

## REENTRANT MEZOMORF MODİFİKASİYAYA MALİK TERMOTROP MONOMER VƏ POLİMER MAYE KRİSTALLARDA DİELEKTRİK POLYARİZASİYASININ NƏZƏRİ VƏ TƏCRÜBİ TƏDQIQI

V.M. ƏLİYEV, <sup>1</sup>C.Ə. RƏHİMOV, <sup>1</sup>Ş.Ş. ƏMİROV, <sup>2</sup>G.Ə. ƏLİYEV

Elm və Təhsil Nazirliyinin Fizika İnstitutu, AZ 1143, Bakı ş. H.Cavid pr. 131

<sup>1</sup>Azərbaycan Tibb Universiteti, AZ 1022, Bakı ş. Bakıxanov küç. 23

<sup>2</sup> Elm və Təhsil Nazirliyinin Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, AZ 1025, Bakı ş.Xocalı pr. 30

[v\\_aliev@bk.ru](mailto:v_aliev@bk.ru), [javanshir.rahimov@mail.ru](mailto:javanshir.rahimov@mail.ru)

Bu işdə 212°S - 245°S intervalında temperaturlarda əsas nematik fazaya malik olan maye kristal 4-(4'-noniloksibenziloksi) – fenil-azobenzonitrilin (NFBF) optik və dielektrik xassələri tədqiq olunmuşdur. Smektik A faza (SA) 116°S - 212°S intervalında müşahidə olunur. Reentrant-qayıdış nematik faza 94°S - 116°S intervalında mövcud olur. Mezofazanın mövcudluğunun bütün temperatur intervalında maye kristalın əsas sındırma əmsalları ölçülmüşdür: qeyri-adi ( $n_e$ ) və adi ( $n_o$ ) işığın dalğa uzunluğunun 578 nm qiymətində müəyyən olunmuşdur.

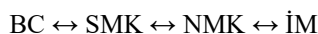
**Açar sözlər:** mezofaza, faza keçidləri, monomer, oliqomer və polimer maye kristallar

**PACS:** 74.25. Fy

Termotrop smektik maye kristallarda reentrant (qayıdış) mezomorf modifikasiyaların kəşf olunması [1-9] bu halların anizotrop mayelərdə fiziki xassələrinin tədqiq problemini aktuallaşdırır.

Polimorfizm təkə smektik fazaya deyil, həm də maye- kristal hala bütövlükdə xasdır, çünki bir çox mezomorf maddələr həm smektik, həm nematik (və ya xolesterik), həm də termotrop mezofazalar əmələ gətirə bilər. Polimorfizm mezomorf halın xarakterik polimorf modifikasiyalarla və polimorf keçidlərin dəqiq ifadə olunmuş temperaturları ilə zəngin olan kristal halla yaxınlığını xüsusi olaraq nəzərə çarpdırır.

Əgər bir maddə həm smektik, həm də nematik mezofazaya malikdirsə, onda bərk kristaldan izotrop mayeyə faza keçidləri adətən aşağıdakı sxem üzrə baş verir:



Bəzən eyni faza müəyyən temperaturdan sonra təkrar müşahidə olunur. Bu fazaya reentrant faza deyilir. Ən mühüm vəzifələrdən biri əsas və müvafiq reentrant-qayıdış halının fiziki xarakteristikalarının müqayisə edilməsidir. Belə xarakteristikalara ilk növbədə maye kristalın makroskopik dielektrik anizotropiyası aiddir, çünki o, mezomorf maddələrin praktikada istifadə olunmasının mümkünlüyünü əhəmiyyətli dərəcədə müəyyən edir. Dipol polyarizasiyası təkə  $\Delta\epsilon$ - dielektrik nüfuzluğunun qiymətinə deyil, həm də işarəsinin müəyyənləşməsinə səbəb olduğuna görə qayıdış mezofazalarda dipol polyarizasiya mexanizmlərinin tədqiqi anizotrop maddələr fizikasının birinci dərəcəli vəzifəsidir.

