

文章编号:1007-2780(2017)09-0677-08

一类高双折射率高可靠性液晶的合成 和性能应用研究

王 奎,¹张 兴,^{1,2*}徐 凯,^{1,2}员国良,^{1,2}华瑞茂^{1,2,3}

(1.石家庄诚志永华显示材料有限公司,河北 石家庄 050091;

2.河北省平板显示材料工程技术研究中心,河北 石家庄 050091;

3.清华大学 化学系,北京 10084)

摘要:随着液晶显示器件向低盒厚,轻薄化,高可靠性方向发展的需求,设计开发具有高双折射率、高介电各项异性、高清亮点、高可靠性的单体液晶顺应了发展的趋势。四联苯类液晶可以用于提升液晶的使用温度范围、提高液晶的折射率,并显著提高液晶的可靠性,是近年来混合液晶设计常用的一类单体材料。本文设计、合成、评测了一类末端四氟的四联苯液晶单体,并且考察了在液晶组合物中的应用,相对于常见单体,该系列单体的折射率大于 0.3,介电大于 20,清亮点高于 200 °C,同时使紫外后电阻率提升 68%~107%,并改善 VHR 的表现,通过气质联用、核磁氢谱、差热分析等分析方法对结构进行了表征,并对性能参数与液晶分子结构之间的关系进行了初步分析探讨。

关 键 词:双折射率;可靠性;液晶;四联苯

中图分类号:TN104.3 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20173209.0677

Synthesis and properties of high birefringence and high reliability liquid crystal molecules

WANG Kui¹, ZHANG Xing^{1,2*}, XU Kai^{1,2}, YUN Guo-liang^{1,2}, HUA Rui-mao^{1,2,3}

(1. Shijiazhuang Chengzhi Yonghua Display Material Co. Ltd, Shijiazhuang 050091, China;

2. Hebei Engineering & Technology Center for FPD Material, Shijiazhuang 050091, China;

3. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Next main development trend about LCD panels with light weight and high reliability performance at lower cell gap is strongly requested from market. Therefore the development trend of liquid crystal single material does have the physical property of higher clearing point(CP), birefringence (Δn) and dielectric anisotropy ($\Delta\epsilon$). Recent years, quaterphenyl single material could be improved about the LC mixture performance at high operation temperature and high birefringence and higher reliability. A series of tetrafluoride substituted quaterphenyl singles were synthesized and evaluated for

收稿日期:2017-03-21;修订日期:2017-04-11.

基金项目:河北省科技支撑计划项目(No.13211202D)

Science and Technology Support Program of Hebei Province(No.13211202D)

* 通信联系人, E-mail:zx@slchem.com

LCD application in this paper. The single structure was confirmed by GC-MS, $^1\text{H-NMR}$, DSC and other analytical methods. To compare with the general liquid crystal single material, quaterphenyl has higher birefringence above 0.3, higher $\Delta\epsilon$ above 20 and clearing point(CP) $>200\text{ }^\circ\text{C}$ at least. The relationship between structure and the physical property is discussed in this paper.

Key words: birefringence; reliability; liquid crystal; quaterphenyl

1 引言

随着液晶显示器件取代传统 CRT 显示^[1], 液晶显示器的厚度变化随着技术的进步不断的缩减, 轻薄的显示效果越来越受到大家的欢迎。同时, 随着车载, 户外等应用环境的不断扩展, 对于液晶显示器件的可靠性要求也越来越高^[2]。

由于液晶材料本身不发光^[3], 透射显示时需要依靠面板背侧的白光 LED 等提供光源, 而基于液晶显示电控双折射的原理, 液晶材料的相位延迟值(Δnd)与液晶盒的透光强度 T 呈现震荡变化的特点, 并在相位延迟值为某定值时呈现透光强度的极大值(常白模式)或极小值(常黑模式), 所以在提高背光利用效率, 保证显示器件透光率最大的前提下, 出于快速响应及节省材料的目的, 缩减液晶盒厚 d , 就必须增大液晶材料的双折射率 Δn ^[4]。

