

新型可溶性偶氮聚酰亚胺及其作为液晶光定向层应用的初步研究^{*}

张民锡 于海峰 和亚宁 连彦青 王晓工^{**}

(清华大学材料科学与工程研究所 化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 以4,4'-二(1,2-苯二酸酐-4-羧酸酯)偶氮苯为二酐单体,4-十六烷氧基-4',4"-二氨基三苯甲烷为二胺单体,通过缩聚反应合成了可溶性偶氮聚酰亚胺.采用红外光谱、氢核磁共振、紫外光谱和热分析等手段,对产物的结构、热性能及光学性能等进行了表征.在紫外光辐照下,上述聚合物表现出明显的光色效应.经线性偏振紫外光(LPUV)辐射后的上述偶氮聚酰亚胺定向层能诱导液晶盒中液晶分子发生定向沿面排列,且取向均匀.上述实验表明,合成的偶氮聚酰亚胺是一类潜在的液晶光定向材料.

关键词 偶氮聚酰亚胺,可溶性,光异构化,液晶显示,光定向层

液晶显示是通过液晶分子在电场作用下分子排列方向发生变化,从而改变所透过光线来实现其显示功能^[1].因此,稳定均匀的初始取向是实现液晶显示的必要条件.在众多定向技术中,生产工艺上最为成熟的是聚酰亚胺(PI)的摩擦工艺.但是摩擦法由于摩擦过程中会产生粉尘颗粒和静电荷,使器件性能下降,并且摩擦法工艺上很难满足多畴显示的要求.利用光照来制备液晶定向层的方法-光定向法,是一类非接触式表面取向技术,无污染,并可通过在取向层表面多次曝光实现多微区多向取向,有助于提高液晶显示器件的分辨率和视角^[2].用于制备液晶定向层的光敏聚合物是制作多畴液晶盒的关键^[3,4],可溶性聚酰亚胺类光敏材料是目前已报道的重要类型^[5~10].

PI由于其优异的耐热性、机械性能、电光性能、耐辐射和耐溶剂等,成为在众多液晶显示器件生产中首选的液晶定向层材料.其成膜过程先选择适当的溶剂生成聚酰胺酸(PAA),然后用PAA溶液旋转涂覆机均匀地涂覆在基板上,高温下发生脱水关环反应,得到聚酰亚胺薄膜.这种传统的“两步法”存在不能完全亚胺化、易潮解、工艺温度高、固化中仍会释放小分子等的缺点,从而影响了PI膜在高质量液晶显示器和新型液晶显示器中的应用.将烷基侧链柔性基团引入聚酰亚胺类聚合物,能改善其在极性溶剂中的溶解性能^[11],因此可以“一步”合成有机可溶性聚酰亚胺,利用旋涂法直接制备用于定向层的聚合物薄膜.由此克服了高温“两步法”工艺对于高性能液晶显示的不

利影响.

本研究合成了一类新型的可溶性聚酰亚胺,系统表征了其结构和热性能.由于聚合物结构中含光响应性的偶氮生色团,该聚合物表现出明显的光色效应.利用线性偏振紫外光(LPUV)辐射后的该聚合物膜作为液晶定向层,发现该聚合物膜具有明显的诱导液晶分子定向排列的功能,是一类潜在的定向层新材料.

1 实验部分

1.1 主要原料及测试仪器

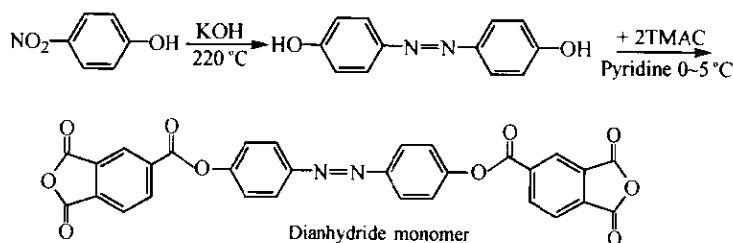
对硝基苯酚,北京北化精细化学品有限公司,分析纯;氢氧化钾,天津市化学试剂三厂,分析纯;1,2,4-苯三酸酐,ALDRICH,试剂纯;浓盐酸,36%~38%,分析纯;氢氧化钠,分析纯;4-羟基苯甲醛,分析纯;苯胺,分析纯均为北京化工厂试剂; α -溴代十六烷,ACROS,试剂纯;四氢呋喃、二甲基乙酰胺等溶剂均为分析纯;核磁用DMSO- d_6 氘代溶剂.

