

# 环己烷苯类单体液晶的检测方法研究

王国芳<sup>1,2</sup>, 霍学兵<sup>1,2</sup>, 杨成对<sup>1</sup>

(1. 清华大学 化学系, 北京 100084, E-mail: yangcd@mail. tsinghua. edu. cn;

2. 石家庄永生华清液晶有限公司, 河北 石家庄 050091)

**摘要:** 环己烷苯类液晶是 TFT 液晶、高档第一极小 TN 和 STN 类混晶中常用的单体, 杂质的存在对混合液晶电阻率、清亮点、低温性能有很大的影响。文章用不同极性的色谱柱对环己烷苯类液晶中的顺反产物进行分离, 寻找最佳的检测柱和最佳检测方法, 并结合 GC-MS 手段对产品顺式定性。

**关键词:** 环己烷苯; 液晶; 检测方法。

中图分类号: O753<sup>+</sup>.2 文献标识码: A

## Analytical Methods of Hexamethylene Alkyl Benzene Liquid Crystal Monomers

WANG Guo-fang<sup>1,2</sup>, HUO Xue-bing<sup>1,2</sup>, YANG Cheng-dui<sup>1</sup>

(1. Chemistry Department, Tsinghua University, Beijing 100084, China, E-mail: yangcd@mail. tsinghua. edu. cn;

2. Shijiazhuang Yongsheng Huatsing Liquid Crystal Co. Ltd., Shijiazhuang 050091, China)

**Abstract:** The hexamethylene alkyl benzene liquid crystal monomers are used in the Thin Film Transistor (TFT) liquid crystal, the first grade tiny Twisted Nematic (TN) and the Super Twisted Nematic (STN). The impurity affects resistivity, clearing points and the low temperature property of the mix liquid crystal a lot. In this work, the different polar gas chromatographic column and reversed-phase liquid chromatographic column are used to separate the cis-trans production to find the best column and the optimal analytical method. GC-MS is also used to determine the cis-product qualitatively.

**Key words:** hexamethylene alkyl benzene; liquid crystals; measurement method

## 1 引言

显示用液晶材料是由多种小分子有机化合物组成的, 现已发展了很多种类, 例如各种联苯腈、酯类、环己烷(联)苯类、含氧杂环苯类、嘧啶环类、二苯乙炔类、乙基桥键类、和烯端基类以及各种含氟苯环类等<sup>[1-8]</sup>。

环己烷苯类液晶是用环己烷取代联苯液晶中的一个苯环而得到的, 此时  $\pi$  电子体系减少, 电荷密度分布降低, 极化减弱, 但清亮点增大。这可能

是由于环己烷基的反式构型的几何排列协调 (geometrically harmful) 相互交错垒叠, 形成紧密堆积所致。双环己基液晶的衍生物中存在着两个反式几何构型, 具有更紧密的堆积, 呈现更高的清亮点。环己烷苯类液晶可用来改善混合液晶体系的清亮点。

$\pi$  电子体系对  $\Delta\epsilon$  有较大影响。苯环中含有共轭体系, 在外电场作用下极易变形, 若在分子结构中用环己基代替苯环,  $\pi$  电子体系减少, 极化度变弱, 从而使  $\Delta\epsilon$  变小。环己烷不含  $\pi$  电子体系,

极化度小,所以该类液晶比结构相似的芳环类液晶化合物黏度更低。环己烷苯类液晶可用来改善混合液晶体系的低温性能,即降低黏度。所以该类液晶是 TN、STN、TFT 显示用混合液晶的主要成分之一。

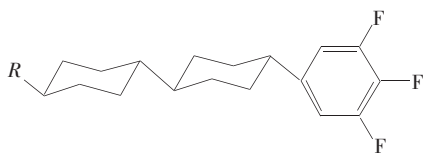
本文选取 4 类化合物进行检测方法的研究。这 4 类化合物目前检测柱选用的是最常用的色谱柱 HP-5(5%二苯基二甲基聚硅氧烷)<sup>[9-11]</sup>,在检测中发现,色谱柱 HP-5 并不能完全适用于所选取的 4 类化合物。这 4 类化合物基本代表了目前环己烷苯类液晶的种类,确定了这 4 类单体检测的方法,其他相似结构的环己烷苯类单体检测均可以据此检测。

