

УДК 547.571+532.783

Е. В. Александрийская<sup>1</sup>, И. В. Новиков<sup>1</sup>, В. В. Александрийский<sup>1,2</sup>,  
В. А. Бурмистров<sup>1,2</sup>

**ВЛИЯНИЕ НЕМЕЗОМОРФНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.  
I. СМЕСИ ЦИАНОПРОИЗВОДНЫХ МЕЗОГЕНОВ С *p*-НИТРОАНИЛИНОМ  
И АЗОБЕНЗОЛОМ**

**INFLUENCE OF NON-MESOMORPHIC ADDITIVES ON THE PROPERTIES  
OF LIQUID CRYSTALLINE MATERIALS.  
I. MIXTURES OF CYANOSUBSTITUTED MESOGENS WITH  
*P*-NITROANILINE AND AZOBENZENE**

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
кафедра химической технологии пластических масс и пленочных материалов  
153460 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. E-mail: [NMR@isuct.ru](mailto:NMR@isuct.ru)

<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново

*Изучено влияние ароматических немезоморфных добавок: *p*-нитроанилина и азобензола на мезоморфные оптические, диэлектрические и ориентационные свойства 4-(транс-4'-пентилциклогексил) бензонитрила и 4-гексилокси-4'-цианобифенила.*

*Показано, что добавление полярного *p*-нитроанилина, увеличивает диэлектрическую анизотропию мезоморфной композиции. Установлено более эффективное встраивание *p*-нитроанилина по сравнению с азобензолом в матрицу жидкого кристалла, связанное с образованием *H*-комплексов мезоген-немезоген.*

*The influence of aromatic non-mesogenic additives: *p*-nitroaniline and azobenzene on the mesomorphic, optical, dielectric and orientational properties of 4-(trans-4'-pentylcyclohexyl)benzonitrile and 4-hexyloxy-4'-cyanobiphenyl was studied.*

*It was shown that addition of polar *p*-nitroaniline results in dielectric anisotropy rise. A more effective arrangement of *p*-nitroaniline in liquid crystal matrices is caused by mesogen–non-mesogen *H*-complex formation.*

**Ключевые слова:** *оптические, диэлектрические и ориентационные свойства, анизотропия, ароматические немезоморфные добавки, азобензол, жидкие кристаллы*

**Key words:** *optical, dielectric and orientational properties, anisotropy, aromatic non-mesogenic additives, azobenzene, liquid crystals*

Поведение жидкокристаллических материалов в электрических и магнитных полях, определяющее практическое использование жидких кристаллов (ЖК), в значительной степени зависит от характера межмолекулярных взаимодействий компонентов [1].

При создании новых ЖК-композиций одной из задач, требующих решения, является снижение управляющих напряжений. Этого можно добиться путём уменьшения порога переориентации ЖК, зависящего от диэлектрической анизотропии, и поддерживая другие эксплуатационные характеристики на приемлемом уровне [2].

Одним из путей глубокой модификации мезоморфных и физических свойств ЖК является целенаправленное допирование специальными добавками, как жидкокристаллического, так и немезоморфного характера [2]. Нами ранее [3] было показано, что существенно повысить анизотропию диэлектрической проницаемости без заметного ухудшения вязкоупругих характеристик можно за счет введения небольших количеств сильнополярных немезогенных соединений. Между тем, закономерности влияния полярных немезогенов на физические характеристики жидкокристаллических композиций до конца не выяснены.

Особенно необходимо отметить специфические взаимодействия (водородные связи, локальные диполь-дипольные и др.), оказывающие заметное воздействие на ряд важнейших характеристик ЖК [4]. Такого рода взаимодействия отмечены, например, для мезогенных систем, содержащих красители [2, 5]. Одними из наиболее перспективных дихроичных красителей являются производные азобензола [6]. Допирование сегнетоэлектрических ЖК производными азобензола, благодаря способности последних к фотоизомеризации, используется для управления оптическими свойствами мезоморфной матрицы [7]. Эффективность подобных 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 разное влияние на ориентационную упорядоченность мезоморфной композиции [4].

