

文章编号:1007-2780(2014)03-0311-06

四环二氟甲醚桥键液晶化合物性能研究

李娟利,李 建,车昭毅,甘 宁,安忠维*,杨晓哲,陈 涛
(西安近代化学研究所 光电材料事业部,陕西 西安 710065)

摘要:二氟甲醚桥键类液晶是目前广泛使用的一类液晶化合物,但是其相关相变行为和物理参数很少有系统地报道。本文采用 DSC、POM 测试,对系列 1 和 2 共计 7 种含环己烷的四环骨架二氟甲醚桥键液晶单体的介晶性进行了研究,并考察了不同单体对混合液晶性能的影响规律,采用加法原理对各系列单体的物理性能参数进行了外推。结果表明,与系列 2 化合物相比,系列 1 单体具有更高的清亮点和更宽的向列相温度范围。系列 2 单体由于氟原子数的增加,介电各向异性值增大。系列 1 单体可显著改善混合液晶的低温相溶性,有利于拓宽混合液晶的使用温度。

关键词:混合液晶;介晶性;介电各向异性;低温相溶性

中图分类号:O753+.2 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20142903.0311

Properties of four ring chain liquid crystalline compounds with difluoromethyleneoxy linkage group

LI Juan-li, LI Jian, CHE Zhao-yi, GAN Ning, AN Zhong-wei*, YANG Xiao-zhe, CHEN Tao

(Optical and Electrical Material Department, Xi'an Modern Chemistry
Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Liquid crystalline compounds with difluoromethyleneoxy linkage group are widely used in liquid crystal mixtures. However, their phase behavior and physical properties have not been reported systematically. The mesomorphic properties of two series of compounds 1 and 2 with cyclohexyl group were thoroughly studied by using differential scanning calorimetry (DSC) and polarizing optical microscopy (POM). The effect of all the compounds on the mixtures were systematically investigated and their physical parameters were extrapolated by using addition principle. The results show that compounds 1 have higher clearing point and wider nematic phase temperature range than that of compounds 2. Due to the increase of a fluorine atom on the skeleton, compounds 2 have higher dielectric anisotropy than that of compounds 1. Compounds 1 can significantly improve low temperature miscibility and broaden the mixed liquid crystal temperature range.

Key words: liquid crystal mixture; mesomorphic property; dielectric anisotropy; miscibility

1 引言

液晶显示器件的性能在一定程度上受制于液晶材料的性能,探索开发性能优异、指标平衡的新

型液晶材料是液晶材料研究的主要问题。在诸多液晶性能中,快响应和低阈值电压始终是高性能液晶材料追求的目标。由 TN-TFT 型显示模式阈值电压公式^[1]可知,减小弹性常数 K 或增加介电常数 $\Delta\epsilon$ 均可降低阈值电压,而调节弹性常数的大小

收稿日期:2013-09-04;修订日期:2013-09-30.

* 通信联系人, E-mail: gmecazw@163.com

往往较困难,因此寻求高介电各向异性液晶材料是简单可行的办法。由响应时间公式^[2]可知,要想提高响应速度,必须降低黏度或减小盒厚。二氟甲醚桥键类液晶兼具有较低的旋转黏度和高介电各向异性的优点,不仅能够降低工作电压^[3],同时可缩短响应时间,在新一代高性能混合液晶配方中被广泛应用^[4]。2004 年 Shuichi Matsui 等^[5]报道了新型三苯环骨架结构二氟甲醚桥键液晶化合物,虽然可有效降低混合液晶的阈值电压,但由于该系列化合物没有液晶相,会导致混合液晶配方清亮点大幅下降。2009 年 Takashi Hiraoka^[6] 和 Hiroyuki Tanaka 等^[7]分别报道了含二氟甲醚桥键的四苯环和五苯环结构液晶化合物,这两类化合物与三苯环结构二氟甲醚化合物相比虽然具有更大的介电各向异性、更高的双折射率和更宽的向列相温度范围,但是存在近晶相温度范围宽,相溶性差等缺点,使其应用受到限制。含环己烷的四环骨架二氟甲醚桥键类液晶化合物虽然被包含在专利^[8]报道的结构通式中,但有关其物理性能数据以及在配方中的应用规律尚未见文献报道。本文通过合成 2 个系列共计 7 种含环己烷的四环二氟甲醚桥键类液晶单体,系统地研究了此类液晶单体的物理特性以及在配方中的应用规律,为设计高性能液晶单体及配方提供依据。

