

文章编号:1007-2780(2015)04-0571-05

联苯乙炔类液晶单体的紫外稳定性研究

王明霞^{1,2*}, 贵丽红^{1,2}, 丰景义^{1,2}, 宰亚孟^{1,2},王永青^{1,2}, 张冠超^{1,2}, 李 锐^{1,2}, 熊会茹^{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:对联苯乙炔类液晶单体的紫外稳定性进行了研究。实验数据显示:经紫外照射 200 min 后,液晶的阈值电压降低,折射率减小。液晶化合物的 UV 降解不仅与吸收波长有关,而且还与分子结构有关。本文分析了末端官能基团以及连接基团对此类单体紫外稳定性的影响:联苯乙炔与末端基团为 NCS 官能团连接的化合物的 UV 稳定性要优于与 CN 连接的化合物;并且当以 1,4-环己基作为连接基团时化合物的 UV 稳定性要好于酯基(-COO-)作为连接基团和没有连接基团的化合物。

关 键 词:联苯乙炔;液晶;紫外稳定性

中图分类号:TN104.3;TN27 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20153004.0571

UV stability of liquid crystals containing tolane group

WANG Ming-xia^{1,2*}, GUI Li-hong^{1,2}, FENG Jing-yi^{1,2}, ZAI Ya-meng^{1,2},WANG Yong-qing^{1,2}, ZHANG Guan-chao^{1,2}, LI Rui^{1,2}, XIONG Hui-ru^{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 UV stability of liquid crystal compounds containing tolane group was studied. It showed that the threshold voltage and birefringence of the liquid crystal decreased after 200 minutes of UV exposure. And it indicated that UV degradation of the liquid crystal depended on not only the absorption wavelength but also the detailed molecular constituents. The UV stability of liquid crystal with different terminal groups and linking groups were analyzed. The measured data showed that the diphenyl acetylene compounds with NCS terminal group exhibited a better UV stability than those with CN terminal group. The compounds with 1,4-cyclohexyl linking group were better than those with -COO- linking group or with none linking group.

Key words: tolane group; liquid crystals; UV stability

1 简介

高折射率(Δn)液晶(liquid crystal, LC)不仅可以应用于低功耗常规显示器件中,在散射类型的聚合物分散液晶(PDLCs)^[1-2]以及胆甾相液晶显示器件^[3]中也非常有用。扭曲向列液晶(TN)的响应时间(τ)正比于液晶的旋转黏度(γ_1)和盒厚(d)的平方^[4-5]。TN-LCD 的透过率表达式为^[6] $T = \sin^2(\pi/2 \times (1 + u^2)^{1/2}) \times (1 + u^2)^{-1}$, 其中: $u = 2d\Delta n/\lambda$, λ 是穿透辐射的波长。由于 d 和 Δn 的乘积为常数,具有较高 Δn 的液晶材料可以使用较小的液晶盒厚,从而实现快速响应。

据文献报道,增加共轭长度可以提高液晶单体的 Δn 值^[7]。在包含联苯乙炔结构的液晶分子中,由于三键中两个 sp 杂化的碳原子形成了相互垂直的 π 键,与两侧苯环连接形成了 π - π 共轭体系,增加了分子的共轭长度,从而提高了液晶单体的 Δn 。虽然含联苯乙炔结构的液晶分子与三联苯结构有相似的共轭长度,但由于它有较小的转动惯量和较细长的结构,因此具有较低的黏度和较快的响应时间,可应用与三维立体显示技术中^[8]。

本文研究了五种液晶单体化合物,它们的共同特点是含有联苯乙炔核心结构,联苯乙炔是形成低黏度、高折射率向列液晶的基础。众所周知,由于碳碳三键中的 π 键是由两个 p 轨道从侧面平行交盖而成的,轨道交盖程度比 σ 键小,不稳定且容易断裂,所以含联苯乙炔的单体还存在抗紫外性

较差的问题。本文中,我们研究了不同的末端官能团以及不同的连接基团对联苯乙炔化合物紫外稳定性的影响,对于未来抗紫外液晶化合物的设计具有一定的参考价值。

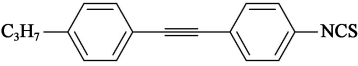
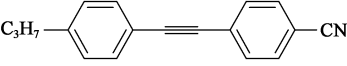
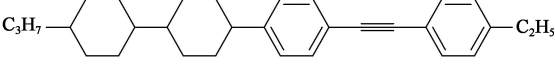
2 实验

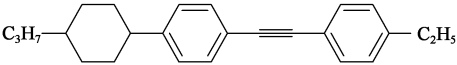
由于高折射率液晶一般具有细长的结构,因此它们在室温下大都呈现固体状态,为了研究单体材料的室温 UV 稳定性,除了特别说明,我们将 10%(质量百分数)的研究单体作为客体液晶均匀混合在一种 UV 透明的向列相母体液晶(S-1)中。

