

文章编号:1007-2780(2009)06-0789-05

高 Δn 低粘度液晶的合成及性能研究

张 然^{1,2}, 彭增辉¹, 刘永刚¹, 宣 丽^{1*}, 张智勇³

(1. 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: arandy@tom.com;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 武汉工业学院 化学与环境工程系, 湖北 武汉 430023)

摘 要: 利用二苯乙炔为中心基团上的核心结构, 合成了多种极性较低的液晶和几种含氟液晶单体化合物, 并按 10% 的质量分数与商用液晶进行了混配, 同时制成了平行排列的液晶盒。通过旋转粘度计分别测量了混合后的液晶溶液的粘度。利用光谱型椭圆仪测量了 633 nm 下的平行液晶盒的 Δn , 并且外推出了掺入的液晶单体的 Δn , 其结果与 Vuks 方程的计算结果吻合得很好。结果显示, 二苯乙炔类液晶比传统的联苯类液晶的 Δn 有了显著提高, 同时保持了相对较低的粘度, 适合用于要求具有快速响应特性的液晶器件。

关 键 词: 光学各向异性; 粘度; 二苯乙炔; 快速响应; 液晶

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

1 引 言

液晶的电光响应速度对液晶显示器及其他液晶光学器件的性能有着十分重要的影响。目前, 越来越多的液晶应用都要求向列相液晶材料具有更短的响应时间, 如液晶电视 (LCD TV)、应用于自适应光学的液晶空间光调制器、应用于光通讯的液晶光开关、光调制器等^[1-3]。降低向列相液晶的粘度是提高液晶响应速度的一种有效方法; 另外, 提高液晶的光学各相异性 (Δn), 可以减小液晶盒的盒隙, 也可以有效提高液晶器件的响应速度。因此, 具有低粘度和高 Δn 特性的液晶材料的开发受到人们广泛的关注。

增大双折射的最有效的方法是延长液晶化合物分子中 π 电子共轭的长度^[4]。目前, 共轭长度的增加主要有两种途径: 一是在分子的刚性中心基团中引入双键、三键和不饱和六元环; 二是在分子的端基位置上采用同样具有不饱和特性的氰基或异硫氰基。尽管氰基或异硫氰基能够使分子的 Δn 显著地增大, 但较大的偶极矩 ($P_{CN} = 13 \times 10^{-30}$ C · m, $P_{NCS} = 12.4 \times 10^{-30}$ C · m) 使得含有这些

基团的分子间静电作用很强, 不利于降低液晶的粘度; 而且, 氰基和异硫氰基液晶即使经过多次提纯, 其电阻率仍然很难达到有源驱动的要求。与之相对的是, 末端采用含氟基团的液晶不仅粘度大幅降低, 而且具有较高的电阻率, 是目前应用最为广泛的液晶材料^[5]。此外, 一些不含极性基团的液晶单体由于具有相对较低的粘度, 也是一类非常重要的液晶材料。但是, 由于这些液晶的端基往往是饱和的, 不能有效地增加分子的共轭长度, 所以对 Δn 的贡献很小。因此, 要想使此类液晶同时具有低粘度和高 Δn 特性的液晶, 就需要选择合适的中心基团。

为了在室温附近获得较宽的向列相温度带和优化了的物理特性, 液晶材料通常是几种或几十种液晶单体的混合物。所以, 要得到低粘度和高 Δn 的液晶材料, 首先要制备多种具有这种特性的液晶单体化合物。本文合成了一组中心基团为二苯乙炔或联苯结构的非极性和含氟液晶单体化合物, 通过对粘度和 Δn 的测量和比较, 得到了几种具有低粘度和高 Δn 特性的液晶, 这些材料在要求快速响应和大位相调制能力的液晶器件中有较好的应用前景。

