

侧链含邻苯二甲酰亚胺的聚酰亚胺液晶 垂直取向剂的制备与表征*

夏森林 易龙飞 孙 振 向洁然 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 以邻苯二甲酰亚胺和溴代正辛烷为原料,合成了功能性二胺单体 *N*-辛基-4(3,5-二氨基苯甲酰基)-氨基邻苯二甲酰亚胺(D8). 用此单体与 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(DMDA)、3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA)共缩聚,采用低温缩聚-化学亚胺化方法,通过调节共聚物组成制备了 5 种聚酰亚胺(PI). 利用 FTIR、NMR、UV-Vis 与 DSC 等手段对合成的二胺单体及聚酰亚胺进行了结构表征和性能测试;研究了其摩擦取向性能、透光性能、溶解性能和耐热性能. 结果表明,5 种聚酰亚胺均可溶于常见极性溶剂,如 NMP、THF 等;随着 D8 含量的增加,PI 膜对液晶分子取向时的预倾角逐渐增大至垂直,当 D8 含量大于 20%,且经过 5 次摩擦后,预倾角仍能保持在 89°以上. 此外实验所得 PI 透过率大于 80%,玻璃化转变温度在 260 °C 以上.

关键词 聚酰亚胺,可溶性,耐摩擦,垂直取向

聚酰亚胺(PI)因其优异的介电性能、耐热性能、耐化学腐蚀性以及力学性能,被广泛用于液晶分子排列取向膜材料^[1~4]. 迄今为止,PI 类液晶取向膜主要分为主链型和侧链型. 主链型 PI 膜引起的预倾角较小(0°~3°),主要用于平行取向的液晶显示器(LCD). 由于采用液晶垂直取向的新型 LCD 具有很多优点,如:对比度高、相应时间快以及可视角大等,因此,制备大预倾角的 PI 取向剂成为液晶取向剂要就领域的热点. 侧链功能化被认为是提高液晶预倾角最有效的方法. 近些年来,国内外学者对侧链型 PI 取向剂进行了大量的研究^[5~15]. Chae 等设计了刚性骨架的梳形 PI,通过对其表面形态和分子取向研究发现,当侧链烷基链长度从 6 个碳增加到 10 个碳,预倾角可从 25°升高到 55°^[12]. 本课题组中,Liu 等合成了一种侧链含联苯结构的 PI 垂直取向剂,所得预倾角高达 89°^[16]. Lee 等研究了侧链柔性对预倾角的影响,发现只有带有刚性侧链并且尾端带有 6-甲基庚基德 PI 才能获得垂直取向^[5]. 一些学者研究了摩擦对液晶分子取向的影响,发现摩擦产生的沟纹能够使液晶小分子排列更加均匀^[15]. 垂

直取向膜作为 LCD 的一重要部分,不仅要求能够引起足够大的预倾角,同时还要求液晶小分子取向的均匀性要高,以此改善显示对比度和响应速度. 对液晶取向膜进行摩擦处理,不仅能提高液晶小分子排列的均匀性,同时也是对取向膜使用寿命的理论考察. 但是,关于 PI 垂直取向膜的耐摩擦性的报道还较少.

本文研究合成了一种侧链含邻苯二甲酰亚胺结构以及长烷基链的新型功能性二胺. 并用其与 3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐(ODPA)和 3,3'-二甲基-4,4'-亚甲基二苯胺(DMDA)共聚,采用低温缩聚-化学亚胺化方法,通过调节共聚物组成制备了 5 种聚酰亚胺(PI). 利用 FTIR、NMR、DSC 等分析测试手段对新型功能性二胺单体及聚酰亚胺的性能进行了测试标准. 同时测试了聚合物的溶解性和分子量大小,以及 PI 薄膜的耐摩擦性能、透过率及取向性能.

1 实验部分

1.1 原料及仪器

试验中使用的原料主要有 ODPA(上海合成

* 2013-02-26 收稿,2013-04-18 修稿;教育部留学归国人员启动基金(基金号 20071108-18-12)和国家自然科学基金(基金号 51173115)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:wang_yh@scu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13069

