

双环 NCS 液晶的合成与性能研究

彭增辉, 张 然, 刘永刚, 曹召良, 穆全全, 鲁兴海, 胡立发, 宣 丽*

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033, E-mail: peng@ciomp. ac. cn)

摘 要: 通过偶联、硝化、还原等有机化学合成方法制备了 3 种具有异硫氰酸酯(NCS)结构的双环液晶单体材料。经红外光谱、NMR 检测证实, 合成结果即为目标产物。采用热台偏光显微镜和 DSC 测定了材料的相变点。将其作为一种单体溶解于成品液晶, 制成平行排列的液晶器件, 用椭圆仪测定器件中混合液晶的 Δn 值后, 可反推出 NCS 单体材料的 Δn 值约为 0.27, 这在双环液晶单体中处于较高的水平。用平行液晶器件测定了混合液晶的响应速度, 发现混入 NCS 单体 10% 后器件的响应速度约有 20% 的提升。实验结果表明, NCS 双环液晶是一种具有较高 Δn 、响应快速的液晶单体材料, 在液晶光学调制器件中具有一定的应用前景。

关 键 词: 液晶; 合成; 高 Δn ; 快速

中图分类号: O753.2 **文献标识码:** A

1 引 言

随着液晶器件工作方式的不断创新, 液晶材料也经历了负性偶氮液晶、联苯腈基液晶、酯类液晶、含氟液晶等一系列的变革与发展^[1, 2]。对于普通的 TFT 显示器而言, 现有的含氟类液晶材料基本可满足器件生产的要求^[3]。2000 年以来, 液晶器件作为一种光调制器得到了蓬勃的发展, 例如用于自适应光学的液晶波前校正器等^[4]。相对于其它具有机械结构的光调制器(变形镜、数字微镜), 液晶光调制器具有像素单元多、像素高精度化、可与大规模集成电路匹配、调制精度高、可靠性好等技术优势; 但是, 现有的液晶光调制器也存在一些不足, 如响应速度慢、调制量小等。现在的液晶材料, 其响应时间一般在 10 ms 以上, 甚至长于 30 ms, 而大气湍流中波面的变化频率主要在 30 ~ 100 Hz 之间, 液晶材料的响应速度必须更快才能满足调制的要求。另外, 波前校正器要求液晶材料具有较高的 Δn 值, 这样才可能达到一定的位相调制量。

含有异硫氰酸酯基团(NCS)的液晶材料具有相对较大的 Δn 值, 而具有较少环结构的液晶通

常具有较快的响应速度, 因此本文选择具有 NCS 结构的双环液晶作为研究对象。对于 NCS 类液晶, Bucheker R. 等^[5]最早采用腈基联苯液晶水解, 然后生成苯胺的方法合成, 但这种方法需要使用较为昂贵的成品液晶材料 nCB 作为原料, 而且反应中间用到剧毒、易爆炸的叠氮化物, 合成条件较为苛刻。本文采用常规的有机化学方法合成了 3 种 NCS 双环液晶, 物理和光学测试表明这类单体液晶具有较高 Δn 值和快速响应的特性。

2 实 验

2.1 材料制备与合成

NCS 液晶材料的合成路线如图 1 所示。实验中所用试剂均为分析纯试剂, 乙酸、四氯化碳、甲苯、三氯甲烷等普通试剂为北京化工厂产品。丙基苯、碘酸、苯硼酸等试剂为 Alfa Aesar 公司产品。实验中所用的水为 18 M Ω 去离子水。红外光谱仪为 Bio-rad 公司的 FTS3000 型, 高效液相色谱仪为岛津公司的 LC-6AD 型。

2.1.1 4-碘-1-正丙基苯的合成

将丙基苯 30.00 g(0.25 mol)作为反应物, 采用文献[6]的方法进行对位碘代。反应完成后对

收稿日期: 2009-01-25; 修订日期: 2009-11-27

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50703039, No. 60736042); 吉林省与中科院科技合作项目(No. 2008SYH0005); 应用光学国家重点实验室主任基金资助

