

УДК 539.6, 532.783, 544.4

О. Ю. Подъячева<sup>1</sup>, Е. В. Матус<sup>1</sup>, А. Н. Субоч<sup>1,2</sup>, Г. М. Жаркова\*<sup>2</sup>

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ  
ПОЛИМЕРНО-ДИСПЕРСНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ,  
ДОПИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова, пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск, Россия.

<sup>2</sup>Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича,  
ул. Институтская, 4/1, 630090 Новосибирск, Россия.

\*E-mail: zharkova@itam.ns.ru

*Разработаны новые композиты на основе полимерно-дисперсных жидкокристаллических материалов и углеродных нанотрубок. Исследовано влияние предварительной механической активации многостенных углеродных нанотрубок и азот-содержащих углеродных нанотрубок (N-УНТ), использования ультразвука и седиментации на стабильность суспензий «углерод – органический растворитель». Определены оптимальные условия для получения рабочих суспензий, стабильных в течение 10 суток. Показана возможность использования рабочих суспензий для формирования новых композитов жидкий кристалл – полимер – N-УНТ, стабильно работающих в течение 15 циклов подачи и отключения электрического поля.*

**Ключевые слова:** многостенные углеродные нанотрубки, азот, дефектность, полимерно-дисперсные жидкие кристаллы.

**DOI:** 10.18083/LCAppl.2018.3.82

О. Yu. Podyacheva<sup>1</sup>, E. V. Matus<sup>1</sup>, A. N. Suboch<sup>1,2</sup>, G. M. Zharkova\*<sup>2</sup>

**REGULARITIES OF FORMATION OF POLYMER-DISPERSED LIQUID CRYSTAL  
MATERIALS DOPED WITH CARBON NANOTUBES**

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis, 5 Akad. Lavrentieva Ave., Novosibirsk, 630090, Russia.

<sup>2</sup>Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics,  
4/1 Institutskaya St., Novosibirsk, 630090, Russia.

\*E-mail: zharkova@itam.ns.ru

*New composites based on polymer-dispersed liquid crystal materials and carbon nanotubes have been developed. The effect of pre-mechanical activation of multi-walled carbon nanotubes and nitrogen-containing carbon nanotubes (N-CNTs) as well as the use of ultrasound and sedimentation on the stability of carbon-organic solvent suspensions was studied. The optimal conditions for obtaining suspensions stable for 10 days, were determined. The possibility of using these suspensions for the formation of new liquid crystals – polymer – N-CNTs composites stably operating during 15 cycles of the electric field switch on and switch off is shown.*

**Key words:** multi-walled carbon nanotubes, nitrogen, defects, polymer dispersed liquid crystals.

## Введение

Успешное применение в различных областях науки и техники полимерно-дисперсных жидкокристаллических композитов (PDLC), представляющих собой полимерную матрицу с диспергированными в виде капель жидкими кристаллами (ЖК), требует поиска новых подходов к их формированию. Так, для использования таких композитов в устройствах микроэлектроники и фотоники, необходимо снизить величины порогового напряжения переориентации молекул ЖК и времени отклика. В литературе описано положительное влияние допирования ЖК частицами в виде одностенных или многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) для решения этой проблемы [1, 2]. Дисперсные углеродные частицы, распределенные в объеме ЖК, создавая множественные границы раздела углерод–ЖК, могут влиять на изменение физико-химических свойств ЖК.

Введение углеродных нанотрубок в ЖК-среду является сложной задачей вследствие химической инертности этих материалов и их высокой способности к агломерированию. Для приготовления однородной суспензии ЖК–растворитель–углерод применяется обработка материалов ультразвуком, различными мельницами, а также химическая функционализация углеродной поверхности для улучшения взаимодействия углерода с ЖК [3]. В случае допирования углеродными нанотрубками PDLC формирование однородных суспензий осложняется присутствием в системе дополнительного компонента в виде полимера. Кроме того, увеличение количества фаз в такой системе и, соответственно, формирование дополнительных границ раздела углерод–полимер и полимер–ЖК может оказывать различное воздействие на свойства ЖК. Ранее нами были получены предварительные положительные результаты по приготовлению PDLC, допированных углеродными нановолокнами с коаксиально-конической упаковкой графитовых слоев, и показана положительная роль допанта на оптические свойства PDLC [4]. Кроме того, было продемонстрировано увеличение дифракционной активности сформированных в новых PDLC голографических решеток при модифицировании структуры углеродных нановолокон азотом [5].