2 实 验

2.1 仪器

美国 Nicolet 公司 60SXR-FTIR 型红外光谱仪;瑞士 Bruker 核磁共振仪(500 MHz,溶剂为 CDCl₃,TMS 为内标);日本岛津色谱仪器有限公司 GC-14C 气相色谱仪(DB-1 毛细管柱,氢火焰检测器);美国 TA 公司 TA-Q20 型差示扫描量热仪;上海长方光学仪器有限公司 XPN-203 型偏光显微镜;日本 ATAGO 公司 NAR-4T 型阿贝折光仪;美国 INSTEC 公司 IV1-cust 型液晶综合测试仪。

2.2 试剂

4-(反式-4-烷基环己基)溴苯、2-氟-4-(反式-4-烷基环己基)溴苯来自西安彩晶光电科技股份有限公司,5-溴-2-[二氟(3,4,5-三氟苯氧基)甲基]-1,3-二氟苯来自浙江永太科技股份有限公司,其它均为化学试剂。

2.3 合成

采用文献^[5,9]中的方法合成了 2 个系列共计 7 种含环己烷的四环二氟甲醚液晶单体,单体纯度均达到 99.9% 以上,收率 82% 以上,其合成路线如图 1 和图 2 所示。

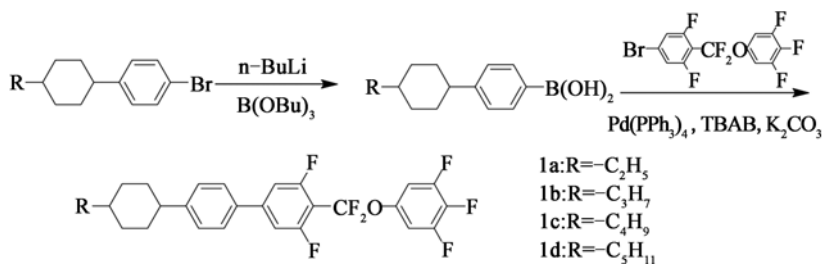


图 1 系列 1 合成路线

Fig. 1 Synthesis route of compounds 1

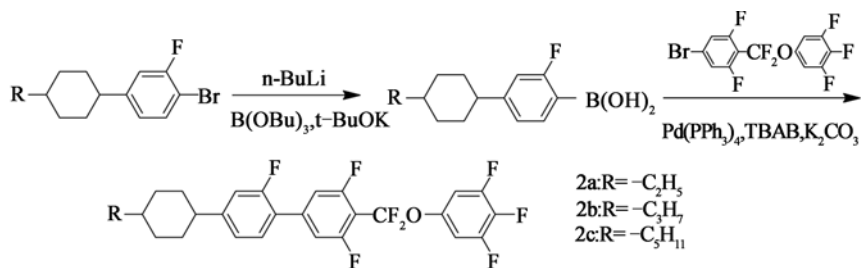


图 2 系列 2 合成路线

Fig. 2 Synthesis route of compounds 2

采用 ^1H NMR、IR 对系列 1 和系列 2 化合物的结构进行了表征,数据如下:

