

文章编号:1007-2780(2009)01-0009-06

含氟三环类液晶单体的介晶性研究

李娟利, 李 建*, 杜渭松, 邓 登, 甘 宁

(西安近代化学研究所 光电材料事业部, 陕西 西安 710065, E-mail: lijil2008@sohu.com)

摘 要: 利用差示扫描量热仪(DSC)、显微热分析仪和偏光显微镜(POM)对 CCP 和 CPP 两个系列液晶材料中含氟三环类液晶单体的介晶性进行了研究。结果表明, 除 CPP 系列中的 2CPPF₃ 和 4CPPF₃ 外, 其余所有化合物均有介晶性, 在液晶态可观察到部分单体的近晶相和除 2CPPF₃ 和 4CPPF₃ 外所有单体的向列相的典型结构。探讨了烷基链碳原子数、环骨架结构以及氟原子取代数目对 2 个系列单体相变温度的影响规律。

关 键 词: 液晶; 介晶性; 近晶相; 向列相; 织构

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

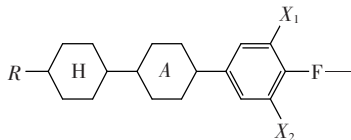
1 引 言

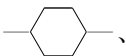
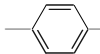
随着液晶显示器的飞速发展, 许多性能优良的液晶材料已被合成出来, 但是能够满足显示用要求的含氟液晶材料却并不多见。含氟液晶最突出的优点是具有高电阻率, 此外还具有熔点低、液晶相温度范围宽、粘度较低以及介电常数较大等优点, 是适合于 TFT-LCD 的液晶材料^[1]。氟原子在体积上与氢原子比较接近, 其取代氢原子不会因位阻效应而影响液晶的有序排列, 同时氟原子有较高的电负性, 能保证含氟液晶结构仍有一定的偶极矩。Sawada S^[2]等人对三环类液晶化合物苯环上氟取代液晶单体的光电性能进行了测试, 证明这种含氟液晶材料具有较好的光电特性。

本文对苯环上的氢原子被一个或多个氟原子取代的三环类液晶化合物进行了研究。按照文献[3~5]中的方法制备了液晶单体, 色谱纯度均大于 99.8%。尽管此类液晶的发现已有 20 余年的历史, 但对其相变规律尚缺少系统的研究。本文利用差示扫描量热仪、显微热分析仪和热台偏光显微镜(HS-POM)对 CCP 和 CPP 2 个系列(共 24 种)液晶的相变温度、相变焓及其液晶态织构进行了系统的研究, 探讨了不同末端烷基链碳原子数、氟取代基数目以及环骨架结构对液晶相变温度的影响规律。

2 实 验

CCP 和 CPP 2 个系列液晶单体的结构通式为:

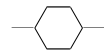


其中: $R = -C_nH_{2n+1}$, $n = 2 \sim 5$; 环 A 为 , ; $X_1, X_2 = H$ 或 F。

CCP 和 CPP 2 个系列所有的液晶单体见表 1。

表 1 CCP 和 CPP 2 个系列的液晶单体一览表

Table 1 Two series of liquid crystal monomers

单体系列	单体代号	R	X ₁	X ₂	A
CCP 系列	2CCPF	-C ₂ H ₅	H	H	
	3CCPF	-C ₃ H ₇	H	H	
	4CCPF	-C ₄ H ₉	H	H	
	5CCPF	-C ₅ H ₁₁	H	H	
	2CCPF ₂	-C ₂ H ₅	F	H	
	3CCPF ₂	-C ₃ H ₇	F	H	
	4CCPF ₂	-C ₄ H ₉	F	H	
	5CCPF ₂	-C ₅ H ₁₁	F	H	
	2CCPF ₃	-C ₂ H ₅	F	F	
	3CCPF ₃	-C ₃ H ₇	F	F	

收稿日期: 2008-08-04; 修订日期: 2008-09-02

基金项目: 西安近代化学研究所民品开发基金(No. 08861)