热分析采用TA Thermal Solutions DSC 2910型示差扫描量热仪;¹H-NMR采用Bruker公司Bruker Aspect 3000型核磁共振仪(300 M)TMS内标;紫外可见光谱分析采用Perkin Elmer Lambda Bio 40紫外可见光光谱仪;光致顺反异构法采用Cole-Parmer L-97600-05型(20 mW/cm²,波长为365 nm);液晶定向效果采用Olympus公司生产的BH2型偏光显微镜表征;红外光谱分析采用Nicolet 560-IR型傅立叶变换红外光谱仪.分子量及分子量分布

^{*} 2003-03-19 收稿,2003-04-23 修稿;国家自然科学基金(基金号 50103005)资助项目; ^{**} 通讯联系人

分析采用 Waters 515 型仪器, 色谱柱为 Styragel HT2 + HT3 + HT4; 在 35℃, 以 THF 为溶剂, 流速 1 mL/min 条件测量, 结果用聚苯乙烯标准曲线校正。

正. 旋镀法制备聚合物薄膜, 用中国科学院微电子中心研究部生产的 KW-4A 型台式匀胶器制备。



Scheme 1 Synthetic route for dianhydride monomer.

1.2 聚合物的合成

1.2.1 二酐单体的合成 1,2-苯二酸酐-4-酰氯(TMAC)的合成是在一装有回流冷凝管和气体吸收器的烧瓶中加入 1,2,4-苯三酸酐(19.2 g, 0.1 mol), 搅拌下逐渐滴入二氯亚砷(25 mL), 回流反应 12 h, 残余的二氯亚砷通过减压蒸馏除去, 得到白色固体(16.84 g, 80%). mp = 68 ~ 70℃ (Lit. mp 66 ~ 68℃)^[12]; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ,): 8.75 (1H, s, Ar—H), 8.65 (1H, d, Ar—H), 8.25 (1H, d, Ar—H).

4,4'-二羟基偶氮苯的合成参考贝尔斯坦化学手册中的方法^[13]. 对硝基苯酚(10 g, 0.072 mol)和氢氧化钾(50 g, 0.891 mol)在 150 mL 瓷坩埚中反应, 加入 10 mL 水, 升温到 150℃, 除掉多余水分. 继续升温到 220℃, 反应约 2.5 h 后得到酱色熔体. 将此熔体倒入 250 mL 烧杯中, 用盐酸(5 mol/L)中和至 pH 值为 6, 静置冷却后过滤. 粗产品用 50% 乙醇/水重结晶两次, 80℃ 真空干燥 24 h, 得产品 4.38 g, 产率为 52%. mp = 216℃¹. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ,): 10.14 (2H, s, —OH), 7.74 (4H, d, Ar—H), 6.94 (4H, d, Ar—H).

4,4'-二(1,2-苯二酸酐-4-羧酸酯)偶氮苯(二酐单体)的合成是在 4,4'-二羟基偶氮苯(4.28 g, 20 mmol)和吡啶(3.16 g, 40 mmol)的 16 mL 四氢呋喃(THF)溶液中滴加入 TMAC(8.42 g, 40 mmol)的 60 mL THF 溶液, 溶液用冰块冷却到 0 ~ 5℃ 搅拌 5 h, 反应持续常温下 24 h, 经过滤、干燥, 粗产品用乙酸酐重结晶两次, 得到白色固体(7.3 g, 65%). mp = 292℃; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ,): 8.43 (2H, d, Ar—H), 8.37 (2H, d, Ar—H), 8.05 (4H, d, Ar—H), 7.89 (2H, d, Ar—H), 7.62 (4H, d, Ar—H), EA (Anal. Calcd., %): C₃₀H₁₄N₂O₁₀: C