Целью настоящей работы был поиск методов получения устойчивых суспензий, содержащих различные по структуре и химическому составу УМ,

гидрофобный полимер и органические растворители для формирования новых полимерно-жидкокристаллических композитов.

## Экспериментальная часть

### Использованные материалы

*Нематический жидкий кристалл* (НЖК) *4-н-пентил-41-цианобифенил* (5СВ) фирмы MERC, показатели преломления которого при комнатной температуре равны  $n_{\parallel} = 1,717$ ,  $n_{\perp} = 1,531$ , а диэлектрическая анизотропия  $\epsilon > 0$ .

*Поливинилацетат* (ПВА) – бесцветный аморфный полимер, относящийся к группе термопластичных полимеров, которые после растворения в органических растворителях и последующего высыхания не претерпевают химических превращений и обладают хорошими пленкообразующими свойствами. Его коэффициент преломления хотя и не совпадает, но близок (1,47) к обыкновенному коэффициенту преломления НЖК. НЖК тангенциально ориентируются в системе ЖК–полимер, образуя в каплях текстуру, которая по своим оптическим свойствам близка к оптическим свойствам планарной текстуры чистых кристаллов.

Использованы растворители *ацетон*, *толуол*, *хлорбензол*. Смесь растворителей в соотношении 1:1:2 позволяла вводить в 10 % раствор ПВА НЖК в соотношении полимер : НЖК = 1:1.

Углеродные материалы (УМ) в виде многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и азотсодержащих углеродных нанотрубок (N-УНТ) были синтезированы разложением этилена или этилен-аммиачных смесей на Fe-содержащем катализаторе [6]. Содержание азота в N-УНТ составляло 4 вес. %.

### Технология приготовления суспензий и метод формирования композитов

Суспензии УМ–растворитель готовили путем последовательного перемешивания на магнитной мешалке в течение 15 мин, а затем в ультразвуковой ванне в течение 5–60 мин. Дополнительно рабочий раствор седиментировали путем центрифугирования в течение 5 мин с частотой оборотов 500–3500 об./мин и отбирали надсадочную жидкость.

Суспензии НЖК–ПВА–УМ–растворитель готовили перемешиванием заданных количеств НЖК, ПВА и исходной суспензии УМ–растворитель или надсадочной жидкости УМ–растворитель в

магнитной мешалке в течение 1 ч и ультразвуковой ванне в течение 15 мин.

Формирование пленки НЖК–полимер–УМ осуществляли путем фазового разделения состава НЖК–полимер–УМ–растворитель при испарении органического растворителя. Раствор подготовленной суспензии выливался на стеклянную подложку с токопроводящим покрытием (натертую мягкой тканью в одном направлении), и пленка высушивалась на воздухе. Реперный образец НЖК–полимер готовили по аналогичной методике.

### Использованные приборы и методы

Микроскопические снимки МУНТ и N-УНТ получены на микроскопе *JEOL JEM-2010* с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешающей способностью 1,4 Å. Спектры Рамановской спектроскопии получены на Фурье-спектрометре *RFS 100/S BRUKER*.

Механическую активацию МУНТ и N-УНТ проводили в планетарной мельнице АИ-2 при 20 G в течение 4 мин. Активированные образцы были маркированы МУНТ-ПМ и N-УНТ-ПМ.

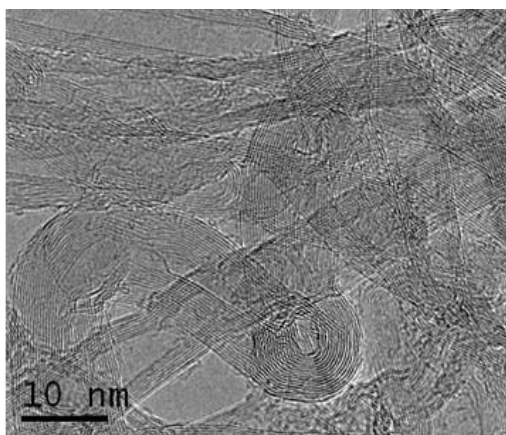
Влагоемкость МУНТ и N-УНТ определяли гравиметрическим способом. Брали определенную навеску МУНТ или N-УНТ, добавляли растворитель при перемешивании до влажного состояния и взвешивали полученный образец. Объем добавленной жидкости, отнесенный к массе образца, фиксировали как значение его влагоемкости.