1a: ^1H NMR(δ , CDCl_3): 0.921(t, 3 H, $J=15$ Hz), 1.029~1.111(m, 2 H), 1.182~1.312(m, 3 H), 1.464~1.529(m, 2 H), 1.892~1.943(m, 4 H), 2.498~2.555(m, 1 H), 6.953~7.012(m, 2 H), 7.187~7.208(d, 2 H, $J=10.5$ Hz), 7.313~7.329(d, 2 H, $J=8$ Hz), 7.482~7.498(d, 2 H, $J=8$ Hz); IR(KBr, cm^{-1}): 2 950, 2 870(m, $-\text{CH}_3$), 1 596, 1 544(s, $\text{C}=\text{C}$ 骨架), 1330(s, $\text{F}-\text{C}-\text{F}$), 1 171(m, 苯环 $\text{C}-\text{F}$);

1b: ^1H NMR(δ , CDCl_3): 0.911(t, 3 H, $J=14.5$ Hz), 1.031~1.114(m, 2 H), 1.207~1.236(m, 2 H), 1.296~1.380(m, 3 H), 1.437~1.496(m, 2 H), 1.874~1.935(m, 4 H), 2.497~2.552(m, 1 H), 6.953~7.045(m, 2 H), 7.188~7.209(d, 2 H, $J=10.5$ Hz), 7.312~7.329(d, 2 H, $J=8.5$ Hz), 7.482~7.498(d, 2 H, $J=8$ Hz); IR(KBr, cm^{-1}): 2 949, 2 883(m, $-\text{CH}_3$), 1 600, 1 544(s, $\text{C}=\text{C}$ 骨架), 1 335(s, $\text{F}-\text{C}-\text{F}$), 1 165(m, 苯环 $\text{C}-\text{F}$);

1c: ^1H NMR(δ , CDCl_3): 0.910(t, 3 H, $J=14.5$ Hz), 1.023~1.107(m, 2 H), 1.203~1.238(m, 2 H), 1.281~1.397(m, 3 H), 1.407~1.491(m, 2 H), 1.875~1.938(m, 4 H), 2.488~2.543(m, 1 H), 6.957~6.989(m, 2 H), 7.024~7.052(q, 2 H), 7.087~7.106(q, 2 H), 7.191~7.212(d, 2 H, $J=10.5$ Hz), 7.335(t, 2 H, $J=16$ Hz); IR(KBr, cm^{-1}): 2 879(m, $-\text{CH}_3$), 1 604, 1 547(s, $\text{C}=\text{C}$ 骨架), 1 338(s, $\text{F}-\text{C}-\text{F}$), 1 179(m, 苯环 $\text{C}-\text{F}$);

1d: ^1H NMR(δ , CDCl_3): 0.901(t, 3 H, $J=14$ Hz), 1.009~1.112(m, 2 H), 1.214~1.361(m, 9 H), 1.434~1.518(m, 2 H), 1.906(t, 4 H, $J=22.5$ Hz), 2.495~2.556(m, 2 H), 6.953~7.011(m, 2 H), 7.186~7.207(d, 2 H, $J=10.5$ Hz), 7.311~7.327(d, 2 H, $J=8$ Hz), 7.480~7.497(d, 2 H, $J=8.5$ Hz); IR(KBr, cm^{-1}): 2 948, 2 880(m, $-\text{CH}_3$), 1601, 1543(s, $\text{C}=\text{C}$ 骨架), 1331(s, $\text{F}-\text{C}-\text{F}$), 1171(m, 苯环 $\text{C}-\text{F}$);

2a: ^1H NMR(δ , CDCl_3): 0.902(t, 3 H, $J=14.5$ Hz), 1.021~1.104(m, 2 H), 1.195~1.312(m, 3 H), 1.407~1.491(m, 2 H), 1.894~1.947(m, 4 H), 2.490~2.551(m, 1 H), 6.958~7.001(m,

2 H), 7.026~7.053(q, 1 H), 7.089~7.108(q, 1 H), 7.191~7.213(d, 2 H, $J=11$ Hz), 7.336(t, 1 H, $J=16$ Hz); IR(KBr, cm^{-1}): 2 953, 2 870(m, $-\text{CH}_3$), 1 604, 1 547(s, $\text{C}=\text{C}$ 骨架), 1 338(s, $\text{F}-\text{C}-\text{F}$), 1 178(m, 苯环 $\text{C}-\text{F}$);

