

文章编号: 1007-2780(2013)03-0310-05

# 高折射率液晶化合物与液晶混合物

史子谦<sup>1,2</sup>, 丰景义<sup>1,2</sup>, 贵丽红<sup>1,2</sup>,高红茹<sup>1,2</sup>, 乔云霞<sup>1,2</sup>, 陈雪娇<sup>1,2</sup>, 华瑞茂<sup>1,2</sup>

(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:** 电视产业发展的必然趋势是立体视频, 而三维立体显示中, 液晶透镜技术被广泛应用。液晶透镜中使用的液晶化合物需要大的折射率各向异性和低的旋转黏度。文中新开发了一系列双炔结构的新单体, 对新单体进行了热分析与折射率各向异性数据的拟合。对在不同位置用氟取代基, 可以降低化合物的熔点, 并拉宽了向列相范围的现象进行了分析。新单体应用在液晶混合物中, 能够达到较大的折射率各向异性, 多组分可以大大降低混合物的熔点, 可以使用在液晶透镜中。不过双炔结构还存在抗紫外性能较差的问题, 需添加抗紫外剂等添加剂, 并在单体提纯工艺上还需要改进。

**关键词:** 高折射各向异性; 双炔; 液晶透镜用混晶

中图分类号: TN104.3; TN27

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20132803.0310

## High Birefringence LC Compounds and LC Mixtures

SHI Zi-qian<sup>1,2</sup>, FENG Ji-yi<sup>1,2</sup>, GUI Li-hong<sup>1,2</sup>, GAO Hong-ru<sup>1,2</sup>,QIAO Yun-xia<sup>1,2</sup>, CHEN Xue-jiao<sup>1,2</sup>, HUA Rui-mao<sup>1,2</sup>

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

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

**Abstract:** Stereo display is the developing trend of television industry, and Liquid Crystal (LC) lens is a key technology of autostereoscopic display. The LC mixture was used in LC lens required high birefringence and low rotational viscosity. A series of new monomer with dialkyne structure were developed, then its phase transition temperature and birefringence data were measured. After the compounds were substituted by fluorine, lower melting point and wider nematic phase range were observed. When the new singles were applied to LC mixture, its excellent performance could meet the requirements of LC lens. However the poor ultraviolet resistance ability of dialkyne structure need be solved, which could be improved by adding anti-UV additive and better single purification technology at present.

**Key words:** high birefringence; dialkyne structure; LC mixtures used in LC-lens

## 1 引言

立体视频是一种通过双目或多目视觉信号、使人们能够感受强烈立体视觉冲击效果的多媒体

形式, 其在航天、军事、医疗、教育、娱乐等领域的应用价值使其成为当前计算机视觉、图形学、图像视频处理与通信等学科领域的研究热点, 是电视产业发展的必然趋势。三维显示依据实现方法分

收稿日期: 2012-12-11; 修订日期: 2013-02-05

作者简介: 史子谦(1977-), 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。

为多种,例如:偏振眼镜式、头盔式、狭缝光栅式、棱镜式、体三维、全息立体等<sup>[1-5]</sup>。在三维立体显示当中,液晶透镜这种技术被广泛应用,主要原因是其具有很高的灵活性,只需要在液晶层控制相应电极的电压分布,液晶透镜的折射率分布就会相应的改变,从而对像素出射光的分布进行控制,2D/3D 转换大多数就是利用液晶透镜来实现的<sup>[6-7]</sup>。液晶透镜中使用的液晶混合物,要求有大的折射率各向异性,这样可以减小盒厚,并且具有相对较小的旋转粘度。石家庄诚志永华显示材料

