

文章编号: 1007-2780(2010)05-0622-04

含氟双环 NCS 液晶的合成与性质研究

彭增辉¹, 刘永刚¹, 曹召良¹, 穆全全¹,
鲁兴海¹, 胡立发¹, 尉 钟², 宣 丽^{1*}

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室,

吉林 长春 130033, E-mail: peng@ciomp.ac.cn;

2. 北京长锋科威光电技术有限公司, 北京 100195)

摘 要: 合成了两种具有氟取代的双苯环异硫氰酸酯(NCS)类液晶单体。通过与不含氟 NCS 单体的对比发现, 随着氟原子个数的增加单体的熔点逐渐降低, Δn 值也逐渐降低, 其中二氟代双环 NCS 单体的 Δn 为 0.20。单氟代 NCS 单体混入商品液晶时具有提高其响应速度的特性, 而二氟代材料对于响应速度的提升不明显。实验结果表明, 单氟代双环 NCS 液晶是一种具有较高 Δn 、低熔点、低黏度的快速响应液晶材料, 在液晶空间光调制器件中具有一定的应用前景。

关 键 词: 液晶; 含氟; 合成; 性质

中图分类号: O753⁺.2 文献标识码: A

Preparations and Properties of Isothiocyanate Fluorinated Liquid Crystal Materials with Two Benzene Rings

PENG Zeng-hui¹, LIU Yong-gang¹, CAO Zhao-liang¹, MU Quan-quan¹,
LU Xing-hai¹, HU Li-fa¹, WEI Zhong², XUAN Li¹

(1. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China, E-mail: peng@ciomp.ac.cn;

2. Beijing Changfeng Kewei Optoelectronic Technology Co. Ltd., Beijing 100195, China)

Abstract: Two kinds of isothiocyanate (NCS) fluorinated LC materials with two benzene rings were prepared. The melting point and Δn of the NCS LC materials decreased along with the increase of fluorin number, the Δn of the LC with two fluorin atoms is only 0.20. The NCS LC material with one fluorin could enhance the response performance by response time test when the commercial LC was mixed with this material. These data indicated that the NCS LC synthesized have high birefringence, low melting point and fast response properties, and would have some application potential in liquid crystal modulator of adaptive optics.

Key words: liquid crystals; fluorin; synthesize; property

1 引 言

选择相应的工作模式后, 液晶器件既可以

调节偏振光的强度也可以调节偏振光的相位。强度调制型液晶器件已经广泛得到商业化应用, 例如显示领域的液晶电视、液晶显示器

收稿日期: 2009-12-16; 修订日期: 2010-01-18

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50703039, No. 60736042); 吉林省与中科院科技合作项目(No. 2008SYH0005); 应用光学国家重点实验室主任基金资助

作者简介: 彭增辉(1976—), 男, 河北石家庄人, 副研究员, 主要从事快速液晶材料、光控取向膜、自组装膜体系等方面的研究。

等^[1-2]。2000年后,由于其相位调节特性,液晶器件逐渐在自适应光学领域被用作波前校正器^[3]。相对于其他具有机械结构的光调制器(变形镜、数字微镜),液晶波前校正器具有像素多且高精细化、可与集成电路匹配、调制精度高和可靠性好等技术优势。但是,由于器件中使用的液晶材料仍然为普通商业化显示器用液晶,故液晶校正器也存在一些不足,例如器件响应速度慢,一般大于10 ms等。大气湍流中波面的变化频率一般在30~100 Hz,它要求液晶应具有更快的响应速度;并且,波前校正器要求液晶材料具有较高的 Δn 值,这样才可使用位相包裹法扩展出多个波长的调制量^[4]。

