

УДК 532.783

Е. С. Сырбу, И. В. Новиков, О. В. Потемкина, С. А. Кувшинова, В. А. Бурмистров*

**МЕЗОМОРФНЫЕ И АНИЗОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ
4-ЦИАНОФЕНИЛБЕНЗОАТОВ**

**MESOMORPHIC AND ANISOTROPIC PROPERTIES OF COMPOSITE
MATERIALS BASED ON 4-CYANOPHENYLBENZOATE DERIVATIVES**

Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ Макрогетероциклических соединений,
кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. E-mail: elena_syrbu87@mail.ru

*Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ,
153040 Иваново, пр. Строителей, 33

Исследованы физические свойства композиционных материалов на основе производных 4-цианофенилбензоатов. Определены составы смесей и измерены их температуры фазовых переходов. Получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и показателей преломления. Рассчитаны диэлектрическая и оптическая анизотропии. Проведен сравнительный анализ мезоморфных и анизотропных свойств композиционных жидкокристаллических материалов на основе замещенных фенилбензоатов и коммерческих смесей на основе цианобифенилов.

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

Physical properties of composite materials based on 4-cyanophenylbenzoate derivatives were investigated. Compositions of mixtures were determined and their phase transition temperatures were measured. Temperature dependences of the dielectric permeability and refraction index were obtained. The dielectric anisotropy and optical anisotropy were calculated. The comparative analysis of mesomorphic and anisotropic properties of composite liquid crystal materials based on 4-cyanophenylbenzoate derivatives and commercial mixtures based on cyanobiphenyls was carried out.

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

Развитие информационной техники и систем телекоммуникаций на современном этапе невозможно представить без использования жидкокристаллических материалов. Наиболее яркие примеры их применения – плоские экраны телевизоров, мониторы персональных компьютеров, дисплеи мобильных телефонов и т. п. [1, 2]. Не так широко, но весьма эффективно жидкие кристаллы и их смеси используют в устройствах для управления оптическим излучением – низкочастотных модуляторах, аттенюаторах, девиаторах и коммутаторах световых пучков [3, 4].

Кроме этого, внимание исследователей привлекают проблемы создания жидкокристаллических композитов путем приготовления смесей жидких кристаллов с неорганическими соединениями (кремнезем, пористое стекло) и полимерными материалами [5, 6].

Наибольшее практическое значение имеют жидкокристаллические смеси на основе нематических цианобифенилов [7, 8] вследствие хороших эксплуатационных характеристик: широкого интервала существования мезофазы, низкой вязкости, высокой диэлектрической анизотропии и хороших электрооптических характеристик. В то же время существенным недостатком таких материалов, в определенной степени сдерживающим их широкое применение как в научных исследованиях, так и в производстве тех или иных приборов и устройств, является их высокая стоимость и трудоемкость синтеза индивидуальных цианозамещенных бифенилов для составления композиций [9]. На наш взгляд, достойной альтернативой смесям на основе цианобифенилов в плане снижения стоимости и сложности синтеза компонентов при сохранении всех остальных свойств на приемлемом уровне могут явиться жидкокристаллические смеси на основе нематических фенилбензоатов.

Исходя из этого, целью настоящей работы явилось получение смесей на основе жидкокристаллических замещенных фенилбензоатов с различным содержанием компонентов и изучение их мезоморфных, диэлектрических и оптических характеристик.

Экспериментальная часть

Индивидуальные замещенные фенилбензоаты, структурные формулы которых представлены в табл. 1, синтезировали по известным методикам [10, 11] конденсацией хлорангидридов соответствующих 4-алкилокси- или 4-алкилбензойных кислот и 4-гидроксибензонитрила или 4-пропилфенола в абсолютном пиридине при 80 °С в течение 4 – 5 часов.

