

链烯基类液晶材料性能研究

甘宁, 李建*, 李娟利, 邓登

(西安近代化学研究所 光电材料事业部, 陕西 西安 710065)

摘要: 链烯基类液晶单体被广泛用于各种液晶显示器中。将常用的6款链烯基类液晶单体分别添加到基础配方 P_0 中, 配制了6款混合液晶, 对其品质因子的相关性能进行了考察。结果表明, 按相同比例添加的VCCPMe系列单体可以增高配方的折射率各向异性; HHV系列单体可有效降低配方的旋转黏度和优化品质因子, 其中添加3HHV1的混晶具有最好的品质因子。

关键词: 液晶; 品质因子; 折射各向异性; 弹性常数; 旋转黏度

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

Properties of Olefinic-Chain Liquid Crystals

GAN Ning, LI Jian*, LI Juan-li, DENG Deng

(Optical and Electrical Material Department, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Liquid crystals with olefinic chain are extensively used for various kinds of LCD. Six kinds of liquid crystal mixtures were obtained by adding six olefinic liquid crystals to host mixture P_0 respectively. The associated properties of Figure-of-Merit(FoM) were investigated. The results show that the series of VCCPMe is the most effective for increasing birefringence of the composition, for lowering rotation viscosity and optimizing FoM, the series of HHV is the best, and the 3HHV1 is the most benefit to FoM.

Key words: liquid crystals; Figure-of-Merit; birefringence; elastic constant; rotation viscosity

1 引言

在平板显示技术突飞猛进发展的今天, 人们对液晶平板显示器的品质要求越来越高。在液晶材料的相关参数中, 响应时间和动态变化范围(dynamic range)两项参数对液晶器件的电光应用有重要的影响^[1]。

品质因子(Figure of Merit, FoM)是评价液晶材料光电性能的重要参数。品质因子越高, 液晶材料的自由松弛时间就越短。为了得到品质因子优良的液晶材料, 就需要尽可能地提高

折射率各向异性和展曲弹性常数以及降低旋转黏度^[2-4]。

链烯基类液晶单体与同结构烷基末端单体相比, 具有黏度小、熔点低、清亮点高、低温稳定性好的优点, 因而由它们调制的混合液晶具有黏度低、黏度随温度变化率低和低温稳定性好的特点^[5], 目前大量使用在 TFT 混晶中。

本文利用加法规则^[6], 将几类常用的链烯基类单体添加到基础配方 P_0 中, 配制了一系列混合液晶, 对其品质因子的相关性能进行了考察, 为设计液晶配方提供了依据。

收稿日期: 2010-03-18; 修订日期: 2010-05-11

基金项目: 国防基础科研计划资助(No. C0920060318); 陕西省重大科技创新专项资金(No. 2007ZKC(二)05-02)

作者简介: 甘宁(1980—), 女, 北京人, 博士, 工程师, 从事液晶材料研究工作。

* 通讯联系人, E-mail: 204lijian@sohu.com

2 品质因子定义

在反平行器件中,为了获得最好的对比度,一般情况下将器件的最大相位(即动态变化范围, $\delta=2\pi\Delta nd/\lambda$)设计成 π ,将 $d=\lambda/(2\Delta n)$ 代入反平行盒的自由松弛时间公式 $\tau=\gamma_1 d^2/(K_{11}\pi^2)$ 中,则可以得到:

$$\tau = \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \times \frac{\gamma_1}{\Delta n^2 K_{11}} \quad (1)$$

其中 d 为反平行盒盒厚, τ 为反平行盒的自由松弛时间, γ_1 为旋转黏度, K_{11} 为展曲弹性常数, Δn 为折射率各向异性, λ 为入射光波长。从公式(1)可以看出, $\gamma_1/(\Delta n^2 K_{11})$ 越小,液晶器件的自由松弛时间就越短。由此,为了评价液晶材料的光电性能,就引入了品质因子(FoM)的概念,借此用来衡量液晶材料的优劣^[1]:

$$\text{FoM} = K_{11} \frac{(\Delta n)^2}{\gamma_1} \quad (2)$$

从公式(1)、(2)可以看出,自由松弛时间越短

的液晶材料,其品质因子就越高。为了得到品质因子优良的液晶,就需要尽可能地提高折射率各向异性 Δn 和展曲弹性常数 K_{11} 以及降低旋转黏度 γ_1 。

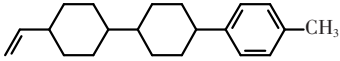
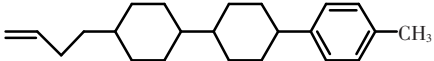
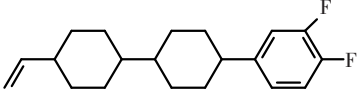
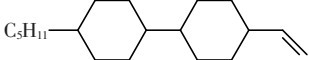
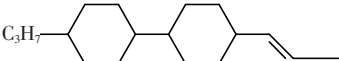
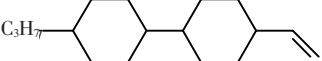
3 实验