异硫氰酸酯(NCS)类液晶具有较高的 Δn 和快速响应特性。在前一阶段的工作中,本研究组

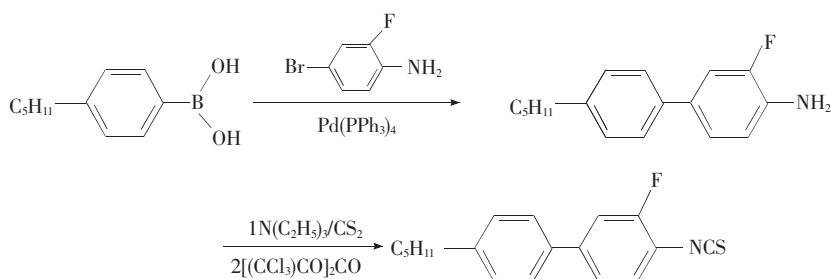
制备了几种双环 NCS 液晶^[5],实验表明这种液晶具有快速响应的能力。目前对于氟取代的双环 NCS 液晶单体尚很少见诸报道。本文通过烷基苯硼酸与对溴苯胺偶联的方法合成了2种具有氟取代的双环 NCS 单体液晶材料,测试了其相态、 Δn 值和响应速度。

2 实 验

2.1 原材料及合成路线

实验中所用试剂均为分析纯试剂。甲苯、乙醇、三氯甲烷、碳酸钠为北京化工厂产品;4-溴-2-氟苯胺、4-溴-2,6-二氟苯胺、三乙烯二胺、双(三氯甲基)碳酸酯为 Alfa 公司产品;4-正戊基苯硼酸来源于河北华锐公司。

氟取代的双环 NCS 液晶的合成路线如下:



2.2 4'-胺基-2'-氟-4-正戊基联苯的合成

取4-溴-2-氟苯胺2.85 g(0.015 mol)、4-正戊基苯硼酸2.88 g(0.015 mol)、碳酸钠3.18 g(0.015 mol)、乙醇7.5 mL、水15 mL、甲苯22.5 mL放于烧瓶中,搅动使大部分的固体溶解。加入四(三苯基膦)钯0.15 g(0.13 mmol)作为催化剂,升温至95℃,加热回流4 h,静置冷却至室温,反应液分层,采用分液漏斗分出其中的甲苯相,水相用甲苯洗涤后合并有机相。采用滤纸对甲苯相进行过滤,并采用适量的稀盐酸、稀NaOH及蒸馏水洗涤。MgSO₄干燥后旋转蒸出其中的有机溶剂得到粗产物,其后未进行纯化直接用于下一步反应。HPLC测定其纯度为95%。

2.3 4'-异硫腈酸酯-2'-氟-4-正戊基联苯的合成(NCS-F-5)

取上步反应产物联苯胺约3.8 g(15 mmol),溶于40 mL甲苯中,加入三乙烯胺5.49 g(45 mmol)。在搅动情况下快速加入CS₂ 3.42 g(45 mmol),30 min后瓶中溶液逐渐变黏稠,继续搅动4 h。过滤、真空干燥后得到固体中间产物

6.26 g。将中间产物溶于12 mL CHCl₃中形成悬浊液,取双(三氯甲基)碳酸酯1.50 g(5.0 mmol)溶解于5 mL CHCl₃,由恒压漏斗滴入上述溶液中,保持搅动6 h。完成后过滤得到浅黄色溶液,蒸出溶剂获得粗产物。采用柱色谱法纯化产物,获得纯品白色固体结晶(有时为无色透明液体)3.29 g,总产率为73.3%,HPLC测定纯度为98.5%。

2.4 NCS 双环单体液晶材料的分析测试结果

按照同样的方法合成了单体4'-异硫腈酸酯-2',6'-二氟-4-正戊基联苯(NCS-2F-5),产物的NMR、相变、 Δn 值测试结果见表1。

2.5 材料的物理性能测试

材料的相变通过带有热台的偏光显微镜(Olympus, BX-51)进行测试。显微镜的两个偏振片偏振方向正交,热台升温速度设定为5℃/min,研碎的固体样品放置在两个洁净的玻璃片之间,再置于热台之上。

将含氟单体材料掺入商品化液晶TEB300(石家庄永生华清液晶材料公司, $\lambda=633$ nm时

表 1 两种 NCS 双环单体液晶材料的分析测试结果

Table 1 Analysis result of two kinds of isothiocyanate LC materials with biphenyl group