* 通讯联系人, E-mail: lijian204@sohu.com

(续表)

单体系列	单体代号	R	X ₁	X ₂	A
CPP 系列	4CCPF ₃	—C ₄ H ₉	F	F	
	5CCPF ₃	—C ₅ H ₁₁	F	F	
	2CPPF	—C ₂ H ₅	H	H	
	3CPPF	—C ₃ H ₇	H	H	
	4CPPF	—C ₄ H ₉	H	H	
	5CPPF	—C ₅ H ₁₁	H	H	
	2CPPF ₂	—C ₂ H ₅	F	H	
	3CPPF ₂	—C ₃ H ₇	F	H	
	4CPPF ₂	—C ₄ H ₉	F	H	
	5CPPF ₂	—C ₅ H ₁₁	F	H	
	2CPPF ₃	—C ₂ H ₅	F	F	
	3CPPF ₃	—C ₃ H ₇	F	F	
	4CPPF ₃	—C ₄ H ₉	F	F	
	5CPPF ₃	—C ₅ H ₁₁	F	F	

2.1 DSC 测试

利用 TA Q200 型差示扫描量热仪对所有的液晶单体进行了 DSC 测试,升温速率为 3 ℃/min,测试数据如表 2 所示。

由表 2 可以看出:对于 2 个系列单体中的同系物,其清亮熔随末端烷基链的增长呈现奇偶效应。

2.2 织构观察

利用上海长方光学仪器有限公司的偏光显微镜,配以 XPN-203 热台和 CF-XMT-3100 程序温控仪进行 POM 观察。

2.2.1 液晶单体的 POM 分析

将液晶置于 XPN-203 热台中,设置升温速率为 10 ℃/min,控制温度,然后把热台放置在上海

表 2 单体的 DSC 数据

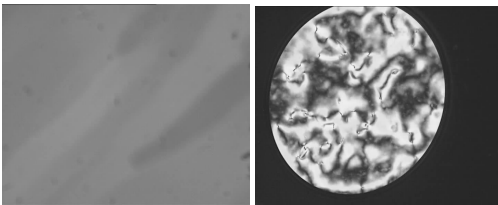
Table 2 DSC data of the liquid crystal monomers

单体代号	相变温度 (℃)	相变温度文献值 (℃)	向列相温度范围 (ΔT _N)(℃)	熔融熔 (KJ/mol)	清亮熔 (KJ/mol)
2CCPF	C 82.78 N 125.62 I		42.84	22.57	0.529
3CCPF	C 87.34 N 158.37 I	C 90.0 N 158.0 I ^[6]	71.03	27.58	0.941
4CCPF	C 78.96 N 152.07 I		72.16	24.20	0.572
5CCPF	C 65.75 S 74.00 N 157.18 I		83.18	19.85	0.674
2CCPF ₂	C 51.25 N 84.79 I	C 51.80 N 85.4 I ^[7]	33.54	16.04	0.419
3CCPF ₂	C 42.10 N 123.59 I	C 46.00 N 124.3 I ^[8]	81.49	22.30	0.648
		C 44.2 N 118.02 I ^[7]			
4CCPF ₂	C 39.59 N 119.64 I	C 40.50 N 118.32 I	80.05	20.02	0.637
5CCPF ₂	C 42.16 N 123.67 I	C 45.2 N 125.0 I	81.51	23.99	0.745
2CCPF ₃	C 71.08 I		0	32.72	
3CCPF ₃	C 63.19 N 92.68 I	C 64.70 N 93.7 I ^[8]	29.49	28.15	0.334
		C 66.00 N 94.10 I ^[6]			
4CCPF ₃	C 66.22 N 90.54 I		24.32	28.93	0.580
5CCPF ₃	C 86.01 N 99.99 I		13.98	29.37	0.410
2CPPF	C 58.49 S 87.79 N 127.68 I		39.89	3.90	0.251
3CPPF	C 55.91 S 88.19 N 127.97 I		39.78	10.43	0.550
4CPPF	C 82.13 S 90.84 N 148.86 I		58.02	15.13	0.532
5CPPF	C 99.99 N 153.66 I	C 102.00 N 153.90 I ^[6]	53.67	23.72	0.601
2CPPF ₂	C 67.23 I	C 69.0 N(60.9)I ^[7]	0	22.55	
3CPPF ₂	C 75.06 N 96.66 I	C 67.9 N 98.6 I ^[7]	21.60	25.32	1.430
4CPPF ₂	C 58.50 N 92.00 I		33.50	25.35	0.242
5CPPF ₂	C 53.62 N 105.17 I	C 55.00 N 105.40 I ^[6,8]	51.55	16.26	0.369
		C 55.1 N 108.20 I ^[7]			
2CPPF ₃	C 43.37 I		0	14.61	
3CPPF ₃	C 37.83 I	C 40.70 N (33.20)I ^[8]	0	18.92	
4CPPF ₃	C 34.25 I		0	25.40	
5CPPF ₃	C 28.28N 55.07 I	C 25.0 N 54.80 I ^[6]	26.76	17.47	