Ранее нами были изучены физико-химические свойства бинарных систем на основе некоторых нематических жидких кристаллов (ЖК) – производных цианобифенила, фенилбензоата, и бензилиденанилина [8 – 12]. Было обнаружено необычное увеличение коэффициента молекулярной упаковки и степени ориентационной упорядоченности растворов азобензола с концентрацией немезогена  $\approx 0,125$  мол. долей. Среди предполагаемых причин неаддитивного поведения указывалось возможное влияние азобензола на упорядоченность алифатических заместителей мезогена.

В настоящей работе были исследованы мезоморфные, диэлектрические, оптические и ориентационные свойства нематических растворов *n*-нитроанилина (ПНА) и азобензола (АБ) в 4-(*транс*-4'-пентилциклогексил)бензонитриле (5РСН) и 4-гексилокси-4''-цианобифениле (6ОСВ). Нематические ЖК 5РСН, 6ОСВ фирмы Merck использовали без дополнительной очистки. Немезогенные соединения АБ и ПНА очищали по стандартным методикам [13]. Смеси мезоген – немезоген готовили гравиметрически в запаянных стеклянных ампулах, снабженных мешалкой.

Температуры фазовых переходов жидкокристаллических растворов немезогенов определяли визуально в режиме нагревания образцов со скоростью 0,1 град/мин. и контролировали при измерении плотности и индексов рефракции. Диэлектрическую проницаемость измеряли на частоте 10 КГц с использованием прибора LCR-817 (INSTEK) в термостатируемой (с точностью  $\pm 0,01$  град.) плоскопараллельной ячейке с зазором 0,2 мм, помещенной в магнитное поле 0,2 Т. Погрешность определения  $\epsilon$  не превышала  $\pm 0,02$ .

Индексы рефракции  $n_o = n_{\perp}$  в мезоморфном состоянии и изотропножидкой фазе ( $n_{is}$ ) измеряли рефрактометрическим способом на длине волны 589 нм с точностью  $\pm 0,0005$ . Для ориентации образца поверхность призм рефрактометра предварительно

натиралась. Показатель преломления  $n_e = n_{||}$  получали из соотношения для среднего значения:  $n^2 = 1/3(n_e^2 + 2n_o^2)$ , определяемого путем экстраполяции  $n_{is}$  в область нематической фазы с учетом температурной зависимости плотности ЖК.

На рис. 1, а, б представлены экспериментальные зависимости диэлектрической проницаемости и показателей преломления бинарных смесей 5РСН-ПНА в зависимости от приведенной температуры ( $T_{прив} = T - T_{NI}$ ).

Анализ данных показывает, что добавление полярного ПНА приводит к заметному увеличению компонент диэлектрической проницаемости ЖК как в мезофазе ( $\epsilon_{||}$ ,  $\epsilon_{\perp}$ ), так и в изотропножидком состоянии ( $\epsilon_I$ ) (рис. 1, а) а также к незначительному возрастанию индексов рефракции (рис. 1, б).