增大 Δn 最有效的方式就是增大分子的共轭长度^[5], 通常在分子中引入不饱和键串联不饱和环(如二苯乙炔)或者增加不饱和和特性末端基团(如氰基, 异硫氰基)等实现^[6]。由于户外使用的液晶显示器件长时间暴露在阳光、水汽等环境中, 上述有机材料在长时间照射太阳光紫外波段后, 容易使材料结构改变, 致使液晶分子内部电子云分布异常, 相关的电学特性变异, 带来黏度上升, 清亮点下降等一系列不良的影响等, 因此改善材料的紫外稳定性尤为重要^[7-8]。

所以, 液晶材料的 Δn 是影响液晶显示器件的关键参数, 有效增大液晶材料的 Δn 并提高其紫外稳定性, 将为液晶显示器件的应用提供更广阔的空间。

基于此, 本研究透过合成一系列四联苯类材料 A、B, 在设计上引入末端四个氟原子(含一个侧氟)以增加溶解性^[9], 分析讨论了其 Δn 、 $\Delta\epsilon$ 、CP

等参数性能, 尤其是紫外稳定性与单体结构之间的关系。

2. 实验

2.1 实验原料以及测试仪器

2.1.1 实验原料

实验中所用原料主要有以下几种:

硅胶、乙醇、乙酸乙酯、正己烷、甲苯、无水碳酸钠、四三苯基磷合钨、丁基锂、碘、3-氟苯硼酸、3,4,5-三氟苯硼酸等为采购自上海国药集团化学试剂有限公司, 化学纯; 其他原材料为石家庄诚志永华显示材料有限公司自产; 测定单体液晶单体相关参数所用的母体液晶是 SLC0112, 其主要参数为 CP=73 $^\circ\text{C}$, $\Delta n=0.089$, $\Delta\epsilon=1.9$, 由石家庄诚志永华显示材料有限公司自产。

2.1.2 测试仪器

测试仪器主要有 DSC822e 型差热分析扫描仪(瑞士 Mettler-Toledo 公司)、HP6820 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司)、QP2010 型气相色谱质谱联用仪(GC-MS)(日本 shimadzu 公司)、2WAJ 型阿贝折射仪(上海)、INTEC: ALCT-IR1(美国 INTEC 公司)ECA600 型液体核磁共振谱仪(日本 JEOL 公司)。

2.2 合成路线

合成路线:

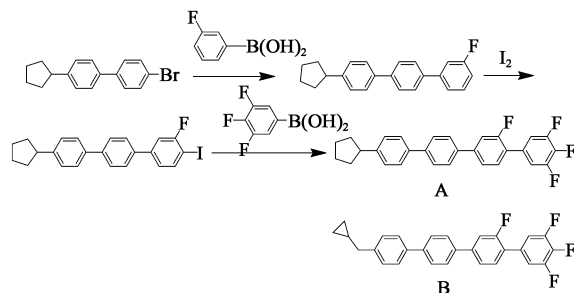


图 1 单体 A 和 B 的反应路线图

Fig.1 Reaction routes of compounds A and B

2.2.1 4''-环戊基-3-氟-1,1':4',1''-三联苯的合成

140.0 g(1 mol)3-氟苯硼酸、300.0 g(1 mol)4-环戊基基环己基溴苯、182.0 g 无水碳酸钾、700 mL 去离子水、700 mL 95%乙醇、2 000 mL 甲苯一并投入 5 000 mL 三口瓶中,搅拌、N₂ 气流下加入 5.78(0.5%mol)g 四三苯基膦合钯,加热至回流,保持 4 h,降温至 30 ℃。

分液,水相用 1 000 mL 甲苯萃取,合并有机相,水洗至中性,减压下蒸出甲苯,石油醚溶解,过硅胶柱,得到无色透明液体,减压下蒸出石油醚,用 2 倍体积的无水乙醇重结晶,得到白色晶体 4''-环戊基-3-氟-1,1':4',1''-三联苯 300 g。