公司开发了一系列具有高折射率各向异性的新结构单体,可以应用于液晶透镜。

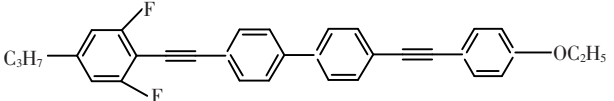
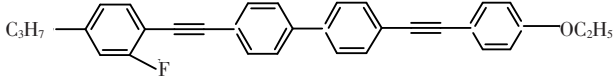
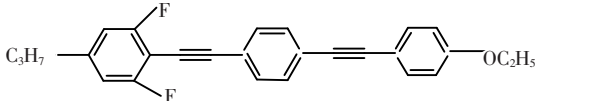
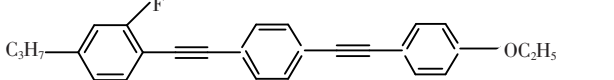
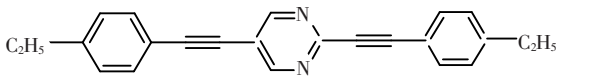
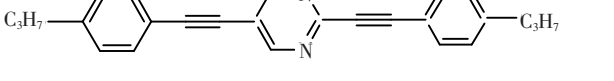
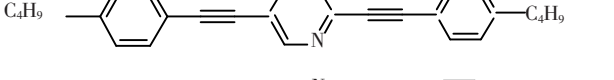
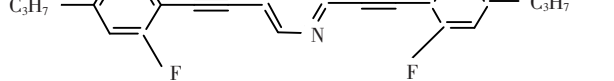
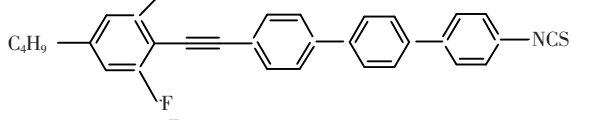
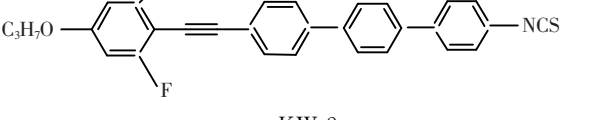
## 2 实 验

### 2.1 热分析

首先测试了具有高折射率各向异性的新结构单体的相转变温度。所有的热分析采用的是高灵敏度的差热扫描分析仪(DSC,型号:TA-Q20)。样品量为 20 mg,升温速率为 2 °C/min。相转变温度列于表 1。

表 1 相转变温度( $T_{mp}$ ,  $T_c$ ),新结构化合物的折射率各向异性( $\Delta n$ ),母体为 KW-02,化合物在母体中的浓度

Table 1 The phase transition temperatures, extrapolated birefringence of the new structure compounds. Host mixture is KW-02, and the compound concentration in the host mixture.

	化合物	$T_{mp}/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$C_{on}/\%$	$\Delta n$
1		176.45	188.9	2	0.672
2		186.76	211.99	2	0.687
3		129.31	253.75	5	0.598
4		138.88	268.32	5	0.616
5		170.18	215.75	5	0.562
6		150.77	229.41	5	0.575
7		147.73	204.63	5	0.565
8		135.08	198.27	6	0.46
9		81.67	103.06	8	0.488
10		112.82	125.62	8	0.515
11	KW-2				0.30

## 2.2 折射率各向异性测试

这些新结构的单体在室温时都是固态,因此将这些单体分别加入到母体体系中测试折射率各向异性。首先实验新结构单体在母体中的最大溶解度,新单体在母体中的浓度越大,折算出来的折射率各向异性越准确。新结构单体的折射率各向异性可根据式(1)进行推算:

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

在公式(1)<sup>[8]</sup>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。折射率各向异性的测试采用阿贝折射仪(NAR-4T),20 °C,光源波长为 589 nm。折算后的新结构单体的折射率各向异性列于表 1。母体采用的是 KW-02。

## 3 结果与讨论

### 3.1 双炔的结构与相转变温度和折射率各向异性的关系

化合物 1,2 都是联苯二苯乙炔结构,主链比较长,且苯环比较多,熔点、清亮点都比较高,在母体 KW-02 中的溶解度仅有 2%。化合物 1 在第一个苯环上的 2,6 位有两个氟取代基,化合物 2 在第一个苯环的 6 位上有一个氟取代基。化合物 1 与化合物 2 相比,增加了分子宽度,分子内部结合紧密度变差,从差热结果可以看出,化合物 1 的熔点、清亮点都比化合物 2 低,而化合物 2 的折射率各向异性比化合物 1 略大。

化合物 3,4 是联二苯乙炔结构,比化合物 1,2 在主链上少了一个苯环,所以熔点  $T_{mp}$  大大降低,但却拉宽了向列相的温度区间,清亮点  $T_c$  比化合物 1,2 高。化合物 3 在第一个苯环上的 2,6 位有两个氟取代基,化合物 4 在第一个苯环的 6 位上有一个氟取代基,可以看出,类似于化合物 1,2,化合物 4 的熔点与清亮点均比化合物 3 的熔点与清亮点高十几度,折射率各向异性也高于化合物 3。

化合物 5,6,7 是联二苯嘧啶乙炔同系物,所不同的是柔性链取代基不同,化合物 5 是乙基取代基,化合物 6 是丙基取代基,化合物 7 是丁基取代基,从差热分析结果可以看出,奇数碳原子取代基的化合物具有较高清亮点,柔性链越长,熔点越