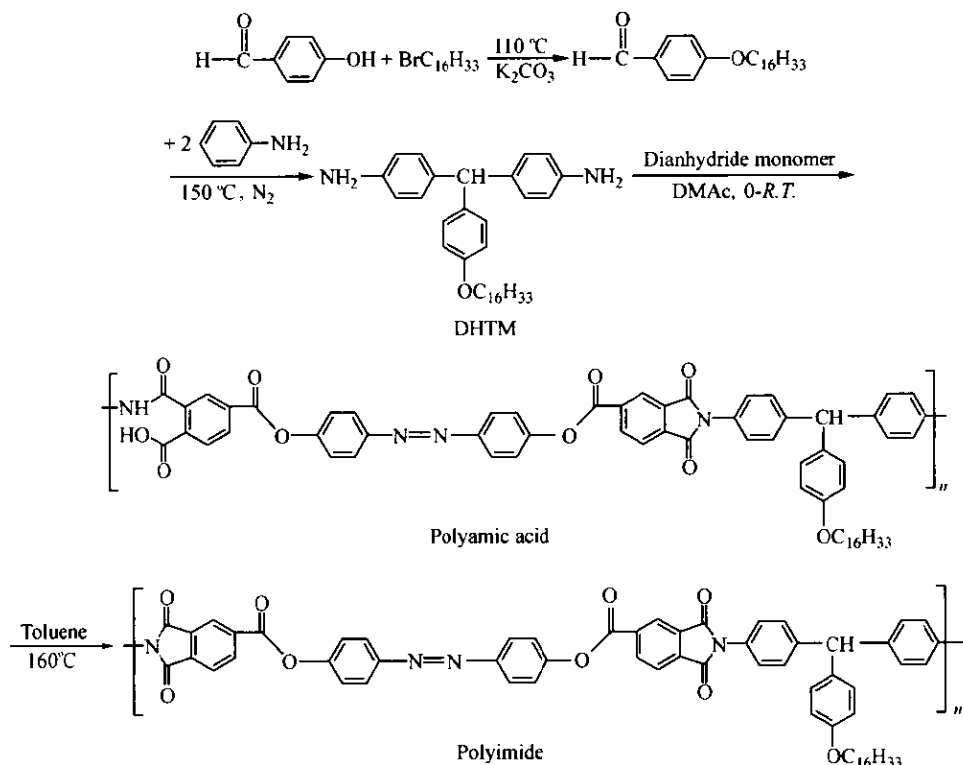
64.07, H 2.49, N 4.98; Found: C 63.98, H 2.45, N 4.88

1.2.2 含有长链烷基基团的二胺单体(DHTM)的合成 十六烷氧基苯甲醛通过 4-羟基苯甲醛和 α-溴代十六烷的 Williamson 反应制备. 将 2.44 g (0.02 mol) 4-羟基苯甲醛溶解于 15 mL 二甲基亚砷(DMSO)中, 然后加入碳酸钾 2.76 g (0.02 mol) 和催化剂碘化钾 0.1 g, 升温至 110℃, 开始滴加 α-溴代十六烷 6.11 g (0.02 mol), 30 min 内滴完. 110℃ 恒温反应 8 h, 结束反应. 将反应混合物倒入大量的去离子水中, 5℃ 放置 30 min, 出现大量凝脂状白色沉淀. 将沉淀过滤, 滤饼反复用去离子水洗涤, 干燥得产品 6.5 g, 产率为 93.9%. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ,): 9.79 (1H, s, —CHO), 7.76 (2H, d, Ar—H), 6.92 (2H, d, Ar—H), 3.97 (2H, t, —OCH₂), 1.64 ~ 1.75 (2H, m, —CH₂), 1.17 ~ 1.40 (26H, m, —CH₂), 0.81 (3H, t, —CH₃).

