

文章编号:1007-2780(2015)03-0404-06

添加剂对高双折射液晶紫外稳定性影响

王永青^{1,2}, 贵丽红^{1,2}, 丰景义^{1,2}, 张冠超^{1,2}, 邸玉静^{1,2}, 王明霞^{1,2}

(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)

摘要:高双折射液晶在液晶显示中具有重要的应用价值,但是由于分子结构中含有不饱和共轭结构,在紫外下不稳定,本文对高双折射液晶紫外不稳定的问题进行了研究。首先在混晶母体 A 中分别加入几种不同结构的添加剂三苯氧膦、丙基双环己基甲醛、丙基苯(3,5-2F)溴苯、UV-P,搅拌使其溶解均匀,将液晶灌入 TN-7.0-R 测试盒,在紫外下曝光后测试混晶的各项参数。实验结果表明:UV-P 明显提高了高双折射液晶的抗紫外性能,因为 UV-P 的紫外吸收光谱带与高双折射液晶母体 A 的紫外吸收光谱带最接近。

关键词:高双折射;液晶;紫外稳定性;UV-P

中图分类号:TN104.3;TN27 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20153003.0404

Effect of additive agents on ultraviolet stability of high birefringence liquid crystals

WANG Yong-qing^{1,2}, GUI Li-hong^{1,2}, FENG Jing-yi^{1,2},

ZHANG Guan-chao^{1,2}, DI Yu-jing^{1,2}, WANG Ming-xia^{1,2}

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

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

Abstract: The high birefringence liquid crystals have important applications in LCD, but they are unstable under UV exposure due to the conjugated unsaturated structures. The ultraviolet stability of high birefringence liquid crystals was studied in this paper. First, several different additives were added to the liquid crystal mixture A, such as triphenylphosphine oxide, 4'-propylbi(cyclohexane)-4-formaldehyde, 4-propyl-4'-cyclopentyl-3,5-difluorobiphenyl and UV-P. The liquid crystal mixtures were poured into TN-7.0-R test cells after stirred uniformly, then the test cells were exposed to ultraviolet, finally the liquid crystal parameters were tested. The results show that the UV stability of liquid crystal A can be significantly improved by UV-P, because the UV absorption of UV-P is most similar with liquid crystal A.

Key words: high birefringence; liquid crystals; ultraviolet stability; UV-P

1 引 言

目前越来越多的液晶应用,如液晶电视、液晶波前校正器、应用于光通讯的液晶相控阵、光开关、光调制器等,要求向列相液晶材料具有更快的响应速度^[1-3]。我们知道, γ_1 越小、 Δn 值越大,响应时间越短^[4]。因此高双折射液晶化合物在快速响应液晶应用方面具有非常重要的价值。

近年来对高双折射液晶研究的报道有很多^[5-6]。液晶的双折射是由分子的形状、分子共轭长度以及温度决定的,增大 Δn 值最有效的方法是延长液晶化合物分子的 π 电子共轭长度^[7]。增加共轭长度主要有 2 种方法:一是在分子的刚性中心基团中引入不饱和环(如苯环、嘧啶等)或不饱和键(如双键、三键);二是选择同样具有不饱和特性的基团(如氰基、异硫氰基)作为端基^[8]。这些基团或不饱和链接键在紫外下不稳定,可吸收波长为 190~370 nm 的紫外光,分子被破坏或与邻位分子发生反应,导致液晶参数和液晶的颜色发生改变,影响使用^[9]。

在显示器件生产过程中,为了使器件具有较长的使用寿命,材料的稳定性是一个首要的考虑因素^[10]。在液晶器件的制备过程中,一般都是采用紫外照射的方法对液晶屏封口,因此要求液晶有一定的抗紫外能力,否则就容易出现封口处显

示发蒙或发白。对于一些用于户外的显示器件,由于长时间暴露在外,紫外光会使液晶分子破坏,导致阈值电压增大,驱动电压升高,使液晶器件无法显示,并且也会使功耗增大。

因此改善液晶的抗紫外性能是目前亟需解决的重要问题。本文通过加入添加剂对高双折射液晶紫外不稳定的问题进行了研究,有关此方面的研究未见报道。

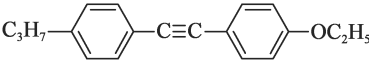
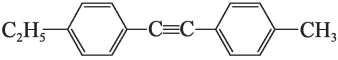
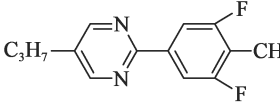
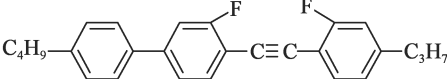
2 实验部分

