

О СВЯЗИ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДОЙ ДОБАВОК И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ МББА И ЭББА

Г. Г. АРУТЮНЯН, А. Г. ШАХАТУНИ, С. Г. КАЗАРЯН
 и А. Х. ПОЧИКЯН

Горьковское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Исследовано влияние аминов и альдегидов на некоторые электрооптические характеристики МББА* и ЭББА**. Приведены зависимости релаксационных времен динамического рассеяния света (ДРС) от концентрации и типа добавок. Найдена связь между химической природой добавок и их влиянием на параметры ДРС. На основании этого сделано предположение о наличии специфического взаимодействия аминов и альдегидов с молекулами жидкого кристалла (ЖК).

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

Известно, что ЖК вещества очень чувствительны к добавкам. Этот факт можно использовать для управления важными для практического применения параметрами ЖК [1]. Для этого необходимо найти связь между химической природой добавки и влиянием, оказываемым им на ЖК систему. Нахождение такой связи дает возможность исходя из химической природы добавки управлять его физическим воздействием. Параметрами, чувствительными к этому воздействию, могут быть, например, релаксационные времена (τ_n , τ_c) эффекта ДРС, поскольку они, с одной стороны, очень чувствительны к примесям, с другой — управление этими параметрами необходимо для улучшения характеристик и расширения области практического применения НЖК.

Параметры ДРС снимались на установке, описанной в [2]. Для измерений использовались ячейки типа «сендвич». Толщина слоя НЖК для всех образцов составляла $20 \pm 0,5$ мкм. На ячейку подавались прямоугольные импульсы длительностью $\sim 0,5$ сек., изменение прозрачности ячейки регистрировалось на фотокамере осциллографа С1-17. Временные характеристики, снятые на фотопленке, измерялись на спектрофотометре.

В качестве НЖК веществ взяты МББА и ЭББА. Температурный интервал мезофазы составлял соответственно $19-41$ и $36-80,5^\circ$. *n*-Аминофенол (пАФ), *n*-анизидин (пА), *n*-толуидин (пТ) дополнительно пе-

* *n*-Метоксибензильден-*n*-бутиланлилин

** *n*-Этоксibenзильден-*n*-бутиланлилин

рекристаллизовывались, а *n*-анисовый альдегид (*n*АА), диэтиламин (ДЭА) и триэтиламин (ТЭА) перегонялись. Точки плавления и кипения соответствуют литературным [3].

Из-за ограниченной растворимости *n*АФ пользовались относительными концентрациями.

Таблица

Времена релаксации ДРС для чистого ЭББА и ЭББА с добавками при $E = 20 \text{ кВ/см}$ и $T = 40^\circ\text{C}$

Наименование добавок	C, %	τ_n , мсек	τ_c , мсек
	—	30	500
<i>n</i> -Апизидин	2,75	25	200
<i>n</i> -Аминофенол	2,80	20	150
<i>n</i> -Толуидин	3,17	15	150
Диэтиламин	2,99	9	100
Триэтиламин	2,81	7	75
<i>n</i> -Анисовый альдегид	2,98	70	1000
<i>n</i> -Оксибензальдегид	2,54	100	2700
Дибутиловый эфир	~4	20	300
Бензол	~4,5	25	400
Ацетон	~5	25	450

Результаты измерений приведены в таблице и на рис. 1—3, из которых видно, что добавление аминов приводит к уменьшению, а альдегидов—к увеличению релаксационных времен нарастания и спада (τ_n , τ_c) эффекта ДРС в МББА и ЭББА. Причем амины и альдегиды действуют по разному не только на величину релаксационных времен (табл. в рис. 2, 3), но и на характер их зависимости от приложенного напряжения (рис. 1).