低。而折射率各向异化合物 6 最大,化合物 5,7 基本相当。化合物 8 是在化合物 6 的基础上,其中第一个和第三个苯环上的 6,6' 位上分别有一个氟取代基。可以看出,化合物 8 与化合物 6 相比,熔点、清亮点均降低。而折射率各向异性则下降非常明显。

化合物 9,10 是异硫氰基联苯乙炔结构,区别是在第一个苯上的柔性链取代基不同,化合物 9 的柔性链是丁基,化合物 10 的柔性链是丙氧基。从差热分析结果可以看出,连接丙氧基取代基的化合物 10 比连接丁基取代基的化合物 9 熔点,清亮点均高。而化合物 9,10 与前面的化合物相比,主链结构上少了一个炔基,清亮点大大下降,折射率各向异性也下降明显。

从表 1 数据与化合物结构可以看出,炔基三重键可以有效地提高折射率各向异性,所以新研发的这些新结构单体正是应用在需要大折射率各向异性的 3D 显示液晶透镜中的。 $C_{on}$  是高折射率液晶在液晶中的质量百分数。

### 3.2 高折射率各向异性液晶化合物的应用

由表 1 可以看出,化合物 3,4,5,6,7 在母体 KW-02 中室温下无析出的最大溶解度为 5%,化合物 8 在母体 KW-02 中室温下无析出的最大溶解度为 6%,化合物 9,10 在母体 KW-02 中室温下无析出的最大溶解度为 8%。由差热数据可以看出,化合物 1,2,5,6 的熔点比较高,在 150 °C 以上,使用在混晶中,室温易析出晶体,实用价值不高。化合物 3,4,7,8,9 可以应用于实际配方中。

在配方 1 与配方 2 中折射率各向异性要求 0.3,配方 2 中使用新结构单体后可以添加些反式-4-(反式-4'-丙基环己基)类单体来降低旋转黏度  $\gamma_1$ ,提高响应速度。配方组成列于表 2 和表 3,测试结果列于表 4。测试旋转黏度  $\gamma_1$  使用的 IN-STECH ALCT-IVM。如果调制更大的折射率各向异性液晶混合物,可以加大新结构单体的使用量,如配方 3 列于表 3。

由表 4 数据可以看出,液晶混合物 3 折射率很大,旋转黏度也比较大。如果用在一对响应速度要求较高的器件上,没有什么实际应用价值。但如果应用在液晶透镜上,仅在 2D/3D 转换时液晶分子在电场作用下进行转动,对响

表 2 液晶混合物 1 与液晶混合物 2 的组成

Table 2 Composition of LC Mixture 1 and LC Mixture 2

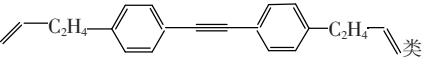
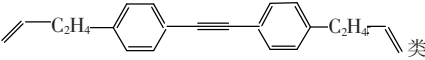
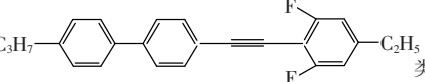
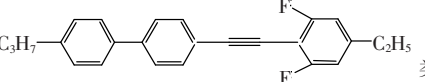
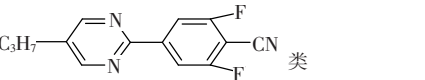
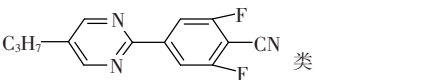
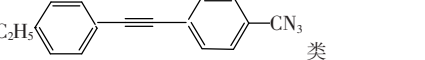
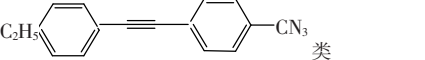
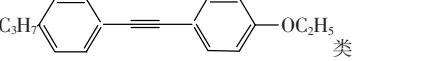
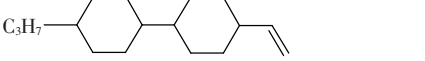
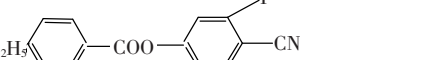
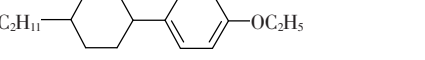
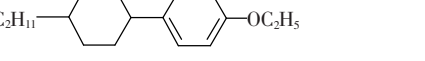
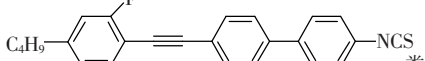
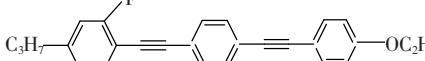
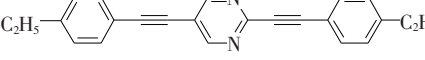
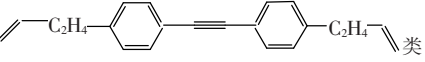
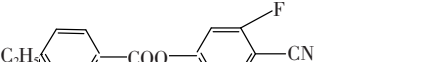
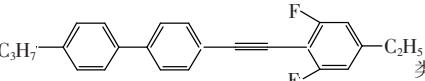
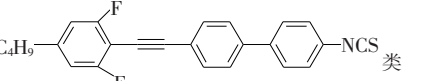
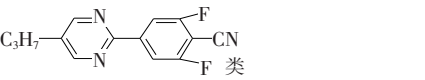
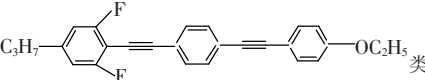
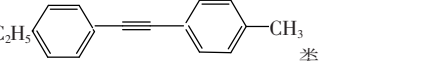
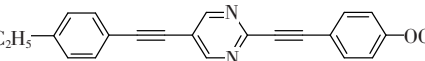
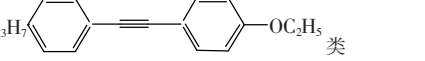
配方 1 组成结构	质量百分数/%	配方 2 组成结构	质量百分数/%
	20		15
	50		36
	11		11
	7		6
	8		12
	2		3
	2		10
			3
			3

