

一种含氟液晶材料及其掉氟杂质的质谱分析

苏学辉^{1,2}, 霍学兵², 钐秀丽², 杨成对^{1*}

(1. 清华大学 化学系, 北京 100084; 2. 石家庄永生华清液晶有限公司, 河北 石家庄 050091)

摘要: 烷基双环己基三氟苯类液晶是 TFT 和高档第一极小 TN 混合液晶中常用的液晶单体, 在生产过程中不可避免地会产生掉氟杂质, 对这类单体和掉氟杂质的质谱分析有助于生产中对掉氟杂质的控制和液晶单体纯度的提高。通过比较丙基双环己基-3,5-二氟苯和丙基双环己基-3,4-二氟苯的质谱图发现, m/z 为 127 和 140 的丰度比在两张质谱图上存在明显差别, 比较了它们的共振形式, 为最终确定掉氟杂质提供了可靠的依据。

关键词: 液晶; 质谱; TFT; 纯度

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

Analysis of Fluorinated Liquid Crystal and Its Defluorinated Impurity by Mass Spectrometry

SU Xue-hui^{1,2}, HUO Xue-bin², QIAN Xiu-li², YANG Cheng-dui^{1*}

(1. Chemistry Department, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

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

Abstract: Double-hexyl-trifluoro-alkyl benzene is a common liquid crystal monomer used in the thin film transistor liquid crystal and the first grade tiny twisted nematic liquid crystal. During the manufacturing process, its defluorinated impurity will inevitably appear. Therefore, MS analysis of the monomer and its impurity is highly essential in controlling the fluoride-losing impurity, thus increasing purity of the liquid crystal monomer. By comparing the mass spectrums of n-hexyl 3,5-double loop-2-fluorophenyl and propyl bicyclo hexyl-3,4-difluorophenyl, it is discovered that there are significant differences between the abundance ratio m/z 127 and 140 in the two mass spectra. The resonance forms of the two materials are compared, providing a reliable basis for the conform of the defluorinated impurities.

Key words: liquid crystal; mass spectrometry; TFT; purity

1 引言

液晶显示器件是众多平板显示技术中发展最快、最成熟、应用最广泛的一种显示技术^[1]。作为液晶显示器件的主要组成部分,液晶材料也在经历着快速的发展。显示器性能的提高需要不断开

发满足实际应用所需的合适性能的液晶介质。当前,快速响应液晶是液晶材料领域的研究重点,对此,需要开发更低黏度、尤其是更低旋转黏度的液晶介质。含氟环己烷苯类液晶具有良好的化学稳定性和热稳定性,以及良好的对电场和电磁辐射的稳定性,其低黏度特性可在液晶盒内产生较短

收稿日期: 2009-10-31; 修订日期: 2010-01-12

作者简介: 苏学辉(1976—),男,河北灵寿人,硕士研究生,主要从事液晶材料的分析研究。

* 通讯联系人, E-mail: yangcd@mail. tsinghua. edu. cn

的寻址时间、低阈值电压和高对比度^[2-6]。

在苯环的 4 位引入氟原子可以提高介电各向异性,如果在 C(3)位或 C(5)位再引入 1 个或 2 个氟原子,可以更进一步增加分子的介电各向异性。为满足一些液晶显示应用中低双折射性的要求,通常使用含双环己烷结构的极性化合物来作为液晶材料。作为 TFT 和高档第一极小类 TN 混合液晶材料,材料本身应具有高电阻率、高电压保持率、较大的相变范围、低旋转黏度等特点,而这些特点要求液晶材料应有非常高的纯度。

烷基双环己基三氟苯是这类配方中最常用的液晶单体,在生产过程中不可避免地要产生一些掉氟杂质。本文采用质谱分析^[7,8]的方法对这类单体和掉氟杂质进行了分析,其结果有助于生产中对掉氟杂质的控制和液晶单体纯度的提高。

2 实 验

2.1 实验仪器

实验中采用安捷伦 7890N-5975C 气相色谱-质谱联用仪对烷基双环己基三氟苯液晶单体掉氟杂质进行分析。

2.2 实验条件

色谱柱: HP-5 MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm;

电离源: EI 源, 70 eV;

进样口温度: 300 °C, 手动进样;

程序升温条件: 200 °C 保持 2 min, 升温速度 5 °C/min, 至 290 °C 保持 50 min。

3 结果与讨论

3.1 烷基双环己基三氟苯类单体液晶

烷基双环己基三氟苯类单体液晶的结构式如下:



