

УДК 532.783

**И. В. Новиков, Г. В. Кувшинов, О. В. Потемкина\*, С. А. Кувшинова,  
В. А. Бурмистров**

**МЕЗОМОРФНЫЕ И АНИЗОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА  
ЖК-654, МОДИФИЦИРОВАННОГО *n*-НИТРОАНИЛИНОМ**

**MESOMORPHIC AND ANIZOTROPIC PROPERTIES OF LIQUID CRYSTAL  
COMPOSITE MATERIAL LC-654, MODIFIED BY *p*-NITROANILIN**

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
НИИ Макрогетероциклических соединений,  
кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений  
153000 Иваново, Шереметьевский пр., 7. E-mail: sofya.kuv@yandex.ru  
\*Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ,  
153040 Иваново, пр. Строителей, 33

*Проведена модификация жидкокристаллического композиционного материала ЖК-654 малыми добавками полярного *n*-нитроанилина. Определены температуры фазового перехода нематика – изотропная жидкость смесей с различным содержанием немезогена. Получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости, показателя преломления, диэлектрической и оптической анизотропии исследуемых образцов. Обсуждается влияние *n*-нитроанилина на комплекс физических свойств ЖК-654.*

**Ключевые слова:** жидкокристаллические смеси, мезоморфные свойства, диэлектрическая анизотропия, показатель преломления, оптическая анизотропия.

*Modification of the liquid crystal composite material LC-654 by small additions of polar *p*-nitroaniline was carried out. Temperatures of the nematic – isotropic liquid phase transition of mixtures with various content of non-mesogen were determined. Temperature dependences of dielectric constant, refractive index, dielectric and optical anisotropy of the studied samples were obtained. The influence of *p*-nitroaniline on physical properties of LCD-654 is discussed.*

**Key words:** liquid crystal mixtures, mesomorphic properties, dielectric anisotropy, refraction index, optical anisotropy.

### **Введение**

К настоящему времени известно множество разнообразных жидкокристаллических материалов (ЖКМ), которые успешно применяются в различных областях науки и техники. Такие материалы, как правило, представляют собой механическую смесь мезогенов различных классов с различными заместителями. Однако такой подход к созданию ЖКМ себя исчерпал и не способен удовлетворить современным требованиям, предъявляемым к их характеристикам. Выход из сложившейся ситуации, на наш взгляд, заключается в принципиально ином подходе к улучшению эксплуатационных свойств ЖКМ, основанном на специфических взаимодействиях компонентов материала.

Одним из путей модификации мезоморфных и физических свойств жидкокристаллических веществ является целенаправленное легирование специальными добав-

ками как жидкокристаллического, так и немезоморфного характера. В работе [1] было показано, что введение небольших количеств сильнополярных соединений позволяет существенно повысить анизотропию диэлектрической проницаемости мезогенов и, как следствие, их эксплуатационные характеристики, без заметного ухудшения вязкоупругих параметров. При этом свойства ЖК-материалов в значительной степени зависят от характера межмолекулярных взаимодействий компонентов [2, 3].

Особенно необходимо отметить специфические взаимодействия (диполь-дипольные, образование водородных связей и др.) [3, 4], оказывающие заметное воздействие на ряд важных характеристик ЖК, таких как интервал существования мезофазы, оптическая и диэлектрическая анизотропия, параметр ориентационной упорядоченности, времена релаксации, которые определяют их практическое применение [5]. Эффективность таких композиций в основном определяется ориентационными свойствами ЖК. При этом легирующие добавки в зависимости от анизотропии формы, полярности, наличия в структуре химически активных функциональных групп оказывают различное влияние на ориентационную упорядоченность мезоморфной композиции и её свойства. Между тем закономерности такого влияния до настоящего времени изучены недостаточно, что сдерживает создание высокоэффективных жидкокристаллических материалов.

Авторами [6, 7, 8] были исследованы мезоморфные, диэлектрические, оптические и ориентационные свойства бинарных систем алкилоксипроизводные цианобифенила – *n*-нитроанилин (ПНА). С практической точки зрения представляет интерес изучение влияния данного немезогена на анизотропные свойства мультиплексной жидкокристаллической смеси ЖК-654, применяемой в устройствах отображения информации, с целью улучшения ее эксплуатационных характеристик.