Для исследования структуры сформированных пленок использовали поляризационный микроскоп *Altami Polar 312*. Зависимость величины пропускания света через образцы от напряжения измеряли на установке. Принцип работы установки: пучок света с длиной волны 658 нм, генерируемый полупроводниковым лазером, пройдя через образец, попадает на спектрофотометр. На образец подается усиленный импульс электрического поля с генератора импульсов Г5-56. Двухканальный осциллограф *Tektronix TDS1012B* (ПК) параллельно записывает подаваемый на образец импульс.

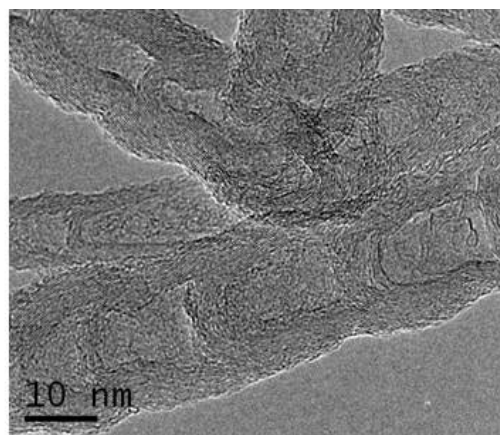
### Результаты и их обсуждение

#### Свойства МУНТ и N-УНТ

Метод ПЭМ продемонстрировал, что синтезированные МУНТ представляют собой типичные многостенные нанотрубки диаметром ~10 нм (рис. 1). В свою очередь, N-УНТ, диаметр которых составляет ~20 нм, имеют более сложную «бамбукоподобную» структуру, представляющую собой многостенные нанотрубки с регулярными множественными внутренними перегородками. Как следует из рис. 1, б, на поверхность N-УНТ выходят множественные края графитовых плоскостей, что увеличивает их реакционную способность по сравнению с МУНТ и, соответственно, делает их привлекательными для использования в качестве углеродных компонентов новых композитов [7].



*a*



*б*

Рис. 1. ПЭМ снимки МУНТ (*a*) и N-УНТ (*б*)

Fig. 1. TEM photos of MWCNTs (*a*) and N-CNTs (*b*)

Дефектность структуры УМ является важной характеристикой при их исследовании в качестве компонента жидкокристаллических композитов, поскольку дефекты могут влиять как на взаимодействие УМ с НЖК и ПВА, так и на электрическую проводимость всего композита [6, 8]. Спектры Рамановской спектроскопии МУНТ и N-УНТ приведены на рис. 2, а. Наличие определенных линий

(G, D и 2D), их положение, ширина и соотношение интегральных интенсивностей позволяют заключить, что введение азота в углеродные нанотрубки сопровождается значительным разупорядочением их структуры, т. е. увеличением дефектности [6]. Использование активации в планетарной мельнице также приводит к увеличению дефектности как МУНТ, так и N-УНТ (табл. 1).

