

文章编号: 1007-2780(2010)04-0490-04

二氟亚甲氧基化合物对液晶低温黏度的影响

刘 运¹, 张智勇^{1*}, 任占冬¹, 戴志群¹, 未本美¹, 宣 丽²

(1. 武汉工业学院 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023;

2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘 要: 液晶显示(LCD)的响应速度与液晶材料黏度成反比关系。到目前为止,液晶低温黏度及其低温响应速度对温度依赖性大的问题一直没有解决,成为液晶显示技术与应用发展的瓶颈。文章利用二氟亚甲氧基烷基苯两环液晶化合物作为液晶组分和溶剂,探讨液晶化合物和液晶混合物的低温黏度行为及其对温度的依赖性。实验结果表明:二氟亚甲氧基烷基苯两环液晶化合物不仅能有效降低液晶的低温黏度,减小液晶低温黏度对温度的依赖性,而且可作为液晶溶剂和液晶组分配置液晶组合物,有效地降低液晶材料的低温黏度和减小低温黏度对温度的依赖性。

关 键 词: 二氟亚甲氧基烷基苯; 液晶材料; 低温黏度; 温度依赖性

中图分类号: O753⁺.2

文献标识码: A

Effect of Difluorooxymethylene Alkylbenzene on Properties of Low-Temperature Viscosity

LIU Yun¹, ZHANG Zhi-yong^{1*}, RENG Zhan-dong¹,DAI Zhi-qun¹, WEI Ben-mei¹, XUAN Li²

(1. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;

2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Science, Changchun 130033, China)

Abstract: Response speed of liquid crystal displays(LCD) is contrast to the rotational viscosity of liquid crystal materials. So far, the problem that low-temperature magnitude dependence of viscosity and response time was not been resolved, which has become the bottleneck of development and application of liquid crystal display technology. In this paper, the difluoromethoxymethylene-bridged alkylbenzenes compounds with two aromatic rings were used as liquid crystal components and solvents, to study their behavior of viscosity at different temperature. It was found that compositions not only were super low viscosity and very small temperature dependence, but also can be used as liquid crystal solvent and components to reduce the viscosity and the low-temperature dependence of liquid crystal materials effectively.

Key words: difluorooxymethylene-bridged alkylbenzenes; liquid crystals materials; low-temperature viscosity; temperature dependence

收稿日期: 2010-03-18; 修订日期: 2010-05-27

基金项目: 国家自然科学基金(No. 60736042); 湖北省自然科学基金(No. 2007ABA279)

作者简介: 刘运(1983—), 男, 广西玉溪人, 硕士研究生, 从事液晶材料研究工作。

* 通讯联系人, E-mail: zzy6211@126.com, zzy6211@yahoo.com.cn

1 引 言

液晶显示器(LCD)的响应速度相对较慢。目前的 TFT-LCD 在视频显示中仍存在动画拖影问题,尤其是在低温环境下,显示速度慢、图像拖尾明显,限制了 LCD 的工作温度范围。造成这一问题的主要原因是液晶材料的低温黏度过大^[1-3]。目前,国内外在低温黏度及低温响应速度方面的文献报导还很少。

响应速度是液晶显示一项重要的性能指标。液晶分子是通过状态变化导致其具有不同的折射率和不同的光线通过来实现其显示的物理过程,所需要的时间称为响应时间(Response time: $T_{on} + T_{off}$)。TFT-LCD 的响应时间 T 主要与液晶旋转黏度(r_1)、液晶的介电各向异性($\Delta\epsilon$)、盒厚(d)及阈值电压(V_{th})有关^[4]: $T \propto r_1 \cdot d^2 / (\Delta\epsilon \cdot V_{th}^2)$ 。

盒厚愈小、操作电压愈大、黏度愈低、介电各向异性愈大,则反应时间愈短,响应速度越快。而黏度是液晶材料特性,是决定液晶响应速度的主要因素。液晶材料的黏度是由液晶分子结构及其各组分分子间的相互作用力和低温互溶性决定的。

二氟亚甲氧基类液晶是 20 世纪 90 年代逐渐开发出一类含氟液晶化合物^[5-6],黏度较小,与其他液晶化合物的相容性好,在液晶材料中引入后可增加分子稳定性,可以提高液晶材料的电阻率及电荷保持率,有利于改善液晶的低温显示性能,是近年来发现和开发的综合性能最突出的液晶化合物之一。

本文利用二氟亚甲氧基烷基苯两环液晶化合物作为液晶组分和溶剂,探讨了液晶化合物和液晶混合物的低温黏度行为及其对温度的依赖性。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

实验中使用的材料主要有:戊基苯甲酸-3-氟-4-氰基苯酚酯[5PEP(3F,CN)]、丙基苯甲酸戊基苯酚酯(3PEP5),由石家庄美星化工有限公司提供;1-(4-烷基联苯基)-2-(4-烷基-3',6'-二氟苯基)乙炔[mP(2F,6F)TPPn]、丙基苯二氟亚甲氧基戊基苯(3PdFOP5, Ia)、反式丙基环己基二氟亚甲氧基氟苯(3HdFOPF, Id),由本实验室合成;混合