2b: ^1H NMR(δ , CDCl_3): 0.910(t, 3 H, $J=14.5$ Hz), 1.023~1.107(m, 2 H), 1.217~1.248(m, 2 H), 1.280~1.395(m, 3 H), 1.407~1.491(m, 2 H), 1.876~1.939(m, 4 H), 2.488~2.543(m, 1 H), 6.958~7.001(m, 2 H), 7.024~7.052(q, 1 H), 7.087~7.106(q, 1 H), 7.191~7.213(d, 2 H, $J=11$ Hz), 7.335(t, 1 H, $J=16$ Hz); IR(KBr, cm^{-1}): 2879(m, $-\text{CH}_3$), 1 604, 1 547(s, $\text{C}=\text{C}$ 骨架), 1 338(s, $\text{F}-\text{C}-\text{F}$), 1 178(m, 苯环 $\text{C}-\text{F}$);

2c: ^1H NMR(δ , CDCl_3): 0.901(t, 3 H, $J=14.5$ Hz), 1.023~1.105(m, 2 H), 1.407~1.491(m, 9 H), 1.405~1.482(m, 2 H), 1.880~1.938(m, 4 H), 2.487~2.542(m, 1 H), 6.957~7.000(m, 2 H), 7.023~7.051(q, 1 H), 7.086~7.106(q, 1 H), 7.190~7.212(d, 2 H, $J=11$ Hz), 7.334(t, 1 H, $J=16$ Hz); IR(KBr, cm^{-1}): 2 879(m, $-\text{CH}_3$), 1 605, 1 548(s, $\text{C}=\text{C}$ 骨架), 1 340(s, $\text{F}-\text{C}-\text{F}$), 1 179(m, 苯环 $\text{C}-\text{F}$).

3 结果与讨论

3.1 液晶单体热性能

利用差示扫描量热仪对合成的 2 个系列 7 种化合物的热性能进行测试,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,数据见表 1。

利用偏光显微镜对所合成的 7 种单体织构进行观察,其加热和冷却过程均呈现典型的向列相丝状织构或向列相纹影织构,相变过程与 DSC 测试相态变化吻合。总结 2 个系列单体热性能变化规律如下:

(1)末端烷基链碳原子数对相变温度的影响

由表 1 数据可以看出:系列 1 化合物的清亮点变化随末端烷基链的增长呈现奇偶效应,该系列单体的向列相温度范围随末端烷基链的增长而变宽。系列 2 化合物当末端烷基链为丙基时单体的熔点最高、乙基次之、戊基最低,该系列化合物的清亮点随末端烷基链的增长而升高,液晶相温度范围随烷基链的增长而变宽。

表 1 系列 1,2 化合物的 DSC 数据

Tab. 1 DSC data of series of compounds 1,2

化合物代号	相变温度/℃	向列相温度范围/℃	熔融焓/(kJ·mol ⁻¹)	清亮焓/(kJ·mol ⁻¹)
1a	C76.70 N 110.93 I	34.23	26.15	0.28
1b	C 82.06 N 141.31 I	59.25	28.94	0.53
1c	C 72.07 N 135.20 I	63.13	29.58	0.35
1d	C 59.74 N 139.44 I	79.70	27.78	0.46
2a	C 82.61 N 100.24 I	17.63	28.48	0.28
2b	C 83.96 N 130.17 I	46.21	31.54	0.52
2c	C76.58 N 130.84 I	54.26	31.18	0.43

(2)侧向氟取代基对相变温度的影响

由表 1 数据可以看出:系列 2 化合物与系列 1 化合物相比,在苯环侧向增加一个氟原子后,熔点升高、清亮点下降,向列相温度范围变窄。这是因为在苯环上引入侧向氟取代基后,分子本身的共平面性被破坏,分子间距离增加,导致分子间作用力减小,从而使清亮点下降。另外,引入侧向氟原子后单体的熔融焓值升高,导致其在混合液晶中的相溶性变差。

