

УДК 536.424.5; 53.096
PACS 47.57.Lj, 64.70.Ja

Экспериментальное исследование фазовых переходов в нематико-холестерических смесях

В. Г. Гилев, Д. Ю. Кулёмина

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Пермь, ул. Букирева, 15
email: gvg@psu.ru

Проведено экспериментальное исследование фазовых переходов в смесях холестерил-пропионата в нематическом жидком кристалле метоксибензилиден-бутиланилин. Интервал концентраций холестерика изменялся от 1 до 24 масс.%. Реологические измерения выполнены с помощью ротационного вискозиметра Physica MCR 501, рефрактометрические – на автоматическом рефрактометре Abbemat 550. Измерены кривые течения, температурные зависимости вязкости и показателя преломления, исходных образцов и их смесей. Определены температуры перехода образцов в изотропную фазу. Построена зависимость температуры фазовых переходов от концентрации холестерика. Показано, что температурные зависимости вязкости смесей до и после точек фазового перехода можно аппроксимировать уравнением Аррениуса. Построены зависимости параметров уравнения Аррениуса от концентрации холестерил-пропионата.

Ключевые слова: вязкость; жидкий кристалл; нематико-холестерические смеси; фазовый переход

Поступила в редакцию 20.09.2017; принята к опубликованию 18.10.2017

Experimental investigation of phase transitions in nematic-cholesteric mixtures

V. G. Gilev, D. Yu. Kulyemina

Perm State University, Bukireva St. 15, 614990, Perm
email: gvg@psu.ru

Phase transitions of nematic-cholesteric mixtures of liquid crystals: solutions of cholesteryl propionate in methoxybenzylidene-butylaniline are investigated. The concentration range of cholesteric varied from 1 to 24 wt.%. The concentration range of cholesteric varied from 1 to 24 wt.%. Rheological measurements were performed using a rotational viscometer Physica MCR 501, refractometric measurements – the refractometer Abbemat 550. Flow curves, temperature dependences of viscosity and refractive index, initial samples and their mixtures are measured. Determination the temperature of the transition of samples to the isotropic phase. It is shown that the temperature dependence of the viscosity of the mixtures before and after phase transition points can be approximated by the Arrhenius equation. The dependences of the parameters of the Arrhenius equation on the concentration of cholesteryl-propionate are constructed.

Keywords: viscosity; liquid crystals; nematic-cholesteric mixtures; phase transitions

Received 20.09.2017; accepted 18.10.2017

doi: 10.17072/1994-3598-2017-3-16-21

1. Введение

Жидкие кристаллы – это вещества, обладающие одновременно свойствами жидкостей и кристаллов. По своим механическим свойствам они похожи на жидкости, а основные физические свойства: оптические, электрические, магнитные и др., как у твердых кристаллических веществ.

Молекулы в жидких кристаллах могут быть упакованы по-разному. В зависимости от упаковки различают три основных типа структур: нематический (нематики), смектический (смектики) и холестерический (холестерики). У нематических жидких кристаллов длинные оси молекул ориентированы только в одном измерении, но при этом центры тяжести молекул расположены в пространстве хаотично. В холестерических ЖК молекулы также лежат в тонких слоях, где их длинные оси параллельны друг другу. Однако, в отличие от нематиков, молекулы каждого следующего слоя холестериков поворачиваются на небольшой угол. В результате получается спиральная закрутка, в которой расстояние между соседними слоями примерно равно толщине молекул. Величина шага спирали связана с оптическими свойствами холестерика, в частности, определяет способность холестериков избирательно отражать падающий свет, что широко используется для исследования температурных полей.

Холестерические кристаллы в чистом виде не всегда удобны, так как большинство из них в области лабораторных температур (20–90 °С) находятся в кристаллическом состоянии. Один из путей решения этой проблемы – использовать нематико-холестерические смеси.