Bu işdə 212°S-245°S intervalında temperaturlarda əsas nematik hala malik olan maye kristal 4-(4'-

noniloksibenziloksi) – fenil-azobenzonitrilin (NFBF) optik və dielektrik xassələri tədqiq olunmuşdur. Smektik vəziyyət (SA) 116°S-212°S intervalında müşahidə olunur. Reentrant-qayıdış nematik faza 94°S-116°S intervalında mövcud olur. Mezofazanın mövcudluğunun bütün temperatur intervalında maye kristalın əsas sındırma əmsalları ölçülmüşdür: qeyri-adi ( $n_e$ ) və adi ( $n_o$ ) işığın dalğa uzunluğunun 578 nm qiymətində müəyyən olunmuşdur.

İşin məqsədi yeni sintez edilmiş maye kristal monomerlər, oliqomerlər, həmçinin reentrant fazaya malik yeni polimerlər üçün eksperimental və nəzəri üsullarla əldə edilmiş məlumatların sistemli və müqayisəli təhlilidir.

### EKSPERİMENTAL NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN TƏHLİLİ

İzotrop, smektik və hər iki nematik fazada makroskopik olaraq həmçinin oriyentasiya olunmuş nümunənin əsas kompleks dielektrik nüfuzluğu  $\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  ölçülməsi aparılmışdır. Tədqiqatlar 1 kHz – 25 MHz tezlik diapazonunda yerinə yetirilmişdir. Qalınlığı 250 mkm olan nematik nümunənin həmçinin makroskopik oriyentasiyası 6 kQs gərginlikdə maqnit sahəsi ilə yaradılmışdır. Nematik fazadan smektik fazaya keçid zamanı oriyentasiyanın həmçinsliyi saxlanmışdır ki, bu da əsas və qayıdış nematik fazadan smektik fazaya çoxsaylı keçidlər zamanı  $\epsilon_{\parallel}$  və  $\epsilon_{\perp}$  ədədlərinin 1%-ə qədər dəqiqliklə təkrarlanması ilə təsdiq olunmuşdur.

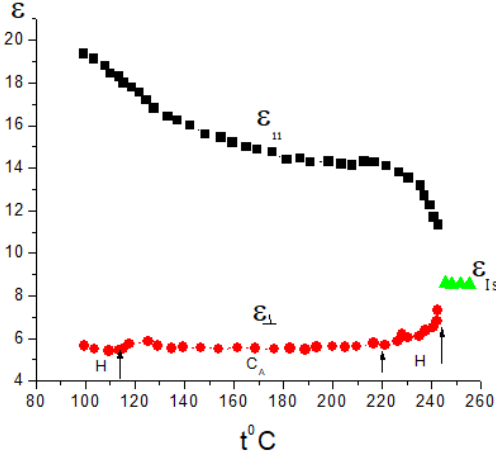
Tədqiq olunan maye kristalın (MK) bizim tərəfimizdən müəyyən edilmiş molekulyar xarakteristikaları cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1.

MK-ın kimyəvi strukturu, faza keçidlərinin temperaturu, molekulyar xarakteristikaları

Maye kristallar	Kimyəvi quruluş və faza keçidləri temperaturu	$K_M, 10^{-9} d^{-1} \text{ sm}^3 (300V)$	M,D	$\Delta b, 10^{-25}$	$\beta^\circ$
MK	$C_9H_{19}-C_6H_4-COO-C_6H_4-N=N-C_6H_4-CN$	19,5	6,8	260	30

Tədqiq olunan maye kristalın molekulyar dipol momenti molekulun uzun oxu boyunca yönəlmişdir ( $\beta=0$ ). MK molekulunda yalnız dipolun uzununa toplanmasının olması bu nümunənin mezomorf halda dielektrik tədqiqatlarının bütün cəmi ilə təsdiq olunur. Bu hal həm əsas, həm də qayıdış nematik fazalarda polyarizasiya mexanizmlərini kəmiyyət baxımından müqayisə etməyə imkan vermişdir.



Şəkil 1. MK dielektrik polyarizasiyanın kvazistatik qiymətlərinin qayıdış nematik fazada, smektik və yüksək temperaturlu fazada temperaturdan asılılığı.