通过气相色谱-质谱联用仪分析,得到图 1 所示的质谱图(以 R=C₃ 为例)。

由图 1 可知,分子离子峰是基峰,说明这类液晶单体非常稳定。特征离子 m/z : 145 为 $[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3]$; m/z : 171 为邻近苯环的环己烷环断裂重排,失去自由基后形成的 $[\text{CH}_2=\text{CHCHC}_6\text{H}_2\text{F}_3]$; m/z : 158 为邻近苯环的环己烷重排,失去中性碎片后形成的 $[\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_2\text{F}_3]$; m/z : 83 为与烷基直接相连的环己烷环断裂重排,失去自由基形成的 $[\text{C}_3\text{H}_7\text{CHCH}=\text{CH}_2]$; m/z : 69

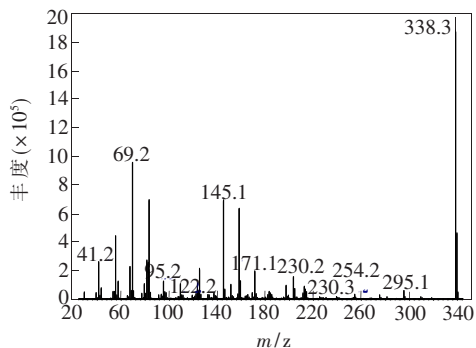


图 1 丙基双环己基三氟苯的质谱图
Fig. 1 Mass spectra of propyl double-hexyl trifluorobenzene

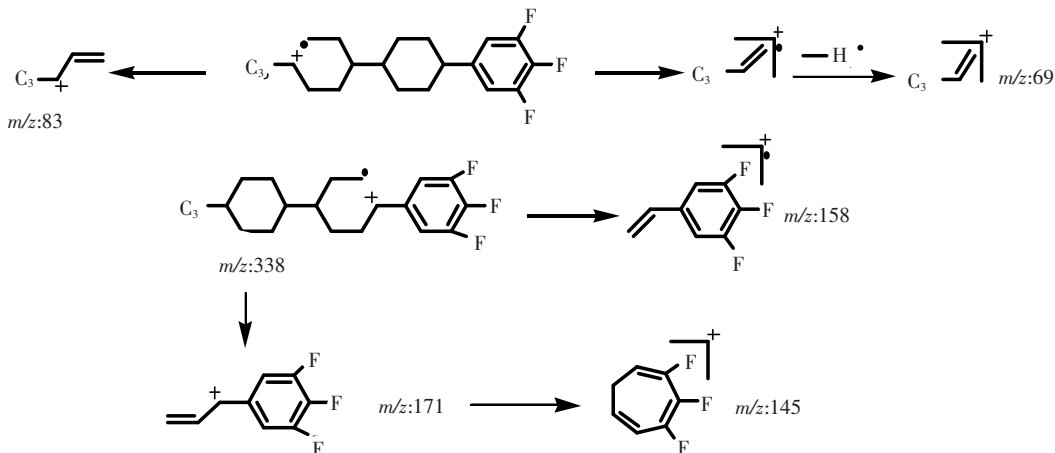


图 2 丙基双环己基三氟苯的质谱断裂机理图

Fig. 2 Pyrolysis mechanism of propyl double-hexyl trifluorobenzene

为与烷基直接相连的环己烷环断裂重排后形成的 $[C_3H_7CH=CH]$ 。此类化合物可能的裂解途径见图 2。

3.2 烷基双环己基三氟苯类单体液晶的掉氟杂质分析

此类液晶的主要掉氟杂质质谱图如图 3 所示(以 $R=C_3$ 为例)。

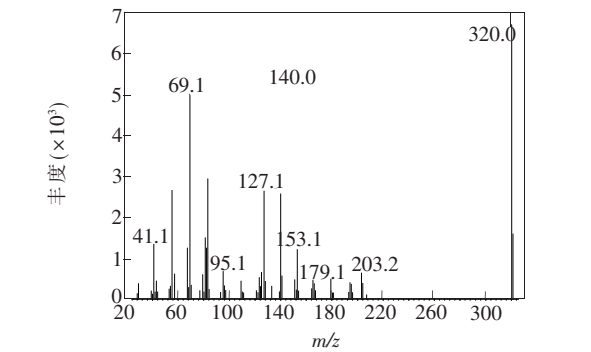


图 3 丙基双环己基-3,4,5-三氟苯的脱一个氟的杂质质谱图。

Fig. 3 Mass spectrum of the important defluorinated impurities of propyl double-hexyl trifluorobenzene.