将液晶样品放置于直径为 1 cm 的玻璃瓶中,UV 光(model 5000 Flood)通过光纤束传递经透镜后平行照射。输出光通过狭窄的干涉滤光片,波长为 365 nm。测量样品位置的 UV 强度为 45 mW/cm²。每过一段时间,从容器中移取少量的样品,对其性能进行测试。在实验的最后阶段,将液晶化合物溶解在 UV 透明的二氯甲烷(CH₂Cl₂)中,溶液浓度均为 2×10^{-4} mol/L 使用双通道 TV-1810 紫外可见分光光度计和 1 cm 的标准石英比色皿对 UV 吸收光谱进行了测试。

为了检测 LC 的折射率降解程度,我们将紫外曝光后的 LC 灌入 7 μ m 厚的均匀盒中(预倾角约为 3°),并且测量它的相位延迟 δ 。在给定温度下,相位延迟与其他影响因素的关系为: $\delta = 2\pi d\Delta n/\lambda$. 所有的测量都在 $T = 23$ °C, He-Ne 激光下($\lambda = 589$ nm)进行。

表 1 五种化合物的 Δn 值
Tab. 1 Δn value of 5 liquid crystal compounds

	化合物	Con	Δn
1		10	0.407
2		10	0.336
3		10	0.314
4		10	0.258

续 表		
	化合物	Con Δn
5		10 0.304
母体		0.072

3 结果与讨论

母体液晶 S-1 的紫外吸收光谱测量结果如图 1 所示。图中可以看出,母体液晶在 UV 区域内高度透明,仅在 234.5 nm 区域出现一个小的吸收。

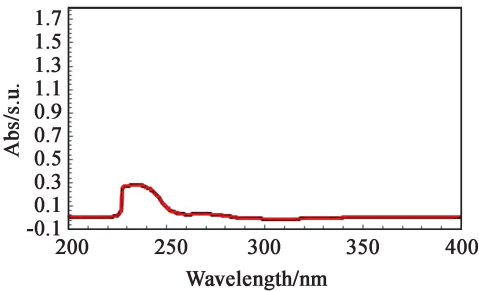
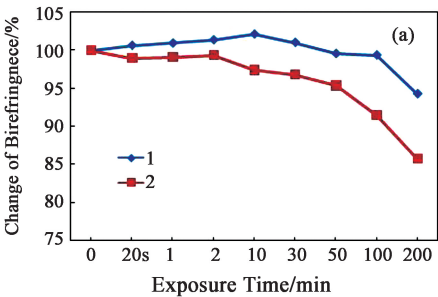


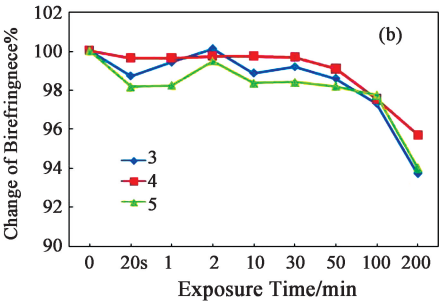
图 1 母体液晶 S-1 紫外吸收光谱
Fig.1 Measured UV absorption of S-1

3.1 折射率各向异性

每次紫外曝光阶段过后测量 5 种液晶化合物的折射率各向异性,比较结果如图 2 所示。LC1 和 LC2 的核心结构相同,但他们的末端官能团不同: LC1 的为 NCS, LC2 的为 CN。由图 2(a)可以看出,经过 200 min 的紫外曝光后,含-NCS 官能团的 LC1 的折射率各向异性降低 5.7%,含-CN 官能团的 LC2 降低 14.2%。LC 3, 4, 5 有相



(a) LC1 和 LC2 的 UV 曝光时间增长与折射率变化关系比较图
(a) LC1 and LC2's Change of birefringence as a function of UV exposure time



(b) LC3,LC4,LC5 的 UV 曝光时间增长与折射率变化关系比较图
(b) LC 3, LC4 and LC5's Change of birefringence as a function of UV exposure time

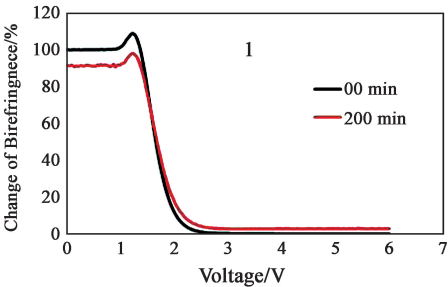
图 2 曝光时间增长与折射率变化关系图

Fig.2 Chang of birefringence as a function of exposure time

同的核心结构和末端官能团,但他们的连接基团不同:LC 3 的连接基团是 -COO-, LC4 的是 1,4-环己基,LC5 没有连接基团。由图 2(b)可以看出,LC3 和 LC5 的折射率各向异性分别降低 6.3%,6%,而当以 1,4-环己基作为连接桥键时(LC4),折射率各向异性降低仅 4.3%。