树脂有限公司)、DMMDA(实验室自制)^[17]、邻苯二甲酰亚胺(上海晶纯实业有限公司)、正辛胺(上海晶纯实业有限公司)、3,5-二硝基苯甲酰氯(DNBC,上海卓锐化工有限公司)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)蒸馏除水后使用。三乙胺(TEA)、四氢呋喃(THF)、氯仿(TCM)、*N,N*-二甲基甲酰亚胺(DMF)、无水乙醇买来直接使用。向列型液晶 E7 ($n_0 = 1.521$, $\Delta n = 0.22$, $T_{n-1} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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)测试液晶盒预倾角。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 Nicolet560 傅里叶变换分光光度计确定 PI 的结构。以氘代氯仿(CDCl_3)和氘代二甲基亚砜(DMSO)为溶剂在 Unity INVOA400 分光光度计 400 MHz 下测量功能性二胺和 PI 的结构。使用 DSC 204 (NETZSCH 公司)差热扫描量热仪测定 PI 膜(样品升温速率为 10 K/min)的热性能。用摩擦机(天利有限公司)摩擦 PI 膜。使用 UV-Vis1810 PC 型(北京普析通用仪器公司)紫外分光光度计测量 PI 膜的透光性能。聚合物分子量由 Agilent 1100 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定,测定时采用 THF 为洗脱液,聚苯乙烯(PSt)为标样,所测样品浓度控制在 $2 \sim 3\text{ mg/mL}$,流速为 1 mL/min ,测试温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。用 Hyperchem 7.5 计算分子内原子间扭转角。

1.2 功能性二胺的合成

1.2.1 4-硝基邻苯二甲酰亚胺的合成(1)

250 mL 烧瓶中加入邻苯二甲酰亚胺 22.1 g (0.15 mol), P_2O_5 14.20 g (0.1 mol)。98% H_2SO_4 10.9 mL (19.6 g , 0.2 mol)作溶剂,冰水浴冷却至 $0 \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$,缓慢滴加浓 HNO_3 (65% ~ 68%) 12.6 mL (18.9 g , 0.3 mol)和 98% H_2SO_4 8.2 mL (14.7 g , 0.15 mol)的混酸。滴加时温控 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,滴加完毕后,自然升至室温,剧烈搅拌 10 h。

将黄色反应液倒入碎冰中,搅拌。抽滤,用 $4 \times 50\text{ mL}$ 冰水洗涤滤饼,抽滤,得到淡黄色固体。红外干燥后,用 200 mL 左右 95% 乙醇重结晶,得纯净固体 20.74 g,产率 72%,熔点 $215 \sim 217\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 10.9 (s, 1H, —NH); 9.06 (s, 1H, Ar—H); $8.64 \sim 8.68$ (d, 1H, Ar—H); $8.39 \sim 8.35$ (d, 1H, Ar—H)。

1.2.2 *N*-辛基-4-硝基邻苯二甲酰亚胺的合成(2)

250 mL 烧瓶中加入 4-硝基邻苯二甲酰亚胺 7.68 g (0.04 mol),乙醇 60 mL。配制氢氧化钾/甲醇溶液 [KOH 2.8 g (0.05 mol), 5 mL H_2O ; CH_3OH 28 mL], 1 h 内滴完,反应 3 h。抽滤,用无水乙醇洗 2 遍,烘干得粉红色 4-硝基邻苯二甲酰亚胺钾盐固体 7 g (产率 76.1%)。

100 mL 三颈瓶中 4-硝基邻苯二甲酰亚胺钾盐 5.8 g (0.0252 mol), DMF 30 mL, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 油浴,滴加溴代正辛烷 4.83 g (0.025 mol),反应 3 h 完毕。将反应液冷却后抽滤,滤液入水,用大量石油醚萃取。旋干石油醚得淡黄色固体,用无水乙醇重结晶得 6.77 g 淡黄色片状晶体,产率 89%,熔点 $64 \sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 9.12 (s, 1H, Ar—H); $8.90 \sim 8.85$ (d, 1H, Ar—H); $8.67 \sim 8.60$ (d, 1H, Ar—H); $3.92 \sim 3.90$ (t, 2H, —N— CH_2 —); $1.77 \sim 1.69$ (m, 2H, — CH_2 —); $1.43 \sim 1.27$ (m, 10H, — CH_2 —); $0.89 \sim 0.86$ (t, 3H, — CH_3)。

1.2.3 *N*-辛基-4-氨基邻苯二甲酰亚胺的合成(3)

向 200 mL 烧杯中加入 0.066 mol SnCl_2 、54 mL 浓 HCl (36%) 和 58 mL H_2O , 然后在电磁搅拌下加入 0.02 mol *N*-辛基-4-硝基邻苯二甲酰亚胺,加热升温并保持 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应 3 h。冷却静置,析出固体,过滤水洗,干燥得黄色粉末状粗品,用乙醇重结晶,得 5.3 g 浅黄色细针状晶体,产率 96.2%。熔点 $62.5 \sim 63.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): $8.10 \sim 8.21$ (d, 1H, Ar—H); 7.59 (s, 1H, Ar—H); $7.08 \sim 6.99$ (d, 1H, Ar—H); 3.96 (s, 2H, — NH_2); $3.93 \sim 3.91$ (t, 2H, —N— CH_2 —); $1.74 \sim 1.68$ (m, 2H, — CH_2 —); $1.42 \sim 1.25$ (m, 10H, — CH_2 —); $0.89 \sim 0.83$ (t, 3H, — CH_3)。