GC:99.5%,收率:95%

2.2.2 4''-环戊基-3-氟-4-碘-1,1':4',1''-三联苯的合成

500 mL 三口瓶中加入 31.6g(0.1 mol)4''-环戊基-3-氟-1,1':4',1''-三联苯,300 mL THF,降温至-100℃,滴加 48 mL (2.5 mol/L,0.12 mol)的正丁基锂,加完维持低温 3 min,再滴加 30.7 g (0.12 mol)碘的 50 mL THF 的溶液,加完维持低温 30 min,逐渐升温至-20℃。

将反应液倒入 50 mL 饱和亚硫酸氢钠水中,搅拌水解,分液,水相 100 mL×2 乙酸乙酯萃取,合并水洗有机相,无水硫酸钠干燥,减压下蒸出溶剂,用体积比 0.5 倍甲苯、2 倍乙醇加热溶解重结晶,过滤固体产物,得到白色晶体 4''-环戊基-3-氟-4-碘-1,1':4',1''-三联苯 30.9.1 g。GC:99.2%,收率:70.3%。

2.2.3 4'''-环戊基-2',3,4,5-四氟-1,1':4',1''':4'',1'''-四联苯(A)的合成

500 mL 三口瓶内加入 44.2 g(0.1 mol)4''-环戊基-3-氟-4-碘-1,1':4',1''-三联苯,17.6 g (0.1 mol)3,4,5-三氟苯硼酸、18.2 g 碳酸钾,240 mL 甲苯,80 mL 水,N₂ 保护下加入四三苯基膦合钯 0.5 g,加完回流下反应 3 h,降温至 30 ℃。

分液,水相用 100 mL×2 甲苯萃取,合并有机相,水洗至中性,减压下蒸出甲苯,残液用体积比 3 倍甲苯重结晶 1 次,10 倍甲苯溶解过硅胶柱,再用体积比 3 倍甲苯重结晶 1 次,得到白色晶体 29 g,GC:99.82%,收率:65%。

MP:129.53 ℃,133.95 ℃,203.44 ℃ CP:247.22 ℃(DSC)

GC-MS:*m/z*(%),446(M⁺100),405(20),202(20)

¹H-NMR(CDCl₃,400 MHz)δ:7.64(t,4H,*J*=8.8 Hz),7.54(d,2H,*J*=8.0Hz),7.47~7.38(m,3H),7.32(d,2H,*J*=8.0Hz),7.23~7.20(m,2H),3.08~2.99(m,1H),2.14~2.07(m,2H),1.87~1.58(m,6H)

2.2.4 4'''-环戊基-2',3,4,5-四氟-1,1':4',1''':4'',1'''-四联苯(B)的合成

合成过程同 2.2.1-2.2.3。

MP:118.5 ℃,167.5 ℃ CP:230.8 ℃(DSC)

GC-MS:*m/z*(%),432(M⁺100),391(100),196(18)

¹H-NMR(CDCl₃,400 MHz)δ:7.69~7.2(m,13H),2.6(d,2H,*J*=6.8 Hz),1.07~0.99(m,1H),0.58~0.24(m,4H)

2.3 测试

2.3.1 四联苯液晶参数测量方法

清亮点 CP 是用 TA-2010 型差热分析扫描仪:初始温度 10 ℃,升温速度为 10 ℃/min,升温至 300 ℃;

光学各向异性(Δ*n*)的测定是使用 NAR-4T 型阿贝折射仪,钠光源(589 nm),25 ℃下,测定由质量比为 9:1 的 SLC0112 母体液晶与待测单体调配而成的液晶,再推算出纯的待测单体的参数;

弹性常数(*K*₁₁,*K*₃₃)、旋转黏度(γ₁)、介电各向异性(Δε)的测试条件为(25±0.5)℃,20 μm 平行盒,INSTECH:ALCT-IR1 测试;

电阻率(ρ)、电荷保持率(VHR)的测试条件为(25±0.5)℃,TOYO6517 测试;

紫外吸收波长使用 U-3010 紫外可见分光光度计测试;