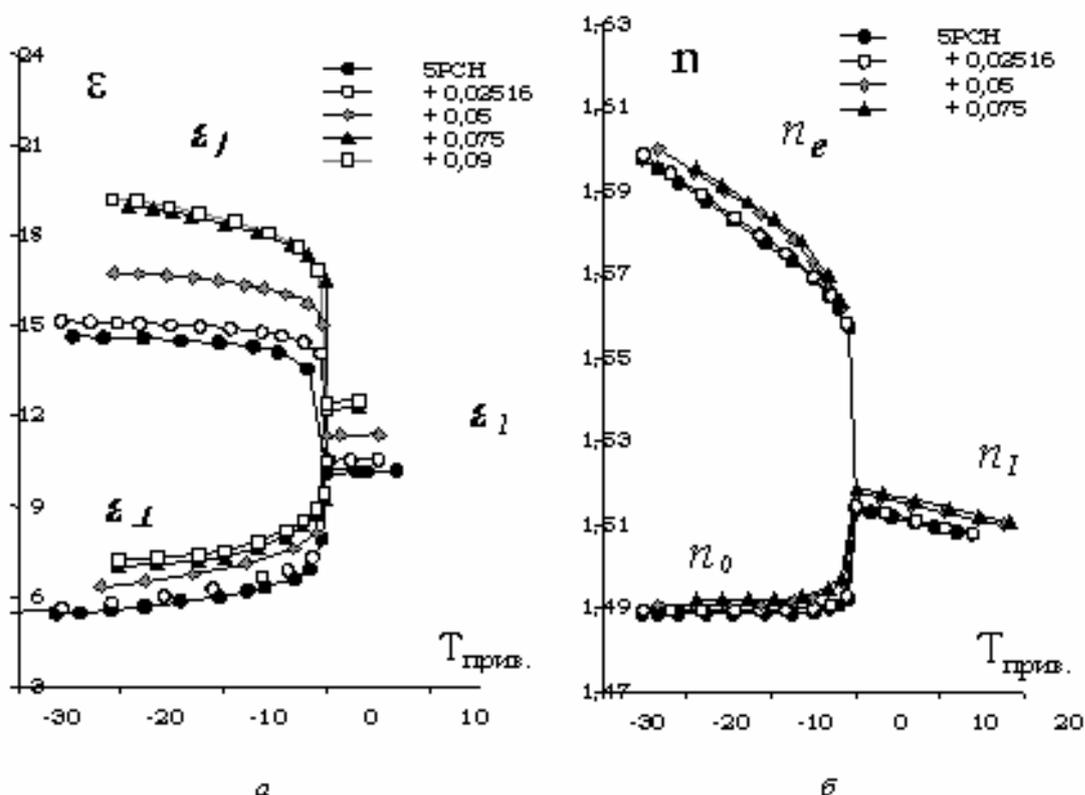


Рис. 1. Зависимости компонент диэлектрической проницаемости (а) и показателей преломления (б) системы 5РСН-ПНА от приведенной температуры

В то же время для систем с азобензолом наблюдается снижение диэлектрических постоянных (таблица) при одновременном увеличении показателей преломления. Соответственно изменяются в исследованных системах и анизотропные характеристики -  $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$  и двулучепреломление  $\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$  (рис. 2, табл.).

Возрастание анизотропии диэлектрической проницаемости систем ЖК – ПНА происходит до концентраций порядка 0,1 м.д. и в дальнейшем несколько снижается, вследствие разрушающего воздействия добавки на мезофазу.

Количественной мерой дестабилизирующего воздействия немезогенов служит параметр  $\beta_N = dT^*/dx_2$ , характеризующий наклон фазовой диаграммы системы в области нематико-изотропного перехода в координатах:  $T^* = T/T_{NI}$  – мольная доля добавки  $x_2$ .

Необходимо отметить достаточно эффективное встраивание ПНА по сравнению с азобензолом (табл.), наблюдающееся как в циклогексилпроизводном так и для нематического цианобифенила 6OCB.