1.2.4 *N*-辛基-4(3,5-二硝基苯甲酰基)-氨基邻苯二甲酰亚胺的合成(4)

取 *N*-辛基-4-氨基邻苯二甲酰亚胺 0.01 mol , 10 mL THF 以及过量的 TEA 加入 250 mL 单口烧瓶内,快速搅拌,在冰浴下缓慢滴加溶解在 THF 中的 3,5-二硝基苯甲酰氯 0.015 mol ,滴加完毕后撤冰浴,常温继续反应 10 h。将反应液抽滤,滤液投入过量的 Na_2CO_3 水溶液当中,混合均匀有沉

淀产生. 抽滤,用蒸馏水将滤饼洗涤 2~3 次,无水乙醇重结晶得到黄色晶体. 产率 83%,熔点为 205~207 ℃.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3, δ): 9.38 (s, 1H, Ar—H); 9.27 (s, 2H, Ar—H); 8.51 (s, 1H, Ar—H); 8.11~8.09 (d, 1H, Ar—H); 8.07~7.99 (d, 1H, Ar—H); 3.92~3.90 (t, 2H, —N—CH₂—); 1.74~1.68 (m, 2H, —CH₂—); 1.43~1.27 (m, 10H, —CH₂—); 0.91~0.84 (t, 3H, —CH₃).

1.2.5 *N*-辛基-4(3,5-二氨基苯甲酰基)-氨基邻苯二甲酰亚胺(D8)的合成(5)

取 *N*-辛基-4(3,5-二硝基苯甲酰基)-氨基邻苯二甲酰亚胺 4.68 g (0.01 mol)放入盛有搅拌子的高压反应釜中,称取 0.23 g Pd/C,用 THF 做溶剂,通入 H₂ 在 70 ℃下还原. 磁力搅拌器不断搅拌,直至 H₂ 压力不再降低视为完全反应. 冷却后开启反应釜,抽滤掉反应液中的 Pd/C,将滤液入蒸馏水中搅拌得白色沉淀. 抽滤,用无水乙醇重结晶得 3.63 g 白色晶体 (D8). 产率 89%,熔点为 201~203 ℃.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3, δ): 8.51 (s, 1H, Ar—H); 8.11~8.02 (d, 1H, Ar—H); 8.07~7.94 (d, 1H, Ar—H); 7.93 (s, 1H, —NH—); 6.62 (s, 2H, Ar—H); 5.91 (s, 1H, Ar—H); 3.97 (s, 4H, —NH₂); 3.92~3.90 (t, 2H, —N—CH₂—); 1.73~1.67 (m, 2H, —CH₂—); 1.42~1.25 (m, 10H, —CH₂—); 0.87~0.81 (t, 3H, —CH₃). C₂₃H₂₈N₄O₃ 元素分析, 计算值: C 67.65%, H 6.86%, N 13.73%; 实验值: C 67.88%, H 6.91%, N 13.62%.

1.3 聚酰亚胺的合成

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

Table 1 Mole ratio of monomers of PIs synthesized

Samples	Dianhydride (ODPA)	Diamines	
		DMMDA	D8
PI ₁	10	10	0
PI ₂	10	9	1
PI ₃	9	8	1
PI ₄	10	8	2
PI ₅	10	7	3

在装有磁力搅拌的 100 mL 三口烧瓶中加入

0.408 g (0.001 mol) 功能二胺 D8, 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%. 在氮气保护下室温反应 4 h 后, 加入乙酸酐和吡啶 ($n(\text{二胺})/n(\text{乙酸酐})/n(\text{吡啶}) = 4/36/9$, 摩尔比) 酰亚胺化, 升温至 80 ℃, 回流反应 16 h. 冷却到室温, 将反应液倒入无水甲醇中沉淀, 有线状和球状白色固体析出, 过滤, 将固体在无水乙醇中煮沸, 再过滤, 减压干燥得 PI₂, 产率 91%. 合成路线见示意图 1.

1.4 液晶盒的制备

采用 NMP 做溶剂, 将制备的 PI 配置成 4% 的溶液, 然后旋涂在洁净的 ITO 玻璃上, 在 120 ℃ 的烘箱中烘烤 2 h 制的 PI 膜. 用摩擦机摩擦数次或者不摩擦, 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, 把各向同性状态的液晶 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.