2.3.2 单体 A,B 在液晶组合物中的调制

使用单体 A、B 于液晶组合物 SLC-1,SLC-2 中分别替换组分 C,D 各 5%,形成液晶组合物 SLC1-A、SLC1-B,SLC2-A、SLC2-B 见表 1、表 2。

表 1 液晶组合物 SLC1、SLC1-A 和 SLC1-B

Tab.1 Liquid crystals mixture SLC1,SLC1-A and SLC1-B

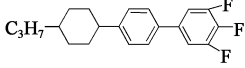
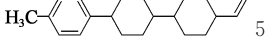
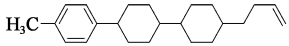
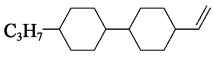
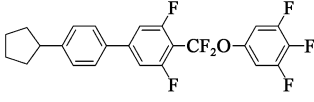
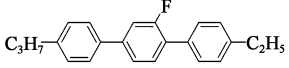
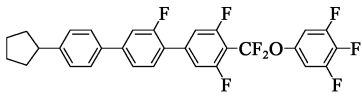
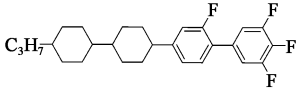
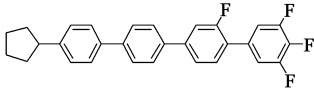
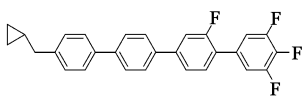
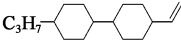
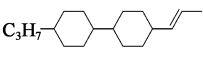
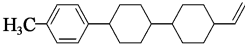
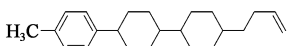
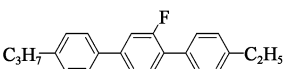
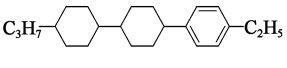
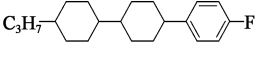
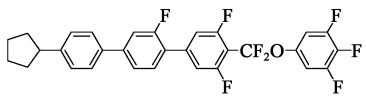
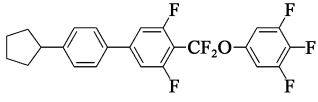
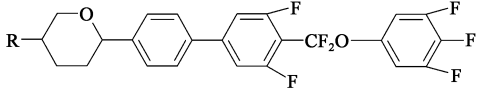
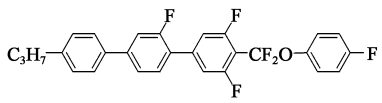
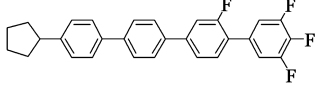
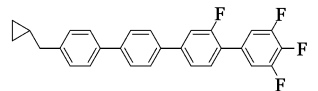
结 构	SLC1	SLC1-A	SLC1-B
	10	10	10
	5	5	
	5	5	5
	40	40	40
	20	20	20
	5	5	5
	10	10	10
单体 C			
	5		
		5	
			5

表 2 液晶组合物 SLC2、SLC2-A 和 SLC2-B

Tab.2 Liquid crystals mixture SLC2,SLC2-A and SLC2-B

结 构	SLC2	SLC2-A	SLC2-B
	35	35	35
	5	5	5
	15	15	15
	5	5	5

续 表

结 构	SLC2	SLC2-A	SLC2-B
	5	5	5
	10	10	10
	5	5	5
	5	5	5
	5	5	5
	5	5	5
单体 D			
	5		
		5	
			5

3 结果与讨论

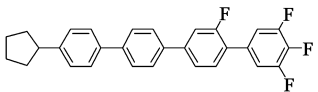
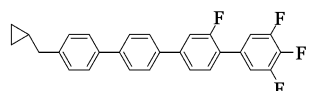
3.1 单体基本参数

通过基本测试,我们得到了单体 A、B 的基本

性能参数(见表 3),两个单体均具有超过 0.3 的折射率,超过 200 ℃ 的清亮点,大于 20 的介电常数,并且旋转黏度小于 300,是一类高折射率,高清亮点,高介电,中等黏度的单体,其中单体 A 的性能要优于单体 B,尤其在弹性常数方面。