实验中使用的链烯基类单体均为自行合成。选择一款基础混晶 P_0 ,将6款链烯基类单体以相同的比例(15%)加入 P_0 中,形成新的混晶 $P_1 \sim P_6$ 。链烯基类单体结构与混晶组成见表1。为了对其品质因子进行考察,分别测试了 $P_0 \sim P_6$ 的折射率各向异性、弹性常数和旋转黏度,并通过计算得到黏弹比和品质因子,测试了这7款混晶在TN模式下的自由松弛时间。

测试弹性常数与旋转黏度使用的仪器是美国Instec公司的液晶参数测试仪。测试折射率各向异性时使用阿贝折射仪(上海光学仪器五厂)。弹性常数的测试采取C-V法^[7],旋转黏度的测试方法见参考文献[8]。

表1 配方组成

Table 1 Composition of mixtures

单体代号	单体结构式	配方组成
VCCPMe		P_1 (85% P_0 + 15% VCCPMe)
V_2 CCPMe		P_2 (85% P_0 + 15% V_2 CCPMe)
VCCGF		P_3 (85% P_0 + 15% VCCGF)
5HHV		P_4 (85% P_0 + 15% 5HHV)
3HHV1		P_5 (85% P_0 + 15% 3HHV1)
3HHV		P_6 (85% P_0 + 15% 3HHV)

4 结果与讨论

在25℃条件下,用液晶参数测试仪和阿贝

折光仪对 $P_0 \sim P_6$ 的品质因子相关性能及TN模式下的自由松弛时间进行了测试,具体数据见表2。

表 2 配方的性能

Table 2 Properties of the mixtures

配方代号	Δn	$\Delta\epsilon$	γ_1 (mPa·S)	K_{11} (pN)	γ_1/K_{11} (ms/ μm^2)	FoM($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	τ (ms)
P ₀	0.079 2	5.81	201	12.62	16.64	0.378	23.6
P ₁	0.082 2	4.68	208	11.52	18.05	0.374	25.0
P ₂	0.083 4	4.66	212	11.48	18.47	0.376	24.0
P ₃	0.080 1	5.38	170	9.34	18.20	0.352	24.4
P ₄	0.075 0	4.81	149	10.58	14.08	0.400	22.8
P ₅	0.076 8	4.89	155	12.57	12.33	0.478	21.1
P ₆	0.073 2	4.71	140	10.21	13.71	0.391	21.5

注: Δn ——折射率各向异性(589 nm); $\Delta\epsilon$ ——介电各向异性; K_{11} ——展曲弹性常数; γ_1 ——旋转黏度; τ —5 μm TN 盒,常白模式,5 V 驱动电压,透过率从 10% 转变到 90% 的时间。

4.1 折射率各向异性的比较

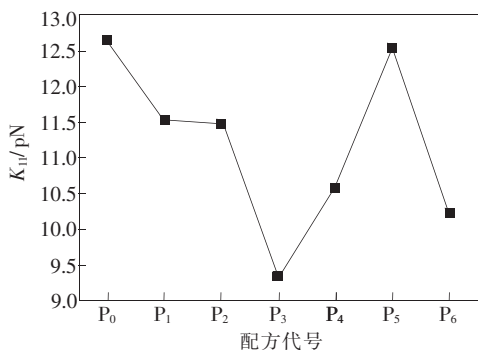
对比表 2 中 P₁~P₆ 的折射率各向异性可以发现:添加单体 V₂CCPMe 的配方 P₂ 具有最大的折射率各向异性,为 0.083 4;添加单体 VCCPMe 的配方 P₁ 的折射率各向异性次之,为 0.082 2。这两款配方的 Δn 数值接近,可见 VCCPMe 系列在常见链烯基单体中具有较高的折射率各向异性。相比 VCCPMe 系列,添加 HHV 系列的配方,折射率各向异性均较 P₀ 有所降低。

4.2 介电各向异性的比较

从表 2 中的介电数据可以看到,配方 P₁~P₆ 的介电各向异性同 P₀ 相比有不同程度的降低。其中只有添加了 VCCGF 的配方 P₃ 具有相对较大的介电各向异性,这是因为同其他的链烯基类单体相比,VCCGF 含有极性端基,从而具有较大的介电各向异性。

4.3 弹性常数 K_{11} 的比较

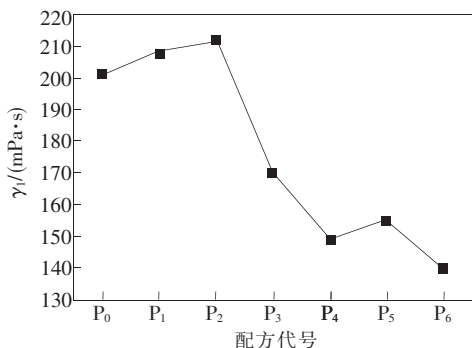
从图 1 中 P₀~P₆ 的展曲弹性常数 K_{11} 可以看到,除基础配方 P₀ 外,含有 3HHV1 的配方 P₅