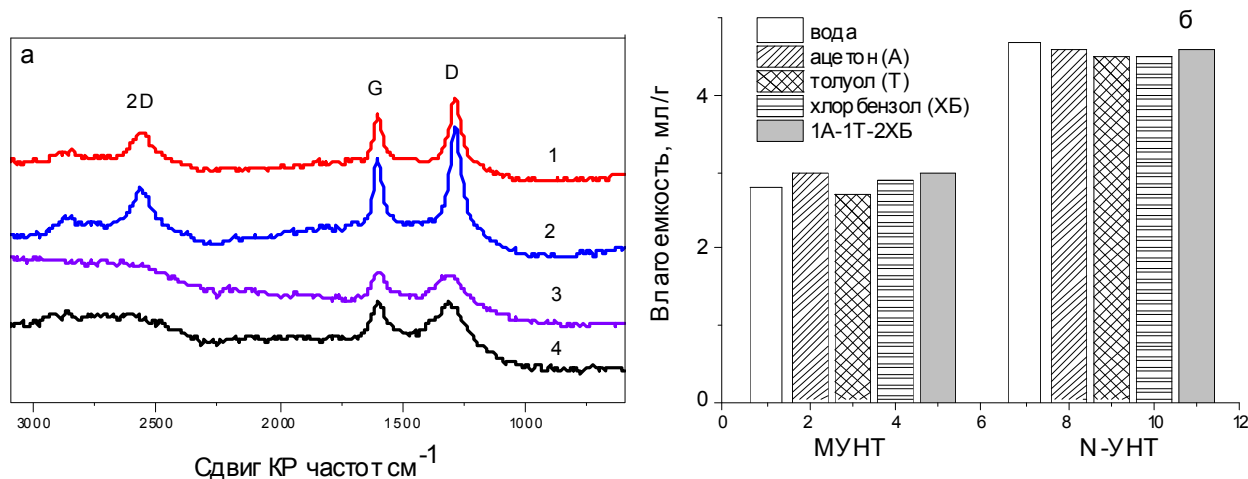


Рис. 2. Спектры Рамановской спектроскопии углеродных образцов: 1 – МУНТ, 2 – МУНТ–ПМ, 3 – N-УНТ, 4 – N-УНТ–ПМ (а) и влагоемкость МУНТ и N-УНТ по отношению к различным растворителям (б)

Fig. 2. Raman spectra of the carbon samples:

1 – MWCNTs, 2 – MWCNTs–PM, 3 – N-CNTs, 4 – N-CNTs–PM (a) and moisture capacity of MWCNTs and N-CNTs (b)

Таблица 1. Параметры спектров Рамановской спектроскопии УМ

Table 1. Parameters of Raman spectra of CNMs

Образец	D линия		G линия		2D линия		I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>
	ω <sub>D</sub> , см <sup>-1</sup>	ΔΓ, см <sup>-1</sup>	ω <sub>G</sub> , см <sup>-1</sup>	ΔΓ, см <sup>-1</sup>	ω <sub>2D</sub> , см <sup>-1</sup>	ΔΓ, см <sup>-1</sup>		
МУНТ	1285	57	1599	41	2559	104	2,67	2,2
МУНТ–ПМ	1284	61	1600	41	2560	100	2,74	1,86
N-УНТ	1310	177	1593	79			2,81	
N-УНТ–ПМ	1310	190	1595	92			2,74	

ω<sub>D</sub> и ω<sub>G</sub> ω<sub>2D</sub> – положения линий D, G и 2D, соответственно; ΔΓ – ширина линии на полувысоте; I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> – соотношение интегральных интенсивностей линий.

Данные по исследованию влагоемкости МУНТ и N-УНТ в отношении различных растворителей представлены на рис. 2, б. Видно, что влагоемкость N-УНТ значительно превосходит влагоемкость МУНТ, что может быть связано как с присутствием в N-УНТ специфических азотных центров,

так и большей дефектностью N-УНТ по сравнению с МУНТ [8]. Внутри серии образцов значение влагоемкости изменяется незначительно, хотя следует отметить наименьшее сродство углеродных наноматериалов к толуолу по сравнению с другими растворителями.

### Получение устойчивых суспензий УМ – растворитель

Анализ литературы показал, что для получения устойчивых суспензий углеродных наноматериалов в различных растворителях используют подходы, включающие уменьшение размера частиц с помощью механической активации или ультразвукового воздействия, а также отделение крупных частиц с помощью седиментации [3]. В данной работе были исследована возможность применения этих подходов для получения устойчивых суспензий УМ в различных растворителях, а также в рабочем растворителе, содержащем *ацетон*, *толуол* и *хлорбензол* в соотношении 1:1:2 (1А-1Т-2ХБ).

Данные по исследованию влияния продолжительности УЗ-обработки, концентрации углерод-

ного материала и типа растворителя на стабильность суспензий в отношении ее расслоения обобщены в табл. 2. На основании полученных результатов были выбраны условия для получения устойчивых суспензий: длительность УЗ-обработки – 15 мин и содержание УМ в суспензии – 0,2 вес. %. Приготовленные суспензии не расслаивались в течение 10 суток. Также можно сделать вывод о том, что повышению устойчивости суспензий после УЗ-обработки способствует модифицирование углеродных нанотрубок азотом, отсутствие предварительной обработки УМ в планетарной мельнице, применение *хлорбензола* или смеси 1А-1Т-2ХБ в качестве растворителей, а также при седиментации использование низких значений частоты оборотов центрифуги.

