

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 537.226

ВЛИЯНИЕ РАДИКАЛА 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-4-ОКСИПИПЕРИДИН-1-ОКСИЛА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ВЯЗКО-УПРУГИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА *n*-МЕТОКСИБЕНЗИЛИДЕН-*n'*-*n*-БУТИЛАНИЛИНА

А. Э. ДИНГЧЯН, А. Л. МАНУКЯН, А. Ц. САРКИСЯН
и Р. О. МАТЕВОСЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 15 XI 1983

Исследовано влияние нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила (R) на электрические, диэлектрические, вязко-упругие и электрооптические свойства жидкого кристалла *n*-метоксibenзилиден-*n'*-*n*-бутиланилина (МББА). Показано, что легирование приводит к изменению диэлектрических и вязко-упругих характеристик МББА, а также к существенному снижению порогового напряжения и времен релаксации электрооптических эффектов.

Рис. 4, библиографические ссылки 9.

Особенности структуры жидких кристаллов обуславливают новые специфические явления, нашедшие широкое практическое применение. Особое место среди них занимают электрооптические эффекты в нематических жидких кристаллах [1]. Основные характеристики электрооптических эффектов определяются такими параметрами жидкого кристалла как электропроводность, диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, вязкость, упругость и анизотропия [2]. Следовательно, при целенаправленном изменении указанных параметров можно в значительной степени улучшить технические характеристики электрооптических эффектов.

Целью настоящей работы является улучшение электрооптических характеристик жидкого кристалла МББА легированием нитроксильным радикалом R.

Экспериментальная часть

Для измерений удельной электропроводности σ и диэлектрической проницаемости ϵ использовалась трехэлектродная ячейка с токопроводящими стеклами. Для подвода электрического поля к краям стекол спиртовым раствором клея БФ-2 подпаявались тонкие провода. Рабочая площадь электродов составляла 1 см^2 и электрически изолировалась от охранного кольца, которое при измерении емкости заземлялось. Зазор ячейки задавался тефлоновыми прокладками толщиной 200 мкм. Ячейка помещалась в термостат, температура измерялась термопарой медь-константан с точностью $\pm 0,5^\circ$. Сопротивление образцов измерялось мостом постоянного тока МО-61.

Емкость измерялась мостом переменного тока Е8-3 с частотой электрического поля 1 кГц. Калибровка измерительной схемы была проведена с помощью эталонных жидкостей (бензол, гептан и т. п.) с известными значениями диэлектрической проницаемости. Ошибка измерений σ и ϵ составляла не более 1%. Для измерения анизотропии σ и ϵ ячейка помещалась параллельно ($\sigma_{\parallel}, \epsilon_{\parallel}$) или перпендикулярно ($\sigma_{\perp}, \epsilon_{\perp}$) силовым линиям постоянного магнитного поля напряженностью 7 кГс.

Коэффициенты упругости K_{ii} и вращательной вязкости γ_i определялись с помощью исследований фазовой задержки δ между обыкновенным и необыкновенным лучами В-эффекта по методике, описанной в [3]. Ошибка измерений K_{ii} не превышала 2%, γ_i —3%. Методики исследований с помощью ПМР и ИК спектроскопии описаны в [4].

Электрооптические эффекты исследовались в ячейках типа «сэндвич» с токопроводящими прозрачными стеклами. Толщина образца равнялась 20—50 мкм. Полярная ориентация молекул жидкого кристалла создавалась натиранием стекол ячейки в одном направлении, а гомеотропная ориентация—обработкой поверхности стекол гидрофобизирующими жидкостями с последующей просушкой. Качество ориентации проверялось поляризационным микроскопом при скрещенных поляроидах. В качестве источника монохроматического света применялся гелий-неоновый лазер ЛГ-126 с длиной волны $\lambda=0,63$ мкм. Времена релаксации электрооптических эффектов измерялись с помощью запоминающего осциллографа.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость диэлектрической проницаемости смеси МББА+R от концентрации радикала. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации радикала ϵ возрастает немонотонно. В рамках теории диэлектриков невозможно объяснить причины столь многих экстремальных точек [5].