3.2 阈值电压

分别将 5 种液晶化合物的新鲜样品与紫外曝光 200 min 后样品的电压-透过率曲线进行比较,如图 3 所示。由图可以看出,LC1 在紫外 200 min 后阈值电压几乎没有变化,与之相比,LC2 在紫外曝光 200 min 后阈值电压从 1.44 V 降低到 1.22 V,变化率为 15.3%。LC3 和 LC5 在 UV 200 min 后阈值电压都从 1.61 V 降低到 1.44 V,变化 10.6%,高于 LC4 的阈值电压变化率 9.9%。



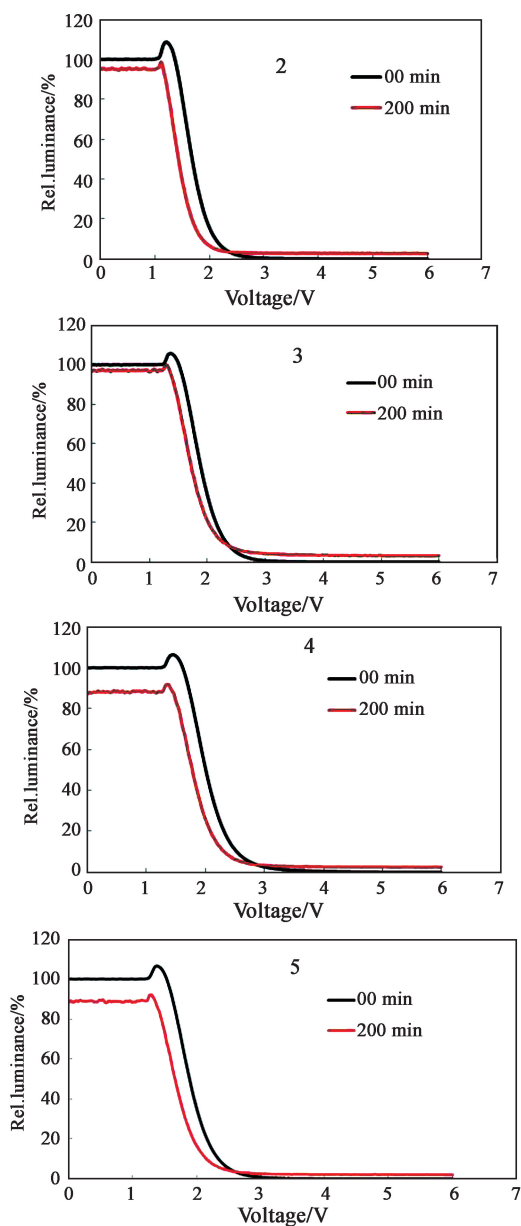


图 3 LC1-5 紫外前与紫外 200 min 后电压-透射率比较曲线

Fig. 3 Voltage-dependent transmittance of LC1-5

3.3 机理分析

液晶化合物的 UV 降解不仅与吸收波长有关,而且还与分子结构有关。我们测量了 5 种不同结构向列相液晶的 UV 吸收光谱,它们的吸收范围为 190~400 nm。吸收能带代表了这些液晶中所有的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁。

图 4 为 LC1 和 LC2 紫外前后(200 min)的 UV 吸收光谱比较图。液晶化合物的 UV 吸收光谱与其共轭长度有关^[9],其中连接基团和末端官能基团对共轭长度都有贡献。由图可以看出,

LC1 的两个主要的 $\pi-\pi^*$ 转移出现在 $\lambda_1 \sim 234$ nm 和 $\lambda_2 \sim 313$ nm 处。由于 NCS 为亲核取代基,苯环-CN(LC2)比苯环-NCS(LC1)的共轭长度较短,因此 LC2 的 λ_2 (~ 305 nm)较短于 LC1。

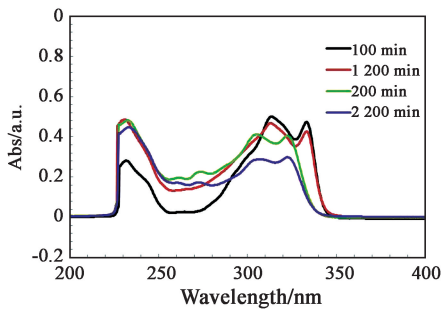


图 4 LC1 和 LC2 紫外吸收光谱比较

Fig. 4 UV absorption spectra of LC1 and 2

苯环与 CN 和 NCS 末端基团连接的分子结构图如图 5 所示。由于氮原子有一对孤对电子并且 CN 为亲电取代基,芳香环提供两个电子与碳原子形成共价键,引起了剩余芳香体系 π -轨道的电子空缺。NCS 是亲核取代基,氮原子上的孤对电子提供了两个电子形成新的化合键,使苯环上带有负电荷形成共振结构。因此,联苯乙炔-NCS 液晶的 UV 稳定性优于联苯乙炔-CN 液晶。