4-十六烷氧基-4',4''-二氨基三苯甲烷(DHTM)的合成是将上述制备的 4-十六烷氧基苯甲醛 2.0 g (5.78 mmol) 和 5.4 g (57.98 mmol) 苯胺以及 0.037 g (0.29 mmol) 的苯胺盐酸盐, 充分混合, 在氮气保护下, 逐步升温至 110℃, 恒温反应 2 h. 然后, 继续升温至 150℃, 恒温反应 1.5 h. 反应完毕, 体系降至 50 ~ 60℃, 减压蒸馏出去过量的苯胺. 加入 2 mol/L 的稀盐酸, 将剩余物质溶解, 过滤以除去不溶物. 滤液先用 2 mol/L 的稀 NaOH 中和至 pH 为 7 ~ 8, 这时会产生灰白色沉淀, 将沉淀过滤, 反复洗涤. 粗产品用乙醇/水重结晶两次, 60℃ 真空干燥 24 h, 得产品 1.27 g, 产率为 42.74%. mp = 90℃ (DSC 峰尖温度), ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ,): 6.62 ~ 7.04 (12 H, m, Ar—H), 5.32 (1H, s, —CH—), 3.95 (2H, t, —OCH₂), 1.73 ~ 1.79

(2H, m, $-\text{CH}_2$), 1.27 ~ 1.45 (26H, m, $-\text{CH}_2$), 0.92(3H, t, $-\text{CH}_3$), IR (KBr, cm^{-1}): 3417(N—H, str.), 3031 (Benz. C—H, str.), 2848 (C—H, str.),

1623(N—H, str.), 1581 (Benz. C=C), 1282 (C—N, str.), EA (Anal. Calcd, %): $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}$: C 81.71, H 9.72, N 5.44; Found: C 80.91, H 9.66, N 5.36.



Scheme 2 Synthetic route for PI polymer

1.2.3 聚酰亚胺的合成(PI) 在配有搅拌器、温度计、通氮气口的四口瓶中加入二胺单体 DHTM (0.514 g, 1.0 mmol) 和 5.4 mL 二甲基乙酰胺 DMAc. 在二胺单体全部溶解后, 通入氮气, 加入二酐单体 (0.56 g, 1.0 mmol), 并再加 5.4 mL DMAc. 在氮气保护下, 水浴冷却并搅拌反应 5 h. 逐渐升温至室温, 继续反应 12 h, 得到浅黄色透明溶液. 加入 3.2 mL 甲苯、少量的异喹啉, 升温至 120 °C 时, 脱水 0.5 h 后, 继续升高体系温度, 当体系温度升至 160 °C 时, 维持恒温反应 3 h, 降至室温得到浅黄色粘稠液体. 将此液体在快速搅动的甲醇中沉淀, 过滤, 干燥, 用甲醇充分萃取出残余 DMAc 后真空干燥, 得到 PI 产品 0.93 g. 产率 90%. $T_g = 124^\circ\text{C}$, GPC: $M_n = 9360$, $M_w = 10764$, Polydispersity = 1.15, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 8.8 (2H, d, Ar—H), 8.08 ~ 7.87 (8H, m, Ar—H), 7.48 ~ 6.85 (16H, m, Ar—H), 5.62 (1H, s, $-\text{CH}$), 3.95 (2H, m, $-\text{OCH}_2$), 1.81 (2H, m, $-\text{CH}_2$), 1.46 ~ 1.26 (26H, m, $-\text{CH}_2$), 0.9 (3H, t, $-\text{CH}_3$), IR (KBr,

cm^{-1}): 1780, 1724 (C=O, str.), 1375 (C—N, str.).

