, Xue G, Mann I K, Zhang D, Wang S Y, Harris F W, Cheng S Z D, Hong S C, Zhuang X W, Shen Y R. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(24): 5768 ~ 5776
- Liu J G, Li Z X, Wu J T, Zhou H W, Wang F S, Yang S Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40(10): 1583 ~ 1593
- Lee Y J, Choi J G, Song I K, Oh J M, Yi M H. *Polymer*, 2006, 47: 1555 ~ 1562
- Akinori S, Masafumi K. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74(10): 2404 ~ 2413
- Li Si(李思), Li Hongqi(李洪启), Meng Weidong(孟卫东), Qing Fenglin(卿凤翎). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (2): 114 ~ 118
- Chung I K, Kim S Y. *Macromolecules*, 2000, 33(9): 3190 ~ 3193
- Gao C L, Wu X, Lv G H, Ding M X, Gao L X. *Macromolecules*, 2004, 37(8): 2754 ~ 2761
- Yang Haixia(杨海霞), Liu Jingang(刘金刚), Li Yanfeng(李彦峰), Fan Lin(范琳), Yang Shiyong(杨士勇). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (3): 489 ~ 495
- Kim H S, Kim Y H, Ahn S K, Kwon S K. *Macromolecules*, 2003, 36(7): 2327 ~ 2332
- Fang Jianhua(房建华), Yin Jie(印杰), Xu Hongjie(徐宏杰), Liu Na(刘娜), Cai Zhiyun(蔡志云), Zhu Zikang(朱子康). *Polym Mater Sci Eng(高分子材料科学与工程)*, 1998, 14(2): 28 ~ 30
- Xu S G, Yang M J, Cao S K. *Polymer*, 2007, 48: 2241 ~ 2249
- Wang W, Wu Q R, Ding L Q, Yang Z L, Zhang A Q. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107(1): 593 ~ 598
- Wang J, Wang Y H. *Chinese Chemical Letters*, 2008, 19(3): 359 ~ 362
- Liu Z J, Yu F F, Zhang Q, Zeng Y, Wang Y H. *Eur Polym J*, 2008, 44(8): 2718 ~ 2727
- Lu Q H, Yin J, Xu H J, Zang J M, Sun L M, Zhu Z K, Wang Z G. *J Appl Polym Sci*, 1999, 72(10): 1299 ~ 1304
- Fan Haojun(范浩军), Gu Yi(顾宜), Xie Meili(谢美丽). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (4): 494 ~ 498
- Hsiao S H, Chang Y M, Chen H W, Liou G S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44(15): 4579 ~ 4592
- Zhang Q Y, Li S H, Li W M, Zhang S B. *Polymer*, 2007, 48: 6246 ~ 6253

PREPARATION OF SOLUBLE POLYIMIDE AND ITS POTENTIAL APPLICATION IN LIQUID CRYSTAL DISPLAYS

WANG Shoulian, ZHANG Qin, SUN Zhen, FANG Yuqing, WANG Yinghan

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

Abstract The diamine monomers 4,4'-diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane (DMMDA) and 4-diphenyl 3,5-diaminobenzoate (DABBE) were successfully synthesized. Polyimides containing asymmetric units in the main chain and biphenyl pendant groups were synthesized with the copolymerization of DMMDA, DABBE and aromatic dianhydride 4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA) by chemical imidization. The structures and properties of the resulting co-condensation type polyimides were characterized by IR, GPC, UV-Vis and DSC *etc.* The polyimides as alignment layers of liquid crystal molecules in liquid crystal display (LCD) were also examined. The polyimides obtained were readily soluble in polar solvents, such as *N*-methylpyrrolidone (NMP) and *N,N*-dimethyl formamide (DMF) *etc.* The number-average molecular weights of the soluble copolyimides were influenced by the mole ratio of the diamine monomers. It can be observed under POM that the liquid crystals could achieve uniform alignment and a pretilt angle of about 1.8° can be obtained when PI was used as the liquid crystal alignment layer. Moreover, the transmittances of the PIs are more than 80%, and their glass transition temperatures are above 220°C.

Keywords Polyimide, Soluble, Liquid crystal alignment, Co-condensation