收稿日期: 2009-04-09; 修订日期: 2009-04-25

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

* 通讯联系人, E-mail: xuanli@ciomp.ac.cn

2 实 验

合成了 7 种不同结构的液晶单体材料,其分子结构如图 1 所示。经过多次蒸馏提纯,每种单体的纯度均大于 98%。然后,以商用液晶 MLC2048(Merck,德国)作为母液,分别与这些单体液晶进行混配。其中每种单体质量分数为 10%±0.1%。单体和母液的质量通过 BT 124S 型电子天平(Sartorius,德国)称量,精度为 0.1 mg。为了使液晶单体和标准液充分互溶,采用了磁力搅拌,同时适当升高温度(略高于室温)。

<chem>CCCCc1ccc(cc1)-c2ccc(F)c(F)c2</chem>	1
<chem>CCCCCc1ccc(cc1)C#Cc2ccc(F)c(F)c2</chem>	2
<chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)C#Cc3ccc(F)c(F)c3</chem>	3
<chem>CCCCc1ccc(cc1)C#Cc2ccc(cc2)OCC</chem>	4
<chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)C#Cc3ccc(OC)cc3</chem>	5
<chem>CCCCc1c(F)c(cc(F)c1)C#Cc2ccc(cc2)-c3ccc(CCC)cc3</chem>	6
<chem>CCCCC1CCCCC1C2CCCCC2c3ccc(cc3)-c4ccc(F)c(F)c4</chem>	7

图 1 合成的液晶化合物的分子结构

Fig. 1 Chemical structures of the liquid crystal compounds synthesized

对于混合后的液晶溶液,每样分别取 0.6 mL,用旋转粘度计 DV-I+CP(Brookfield,美国)测量了其粘度。测量时转子的转速分别设定为 1.5, 3, 6 r/min,温度通过循环水浴控制在 25 ℃。利用混合后的液晶溶液制作了厚度相同的平行排列的液晶盒。液晶混合溶液在被加热到略高于清亮点的温度下被注入到反平行取向的液晶盒当中,然后自然冷却至室温。液晶盒的厚度统一为 12 μm,偏差小于 1%。

利用光谱型椭圆偏振仪(Jobin Yvon,法国)测定各个液晶盒的光学各向异性 Δn [6],并对所添加的单体材料的 Δn 进行了外推。另外,还通过常用的半经验量子化学的 AM1(Austin Model 1)方法对各个液晶单体进行了模拟,并且根据 Vuks 方程[7],计算了各个单体化合物的 Δn ,与外推结果进行了比较。

3 结果与讨论

在质量分数为 10%的条件下,图 1 中的各个单体与 MLC2048 的混合溶液在室温下仍然呈现很好的液晶相,只是清亮点稍有不同。在偏光显微镜下观察液晶盒中的分子排列情况,都能沿摩擦方向很好地排列。图 2 分别给出了注有纯 MLC2048 和其与单体 1 的混合液的液晶盒的偏光显微照片,可以看到它们具有相似的条纹织构。其他液晶单体的混合溶液具有与此相似的特性。

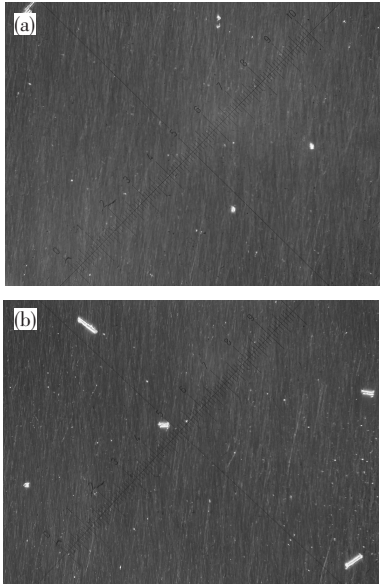


图 2 利用 MLC2048(a)以及其与单体 1(10%)的混合溶液(b)制作的液晶盒的偏光显微照片

Fig. 2 Photographs of the liquid crystal cells made up of MLC2048 (a) and its mixture with compound 1 (10%) (b) under polarized microscopy

