

文章编号: 1007-2780(2013)06-0837-06

不同结构化合物的色散研究

史子谦^{1,2}, 张丽梅^{1,2}, 陈雪娇^{1,2}, 李 峰^{1,2}, 华瑞茂^{1,2}

(1. 石家庄诚志永华显示材料有限公司, 河北 石家庄 050091, E-mail: szq@slichem.com;

2. 河北省平板显示材料工程技术研究中心, 河北 石家庄 050091)

摘 要: 介绍了目前实现 STN 模式显示屏黑白化的主要方法。近年来 ASTN 迅速发展, ASTN 体系的色散作为一个重要参数被提出, 作为能否与 TEP 补偿膜相互匹配的依据。文章的主要工作是在一个母体液晶材料中, 加入不同结构的化合物单体, 灌注入液晶实验盒后, 对其延迟量进行测试, 并拟合出每种化合物单体在不同波长下的折射率各向异性, 计算其色散。对不同结构单体与母体混合物在不同温度下的延迟量进行测试, 并对比了各种化合物单体的色散随温度的变化趋势。对 ASTN 体系选择单体提供了化合物单体的色散依据, 具有较重要的现实意义。

关 键 词: ASTN; TEP 膜; 延迟量; 色散

中图分类号: TB322 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20132806.0837

Dispersion of Chemical Compounds with Different Structure

SHI Zi-qian^{1,2}, ZHANG Li-mei^{1,2}, CHEN Xue-jiao^{1,2}, Li Feng^{1,2}, HUA Rui-mao^{1,2}

(1. Shijiazhuang Chengzhi Yonghua Display Material Co. Ltd. Shijiazhuang 050091, China, E-mail: szq@slichem.com;

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

Abstract: The main techniques to realize black and white display for STN mode at present are introduced. With the rapid development of ASTN in recent years, the dispersion is proposed as an important parameter which decided the TEP compensation film of ASTV system can be matched or not. In this paper, the retardation were tested and the optical anisotropy were fitted in different wavelength to calculate the dispersion after different structure compounds were added in the same LC Host and then filled into the LC cells. The retardations of the mixtures of compound and LC Host under different temperature were tested also, and then the changing trends of different structure compounds dispersion were compared. The basic research on dispersion in this paper made great significant in selecting compound monomer of a ASTN system.

Key words: ASTN; TEP film; retardation; dispersion

1 引 言

超扭曲向列相显示(STN)是采用双折射原理, 背景带色。为了实现黑白显示, 目前主要采用相位补偿方式。相位补偿方式有两种, 一种是二层液晶屏方式, 另一种是相位补偿膜方式。采用

相位补偿膜取代补偿液晶屏不仅可以降低制造成本, 而且视角变宽, 更轻便, 从而解决了 D-STN 型中存在的视角窄、成本高等问题^[1]。

近几年来 ASTN(Automotive STN)发展很迅速, 由于汽车内的实际温度范围非常宽, 而一般的相位补偿膜 FSTN(Film compensated STN),

收稿日期: 2013-04-25; 修订日期: 2013-05-27

作者简介: 史子谦(1977—), 女, 河北石家庄人, 硕士, 主要从事混晶配方研发工作。

在室温时能够得到较好的补偿效果,得到黑白显示,但液晶屏底色随着温度变化而变化明显。

宝莱公司开发出的 TEP 膜 (Temperature match elliptical Polarizer),其用到的具有补偿作用的膜层材料为 LCP (Liquid crystal polymer layer)。它具有温度补偿作用,液晶屏底色随温度变化几乎不变。这就要求与 TEP 膜相匹配的液晶材料和 TEP 膜在不同温度下、不同波长时具有相同的相位延迟 (Retardation),才能在任意工作温度下,任意波长时,得到完全的补偿,最终得到很好的黑白显示。目前常用的 H-grade 型号的 TEP 膜,其色散 $\text{Dispersion}=\text{Re}(450/589)$ 。