长方光学仪器有限公司的偏光显微镜下,在加热和冷却过程中,利用正交偏光对 2 个系列液晶单体的相态进行偏光显微镜观察。

在 CCP 系列化合物中:5CCPF 加热过程中出现了近晶 B 相和向列相的纹影织构;2CCPF₃ 加热到熔点后视场变黑,冷却过程中出现向列相纹影织构,该单体为单变液晶;其它单体加热到熔点后直接进入向列相,均呈现典型的向列相纹影织构,部分单体的织构见图 1。

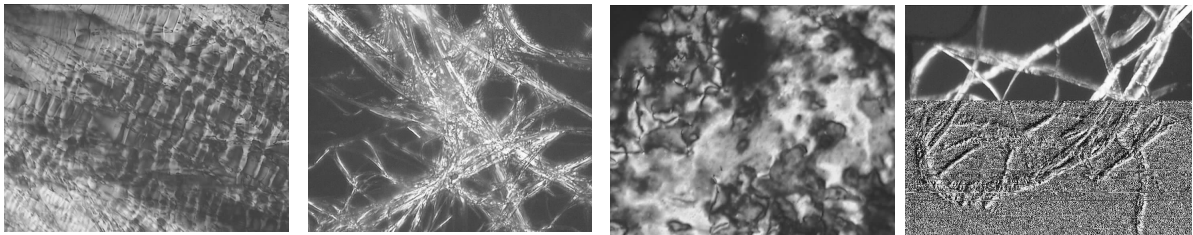
在 CPP 系列化合物中:3CPPF 和 4CPPF 加热到熔点后不仅观察到近晶相还观察到向列相织构;2CPPF₂ 和 3CPPF₃ 加热到熔点直接变成暗场,冷却时分别出现向列相纹影织构和近晶相织构,为单变液晶;2CPPF₃ 和 4CPPF₃ 在 POM 下



5CCPF 的 S_B 相织构 2CCPF₃ 冷却到 51 °C 时的向列相纹影织构

图 1 CCP 系列部分单体的偏光显微镜照片(×200)
Fig. 1 POM micrographs of some of CCP (×200)

观察,未看到液晶态织构;其它单体加热到熔点后直接进入向列相,呈现典型的向列相纹影织构。部分单体的织构见图 2。



3CPPF 的 SB 的镶嵌织构 4CPPF 的近晶相织构 2CPPF₂ 冷却到 52 °C 时的向列相纹影织构 3CPPF₃ 冷却到 30 °C 时的近晶相织构

图 2 CPP 系列部分单体的偏光显微镜照片(×200)
Fig. 2 POM micrographs of some of CPP (×200)