2.1 实验材料

本实验选用的液晶母体 A 为诚志永华显示材料有限公司提供的液晶,此液晶体系中所用的液晶单体多为含有炔键的共轭结构大的高折射率液晶单体,此液晶体系的配方组成及参数如表 1 所示。

本实验选用 4 种添加剂,分别为三苯氧膦(编号 1)、丙基双环己基甲醛(编号 2)、丙基苯基(3, 5-2F)溴苯(编号 3)、UV-P(中文名称:2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三氮唑,编号 4),前三种化合物是单体液晶合成过程中容易引入的杂质,且不好去除,化合物 4 是一种紫外吸收剂。而这些化合物均由石家庄诚志永华显示材料有限公司提供,其化学结构式如表 2 所示。

表 1 液晶混合物 A 的组成
Tab. 1 Composition of A LC mxture

序号	结构式	质量百分数/%	参数
1		10	CP: 92℃
2		8	Δn : 0.298
3		12	V_{th} : 1.92
4		10	$\Delta\epsilon$: 7.1

续 表

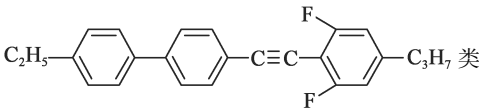
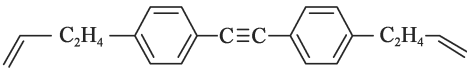
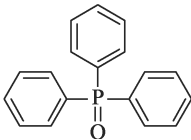
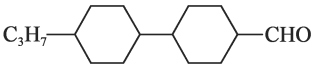
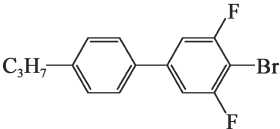
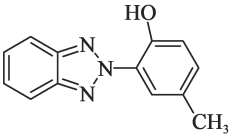
序号	结构式	质量百分数/%	参数
5		40	η :28
6		20	

表 2 添加剂的结构式
Tab. 2 Structure of additive agents

名称	结构式	编号
三苯氧膦		1
丙基双环己基甲醛		2
环戊己苯基(3,5-2F)溴苯		3
UV-P(2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三氮唑)		4

2.2 实验方法

在以上母体液晶组合物 A 中,我们分别加入 1%添加剂 1、2、3、4,命名液晶组分为 A-1、A-2、A-3、A-4。不加添加剂的液晶母体 A 为对照组,用磁力搅拌器在 60℃下搅拌 1 h。搅拌均匀后,分别灌入 5 个盒厚为 7.0 μm 右旋 TN 平行实验盒中,将这些测试盒暴露在紫外灯下照射,主紫外波长 365 nm,紫外强度 54 mW/cm²,暴露时间分别为 0 min、2 min、5 min、10 min。照射完成后,在室温下测试液晶的阈值电压、相位延迟、清亮点、功耗电流、电荷保持率、清亮点这些参数,参数在紫外曝光前后变化越小,说明液晶的抗紫外性能越强。

2.3 实验所用设备及测试条件

- (1)上海司乐仪器有限公司生产的 85-2 型恒温磁力搅拌器,搅拌温度控制在 60℃;
- (2)北方液晶工程开发中心 LCT-5076E 光电测试仪,静态 1duty,1bias,128 Hz;25℃±2℃;
- (3)测试盒为信利半导体有限公司生产的盒厚为 7.0 μm 右旋 TN 实验盒;
- (4)北京福瑞佳商贸有限公司 R0201-0001 紫外光固化仪,主紫外波长为 365 nm、照射强度为 54 mW/cm²;
- (5)相位延迟采用色散测试仪 RETS-100,轴角 45°,扭曲角 90°;
- (6)功耗电流采用 FLCD-3 型多功能电测机,

25℃,4 V 电压,1duty,1bias,32 Hz;

(7)紫外吸收波长采用双通道 TV-1810 紫外可见分光光度计,所用溶剂为二氯甲烷,1 cm 标准石英比色皿;

(8)清亮点采用 WRX-1S 显微热分析仪,设定升温速率为 3℃/min;