Жидкокристаллические смеси (ЖК-смеси) готовили гравиметрически в запаенных стеклянных ампулах, снабжённых мешалкой. Температуры фазовых переходов ЖК-смесей определяли методом визуальной политермии в режиме нагревания со скоростью 0,1 – 0,3 °С/мин. Момент фазового перехода фиксировался по изменениям вязкости и рассеяния света. Кроме этого, для установления типа мезофазы применяли метод термомикроскопии с использованием поляризационного микроскопа «Полам Р211» с термостолком, который позволял изменять скорость нагрева от 0,1 °С/мин до 3,5 °С/мин в широком интервале температур (0 – 300 °С). Градуировку термопары термостолка проводили по веществам с известными температурами плавления. ЭДС термопары измеряли вольтметром Щ-31. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Микроскоп был снабжён видеокамерой, что позволяло наблюдать фазовые переходы в динамике и фиксировать текстуры фаз в любой момент времени.

Диэлектрическую проницаемость измеряли на частоте 10 КГц с использованием прибора LCR-817 (INSTEK) в термостатируемой (с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$) плоскопараллельной ячейке с зазором 0,2 мм, помещённой в магнитное поле 0,2 Т. Погрешность определения ϵ 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 точностью $\pm 0,0005$. Для ориентации образца поверхность призм рефрактометра натирала фильтровальной бумагой. Индекс рефракции необыкновенного луча $n_e = n_{\parallel}$ рассчитывали из соотношения для среднего значения $n_{cp}^2 = 1/3 \times (n_e^2 + 2 n_o^2)$, определяемого путём









экстраполяции $n_{из}$ в область нематической фазы с учётом температурной зависимости плотности ЖК.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены структурные формулы компонентов исследуемых смесей, их состав и температуры фазовых переходов. Экспериментальные данные, полученные методом поляризационной термомикроскопии, свидетельствуют о том, что все представленные в работе ЖК-смеси проявляют мезоморфизм нематического типа в достаточно широком температурном интервале.

Таблица 1

Состав и температуры фазовых переходов исследуемых смесей

Смесь	Состав	Температуры фазовых переходов		
		T_{C-N} , °C	T_{N-I} , °C	ΔT , °C
СМ-1	$C_6H_{13}O$ —  —COO—  —CN - 60%	54,3	79,4	25,1
	$C_7H_{15}O$ —  —COO—  —CN - 40%			
СМ-2	СМ-1 – 70%	27,2	66,5	39,3
	$C_5H_{11}O$ —  —COO—  — C_3H_7 - 30%			
СМ-3	СМ-2 – 40% C_7H_{15} —  —COO—  —CN - 60%	31,1	73,5	42,4

Составы исследуемых смесей определяли методом построения фазовых диаграмм. В качестве примера на рис. 1 представлена неполная (без двухфазных областей) фазовая диаграмма бинарной смеси 4-цианофениловый эфир 4-гексилоксибензойной кислоты – 4-цианофениловый эфир 4-гептилоксибензойной кислоты. На диаграмме имеются области существования кристаллической (С), нематической (N) и изотропной (I) фаз. Максимальный температурный интервал существования мезофазы на фазовой диаграмме, т. е. точка эвтектики, соответствует составу смеси СМ-1. Каждую последующую ЖК-смесь готовили исходя из концентраций в точках эвтектики предыдущей смеси с добавлением нового вещества (табл. 1). Таким образом удалось добиться расширения области существования мезофазы с 25,1 °С (СМ-1) до 42,4 °С (СМ-3), причём в большей степени произошло понижение температур фазового перехода С-N с 54,3 °С (СМ-1) до 27,2 °С (СМ-2) и 31,0 °С (СМ-3) (табл. 1).

Поведение жидкокристаллических материалов в электрических и магнитных полях в значительной степени зависит от характера межмолекулярных взаимодействий компонентов. При создании новых ЖК-смесей одной из задач, требующих решения, является снижение управляющих напряжений. Этого можно добиться путём уменьше-

ния порога переориентации ЖК, зависящего от диэлектрической анизотропии, поддерживая другие эксплуатационные характеристики на приемлемом уровне [12].