相变(℃)		¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃ , d/ppm)	Δ <i>n</i>
NCS-F-5	Cr 29.3 I	0.916(t, 3H, <i>J</i> =14 Hz), 1.335~1.393(m, 4H), 1.618~1.693(m, 2H),	0.26
		2.654(t, 2H, <i>J</i> =15.6 Hz), 7.228(t, 1H, <i>J</i> =16 Hz), 7.260~7.278(d, 2H, <i>J</i> =7.2 Hz), 7.314~7.383(m, 2H), 7.449~7.470(d, 2H, <i>J</i> =8.4 Hz)	
NCS-2F-5	Cr 11.6 I	0.909(t, 3H, <i>J</i> =13.6 Hz), 1.304~1.387(m, 4H), 1.611~1.686	0.20
		(m, 2H), 2.652(t, 2H, <i>J</i> =15.2 Hz), 7.169~7.191(d, 2H, <i>J</i> =8.8 Hz), 7.260~7.280(d, 2H, <i>J</i> =8 Hz), 7.425~7.446(d, 2H, <i>J</i> =8.4 Hz)	

Δ*n*=0.177 3)形成混合液晶,将其灌注到厚度为(7.77±0.02)μm 的反平行取向液晶盒中,通过测定混合液晶的 Δ*n* 值来反推出单体材料的 Δ*n*,具体实验方法和计算方法参见文献[6]。

使用液晶参数综合测试仪(北方液晶中心,型号 LCT-5016C)测量混合液晶材料的响应速度,具体测试方法为:液晶盒放置在起偏器、检偏器偏振方向垂直的光路系统中,液晶取向方向位于偏振方向的 45°,测试光垂直入射;对平行液晶器件施加饱和驱动电压 12.0 V,撤去电压时通过光电倍增管记录器件的亮度变化,根据亮度公式^[7]计算出各亮度对应的相位调制,亮度从 10%变化到 90%的时间即记录为响应时间(下降时间)。

3 结果与讨论

3.1 单体材料的合成方法

在氟代联苯胺的合成中采用了直接偶联法,在催化剂四(三苯基膦)钯的作用下 4-溴-2-氟-苯胺与烷基苯硼酸以等摩尔反应,反应程度大于 95%。HPLC 对反应液的测试发现,体系中残留的苯胺与苯硼酸已经很少,因此在本步反应完成后并未对产物做进一步纯化而直接进行下一步反应。

3.2 材料的熔点、Δ*n* 及响应速度结果分析

热台显微镜观察发现,这 2 种含氟 NCS 单体都不具有液晶相。相对于无氟取代的双环液晶 NCS-5(相序 Cr 46.3 SmE 70.0 I, Δ*n*=0.27)^[5], NCS-F-5 和 NCS-2F-5 的熔点进一步降低为 29.3℃ 和 11.6℃。这是因为氟原子比氢原子具有更大的电负性和吸电子能力,其外层电子云不易受到其他基团的影响而形成诱导偶极,在很大程度上降低了分子间的范德华力,最终使分子的熔点降低、黏度减小。

虽然 NCS-5、NCS-F-5、NCS-2F-5 具有完全相同的烷烃链、端基极性基团和苯环结构,分子极化度也相同,但它们的 Δ*n* 值分别为 0.27、0.26 和 0.20,随氟原子数增多呈递减的趋势。这是因为氟原子取代氢原子后整个分子的宽度增加,在一定程度上降低了分子的有序度和堆积密度,造成了 Δ*n* 值逐渐降低,这也与文献报道同类液晶的 Δ*n* 规律相符^[8]。

因为 NCS-F-5、NCS-2F-5 材料本身不具有向列相,故采用将少量材料溶解于商品化液晶的方法来确定其响应性能。实验结果如图 1 所示,图中的响应时间值均为按照响应速度公式归一化为 2π 调制量的下降响应时间。图中“0%”对应的值为未掺入 NCS 材料时,TEB300 母体液晶的响应时间。从图中可以看出,对于 NCS-F-5 材料,随着其掺入量的增加,响应速度逐渐提高,10%时提高幅度约为 20%。该实验结果与不含氟材料 NCS-5 类似,提高幅度也与 NCS-5 基本相同。响应速度的提升得益于单体的高 Δ*n* 以及—NCS 基团减小了液晶分子间的作用力。而 NCS-2F-5 材