由旋转粘度计测得的 7 种混合溶液及 MLC2048 的粘度列于表 1 当中。由于液晶处于向列相时属于流变液体,所以在不同的转子转速下,其表现出来的粘度也不同。从表 1 可以看出,随着转速的增加,液晶的粘度值逐渐减小,因此,

选择相同转速下的粘度值来进行比较。可以看到,由于母液 MLC2048 是一种粘度较低的液晶,掺入了 10%液晶单体化合物的混合液的粘度都比 MLC2048 的粘度要高,尤其是单体 3 和单体 7。通常来讲,分子的刚性中间链越长,则其清亮点越高、粘度越大,尤其是极性较强的液晶,其粘度往往会有显著的增大。图 1 所示的 7 种液晶单体当中,单体 3 和单体 7 的刚性中间链的长度都是最大的,而且在一侧的苯环上同时有 3 个 C—F 键。由于氟原子具有很强的电负性,使得 C—F 键上具有较大的自发偶极矩,因而导致整个分子具有很强的极性,所以这两种单体的粘度相对较高。与 MLC2048 相比,掺入了其他单体的液晶混合溶液的粘度也有一定程度的增大。这是由于为了增大液晶的 Δn ,采用了二苯乙炔作为刚性中心基团的核心结构。这种结构的长度接近于三联苯,同时共轭程度很高,所以致使液晶单体清亮点较高。根据 D. Pauluth 和 K. Tarumi 的研究结果^[8],这样的材料通常会具有较大的粘度。但值得注意的是,其粘度仍然比单体 3 和单体 7 的粘度小很多。

表 1 旋转粘度计测得的 MLC2048 及 7 种混合溶液的粘度(转子转速分别为 1.5,3,6 r/min)

Table 1 Respective viscosity of MLC2048 and 7 mixtures measured by rotational viscometer (The speed of the spindle was 1.5, 3 ,6 r/min, respectively)

	$\eta_{1.5}$ (CP)	η_3 (CP)	η_6 (CP)
1	120.6	83.5	45.5
2	116.7	71.1	45.4
3	148.5	98.3	
4	117.5	71.2	44.6
5	119.9	73.6	47.3
6	123.2	75	47
7	163.5		
MLC2048	92.5	56.8	38.7

利用光谱型椭偏仪,分别测量了用 MLC2048 及其分别与其他单体的混合液晶溶液制作的平行液晶盒在 633 nm 下的 Δn 。从表 2 中可以看到,测得的 MLC2048 的 Δn 约为 0.215,这与文献中的 0.214 十分接近,说明该方法在测量 Δn 时具有较高的精度。另外可以看到,当质量百分含量

为 10%时,含有单体 2,4,5,6 的混合液晶溶液的 Δn 有了明显的增大。在此基础上,利用公式(1)外推出了各个液晶单体的 Δn ,其结果也列于表 2 当中。可以看出,单体 2,4,5,6 的 Δn 接近甚至大于 0.3,尤其是单体 6,其 Δn 约为 0.35。

$$\Delta n = \sum_{i=0}^n X_i \cdot \Delta n_i$$

(1)

表 2 利用光谱椭偏仪测得的 633 nm 下的 MLC2048 及其分别与其他单体混合后的 Δn

Table 2 Optical anisotropy (Δn) of MLC2048 and its mixtures with the other compounds measured by spectroscopic ellipsometer at 633 nm

	$\Delta n_{\text{mixture}}$ (633 nm)	Δn_{extra}
1	0.199	0.156
2	0.225	0.319
3	0.214	0.205
4	0.222	0.286
5	0.225	0.315
6	0.228	0.345
7	0.210	0.165
MLC2048	0.215	

