

文章编号: 1007-2780(2010)04-0486-04

# 用外加电场法提纯高电阻率液晶材料

朱玉婵, 任占冬\*, 张智勇, 张开诚, 汪小燕

(武汉工业学院 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023)

**摘要:** 利用外加电场法提纯液晶材料单体和混合液晶材料。研究表明, 该方法对不同类型液晶材料单体均有很好提纯效果, 酯类液晶的电阻率可以从  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  提高到  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  以上, 含氰基类液晶的电阻率可以从  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  提高到  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  左右, 结构稳定的含氟苯类液晶的电阻率可以从  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  提高到  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  以上。对一般混合液晶组合物而言, 其电阻率的提高也很明显, 从  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  提高到  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  或从  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  提高到  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 。此外, 考察了外加电场强度、提纯时间和液晶材料用量对提纯效果的影响。

**关键词:** 液晶材料; 电场; 电阻率

**中图分类号:** O753+.2      **文献标识码:** A

## Purification of High Resistivity Liquid Crystal Materials Based on Strong Electric Field Method

ZHU Yu-chan, REN Zhan-dong\*, ZHANG Zhi-yong, ZHANG Kai-cheng, WANG Xiao-yan

(School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

**Abstract:** The liquid crystal monomers and the mixed liquid crystal materials had been purified by strong electric field. The results show that the purification has perfect effect by this method for different liquid crystal. The resistivity enhances from  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  to  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  for liquid crystal contained the ester function or the cyanogen function. The resistivity enhances from  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  to  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  for the stable structure liquid crystal contained the fluorin and benzene function. The resistivity increases evidently from  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  to  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ , or from  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  to  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  for the mixed liquid crystal. In addition, the influence of electric field strength, purified time and the liquid crystal dosage on purified effect have been investigated, respectively.

**Key words:** liquid crystal material; electric field; resistivity

## 1 引言

TFT-LCD用液晶材料除了必须具有很高的纯度( $\text{GC} \geq 99.5\%$ )外, 还要求具有高电阻率( $\geq 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ )、高电荷保持率( $\geq 98.5\%$ )和

稳定的产品质量<sup>[1-3]</sup>。这对于液晶化合物及其组合物的提纯精制而言, 其工艺要求更严格、难度更大, 国内现有用于TN、STN液晶材料的提纯精制方法难以满足要求, 也给国内液晶材料的提纯精制提出了挑战。

收稿日期: 2010-03-18; 修订日期: 2010-05-04

基金项目: 国家自然科学基金(No. 60736042); 湖北省教育厅重点项目(No. D20091807); 湖北省教育厅青年基金项目(No. Q20101704)

作者简介: 朱玉婵(1980—), 女, 山东济南人, 博士, 讲师, 研究方向为材料物理与化学。

\* 通讯联系人, E-mail: renzhandong@163.com

影响液晶材料电阻率、电荷保持率及其光电性能稳定性的主要因素是由于微量无机杂质和大极性有机杂质存在,而这些杂质主要是在液晶化合物合成过程中从原材料引入,或由反应产生的副产物以及未反应的原料造成。目前液晶化合物的提纯方法主要是吸附剂法。K. Tatsushi 等<sup>[4]</sup>从硅胶、氧化铝、沸石和氧化钛中一种或多种提纯液晶材料,取得一定效果;T. Takao 等<sup>[5]</sup>用活性炭提纯单体液晶,得到了纯度较高的液晶材料;H. Osamu 等<sup>[6]</sup>用聚酰亚胺作为吸附剂去除离子杂质,可以提纯单体液晶化合物;清华大学<sup>[7]</sup>采用活性碳纤维和活性氧化铝搅拌吸附提纯,使液晶材料的电阻率达到  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  以上。但由于吸附法需要处理回收有机溶剂,所以不适于在洁净环境下提纯高电阻率液晶。此外,还有分子蒸馏或精馏法<sup>[7]</sup>、离子交换树脂法<sup>[8]</sup>、外加电场法<sup>[9-13]</sup>、膜过滤法等。但这些方法虽然能使液晶材料达到高电阻率和高电荷保持率,但却很难使液晶材料的电阻率和电荷保持率稳定并保持在一个高水平上,难以满足实际工业化生产需要。