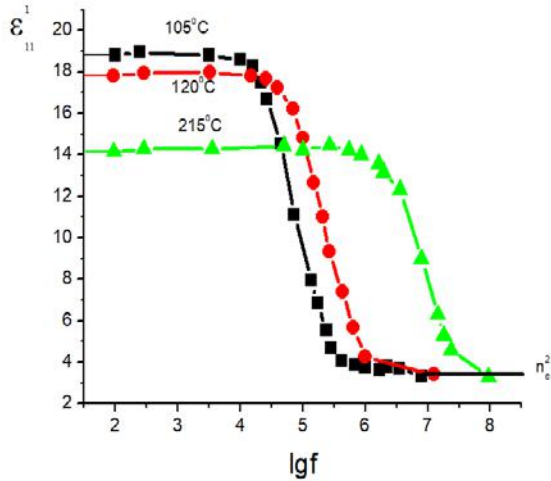
Şəkil 1-də bir kHz tezlikdə ölçülmüş kompleks dielektrik nüfuzluqların  $\epsilon_{||}^*$ ,  $\epsilon_{\perp}$  və  $\epsilon_{1s}$  həqiqi hissəsinin kvazistatik qiymətlərinin temperatur asılılıqları verilmişdir. Burada eyni zamanda MK əsas sınıma göstəricilərinin  $n_e$  və  $n_o$  temperaturdan asılılığı göstərilmişdir. Asanlıqla görünür ki, MK kvazistatik dielektrik polyarizasiya şəraitində smektik və nematik fazalarda böyük müsbət işarəli dielektrik anizotropiya ilə xarakterizə olunur, bu da onun molekullarında dipol momentin  $\mu$  ədədinə və istiqamətinə uyğun gəlir.

Şəkil 1-dən göründüyü kimi, bütün mezomorf hallarda dielektrik nüfuzluğun paralel toplanmasının  $\epsilon_{||}$  güclü dispersiyası meydana çıxır. Burada müzakirə olunan təcrübə nəticələri üçün səciyyəvi olan iki mühüm faktı qeyd etmək lazımdır. Təcrübə yolla alınmış  $\epsilon_{||}$  və  $\epsilon_{\perp}$  ədədləri hər iki nematik fazada MK maddəsi üçün yuxarıda verilmiş molekulyar xarakteristikalarını cəlb etməklə şərh oluna bilər. Həqiqətən də, dielektrik polyarizasiyanın dipol oriyentasiya hissəsi 1 və 3-cü ifadələri ilə təqdim oluna bilər,  $\epsilon_{||}$  və  $\epsilon_{\perp}$  ədədləri ilə nematik fazalarda MK yuxarıda verilmiş molekulların xarakteristikalarını şərh etmək olar. Həqiqətən də, dielektrik polyarizasiyanın dipol boyunca səmtlənmiş hissəsi dipol momentin yalnız uzununa toplanmasının daxil olduğu (2) və (3) nisbətləri ilə təqdim oluna bilər ( $\mu_{\perp} = \mu \cos \beta$ ):

$$Z_E = 1/8\pi^2 \int \dots \int e^{U/kT} \sin \theta d\theta d\{\varphi\} d\chi d\Phi \quad (1)$$

$$\Delta \alpha_E = 1/8\pi^2 Z_E \int e^{-U/kT} d\{\varphi\} \alpha P_2(\cos \theta) e^{\mu E \cos \theta / kT} \sin \theta d\theta d\chi d\Phi \quad (2)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{kT} \left[ \frac{\partial f}{\partial \theta} \frac{\partial u}{\partial \theta} + \frac{f}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial u}{\partial \theta} \right) \right] = \frac{1}{D_r} \frac{\partial f}{\partial t} \quad (3)$$



Şəkil 2. MK üçün smektik fazada  $\epsilon_{||}$  tezlik asılılıqları (120°C)

MK üçün (2) və (3) tənliklərinə təcrübə yolla alınmış  $\epsilon_{||}$  və  $\epsilon_{\perp}$ ,  $n_e$  və  $n_o$  ədədlərinin (şəkil 1), həmçinin