Таблица 2. Влияние различных параметров на устойчивость суспензии УМ–растворитель с течением времени (время в виде суток)

Table 2. Dependence of various parameters on the suspension stability on time (time is calculated in days)

Влияние продолжительности УЗ-обработки					
Образец	Время УЗ-обработки, мин				
	0	5	15	30	60
МУНТ	0	4	10	10	0
МУНТ–ПМ	0	0	1	1	0
N-УНТ	0	10	10	10	10
N-УНТ–ПМ	0	0	1	0	0
Влияние содержание УМ в суспензии, вес. %					
Продолжительность УЗ-обработки 15 мин					
Образец	Содержание УМ, вес. %				
	0,05	0,1		0,2	
МУНТ	0	10		10	
МУНТ–ПМ	0	2		1	
N-УНТ	10	10		10	
N-УНТ–ПМ	0	2		1	
Влияние типа растворителя					
Содержание УМ – 0,2 вес. %, продолжительность УЗ-обработки 15 мин					
Образец	растворитель				
	H <sub>2</sub> O	<i>ацетон</i>	<i>толуол</i>	<i>хлорбензол</i>	1А-1Т-2ХБ
МУНТ	0	0	0	10	10
МУНТ–ПМ	0	0	0	10	1
N-УНТ	0	2	0	10	10
N-УНТ–ПМ	0	1	0	2	1
Влияние седиментации под действием центробежных сил					
Содержание УМ – 0,2 вес. %, продолжительность УЗ-обработки 15 мин, растворитель 1А-1Т-2ХБ					
Образец	Частота оборотов в минуту				
	500	1000	1500	2500	2500
МУНТ	10	10	0	0	0
МУНТ–ПМ	5	0	0	0	0
N-УНТ	10	10	10	10	0
N-УНТ–ПМ	0	0	0	0	0

Низкая устойчивость суспензии УМ–вода и УМ–ацетон, по всей видимости, связана с высокой диэлектрической проницаемостью воды ( $\epsilon = 80,4$ ) и ацетона ( $\epsilon = 20,7$ ), по сравнению с толуолом ( $\epsilon = 2,4$ ) и хлорбензолом ( $\epsilon = 5,6$ ). В свою очередь, значительное различие устойчивости суспензий УМ–толуол и УМ–хлорбензол можно объяснить различным вкладом дисперсионных, электростатических и химических взаимодействий этих растворителей, определяющих параметр растворимости в них УМ [9–11].

### Получение композита НЖК–ПВА–УМ

На основании результатов исследования устойчивости суспензий УМ–растворитель были синтезированы композиты НЖК–ПВА–N-УНТ с использованием наиболее оптимальных режимов

приготовления рабочих суспензий. На рис. 3 приведены фотографии образцов. В одном случае для формирования композита использовали суспензию (0,2 вес. %) N-УНТ-1А-1Т-2ХБ после УЗ-обработки в течение 15 мин. Во втором случае суспензию (0,2 вес. %) N-УНТ-1А-1Т-2ХБ после УЗ-обработки в течение 15 мин дополнительно центрифугировали со скоростью 500 об./мин и использовали надсадочную жидкость для формирования композита. Видно, что в первом случае композит содержит агломераты размером более 50 мкм, и, как следствие, при подаче напряжения данный образец закорачивался вследствие контакта проводящих углеродных агломератов с токопроводящими стеклами. Использование надсадочной жидкости позволило удалить крупные частицы, и, как следствие, размер агломератов УМ в композите не превышал 2 мкм.