1.3 液晶定向层的制备与液晶盒的装配

ITO 玻璃先用丙酮超声波清洗, 再用 20% 氢氧化钠浸泡, 然后用去离子水冲洗干净, 最后用分析纯的丙酮抽提, 干燥备用. 配制浓度为 0.5% ~ 5% (W/W) 的光定向层材料的均匀溶液, 静置 12 h 后, 经过滤后得到纯净透明的滤液. 由于溶液的粘度很高, 滤液往往会携带有少量的气泡, 因此滤液必须放置足够长的时间 (几个小时) 直至无气泡为止. 将上述的感光聚合物溶液, 以 800 r/min/20 s + 2000 r/min/40 s 的转速通过旋转匀胶机涂到洁净的 ITO 玻璃片上, 旋转镀膜后再真空干燥以除去溶剂. 将干燥后的 ITO 玻璃放置在偏振紫外光下, 照射时间为 10 min. 按照照射反方向组成液晶盒, 利用毛细管作用下灌注液晶 5 CB (对-戊基-对'-氰基联苯, $T_{N-1} 35.3^\circ\text{C}$, 光学各向异性折射率为 $\Delta n = 0.184$), 环氧胶封装. 将液晶盒在高于清亮点下烘烤 0.5 h.

2 结果与讨论

2.1 二酐单体的合成与表征

4,4'-二羟基偶氮苯的合成采用贝尔斯坦化学手册上的办法^[12],利用强碱与对硝基酚在高温下反应进行合成,见反应式(1).为了提高产率得到高纯度的反应产物,我们在反应时使氢氧化钾大大过量.反应结束后,用浓盐酸中和将 PH 值调至微酸性,将溶液静置,待完全冷却后过滤的得到产物.4,4'-二羟基偶氮苯的红外谱图中,在 3300 cm^{-1} 处有一个明显的羟基吸收峰.4,4'-二(1,2-苯二酸酐-4-羧酸酯)偶氮苯(二酐单体)由 4,4'-二羟基偶氮苯和 TMAC 的 Schotten-Baumann 反应得到.由 4,4'-二(1,2-苯二酸酐-4-羧酸酯)偶氮苯的红外谱图可以看到 3300 cm^{-1} 附近的羟基伸缩振动

峰已经消失,说明产物结构中没有羟基. 1760 cm^{-1} 附近出现的强吸收峰为羰基的特征吸收峰,以及 1200 cm^{-1} 附近出现了强的酸酐基团 C—O—C 的伸缩振动峰,证明了其中酸酐基团的存在. $^1\text{H-NMR}$ 和元素分析的结果也证实了合成结构的正确性.

2.2 偶氮聚合物的合成与表征

可溶性聚酰亚胺类偶氮聚合物的合成路线如反应式(2)所示.通过热亚胺化反应,以二胺(4-十六烷氧基-4',4''-二氨基三苯甲烷)与二酐(4,4'-二(1,2-苯二酸酐-4-羧酸酯)偶氮苯)为单体合成了聚酰亚胺.由于分子中存在较长的烷基侧链,大大降低了聚合物链间作用力,增加了聚合物的溶解性,使亚胺化后的产物仍可溶于有机溶剂.