### Экспериментальная часть

В работе использовали ЖКМ ЖК-654 (ФГУП НИИ «Платан», г. Фрязино, Московская обл.). Эта смесь содержит 4-цианофениловые эфиры 4-алкилбензойных кислот в качестве сильнополярного компонента и смесь азоксисоединений в качестве слабополярного компонента [5].

В качестве немезогенной легирующей добавки использовали полярный *n*-нитроанилин (ТУ 6-09-258-77) категории «ч.д.а.», который перекристаллизовывали из смеси вода – этанол в соотношении 1:1.

Смеси ЖК-654 – ПНА готовили перемешиванием компонентов в изотропножидкой фазе в течение 1 часа.

Температуры фазовых переходов ЖК-смесей с ПНА определяли методом визуальной политермии в режиме нагревания со скоростью 0,1—0,3 град/мин, в запаянных стеклянных ампулах, снабженных мешалкой. Момент фазового перехода фиксировался визуально по изменению вязкости и рассеяния света. Дополнительно температуры фазовых переходов контролировали при проведении диэлектрических и рефрактометрических измерений.

Диэлектрическую проницаемость измеряли на частоте 10 КГц с использованием прибора LCR-817 (INSTEK) в термостатируемой (с точностью  $\pm 0,05$  °C) плоскопараллельной ячейке с зазором 0,2 мм, помещённой в магнитное поле 0,2 Т. Погрешность определения  $\epsilon$  не превышала  $\pm 0,02$ . Двулучепреломление ЖК-смесей определяли по формуле:  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = n_e - n_o$ . С помощью термостатируемого рефрактометра Abbe непосредственно определяли показатели преломления обыкновенного луча  $n_o = n_{\perp}$  в мезоморфном состоянии и изотропно-жидкой фазе ( $n_{из.}$ ) на длине волны 589 нм с точ-

ностью  $\pm 0,0005$ . Для ориентации образца поверхность призм рефрактометра натирала фильтровальной бумагой. Индекс рефракции необыкновенного луча  $n_e = n_{\eta}$  рассчитывали из соотношения для среднего значения  $n_{\text{ср.}}^2 = 1/3 \times (n_e^2 + 2 \cdot n_o^2)$ , определяемого путем экстраполяции  $n_{\text{из.}}$  в область нематической фазы с учетом температурной зависимости плотности ЖК.

### Результаты и их обсуждение

ЖК-растворы с немезогенными растворенными добавками проявляют мезоморфные свойства в определенном температурном и концентрационном интервалах. Влияние немезогена на нематико-изотропный фазовый переход определяется в основном характером межмолекулярных взаимодействий и представляет определенный интерес.

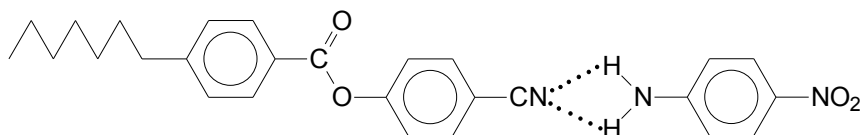
Состав и температуры фазового перехода нематика – изотропная жидкость исследуемых систем представлены в табл. 1. Экспериментально показано, что при увеличении концентрации добавки происходит дестабилизация мезофазы, что проявляется в понижении  $T_{\text{NI}}$  при добавлении немезогена. Следует отметить хорошую корреляцию значений  $T_{\text{NI}}$ , полученных методами визуальной политермии и рефрактометрии. Диэлькометрия несколько завышает показания. На наш взгляд, данный экспериментальный факт может быть связан с особенностями проведения эксперимента. В случае диэлектрических измерений мы имеем дело с большим, по сравнению с политермией и рефрактометрией, объемом образца.

Таблица 1

Состав и температуры нематико-изотропного фазового перехода исследуемых композиций

Обозначения	Содержание ПНА, вес %	Температуры нематико-изотропного фазового перехода, °C $\pm 0,2$		
		Визуальная политермия	Диэлькометрия	Рефрактометрия
ЖК-654	0	62,8	66,0	63,0
Смесь 1	0,89	60,5	64,0	60,5
Смесь 2	1,89	57,8	61,4	58,0
Смесь 3	2,21	57,0	60,5	57,0
Смесь 4	3,51	53,5	57,0	53,9

Температуры фазовых переходов определяются интегральным влиянием различных факторов, одним из которых является образование супермолекул мезоген – немезоген за счет водородных связей, которое сильно зависит от особенностей молекулярной структуры как немезогена, так и ЖК-растворителя. Учитывая наличие протонодонорной аминогруппы в структуре ПНА и электронодонорных –CN заместителей полярной составляющей ЖК-654, возможно образование Н-комплексов, схематичная структура которых приведена ниже:



Очевидно, что при этом должны изменяться различные физические характеристики, в частности диэлектрическая анизотропия и двулучепреломление.