3 结果与讨论

3.1 烷基链碳原子数对相变温度的影响

由图 3 和图 4 可以看出,CCP 系列中单氟、二氟以及三氟取代的化合物和 CPP 二氟取代的化合物的清亮点随烷基链碳原子数的增长均呈奇

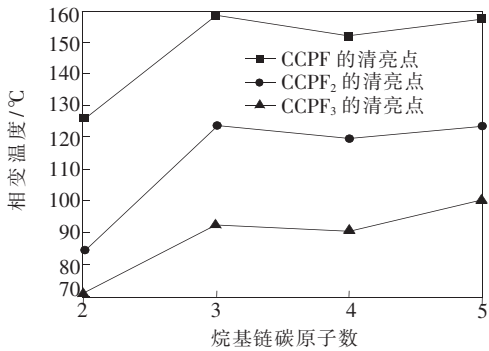


图 3 CCP 系列单体的相变温度
Fig. 3 Phase transition temperatures of the liquid crystal materials of CCP series

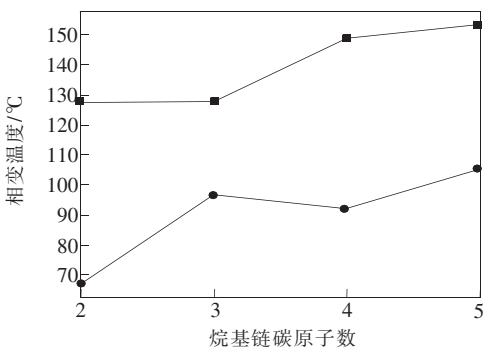


图 4 CPP 系列单体的相变温度
Fig. 4 Phase transition temperatures of the liquid crystal materials of CPP series

偶效应。这是因为分子中端基 R—成锯齿状结构,端基的极化是各向异性的,端基链中碳原子数是奇数或偶数时,对分子极化有不同的贡献,从而使清亮点呈奇-偶变化^[9]。CPP 系列单氟取代化合物的清亮点随末端烷基链的增长逐渐升高,这可能是因为在联苯共轭体系中分子轴方向的极化

各向异性较大,由于—CH₂—对清亮点的贡献,清亮点随碳链增长(即—CH₂—增加)而升高。

3.2 环骨架结构对相变温度的影响

图 5 和图 6 为相同烷基链碳原子数的 CCP 和 CPP 系列单体清亮点、 ΔT_N 的比较。

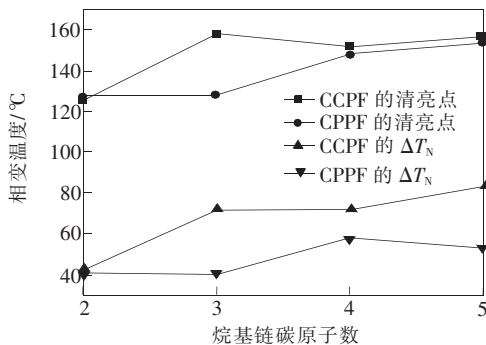


图 5 CCPF 和 CPPF 之间清亮点和 ΔT_N 的比较
Fig. 5 Comparison of phase transition temperature and ΔT_N between CCPF and CPPF

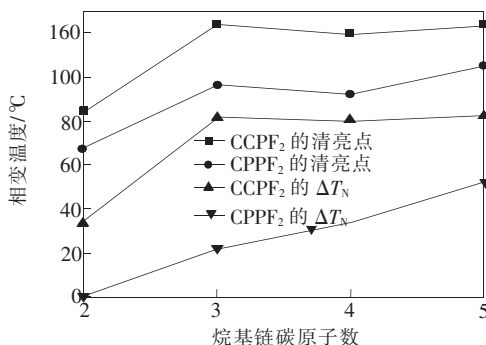


图 6 CCPF₂ 和 CPPF₂ 之间清亮点和 ΔT_N 的比较
Fig. 6 Comparison of phase transition temperature and ΔT_N between CCPF₂ and CPPF₂