2 结果与讨论

2.1 功能性二胺的合成分析

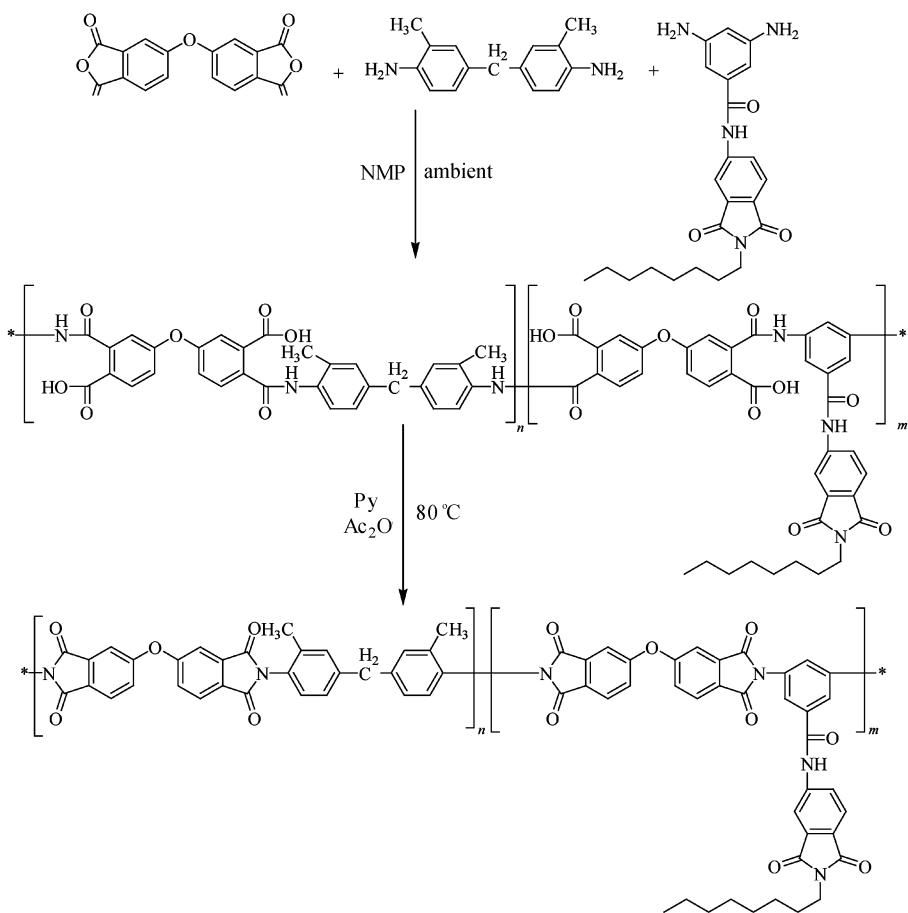
功能性二胺的合成主要涉及到硝化反应、酰亚胺化反应、酰胺化反应以及还原反应. 化合物 1, 2, 3 的反应参考文献[18], 具体操作见单体合成部分. 单体反应流程见示意图 2.

硝化反应中采用 H₂SO₄ 做溶剂, P₂O₅ 做干燥剂吸水, 防止硝酸浓度降低, 使反应更顺利地向正方向进行. 芳环上的硝化是亲电取代反应, 硝化的主要活泼质点是 NO₂⁺, 而硫酸的供质子能力比硝酸强, 它可以提高硝酸离解出 NO₂⁺ 的程度, 所以选用混酸 ($n(\text{H}_2\text{SO}_4)/n(\text{HNO}_3) = 1/2$, 摩尔比) 为硝化试剂.

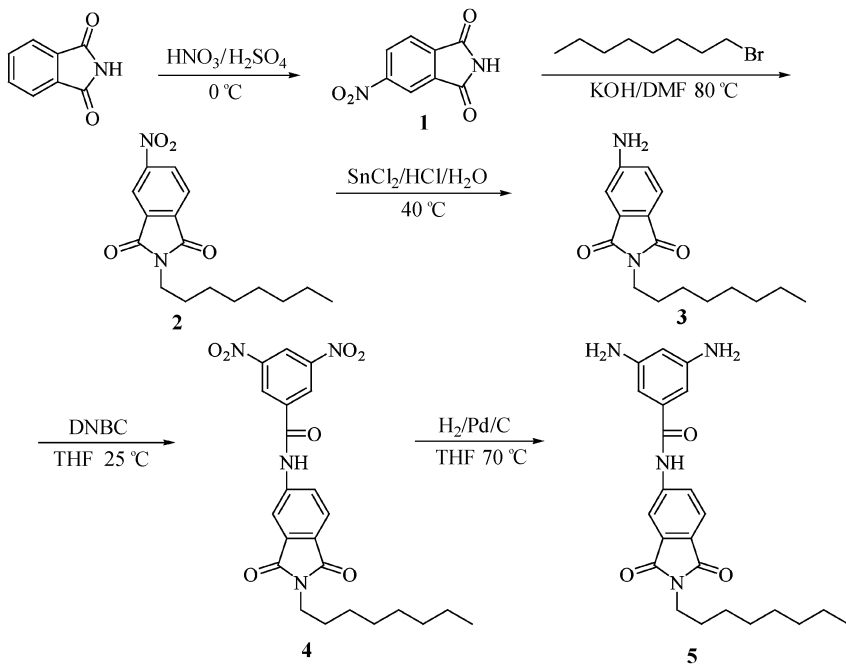
酰亚胺化反应前, 先将 4-硝基邻苯二甲酰亚胺制成 4-硝基邻苯二甲酰亚胺钾盐, 继而在 DMF 溶剂中电离出酰胺负离子, 酰胺负离子从背后仅供溴代烷烃, 溴代烷烃的 C—Br 键断裂, Br⁻ 离去, 从而得到酰亚胺.