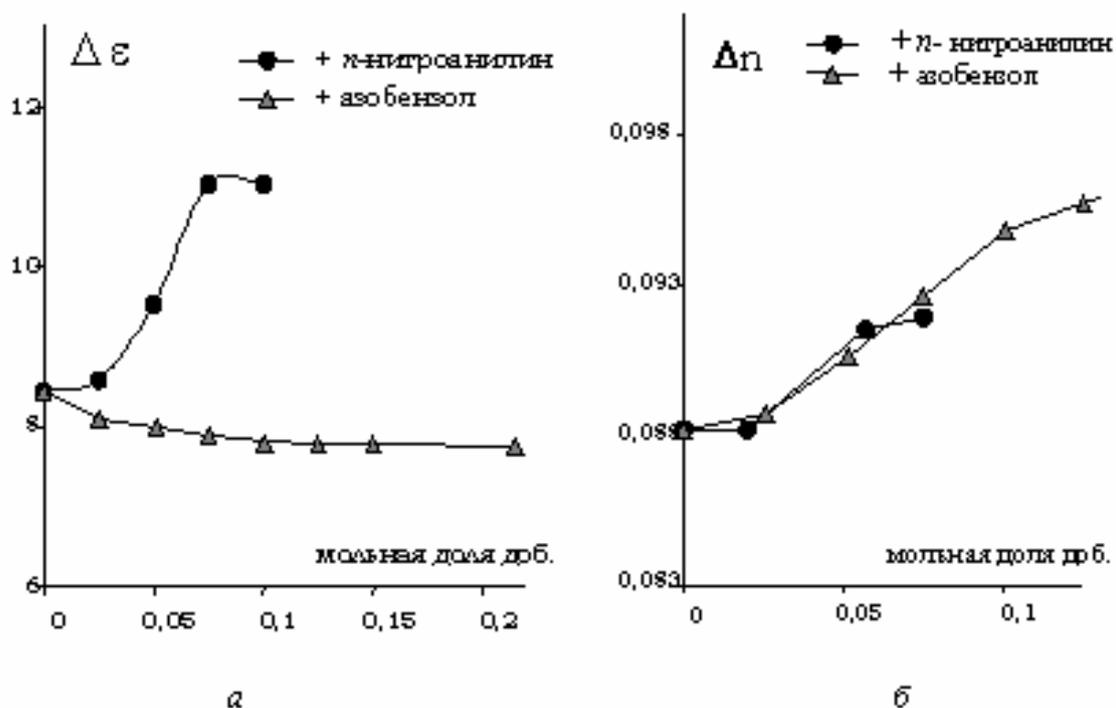


Рис. 2. Концентрационные зависимости диэлектрической анизотропии (а) и двулучепреломления (б) в системах 5PCH – немезоген при  $T_{прив.} = -10^\circ\text{C}$

Свойства ЖК-композиций\* при  $T_{прив.} = -10^\circ$

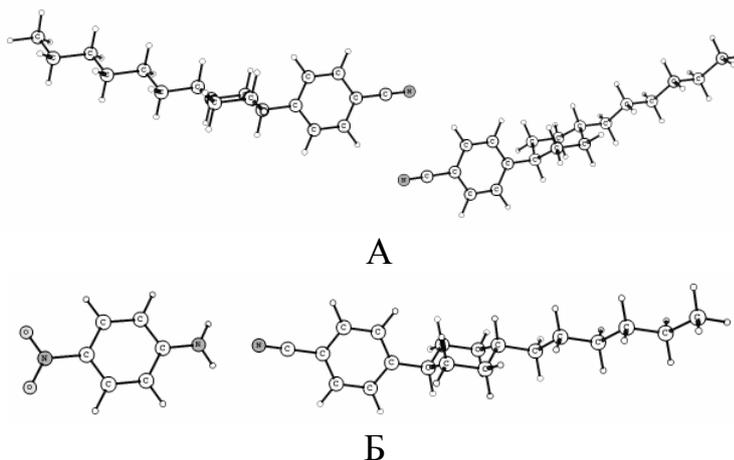
	$\Delta n$	$\epsilon_{  }$	$\epsilon_{\perp}$	$\Delta\epsilon$	$g_l$	$S$	$\beta_N$
5PCH	0,0882	14,425	5,989	8,436	0,790	0,558	
5PCH+ПНА	0,0919	18,365	7,331	11,034	0,810	0,535	-0,114
5PCH+АБ	0,0926	13,668	5,776	7,892	0,704	0,569	-0,375
Д-106	0,1577	17,708	8,329	9,379	0,502	0,494	
Д-106+ПНА	0,1729	23,814	12,121	11,693	0,694	0,507	-0,123

\* $X_2=0,075$  мольн. дол.