本文提出了一种新型电场提纯方法,与吸附剂法相结合,达到了进一步提纯精制、减少液晶材料中微量杂质离子的含量,提高液晶材料的电阻率、电荷保持率和其稳定性的目的。

## 2 实验

### 2.1 实验仪器与试剂

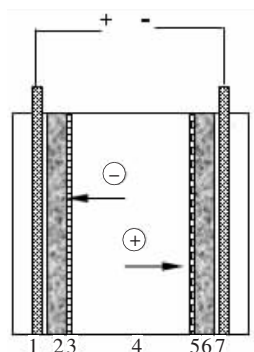
实验中使用的仪器主要有:ZC36 型高阻计,上海精密科学仪器有限公司出品;直流高压电源 HB-Z303-0.5AC,天津市恒博高压电源厂出品;DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司出品;AR2140 电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司出品。

本实验所采用药品试剂均为分析纯。所提纯的液晶材料单体为反式戊基环己基氟苯(5CPF)、反式戊基环二氧六烷基苯氧(5DPN)、乙基苯甲酸对氰基苯酚酯(2PEPN)、丁基苯甲酸对氰基苯酚酯(4PEPN)、丙基环己基苯甲醚(3CPO1)、丁基环己基苯乙醚(4CPO2)、丙基苯甲酸 3-氟-4-氰基苯酚酯[3PEP(F)N]、戊基苯甲酸 3-氟-4-氰基苯酚酯[5PEP(F)N],均为本实验室自己合成。戊基联苯氧(5PPN)、乙基联苯氧(2PPN)、丙基苯甲酸戊基苯酚酯(3PEP5)从烟台显华液晶材料公

司购买。混合液晶  $C_1$  是用 3CPO1、4CPO2、2PEPN、4PEPN、3PEP(F)N、5PEP(F)N、5PPN、2PPN 等配制而成;混合液晶  $C_2$  是用 3CPO1、4CPO2、5CPF、3PEP5 等配制而成。

### 2.2 实验装置

本实验采用自制的三槽离子膜型液晶材料提纯装置,整个装置由阴、阳离子交换膜分割成 3 个区域。其中中间区为液晶材料提纯室,添加液晶材料单体或混合液晶材料;左右两个区域中分别为溶剂室,其中加入甲苯溶剂,并装有自制的吸附剂和自制电极。阴、阳极分别与直流电源相连接,用于提供提纯液晶材料时的电场,电场强度为  $2.0 \sim 4.0 \text{ kV/cm}$ 。



1-阳极,2,6-吸附剂,3,5-离子交换膜,4-液晶材料,7-阴极

图1 三槽离子膜式液晶材料提纯器

Fig. 1 Three cells of ion-exchange membrane for liquid crystal purification

对于液晶材料混合物,本提纯装置采用无溶剂电场吸附提纯,得到稳定性强的高电阻率液晶材料,并可以实现连续性操作,对提纯环境不会造成二次污染。对单体液晶提纯分两种情况,常温下液态液晶化合物的提纯方法同混合液晶一样,可以实现连续操作,没有二次环境污染;而对于常温下固态的单体液晶化合物是将液晶化合物用有机溶剂溶解后,在强电场迁移作用和高效吸附剂作用下进行提纯,得到稳定性强的高电阻率液晶材料。

### 2.3 吸附剂的制备

在 250 mL 三口烧瓶加入无水乙醇 1.71 mol、氨水 0.112 mol、水 0.55 mol,搅拌 5 min 以上,使溶液混合均匀。然后向混合溶液中滴加正硅酸乙酯 0.022 mol,水浴加热搅拌 4 h,控制反应温度为  $20 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 。经离心分离出  $\text{SiO}_2$  小球,然后用无水乙醇反复离心洗涤,直到溶液成中性,