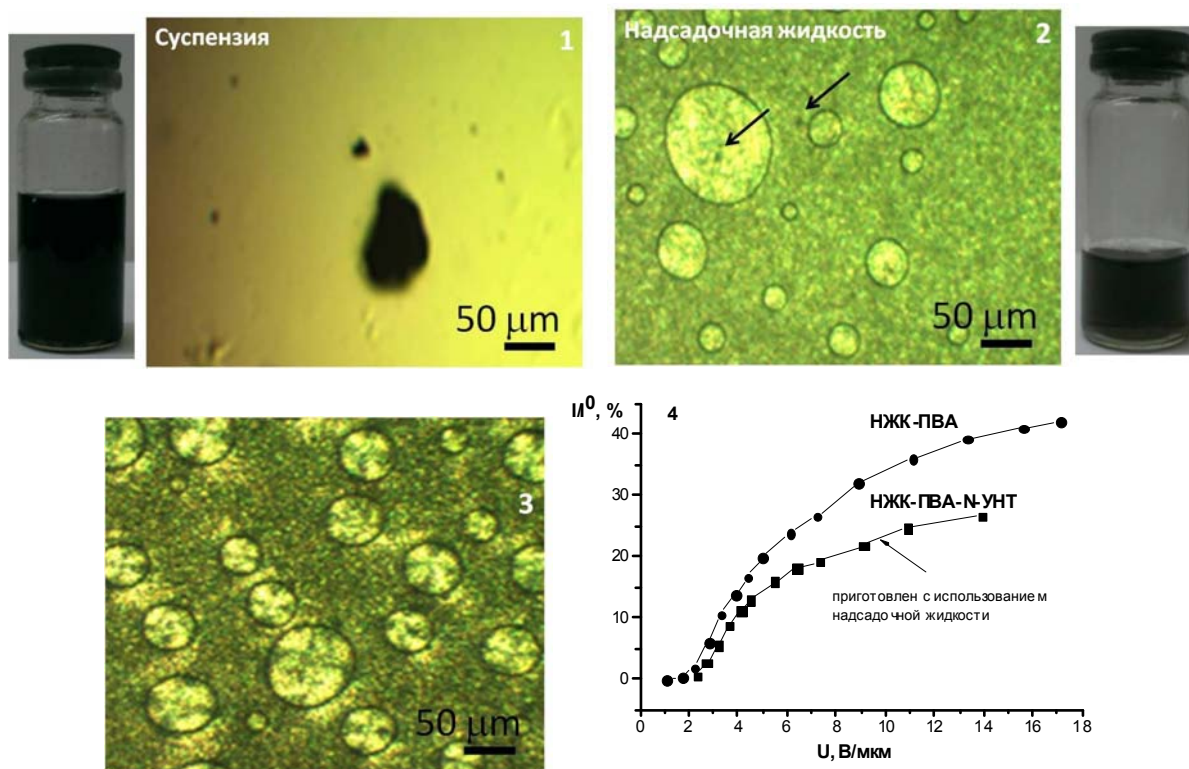


Рис. 3. Фотографии композитов НЖК–ПВА–N-УНТ (1,2) и НЖК–ПВА (3) и пропускающая способность композитов от приложенного напряжения (4)

Fig. 3. Photos of the composites: NLCs–PVA–N-CNTs (1,2) and NLCs–PVA (3) and the dependence of transmission intensity of nanocomposites on the applied electric field (4)

При подаче напряжения на композит НЖК–ПВА–N-УНТ величины  $I/I_0$  и  $T_{on}+T_{off}$  при  $V/d = 10$  В/мкм составили 25 % и 4 мсек, соответственно. Значение критического поля не превышало 6 В/мкм.

Полученные величины сопоставимы с характеристиками композитов, синтезированных нами ранее с использованием в качестве УМ углеродных нановолокон [4].

При этом содержание N-УНТ в пленке составляло 0,005 вес. %, а углеродных нановолокон – 0,05 вес. %. Сравнение структур композита НЖК–ПВА–N-УНТ и НЖК–ПВА показывает, что введение N-УНТ сопровождается уменьшением размера капель НЖК в пленке. Уменьшение размера капель, по всей видимости, приводит к увеличению порогового напряжения переориентации ЖК, поэтому необходима дальнейшая оптимизация методики формирования суспензий, содержащих N-УНТ, и композитов на их основе. Однако время отклика нового композита на электрический импульс заметно снижается. Время отклика реперного образца НЖК–ПВА составляет 12,1 мсек, а НЖК–ПВА–N-УНТ – 7 мсек. При этом следует отметить, что новый композит показывал стабильные величины пропускания в течение 15 циклов подачи и отключения электрического поля, что является важной характеристикой данных материалов при использовании их в устройствах микроэлектроники и фотоники.