* 通讯联系人, E-mail: xuanli@ciomp. ac. cn

图 1 NCS 液晶的合成路线

Fig. 1 Reaction route of isothiocyanate liquid crystals

粗产物进行减压蒸馏,133~267 Pa 下,收集 75~80 ℃ 馏分,得目标产物 32.0 g。产率为 52%;HPLC 测定纯度为 98.8%;IR(FT-IR, CaF₂, 液体):2 999(=C—H, ν_s),2 928(>CH₂, ν_{as}),2 868(—CH₃, ν_s),1 448(苯环, ν_s),1 201,812(对位苯环 C—H, δ)。

2.1.2 4-正丙基联苯的合成

取 4-碘-1-正丙基苯(产物 2)29.90 g(0.122 mol)、苯硼酸 14.88 g(0.122 mol)、碳酸钠 25.86 g(0.244 mol)、乙醇 61 mL、水 122 mL、甲苯 183 mL 放于烧瓶中,搅动使大部分的固体溶解。在高纯氮气保护下加入四(三苯基膦)钯 0.4 g(0.35 mmol)作为催化剂,升温至 95 ℃,加热回流 4 h,完成后静置冷却至室温,反应液分层,采用分液漏斗分出其中的甲苯相,过滤得到黑色溶液,旋转蒸发出其中大部分的甲苯。对剩余的粗产物进行减压蒸馏,133~267 Pa 下,收集 90~92 ℃ 馏分,得到产物 13.74 g。产率为 57.4%;HPLC 测定纯度为 95.8%;IR(FT-IR, CaF₂, 液体):3 031(=C—H, ν_s),2 957(—CH₃, ν_{as}),2 930(>CH₂, ν_{as}),2 868(—CH₃, ν_s),1 602(苯环, ν_s),1 495(苯环, ν_s)。

2.1.3 4'-硝基-4-正丙基联苯的合成

取产物 3 质量为 12.68 g(0.065 mol)放于 100 mL 烧瓶中,在搅动的情况下加入浓 HNO₃ 19.2 g,在瓶口上置冷凝管,加热到 45 ℃,搅动。采用滴管分两次快速滴入乙酸酐 6.40 g(0.063 mol),保持加热搅动 2 h,瓶中出现红色气体,完成后静置至室温。在冰水冷却的情形下,加入 72 g 浓度为 17.5% 的 NaOH 溶液,搅动,完成后溶液的 pH 值大于 10。使用甲苯萃取瓶中的有机相,然后采用蒸馏水洗涤 2 次,蒸出产物中的甲苯,得到橙红色粗产物。将粗产物进行柱色谱分离(硅

胶/CHCl₃),其后对产物进行减压蒸馏,133 Pa 下收集 100 ℃ 左右的馏分,得到较纯产物 12.46 g。产率为 80.0%;HPLC 测定纯度为 77.1%;IR(FT-IR, CaF₂, 液体):3 030(=C—H, ν_s),2 960(—CH₃, ν_{as}),2 930(>CH₂, ν_{as}),2 866(—CH₃, ν_s),1 600(Ar, ν_s),1 518(Ar-NO₂, ν_{as}),1 495(Ar, ν_s),1 350(Ar-NO₂, ν_s)。

2.1.4 4'-胺基-4-正丙基联苯的合成

取产物 4 质量为 12.35 g(0.051 mol),放于 100 mL 单口瓶中,加入锡粒 11.90 g(0.10 mol),水浴加热到 45 ℃,搅动。分 3 次从冷凝管口加入浓盐酸 25 mL,升温至 95 ℃,保持 3 h,反应完成后冷却至室温,倾出上层澄清水溶液。使用 20 mL 甲苯溶解瓶底褐色固体,使用 Na₂CO₃ 溶液洗涤 3 次,完成后分出有机相,蒸出溶剂,得到褐色固体产物。产物未进行进一步纯化直接进行下一步反应。

2.1.5 4'-异硫脲酸酯-4-正丙基联苯的合成(NCS-3)