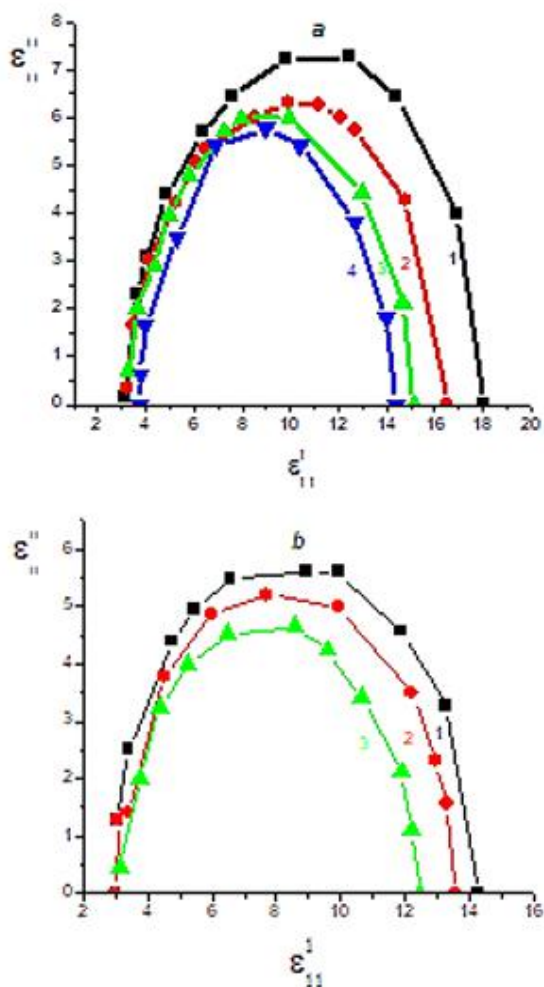
$$\Delta \alpha_E = 1/8\pi^2 Z_E \int e^{-U/kT} d\{\varphi\} \alpha P_2(\cos \theta) e^{\mu E \cos \theta / kT} \sin \theta d\theta d\chi d\Phi \quad (4)$$

Kompleks dielektrik nüfuzluğun təcrübə yolu ilə alınmış həqiqi  $\epsilon_{||}$  və xəyali  $\epsilon_{||}''$  qiymətləri üzrə dairəvi diaqramların qurulması (şəkil 3 (a,b)) göstərir ki, həm

$\epsilon = (\epsilon_{||} + 2 \epsilon_{\perp})/3$ ,  $M = 469$  və  $p = 1 \text{ q/sm}$  orta qiymətlərdən istifadə etməklə tapılan  $h$  və  $F$  qoyulması əsas nematik halda 220°S temperaturda 0.4 qiymətindən qayıdış nematik fazada 95°S temperaturda  $S = 0.7$  qədər dəyişən maye kristalın düzülüş dərəcəsi ədədinə gətirib çıxarır.  $S$  alınmış qiymətləri nematiklərin düzülüş dərəcəsinin temperatur asılılığına tam uyğun gəlir.

Qeyd etmək lazımdır ki, MK göstərilən mezofazalarında dispersiya  $\epsilon_{||}$  Debay tənliyi ilə (4), yəni bir dipol relaksasiya müddətli  $\tau$  relaksasiya prosesi ilə təsvir olunur. Dispersiya nəticəsində  $\epsilon_{||}$  qiymətləri çox yüksək tezliklərdə  $n_e^2$  ədədinə yaxınlaşırlar (şəkil 2 və 3(a,b)). Beləliklə, təcrübə yolu ilə əldə olunmuş məlumatlara əsasən, mezomorf MK üçün dispersiya  $\epsilon_{||}$  nəticəsində dielektrik polyarizasiyanın dipol hissəsi demək olar ki, ondan xaric olur. Bu zaman dipol polyarizasiyanın yalnız bir mexanizmi tədqiq olunmuş relaksasiya hadisələrinə səbəb olur. Bu, MK 14 molekullarının məhlulda dipol quruluşunun tədqiqinin nəticələrinə və yuxarıda nəzərdən keçirilmiş kvazitaraz dielektrik xassələrə tam uyğun gəlir.

nematik, həm də smektik faza üçün hər qeydə alınmış temperatur zamanı belə diaqramlar mərkəzi koordinat oxunda olan yarım dairə şəklində olur.