在酰胺化反应中, 采用 THF 做溶剂, TEA 作催化剂和吸酸剂, 将酰氯的 THF 溶液在冰浴的条件下缓慢滴加到反应液中. 这是由于该反应是放热反应, 若不冰浴下缓慢滴加会有副产物生成.

还原反应中, 以产率高和操作方便为原则, 分别采用 SnCl₂/HCl 法和 Pd/C 催化加氢法. 两步产率都高达 90% 及以上. 我们也尝试用热门的水



Scheme 1 Synthesis of PIs



Scheme 2 Synthesis of functional diamine

合肼还原,但是水合肼会导致肼解,破坏酰亚胺结构。所得功能性二胺核磁图见图 1。

2.2 PI 的合成与分析

聚酰亚胺的合成有热酰亚胺化和化学酰亚胺

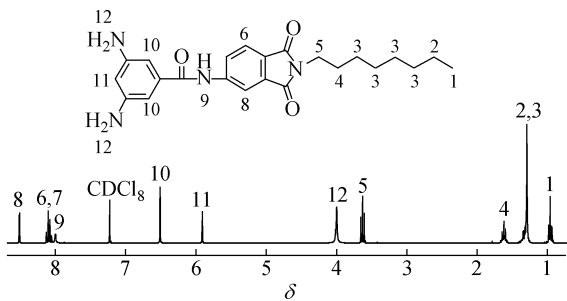


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of functional diamine D8

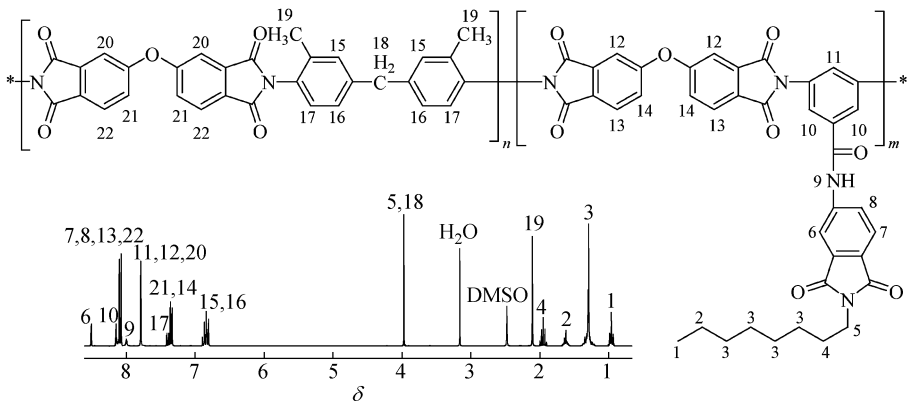


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of polyimide

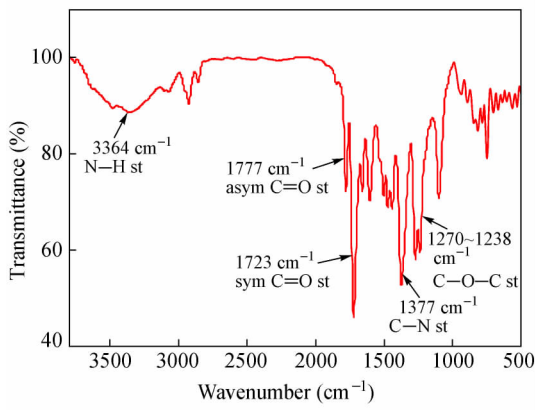


Fig. 3 IR spectrum of polyimide

表 2. 从表中数据可以看出,当直接采用 ODPA 与 DMMDA 进行均缩聚时,所得的分子量最高. 当加入功能性二胺 D8 共缩聚时,分子量呈现下降的趋势. 这是因为功能性二胺 D8 中两氨基位于苯环间位,同时 D8 为大侧基二胺,两原因使位阻效应增加,降低了分子的反应活性. 所以加入 D8, PI 分子量降低.