从图 5 和图 6 可以看出:具有相同烷基链碳原子数与相同氟原子数的 CCP 系列化合物的清亮点均高于 CPP 系列化合物, ΔT_N 亦较宽,这可能是由于双环己基存在两个反式构型的几何排列协调,相互交错叠垒,形成更紧密堆积,致使清亮点增加^[10]。所以 CCP 系列单体液晶的热稳定性高于 CPP 系列单体液晶。

比较单氟取代的 CCP 和 CPP 系列化合物,CCP 系列化合物当烷基链碳原子数为 2~4 时只有向列相,当烷基链碳原子数为 5 时则既有近晶相又有向列相。CPP 系列化合物当烷基链碳原子数为 2~4 时既有近晶相又有向列相,当烷基链碳原子数为 5 时却只有向列相。两个系列单体呈现的相态变化正好相反。这是因为含双环己基苯

基骨架液晶,由于脂环极化作用较小、环的柔性较大,随烷基链碳原子数的增加,整个分子的极化率增加,分子间侧向引力增加。但随着烷基链的增长,距处于中心部分极化率高的芳环愈远,分子间末端吸引力反而减小,正因为这样,当分子间末端作用力小于侧向作用力时,呈现近晶相的趋势增加;而当用苯环代替环己烷时,即为环己基联苯骨架时,由于中心基团共轭体系的极化影响,致使 CPP 系列化合物在碳原子数较小时就出现近晶相。

3.3 氟取代基数目对相变温度的影响

图 7 和图 8 分别为氟取代基的数目对 CCP 和 CPP 系列单体清亮点的影响。

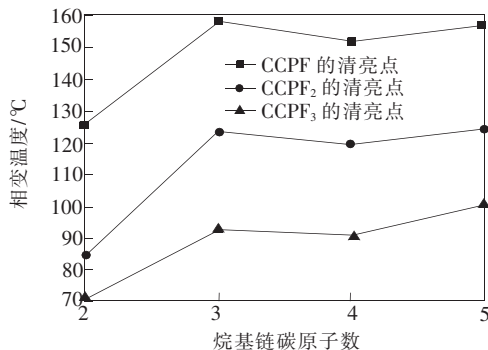


图 7 氟取代基数目对 CCP 系列单体清亮点的影响
Fig. 7 Effect of the number of fluorine substituents on the phase transition temperature of CCP series

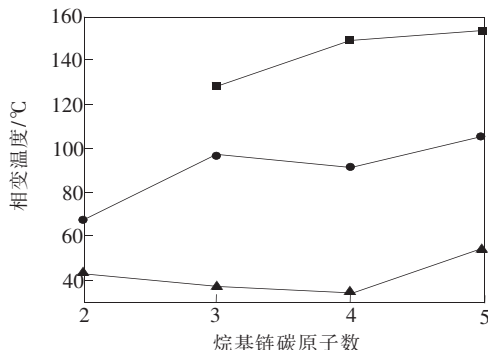


图 8 氟取代基数目对 CPP 系列单体清亮点的影响
Fig. 8 Effect of the number of fluorine substituents on the phase transition temperature of CPP series

由图 7 和图 8 可以看出,具有相同烷基链碳原子数的 CCP 和 CPP 系列化合物,其清亮点变化规律为:单氟取代化合物>二氟取代化合物>三氟取代化合物,即随着氟取代基数目增加两个系列化合物的清亮点均降低。这是由于在环上引进侧氟取代基后,分子宽度增加,分子间的距离也