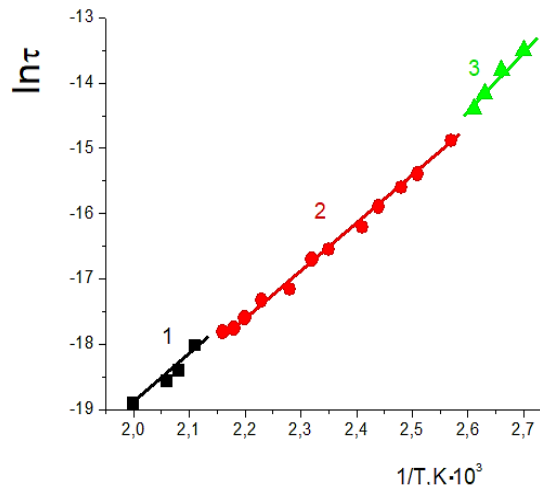
Şəkil 3. MK14 üçün smektik fazada (a) və nematik fazada (b) müxtəlif temperaturlarda dairəvi diaqramlar\*: 1 - 120°S, 2 - 140°S, 3 - 170°S, 4 - 200°S, 5 - 215°S, 6 - 230°S, 7 - 240°S.

$\epsilon_{ij}''$  və  $\epsilon_{ij}''$  tezlik asılılıqlarından dielektrik itkilərin maksimumlarının  $\epsilon_{ij}''$  və Debay ayrılıqlarının əyilmə nöqtələrinin  $\epsilon_{ij}''$  vəziyyətinə görə MK14 əsas və qayıdış nematik halı üçün və smektik halı üçün dielektrik relaksasiya müddətləri  $\tau_{ij}$  müəyyən olunmuşdur.  $\tau_{ij}$  temperaturdan asılılığı şəkil 4-də verilmişdir.

$\tau_{ij}$ -nin  $1/T^\circ K$ -dan asılılıq maillərindən istifadə etməklə nematik fazada  $U_n = (23 \pm 1)$  kkal/mol və smektik fazada  $U_s = (12.5 \pm 1)$  kkal/mol dipol relaksasiya proseslərini xarakterizə edən müvafiq aktivləşmə enerjiləri tapılmışdır. Aktivləşmə enerjilərində belə fərqlər qayıdış polimorfizminə malik olan digər maye kristalları da öyrənməkə müşahidə olunur [7-9].

MK qayıdış nematik halında yalnız mezofazanın ən aşağı mövcudluq temperaturlarında başlayan tezlik asılılığına  $\epsilon_{\perp}$  gəlincə isə bu dispersiya ola bilsin ki, dipol polyarizasiyanın izotrop mexanizmi ilə əlaqəlidir. O, kəmiyyətcə araşdırılmışdır və molekulları dipol momentin uzununa toplanmasının böyük bir hissəsini tutan maye kristalların dielektrik anizotropiyasında mühüm rol oynaya bilər.

Ola bilsin ki, bu relaksasiya mexanizminin  $\epsilon_{\perp}$  öyrənilməsi üçün müzakirə olunan maye kristalda daha yuxarı tezliklərdən istifadə olunmalıdır.



Şəkil 4. MK relaksasiya müddətinin  $\tau_{ij}$  nematik (1), smektik (2) və qayıdış nematik (3) fazalarda əks temperaturdan asılılığı

Beləliklə, əsas və reentrant nematik fazalarda dielektrik xüsusiyyətlərin və relaksasiya hallarının kəmiyyətcə tutuşdurulması dipol polyarizasiya mexanizmlərinin müzakirə olunan hallarda ümumiliyini və nəzərdən keçirilən relaksasiya proseslərinin oxşarlılığını göstərir.