## 2 实验

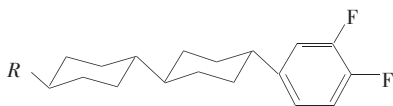
### 2.1 用于检测的环己烷苯类液晶

实验中选用了 A、B、C、D 4 种具有代表性的环己烷苯类液晶用于检测方法的研究。其中 A、B、C 3 类单体结构相似,只是含氟数量不同;D 类单体是单环己烷苯类液晶。

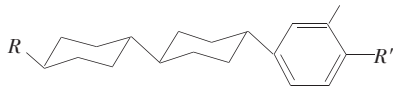
A 类的结构式为:



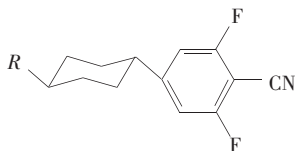
B 类的结构式为:



C 类的结构式为:



D 类的结构式为:



### 2.2 仪器设备

实验中使用气相色谱仪 Agilent4890D 和气相色谱-质谱联用仪 Agilent7890A-5975C 对环己烷苯类液晶进行检测。

实验中使用了 3 种气相色谱柱:

(1)非极性 HP-5(5%二苯基二甲基聚硅氧烷),规格为:30 m×0.25 mm×0.25 μm;

(2)中极性 DB-17MS(50%二苯基二甲基聚硅氧烷),规格为:30 m×0.25 mm×0.25 μm;

(3)极性 FFAP(交联聚乙二醇),规格为:30 m×0.25 mm×0.25 μm。

### 2.3 气相色谱分析

#### 2.3.1 A、C 类单体液晶气相色谱分析

A 类以反式-4'-(反式-4"-乙基环己基)环己基-3,4,5-三氟苯为例,C 类以反式-4'-(反式-4"-丙基环己基)环己基-4-甲基苯为例,分析条件如下:

色谱柱:HP-5;

色谱条件:INJ(300 °C),DET(300 °C),OV-EN[200~290 °C(5 °C/min)]。

A 类单体液晶检测结果见图 1,色谱峰在 7.773 min 为该产品顺式。C 类单体液晶检测结果见图 2,色谱峰在 4.826 min 为该产品顺式。

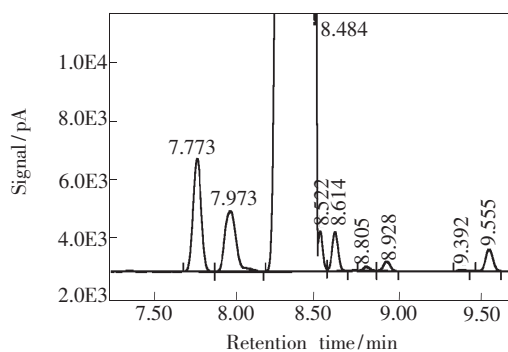


图 1 反式-4'-(反式-4"-乙基环己基)环己基-3,4,5-三氟苯气相色谱图。

Fig. 1 Gas chromatograms of trans-4'-(trans-4''-ethyl cyclohexyl) cyclohexyl-3,4,5-trifluorobenzene.

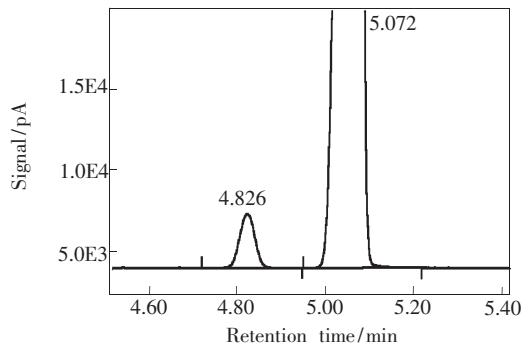


图 2 反式-4'-(反式-4"-丙基环己基)环己基-4-甲基苯 HP-5 气相色谱图。

Fig. 2 Gas chromatogram of trans-4'-(trans-4''-propyl cyclohexyl) cyclohexyl-4-methyl benzene.