(9)VHR(电荷保持率)采用 TOYO-6254,测试条件:20℃,5 V,16.61 ms。

3 结果与讨论

3.1 紫外吸收波长

我们采用双通道 TV-1810 紫外可见分光光度计测试了几种添加剂的紫外吸收波长,并与液晶母体 A 的紫外吸收情况做对比,测试结果如图 1 所示。

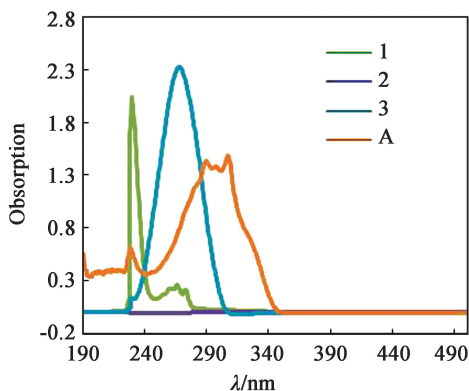


图1 不同有机添加剂和液晶母体 A 的紫外吸收波谱

Fig.1 Ultraviolet absorption comparison of organic addition agent and LC A

由测试结果可知,液晶母体 A 的紫外吸收峰在 289~307 nm。UV-P 的紫外吸收峰较宽,最大的紫外吸收波长在 295~340.5 nm 之间,与液晶母体 A 的紫外吸收峰最接近,有部分重合;丙基苯基(3,5-2F)溴苯的紫外吸收波长在 268 nm 处,与液晶母体 A 的最大吸收峰接近;三苯氧膦的紫外吸收峰最短,在 229 nm 处,因为其共轭结构最短;丙基双环己基甲醛基本没有紫外吸收,因为其结构中没有大的共轭结构。由紫外吸收峰的差异初步推测加入这几种添加剂对混晶抗紫外性能的改善 UV-P>丙基苯基(3,5-2F)溴苯>三苯氧膦>丙基双环己基甲醛。

3.2 阈值电压变化

按照以上实验方法,紫外照射完成后在室温 25℃下测试液晶的光电曲线,静态驱动,1 duty,1 bias,128 Hz;阈值电压是指光的相对透过率为 90% 的电压。测试结果如图 2 所示。

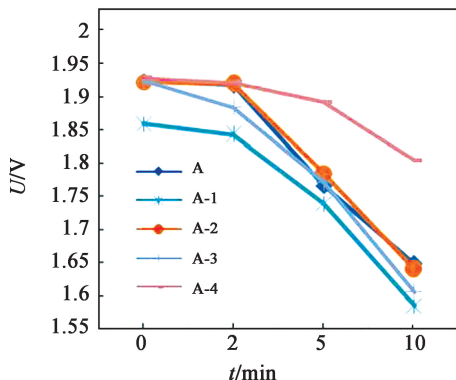


图2 紫外曝光后阈值电压的变化曲线

Fig.2 Change of threshold voltage after UV exposure

由阈值电压的数据可以看出加入化合物 1 使液晶母体 A 的阈值电压严重降低,但紫外曝光后,阈值电压的变化幅度略小;加入化合物 2、3 后阈值变化与母体混晶 A 基本相同;加入化合物 4 后,混晶的阈值在紫外后变化最小,UV 10 min 比对照组 A 提高 7.5%。

分析原因为三苯氧膦结构中含有 3 个大的给电子基团-苯基和一个强的吸电子基-氧原子,因此极性较混晶母体要大,加入后使混晶阈值降低明显。化合物 2、3、4 极性较小或为中性,因此加入后,混晶的阈值变化不大。化合物 1、2、3 紫外吸收波长范围较小甚至无紫外吸收,因此对混晶的抗紫外性能起不到什么作用,只有化合物 4 的最大紫外吸收峰与母体 A 的最接近,故其可以吸收相应波段的紫外光,使液晶得到保护。

3.3 相位延迟变化

相位延迟指的是 o 光和 e 光之间的相位延迟,它与液晶的双折射和盒厚成正比,紫外曝光前后变化越小,证明液晶抗紫外性能越强。在此采用 RETS-100 常温 25℃测试,轴角 45°,扭曲角 90°,测试结果如图 3 所示。

由结果可知,加入三苯氧膦使延迟量降低明显,从结构分析三苯氧膦里面虽然有大的共轭基团,但是它不具备适当的分子长宽比,没有双折射,因此加入后使延迟量严重降低。而其他的三种添