取产物 5 质量为 7.0 g(33 mmol),溶于 40 mL 甲苯中,直接加入三乙烯胺 11.2 g(100 mmol)备用。在搅动情况下快速加入 CS₂ 7.6 g(100 mmol),瓶中溶液逐渐变得粘稠,继续搅动的情况下重新变为可搅动的悬浊液,保持 24 h。过滤、真空干燥后得到固体中间产物 3.7 g。将中间产物溶于 15 mL CHCl₃ 中,取双(三氯甲基)碳酸酯 0.95 g 溶解于 5 mL CHCl₃,由恒压漏斗滴入上述溶液中,保持搅动 6 h。完成后滤除微黄色不溶物,得到溶液即为粗产物。采用柱色谱法纯化产物。将得到的产物采用乙醇重结晶,得到白色固体 3.04 g,产率为 36.4%,HPLC 测定纯度为 98.5%。

按照同样的方法可合成出端基碳链为 5,7 的 NCS 双环液晶,产物的红外、NMR、相变点、 Δn 值测试结果见表 1。

表 1 3 种 NCS 双环单体液晶材料的分析测试结果

Table 1 Analysis results of three kinds of isothiocyanate liquid crystal materials with biphenyl group

材料	相变温度(℃)	IR (KBr, cm ⁻¹)	NMR (CDCl ₃ , d/ppm)	Δ <i>n</i>
NCS-3	Cr 85.0	3026 (Ar C—H, ν_s), 2 960 (—CH ₃ , ν_{as}),	0.943~0.992(t, 3H), 1.637~1.713(q,	0.28
	I	2 930(>CH ₂ , ν_{as}), 2 870 (—CH ₃ , ν_s), 2 102 2H), 2.602~2.653 (t, 2H), 7.239~ (—N=C=S, ν_{as}), 1 603 (苯环骨架, ν_s), 7.288(m, 4H), 7.457~7.484(d, 2H), 1 493 (苯环骨架, ν_s) 1 402, 1 093, 1 006 7.540~7.567(d, 2H)		
NCS-5	Cr 46.3	3 026 (Ar C—H, ν_s), 2 951 (—CH ₃ , ν_{as}),	0.877~0.921(t, 3H), 1.314~1.361(m,	0.27
	SmE	2 926 (>CH ₂ , ν_{as}) 2 866 (—CH ₃ , ν_s),	4H), 1.617 ~ 1.666 (t, 2H),	
	70.0 I	2 118(—N=C=S, ν_{as}), 1 609 (苯环骨架, ν_s), 1 493 (苯环骨架, ν_s) 1 401, 1 107, 4H), 7.449~7.476(d, 2H), 7.533~7. 1 006, 808(对位苯环 C—H, δ) 559(d, 2H)		
NCS-7	Cr 44.8	3 025 (Ar C—H, ν_s), 2 956(—CH ₃ , ν_{as}),	0.860~0.906 (t, 3H), 1.285~1.317(t,	0.25
	SmE	2 926 (>CH ₂ , ν_{as}) 2 857 (—CH ₃ , ν_s),	4H), 1.324~1.336 (d, 4H), 1.613~	
	69.9 I	2 143 (—N=C=S, ν_{as}), 1 603 (苯环骨 架, ν_s), 1 481(苯环骨架, ν_s) 1 406, 1 264, 7.237~7.283(m, 4H), 7.452~7.478(q, 1 101, 1 008 2H), 7.535~7.562(q, 2H)		

2.2 材料的物理性能测试

材料的相变通过带有热台的偏光显微镜(Olympus, BX-51)测试。显微镜的两个偏振片偏振方向正交,热台升温速度为 2 ℃/min,研碎的固体样品放置在两个洁净的玻璃片之间,再置于热台之上。采用 CDR-4P 型差热分析仪(上海天平仪器厂)分别对 NCS 液晶进行 DSC 测试,样品重约 4 mg,升温速率为 15.0 ℃/min。

由于目标单体材料常温下为固体,故选择液晶材料 TEB30A(石家庄永生华清公司)作为母体液晶,将待测的 NCS 双环单体材料按一定量掺入,制成混合液晶,测试材料的 Δ*n* 值。Δ*n* 值的测试方法如下:制成平行液晶空盒,采用干涉法精确测定液晶盒的厚度,然后将液晶注入液晶盒,通过椭圆偏仪(JOBIN YVON Co. S. A, DS/UK/090703)测定光延迟的差值,除以液晶盒厚度即获得 Δ*n* 值。