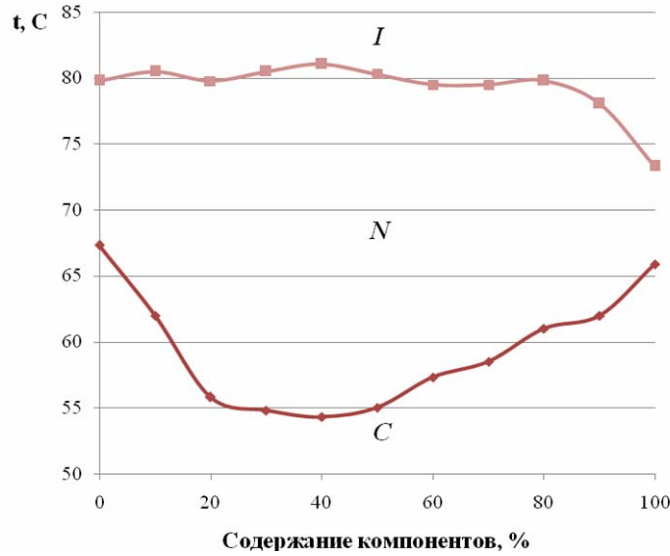


Рис. 1. Фазовая диаграмма бинарной смеси 4-цианофениловый эфир 4-гексилоксибензойной кислоты – 4-цианофениловый эфир 4-гептилоксибензойной кислоты

На рис. 2, а, б представлены экспериментальные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ исследуемых смесей от приведённой температуры $T_{\text{прив.}} = (T - T_{N-1})$. Использование шкалы приведённой температуры позволяет сравнивать свойства жидкокристаллических материалов с разными температурами фазовых переходов.

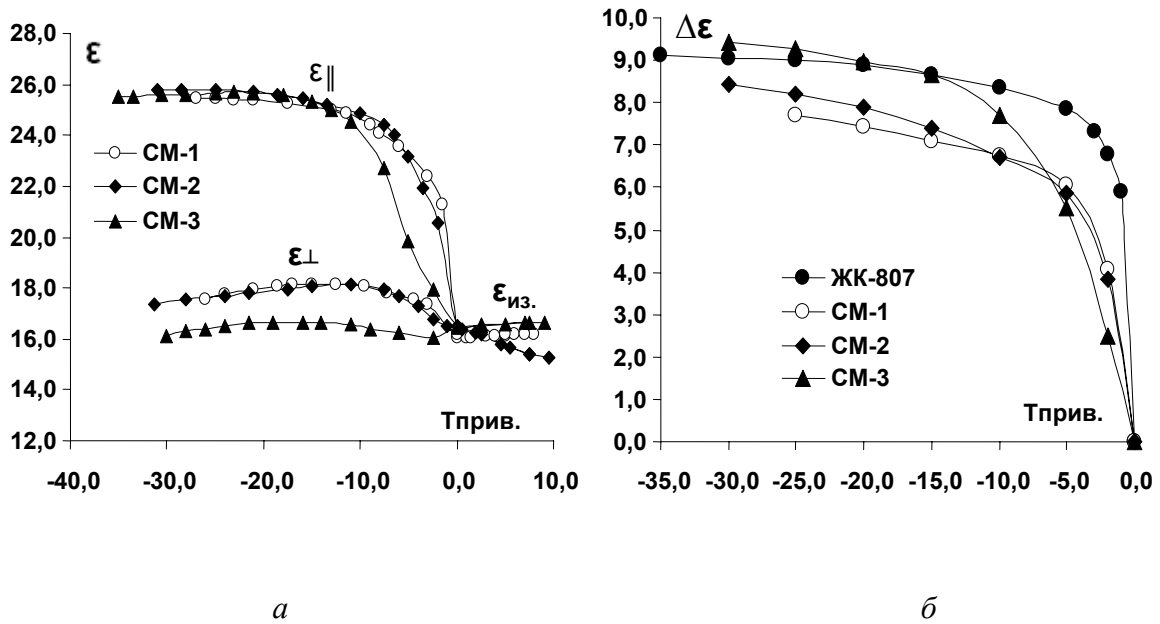


Рис. 2. Зависимости компонент диэлектрической проницаемости (а) и анизотропии диэлектрической проницаемости (б) исследуемых ЖК-смесей и коммерческой смеси ЖК-807