Одним из фундаментальных свойств ЖКМ является диэлектрическая проницаемость, поскольку эксплуатационные параметры электрооптических ячеек зависят от анизотропии диэлектрических свойств мезогенов. Введение различного рода добавок сопровождается изменением как диэлектрической проницаемости, так и связанных с ней параметров – порогового напряжения, времен включения и выключения электрических ячеек.

На рисунке 1 представлены экспериментальные температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости систем ЖК-654 – ПНА, в нематической фазе и изотропно-жидком состоянии. В связи с тем, что растворы разного состава имеют неодинаковые температуры перехода нематик – изотропная жидкость, использована шкала приведенных температур ( $T_{\text{прив.}} = T - T_{\text{NI}}$ ), так как это соответствует одинаковой степени нематического порядка [5]. Анализ полученных результатов показывает, что все исследуемые ЖК-растворы обладают положительной диэлектрической анизотропией и имеют довольно высокие значения компонент диэлектрической проницаемости. Добавление полярного *n*-нитроанилина приводит к возрастанию диэлектрической проницаемости как в мезофазе ( $\epsilon_{\parallel}$ ,  $\epsilon_{\perp}$ ), так и в изотропно-жидкой фазе ( $\epsilon_{\text{из.}}$ ), причем это влияние усиливается по мере увеличения концентрации немезогена (рис. 2).

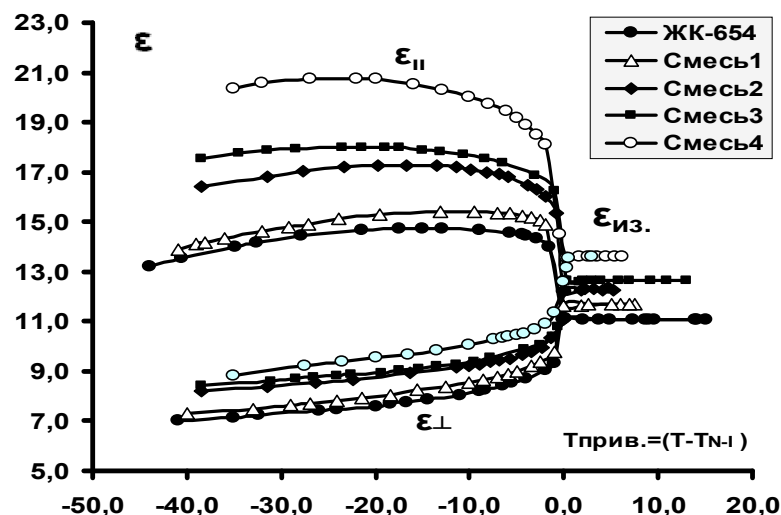


Рис. 1. Зависимости компонент диэлектрической проницаемости жидкокристаллических смесей ЖК 654 – ПНА от приведенной температуры

Необходимо отметить, что наиболее сильно повышается параллельная составляющая диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{\parallel}$ ), в связи с чем происходит возрастание диэлектрической анизотропии ( $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ ) (табл. 2).

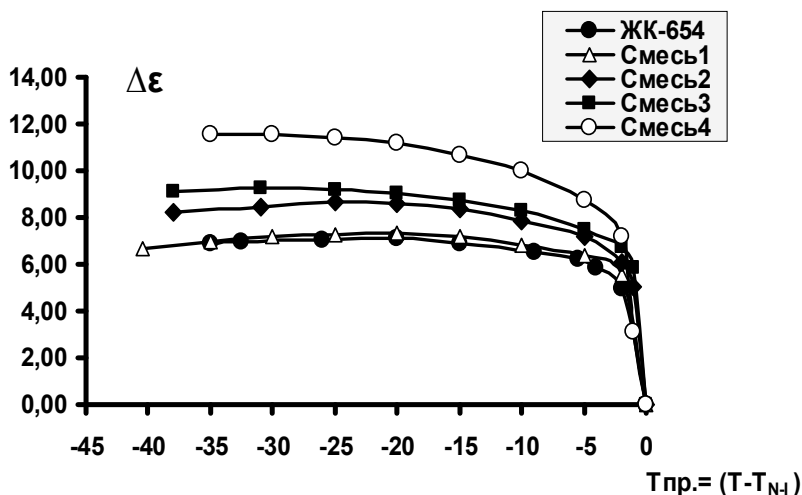


Рис. 2. Температурная зависимость анизотропии диэлектрической проницаемости исследуемых смесей от приведённой температуры ( $T_{прив.} = T - T_{НД}$ )