Нематико-холестерические смеси (НХС) жидких кристаллов (ЖК) – это растворы холестерических жидких кристаллов в нематических кристаллах. Величина температуры просветления такой смеси, как правило, промежуточная между температурами просветления каждого из компонентов и зависит от концентрации холестерического жидкого кристалла (ХЖК) в нематическом (НЖК) [1]. Таким образом, изменяя концентрацию ХЖК, можно управлять как фазовыми переходами в смеси, так и шагом спирали.

Исследованию физических свойств жидких кристаллов посвящены многие сотни теоретических и экспериментальных работ. Достаточно подробный обзор таких работ можно найти в монографиях [2–4]. В большинстве из них исследуются нематические, холестерические, смектические жидкие кристаллы. Работ, связанных с исследованием смесей жидких кристаллов, сравнительно немного несмотря на то, что именно такие смеси используются в различных технических приложениях.

Так, в работе [5] описано исследование нематико-холестерических смесей жидких кристаллов, полученных путем растворения холестерил-хлорида и холестерил-пропионата в нематике МВВА. Измерена зависимость шага спирали от содержания холестерика и температуры.

С точки зрения использования оптических свойств холестериков в области лабораторных температур необходимо, прежде всего, исследовать зависимость температуры перехода в изотропную фазу от концентрации холестерика. В работе [6] проведено измерение коэффициента поглощения звука в растворах холестерил-пропионата в нематике МВВА в области температур, где исследуемые смеси находились как в жидкокристаллическом состоянии, так и состоянии изотропной жидкости. Показано, что с ростом концентрации холестерика в НХС температура фазового перехода сначала падает относительно температуры просветления МВВА, а затем повышается.

Фазовые переходы в жидких кристаллах изучаются классическими методами: дифференциального термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Довольно часто применяют ультразвуковые, рефрактометрические, денсиметрические методы и, конечно, прямые оптические наблюдения [7].

Особый интерес представляют методы, связанные с измерением реологических характеристик материалов. В этом случае деформирование одновременно является фактором, влияющим на кинетику фазового перехода, и основой метода контроля. Так, пример такого подхода можно отметить работу [8], где по температурной зависимости динамических модулей и комплексной вязкости миристана холестерина определены точки фазовых переходов: твердое тело → смектик А → нематик N* → изотропная жидкость.

Известно, что фазовым переходам в жидких кристаллах сопутствуют предпереходные явления, когда физические свойства, характерные для фазовых переходов 1-го рода, резко изменяются не только в самой точке фазового перехода, но и в окрестности этой точки. Температурный диапазон этого явления тем шире, чем меньше тепловой эффект фазового перехода. Считается, что предпереходные явления вызваны наличием флуктуаций зародышей новой фазы в исходной фазе. При реологическом методе исследования эти флуктуации подавляются сдвиговым потоком, что позволяет не только повысить точность измерений, но и существенно сократить время измерений.

Еще одна задача, которую можно успешно решать с помощью реологических измерений, заключается в том, что этот метод позволяет сделать предварительные заключения о структуре ЖК.

В настоящей работе проведены измерения эффективной вязкости НХС в зависимости от температуры и скорости сдвига. Значения точек фазового перехода сравниваются с результатами рефрактометрического анализа.

2. Детали эксперимента

2.1. Объект исследования

В качестве объекта исследования использовалась смесь холестерил-пропионата ($C_{30}H_{50}O_2$) в нематическом жидком кристалле метоксibenзилден-бутиланилин ($C_{18}H_{21}NO$). В работе исследовались смеси с содержанием холестерил-пропионата: 1, 3, 6, 9, 12, 15, 20, 22 и 24 масс. %.

Измерения массы растворов и его компонентов выполнены с помощью аналитических весов ЛВ-210А 2-го класса точности, абсолютная погрешность измерения которых составляла ± 0.4 мг.