液晶化合物的折射率各向异性是由于在分子中存在没有参与成键的离域电子和 π 电子而引起

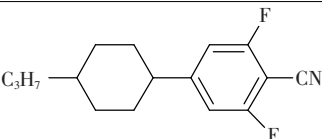
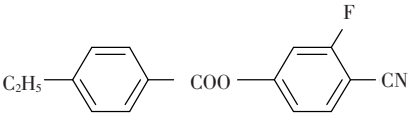
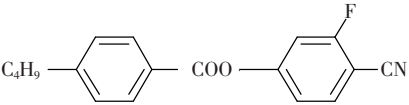
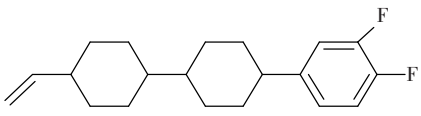
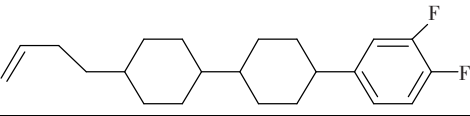
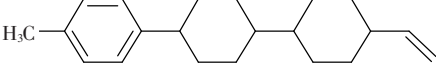
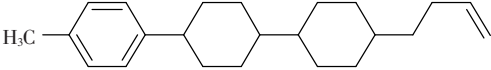
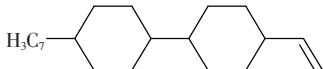
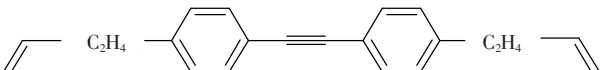
的,极化度越高的化合物,其折射率各向异性越大^[2]。而色散与液晶化合物的结构之间的关系,则鲜有报道。

2 实 验

2.1 材料

本工作将不同结构的化合物首先实验其在母体中的溶解度,单体溶解度越大,折算的单体延迟量 Δnd 越准确。按照每种单体的最大溶解度选定几种标准比例进行混合,便于不同结构化合物间的对比,而后测试单体-母体混合物在不同波长下的延迟量 Δnd ,得出其色散。母体采用如表 1 所示体系。

表 1 母体体系组成
Table 1 Composition of the LC host system

编号	结 构 式	组成(质量)/%
1		15
2		5
3		5
4		10
5		10
6		13
7		12
8		8
9		10

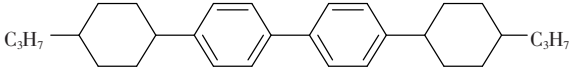
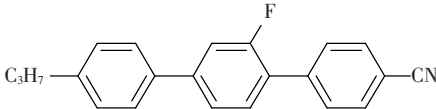
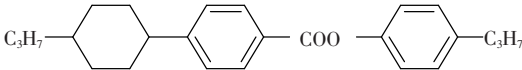
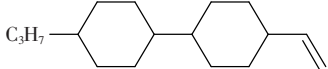
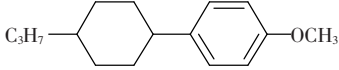
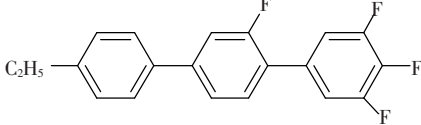
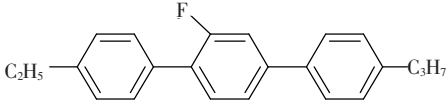
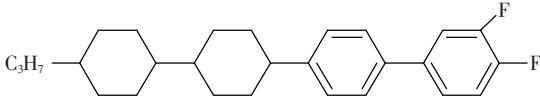
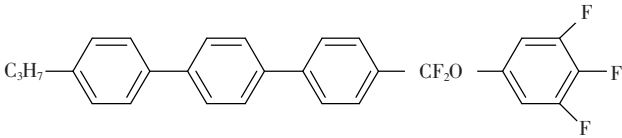
(续表)		
编号	结 构 式	组成(质量)/%
10		4
11		4
12		4

