

文章编号:1007-2780(2015)02-0224-05

异硫氰酸酯类化合物在混合液晶中的应用

孟劲松^{1,2*}, 吕文海^{1,2}, 员国良^{1,2}, 张芳苗^{1,2},邸玉静^{1,2}, 丰景义^{1,2}, 颜希哲^{1,2}, 华瑞茂^{1,2,3}

(1. 石家庄诚志永华显示材料有限公司, 河北 石家庄 050091;

2. 河北省平板显示材料工程技术研究中心, 河北 石家庄 050091;

3. 清华大学 化学系, 北京 100084)

摘要:近些年来,液晶透镜技术得到了长足的进步和广泛的应用,尤其是在立体显示技术中。液晶透镜为了获得高的光学效率和快速的响应时间,要求使用的液晶混合物具有较大的折射率各向异性、较小的旋转黏度、较大的介电各向异性以及大的 K 值。文中将异硫氰酸酯类化合物引入到液晶透镜用混合液晶中,获得了具有大折射率各向异性,较大的 K 值、较小的旋转黏度的液晶混合物。

关键词:液晶透镜;大折射率;异硫氰酸酯

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20153002.0224

Application of isothiocyanate compounds in liquid crystal mixtures

MENG Jin-song^{1,2*}, LV Wen-hai^{1,2}, YUN Guo-liang^{1,2}, ZHANG Fang-miao^{1,2},DI Yu-jing^{1,2}, FENG Jing-yi^{1,2}, YAN Xi-zhe^{1,2}, HUA Rui-mao^{1,2,3}

(1. Shijiazhuang Chenzhi Yonghua Display Material Co. Ltd., Shijiazhuang 050091, China;

2. Hebei Province Flat-Panel Display Material Engineering and
Technology Research Center, Shijiazhuang 050091, China;

3. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Recently, liquid crystal (LC) lens has been highly developed and widely used in many areas, especially in the 3D display. In order to get higher optical efficiency and faster response time, the LC mixtures should have some obvious advantages such as high birefringence, low rotational viscosity, high $\Delta\epsilon$ and K_{33}/K_{11} . In this paper, the isothiocyanate compounds was introduced to the LC mixtures used in LC-lens, getting higher birefringence, lower rotational viscosity, high $\Delta\epsilon$ and K_{33}/K_{11} .

Key words: liquid crystal lens; high birefringence; isothiocyanate compounds

收稿日期:2014-08-20;修订日期:2014-09-30.

基金项目:电子信息产业发展基金(No. 13211202D)

* 通信联系人, E-mail: mjs_slchem@163.com

1 引 言

相机、手机相机、3D 立体影像显示、相位调制器等装置,常利用变焦镜头将影像放大或缩小来成像,传统变焦镜头设有多个镜群(lens group),通过镜群之间沿光轴方向移动,以改变彼此之间的间距,从而使整体焦距改变,但不影响成像距离,然而此种镜头需要较长的镜群移动距离,导致机械装置体积大,调节缓慢,调焦范围有限,价格昂贵,装置驱动消耗能量大且容易损坏,又由于机械装置调焦会产生机械噪音,影响录像质量。

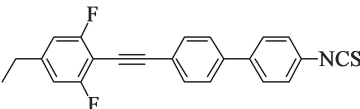
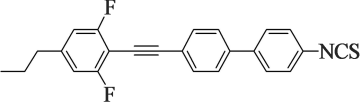
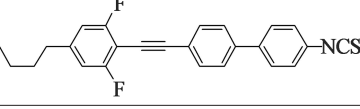
为寻找替代机械调焦的方法,并且能够大范围地改变焦距,现有技术利用电场来控制焦距的液晶透镜(liquid crystal lens),通过在带圆孔的电极上施加电压形成特殊的电场,使电场中的液晶分子发生偏转,从而对光起到分散或是会聚的作用,其实际为一种模拟光学元件,通过在电极之间施加不同的电压能够方便地实现我们想要的特定的光学透镜特性^[1-6]。液晶透镜中使用的液晶混合物要求具有大的折射率(光学各向异性)来获得大的光学效率以及较小的盒厚,还需要液晶混合物具有较低的旋转黏度来达到快速响应的目的^[7-8]。