Рассмотрим возможные причины указанной зависимости. Полярные молекулы МББА и R в растворе имеют склонность к ассоциациям благодаря электрическому взаимодействию [6]. Обе составляющие бинарной системы действуют деассоциирующе друг на друга. Процессы образования ассоциатов влияют на диэлектрические характеристики системы. Другой причиной может являться то, что радикал R образует короткоживущие комплексы с молекулами МББА. В таких комплексах образуются общие молекулярные орбитали, и неспаренный электрон радикала частично делокализуется на молекулы лиганда [7]. Комплексообразование приводит к изменению общей структуры жидкого нематического кристалла и, соответственно, меняет его ориентационную поляризацию. Эти ассоциирующие и деассоциирующие процессы, с одной стороны, и различные сольватные системы из короткоживущих комплексов, с другой, приводят к сложной зависимости ϵ от концентрации R.

Изменение величины анизотропии электропроводности $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ смеси МББА+R в зависимости от концентрации радикала незначительно.

На рис. 2 приведены зависимости коэффициентов упругости K_{33} , K_{11} и вращательной вязкости γ_1 смеси МББА+R от концентрации радикала. Из рисунка следует, что с увеличением концентрации R K_{33} и K_{11} уменьшаются монотонно, а γ_1 —немонотонно. Например, при $C=0,25\%$ γ_1 по сравнению с соответствующей величиной чистого МББА увеличивается на 5%, а при $C=1,25\%$ уменьшается на 38%.

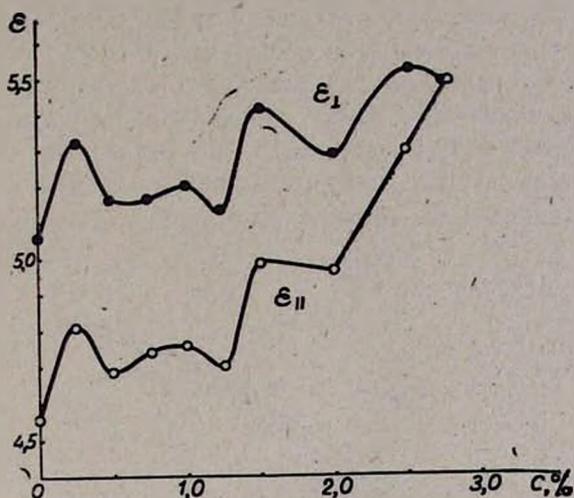


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости смеси МББА + R от концентрации радикала при 22°

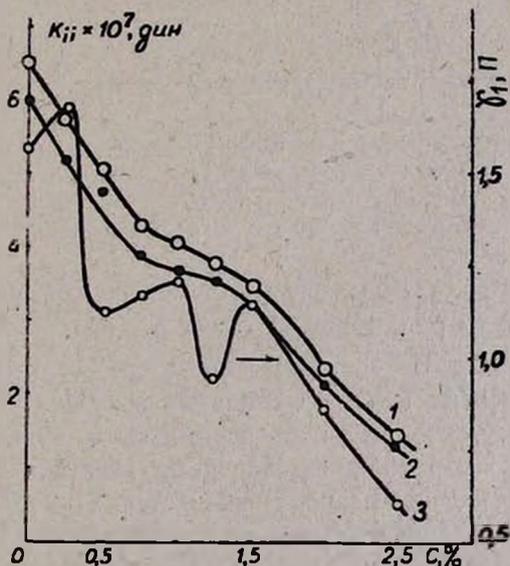


Рис. 2. Зависимость коэффициентов упругости K_{33} (1), K_{11} (2) и вращательной вязкости γ_1 (3) смеси МББА + R от концентрации радикала при 22°.

Одной из основных причин указанных особенностей вязко-упругих характеристик смеси МББА+R может являться образование комплексов между молекулами МББА и R. Молекулы жидкого кристалла в

комплексе теряют некоторую степень свободы движения, что меняет картину межмолекулярного взаимодействия в окрестности этих молекул. Это, в свою очередь, меняет силовые постоянные жидкого кристалла, а следовательно, и величину коэффициента упругости. С другой стороны, комплексообразование приводит к увеличению «свободного объема» жидкокристаллической среды, с увеличением которого вязкость уменьшается [8].

В работе [4] показано, что между молекулами МББА и радикалом образуются комплексы с делокализацией неспаренного электрона на молекулярную орбиталь диамагнитного жидкого кристалла. Данные по ИК опектроскопии дают основание предположить, что между молекулами МББА и R имеет место взаимодействие, имеющее характер водородной связи между гидроксильной группой радикала и какой-либо протоноакцепторной группой молекулы МББА [4].