### Заключение

Получены новые композитные материалы на основе N-УНТ для устройств микроэлектроники и фотоники. Исследованы свойства МУНТ и N-УНТ, определяющие возможность их использования в новых композитах. Показано, что азотные центры N-УНТ повышают дефектность углеродной структуры и улучшают смачиваемость N-УНТ в отношении как органических, так и неорганических растворителей. На примере N-УНТ определены условия получения устойчивых суспензий N-УНТ в рабочем органическом растворителе, содержащих углеродные частицы размером не более 2 мкм. С использованием оптимальных условий сформирован новый композит НЖК–ПВА–N-УНТ, стабильно работающий в течение 15 циклов подачи и отключения электрического поля.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН «Междисциплинарные интеграционные исследования» на 2018–2020 гг., проект № ББФ 03-03-2018-0001.*

### Список литературы/References

1. Kumar S., Bisoyi H.K. Aligned carbon nanotubes in the supramolecular order of discotic liquid Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1501–1503. DOI: 10.1002/anie.200603967.
2. Jo E.M., Srivastava A.K., Bae J.J., Kim M., Lee M.-H., Lee H.K., Lee S.-E., Lee S.H., Lee Y.H. Carbon nanotube effects on electro-optic characteristics of twisted nematic liquid crystal cells. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2009, **498**, 74–82. DOI: 10.1080/15421400802612482.
3. Yadav P.S., Singh S. Carbon nanotube dispersion in nematic liquid crystals. *Prog. Mater. Sci.*, 2016, **80**, 38–76. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.12.002.
4. Жаркова Г. М., Стрельцов С. А., Подъячева О. Ю., Квон Р. И., Исмагилов З. Р. Полимерно-дисперсные жидкие кристаллы, допированные углеродными нановолокнами // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2013. Т. 3, № 3. С. 53–62. [Zharkov G.M., Strelsov S.A., Podyacheva O.Yu., Kvon R.I., Ismagilov Z.R. Polymer dispersed liquid crystals doped by carbon nanofibers. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2013, **3** (3), 53–62. (in Russ.)].
5. Zharkova G.M., Streltsov S.A., Podyacheva O.Yu. Structured Liquid-Crystal Composites Doped with Carbon Nanofibers. *J. Opt. Technol.*, 2015, **82** (4), 252–255. DOI: 10.1364/JOT.82.000252.
6. Podyacheva O.Yu., Cherepanova S.V., Romanenko A.I., Kibis L.S., Svintsitskiy D.A., Boronin A.I., Stonkus O.A., Suboch A.N., Puzynin A.V., Ismagilov Z.R. Nitrogen doped carbon nanotubes and nanofibers: composition, structure, electrical conductivity and capacity properties. *Carbon*, 2017, **122**, 475–483. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.06.094.
7. Xia W. Interactions between metal species and nitrogen-functionalized carbon nanotubes. *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 630–644. DOI: 10.1039/c5cy01694k.
8. Ismagilov Z.R., Shalagina A.E., Podyacheva O.Yu., Ischenko A.V., Kibis L.S., Boronin A.I., Chesalov Yu.A., Kochubey D.I., Romanenko A.I., Anikeeva O.B., Buryakov T.I., Tkachev E.N. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Carbon*, 2009, **47**, 1922–1929. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.02.034.
9. Bergin S.D., Sun Z., Rickard D., Streich P.V., Hamilton J.P., Coleman J.N. Multicomponent Solubility Parameters for Single-Walled Carbon Nanotube-Solvent Mixtures. *ACS Nano*, 2009, **3**, 2340–2350. DOI: 10.1021/nn900493u.
10. Hansen C.M., Smith A.L. Using Hansen solubility parameters to correlate solubility of C60 fullerene in organic solvents and in polymers. *Carbon*, 2004, **42**, 1591–1597. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.02.011.
11. Ma J., Nan X., Liu J., Zhu W., Qin W. Dispersion of pristine and polyaniline functionalized carbon nanotubes in designed solvent mixtures by Hansen solubility parameters. *Mater. Today Commun.*, 2018, **14**, 99–105. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2017.12.017.

*Поступила в редакцию 10.08.2018 г.  
Received 10 August 2018*