Таблица 2

Диэлектрические свойства, индексы рефракции (589 нм) и двулучепреломления исследуемых ЖК-композиций при  $T_{прив.} = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$

	$\epsilon_{\parallel}$	$\epsilon_{\perp}$	$\Delta\epsilon$	$n_{\parallel}$	$n_{ср.}$	$n_{\perp}$	$\Delta n$
ЖК-654	14,684	7,609	7,075	1,5309	1,5996	1,8639	0,3330
Смесь 1	15,266	7,935	7,331	1,5379	1,5995	1,8562	0,3184
Смесь 2	17,260	8,678	8,582	1,5332	1,5946	1,8533	0,3201
Смесь 3	17,969	8,961	9,008	1,5335	1,5952	1,8540	0,3205
Смесь 4	20,729	9,534	11,195	1,5340	1,5976	1,8573	0,3233

Очевидно, что такое поведение диэлектрических свойств ЖК-654 с исследуемым полярным немезогеном связано с характером межмолекулярных взаимодействий, а также с надмолекулярной структурой мезофазы и ее ориентационными свойствами. Известно, что поведение цианопроизводных ЖК во многом определяется диполь-дипольной ассоциацией полярных молекул [5]. Введение полярных немезоморфных добавок, очевидно, оказывает влияние на ассоциативные процессы, что должно изменять дипольную структуру мезофазы.

Наблюдаемое значительное увеличение анизотропии диэлектрической проницаемости ЖК-654 при увеличении концентрации ПНА, на наш взгляд, связано с ростом эффективного дипольного момента системы за счет введения полярных молекул немезоморфной добавки, обладающей большим дипольным моментом по сравнению с индивидуальными мезогенами смеси ЖК-654 (дипольный момент ПНА  $\mu = 6,33\text{D}$  [8]), а также с образованием Н-комплексов, возможная структура которых обсуждалась выше.

Поскольку все электрооптические эффекты, происходящие в ЖК, связаны с двулучепреломлением мезогенов, значительный интерес должны представлять и данные по оптической анизотропии исследуемых смесей.

В смесях мезогенов чаще всего показатели преломления практически аддитивны. Между тем изменение характера межмолекулярных корреляций за счет локальных диполь-дипольных или специфических взаимодействий может приводить к отклонениям от аддитивного поведения [9]. Введение немезоморфных добавок оказывает влияние на межмолекулярные взаимодействия в мезофазе и на диэлектрические свойства. В связи с этим представляет интерес исследование оптической анизотропии данных систем.

Нами были получены температурные и концентрационные зависимости индексов рефракции и двулучепреломления растворов ПНА в ЖК-654. На рисунках 3 и 4 представлены экспериментальные зависимости коэффициентов преломления и оптической анизотропии исследуемых смесей от приведенной температуры на длине волны 589 нм.

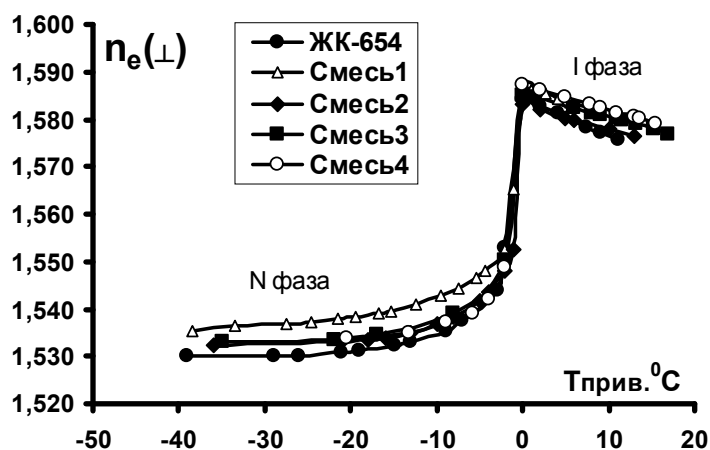


Рис. 3. Зависимости коэффициента преломления обыкновенного луча для систем ЖК-654 – ПНА