液晶(IJ40600-100+0.83% S811),由石家庄永生华清液晶材料公司提供。

实验中使用的测试仪器主要有美国 TA 公司的 AR500 液体流变仪和 Q100 型 DSC 测试仪。

二氟亚甲氧基桥键二环液晶化合物(I)的分子结构如图 1 所示。

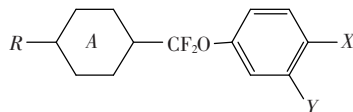


图 1 二氟亚甲氧基液晶化合物(I)的分子结构
Fig. 1 Structure of difluorooxymethylene-bridge LC compounds (I)

2.2 配置混合液晶样品

2.2.1 二氟亚甲氧基二环类化合物作为液晶溶剂

准确称取目标化合物 0.40 g 作为液晶溶质,准确称取液晶溶剂 1.60 g,加热溶解后,搅拌 0.5 h 即可得到乳白色液体。本实验分别用 5PEP(3F, CN)、3P(2F, 6F)PP2、5P(2F, 6F)PP3 等液晶化合物作为溶质,分别用 3PEP5 和 3PdFOP5(Ia)作为液晶溶剂进行不同温度下的黏度变化比较。

2.2.2 二氟亚甲氧基二环类化合物作为液晶组分

准确称取混合液晶样品和二氟亚甲氧基二环液晶化合物(I),精确到 0.000 1 g。加热溶解后,保温搅拌 0.5 h,冷却至室温即可得到乳白色液体。

2.3 液晶低温性能测试

将配置好的混合液晶放到流变仪工作台上进行流变测试。温度范围设置为 $-10 \sim 80$ °C,扭矩为 $50 \text{ N} \cdot \text{m}$,升温速率为 5 °C/min,取 90 个点,测量不同温度下的黏度变化情况,并将其绘制成温度-黏度曲线。

3 结果与讨论

3.1 二氟亚甲氧基二环液晶化合物作为溶剂对低温黏度的影响

3.1.1 对大极性酯类化合物 5PEP(3F, CN)黏度的影响

图 2 是用戊基苯甲酸-3-氟-4-氰基苯酚酯[5PEP(3F, CN)]作为液晶溶质,分别以丙基苯甲酸戊基苯酚酯(3PEP5)和丙基苯二氟亚甲氧基戊基苯(3PdFOP5, Ia)为液晶溶剂,所测得的不同

温度下的黏度变化曲线。从图 2 可以看出,酯类液晶化合物 5PEP(3F,CN)在二氟亚甲氧基化合物 3PdFOP5(1a)中的黏度不仅较小,而且随温度变化也较小,即使在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,黏度对温度的依赖性也很小(见图 2 中绿线)。不同的是,5PEP(3F,CN)在 3PEP5 中的低温黏度不仅很大,而且随着温度的下降,温度对黏度的影响也越来越大,即低温黏度对温度的依赖性较大。随着温度的降低,其黏度逐渐增加,在接近 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时曲线陡度突然变大,这是因为接近其化合物 3PEP5 的凝固点(熔点为 $17.5\text{ }^{\circ}\text{C}$)的缘故,见图 2 中黑线所示。

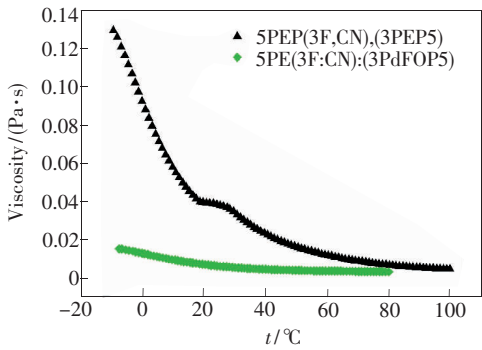


图 2 化合物 5PEP(3F,CN)在 3PdFOP5 和 3PEP5 中的温度-黏度曲线

Fig. 2 Viscosity and temperature for comopound 5PE(3F,CN)

3.1.2 对含氟联苯乙炔类液晶[mP(2F,6F)TP-Pn]低温黏度的影响

图 3 为 mP(2F,6F)TPPn 在 3PdFOP5 和 3PEP5 中的温度-黏度曲线。从图 3 可以看出,当溶于液晶溶剂 3PEP5 中时,含氟联苯乙炔类液晶 3P(2F,6F)TPP2 和 5P(2F,6F)TPP3 在室温以上