2.3 PI 的溶解性能

将聚酰亚胺在不同溶剂中配置成 5% 的溶液,30 min 后观察其溶解情况,实验所得 PIs 溶解

化两种方法,为了制备可溶性的 PI,本次试验采用化学酰亚胺化法. 图 2 为 PI 核磁氢谱, $\delta = 7.9$ 处为侧链酰胺基团上活泼氢,其它氢位移详见图 2. PI 红外谱图见图 3,3369 cm^{-1} 处为侧链酰胺基团 N—H 振动峰,1778, 1722 cm^{-1} 处为 C=O 振动峰,1375 cm^{-1} 为酰亚胺基团 C—N 伸缩振动峰,1271 ~ 1237 cm^{-1} 为主链中醚键 C—O—C 振动峰.

对实验所得 PI 进行 GPC 分析,其分子量见

性见表 3. 从表中可以看出,含有大侧基二胺的 PI 不仅溶于极性非质子溶剂(如 NMP、DMSO 等),也易溶于常见的低沸点溶剂 TCM 和 THF. 这是因为,含长烷基链大侧基的引入,增加了分子链间距,减弱了分子链的堆砌紧密程度;聚合时采用共聚的方法,在主链中引入亚甲基、醚键等柔性单元,打破链的规整性;同时侧链中含极性酰胺基团,从而得到高溶解性的聚酰亚胺.

Table 2 The molecular weights of polyimides

Samples	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^4$	M_w/M_n
PI ₁	1.81	3.46	1.91
PI ₂	1.60	2.90	1.81
PI ₃	1.37	2.27	1.66
PI ₄	1.15	2.06	1.79
PI ₅	1.01	1.92	1.90

Table 3 Solubility of polyimides in different solvents

PIs	NMP	DMSO	DMF	DMAc	m-cresol	TCM	THF
PI1	+ -	+ -	+ -	+ -	+ - ^a	++ ^b	+ ^c
PI2	++	++	++	++	++	++	++
PI3	++	++	++	++	++	++	++
PI4	++	++	++	++	++	++	++
PI5	+ -	+ -	+ -	+ -	++	++	++

^a(+ -) Partial soluble upon heating;^b(++) Soluble at room temperature;^c(+) Soluble upon heating

2.4 PI 膜的透光性能

由样品 PI₁、PI₂、PI₅ 所成的薄膜(膜厚控制在 50 ~ 60 μm)在紫外分光光度计上测试,其紫外可见光谱图见图 4。在 400 ~ 700 nm 范围内样品表现较好的透光性能,透过率在 80% ~ 90%。这是因为 PI 主链中引入柔性醚键和亚甲基,阻碍了分子间和分子内的电荷转移络合物(CTC)的形成,减弱了电子共轭作用,从而得到较高的透光率^[19]。当加入功能性二胺 D8 后,透光率有所提高。这是因为大侧基增加了空间位阻,降低了分子间的作用力,减弱了分子链的堆砌紧密程度和结晶倾向,进一步降低了 CTC 作用,从而得到高透光率的 PI 膜,满足聚酰亚胺在微电子行业中对

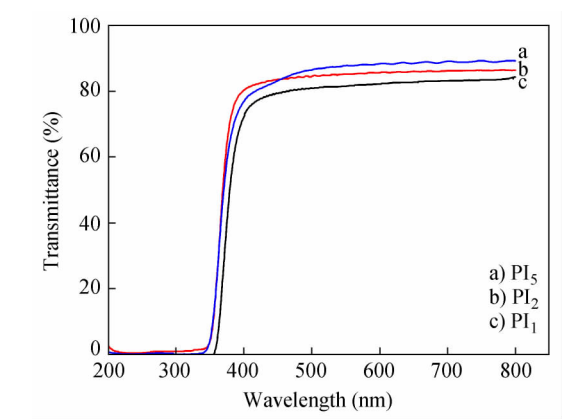


Fig. 4 UV-Vis spectra of PI₁, PI₂ and PI₅ films

2.5 PI 的取向性能

为研究单体浓度和摩擦强度对液晶取向的影响,我们用 5 种 PI 制作了液晶盒子,并考察了不同摩擦强度下的预倾角。摩擦强度计算参考以下公式:

$$RS = NM(2\pi rn/60v - 1)$$

式中 RS 表示摩擦强度;N 表示摩擦次数;M 表示滚子与聚合物表面间接触深度,被固定为 0.3 mm;r 表示滚子的半径,为 22.5 mm;n 表示滚子的转速,为 700 r/min;v 表示聚合物膜被固定表面的运动速度,为 17.2 mm/s^[20]。

如图 5 所示,当功能二胺 D8 含量达 11.1% 时,能够实现垂直取向,但经过 1 次摩擦后,预倾角急剧降低;当 D8 含量达 20% 及以上,PI 膜在 5 次摩擦内仍能够保持预倾角在 89°以上。