Полученные зависимости показывают, что исследуемые ЖК-смеси характеризуются положительной ($\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$) анизотропией и достаточно высокими значениями диэлектрической проницаемости благодаря присутствию в структуре молекул сильнополярной цианогруппы в *para*-положении фенильного кольца. При переходе от СМ-1 к СМ-3 происходит заметное понижение перпендикулярной компоненты диэлектрической проницаемости (ϵ_{\perp}), тогда как параллельная составляющая диэлектрической проницаемости (ϵ_{\parallel}) практически остаётся постоянной. При этом возрастает и диэлектрическая анизотропия $\Delta\epsilon = (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})$ (рис. 2, б). Подобное поведение диэлектрических свойств может быть обусловлено значительными изменениями природы ассоциативных процессов, происходящих в нематической и в изотропно-жидкой фазах исследуемых смесей.

Известно, что мультиплексные характеристики матричных устройств зависят от крутизны вольт-контрастной характеристики (ВКХ) и от параметра Δn , определяющего оптические свойства устройства. В свою очередь основное влияние на крутизну ВКХ имеют отношение констант упругости K_3/K_1 и отношение $\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$; чем меньше эти отношения, тем больше крутизна ВКХ и тем выше уровень мультиплексирования [12]. В табл. 2 приведены диэлектрические и оптические свойства исследуемых в данной работе смесей, а также смесей пятого и седьмого гомологов цианопроизводных бифенила (БФ), оксибифенила (ОБФ) и применяемой на практике смеси ЖК-807. Все значения даны при одной приведённой температуре ($T_{изм.} = T_{пр} - 10$ °С). Экспериментальные и литературные [12] данные, представленные в табл. 2, свидетельствуют о том, что исследуемые ЖК-смеси обладают значительно более высокими значениями компонент диэлектрической проницаемости по сравнению с цианопроизводными бифенила и оксибифенила, которые входят в состав многокомпонентных смесей для электрооптических устройств отображения информации. Однако смеси на основе фенилбензоатов по значениям диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ несколько уступают смесям на основе цианобифенилов. В то же время следует отметить, что численные значения отношения $\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$ исследуемых смесей значительно ниже, чем у цианопроизводных бифенила и смеси ЖК-807, что в свою очередь должно положительно сказываться на ВКХ данных смесей.

Таблица 2

Диэлектрические и оптические свойства смесей пятого и седьмого гомологов цианобифенила (БФ), оксициано бифенила (ОБФ), коммерческой смеси ЖК-807, а также смесей на основе производных фенилбензоата

Смесь	$\Delta\epsilon$	ϵ_{\perp}	$\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$	Δn
БФ [12]	11,73	6,05	1,94	0,1770
ОБФ [12]	9,90	6,95	1,43	0,1680
СМ-1	6,76	18,09	0,37	0,2956
СМ-2	6,72	18,13	0,37	0,3006
СМ-3	7,70	16,6	0,47	0,2904
ЖК-807 [12]	8,35	6,10	1,07	0,3087

На рис. 3 приведены температурные зависимости индексов рефракции и двулучепреломления исследуемых смесей и коммерческой композиции ЖК-807. Анализ представленных результатов показывает, что смеси на основе фенилбензоатов обладают меньшими значениями коэффициентов преломления как в нематической, так и в

изотропной фазах по сравнению с промышленной смесью ЖК-807. Та же тенденция проявляется и на температурной зависимости двулучепреломления, что связано с различным вкладом анизотропии поляризуемости и степени ориентационной упорядоченности мезофазы в значение Δn .