本文共研究了 19 种不同结构的单体化合物 体与母体的混合物组成比例列于表 2。
的色散情况。不同结构单体化合物的结构式、单

表 2 单体化合物结构、与母体混合比例

Table 2 Structure of compounds, and the concentration of compound and LC Host

编号	结 构 式	单体比例(质量)/%	母体比例(质量)/%
1		15	85
2		15	85
3		15	85
4		15	85
5		15	85
6		15	85
7		15	85
8		15	85
9		10	90
10		10	90

(续表)			
编号	结 构 式	单体比例(质量)/%	母体比例(质量)/%
11		10	90
12		10	90
13		15	85
14		30	70
15		30	70
16		15	85
17		15	85
18		10	90
19		15	85

2.2 样品制备与测试仪器

将此 19 种不同结构的单体化合物与母体分别按照上表所示比例混合在一起,得到混合物 SS01~SS19,将其分别放置在磁力搅拌器上,用磁转子搅拌,磁力搅拌器设置加热温度为 60 ℃。待溶解完全后,再搅拌 1 h,以保证混合物均匀。从磁力搅拌器上将混合物取下,放置至室温后,将此 19 个体系与母体体系的液晶材料混合物利用毛细管作用分别灌注到 7.0 μm 右旋 TN 实验盒中,每个体系灌 3 片实验盒。实验盒在灌注液晶前先测试盒厚。待液晶灌注好后,将实验盒灌注口的液晶擦拭干净,待测。测试液晶盒延迟量的设备为 CELL GAP MEASUREMENT SYSTEM RETS-100,大塚电子有限公司。温控设备

为低温恒温循环器,宁波天恒仪器厂;ETO001 TEMPERATURE CONTROLLER, NORTH LCD ENGINEERING R&D CENTER。测试盒厚的设备为 LCT-5076E 光电测试仪,长春联诚仪器有限公司。液晶实验盒由信利半导体有限公司生产。85-2 型恒温磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司。Sartorius Cp224s 电子精密天平,北京五洲东方科技发展有限公司。

3 结果与讨论

3.1 测试原理

因为液晶具有取向特性,所以它在平面 XY 方向的折射率存有差异 $n_e - n_o$ 。正因为如此,当光透过液晶层时,颜色(分光, Spectrum)将有变

化。就液晶这样的在 XY 方向存在折射率差异的物质来说,在 XY 方向光的行进距离会产生差异,这个差值就是相位差。相位差(Retardation)也是光相位差,利用分光测试能够求出其值。测试光学系统见图 1。在上下两层各配有旋转偏光板,下侧的偏光板被称为偏光子,上侧的偏光板被称为检光子。偏光子将测试光转换为线偏振光,直线偏振光通过液晶后将转变为椭圆偏振光。通过检光子和分光器对椭圆偏振光进行测试,借以求出相位差。