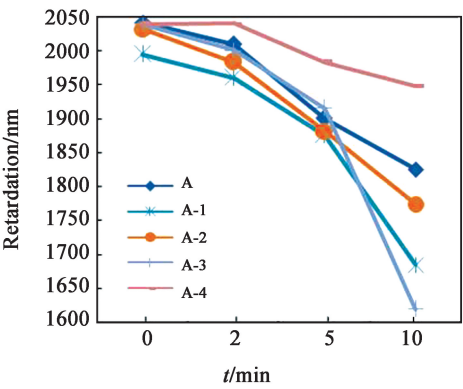


图 3 紫外曝光后相位延迟的变化

Fig. 3 Change of phase retardation after UV exposure

加剂,均有一定的长宽比,分子的共轭程度不同,折射率不同,但均小于混晶的折射率,因此加入后使混晶的双折射率略微降低。随着暴露在紫外下的时间增长,在 10 min 时加入化合物 3 的相位延迟最小,分析原因为溴原子比氟原子原子半径大,因此较不稳定。加入 UV-P 后紫外稳定性较好,紫外照射 10 min 时比对照组 A 提高了 6%。

3.4 功耗电流变化

功耗电流是考察液晶材料性能的重要指标,功耗电流越小,液晶材料性能越好。测试设备选用 FLC-3 型多功能电测机,测试条件:25 ℃,4 V 电压,1 duty,1 bias,32 Hz。测试结果如图 4 所示。

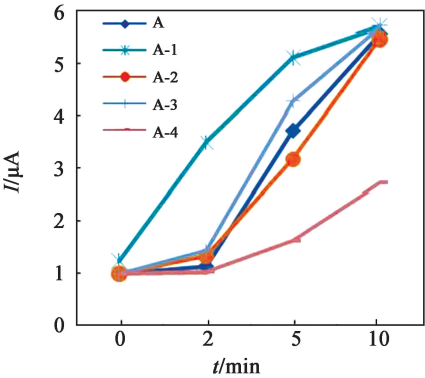


图 4 功耗随紫外照射时间的变化

Fig. 4 Change of power consumption after UV exposure

由数据可知,向母体液晶 A 中加入三苯氧磷紫外曝光后功耗电流最大,功耗最差;加入 UV-P 的功耗电流最小,功耗最好,分析原因是因为三苯氧磷的极性较大,共轭结构不稳定,可用做催化剂,紫外后可能会诱导液晶分子发生反应,产生大

量的杂质离子,因此功耗变大。另外两种添加剂因为没有特殊的共轭,所以跟不加入之前没有明显的变化。UV-P 和液晶母体 A 紫外吸收峰相近,可以吸收相应波长的紫外光,随后转化成热量释放出来,因此可以保护液晶分子被紫外光破坏,由数据可知在紫外照射 10 min 时,功耗电流较对照组 A 改善了 290%。

3.5 清亮点变化

液晶的清亮点决定了液晶的工作温度范围,清亮点越高,那么液晶的工作温度越宽。测试设备采用 WRX-1S 显微热分析仪,设定升温速率为 3℃/min,测试结果如图 5 所示。

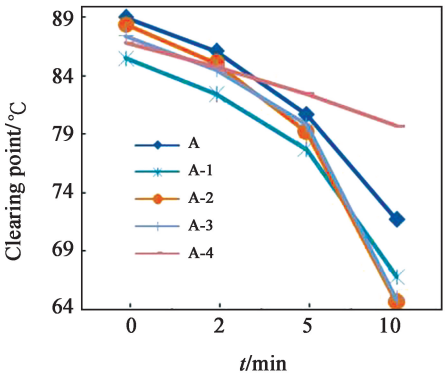


图 5 清亮点随紫外照射时间的变化

Fig. 5 Change of clearing point after UV exposure

由测试结果可知,加入 UV-P 的液晶组合物 A-4 在紫外曝光后清亮点降低最少,在紫外照射 10 min 时,与对照组 A 相比,清亮点的变化率改善了 11%。加入另外 3 种添加剂的液晶组合物在紫外曝光后,清亮点都严重降低,比对照组 A 变化率大,到 20 min 液晶已经被严重破坏,清亮点基本在 30 ℃以下,而且将测试盒放在显微镜下能观察到团聚现象。