图 1 P₀~P₆ 的 K_{11} Fig. 1 Elastic constant K_{11} of P₀~P₆

具有最大的 K_{11} 。分别含有相似结构单体 VC-CPMe 与 V₂CCPMe 的配方 P₁、P₂ 具有相同的 K_{11} 值,同样,分别含有相似结构单体 5HHV 和 3HHV 的配方 P₄、P₆ 具有基本相同的 K_{11} 值。而含有 VCCGF 单体的配方 3 的 K_{11} 仅为 9.34,在所有配方中最小。

4.4 旋转黏度比较

如图 2 所示,与含有 VCCPMe 系列单体的配方相比,含有 HHV 系列单体的配方 P₄、P₅ 和 P₆ 具有较小的旋转黏度。其中添加 3HHV 的配方 P₆ 黏度最小,为 140 mPa·s。

图 2 P₀~P₆ 的 γ_1 Fig. 2 Rotation viscosity of P₀~P₆

4.5 品质因子比较

含有 3HHV1 的配方 P₅ 具有最大的品质因子,为 0.478。分别含有 3HHV 和 5HHV 单体的配方 P₄ 和 P₆ 具有基本一致的品质因子,分别为 0.400 和 0.391。同样,分别含有 VCCPMe 和 V₂CCPMe 单体的 P₁ 和 P₂ 的品质因子也基本一致,分别为 0.374 和 0.376。

4.6 响应时间比较

自由松弛时间是液晶电光性能的具体体现。按照公式 $\tau = \gamma_1 d^2 / (K_{11} \pi^2)$, 反平行液晶盒的自由松弛时间 τ 与黏弹系数 γ_1 / K_{11} 成正比。这里使用 TN 模式下的自由松弛时间做近似讨论。

由图 3 中 $P_0 \sim P_6$ 的自由松弛时间 τ 可以看到, 相比 VCCPMe 系列, 添加 HHV 系列单体的

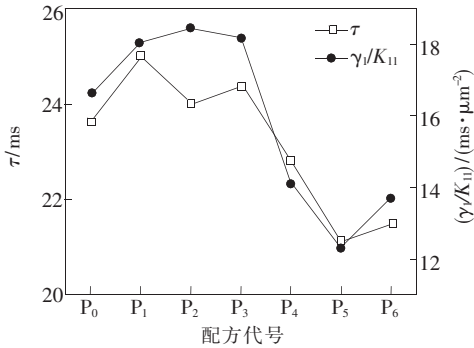


图 3 $P_0 \sim P_6$ 的 τ 和 γ_1/K_{11}

Fig. 3 Free relaxation time τ and viscoelastic coefficient γ_1/K_{11} of $P_0 \sim P_6$

配方 τ 均较短。其中, 添加单体 3HHV1 配方 P_5 具有最短的 τ , 为 21.1 ms。可见添加 HHV 系列单体能有效地缩短混晶的自由松弛时间。

由于图 3 中的数据为 TN 盒的自由松弛时间, 所以在变化规律上 τ 与 γ_1/K_{11} 略有差异, 但是大体上变化情况是一致的。

5 结 论

在配方 P_0 的基础上, 添加 6 个常用链烯基类液晶单体后得到配方 $P_1 \sim P_6$, 对其性能进行了测试和研究, 得出变化规律如下:

(1) 添加 VCCPMe 系列单体有助于提高配方的折射率各向异性;

(2) 添加 HHV 系列单体能够降低配方的旋转黏度 γ_1 以及缩短自由松弛时间 τ ;

(3) 添加 HHV 系列单体有助于优化配方的品质因子, 其中添加 3HHV1 单体的配方具有最高的品质因子。

参 考 文 献:

- [1] Wu Shin-Tson, Lackner Anna M, Efron Uzi. Optimal operation temperature of liquid crystal modulators [J]. *Appl. Optics*, 1987, 26(16): 3441-3445.
- [2] 李娟利, 李建, 杜渭松, 等. 含氟三环类液晶单体的介晶性研究[J]. *液晶与显示*, 2009, 24(1): 9-14.
- [3] 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.
- [4] 张然, 彭增辉, 刘永刚, 等. 高 Δn 低粘度液晶的合成及性能研究[J]. *液晶与显示*, 2009, 24(6): 789-793.
- [5] 高鸿锦, 董友梅. *液晶与平板显示技术* [M]. 北京: 北京邮电大学出版社, 2007: 86.
- [6] 王志高. 液晶配制比例的简便算法[J]. *现代显示*, 2000, (2): 47-50.
- [7] 范志新. *液晶器件工艺基础* [M]. 北京: 北京邮电大学出版社, 2000: 150-153.
- [8] IMAI Masahiro, NAITO Hiroyoshi, OKUDA Masahiro, et al. Determination of rotational viscosity of nematic liquid crystals from transient current: numerical analysis and experiment [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, 33: 3482-3487.