### 2.3.2 B、D 类单体液晶气相色谱分析

B 类以反式-4'-(反式-4"-乙基环己基)环己基-3,4-二氟苯为例, D 类以 4-(反式-4'-乙基环己基)-3,5-二氟苯腈为例, 分析条件如下:

色谱柱: DB-17;

色谱条件: INJ(300 °C), DET(300 °C), OV-EN[200~290 °C(5 °C/min)].

B 类单体液晶检测结果见图 3, 色谱峰在 9.768 min 为该产品顺式。

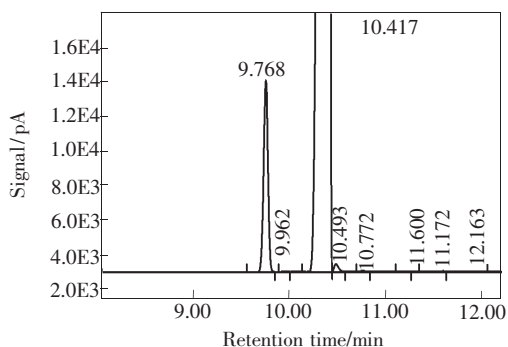


图 3 反式-4'-(反式-4"-乙基环己基)环己基-3,4-二氟苯气相色谱图。

Fig. 3 Gas chromatogram of trans-4'-(trans-4''-ethyl cyclohexyl) cyclohexyl-3,4- difluorobenzene.

D 类单体液晶检测结果见图 4, 色谱峰在 6.113 min 为该产品顺式。

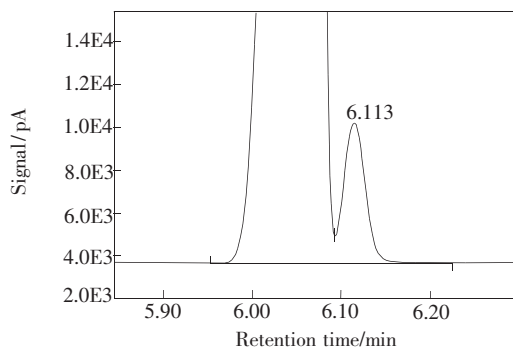


图 4 4-(反式-4'-乙基环己基)-3,5-二氟苯腈气相色谱图。

Fig. 4 Gas chromatogram of 4-trans-4'-alkyl cyclohexyl-2,6-difluorobenzonitrile.

### 2.4 气相色谱-质谱联用分析

质谱条件: 电子轰击离子源(EI), 电离能量 70 eV;

质量范围( $m/z$ ): 28~600;

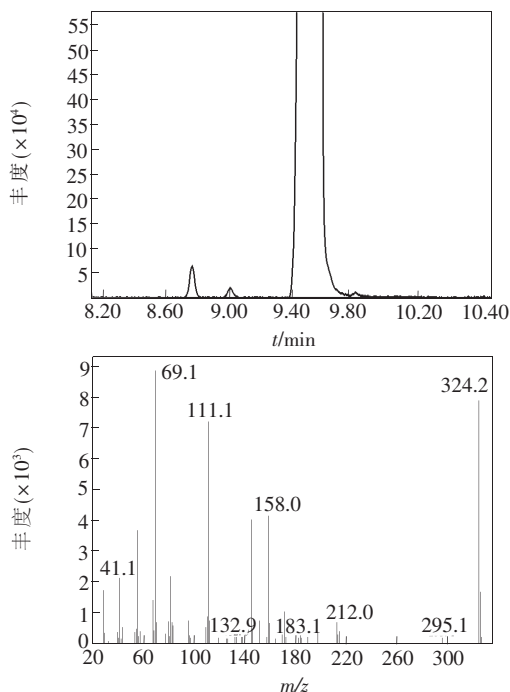


图 5(a) 反式-4'-(反式-4"-乙基环己基)环己基-3,4,5-三氟苯色谱和质谱图。

Fig. 5 (a) Gas chromatogram and mass spectrum of trans-4'-(trans-4''-ethyl cyclohexyl) cyclohexyl-3,4,5-trifluorobenzene.