Очевидно, что такое поведение мезоморфных и анизотропных свойств систем ЖК – ПНА связано с характером межмолекулярных взаимодействий, а также с надмолекулярной структурой мезофазы и ее ориентационными свойствами. Известно, что по-

ведение цианпроизводных ЖК во многом определяется диполь-дипольной ассоциацией полярных молекул [1]. Введение добавок, очевидно, оказывает влияние на ассоциативные процессы, что должно изменять дипольную структуру мезофазы.

Нами произведена оценка диполь-дипольной корреляции исследуемых систем с использованием параметра Кирквуда:  $g = \mu_{эфф} / \mu$  [1], рассчитанного для изотропной фазы смесей в точке нематико-изотропного перехода. Анализ этих величин показывает, что введение *n*-нитроанилина как в 5РСН так и в 6ОСВ сопровождается уменьшением степени диполь-дипольной антипараллельной ассоциации (А).



Ранее [14, 15] нами было показано, что ПНА образует достаточно прочные комплексы (Б) за счет водородной связи, с высокой степенью ориентационной корреляции с матрицей цианпроизводных ЖК.

Образование такого рода супермолекул оказывает конкуренцию ассоциативным процессам и приводит, по-видимому, к уменьшению степени диполь-дипольной ассоциации. В то же время происходит возрастание дипольного момента комплекса по сравнению с индивидуальными компонентами. Все это отражается в величинах диэлектрической анизотропии.

В то же время встраивание азобензола в структуру исследуемых ЖК имеет несколько иной характер, учитывая отсутствие полярных и протонодонорных групп в структуре этого немезогена, а также плоскую конфигурацию молекулы. Некоторое увеличение оптической анизотропии может быть связано с ростом ориентационной упорядоченности ЖК за счет влияния жесткой копланарной молекулы АБ на упорядоченность алкильных цепей на периферии молекулы

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (грант РНП.2.2.1.1.7280) и программы ОХНМ РАН № 2-ОХ.*

Список литературы

1. Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
2. Wu S. T. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1998. Vol. 37. № 10B. P. L1254 – L1258.
3. Александрийская Е. В., Кувшинова С. А., Новиков И. В. и др. // ЖФХ (в печати).
4. Burmistrov V. A., Alexandriysky V. V., Koifman O. I. // Liquid crystals. 1995. Vol. 18. № 4. P. 657 – 664.
5. Marrucci L. et al. // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113. № 22. P. 10361 – 10366.
6. Seki H., Uchida T., Shibata Y. // Jap. J. Appl. Phys. 1985. Vol. 24. P. 299 – 301.
7. Sasaki T., Ikeda T., Ichimura K. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. № 2. P. 625 – 628.
8. Новиков И. В., Пирогов А. И., Бурмистров В. А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1995. Т. 38. Вып. 1/2. С. 78 – 82.
9. Александрийский В. В., Новиков И. В., Пирогов А. И., Бурмистров В. А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2000. Т. 43. Вып. 6. С. 36 – 39.
10. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И. // ЖФХ. 1991. Т. 65. С. 694 – 698.
11. Александрийский В. В., Новиков И. В., Бурмистров В. А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2002. Т. 45. Вып. 2. С. 17 – 19.
12. Александрийский В. В., Новиков И. В., Бурмистров В. А., Волков В. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2004. Вып. 1(7). С. 89 – 96.
13. Artarego W. and Chai C. Purification of Laboratory Chemicals. 5th Edition Elsevier Science. 2003. 608 p.
14. Александрийский В. В., Новиков И. В., Бурмистров В. А. и др. // ЖФХ. 1994. Т. 68. № 7. С. 1336 – 1338.
15. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И. // ЖФХ. 1991. Т. 65. С. 694 – 698.

Поступила в редакцию 19.03.2008 г.