В процессе приготовления растворов порошок ХП засыпался в пробирку с МВВА или с предыдущим раствором, которая помещалась в рабочую полость ультразвуковой ванны Digital Ultrasonic Cleaner CD 4820, где в области изотропной фазы МВВА при температуре 50–60 °С перемешивалась до получения однородного раствора.

Для расчета концентрации полученного раствора использовали формулу

$$\varphi_i = \frac{m_{i-1}\varphi_{i-1} + \Delta m_x}{m_i + \Delta m_x}.$$

Здесь φ_i – концентрация нового раствора, φ_{i-1} – концентрация предыдущего раствора, m_{i-1} – масса предыдущего раствора, Δm_x – массовая добавка холестерика.

2.2. Экспериментальные установки

Основу экспериментальной установки для исследования реологических свойств образцов составляет ротационный вискозиметр на воздушных подшипниках Physica MCR 501 производства компании Anton Paar (Австрия). Такой прибор способен проводить реологические испытания в широком диапазоне постоянных и динамических тестов как в режиме контролируемого напряжения сдвига (CS), так и в режиме контроля скорости сдвига (CR), начиная от измерения кривых течения и заканчивая динамическими анализами сложных жидкостей.

Для определения реологических характеристик исследуемого образца использовалась система "конус-плита". Диаметр конуса $d = 49.976$ мм, угол раствора конуса $\alpha = 1.001^\circ$. Такая геометрия обеспечивает однородность градиента скорости в измерительном зазоре. Для поддержания и изменения температурного режима использовалось спе-

циальное температурное устройство Н-РТД 200 на основе эффекта Пельтье.

В ходе экспериментов на рабочую поверхность плиты реометра помещалось около 0.59 мл образца. Далее задавались начальное и конечное значения скорости сдвига, время эксперимента, необходимый температурный режим и метод испытания (вращение или осцилляции). Среднее время измерений каждой экспериментальной точки вязкости в режиме вращения составляло 40 с. Для режима осцилляций использовались параметры: угловая частота $\omega = 6.28 \text{ c}^{-1}$ (1 Гц), амплитуда колебаний – 0.01° , среднее время измерений каждой экспериментальной точки – 80 с.

Реометр Physica MCR 501 поставляется с программным обеспечением Rheoplus. Данная программная оболочка включает все необходимые опции для проведения измерения и обработки полученных результатов.

Рефрактометрические измерения выполнены на автоматическом рефрактометре Abbatmat 550 производства Anton Paar (Австрия). Принцип работы рефрактометра основан на явлении полного внутреннего отражения света, что позволяет измерять как оптически прозрачные, так и мутные среды. Рефрактометр содержит встроенный элемент Пельтье, что позволяет измерять значения показателя преломления в зависимости от температуры. Точность измерения показателя преломления составляет ± 0.00001 .

3. Результаты измерений

Соотношение между напряжениями сдвига и скоростью сдвига, характеризующее поведение жидкости при течении, графически изображается в виде кривой, на которой по оси ординат откладывают значения напряжений τ , а по оси абсцисс скорость сдвига (градиент скорости) $\dot{\gamma}$. Такой график называют кривой течения. Кривые течения являются своеобразной "визитной карточкой" жидких сред: несколько различных образцов лучше всего сопоставить, сравнивая их кривые течения [9].

Кривая течения МВВА приведена на рис. 1.

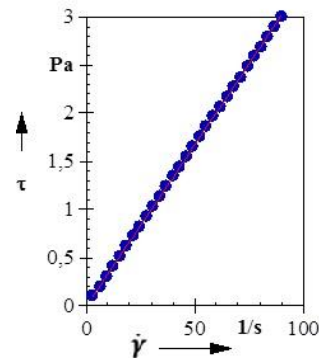


Рис. 1. Кривая течения МВВА

Измерения выполнены при температуре 25 °С в диапазоне касательных напряжений от 0.05 до 3 Па. Кривая течения МВВА аппроксимируется линейной зависимостью $\tau = 0.0333\dot{\gamma}$, что соответствует ньютоновской жидкости.