此杂质的质谱图与产品的质谱图有相似之处,都有 m/z :41,55,69,83 的碎片,而图 3 中 m/z :127,140,153 分别对应图 1 中 m/z :145,158,171 的碎片(脱一个氟原子被氢取代)。根据质荷比 m/z 320 和 m/z 338 的差值,可以初步判断此杂质为掉氟杂质。从丙基双环己基-3,4,5-三氟苯的分子结构来看,此结构的脱一个氟的杂质有两种可能结构,分别为丙双环己基-3,5-二氟苯和丙双环己基-3,4-二氟苯。但仅从质谱图 3 还不能最终确定是哪一种结构。

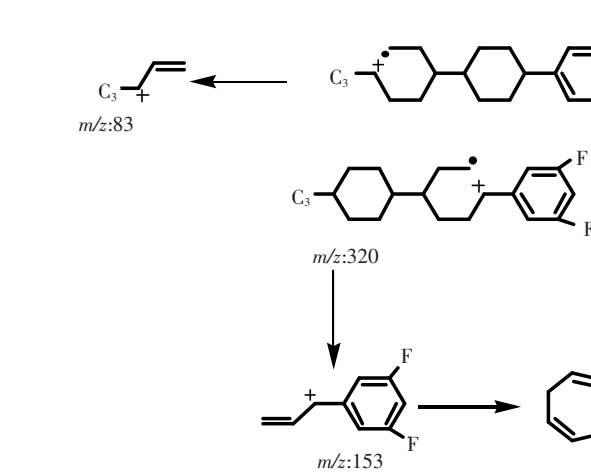


图 5 丙基双环己基-3,5-三氟苯的掉氟杂质的断裂机理图。

采用 GC-MS 对标准品丙双环己基-3,4-二氟苯进行了分析研究,检测结果见图 4 的质谱图。

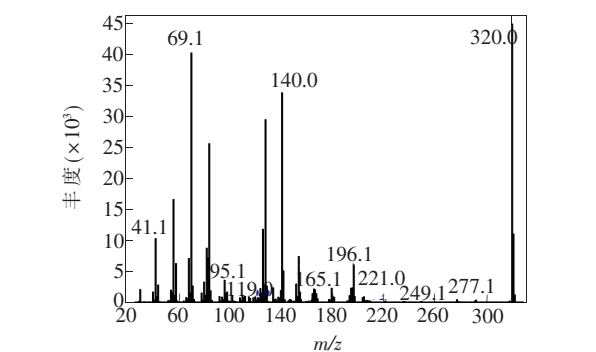


图 4 丙基双环己基-3,4-二氟苯的质谱图。

Fig. 4 Mass spectrum of propyl-double-hexyl-3,4-difluorobenzene.

通过图 3 和图 4 的比较可以看出,两张质谱图的一些碎片的丰度比是有差别的,尤其是 m/z 为 140 和 127 的两种碎片的丰度比差别明显。所以 m/z 为 127 的碎片结构可能为 $C_6H_3F_2^+$ 或 $C_6H_4F_2^+$ 。

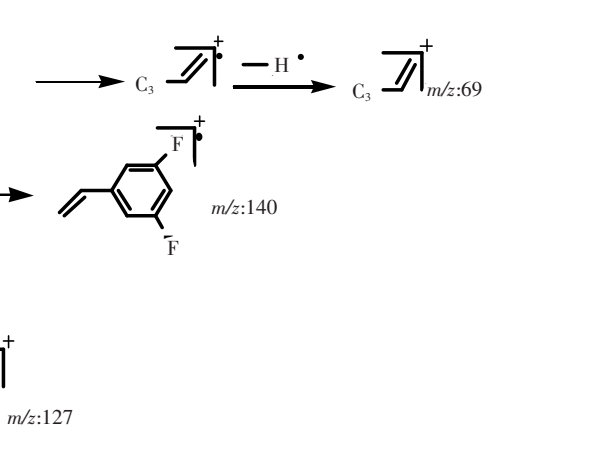
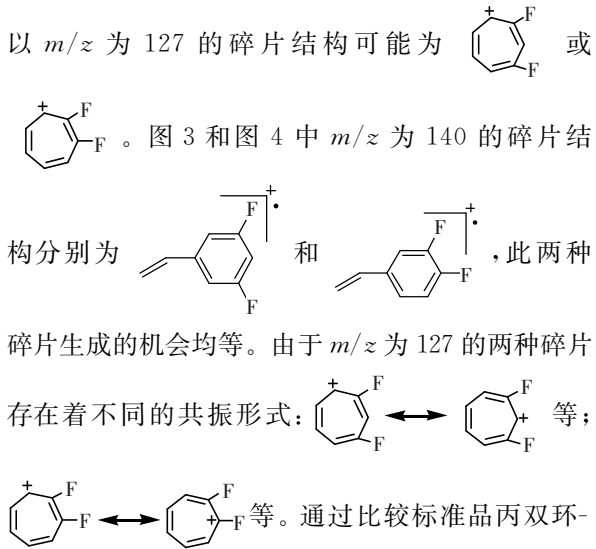