增加,导致分子间作用力减小,清亮点下降。所以随着氟取代基数目的增加,单体液晶的热稳定性逐渐降低。

在 CCP 系列中,5CCPF 既有近晶相又有向列相,而 5CCPF₂ 和 5CCPF₃ 均只有向列相。同样在 CPP 系列中,2CPPF、3CPPF、4CPPF 既有近晶相又有向列相,而 2CPPF₂、3CPPF₂、4CPPF₂ 均只有向列相。可见氟取代基数目的增加抑制了近晶相。这是由于在苯环的侧向引入一个氟原子后,分子宽度增加,分子间侧向作用力减小,使液晶分子难以形成紧密堆砌,从而抑制了近晶相的产生。三氟取代的 CCP 系列化合物当烷基链碳原子数为 2 时,单体呈现单变液晶性,这是由于该单体的熔点高(71.08 ℃),晶格能大,分子间作用力微弱,使其仍保持着分子间的有序排列——中介相,液晶性只能从各向同性液体冷却到接近结晶时才出现。而三氟取代的 CCP 系列化合物中,2CPPF₃ 和 4CPPF₃ 均无液晶性,这是因为在同一苯环上有 3 个氟原子取代后,分子宽度增加较大,

当末端烷基链较短时分子的长径比大幅减小,可能小于 4,所以没有液晶性。

4 结 论

在 CCP 和 CPP 两个系列的含氟三环类液晶化合物中,除 CPP 系列中的 2CPPF₃ 和 4CPPF₃ 外,所有的化合物均有介晶性,部分单体呈现了近晶相织构,其余单体呈现典型的向列相织构。通过探讨烷基链碳原子数、环骨架结构以及氟原子取代数目对两个系列单体相变温度的影响规律发现:对于 CCP 系列化合物,无论是单氟、二氟还是三氟取代其单体的清亮点均随烷基链碳原子数的增加呈奇偶效应变化;具有相同烷基链碳原子数与相同氟原子数的 CCP 系列化合物的清亮点均高于 CPP 系列化合物,ΔT_N 亦较宽;具有相同烷基链碳原子数的 CCP 和 CPP 系列化合物,其清亮点变化规律为单氟取代化合物>二氟取代化合物>三氟取代化合物。

参 考 文 献:

- [1] 张兴,唐洪,杨增家. 二氟甲氧基苯酚酯类液晶的合成 [J]. 液晶与显示,2008,23(4):409-411.
- [2] Sawada S,Yamamoto H,Kubo Y,*et al.* 3,4,5-三氟苯基液晶材料的物理特性 [J]. 液晶通讯,1993,1(3):1-7.
- [3] Goto Y,Ogawa W,Sugimori S,*et al.* Cyclohexane derivative. Japan;0194879 [P]. 1986-09-17.
- [4] Chanlkm M,Gray G W,Lacey D,*et al.* Synthesis and liquid crystal behavior of further 4,4''-disubstituted-2'-fluoro-1,1':4',1''-terphenyls [J]. *Mol Cryst Liq Cryst*,1988,158B:209-240.
- [5] Gray G W,Hird M,Lacey D. The synthesis and transition temperature of some 4,4''-dialkyl-and 4,4''-alkoxyalkyl-1,1':4',1''-terphenyls with 2,3-or 2',3'-difluoro substituents and of their biphenyl analogues [J]. *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*,1989,12:2041-2053.
- [6] Michael H. Fluorinated liquid crystals-properties and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*,2007,(36):2070-2095.
- [7] Goto Y,Toga W,Sugimori S. Fluorinated liquid crystals for active matrix displays [J]. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*,1991,209:1-7.
- [8] Kirsch P,Bremer M. Nematic liquid crystals for active matrix display;molecular design and synthesis [J]. *Angew Chem. Int. Ed*,2000,39:4216-4235.
- [9] Gray G W,McDonnell D G. Synthesis and liquid crystal properties of chiral alkyl-cyano-biphenyls (and-p-terphenyls) and of some related chiral compounds derived from diphenyl [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*,1976,37(1):189-211.
- [10] Eidschink R,Erdmann D,Krause J, *et al.* The synthesis of 4,4-(biaalkyl-trans-cyclohexyl) biphenyl [J]. *Angew Chem. Inter. Ed(Engl)*,1977,16(2):100-107.

《液晶与显示》稿件发表含印刷版、电子版和网络版,对版权有特殊要求者,请事先声明。