表 3 A、B 液晶参数

Tab.3 Parameters of A and B liquid crystals

		K_{11}	K_{33}	Δn	$\Delta\epsilon$	CP	γ_1
A		42.1	22.45	0.322	22.9	247	210
B		28.9	16.3	0.302	20.9	230	284

3.2 单体 A、B 在液晶组合物中的性能参数

表 4 液晶组合物性能参数

Tab.4 Parameters of liquid crystal mixture

	SLC1	SLC1-A	SLC-B	SLC2	SLC2-A	SLC2-B
$\Delta\epsilon$	9.5	10.0	9.7	5.6	5.8	5.6
K_{11}	11.2	12.1 ↑	11.7 ↑	15.7	16.5 ↑	16.2 ↑
K_{33}	14.5	15.6	15.0	17.4	17.7	17.4
Δn	0.110	0.120 ↑	0.119 ↑	0.104	0.108 ↑	0.108 ↑
γ_1	61	57	59	75	70	72
CP	69	70	70	97	101	100
$\gamma_1 / K_{11} \times \Delta n^2$	450.11	327.1 ↓	356.1 ↓	454.8	363.7 ↓	381.0 ↓

表 4 中可以看出,通过使用两种四联苯单体 A 与 B,与现有液晶组合物 SLC-1 中单体 C 进行替换后,其对电学各向异性 $\Delta\epsilon$ 以及光学各向异性 Δn 都有了明显的改善,同时在表现响应时间的液晶参数 $\gamma_1 / K_{11} \times \Delta n^2$ 上具有了显著的提升。

使用四联苯单体 A 与 B,与现有液晶组合物 SLC-2 中单体 D 进行替换后,其性能同样出众,在光学各向异性 Δn 与电学各向异性方面 $\Delta\epsilon$ 都进行了改善,响应时间液晶参数 $\gamma_1 / K_{11} \times \Delta n^2$ 上具有大幅的提升。

通过性能分析,可以看出,四联苯结构在共轭程度方面大于一般的液晶分子,同时由于共轭程

度的提升,其侧向取代基团 F 可以表现出更高的偶极距^[10],从而使介电各向异性值达到 20 以上,而四联苯结构更高的电子云密度,使其光学各向异性表现优异。

3.3 单体 A、B 对液晶组合物的可靠性改善

基于单体 A、B 在液晶组合物中优异的物理参数的表现,本文测量了相关液晶组合物的可靠性参数(如表 5 所示),通过 TOYO 6254A(日本-TOYO)量测了初始状态的 VHR(电压保持率)以及电阻率参数,同时使用 5 000 mJ(365 nm main peak)紫外光以及高温 100 °C 24 h 来进行老化测试,考察外部环境对液晶品质的影响程度。

表 5 液晶组合物可靠性参数

Tab.5 Reliability performance of liquid crystal mixture

可靠性测试		SLC1	SLC1-A	SLC1-B	SLC2	SLC2-A	SLC2-B
电阻率	初始	11.3	11.3	12.3	21.7	25.2	19.9
$\rho \times 10^{13} /$	5000Mj	4.7	8.6	7.9	9.0	17.6	18.6
($\Omega \cdot \text{cm}$)	100°C	5.6	7.0	6.7	19.4	21.1	17.2
电荷保持率	初始	99.61	99.63	99.61	99.75	99.78	99.77
VHR/%	5000Mj	99.53	99.60	99.59	99.61	99.72	99.70
	100°C	99.59	99.60	99.60	99.71	99.76	99.75

通过可靠性参数的测试,在使用单体 A 及 B 替换单体 C 及 D 后,相较原组合物 SLC1 及 SLC2,组合物 SLC1-A,SLC1-B,SLC2-A,SLC2-B,其电荷保持率以及电阻率在初始阶段表现的

优势并不明显。但是对比 UV 后数据,使用单体 A 及 B 的组合物紫外后电阻率数据要较原组合物提升 68%~107%,VHR 数据从绝对值上看提升并不明显,对比 UV 后 VHR 降低的幅度缩