На рис. 2 приведена кривая течения второго компонента смеси: холестерил-пропионата. Измерения выполнены при температуре 104°С в жидкой фазе сразу после плавления вещества.

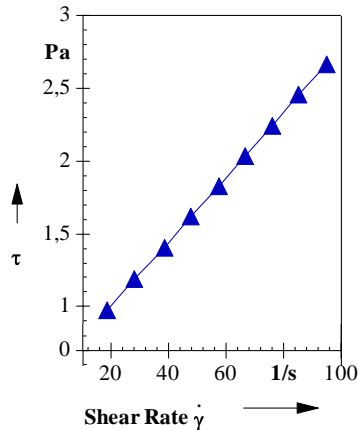


Рис. 2. Кривая течения холестерил-пропионата

Кривая течения холестерил-пропионата соответствует уравнению Бингама: $\tau = 0.58 + 0.021\dot{\gamma}$ с предельным напряжением сдвига, равным 0.58 Па. В изотропной фазе кривые течения холестерил-пропионата ньютоновские.

Анализ кривых течения НХС не входит в цели настоящей работы, поэтому все последующие измерения выполнены для скоростей сдвига, при которых реализуется вторая ньютоновская вязкость.

На рис. 3 показана температурная зависимость вязкости МВВА. Касательные напряжения сдвига в этом эксперименте поддерживались постоянными, равными 1 Па·с.

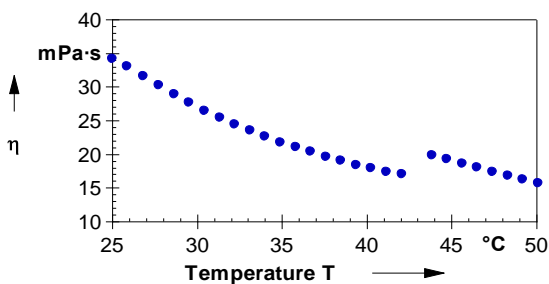


Рис. 3. Зависимость вязкости МВВА от температуры

Информация, которую можно получить из графика зависимости вязкости от температуры – это не только закон изменения вязкости, но и значение температуры фазового перехода. Температура перехода из жидкокристаллической в изотропную фазы для МВВА, соответствующая разрыву на кривой, составила 44.0 °С.

Температурная зависимость вязкости холестерил-пропионата приведена на рис. 4. Это веще-

ство плавится при температуре 102.0 °С и переходит в изотропную фазу при температуре 114.0 °С.

В холестерической фазе вязкость велика при низких температурах, быстро снижается с ростом температуры, но показывает скачкообразное увеличение при переходе в изотропную фазу с дальнейшим снижением по мере роста температуры при переходе в изотропную фазу.

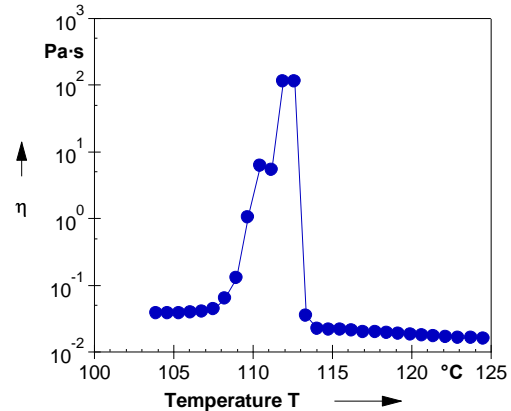


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости холестерил-пропионата от температуры

Исследования температурных зависимостей вязкости смесей проводились при изменении температуры от 25 до 50 °С с автоматическим выбором шага, равным примерно 0.83 °С. Напряжение сдвига τ в опытах составляло 1–2 Па.