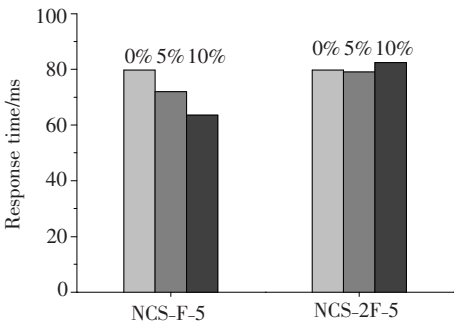


图 1 母体液晶(TEB300)与掺入含氟 NCS 液晶后的响应速度对比(下降速度,调制量为 2π)

Fig.1 Decay response time comparison of pure LC and LC material mixed with NCS-F-5, NCS-2F-5.

料的 Δn 与母体材料 TE300 相差不大,掺入后混合液晶的 Δn 也基本无变化。掺入 5% 时响应时间略有减小,而掺入 10% 时响应时间增加,这可能与 NCS-2F-5 大量掺入时混合液晶的有序度下降有关,具体原因正在进一步探讨中。

4 结 论

采用烷基苯硼酸与溴代苯胺偶联的方法制备

了两种含氟双环 NCS 液晶材料,两步反应的产率都较高,总产率可达 70% 以上。随着取代氟原子个数增加单体的熔点逐渐降低, Δn 值也逐渐降低,这与分子间的作用力减小以及液晶分子的有序程度、堆积密度降低有关。对于 NCS-F-5 材料,随着掺入量的增加响应速度逐渐提高,浓度为 10% 时提高幅度约为 20%;对于 NCS-2F-5 材料,掺入母体液晶后响应速度提升不明显。

参 考 文 献:

- [1] 才勇,黄锡珉. 显示用液晶材料 [J]. 液晶与显示, 1997,12(1):49-57.
- [2] 张兴,唐洪,杨增家. TFT LCD 液晶材料对显示残像的影响 [J]. 液晶与显示, 2008,23(2):412-415.
- [3] Hu L, Xuan L, Liu Y, *et al.* Phase-only liquid-crystal spatial light modulator for wave-front correction with high precision [J]. *Optics Express*, 2004, 12(26):6403-6409.
- [4] Mu Q, Cao Z, Peng Z, *et al.* Modal interaction matrix measurement for liquid-crystal corrector: precision evaluation [J]. *Optics Express*, 2009, 17(11):9330-9336.
- [5] 彭增辉,张然,刘永刚,等. 双环 NCS 液晶的合成与性能研究 [J]. 液晶与显示, 2009,24(5):630-634.
- [6] 黄锡珉,黄辉光,李之熔,译. 液晶器件手册 [M]. 北京:航空工业出版社,1992.
- [7] 王新久. 液晶光学和液晶显示 [M]. 北京:科学出版社,2006.
- [8] Parish A, Gauza S, Wu ST, *et al.* New fluorinated terphenyl isothiocyanate liquid crystal single compounds and mixtures [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2008, 489: 23-39.

欢迎订阅《液晶与显示》

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国液晶学科和显示技术领域内唯一的综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液晶分会和中国物理学会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以创新性、综合性、实用性为办刊特色,内容丰富,涵盖面广,信息量大,可读性强,既是启迪科技人员开拓创新思路的参考期刊,又是从事液晶和显示技术研究与开发的广大科技人员、大专院校师生及相关领域的科技工作者进行学术交流的论坛,也是图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价 40.00 元,全年 240.00 元,国内外公开发售。国内邮发代号:12-203,国内读者可在当地邮局订阅;也可通过“全国非邮发报刊联合发行部”订阅(地址:天津市大寺集北里别墅 17 号,邮编 300385),本刊的代号为:5074。国外读者可通过中国国际图书贸易总公司订阅(地址:北京 399 信箱,邮编:100044),国外发行代号:4868BM。同时,《液晶与显示》编辑部将竭诚为广大读者服务,随时办理订阅。

地 址:长春市东南湖大路 3888 号 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

《液晶与显示》编辑部

电 话:0431-86176059 0431-84613406

E-mail: yjxs@ciomp. ac. cn; yjyxs@126. com

邮 编:130033

传 真:0431-84695881

<http://www.yjyxs.com>