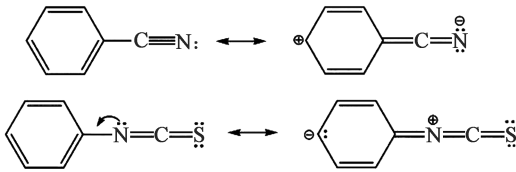


图 5 Ph-NCS 和 Ph-CN 的 Lewis 共振结构

Fig. 5 Lewis resonance structure of Ph-NCS and Ph-CN

LC3,4,5 紫外前后(200 min)的 UV 吸收光谱比较如图 6 所示。由图可以看出 LC3,4,5 的 λ_2 几乎都出现在 ~ 289 nm 处。在 LC3 中,联苯

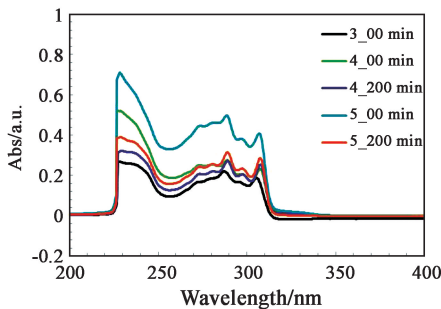


图 6 LC3,4 和 5 紫外吸收光谱比较

Fig. 6 UV absorption spectra of LC3, 4 and 5

乙炔与酯基相连使得共轭长度大于 LC4,LC5,又由于 LC4 的清亮点高于 LC5,因此推测紫外稳定性顺序为 LC3>LC4>LC5。然而实验数据显示紫外稳定性顺序为 LC4>LC5>LC3。是由于紫外照射引发 LC3 中的酯键发生断裂,形成自由基(如图 7 所示)与邻近分子发生化学反应,破坏了液晶分子的排列,因此稳定性变差。

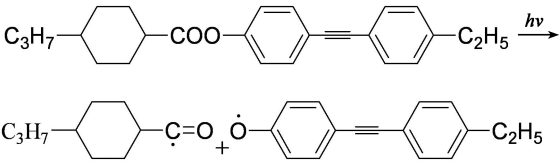


图 7 LC3 酯基经 UV 光照射反应机理
Fig. 7 Mechanism of ester UV degradation in LC3

4 结 论

研究证明,经紫外照射 200 min 后,液晶的阈值电压降低,折射率减小。联苯乙炔-NCS 液晶化合物的变化率小于联苯乙炔-CN 液晶化合物,是由于联苯乙炔-NCS 的共轭稳定性优于联苯乙炔-CN 的共轭稳定性;并且当以 1,4-环己基作为连接基团时化合物的 UV 稳定性要优于-COO-作为连接基团和没有连接基团的化合物。研究结果对于合成新型的高折射率紫外稳定联苯乙炔类液晶化合物具有重要的指导意义。

参 考 文 献:

[1] Greubel W, Wolff U, Kruger H. Electric field induced texture changes in certain nematic/cholesteric liquid crystal mixtures [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1973, 24(1-2): 103-111.

[2] Doane J W, Vaz N A, Wu B G, *et al.* Field controlled light scattering from nematic microdroplets [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48(4): 269-271.

[3] Yang D K, West J L, Chien L C, *et al.* Control of reflectivity and bistability in displays using cholesteric liquid crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, 76(2): 1331-1333.

[4] 贵丽红,丰景义,史子谦,等. 向列相液晶旋转黏度测试方法的研究 [J]. *液晶与显示*, 2013, 28(4): 527-533.

Gui L H, Feng J Y, Shi Z Q, *et al.* Method of measuring nematic LC rotational viscosity [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(4): 527-533. (in Chinese)

[5] Tarumi K, Finkenzer U, Schuler B. Dynamic behavior of twisted nematic liquid crystals [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, 31(1): 2829-2836.

[6] Gooch C H, Tarry H A. The optical properties of twisted nematic liquid crystal structures with twist angles≤90 degrees [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1975, 8(13): 1575-1584.

[7] Wu S T, Efron U, Hess L V. Infrared birefringence of liquid crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, 44(11):1033-1035.

[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] Wu S T, Ramos E. Polarized UV spectroscopy of conjugated liquid crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, 68(1): 78-85.

作者简介:王明霞(1989—),女,河北石家庄人,硕士,工程师,主要从事混合液晶材料的研究与开发。E-mail: ai-er20040702@sina.com