Для многих жидкостей температурные зависимости вязкости можно аппроксимировать уравнением Аррениуса [10]: $\eta = A \text{Exp}(\Delta W/kT)$, где η – динамическая вязкость, ΔW – энергия активации вязкого течения, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная. Примеры температурных зависимостей вязкости МВВА и НХС, построенных в координатах $(\text{Ln}(\eta) - 1/T)$, показаны на рис. 5.

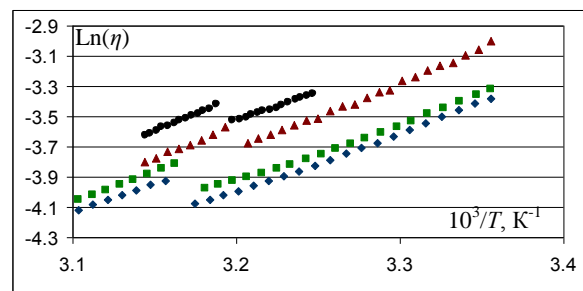


Рис. 5. Температурные зависимости вязкости. Снизу вверх: МВВА, НХС с концентрацией 3, 12, 18 масс.%

Отметим, что до и после температуры фазового перехода, экспериментальные данные могут быть аппроксимированы отрезками прямых с критерием достоверности R^2 не меньше, чем 0.997.

Представляет интерес сравнить температуры фазовых переходов, измеренных динамическим реологическим и статическим рефрактометрическим методами. На рис. 6 показан пример сопоставления температурных зависимостей вязкости и

показателя преломления 6%-ного раствора НХС. В целом необходимо отметить, что рефрактометрия дает несколько заниженные значения температуры фазовых переходов.

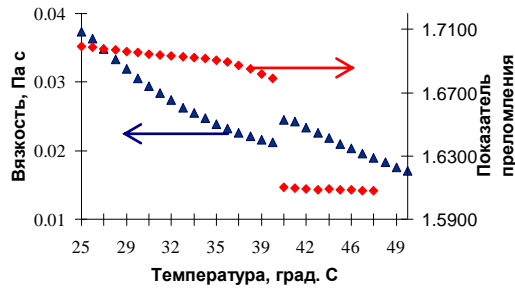


Рис. 6. Температурные зависимости вязкости и показателя преломления нематико-холестерической смеси с концентрацией 6 масс.%

Сводные результаты измерений температуры фазовых переходов T_n , расчетов энергии активации в жидкокристаллической $\Delta W_{жк}$ и изотропной ΔW_u фазах в зависимости от концентрации холестерика в смеси ϕ представлены в таблице.

Результаты измерений и расчетов

ϕ , масс. %	T_n , °С (реология)	T_n , °С (рефрактометрия)	$\Delta W_{жк}$ кДж/моль	ΔW_u кДж/моль
0	44.0	43.8	33.1	31.4
1	43.2	43.0	32.2	32.5
3	42.3	42.2	31.6	33.4
6	40.6	40.3	30.9	34.7
9	39.7	39.4	32.6	34.6
12	39.4	39.1	36.3	35.6
15	40.1	39.8	36.6	37.7
18	41.3	41.0	31.0	36.7
20	41.5	41.2	40.0	37.4
22	41.6	41.3	48.9	39.7
24	42.9	42.6	242.0	37.5

4. Анализ результатов измерений

Если смесь образована веществами, молекулы которых имеют одинаковое строение, и если эти вещества образуют идеальные растворы, то состав эвтектической смеси можно оценить с помощью уравнений Шредера–Ван Лаара [1]. В частности, температура просветления такой жидкокристаллической смеси T_n определяется простой аддитивной зависимостью $T_n = \sum x_i T_{ni}$, где x_i – мольные доли компонентов смеси, T_{ni} – температуры просветления отдельных компонентов.