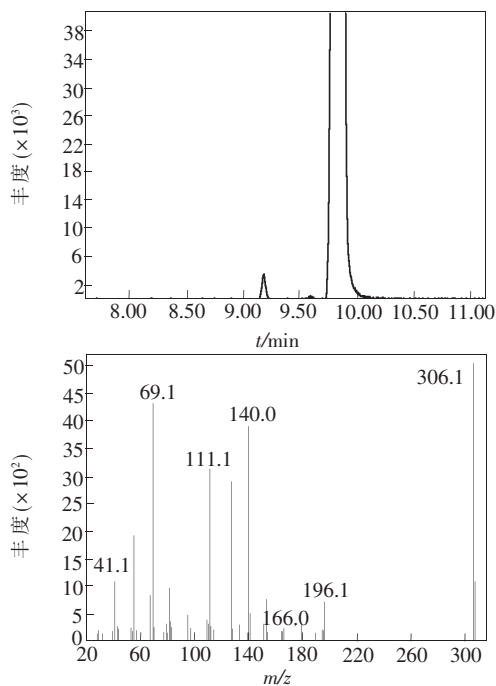


图 5(b) 反式-4'-(反式-4"-乙基环己基)环己基-3,4-二氟苯色谱和质谱图。

Fig. 5 (b) Gas chromatogram and mass spectrum of trans-4'-(trans-4''-ethyl cyclohexyl) cyclohexyl-3,4-difluorobenzene.

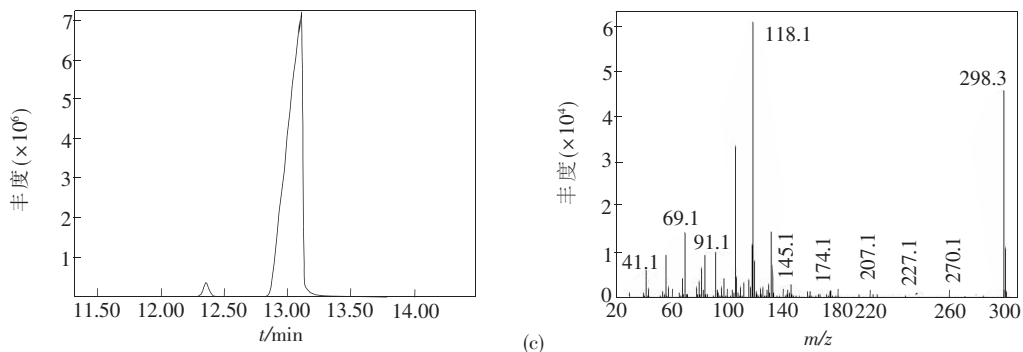


图 5(c) 反式-4'-(反式-4''-丙基环己基)环己基-4-甲基苯色谱和质谱图

Fig. 5(c) Gas chromatogram and mass spectrum of trans-4'-(trans-4''-propyl cyclohexyl) cyclohexyl-4-methyl benzene.

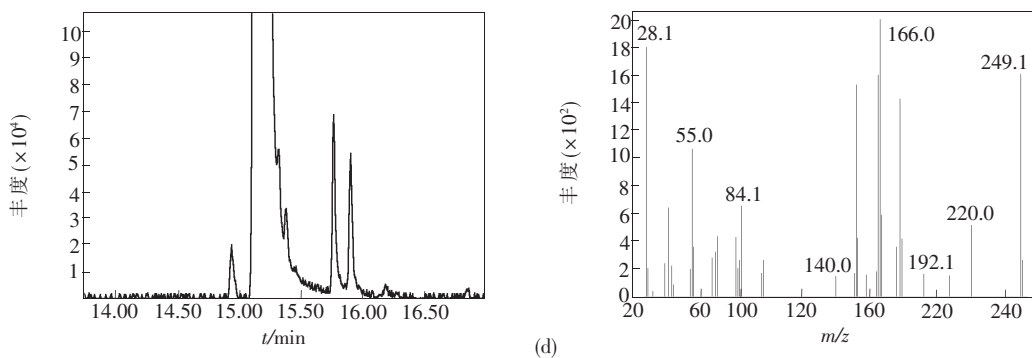


图 5(d) 4-(反式-4'-乙基环己基)-3,5-二氟苯腈色谱和质谱图.