(3)环骨架对相变温度的影响

含环己烷的四环二氟甲醚化合物与四苯环二氟甲醚化合物^[6]相比具有更高的清亮点和更宽的向列相温度范围,这是因为用环己烷代替苯环后,由于环己基存在反式构型的几何排列协调,相互交错叠垒,形成更紧密堆积,致使清亮点升高。另外,含环己烷的四环二氟甲醚化合物只呈现较宽的向列相,而四苯环二氟甲醚化合物随着烷基链的增长会出现近晶相,在配方应用中会诱导混合液晶产生近晶相,使其应用大大受限。

3.2 配方性能测试和单体评价

3.2.1 单体物理性能

选取烷基链均为丙基的单体 1b、2b 以及图 3 所示的参比化合物^[6]为代表,按 10% 质量比添加到基础配方 P₀ 中得到混合液晶。基础配方 P₀ 由 3 种单体液晶:反式-1-(4-乙基双环己基)-3,4-二氟苯、反式-1-(4-丙基双环己基)-3,4-二氟苯、反式-1-(4-戊基双环己基)-3,4-二氟苯,按照质量比 1:1:1 配成。

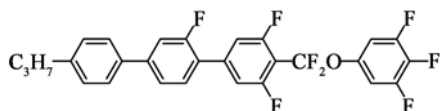


图 3 参比化合物 R

Fig. 3 Reference compound R

在 25 ℃、589 nm 下进行混合液晶的双折射率测试;用 10 μm 的反平行盒,在 25 ℃下进行混合液晶的物理性能测试,并依据加法原理对单体的双折射率、介电各向异性值以及黏度值进行外推,数据见表 2。

表 2 配方和单体的物理性能数据

Tab. 2 Physical properties of mixtures and liquid crystal compounds

代号	Δn	$\Delta\epsilon$	K_{11}	K_{33}	$\gamma_1 /$ (mPa·s)
P ₀	0.080	5.63	10.2	28.9	156.5
10%1b+90%P ₀	0.087	7.33	10.14	25.43	160.6
10%2b+90%P ₀	0.0832	7.74	9.432	25.87	161.6
10%R+90%P ₀	0.0938	8.08	10.15	23.67	155.7
1b	0.150*	22.63*	—	—	202.69*
2b	0.112*	26.73*	—	—	215.67*
R	0.218*	30.13*	—	—	148.68*

注:* 代表外推数据

由表 2 可看出:化合物 1b、2b 与参比化合物 R 相比,由于环己烷减弱了分子线性共轭程度故双折射率和介电各向异性值有所下降,同时黏度略有增加。化合物 2b 与 1b 相比,侧向氟原子的使分子偶极距增加,因此介电常数明显增大,但由于极化度下降导致双折射率下降。

3.2.2 单体相溶性

将液晶单体以 20% 质量比添加到基础配方 P₀ 中,在不同温度下储存,观察其相溶性,实验结果见表 3。

表 3 相溶性试验

Tab. 3 Miscibility test of liquid crytsal compounds

单体代号	25 ℃	5 ℃
1a	无晶析	晶析
1b	无晶析	晶析
1d	无晶析	无晶析
2b	晶析	
R	晶析	

由表 3 可以看出: 系列 1 化合物具有最好的相溶性; 系列 2 化合物由于熔融焓值较高, 相溶性变差, 在混合液晶中易晶析; 参比化合物 R 由于

存在近晶相, 在混合液晶中易导致晶析。目前 TFT 混合液晶配方中所用含环己烷液晶用量在 70% 左右, 由相似相溶原理, 系列 1 化合物尤其是 1d 最有利于改善配方的低温相溶性。

3. 2. 3 单体对宽温混合液晶性能影响

设计了两款具有高介电各向异性值、低阈值电压、快速响应的宽温混合液晶配方, 配方体系为二氟甲醚组份 28%、含烯键非极性组份 59%、高清亮点组份 13%, 其中配方 1 含有 5% 质量比的参比化合物 R, 配方 2 含有 5% 质量比的系列 1 化合物, 配方的测试数据见表 4。