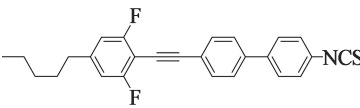
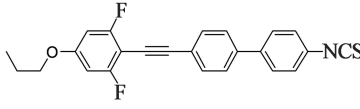
2 试 验

我们开发了一系列异硫氰酸酯类化合物,具体合成化合物如表 1 所示,我们还研究了此类化合物的液晶性质以及其在混合液晶中的应用。

表 1 化合物结构

Tab. 1 Compound structure formula

分子结构	分子代号
	A
	B
	C

	D
	E

2.1 相转变温度测试

我们对单体化合物进行了相转变温度的测试,所用仪器为 DSC822e 型差热分析扫描仪(瑞士 Mettler-Toledo 公司),样品量为 20 mg,升温速度 2 ℃/min,数据见表 2。

表 2 相转变温度

Tab. 2 Phase transition temperatures

化合物	相转变温度/℃
A	Cr143.52Sa183.82N268.55I
B	Cr137.71Sa195.29N272.93I
C	Cr142.32Sa198.77N278.42I
D	Cr148.60Sa201.8N282.64I
E	Cr172.02Sa223.21N301.01I

2.2 液晶综合性能测试

2.2.1 折射率各向异性测试

测试方法采用将 A-E 化合物分别以 5% 的质量百分比加入到母体 M1 中,混合均匀后,使用阿贝折射仪(NAR-4T),20 ℃,光源波长为 589 nm 钠光灯测试。折射率数据按线性关系计算可得^[9]。折射率数据见表 3。

2.2.2 介电、K 值及 γ₁ 的测试

γ₁ 为旋转黏度(mPa·s),测试条件为:25 ℃、INSTEK:ALCT-IR1、20 μm 平行盒;

K₁₁ 为展曲弹性常数,K₃₃ 为弯曲弹性常数,测试条件为:25 ℃、INSTEK:ALCT-IR1、20 μm 平行盒;

Δε 表示介电各向异性,Δε=ε_∥-ε_⊥,其中,ε_∥ 为平行于分子轴的介电常数,ε_⊥ 为垂直于分子轴的介电常数,测试条件:25 ℃、INSTEK:ALCT-IR1、20 μm 平行盒;

测试方法采用将 A-E 化合物分别以 5% 的质量百分比加入到母体 M1 中,混合均匀后,灌入 20 μm 的平行排列液晶盒中,采用 INSTEK 的

ALCT-IR1 测试其综合性能。根据线性关系拟合出相应数据^[9],数据见表 3。

表 3 化合物的液晶性能参数
Tab. 3 Performance characteristics of liquid crystals

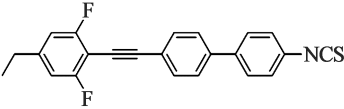
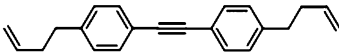
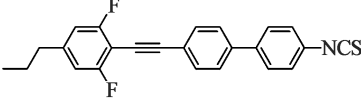
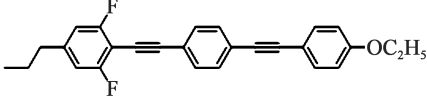
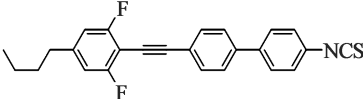
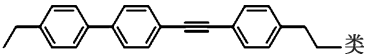
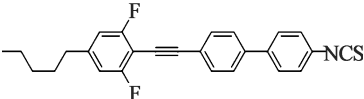
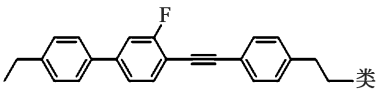
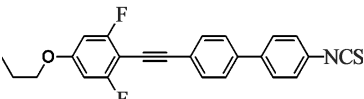
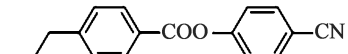
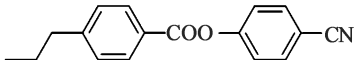
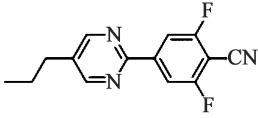
单 体	n_e	n_o	Δn	K_{11}	K_{33}	$\epsilon_{//}$	$\epsilon_{\perp}$	$\Delta\epsilon$	γ_1
A	1.555	2.052	0.498	23.90	49.63	22.56	3.64	18.92	349.76
B	1.549	2.052	0.503	26.34	40.54	21.56	3.24	18.32	280.99
C	1.537	2.039	0.502	21.58	46.50	19.76	3.44	16.32	585.59
D	1.543	2.042	0.499	26.54	41.56	21.66	3.34	18.32	350.99
E	1.560	2.075	0.515	21.58	52.84	23.76	3.84	19.92	1036.24