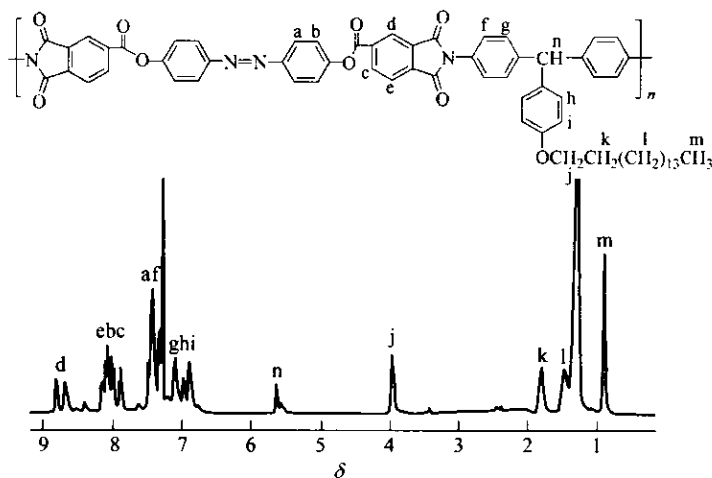


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PI

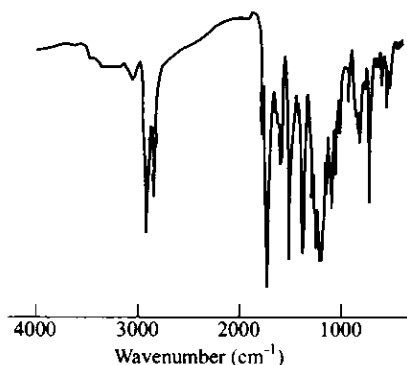


Fig. 2 FTIR spectrum of PI

由上述偶氮聚合物的氢核磁谱可以看到两个单体残基的氢核磁谱的结构特征.其中主要的变化如下,在化学位移 8.08、6.85 附近的峰为偶氮苯上与 $-\text{N}=\text{N}-$ 相邻的八个氢与二胺单体的十

二个峰重叠(见图 1).偶氮聚合物的红外谱图中, 1780 、 1724 cm^{-1} 附近的吸收峰为聚酰亚胺基团上羰基 C=O 的面内及面外伸缩振动峰,而 1375 cm^{-1} 附近吸收峰为聚酰亚胺基团上 CPh—N 键的伸缩振动峰,可以明显观察到聚酰亚胺的特征吸收峰(见图 2).

聚合物在 THF 中的紫外可见吸收光谱见图 3.342 nm 附近的强吸收峰为反式构型偶氮苯基团的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁^[14].在 365 nm 的紫外光照射下,反式构型转变成顺式构型,偶氮苯的平面共轭结构被破坏,对应反式 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁的最大吸收峰位(342 nm)的强度逐渐减少,对应顺式 $n-\pi^*$ 电子跃迁的 436 nm 最大吸收峰逐渐增强(见图 3a).经过 1.5 min 后,大部分偶氮生色团由反式构型变为顺式构型而达到光致顺反异构平衡.PI 聚合物由

顺式构型回复为反式构型时,紫外可见吸收光谱随时间的变化关系见图 3(b).上述光谱特征变化反映出偶氮生色团发生光致反-顺异构和热回复.

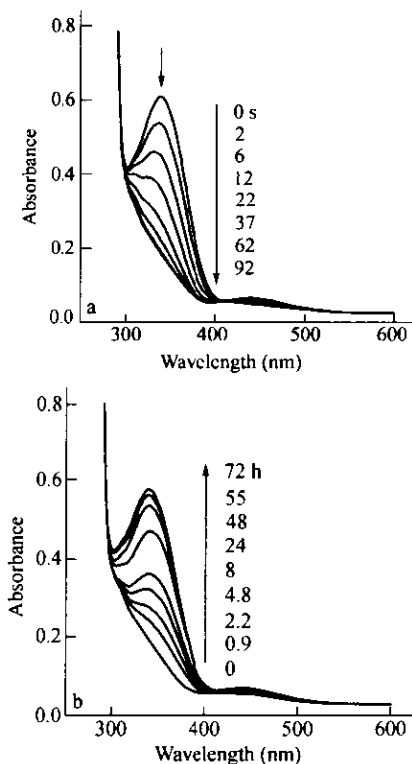


Fig. 3 Variation of the UV-vis spectra of PI in THF solution (0.542 mmol/L)

a) Induced by UV light irradiation; b) Relaxed in the dark

2.3 光定向能力的表征

将上述偶氮聚合物溶液用旋涂法涂覆在 ITO 玻璃板上,干燥后形成均匀的聚合物薄膜.在线性偏振紫外光(LPUV)垂直光照 10 min 后,将两片基片按照光照方向反平行组装成液晶盒.此液晶盒放置在两片正交偏振片之间,在显微镜下观察到透光度随旋转角度的变化呈现出明显的周期性变

化.上述实验表明,液晶分子发生了均匀的定向沿面排列.当液晶的指向矢与起偏器的取向平行时,光的偏振方向不变,观察到的是暗场.当液晶指向矢与起偏器的取向成 45°角时,二向色性的效应最强,观察到的视场很明亮.上述观察说明,合成的光定向层材料能够使液晶盒内的液晶比较均一的取向.为了定量表征上述液晶盒中液晶分子的取向情况,还测定了在上述实验条件下液晶盒的透光度随其旋转角度的变化曲线,如图 4 所示.液晶盒的透过光强随其旋转角度的呈现 90°角的周期性变化,透光度强弱对比很明显.上述实验进一步表明,经线性偏振紫外光(LPUV)辐照处理后的上述聚合物薄膜具有诱导液晶分子发生了均匀的定向沿面排列的能力.