通过液晶综合参数测试仪(北方液晶中心,型号 LCT-5016C)测量液晶材料的响应速度:对平行液晶器件施加(或去除)特定电压,通过光电倍增管记录器件的亮度变化,亮度达到特定值的时间即为响应时间。

3 结果与讨论

3.1 单体材料的合成方法

相对于 Bucheker R 等人^[5]的合成方法,实验

中使用了偶联、硝化、还原等方法制备 NCS 目标产物。在以上各合成步骤中,都具有适中的反应产率和产物纯度。在硝化反应步骤中,最初采用混合酸(浓 HNO₃/浓 H₂SO₄)作为硝化试剂,HPLC 测试发现反应产率较低,并且产物不容易从混酸中分离出来。这可能是因为,随着反应的进行体系中水量增加,使浓硫酸浓度降低、吸水能力下降,造成硝化反应不彻底。在改进的合成方法中,采用乙酸酐作为去水剂,乙酸酐吸水不受浓度的影响,按照反应所需的理论物质的量加入即可使反应进行完全,反应完成后,生成的乙酸可以用碱中和的方法除去。

3.2 单体材料的液晶相与 Δ*n* 值

采用热台偏光显微镜观测 NCS 单体材料的相变过程。从室温到 84.5 ℃,单体 NCS-3 一直呈现出晶体的双折射性,偏光显微镜视野中呈现出晶体状的亮态;当温度升高到 85.0 ℃时,有一部分固体已经熔解成液体,呈现出各向同性的暗态,该相变点与文献报道相符^[7],但在上述相变过程观测中,没有出现 N 相,也没有发现文献报道中存在的 SmE 相。接着,测试了 NCS-3 的 DSC 谱,结果如图 2 所示。在谱图中只存在一个熔解的相变吸热峰,外延点温度为 85.0 ℃,与显微镜观察的相变结果相符。采用同样的方法测定了 NCS-5 和 NCS-7 的相变过程,DSC 谱图见图 2,

图 2 3 种 NCS 液晶材料的差热分析谱图
Fig. 2 DSC spectra of three kinds of isothiocyanate liquid crystal materials

测试结果证实这两种材料存在 SmE 相,相变的外延点温度见表 1。

实验中,制作了约 12 μm 厚的平行取向的液晶盒,将混合液晶(母体:TEB30A,NCS-5 含量分别为 5%,10%,15%)注入平行液晶盒中。常温下,通过偏光显微镜观察发现液晶盒中的液晶呈现向列相平行排列,利用椭偏仪测定了两个方向上的位相延迟 $\Phi(\lambda=589\text{ nm})$ 。根据公式 $\phi=\frac{2\pi}{\lambda}\times\Delta nd$ 可计算出混合物的 Δn 。然后,根据公式 $\Delta n=\sum_{i=1}^k x_i \Delta n_i^{[2]}$ 外推出液晶单体 NCS-5 的 Δn 值为 0.27,这个数值远高于双环液晶 5CB 的 Δn 值(0.18, $\lambda=589\text{ nm}$)。NCS-5 的 Δn 值有大幅度的提升主要得益于“—N=C=S”基团增加了液晶分子的共轭长度,进而提高了分子极化度而造成 Δn 上升。其它 2 种材料的 Δn 值具有相似的结果,具体见表 1。

3.3 材料响应速度特性的初步研究

利用液晶综合测试仪,测试了混合液晶(母体 TEB30A,NCS-5 含量分别为 0,5%,10%,15%)制成的同厚度平行器件到达 5π 相位的响应时间,实验结果见图 3。从图中可看出掺入 NCS-5 后,液晶器件响应时间明显变短,在混入浓度为 10% 左右时,提升幅度为 20% 左右。液晶器件的响应时间与弹性常数 K 、液晶盒厚度 d 、液晶材料的旋