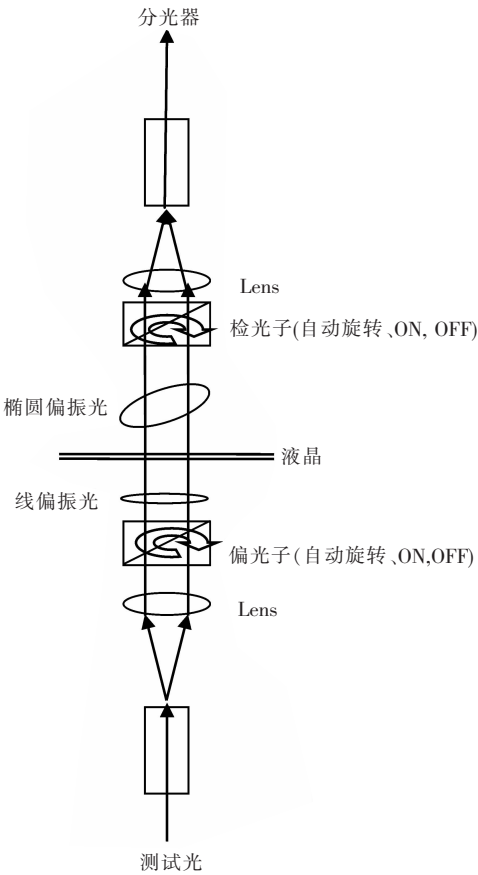


图 1 测试光学系统
Fig. 1 Optical testing system

3.2 测试结果与分析

3.2.1 室温下不同结构化合物的折射率各向异性与色散

SS01-SS19 与母体每个混合物点 3 个液晶实验盒,分别测试不同波长下的延迟量,再将 3 组数据取平均值。将混合物与母体的测试结果用下式进行拟合,得到每个单体化合物在不同波长下的折射率各向异性。

$$R_e = \Delta n \times d \tag{1}$$

$$(\Delta n)_{gh} = x(\Delta n)_g + (1 - x)(\Delta n)_h \tag{2}$$

公式(1)中, R_e 是相位延迟, Δn 是折射率各向异性, d 是液晶盒隙厚^[3]。在公式(2)^[4]中,下标 gh, g, h 分别代表新结构单体加入到母体体系后的混合物,新结构单体和母体体系, x 代表新结构单体加入到母体体系中的浓度。

计算 Dispersion= $R_e(450/589)$ 的值。测试结果如表 3 所示。

表 3 不同结构单体化合物室温时的折射率各向异性、色散

Table 3 Optical anisotropy and dispersion of different structure compounds			
单体编号	$\Delta n(450)$	$\Delta n(589)$	Dispersion (450/589)
母体	0.135 8	0.123 9	
1	0.472 1	0.3750	1.258 9
2	0.472 7	0.375 0	1.260 5
3	0.477 4	0.378 4	1.261 6
4	0.265 0	0.226 6	1.169 5
5	0.313 8	0.266 7	1.176 6
6	0.322 0	0.271 2	1.187 3
7	0.270 2	0.224 8	1.202 0
8	0.326 5	0.272 5	1.198 2
9	0.419 7	0.333 5	1.258 5
10	0.180 0	0.161 3	1.115 9
11	0.186 5	0.166 0	1.123 5
12	0.422 2	0.349 2	1.209 0
13	0.169 8	0.154 5	1.099 0
14	0.034 5	0.035 2	0.980 1
15	0.058 2	0.055 1	1.056 3
16	0.226 8	0.188 5	1.203 2
17	0.306 3	0.255 5	1.198 8
18	0.144 4	0.129 9	1.111 6
19	0.256 3	0.215 6	1.188 8

由表 3 所示数据可以看出,化合物 1、2 的结构区别在于 F 取代基的位置不同,个数相同,其余部分结构类似,所以在不同波长时的 Δn 也非常接近,色散也接近。化合物 3 与化合物 1 相比,末端基团由烷基链变为烷氧基团,增大了极化度,