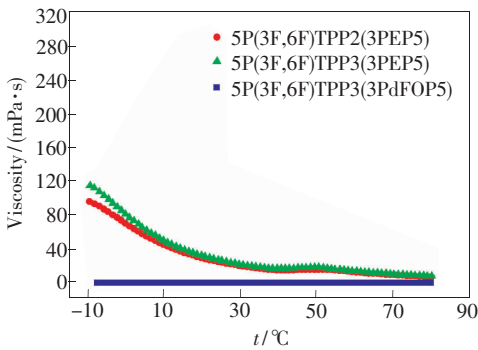


图 3 mP(2F,6F)TPPn 在 3PdFOP5 和 3PEP5 中的温度黏度曲线

Fig. 3 Viscosity and temperature for the series of mP(2F,6F)TPPn

区域黏度的温度依赖性较小,且不同烷基化合物之间的黏度相差不大;但在低温区域($\leq 20\text{ }^{\circ}\text{C}$),含氟联苯炔类液晶化合物的黏度对温度的依赖性较大,随着温度的降低,其黏度增加显著,这可能是因为 3PEP5 的凝固点较高,其分子的黏度较大的缘故。

当采用 3PdFOP5 作为液晶溶剂时,含氟联苯炔类液晶化合物的黏度很低,从高温区域到低温($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$)的黏度几乎不随温度变化,这可能是由于 3PdFOP5 的熔点和黏度很低的缘故。

3.2 二氟亚甲氧基二环液晶作为液晶组分对混合液晶低温黏度的影响

以二氟亚甲氧基类液晶化合物 3HdFOPF(Id)作为组分掺在混合液晶(IJ40600-100+0.83% S811)中,进行低温黏度性能分析。从图 4 中可见,Id 作为液晶组分使液晶组合物的黏度大幅降低,而且随着 Id 含量的增加,其液晶混合物的低温黏度随温度变化越来越小。如图 4 所示,在(IJ40600-100+0.83% S811)混合液晶中掺入质量分数分别为 5%、10%、20.5% 和 26.5% 的 3HdFOPF(Id)时,混合液晶的低温黏度不断下降,对温度的依赖性不断减小。这为改善液晶材料的低温黏度性能提供了有利素材。对于这类液晶化合物低温性能还有待进一步分析和研究。

实验结果表明,二氟亚甲氧基桥键二环液晶化合物(I)对于降低液晶化合物和液晶组合物的低温黏度和减小低温黏度对温度的依赖性具有明显作用。这可能是因为这类化合物分子结构中的两个环结构不在同一平面上,分子的棒状刚性不强,熔点低,常温是液体化合物的原因;另外,分子中心桥键——二氟亚甲氧基的二个侧位氟原子减小了分子间的相互作用力,这也有利于降低液晶

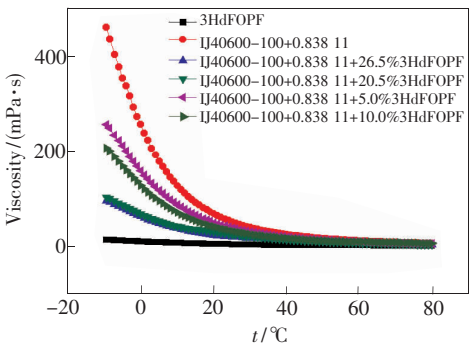


图 4 化合物 Id 对混合液晶 IJ40600-100 的影响

Fig. 4 Effect of compound Id on IJ40600-100

材料的黏度。

4 结 论

二氟亚甲基桥键双环类液晶化合物的熔点低

且低温黏度性能优异,可作为混合液晶主要组分或溶剂以降低液晶材料的低温黏度和对温度的依赖性,有利于提高液晶的低温响应速度,改善液晶的低温显示性能。

参 考 文 献:

[1] Krisch P, Bremer M. Nematic liquid crystals for active matrix display;Molecular design and synthesis [J]. *Chem. Int. Ed.*, 2000, 39: 4216-4235.
[2] Shuichi M, Yasuyuki K, Kazutoshi M, *et al.* Alpha-difluorobenzyl ether derivatives, liquid crystal compositions, and LCD devices;EP,0893424 [P]. 1999-01-27.
[3] Pauluth D, Tarumi K. Advanced liquid crystals for television [J]. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14:1219-1227.
[4] 丁清华,许千树. 液晶材料的发展趋势[J]. 化工技术(台湾),2002,10(11):126-130.
[5] Kirsch P, Pauluth T, Bremer M. Producing liquid crystals with CF₂O Bond;US patent, US 6787062 [P]. 2003-04-10.
[6] 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):409-413.

《发 光 学 报》

——中文核心期刊(物理学类;无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于1980年创刊,曾于1992年,1996年,2000年和2004年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于2000年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自1999年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自2000年;美国《剑桥科学文摘社网站》自2002年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自2003年已定期收录检索该刊论文。2001年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002年获中国科学院2001~2002年度科学出版基金“择重”资助。2004年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》为双月刊,A4开本,144页,国内外公开发行。自2007年起,国内定价:40元,全年240元,全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

地 址:长春市东南湖大路 3888 号
《发光学报》编辑部
邮 编:130033
电 话:(0431)86176862, 84613407
E-mail: fgxb@ciomp. ac. cn

国内统一刊号: CN 22-1116/O4
国际标准刊号: ISSN 1000-7032
国内邮发代号: 12-312
国外发行代号: 4863BM
<http://www.faguangxuebao.org>