Beləliklə, nəticə olaraq qeyd etmək olar ki, makroskopik dielektrik anizotropiyası nematik maye kristalın (MK) ən mühüm xarakteristikasıdır ki, bu da nematik maye kristalların elm və texnikanın müxtəlif sahələrində praktiki tətbiqi imkanlarını müəyyən edir. Buna görə də, qiymətinin və işarəsinin eksperimental təyini, həmçinin dielektrik anizotropiya ilə mezomorf mayelərin molekulyar xüsusiyyətləri, nümunənin temperaturu, elektrik sahəsinin tezliyi arasında əlaqənin qurulması təkcə təcili elmi iş deyil, həm də ən vacib praktik problemdir.

[1] Д.А. Рагимов. Молекулярная структура и макроскопические свойства макромолекул, Баку: Элм, 2002, 170.  
 [2] Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. Основные законы химии: В 2-х томах. Пер. с англ. М.: Мир, 652 с., ИЛ. т. 1, 1982.  
 [3] Xiu-Jiu Wang, Qi-Feng Zhou. Synthesis and liquid crystalline properties of alkylsubstituted

polyesters, Liquid Crystalline Polymers. Singapore: World Scientific, 2004, 388-393.  
 [4] H.Wermtter, H.Finkelmann. Preparation of molecular imprinted polymers using by functional monomer and hi-crosslinker for solid phase extraction of rutin, e-Polymers, 2012, 4 №1 150-186.  
 [5] M.Yanada, M.Kondo, J.Mamiya, M.Kinoshita, C.Barrett, T.Ikeda. Photoresponsive liquidcrystalline polymer films bilayered with an inverse opal

- structure, *Angew. Chem. Int. Ed. Nagatsura, Nidori-ku, Yokohama*, 2008, 226-8503 47, 4986-499.
- [6] *R.Yerushani, A.Scherz, M.Van der Boom, H.Kraatz*. Stimuli responsive materials: new avenues toward smart organic devices, *J. Mater. Chem.*, 15, 2005, 4480-4488.
- [7] *T. Yoshioka, T. Ogata, T. Nonaka, M. Moritsugu, S.K.Kurihara*. Viscosity in two dimensions the Eighteen the Elephant, *Adv. Mater.*, 2005, 1226-1233.
- [8] *H.Yu, Y.Naka, A.Shishida, T.Ikeda*. Dissecting entropic coiling and poor solvent effects in protein collapse, *Macromolecules*, 2008, 41, 7959-7965.
- [9] *С.С. Сологубов, А.В. Маркин, Н.Н. Смирнова, А.М. Музафаров*. Калориметрическое изучение карбосилановых дендримеров, *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*, 2014, 4, 1, 122-129.

**V.M. Aliev, J.A. Rahimov, Sh.Sh. Amirov, G.A. Alieva**

**THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF DIELECTRIC POLARIZATION IN THERMOTROPIC MONOMER AND POLYMER LIQUID CRYSTALS WITH REENTRANT MESOMORPHIC MODIFICATION**

In this work, the optical and dielectric properties of liquid crystal 4-(4'-nonyloxybenzyloxy)-phenyl-azobenzonitrile (NBFБ), which has the main nematic phase at temperatures in the range of 212°S - 245°S, were studied. Smectic A state (SA) is observed in the interval 116°S - 212°S. The reentrant-return nematic phase is present in the interval 94°S - 116°S. The main refractive indices of the liquid crystal were measured in the entire temperature range of the existence of the mesophase: they were determined at the value of the wavelength of 578 nm of extraordinary and ordinary light.

**В.М. Алиев, Дж.А. Рагимов, Ш.Ш. Амиров, Г.А. Алиева**

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ТЕРМОТРОПНЫХ, МОНОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ С ВОЗВРАТНО- МЕЗОМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИЕЙ**

В данной работе исследованы оптические и диэлектрические свойства жидкокристаллического 4-(4'-нонилокси-бензилокси)-фенил-азобензонитрила (НБФБ), имеющего основную нематическую фазу, в интервале температур 212°С - 245°С. Сметическая А фаза (СА) наблюдается в интервале 116°С - 212°С. Возвратно-нематическая фаза присутствует в интервале 94°С - 116°С. Основные показатели преломления жидкого кристалла измерялись во всем диапазоне температур существования мезофазы: они определялись при значении длины волны 578 нм необыкновенного и обыкновенного света.

*Qəbul olunma tarixi: 21.11.2022*