图 5 丙基双环己基-3,5-三氟苯的掉氟杂质的断裂机理图。

Fig. 5 Pyrolysis mechanism of propyl-double-hexyl-3,5- trifluorobenzene.

3,4-二氟苯的质谱图(图 4), m/z 为 127 的碎片在丙双环-3,4-二氟苯的质谱图上(图 3)不如在丙双环-3,5-二氟苯的质谱图(图 4)中有更有利的共振形式,而 m/z 为 140 的碎片生成的机会均等,很明显在图 3 中 m/z 为 127 和 m/z 为 140 的比值要大于图 4 中相应碎片的比值,所以可以肯定地判断丙基双环己基-3,4,5-三氟苯的主要掉氟杂质为丙双环-3,5-二氟苯。

其裂解途径如图 5 所示。

4 结 论

烷基双环己基氟苯类化合物分子离子峰丰度

很高,主要的碎片是环己烷环开环的裂解碎片以及含有氟代苯的碎片。通过比较丙基双环己基-3,5-二氟苯和丙基双环己基-3,4-二氟苯的质谱图发现, m/z 为 127 和 140 的丰度比在两张质谱图上存在明显差别,比较了它们的共振形式,为最终确定掉氟杂质提供了可靠的依据。此杂质是在生产过程中产生,并且此杂质一旦产生就不易提纯。所以对此杂质的定性,为优化烷基双环己基氟苯类化合物生产工艺指明了方向。

参 考 文 献:

[1] 应根裕,胡文波,邱勇,等. 平板显示技术 [M]. 北京:人民邮电出版社:103-177.
[2] 基尔希(德国). 当代有机氟化学 [M]. 朱士正,吴永明,译. 上海:华东理工大学出版社:2006:215-234.
[3] 希尔施曼,豪克,韦德尼尔,等. 液晶介质:CN,101511970 [P]. 2009-08-19.
[4] 李娟利,李建,杜渭松,等. 含氟三环类液晶单体的介电性研究 [J]. 液晶与显示,2009,24(1):9-14.
[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] 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.
[7] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学 [M]. 北京:科学出版社,2006:187-219.
[8] 闫凌,杨增家,唐洪. 负性含氟液晶材料的电子轰击质谱分析 [J]. 液晶与显示,2007,20(2):146-150.

《液晶与显示》投稿指南

《液晶与显示》投稿方式为网上投稿。网上投稿便于您随时查询稿件的处理情况,方法为:登录本刊网站 <http://www.yjyxs.com>,进入“作者投稿”栏目,在线注册投稿。注册时“用户名”和“口令”由您设定,登录后按“提示”进行操作即可。稿件请用 Word 完成,采用通栏排版,以便专家网上审理。

《液晶与显示》稿件发表的正常周期为 3~6 个月,缩短论文发表周期是学术论文的社会效益尽早实现的重要条件,而满足《液晶与显示》征稿简则,特别是第 3 项中(1)~(7)的要求,是稿件可以尽早编辑加工的必要条件。因此,您若希望论文能够早日发表,请您务必按“简则”写稿。

若您的稿件附有同行专家评语及单位推荐信,则您的稿件将优先发表,也欢迎您推荐 2~3 名审稿专家;同时,本刊更欢迎国家各重大科技攻关项目和基金课题产出的自主创新性文章。

《液晶与显示》稿件发表含印刷版、电子版和网络版,对版权有特殊要求者,请事先声明。