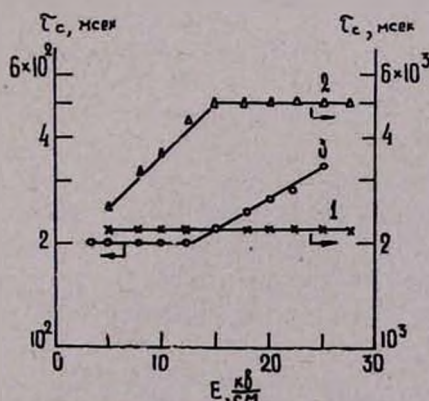
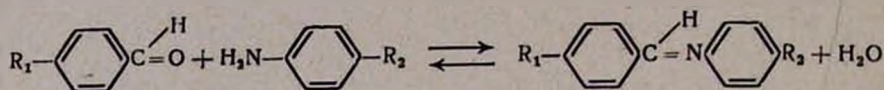


Рис. 1. Зависимость величины времени включения ДРС от напряженности для МББА (1), МББА + ОБА ($C = 2,5\%$) (2) и МББА + ПАФ (насыщенный раствор) (3).

Вещества типа аминов и альдегидов выбраны нами в качестве добавок из следующих соображений. ЖК основания Шиффа получают путем конденсации ароматических альдегидов с анилинами по обратной реакции.



Очистка продукта реакции от воды и исходных веществ производится перекристаллизацией из абсолютного этанола. Однако полученные таким образом МББА и ЭББА обладают эффектом ДРС, что свидетельствует о наличии в них примесей. В работе [4] показано, что ими могут являться также исходные вещества, которые могут присутствовать либо из-за неудовлетворительной очистки, либо как продукт гидролиза.

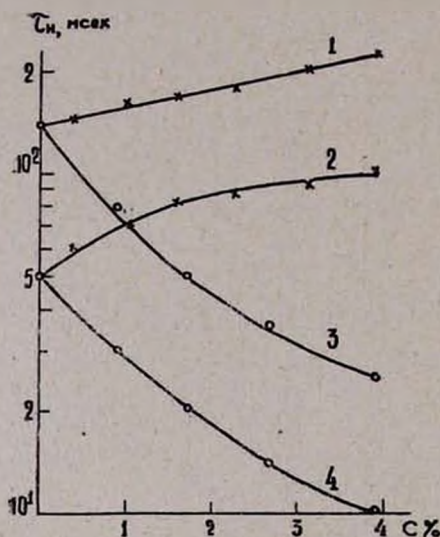


Рис. 2. Зависимость величины времени включения ДРС ЭББА от концентрации добавок при $E=10$ кВ/см (1 — ЭББА + АА, 3 — ЭББА + ПА) и при $E=20$ кВ/см (2 — ЭББА + АА, 4 — ЭББА + ПА).

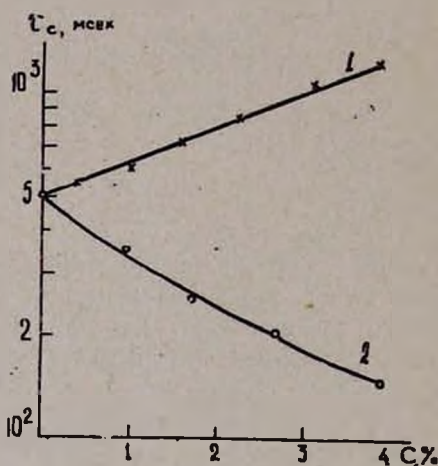
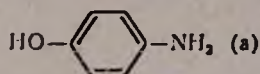


Рис. 3. Зависимость величины времени выключения ДРС ЭББА от концентрации добавок при $E=20$ кВ/см (1 — ЭББА + АА, 2 — ЭББА + ПА).

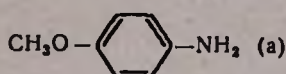
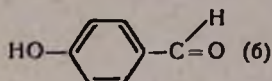
Присутствие исходных веществ в МББА и ЭББА, по-видимому, связано с тем, что многократно применяемые методы очистки не позволяют полностью освободиться от этих примесей. Об этом говорит и тот факт, что данные, приводимые разными авторами о таких параметрах как температуры плавления и просветления, релаксационные времена ДРС, расходятся друг с другом. Однако, если учесть, что условия синтеза у разных исследователей не совпадают, то расхождение данных становится понятным.