На рис. 7 показана зависимость температуры T_n от концентрации холестерика в нематике, построенная на основе наших экспериментов. В отличие от простой аддитивной схемы кривая зависимости $T_n(\phi)$ имеет минимум при концентрации $\phi \approx 13$ масс.%. Аналогичные результаты получены в работе [6]. Числовые значения температур фазовых

переходов этой работы лишь качественно совпадают с нашими измерениями, но значение концен-

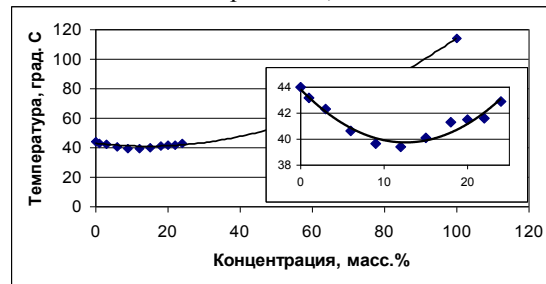


Рис. 7. Концентрационная зависимость температуры фазового перехода. На вкладке представлена часть кривой в увеличенном масштабе традиции, соответствующей минимальному значению $T_n \approx 13.2$ масс.%, воспроизводится очень хорошо. Реальным жидкокристаллическим системам присущи сильные межмолекулярные взаимодействия. Этим и объясняются особенности изменения кривой $T_n(\phi)$. Заметим, что кривые течения растворов НХС неньютоновские, что также характерно для сред с сильными межмолекулярными связями.

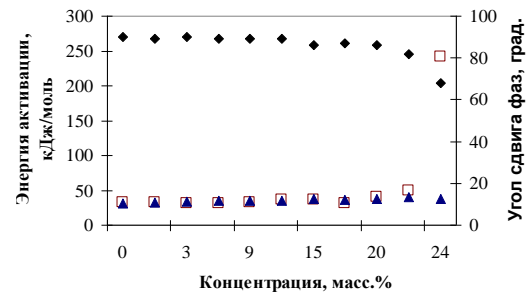


Рис. 8. Зависимость энергии активации от концентрации холестерика: \square – $T > T_n$, \blacktriangle – $T > T_n$, \blacklozenge – угол сдвига фаз (пояснения в тексте)

На рис. 8 показаны концентрационные зависимости энергии активации, вычисленные на основе уравнения Аррениуса, до и после температур фазовых переходов.

Энергия активации ΔW_u изотропной фазы не зависит от концентрации холестерика. Энергия активации $\Delta W_{жк}$ жидкокристаллической фазы до $\phi \approx 18$ масс. % также не зависит от концентрации холестерика и практически совпадает с ΔW_u . При концентрациях $\phi > 18$ масс. % наблюдается значительный рост энергии активации. Этот результат также можно связать с изменением реологического состояния образцов. Начиная с $\phi > 18$ масс. % смесь проявляет вязкоупругие свойства. В качестве количественного индикатора вязкоупругости удобно использовать угол сдвига фаз δ между напряжением сдвига и деформацией. Реакция образца будет чисто упругой, если напряжение τ совпадает по фазе ($\delta = 0$) с деформацией γ . Если фаза между ними отличается на 90° , то тело называют вязким. Если угол сдвига фаз находится в пределах от $0 < \delta < 90$, такое тело называют вязкоупругим [9].

На рис.8 углу сдвига фаз δ соответствует верх-

ная кривая. Видно, что зависимость угла сдвига фаз полностью коррелирует с изменением энергии активации в жидкокристаллической фазе.

5. Заключение

Экспериментально исследованы реологические и рефрактометрические характеристики нематико-холестерических смесей в зависимости от температуры среды и концентрации холестерика в нематике. Определены температуры фазовых переходов МВВА, холестерил-пропионата и их смесей. Построена концентрационная зависимость температуры фазовых переходов МВВА, холестерил-пропионата и их смесей. Показано, что такая зависимость имеет минимум и не может быть описана простой аддитивной схемой, что связано с межмолекулярным взаимодействием и подтверждается неньютоновским поведением образцов. Показано, что температурные зависимости эффективной вязкости растворов НХС могут быть описаны уравнением Аррениуса. Построены зависимости энергии активации вязкого течения от концентрации холестерика в нематике. Показано, что вязкоупругость образцов приводит к увеличению энергии активации в жидкокристаллической фазе.