利用 Vuks 方程和半经验量子化学(AM1)模拟的方法计算了各个单体分子的 Δn 。Vuks 提出的半经验公式把液晶的宏观折射率和分子的微观极化率联系在一起:

$$\frac{n_e^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{2\Delta\alpha S}{3} \right)$$
$$\frac{n_o^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \left(\alpha - \frac{\Delta\alpha S}{3} \right)$$

(2)

$$\Delta n = n_e - n_o$$

这里 $n^2 = (n_e^2 + 2n_o^2)/3$, n_e 和 n_o 分别是对应于非寻常光和寻常光的分子主轴方向的折射率;分子的平均极化率 $\alpha = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3$, $\Delta\alpha = \alpha_{xx} - (\alpha_{yy} + \alpha_{zz})/2$,代表极化率各向异性; S 是 Saupe 取向有序度参数; ϵ_0 是真空介电常数; N 是单位体积内的分子个数——即分子数密度。通过 AM1 方法,可以很容易地计算出 α 和 $\Delta\alpha$,从而解出 Δn 。所有的模拟和计算结果列于表 3 当中。图 3 显示了 Δn 的计算结果与外推数值的对照比较。可以看到,它们之间具有很好的相关性。

综合以上结果,发现液晶单体化合物 2,4,5,6

表 3 利用 AM1 方法计算得到的 7 种液晶单体的极化率 (α 和 $\Delta\alpha$) 和 Δn

Table 3 Polarizability (α and $\Delta\alpha$) and Δn of the 7 liquid crystal compounds calculated by AM1 method

	α (a. u.)	$\Delta\alpha$ (a. u.)	Δn
1	141. 80	133. 55	0. 196
2	197. 32	242. 19	0. 286
3	249. 34	263. 55	0. 232
4	205. 13	268. 37	0. 338
5	244. 93	284. 06	0. 286
6	298. 33	372. 55	0. 310
7	241. 35	172. 35	0. 143

具有很高的 Δn (0.3 左右),同时其粘度又没有单体 3 和单体 7 那么高。从分子结构上看,这些单体的一个共同特点是其中心基团都包含二苯乙炔结构,并且侧向没有明显的极性取代基(除了单体 2)。单体 2 和单体 1 具有相似的结构,其主要区别在于中心基团。对比实验结果可以发现,二苯乙炔比联苯结构对 Δn 的贡献大得多,但二者的粘度大小相当。所以,二苯乙炔非常适合用来开发低粘度高 Δn 液晶,该结构已被广泛地应用于各种高档液晶材料的开发当中^[5,9-12]。单体 6 中的中心基团在二苯乙炔的基础上又增加了一个苯环,从而形成了更大的共轭体系,这使得其 Δn 接近 0.35。另外,为了改善其互溶性,又在二苯乙炔一端的苯环的内侧引入了 F 原子。利用 AM1 方法,计算得到单体 3,5,6 的偶极矩分别

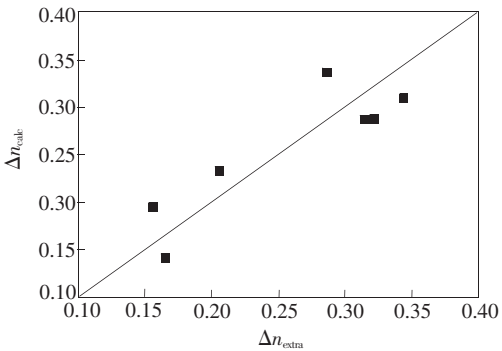


图 3 7 种液晶化合物的 Δn 的外推结果与计算结果的比较

Fig. 3 Extrapolated vs. calculated values of Δn for the 7 liquid crystal compounds

为 15×10^{-30} , 4.4×10^{-30} , 3.7×10^{-30} C·m。这表明,单体 6 中的氟原子并没有使它的极性显著增大,所以其粘度仍然较低(见表 1)。因此,可以用单体 6 作为基体,选取适当的液晶材料与之混配,来开发具有低粘度高 Δn 特性的实用液晶。