Поскольку в каждом конкретном случае количества амина и альдегида, находящихся в виде примесей в синтезированном основании Шиффа, могут оказаться различными, нами было предпринято исследование влияния добавок из классов аминов и альдегидов на некоторые электрооптические характеристики МБА и ЭБА.

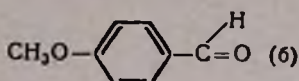
Для выяснения механизма влияния добавок на указанные свойства ЖК в ряд исследованных аминов и альдегидов включили и такие, молекулы которых отличались бы только аминной и альдегидной группами. В частности, в качестве добавок были взяты



I



II



Поскольку пТ, ДЭА и ТЭА оказывают качественно одинаковые воздействия на НЖК, что и амины I(a) и II(a) (уменьшают релаксационные времена ДРС), то можно ожидать, что их действие обусловлено действием аминной группы, а остальные группы, изменяя основность амина, незначительно меняют исследуемые характеристики. То же самое можно сказать и об альдегидах—изменение активности альдегидной группы приводит к количественным изменениям характеристики смеси, в то время как характер воздействия (в данном случае увеличение релаксационных времен) одинаков для всех исследованных альдегидов.

Приведенные факты позволяют предположить наличие специфического взаимодействия как аминной, так и альдегидной групп добавляемых веществ с молекулами ЖК [5, 6].

ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԲԵՈՒՅԹԻ ԵՎ ՄԲԱՍ, ԷԲԱՍ ԷԼԵԿՏՐՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ԿԱՊԻ ՄԱՍԻՆ

Հ. Հ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՇԱԽԱՏՈՒՆԻ, Ս. Գ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Խ. ՓՈԶԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ամինների և ալդեհիդների ազդեցությունը ՄԲԱՍ և ԷԲԱՍ էլեկտրաօպտիկական մի քանի պարամետրերի վրա: Բերված է դինամիկ ցրման (ԴՑ) ռելաքսացիոն ժամանակների կախվածությունը խառնուրդի բնույթից և կոնցենտրացիայից: Գտնված է կապ խառնուրդի բխման բնույթի և ԴՑ պարամետրերի վրա նրա ունենալիք ազդեցության միջև:

Ենթադրվում է, որ ամինները և ալդեհիդները մտնում են յուրահատուկ փոխազդեցության մեջ հեղուկ բյուրեղի մոլեկուլների հետ:

RELATIONS BETWEEN THE CHEMICAL NATURE OF ADDITIONS AND THE ELECTROOPTICAL PARAMETERS OF MBBA AND EBBA

G. G. ARUTYUNIAN, A. G. SHAKHATUNI, S. G. KAZARIAN
and A. Kh. POCHIKIAN

The action of amines and aldehydes upon some electrooptical characteristics of *p*-methoxy-*p*-*n*-butylaniline (MBBA) and *p*-ethoxy-*p*-*n*-butylaniline (EBBA) has been investigated. Dependence of relaxation times of the dynamic light scattering (DLS) on concentration and type of addition has been obtained. A relation has been found between the chemical nature of additions, and its influence upon the DLS parameters. It has been suggested that a specific interaction exists of amines and aldehydes with the liquid cristall molecules.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S.-Y. Wong, Liquid crystal composition pat. US № 228, 116, 1974.
2. М. Ф. Гребенкин, Г. С. Чилая, В. Т. Лазарева, К. В. Ройтман, Л. М. Блинов, В. В. Титов, Доклады II всесоюзн. научн. конф. по жидким кристаллам, Иваново, 1973, стр. 184.
3. Справочник химика «Основные свойства неорганических и органических соединений», т. 2, Изд. «Химия», Л., 1971.
4. Е. Г. Доманова, Л. Б. Долматова, А. И. Рязанов, Тезисы докладов IV всесоюзн. конф. по жидким кристаллам и их практическому применению, Иваново, 1977, стр. 109.
5. В. И. Березин, Н. В. Богачев, Ю. И. Недранец, ЖФХ, 51, 1814 (1977).
6. А. Х. Почикян, О. В. Авакян, Тезисы докладов IV всесоюзн. конф. по жидким кристаллам и их практическому применению, Иваново, 1977, стр. 82.