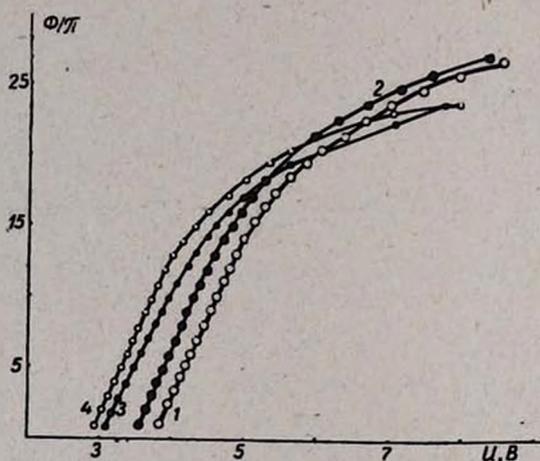


Рис. 3. Зависимость фазовой задержки δ (В-эффект) смеси МББА + от величины приложенного электрического поля при 22°. Толщина образца 20 мкм. 1 — МББА; 2, 3, 4 — МББА + R, при концентрации радикала 0,5; 1,25; 2,0 вес. %, соответственно.

На рис. 3 приведена зависимость фазовой задержки $\delta = \Phi/\pi$ В-эффекта смеси МББА + R от электрического напряжения при разных концентрациях радикала. Из рисунка видно, что с увеличением концентрации радикала фазовые кривые смещаются в сторону низких напряжений. Это означает, что величина порогового напряжения В-эффекта U_{π}^B , полученная экстраполяцией линейных участков фазовых кривых, при добавлении R существенно уменьшается. При концентрации $C = 2,5\%$ пороговое напряжение В-эффекта уменьшается на 30% по сравнению с U_{π}^B чистого МББА. Так как $U_{\pi}^B = (4\pi^2 K_{33}/\Delta\epsilon)^{1/2}$, то уменьшение порогового напряжения связано с понижением коэффициента упругости K_{33} (отдельные исследования показывают, что в этих условиях $\Delta\epsilon$ слабо меняется).

Результаты измерений зависимости порогового напряжения электрогидродинамической неустойчивости (ЭГДН) и динамического рас-

сеяния света (ДРС) от концентрации радикала R в МББА приведены на рис. 4. При концентрации $C=0,5\%$ наблюдается некоторое увеличение U_n , что объясняется уменьшением проводимости (см. вставку на рис. 4) при этой же концентрации (по теоретическим предпосылкам U_n обратно пропорционально величине электропроводности).

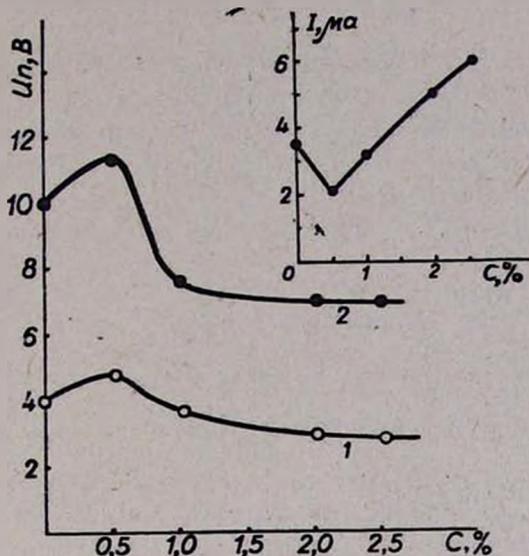


Рис. 4. Зависимость величины порогового напряжения ЭГДН (1) и ДРС (2) смеси МББА + R от концентрации радикала. На вставке — зависимость величин тока от концентрации радикала. Температура 22° , толщина образца 20 мкм .

Следует отметить также, что добавление R в МББА в несколько раз снижает величину времени спада и нарастания ДРС. Так, например, добавление 1% R в 3 раза уменьшает величину времени нарастания ДРС. Изменение времени релаксации электрооптических эффектов при легировании радикалом связано с изменением эффективной вязкости жидкокристаллической среды [9].