4 结 论

含有二苯乙炔结构的液晶不仅具有较大的 Δn ,同时还具有相对较低的粘度,比联苯结构更适合用来开发高 Δn 低粘度液晶。实验合成了多种以二苯乙炔为中心基团的液晶单体,其 Δn 都在 0.3 左右,这比联苯液晶有了很大的提高。另外,在二苯乙炔一端上苯环的内侧进行氟取代,不仅不会使液晶的极性明显增大、粘度升高,还能改善其互溶性。因此,该类液晶化合物非常适合用于要求具有快速响应特性的液晶器件。

参 考 文 献:

[1] Demus D, Goodbye J W, Gray G W, *et al.* *Handbook of Liquid Crystals* [M]. Chichester:Wiley-VCH, 1998.

[2] 杨傅子. 近期液晶研究中的几个新方向——液晶非显示应用基础研究中的进展 [J]. *物理学进展*, 2008, 28(2): 107-129.

[3] 曹召良,穆全全,胡立发,等. 液晶波前校正器位相调制非线性及闭环校正研究 [J]. *液晶与显示*, 2008, 23(2): 157-162.

[4] Gauza S, Wen C H, Wu S T, *et al.* High birefringence liquid crystals for photonic applications [J]. *Proc. of SPIE*, 2005, 5947: 594706.

[5] 罗秀军,杨增家. 含氟二苯乙炔类液晶材料的合成和性质研究 [J]. *液晶与显示*, 1999, 14(2): 90-93.

[6] 穆全全,刘永军,胡立发,等. 光谱型椭圆仪对各向异性液晶层的测量 [J]. *物理学报*, 2006, 55(3): 1055-1060.

[7] Klasen M, Bremer M, Götz A, *et al.* Calculation of optical and dielectric anisotropy of nematic liquid crystals [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, 37(8A): 945-948.

- [8] Pauluth D, Tarumi K. Advanced liquid crystals for television [J]. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14: 1219-1227.
- [9] 李衡峰,刘克刚,王侃,等. 含 1,3,2-二氧杂环的二苯乙炔类液晶的合成与相变的研究 [J]. *液晶与显示*, 2001, 16(3):176-180.
- [10] 王侃,赵晨曦,李衡峰,等. 含三氟乙氧基的二苯乙炔类液晶的合成和相变研究 [J]. *液晶与显示*, 2001,16(3): 188-197.
- [11] 王小伟,刘骞峰,高仁孝,等. 反式-环己基含氟二苯乙炔类液晶的合成与性能 [J]. *应用化学*, 2004, 21(3): 281-285.
- [12] 李韶辉,刘红伟,刘鑫勤,等. 特性炔类液晶的简便合成 [J]. *液晶与显示*, 2007,22(1): 1-5.

Synthesis and Properties of High Birefringence and Low Viscosity Liquid Crystal

ZHANG Ran^{1,2}, PENG Zeng-hui¹, LIU Yong-gang¹, XUAN Li¹, ZHANG Zhi-yong³

(1. *State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China, E-mail: arandy@tom.com;*

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. Department of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract

A group of liquid crystal (LC) single compounds with low polar or fluorine substitutes, which employee tolane as their mesogenic core, were synthesized and mixed with commercial liquid crystal mixture (10% by weight). Then, parallel-aligned liquid crystal cells were made with these mixtures. The viscosities of these mixtures were measured by rotational viscometer respectively. And the birefringence (Δn) of these LC cells were measured by spectroscopic ellipsometer at 633 nm. The Δn of each LC single compound was extrapolated, the results show a reasonable correlation with that calculated by Vuks equation. These tolane-type liquid crystals have remarkable higher Δn than the biphenyl compounds, and relative low viscosity, so should be suitable for the applications that require high speed response.

Key words: birefringence; viscosity; tolane; fast response; liquid crystal

作者简介:张然(1980—),男,河北邯郸人,博士研究生,主要研究方向是液晶材料物理及快速响应液晶器件。