Fig. 5(d) Gas chromatogram and mass spectrum of 4-trans-4'-alkyl cyclohexyl-2,6-difluorobenzonitrile.

色谱柱:HP-5;

色谱条件:INJ(300 °C),OVEN[200~290 °C(5 °C/min)]。

A、B、C、D 4 类单体液晶检测结果见图 5,质谱定性产品顺式。

### 2.5 与其他检测方法的比较

通过用不同极性色谱柱,不同检测条件对 A、B、C、D 4 类环己烷苯类单体液晶的气相色谱的分析比较,确定了合适的分析方法。检测结果见表 1 (HP-5、DB-17 最高使用温度到 290 °C,FFAP

表 1 不同极性色谱柱和不同检测条件对比表

Table 1 Comparison of different polar chromatogram columns and detection conditions

单体类别	HP-5	DB-17	FFAP
200~290(230)°C (5 °C/min)	A 好	顺式能分开, 但主峰前有杂质未分开	顺式能分开, 但是主峰前杂质未分开
	B 顺式能分开, 但是主峰中有杂质未分开	好	顺式能分开,但是运行时间长
	C 好,运行时间稍长	好,运行时间稍长	好,运行时间稍长
	D 顺式未分开	1%的浓度顺式能分开	顺式未分开
290(230)°C	A 顺式未分好	顺式能分开, 但主峰前有杂质未分开	顺式能分开, 但是主峰前杂质未分开
	B 顺式能分开, 但是主峰中有杂质未分开	顺式能分开, 但是主峰后有杂质未分好	顺式能分开,但是主峰前 杂质未分好,且运行时间长。
	C 好	好	好,运行时间长
	D 顺式未分开	顺式未分开	顺式未分开

(续表)

单体类别	HP-5	DB-17	FFAP
50~290 °C (10 °C/min)	A	好/运行时间长	好/主峰前有杂质未分好
	B	好/运行时间长	好/主峰前有杂质未分好
	C	好,运行时间长	好,运行时间长
	D	顺式未分开	顺式未分开

最高使用温度到 230 °C)。

### 3 结 论

通过使用气相色谱仪,采用 3 种不同的色谱柱和分析条件,对 4 类环己烷苯类单体液晶进行

了分析研究,并运用气相色谱/质谱联用仪对分析结果的准确性进行了验证,确定了该分析检测方法的可靠性,从而建立了 4 类化合物的分析条件和检测方法。此分析方法的建立为单体检液晶的分析检测提供了一种有效、可行和方便的检测方法。

### 参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [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] 王良御, 廖松生. 液晶化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1988: 1-5.
- [5] 刘永智, 杨开愚. 液晶显示技术 [M]. 成都: 电子科技大学出版社, 2000: 1-2.
- [6] 徐小鹏, 底楠. 液晶材料的分类、发展和国内应用情况 [J]. 化学新型材料, 2006, 34(11): 81-83.
- [7] 徐寿颐. 液晶和液晶显示 [R]. 北京: 清华大学化学系讲义, 1996.
- [8] Plash H J, Bartmann E, Portscht E, *et al.* Broad-range liquid-crystal mixtures for active-matrix displays [C]//SID'92 Digest, Boston, USA; SID, 1992: 13-16.
- [9] 刘国诠, 余兆楼. 色谱柱技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 36.
- [10] 夏玉宇. 化验员实用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 1032.
- [11] 李浩春. 分析化学手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 87-111.

## 网上看《液晶与显示》

向《液晶与显示》投稿,经审查发表,将以印刷版、光盘版、网络版同时出版。若您想从网上阅读《液晶与显示》,请点击:

<http://www.yjyxs.com>(《液晶与显示》期刊网址); <http://yjys.chinajournal.net.cn>(“中国期刊网”《液晶与显示》的网址); <http://yjyxs.periodicals.net.cn/default.html>(“万方数据资源系统(ChinaInfo)”《液晶与显示》的网址)。