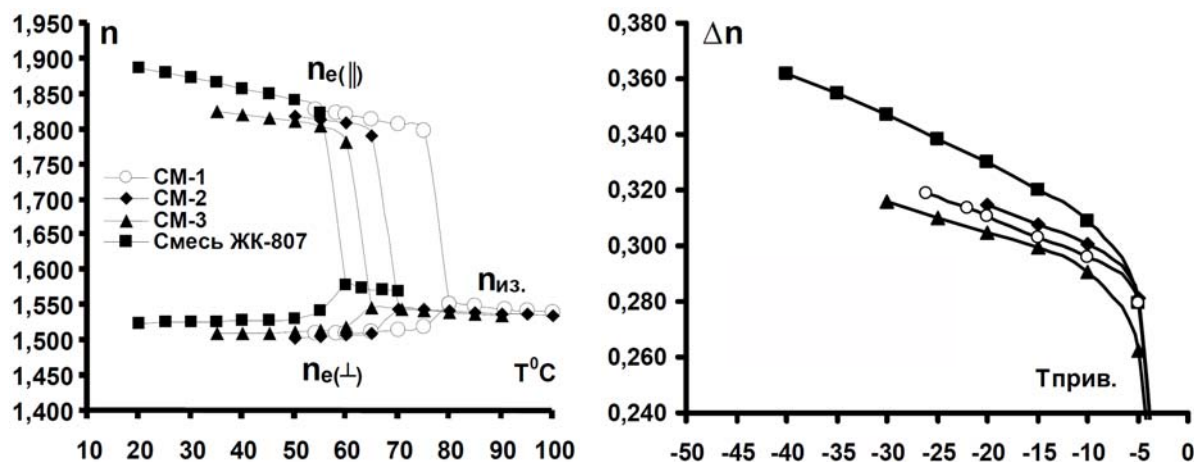


Рис. 3. Температурные зависимости индексов рефракции и двулучепреломления

Таким образом, полученные результаты по исследованию диэлектрических и оптических свойств представленных в данной работе ЖК-смесей на основе замещенных фенилбензоатов показывают, что, незначительно уступая по оптическим характеристикам цианопроизводным бифенила и оксифенила, новые ЖК-смеси, за счет высоких значений диэлектрической проницаемости и низких значений отношения $\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$, могут быть предложены к использованию в качестве основы при создании многокомпонентных смесей с хорошими эксплуатационными характеристиками.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 и гранта РФФИ № 12-03-00370-а.

Список использованной литературы

1. Schadt M., Helfrich W. // Appl. Phys. Lett. 1971. Vol. 18. P. 127.
2. Kelly S. M., O'Neil M. Liquid Crystals for electro-optic applications. Handbook of Advanced Electronics and Photonic Materials and Devices / ed. by Nalwa. 2000. Vol. 7: Liquid Crystals, Display and Laser Materials.
3. Vicari L. Optical Applications of Liquid Crystals. IOP Publishing Ltd, 2003. 284 p. ISBN 0-7503-0857-5.
4. McKnight D. J., Vass D. G., Sillito R. M. // Appl. Opt. 1989. Vol. 28. P. 4757 – 4762.
5. Шубаев В. П., Бобровский А. Ю., Ельяшевич Г. К. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 4. С. 107 – 117.
6. Сонин С. А., Чурочкина Н. А., Казначеев А. В. // Высокомогл. соед. Серия Б. 2008. Т. 50. № 2. С. 342 – 348.

7. *Александрійский В. В., Завьялов А. В., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2003. Вып. 1. С. 119 – 125.
8. *Александрійский В. В., Новиков И. В., Бурмистров В. А.* // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 11. С. 2015 – 2018.
9. *Cormack P. A. G., Moore B. D., Sherrington D. C.* // J. Mater. Chem. 1997. Vol. 7. № 10. P. 1977 – 1983.
10. *Coates D., Grey G. W.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1976. Vol. 37. P. 249 – 262.
11. *Александрійский В. В. и др.* // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 2002. Т. 45. № 2. С. 14 – 16.
12. *Гребенкин М. Ю., Иващенко А. В.* Жидкокристаллические материалы. М. : Химия, 1989. 288 с.

Поступила в редакцию 11.05.2012 г.