表 3 液晶混合物 3 的组成

Table 3 Composition of LC Mixture 3

配方 3 组成结构	质量百分数/%	配方 3 组成结构	质量百分数/%
	14		2
	40		15
	9		4
	6		4
	6		

应时间没有太高要求,因此旋转黏度可以稍微大一点。

表 4 液晶混合物 1、液晶混合物 2 和液晶混合物 3 的测试结果

Table 4 Test results of LC mixture 1, LC mixture 2 and LC mixture 3

Mixture	1	2	3
S→N(°C)	-10	0	10
Clearing point	90	106	115
Rotational Viscosity	169	150	193
$\Delta n(589 \text{ nm}, 20 \text{ }^\circ\text{C})$	0.299	0.305	0.361
$\rho(\times 10^{10} \text{ } \Omega \cdot \text{cm})$	28	26	21

#### 参 考 文 献:

- [1] 欧阳世宏,陆建刚,崔宏青,等. 基于单像素液晶透镜的自由立体显示技术[J]. 液晶与显示,2010,25(4):561-564.
- [2] 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.
- [3] 邢建芳,龚华军,张赵行,等. 三维数据场在扫描式体显示器中的可视化 [J]. 液晶与显示,2012,27(4):529-537.
- [4] 田丰,夏雪,王鹤. 真三维显示在医学教育与仿真中的应用 [J]. 液晶与显示,2012,27(4):535-538.
- [5] 马建设,张波常,苏萍,等. 应用微柱透镜的自由立体前投影屏幕设计 [J]. 液晶与显示,2012,27(6):759-764.
- [6] 王琼华. 3D 显示技术与器件 [M]. 北京:科学出版社,2011:127-129.
- [7] 李青,严静,崔勇扬. 蓝相液晶及其在微透镜器件中的应用 [J]. 液晶与显示,2012,27(6):752-758.
- [8] Gauza Sebastian, Wang Haiying, Wen Chien-hui, *et al.* High birefringence isothiocyanato tolane liquid crystals [J]. *The Japan Society of Applied Physics*, 2003, 42:3463-3466.
- [9] 徐寿颐. 液晶和液晶显示 [M]. 北京:清华大学化学系,1996:34-35.

## 4 结 论

研究了几种具有高折射率各向异性的液晶化合物,主链中环的个数与氟取代基的位置,个数影响化合物的相转变温度。几种核心结构是双炔的液晶化合物,因其极高的共轭程度,因此光学极化度极高,具有很高的折射率各向异性<sup>[9]</sup>。氟取代基因其加宽了液晶分子的宽度,分子内部紧密程度变差,降低了熔点,拉宽了向列相范围。

利用这些新结构单体配制混晶,可以将折射率各向异性提高到 0.361。但双炔结构的抗紫外性能不太理想,在紫外光照下容易颜色变黄,需加入抗紫外剂、抗氧化剂等,且在单体提纯,混晶配制等各个环节需改善。