3.6 VHR 变化

VHR(电荷保持率)是评价液晶可靠性的一个参数,VHR 数值越高,证明液晶的可靠性越好。VHR 采用 TOYO-6254 设备,测试条件:20 ℃,5 V,16.61 ms,测试结果如图 6 所示。

由电荷保持率的实验数据可知,加入三苯氧磷与丙基苯基(3,5-2F)溴苯后,初始电荷保持率较不加入之前要低,分析原因为三苯氧磷极性较大,可吸附离子,而丙基苯基(3,5-2F)溴苯中的溴不稳定,因此使电荷保持率降低。紫外 5 000 mJ

后,加入 UV-P 的混晶的电荷保持率最大,较对照组 A 提升了 10%;其他三种添加剂,电荷保持率均较对照组有明显降低。丙基双环己基甲醛在紫外下醛基也会被破坏从而使电荷保持率降低。

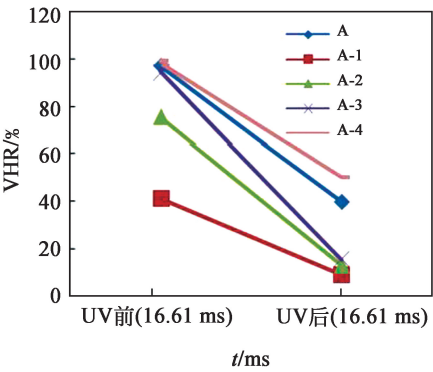


图 6 紫外后 VHR 的变化
Fig. 6 Change of VHR after UV exposure

4 结 论

由以上紫外可靠性实验研究可知,在高双折射液晶 A 中加入 UV-P 经紫外曝光后,与对照组 A 相比,液晶的阈值电压提高 7.5%、相位延迟提高 6%、功耗电流改善了 290%、清亮点提高 11%、电荷保持率提高 10%。加入没有紫外吸收的丙基双环己基甲醛和紫外吸收波长范围小的环戊基苯基(3,5-2F)溴苯、三苯氧膦经紫外曝光后,液晶的阈值参数、相位延迟参数、功耗电流数据、清亮点以及电荷保持率均比不加之之前较差,所以 UV-P 对高折射率液晶的抗紫外性能改善最明显。分析原因为 UV-P 的紫外吸收光谱带与高双折射液晶母体 A 的紫外吸收光谱带最接近。

参 考 文 献:

[1] Demus D,Goodbye J W, Gray G W,*et al.* *Handbook of Liquid Crystals*[M]. Chichester:Wiley-VCH,1988.

[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.

Yang F Z. New directions in recent liquid crystal studies-the process in foundational research of non-display application of liquid crystal [J]. *Progress in Physics*,2008,28(2):107-129. (in Chinese)

[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.

Cao Z L,Mu Q Q,Hu L F,*et al.* Nonlinear phase modulation of liquid crystal wavefront corrector and closed loop correction [J].*Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*,2008,23(2):157-162. (in Chinese)

[4] Jakeman E,Raynes E P. Electro-optic response times in liquid crystals [J]. *Physics Letters A*,1972,39(1):69-70.

[5] 张然,彭增辉,刘永刚,等. 高 Δn 低粘度液晶的化合物与性能研究 [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)

[6] Chen Y,Sun J,Xianyu H Q,*et al.* High birefringence fluoro-terphenyls for thin-cell-gap TFT-LCDs [J]. *Journal of Display Technology*,2011,7(9):478-481.

[7] Wu S T. High birefringence and wide nematic range bistolane liquid crystals [J]. *Applied Physics Letters*,1999,74 (3):344-346.

[8] 张志勇,刘可庆,戴志群,等. 高双折射液晶化合物的研究进展 [J]. 液晶与显示. 2014,29(6):873-880.

Zhang Z Y,Liu K Q,Dai Z Q,*et al.* Research process of high birefringence liquid crystal compounds [J].*Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*,2014. 29(6):873-880. (in Chinese)

[9] Lin P T,Wu S T. UV stability of high birefringence liquid crystals [J]. *Mol. Cryst . Liq. Cryst* ,2004,411: 243-253.

[10] 李维謨,郭强. 液晶显示应用技术 [M]. 北京:电子工业出版社,2000.

Li W S,Guo Q. *Liquid Crystal Display Application Technology* [M]. Beijing: Publishing house of electronics industry,2000. (in Chinese)