当功能二胺含量较低时,侧链密度小,伸出聚合物基体的长烷基链少,不能很好地诱导液晶分子取向,因此获得的预倾角较小;摩擦后,侧链倒

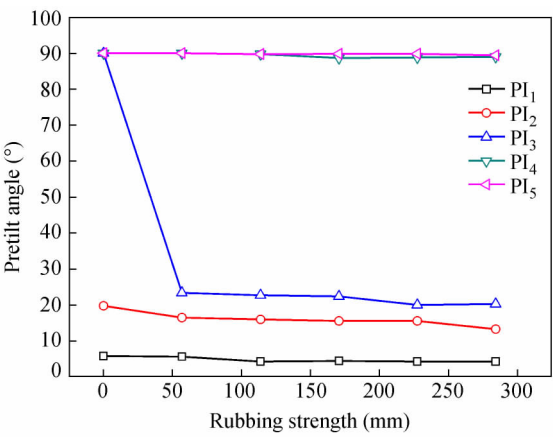


Fig. 5 The relationship between RS and pretilt angle of different PIs

伏,预倾角随之降低。当功能二胺含量较高时,侧链密度增大,侧链中含苯环和刚性酰亚胺结构,能够有效地支撑尾端长烷基链垂直于主链排列,长烷基链与液晶小分子相互作用,诱导液晶分子垂直取向;同时,侧链中连接柔性烷基链部分和刚性苯环部分的为酰亚胺结构,由 N 原子产生的扭转角(A1, A2, A3, A4)达 90°以上,在一定程度上能够阻止烷基链的扭转,见图 6,因此,当 PI 膜」定强度摩擦处理后,仍能保持高于 89°的预倾角,实现垂直取向。

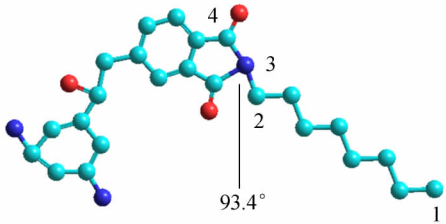


Fig. 6 The energy minimized structure of the functional diamine D8 (calculated by using Hyperchem 7.5)

2.6 PI 的 T_g 测试

将聚酰亚胺固体在 200 °C 热处理后,切成小片状与坩埚中,在氮气保护下,从 100 °C 升温至 350 °C,升温速率 10 K/min. DSC 曲线见图 7,实验中测试了样品 PI₁、PI₂ 和 PI₅ 的玻璃化转变温度。样品 PI₅ 的玻璃化转变温度明显低于 PI₁ 和 PI₂,这是因为邻苯二甲酰亚胺侧链的引入增加了分子链间距,减弱了分子链的堆砌紧密程度,有利于分子链的运动,使得 T_g 减小。侧链含量最高的 PI₅ 在下能够保持稳定,说明本实验所得的共聚型 PI 在具有耐摩擦取向性能的同时,还保持良好的热稳定性,这为此类取向膜在液晶显示器上的应

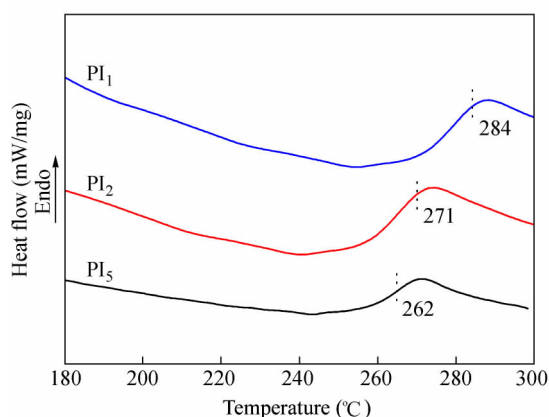


Fig. 7 The T_g values obtained from DSC experiments

用提供了必要的性能保证.

3 结论

合成了一种含邻苯二甲酰亚胺的二胺单体 D8, 并与 ODPA 和 DMMDA 共缩聚制备了聚酰亚胺. 由于在 PI 主链中引入不对称的侧甲基、柔性醚键以及酰亚胺大侧基, 所得的 PI 具有良好的溶解性能, 能溶于大多数极性溶剂; 柔性链段和大侧基的引入提高了 PI 的透过率; 同时具有优异的耐热性能, 玻璃化转变温度达到 260 °C 以上; 当侧链含量大于 20% 时, 所制的 PI 膜经五次摩擦后, 预倾角仍保持在 89° 及以上, 具有优异的耐摩擦性能. 此种聚酰亚胺液晶取向膜在未来的 LCD 领域将具有广阔的应用前景.