小了50%,说明这两个单体的引入对于紫外稳定性起到了效果。

3.4 单体A,B的紫外吸收波长测试

通过吸收波谱测试(图2)我们可以看出,四联苯单体其较高密度的 π 电子以及极强的共轭结构,相对于其他常规单体紫外吸收波长会发生红移^[11],从而比较接近于辐照的主波长,其对紫外的吸收,保护了液晶组合物的主体不被紫外辐照

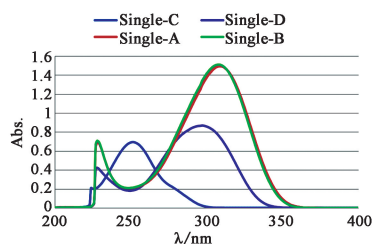


图2 不同单体紫外吸收波长的对比

Fig.2 Ultraviolet absorption of different singles

破坏,提高了液晶材料对紫外的耐受性。而四联苯单体本身具有较好的稳定性,所以在热可靠性方面也可以提供一定的帮助。

4 结 论

本文通过设计合成得到了一系列含末端四氟的四联苯单体,该系列单体的折射率大于0.3,介电大于20,清亮点高于200℃,并且旋转黏度适中,相较一般液晶单体有极高的折射率,较大的介电各向异性、较高的清亮点,将单体A,B分别添加到组合物SLC1及SLC2中测试后,可以明显的改善组合物的弹性常数,折射率及响应指标,尤其是在紫外及热可靠性测试阶段,单体A,B的存在可以有效提高液晶组合物的紫外可靠性,是一类非常有应用价值的液晶单体。

参 考 文 献:

- [1] 李维颢,郭强.液晶显示应用技术[M].北京:电子工业出版社,2000.
LI W S, GUO Q. *Liquid Crystal Display Application Technology* [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2000. (in Chinese)
- [2] 高鸿锦.液晶化学[M].北京:清华大学出版社,2011.
GAO H J. *Liquid Crystal Chemistry* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011. (in Chinese)
- [3] 陆红波,张超,吴少君,等.发光液晶材料的合成及发光特性研究[J].发光学报,2015,36(11):1227-1232.
LU H B, ZHANG C, WU S J, *et al.* Synthesis and photoluminescence property of luminescent liquid crystal material [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(11): 1227-1232. (in Chinese)
- [4] TARUMI K, FINKENZELLER U, SCHULER B. Dynamic behaviour of twisted nematic liquid crystals [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1992, 31(9R): 2829-2836.
- [5] WU S T, EFRON U, HESS L D. Infrared birefringence of liquid crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 1984, 44(11): 1033-1035.
- [6] 王永青,贵丽红,丰景义,等.添加剂对高双折射液晶紫外稳定性影响[J].液晶与显示,2015,30(3):404-409.
WANG Y Q, GUI L H, FENG J Y, *et al.* Effect of additive agents on ultraviolet stability of high birefringence liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2015, 30(3): 404-409. (in Chinese)
- [7] WEN C H, GAUZA S, WU S T. Ultraviolet stability of liquid crystals containing cyano and isothiocyanato terminal groups [J]. *Liquid Crystals*, 2004, 31(11): 1479-1485.
- [8] LIN P T, WU S T, CHANG C Y, *et al.* UV stability of high birefringence liquid crystals [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2004, 411(1): 243-253.
- [9] 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.
- [10] 李建,安忠维,杨毅.TFT LCD用液晶显示材料进展[J].液晶与显示,2002,17(2):104-113.

- LI J, AN Z W, YANG Y. Progress of liquid crystal materials for TFT LCD [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2002, 17(2): 104-113. (in Chinese)
- [11] 杨频, 高孝恢. 性能-结构-化学键 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1987: 212-226.
- YANG P, GAO X H. *Performance-Structure-Chemical Bond* [M]. Beijing: Higher Education Press, 1987: 212-226. (in Chinese)

作者简介:王奎(1972—),男,江苏扬州人,硕士,主要从事平板显示工程研究。E-mail:zx@slichem.com