转粘度 γ 等参数有关^[2]。因 TEB30A 中掺入少量 NCS-5 后, K 基本保持不变,故响应速度变快的原因为旋转粘度 γ 变小。TEB30A 是以腈基联苯、腈基三联苯等单体材料形成的混合液晶,腈基中三键的强极性作用造成了碳原子和氮原子上 Huckel 电荷的局域化,这会造成分子间腈基的强相互作用而形成分子二聚体,大大增加了腈基联苯液晶的旋转粘度^[8]。而 NCS 结构的极性远弱于腈基,且 NCS 单体的非线性结构使它难以形成二聚体,具有较低的旋转粘度,当 NCS 液晶掺入 TEB30A 时会降低混合液晶的旋转粘度,提高器件响应速度。

图 3 母体液晶与掺入 NCS-5 双环液晶后的响应速度对比
Fig. 3 Response time comparison of mixed LC materials with NCS-5 liquid crystals

4 结 论

采用常规有机化学方法合成了 3 种具有 NCS 结构的双环液晶单体,IR 和 NMR 测试证实获得反应产物即为目标产物。偏光显微镜和 DSC 测试表明,这 3 种材料都不具有 N 相。采用椭偏仪法测定了混配液晶材料的 Δn 值,外推获得 NCS 单体材料的 Δn 值约为 0.27。将 NCS 材料(10%)混入成品液晶 TEB30A(90%)后,制成液晶器件的响应速度提高了约 20%。实验结果表明,NCS 双环液晶单体具有较高的 Δn 值和快速响应特性,在光调制器中具有潜在的应用前景。

参 考 文 献:

[1] 黄锡珉. 液晶显示技术发展轨迹[J]. 液晶与显示,2003,18(1):1-6.
[2] 黄锡珉,黄辉光,李之熔,译. 液晶器件手册[M]. 北京:航空工业出版社,1992.

- [3] 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.
- [4] Hu L, Xuan L, Liu Y, *et al.* Phase-only liquid-crystal spatial light modulator for wave-front correction with high precision[J]. *Opt. Express*, 2004, 12(26):6403-6409.
- [5] Bucheker R, Schadt M. Liquid crystalline compounds;United States, 4770,503[P]. 1988-09-13.
- [6] 杭德余,章于川,叶昆元. 偶联反应合成多氟联苯液晶化合物[J]. 精细化工,2003,20(4):690-691.
- [7] Urban S, Czuprynski K, Dabrowski R, *et al.* Dielectric studies of the 4-n-alkyl-4'-thiocyanatobiphenyl (nBT) homologous series (n=2-10) in the isotropic and E phases[J]. *Liquid Crystals*, 2001, 28(5):691-696.
- [8] Huh I, Kim Y. Electro-optical properties of liquid crystal mixtures containing fluoroisothiocyanated compounds[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, 41(11A): 6484-6485.

Preparation and Properties of Isothiocyanate Liquid Crystal Materials with Two Benzene Rings

PENG Zeng-hui, ZHANG Ran, LIU Yong-gang, CAO Zhao-liang,
MU Quan-quan, LU Xing-hai, HU Li-fa, XUAN Li

(State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China, E-mail: peng@ciomp.ac.cn)

Abstract

Three kinds of isothiocyanate (NCS) liquid crystal materials with biphenyl group were synthesized by coupling reaction, nitration, reduction reaction, etc. The final products were confirmed with IR, NMR spectra. The phase transition temperatures were measured by polarizing microscopy accompanied with a thermal stage and DSC, the results indicated that all of them did not exhibit nematic phase. The Δn of the NCS LC materials detected by ellipsometer via mixed LC materials method was about 0.27, which is higher than other liquid crystal materials with biphenyl group. The response time of the liquid crystal mixture containing NCS material was 20% faster than the original LC material when the concentration of the NCS LC material is 10%. These data indicated that the NCS materials synthesized have high birefringence and fast response properties, and would have some application potential in liquid crystal modulators.

Key words: isothiocyanate liquid crystals; synthesis; high birefringence; fast response

作者简介:彭增辉(1976—),男,河北石家庄人,副研究员,主要从事高速液晶材料、液晶光控取向膜、自组装膜体系等方面的研究。