2,2,6,6-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-4-ՕՔՍԻՊԻՊԵՐԻԴԻՆ-1-ՕՔՍԻԼԱՅԻՆ, ՌԱԴԻԿԱԼԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՎՄԵԹՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼԻԴԻՆ-ԱՎՎՆ-ԲՈՒՄԻՆԻԱՆԻԼԻՆԻ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂԻ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ, ՄԱՄՈՒՑԻԿԱ-ԱՌԱԶԳԱԿԱՆ, ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐԱՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա. Է. ԴԻՆԳՅԱՆ, Ա. Լ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա. Ց. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Կ. Ռ. Հ. ՄԱԹԵՎՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2,2,6,6-տետրամեթիլ-4-օքսիպիպերիդին-1-օքսիլային (Ռ) ռադիկալի ազդեցությունը պ-մեթօքսիբենզիլիդին-ավ-ն-բուտիլանիլինի ((ՄՔՔԱ) հեղուկ բյուրեղի էլեկտրաֆիզիկական և էլեկտրաօպտիկական հատկությունների վրա: Ցույց է տրված, որ ՄՔՔԱ-ի դիէլեկտրիկական մածուցիկատանձաղկան բնութագրերը կարելի է փոխել Ռ ռադիկալի լեզիրացմամբ: ՊՄՌ և իՎ սպեկտրոսկոպիական մեթոդներով ցույց է տրված, որ հեղուկ բյուրեղի և ռադիկալի մոլեկուլների միջև առաջանում են տարբեր տիպի կոմպլեքսներ: Ապացուցված է, որ հեղուկ բյուրեղին ռադիկալի ավելացումը բերում է էլեկտրաօպտիկական էֆեկտների շեմային լարման և ռելաքսացիայի ժամանակի էական իջեցման:

THE ACTION OF 2,2,6,6-TETRAMETHYL-4-OXYPIPERIDINE-1-OXYL RADICALS ON THE ELECTRIC, DIELECTRIC, ELASTIC—VISCIOUS, AND ELECTROOPTICAL PROPERTIES OF *p*-METHOXY-BENZYLIDENE-*p'*-*n*-BUTYLANILINE LIQUID CRYSTALS

A. E. DINGCHIAN, A. L. MANUKIAN, A. Ts. SARKISSIAN,
and R. O. MATEVOSSIAN

The action of 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl radicals on the electrophysical and electrooptical properties of *p*-methoxybenzylidene-*p'*-*n*-butylaniline liquid crystals has been investigated. It has been found that the addition of the radical to the liquid crystal leads to changes in dielectric and elastic-viscous features and also to an essential decrease in the threshold voltage and the relaxation time of electrooptical effects.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Капустин, Экспериментальные исследования жидких кристаллов, Изд. «Наука», М., 1978.
2. Л. М. Блинов, Электро- и магнитооптика жидких кристаллов, Изд. «Наука», М., 1978.
3. В. Г. Чигринов, М. Ф. Гребенкин, Кристаллограф., 20, 1240 (1975).
4. А. Э. Дингчян, А. Ц. Саркисян, Т. С. Куртиян, А. Л. Манукян, Арм. хим. ж., 35, 100 (1982).
5. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, Гостехтеориздат, М., 1949.
6. Ф. Эме, Диэлектрические измерения, Изд. «Химия», М., 1967.
7. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, Изд. «Химия», М., 1973.
8. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1968.
9. А. Ц. Саркисян, В. К. Мирзоян, А. Э. Дингчян, С. С. Аракелян, Изв. АН Арм. ССР, Физика, 11, 399 (1976).

Армянский химический журнал, т. 38, № 9, стр. 542—549 (1985 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.934 : 661.842.532

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ МЕДЛЕННО ГИДРАТИРУЮЩЕГОСЯ ФОСФОПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

1. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Г. О. ГРИГОРЯН, Л. Г. БАГИНОВА, А. П. ЗАХАРОВА
и Г. А. ПАРОНЫАН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VI 1984

Изучен процесс гидратации медленно гидратирующегося фосфополугидрата сульфата кальция (МГФП) в присутствии щелочей: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH . Установлено, что в зависимости от количества подаваемой щелочи и содержания P_2O_5 в МГФП щелочи могут служить ускорителями или замедлителями процесса гидратации. Найденны