烘干碾磨,再放入马弗炉中 420 °C 煅烧 2 h,得到纳米二氧化硅吸附剂。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同液晶材料的提纯效果

首先对不同类型的单体液晶化合物和混合液晶组物的提纯效果进行考察,如表 1 所示。对于一般酯类液晶的电阻率可以从  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  提高到  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  以上,对于含氰基类液晶可以从  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  提高到  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  左右,对于结构稳定的含氟苯类液晶的电阻率可以从  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  提高到  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  以上。对一般混合液晶组合物而言,电阻率提高明显,从  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  提高到  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  或从  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  提高到  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

表 1 不同类型液晶材料的提纯效果

Table 1 Purificatory effects of different liquid crystal

液晶化合物	初始电阻率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	提纯后电阻率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
5CPF	$5.8 \times 10^{10}$	$9.0 \times 10^{12}$
5DPN	$6.0 \times 10^{10}$	$9.0 \times 10^{11}$
3PEP5	$3.6 \times 10^{10}$	$3.5 \times 10^{11}$
2PEPN	$3.4 \times 10^{10}$	$6.0 \times 10^{12}$
混晶材料 C <sub>1</sub>	$6.5 \times 10^9$	$1.3 \times 10^{12}$
混晶材料 C <sub>2</sub>	$7.5 \times 10^{11}$	$4.3 \times 10^{13}$

#### 3.2 提纯时间的影响

将含量为 0.2 g/mL 液晶材料 5CPF 的甲苯溶液 10 mL,加入到中间提纯槽中,通以电场强度为 3.75 kV/cm 的直流电,考察不同时间下液晶材料的提纯效果,结果如图 2 所示。初始液晶材料的电阻率为  $5.8 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ,30 min 后迅速提高到  $2.3 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ,提纯效果十分明显。继

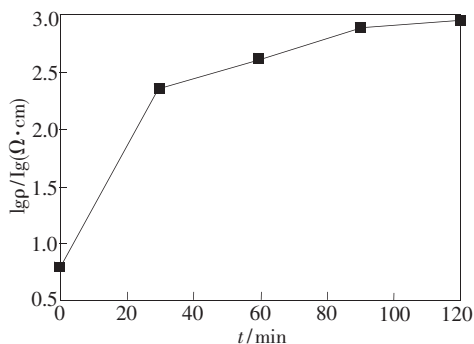


图 2 电场吸附时间对电阻率的影响

Fig. 2 Influence of adsorption time on resistivity

续延长提纯时间,电阻率不断上升,但是增加速度变慢,60 min 时达到  $4.2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。提纯时间为 90 min 时,达到  $8.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ;120 min 时,达到  $9.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

#### 3.3 电场强度

下面考察电场强度的影响,考察范围为 2.0~4.0 kV/cm。其中液晶材料 5CPF 的含量为 0.2 g/mL,提纯时间为 60 min。从图 3 可以看出,随着电场强度的增加,提纯效果明显变好,液晶材料电阻率提高较快,特别是从 2 kV/cm 增加到 2.75 kV/cm 时,电阻率提高速度较快,从  $4.4 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  提高到  $4.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ,提高了近一个数量级,增幅显著。这是因为随着电场强度的增加,离子移动速率增加,这样就更有利于液晶材料中的杂质离子通过离子膜吸附到吸附剂上,从而提高液晶材料的电阻率。当电场强度继续增加到 3.75 kV/cm 时,液晶材料电阻率增加到  $6.2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ,提高了 1.5 倍,增幅低于前一个阶段。因为随着电场强度的提高,液晶材料中所含的杂质离子含量急剧减少,进一步提高电场强度对杂质离子的去除量变少,所以电阻率提高幅度变小。进一步提高电场强度到 4 kV/cm 时,液晶材料的电阻反而下降到  $4.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ,这可能是因为电场强度过高导致液晶材料本身稳定性变差。