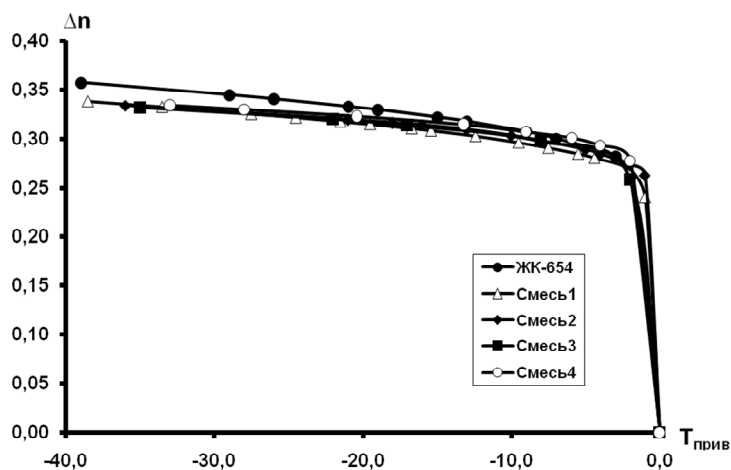


Рис. 4. Зависимости двулучепреломления для систем ЖК-654 – ПНА

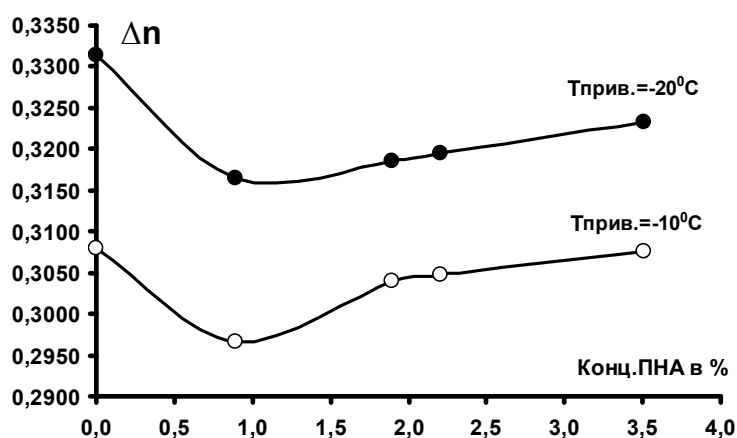


Рис. 5. Концентрационные зависимости двулучепреломления систем ЖК-654 – ПНА при разных приведенных температурах

Наблюдается достаточно ощутимое влияние вносимой добавки на оптические свойства ЖК-654. Причем при увеличении концентрации ПНА до 1% оптическая анизотропия исследуемых смесей уменьшается, а затем происходит увеличение двулучепреломления практически до значений ЖК-654 без добавок (рис. 5). Данный экспериментальный факт связан, по-видимому, с частичным разрушением упорядоченности ЖК-матрицы.

*Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (Программа фундаментальных исследований № 24) и РФФИ (грант № 12-03-00370-а).*

#### Список использованной литературы

1. Wu S. T. et al. // Уар. J. Appl. Phys. 1998. № 1013. P. 1254—1258.
2. Де Же В. Физические свойства жидкокристаллических веществ : пер. с англ. А. А. Веденова. М. : Мир, 1982. 152 с.
3. Бурмистров В. А. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 2005. Т. 48, вып. 7. С. 54—61.
4. Александрійский В. В., Бурмистров В. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 2. С. 5—20.
5. Гребёнкин М. Ю., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы. М. : Химия, 1989. 288 с.
6. Александрійский В. В., Новиков И. В., Бурмистров В. А., Койфман О. И., Крестов А. Г. // ЖФХ. 1994. Т. 68, № 7. С. 1336—1338.
7. Александрійская Е. В., Новиков И. В., Александрійский В. В., Бурмистров В. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 2. С. 72—77.
8. Осипов О. А., Минкин В. И. Справочник по дипольным моментам. М. : Высш. шк., 1965. 262 с.
9. Александрійский В. В., Волков В. В., Бурмистров В. А., Койфман О. И. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1996. Т. 39, вып. 6. С. 46—50.

Поступила в редакцию 4.12.2012 г.