因此 Δn 要大一些,色散也大一些。化合物 4、5 相比,化合物 4 在环己环与二苯乙炔之间引入了酯键,破坏了环己环与二苯乙炔的直线结构, Δn 下降,同时色散也小一些。化合物 6 与化合物 5 相比,由于末端基团引入烷氧基团, Δn 增大,色散也大。而化合物 7、8,则是两环炔结构,在末端基团引入烷氧基, Δn 增大,色散值没有太大变化,但在末端引入氰基,由于氰基极大的增加了分子的极化度, Δn 剧增,色散也剧增,与化合物 1 相当。化合物 10、11 是四元环结构,化合物 10 在一个苯环的 2 位上引入了氟取代基,增大了分子宽度,并且破坏了联苯的共轭结构,与化合物 11 相比, Δn 减小,色散也减小。化合物 12 与化合物 9 的末端极端都是氰基,区别是化合物 12 是三联苯结构,化合物 9 是二苯乙炔, Δn 类似,但色散则是化合物 12 大大低于化合物 9。化合物 16、17 相比,化合物 16 末端是三氟苯,化合物 17 是苯环上接丙基链。由于氟原子强的吸电诱导效应,使三联苯上的电子云密度降低,与化合物 17 相比, Δn 大大降低,但色散相差不多。化合物 18 与化合物 10、11 相比,主体结构类似,只是苯环与环己环的连接次序不同,并且末端苯环的 3,4 位上有氟取代基取代了氢原子。由于氟取代基的增多破坏了联苯的共轭结构,所以化合物 18 的 Δn 比化合物 10、11 小的多。化合物 19 是个二氟甲氧桥类单体,与其他化合物结构不同, Δn 与之相差不太多的是化合物 4,但色散比化合物 4 要大的多。由以上讨论可知,化合物单体的 Δn 主要与分子中没有参与成键的离域电子和 π 电子有关,离域电子和 π 电子越多,极化度越大, Δn 越大。而色散与 Δn 则没有直接联系,而是由化合物单体的主体结构决定的。如化合物 10 和 18,分子主体结构都是由两个环己环与两个苯环构成,虽然 Δn 相差非常多,但色散接近。再如化合物 12、16 和 17,主体结构相同,末端基团和氟取代基个数不同造成 Δn 差别非常大,但色散非常接近。

参 考 文 献:

- [1] 刘永智,杨开恩. 液晶显示技术 [M]. 成都:电子科技大学出版社,2000:53.
- [2] 高鸿锦. 液晶化学 [M]. 北京:清华大学出版社,2011:41.
- [3] 刘永智,杨开恩. 液晶显示技术 [M]. 成都:电子科技大学出版社,2000:35.
- [4] GAUZA Sebyastian, Wang H Y, Web C H, *et al.* High birefringence Isothiocyanato tolane liquid crystals [J]. *The Japan Society of Applied Phys.*, 2003, 42:3463-3466.

3.2.2 不同结构化合物在不同温度下的色散

本文还考察了此 19 种化合物单体在不同温度下的色散。其色散随温度的变化趋势见图 2。

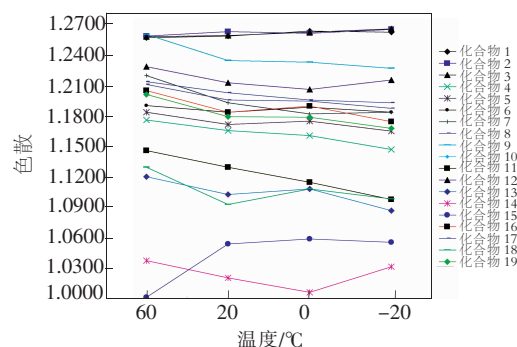


图 2 不同结构化合物色散随温度的变化趋势

Fig. 2 Changing trends of dispersion of the compounds with different structure

由表 2 可以看出,不同结构化合物单体在不同温度下的变化趋势是不同的,如化合物 1、2、3 的趋势线随温度降低而上升,而化合物 11、17 的趋势线随温度降低而下降,其余化合物的色散随温度变化呈波浪起伏。

4 结 论

综上所述,单体化合物的色散与 Δn 关系很紧密,一般情况下, Δn 越大,其色散越大。如果是由侧氟取代造成的 Δn 减小,其色散值类似于主体结构未被氟取代时的色散值。因此 ASTN 体系中的单体就有了选择性,在 589 nm 波长下 Δn 达到参数要求时,不同温度下,尤其是室温,其色散一定要与 TEP 膜相匹配,否则会造成有底色,影响对比度。色散与结构密切相关,主体结构相同的情况下,苯环侧位上氟取代基越多,折射率各向异性越小,但色散相差不多。因为 TEP 膜的色散比较小,所以不仅要选择常温时色散比较小的单体,也要选择不同温度时色散变化与 TEP 膜的色散变化趋势类似的单体。