表 4 配方测试数据

Tab. 4 Data of liquid crystal mixtures

代号	T _{NI} /℃	Δn	$\Delta \epsilon$	V _{th} /V	V _{sat} /V	t _r /ms	t _f /ms	γ_1 /(mPa · s)	低温存储
配方 1	106	0.1042	6.73	1.52	2.54	2.35	11.19	76.9	−30 ℃ 144 h 晶析
配方 2	109	0.1016	6.50	1.52	2.57	2.54	11.93	78.4	−40 ℃ 240 h 无晶析

2 款配方的测试数据结果显示: 用系列 1 化合物替代参比化合物 R, 配方的光电性能、介电各向异性值和旋转黏度值基本不变, 但清亮点提高 3 ℃, 低温存储温度扩展至 −40 ℃ 以下, 低温相溶性得以显著改善, 这对开发宽温混合液晶配方非常有利。

4 结 论

参照文献方法成功合成了 2 个系列共计 7 种含环己烷的四环二氟甲醚液晶单体, 其纯度均达

到 99.9% 以上。热性能测试发现, 系列 1 化合物的清亮点变化随烷基链的增长呈现奇偶效应, 向列相温度范围随烷基链的增长而变宽; 系列 2 化合物的清亮点和液晶相温度范围随烷基链的增长而升高和变宽。系列 2 化合物由于多引入一个氟原子, 介电各向异性值增大, 但熔点升高、清亮点下降, 向列相温度范围变窄。系列 1 化合物具有更高的清亮点、更宽的向列相温度范围和更好的低温相溶性, 能够大幅拓宽混合液晶的温度范围, 是宽温型配方的优选单体。

参 考 文 献:

[1] 王新久. 液晶光学和液晶显示[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
Wang X J. *Liquid Crystal Optics and Liquid Crystal Display* [M]. Beijing: Science Press, 2006. (in Chinese)

[2] Seunghee L, Surjya S B, Heui S J, *et al.* Devices and materials for high-performance mobile liquid crystal displays [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(1): 11893-11903.

[3] 李娟利, 李建, 杜渭松, 等. 低阈值 TFT 液晶材料物理性能研究[J]. 液晶与显示, 2010, 25(2): 166-171.
Li J L, Li J, Du W S, *et al.* Study on physical properties of TFT liquid crystals having low threshold voltage [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2010, 25(2): 166-171. (in Chinese)

[4] 张兴, 郑成武, 李宁, 等. 液晶材料与 3D 显示[J]. 液晶与显示, 2012, 27(4): 448-455.
Zhang X, Zheng C W, Li N, *et al.* Liquid crystal materials and 3D display [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(4): 448-455. (in Chinese)

- [5] Matsui S, Kondo T, Sago K. Synthesis and properties of novel liquid crystalline compounds having a difluoromethyleneoxy moiety as a linkage group [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, 411(1): 127-137.
- [6] Hiraoka T, Fujita A. Novel liquid crystalline four ring chain difluoromethyleneoxy compounds for quicker response LC mixtures [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2009, 509(1): 89-95.
- [7] Tanaka H, Fujita A. Nematic liquid crystal compounds with five-ring framework [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2009, 509(1): 118-133.
- [8] 田中裕之. 具有 CF₂O 结合基的五环液晶化合物、液晶组成物以及液晶显示元件, 中国: CN200880006097. X [P]. 2010-01-20.
Tian Z Y Z. Liquid crystalline five ring china difluoromethyleneoxy compounds, LC mixtures and LCD, China: CN200880006097. X [P]. 2010-01-20. (in Chinese)
- [9] Tomovuki K, Kouki S, Shuichib M, *et al.* Difluoromethyl ethera derivative and process for producing the same, US: 2002120168A1 [P]. 2002-08-29.

作者简介: 李娟利(1977—), 女, 陕西宝鸡人, 硕士, 高级工程师, 主要从事彩色液晶材料研发及性能研究。E-mail: lij1208@sohu.com