Список литературы

1. Менвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. М.: Издво иностранной литературы, 1962. 519 с.
2. Жен де П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
3. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. 380 с.
4. Блинов Л. М. Жидкие кристаллы: Структура и свойства. М.: Либроком, 2013. 480 с.
5. Пирожков Б. И., Вольхин И. Л. Концентрационная и температурная зависимость шага спирали нематико-холестерических смесей жидких кристаллов // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2009. Вып. 1. С. 60–61.
6. Пирожков Б. И., Вольхин И. Л. Поглощение звука в нематико-холестерических смесях жидких кристаллов // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2010. Вып. 1. С. 22–25.
7. Капустин А. П. Экспериментальные методы исследования жидких кристаллов М.: Наука, 1978. 368 с.

8. Якемсева М. В., Усольцева Н. В. Вязкоупругие свойства композита холестерический жидкий кристалл – многостенные углеродные нанотрубки // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 2 (44). С. 90–94.
9. Шрам Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС, 2003. 312 с.
10. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.

References

1. Moelwyn-Hughes E. A. *Physical chemistry*. New York: Pergamon Press, 1961. 519 p.
2. Jen de W. H. *The physics of liquid crystals*. Oxford: Oxford University Press, 1974. 333 p.
3. Chandrasekhar S. *Liquid Crystals*. Cambridge: Cambridge University Press. 1977. 380 p.
4. Blinov L. M. *Zhidkie kristally: Struktura i svoystva* (Liquid crystals: structure and properties). Moscow: LIBROKOM, 2013. 480 p. (In Russian).
5. Pirozhkov B. I., Vol'hin I. L. Koncentracionnaya i temperaturnaya zavisimost' shaga spirali nematiko-holestericheskikh smesey zhidkikh kristallov (Concentrational and temperature dependence of helix pitch in nematic-cholesteric mixtures). *Bulletin of Perm University. Series: Physics*, 2009, no. 1 (38), pp. 60–61 (In Russian).
6. Pirozhkov B. I., Volkhin I. L. Sound absorption in nematic-cholesteric mixtures of liquid crystals. *Bulletin of Perm University. Series: Physics*, 2010, no. 1 (38), pp. 22–25 (In Russian).
7. Kapustin A. P. *Eksperimental'nye metody issledovaniya zhidkikh kristallov* (Experimental Studies of Liquid Crystals) Moscow: Nauka, 1978. 368 p. (In Russian).
8. Yakemseva M. V., Usol'tseva N. V. Viscoelastic properties of cholesteric liquid crystal – multiwall carbon nanotubes composite. *Liquid Crystals and their Application Russian Journal*. 2013, no. 2 (44), pp. 90–94 (In Russian).
9. Schramm G. A. *Practical approach to rheology and rheometry*. Karlsruhe: Gebrueder HAAKE GmbH, 2000. 291 p.
10. Frenkel J. *Kinetic theory of liquids*. Mineola: Dover Publ., 1984. 488 p.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Гилев В. Г., Кулёмина Д. Ю. Экспериментальное исследование фазовых переходов в нематико-холестерических смесях // Вестник Пермского университета. Физика. 2017. № 3 (37). С. 16–21. doi: 10.17072/1994-3598-2017-3-16-21

Please cite this article in English as:

Gilev V. G., Kulyemina D. Yu. Experimental investigation of phase transitions in nematic-cholesteric mixtures. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2017, no. 3 (37), pp. 16–21. doi: 10.17072/1994-3598-2017-3-16-21