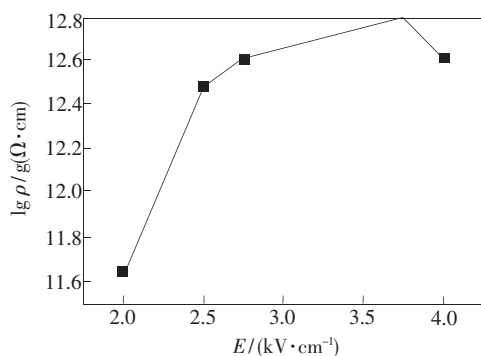


图 3 电场强度对电阻率的影响

Fig. 3 Influence of electric field intensity of resistivity

#### 3.4 液晶材料含量

从以上结果可以看出,研究中采用的方法可以很好地提纯液晶材料。下面进一步考察中间提纯室液晶材料的含量对提纯效果的影响,其中提纯时间为 60 min,电场强度为 3.75 kV/cm。从图 4 可以看出,当液晶材料含量从 0.15 g/mL 增

加到 0.25 g/mL 时,提纯效果略有下降,从  $9.1 \times$

$10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  下降到  $4.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。但是含量在 0.25~0.70 g/mL 时,电阻率变化不大,提纯效果均较好。

## 4 结 论

提出了一种新型电场提纯液晶材料的方法,该方法能够很好提纯液晶材料单体和混合液晶材料,特别是对于结构稳定的含氟苯类液晶的电阻率可以从  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  提高到  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  以上,能够满足 TFT-LCD 用液晶材料的需要。研究结果表明,电场强度的提高有利于提高提纯效果,提纯时间的延长也会提高液晶材料电阻率,在考察范围内液晶材料含量对提纯效果影响不大。

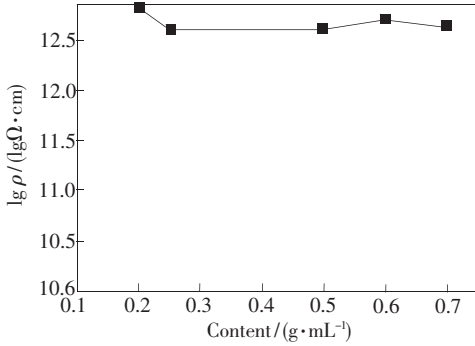


图4 液晶含量对电阻率的影响

Fig. 4 Influence of the content of liquid crystal on resistivity

## 参 考 文 献:

- [1] 张兴,唐洪,杨增家.二氟甲氧基苯酚酯类液晶的合成[J].液晶与显示,2008,23(4):409-413.
- [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] 张然,彭增辉,刘永刚,等.高  $\Delta n$  低粘度液晶的合成及性能研究[J].液晶与显示,2009,24(6):789-793.
- [4] 信越化学工業株式会社.液晶化合物的精製方法:日本,JP 8277391 [P].1996-10-22.
- [5] Hitachi Chem Co. Purification of Liquid crystal and liquid crystal composition: US patent, US5422034 [P]. 1995-06-06.
- [6] キヤノン株式会社.液晶組成物の調製方法:日本,JP10046149 [P].1998-02-17.
- [7] 清华大学.一种提纯液晶的方法:中国,CN1775908 [P].2006-05-24.
- [8] 三井石油化学工業株式会社.精製装置、该装置を用いた化合物の精製方法および混合方法:日本,JP09295949 [P].1997-11-18.
- [9] 大日本イソキ化学工業株式会社.液晶化合物的精製方法:日本,JP2003335711 [P].2003-11-28.
- [10] 大日本イソキ化学工業株式会社.磁場印加による液晶化合物の精製方法:日本,JP2003104947 [P].2003-04-09.
- [11] 大日本イソキ化学工業株式会社.液晶材料精製装置及び液晶材料精製方法:日本,JP2003064364 [P].2003-03-05.
- [12] 大日本イソキ化学工業株式会社.液晶材料精製装置及び液晶材料精製方法,日本:JP2003166091 [P].2003-06-13.
- [13] 比亚迪股份有限公司.一种提纯液晶材料的方法:中国,CN101210183 [P].2008-07-02.