REFERENCES

- Chern Y T, Ju M H. *Macromolecules*, 2009, 42(1): 169 ~ 179
- Fang Y Q, Wang J, Zhang Q, Zeng Y, Wang Y H. *Eur Polym J*, 2010, 46(5): 1163 ~ 1167
- 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
- Kim S I, Ree M, Sjin T J, Jung J C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37(15): 2909 ~ 2921
- Lee Y J, Choi J G, Song I K, Oh J M, Yi M Y. *Polymer*, 2006, 47(5): 1555 ~ 1562
- Guo C J, Sun Z, Xia S L, Wang Y H. *Liq Cryst*, 2012, 39(6): 721 ~ 728
- Wang X, Zhang P, Chen Y, Luo L B, Pang Y W, Liu X Y. *Macromolecules*, 2011, 44(24): 9731 ~ 9737
- Lee S W, Lee S J, Hahm S G, Lee T J, Lee B, Chae B, Kim S B, Jung J C, Zin W C, Sohn B H, Ree M. *Macromolecules*, 2005, 38(10): 4331 ~ 4338
- Yi L F, Xia S L, Sun Z, Liu M S, Wang Y H. *Polym Int*, 2013, 62(4): 658 ~ 664
- Wang Shoulian (王守廉), Zhang Qin (张芹), Sun Zhen (孙振), Fang Yuqing (房玉庆), Wang Yinghan (汪映寒). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, (6): 566 ~ 571
- Kim H S, Kim Y K, Ahn S K, Kwon S K. *Macromolecules*, 2003, 36(7): 2327 ~ 2332.
- Chae B, Kim S B, Lee S W, Kim S I, Choi W, Lee B, Ree M, Lee K H, Jung J C. *Macromolecules*, 2002, 35(27): 10119 ~ 10130
- Wang J, Wang Y H. *Chinese Chem Lett*, 2008, 19(3): 359 ~ 362
- Zhang Q, He J, Fang Y Q, Wang Y H. *Liq Cryst*, 2008, 35(4): 385 ~ 388
- Wang X, Chen S L, Yang Y G, Chen Y, Li M, Liu X Y. *Polym Int*, 2010, 59(12): 1622 ~ 1629
- Liu Z J, Yu F F, Zhang Q, Zeng Y, Wang Y H. *Eur Polym J*, 2008, 44(8): 2718 ~ 2727
- Lu Q F, Yin J, Xu H J, Zhang J M, Sun L M, Zhu Z K, Wang Z G. *J Appl Polym Sci*, 1999, 72(10): 1299 ~ 1304
- Shi Daxin (史大昕). Study on the synthesis of 4-AP fluorescent probes and photocatalytic synthesis of acetone from gaseous CH_4 and CO_2 (4-AP 荧光探针的合成及光催化合成 CH_4 和 CO_2 合成丙酮的研究). Doctoral Dissertation of Tianjin University (天津大学博士学位论文), 2004
- Yang C P, Chen R S, Wei C S. *Polym Int*, 2002, 51(12): 1323 ~ 1333
- Seo D S, Kobayashi S, Nishikawa M. *Appl Phys Lett*, 1992, 61(20): 2392 ~ 2394

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYIMIDES WITH IMIDE SIDE CHAINS FOR LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT LAYERS

Sen-lin Xia, Long-fei Yi, Zhen Sun, Jie-ran Xiang, Ying-han Wang

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

Abstract A functional diamine, 3, 5-diamino-*N*-(2-octyl-1, 3-dioxoisindolin-5-yl) benzamide (D8) containing imide unit and an assistant diamine monomer 4, 4'-dimethyldiphenylmethane (DMMDA) were molecularly designed and synthesized successfully. Polyimides (PIs) containing asymmetric units in the main chain and imide pendant groups were prepared with the copolymerization of DMMDA, D8 and commercial aromatic dianhydride 4, 4'-oxydiphthalic (ODPA) by chemical imidization. Five PIs were obtained by controlling the mole ratio of diamines and dianhydride. The structures and properties of the resulting co-condensation type PIs were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC) and ultraviolet analysis (UV-Vis) *etc.* The PIs obtained were favorably soluble in aprotic polar solvents, such as *N*-methylpyrrolidone (NMP) and *N,N*-dimethyl form amide (DMF), and even in common organic solvents such as tetrahydrofuran (THF) and trichloromethane (TCM). The molecular weights of the soluble copolyimides obtained were high and influenced by the mole ratio of the functional diamine monomers. The molecular weights of PIs decreased with the increment of D8. Creasable PI films could be attained by casting from PI solutions. The liquid crystals (LCs) alignment ability of PI films was investigated and the pretilt angles were measured by the crystal rotation method using a pretilt angle tester. It was observed that the pretilt angle increased with the increasing content of functional diamine D8. When the content of D8 was greater than 20%, the PIs obtained high pretilt angles above 89° even after five-times rubbing and showed outstanding rubbing-resistant ability. Moreover, the transmittances of the PIs were more than 80%, and their glass transition temperatures were above 260 °C. This kind of PIs containing imide side chains could be promising materials in vertical-alignment-mode LC displays.

Keywords Polyimides, Solubility, Rubbing resistance, Vertical alignment