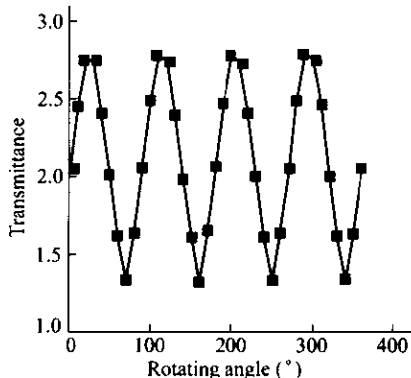


Fig. 4 Rotating angle dependence of the transmittance for the nematic LC cell of the PI polymer

综上所述,本文合成了一种主链含偶氮苯基团的可溶性聚酰亚胺.该聚合物具有明显的光响应性.经线性偏振紫外光(LPUV)辐射处理后,PI 聚合物膜具有诱导液晶分子发生定向沿面排列的能力.

REFERENCES

- Schadt M, Schmitt K, Kozinkov V, Chigrinov V. Jpn J Appl Phys, 1992, 31: 2155 ~ 2164
- Mihara T, Tsutsumi M, Koide N. Polym J, 2002, 34: 347 ~ 355
- Park B C, Jung Y Y, Choi H H, Takezoe H. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: 5663 ~ 5668
- Chung D H, Takamishi Y, Ishikawa K, Takezoe H. Jpn J Appl Phys, 2000, 39: L185 ~ L187
- Park J W, Lee M, Lee M H, Liu J W, Kim S D, Chang J Y, Rhee S B. Macromolecules, 1994, 27: 3459 ~ 3463
- Falcigno P A, Jasne S, King M. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1992, 30: 1433 ~ 1441
- Sek D, Wanic A, Schab-Balcerzak E. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1997, 35: 539 ~ 545
- Yang C P, Lin J H. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1994, 32: 423 ~ 433
- Mikroyannidis J A. Macromolecules, 1995, 28: 5177 ~ 5183
- Itamura S, Yamada M, Tamura S, Matsumoto T, Tkurosaki T. Macromolecules, 1993, 26: 3490 ~ 3493

- 11 Tsuda Y, Kanegae K, Yasukouchi S. *Polym J*, 2000, 32(11): 941 ~ 947
- 12 Spiliopoulos I K, Mikroyannidis J A. *Macromolecules*, 1998, 31: 1236 ~ 1245
- 13 Friedrich R. *Beilsteins Handbuch Der Organischen Chemie*. Berlin: Verlag Von Julius Springer, 1993. 16(3), 92
- 14 Xie S, Natansohn A, Rochon, P. *Chem Mater*, 1993, 5: 403 ~ 411

A NOVEL SOLUBLE AZO POLYIMIDE AND ITS APPLICATION AS LIQUID CRYSTAL PHOTO-ALIGNMENT LAYER

JANG Minsok, YU Haifeng, HE Yanning, LIAN Yanqing, WANG Xiaogong

(*Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract A novel soluble photosensitive azo polyimide was synthesized from 4,4'-di(1,2-anhydride-4-carboxylate) azobenzene and 4,4'-diamino-4"-hexadecyloxy triphenylmethane through a polyimidization reaction. The structure and properties of the obtained polyimide were characterized by using ¹H-NMR, DSC, FTIR and UV-Vis spectroscopy. The polymer showed significant photochromic effect upon UV irradiation due to the cis-trans photoisomerization. It was observed that the thin films of the polymer, after being irradiated with linearly polarized UV light and assembled in LC cells as alignment layers, could induce uniaxial homogenous orientation of nematic LC molecules.

Key words Azo polyimide, Soluble, Liquid crystal display, Alignment layer, Photo-induced