2.3 异硫氰酸酯类化合物在混合液晶中的应用

我们将异硫氰酸酯类化合物加入到混合液晶中,开发了大折射率低旋转黏度(γ_1)的混合液晶 1,作为对比,我们还开发了不含异硫氰酸酯类化合物的混合液晶 2,具体配方见表 4。采用 IN-STECH 的 ALCT-IR1 测试了其综合性能,具体测试方法与上文相同,具体数据见表 5。在开发过

程中发现,如果不加入异硫氰酸酯类化合物,混合液晶的低温互溶性比较差,很多情况是室温结晶。而在加入了此类单体后,低温互溶性大大改善。同时,由于此类单体的大介电,高折射率的性质,加入此类单体后,可以多加一些改善旋转黏度的单体,整体降低了液晶混合物的旋转黏度,也就提高了其响应时间。

表 4 混合液晶 1 与混合液晶 2 的组成
Tab. 4 Composition of LC Mixture 1 and LC Mixture 2

混合液晶 1 组成	质量 百分数/%	混合液晶 2 组成	质量 百分数/%
	5		10
	5		5
	5		5
	5		10
	5		10
	10		7

(续表)

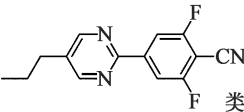
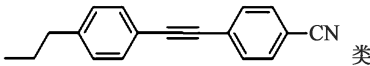
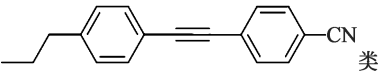
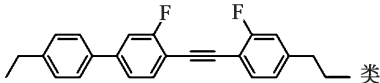
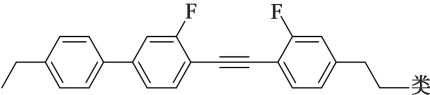
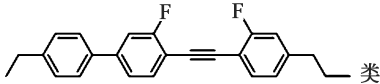
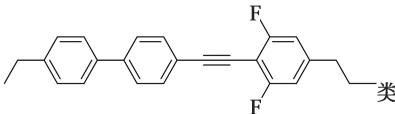
混合液晶 1 组成	质量 百分数/%	混合液晶 2 组成	质量 百分数/%
 类	10	 类	8
 类	10	 类	20
 类	15	 类	30
 类	30		

表 5 混合液晶的性能参数

Tab. 5 Performance characteristics of liquid crystals

单体	Δn	K_{11}	K_{33}	$\epsilon_{//}$	$\epsilon_{\perp}$	$\Delta\epsilon$	γ_1	S→N/℃	Cp/℃
混合液晶 1	0.351	14.3	21.7	16.39	4.21	12.18	201.8	−10	116
混合液晶 2	0.350	13.6	21.0	17.86	4.52	12.34	448.8	0	123

3 结果与讨论

3.1 化合物的液晶性质

从表 2 数据可以看出,此类液晶化合物熔点普遍较高,同时具有非常宽的液晶相范围,有 Sa 相形成,清亮点非常高。形成这种特点的原因是:此类单体引入了分子中间炔键及分子末端异硫氰基,这两类基团都具有较高的共轭度,并且使分子具有较大的长径比,容易得到较宽的液晶相范围;这种结构还导致了表 3 数据显示的此类单体的折射率(Δn)非常高,介电较大($\Delta\epsilon$),这种刚性基团也导致了此类单体的 K 值也很大。相对于此类单体的高 K 值、高折射率、大介电,由于在液晶分子的两个侧面各引入了一个 F 原子,从而导致缺键两侧的苯环产生了一定的扭曲,分子的刚性降低,旋转黏度也随之降低^[1]。这些特性非常好地迎合了快速响应液晶混合物所需要的条件,尤其是液晶透镜用液晶混合物。两个侧氟的引入,虽然使此类化合物的折射率有所降低,但很好地提

升了互溶性能,可以以更大的百分比加入到混合液晶中,使得此类单体在混合液晶中使用有了现实意义。

表 3 数据显示化合物 E 引入了烷氧基,它的折射率和清亮点都有所提高,相应它的旋转黏度也提高了将近一倍。

3.2 异硫氰酸酯类化合物在混合液晶中的应用

从表 5 的数据可以看出,采用了异硫氰酸酯类化合物的混合液晶 1,在折射率和介电参数基本一致的情况下,比没有此类化合物的混合液晶 2 具有更低的旋转黏度,低温互溶性更好。如果不采用异硫氰酸酯类化合物,很难将混合液晶的参数调到 0.35 左右折射率,介电 12 的情况下,液晶相还能拓展到−10℃,并且具有较小的旋转黏度。对比数据可以看出混合液晶 2 比混合液晶 1 的旋转黏度高出 1 倍还多。在其他条件相同的情况下,旋转黏度越小,响应时间就越快。所以采用了异硫氰酸酯类化合物的液晶混合物 1 更适合应用于液晶透镜。混合液晶 1 比混合液晶 2 的低温表现要好,使得混合液晶 1 的低温稳定性较好,可

以在更为苛刻的环境使用。

4 结 论

本文对异硫氰酸酯类化合物的液晶性能进行了细致的研究,并考察了其在混合液晶中的性能

表现,从研究结果可以看出,异硫氰酸酯类化合物具有大的折射率各向异性,大的介电各向异性,较大的 K 值,较低的旋转黏度,很好的低温互溶性。这些特性很好地满足了现代液晶显示追求快速响应的需求,在 STN 显示、多稳态显示、3D 显示技术,尤其是液晶透镜中具有很好的应用前景。

参 考 文 献:

[1] Sato S. Liquid crystal lens cells with variable focal length [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1979, 18(9):1679-1684.

[2] Ye M, Wang B, Stao S. Liquid crystal lens with focus movable infocal plane [J]. *Opt. Commun.*, 2006, 259(2): 710-722.

[3] Ye M, Sato S. Optical properties of liquid crystal lens of any size [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, 41(6A): L571-L573.

[4] Naumov A F, Loktev M Y, Guralnik I R, *et al.* Liquid crystal adaptive lenses with modal control [J]. *Opt. Lett.*, 1998, 23(13):992-994.

[5] 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)

[6] Mao Y, Susumu. Liquid crystal lens of two liquid crystal layers [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2004, 422(1):197-207.

[7] 张然, 彭增辉, 刘永刚, 等. 高 Δn 低黏度液晶的合成与性能研究 [J]. 液晶与显示, 2009, 24(6):789-793.
Zhang R, Peng Z H, Liu Y G, *et al.* Synthesis and properties of high birefringence and low viscosity liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2009, 24(6):789-793. (in Chinese)

[8] 史子谦, 丰景义, 贵丽红, 等. 高折射率液晶化合物与液晶混合物 [J]. 液晶与显示, 2013, 28(3):310-314.
Shi Z Q, Feng J Y, Gui L H, *et al.* High birefringence LC compounds and LC mixtures [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(3):310-314. (in Chinese)

[9] Gauza S, Wang H Y, Wen C H, *et al.* High birefringence isothiocyanato tolane liquid crystals [J]. *The Japan Society of Applied Physics*, 2003, 42:3463-3466.

作者简介:孟劲松(1980—),男,河北保定人,学士,工程师,从事液晶材料及混合液晶材料的研究。E-mail:mjs_slichem@163.com