

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

1 (409)

**ҚАҢТАР – АҚПАН 2015 ж.
ЯНВАРЬ – ФЕВРАЛЬ 2015 г.
JANUARY – FEBRUARY 2015**

**1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947**

**ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR**

**АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK**

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансүров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і :

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Баешов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://наука-нанрк.kz / chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkibayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-526X

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 54 – 64

**MODELING OF THE BEHAVIOR OF NEMATIC LIQUID CRYSTALS
IN THE PRESENCE OF POLYMER BASED ON POLYIMIDE**

M. Ye. Agelmeney, Z. M. Muldakhmetov, S. M. Bratukhin, V. V. Polikarpov, O. B. Irgasheva

Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry, Karaganda, Kazakhstan.

E-mail: maxut@nursat.kz

Abstract. The paper presents the results of the computer modeling of the influence of polymer chains in the nematic liquid crystals. It is established that the presence and quantity of polymer in center of the nonpolar liquid crystal increases in order. It is showed the electrical intensity growth leads to the polar molecule re-orientation along field S_{zz} from melting ($T=306K$). It is estimated that the bond energy value of the polar molecule was 0,2 eV at melting temperature.

УДК 532.783:541.1:539.21:535.37

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НЕМАТИЧЕСКИХ
ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ**

М. Е. Агельменев, З. М. Мулдахметов, С. М. Братухин, В. В. Поликарпов, О. Б. Иргашева

Институт органического синтеза и углекислоты, Караганда, Казахстан

Аннотация. В работе представлены результаты исследования влияния полимерных цепей в жидкокристаллическом кластере. Было установлено, что присутствие и количество полимера в центре кластера неполярной ЖК молекулы приводит к увеличению упорядоченности. Обнаружено, что увеличение напряженности электрического поля приводит к переориентации полярной ЖК молекулы вдоль поля S_{zz} с момента плавления ($T=306K$). Оценка величины энергии связи полярной молекулы в точке плавления составляет величину порядка 0,2 эВ.

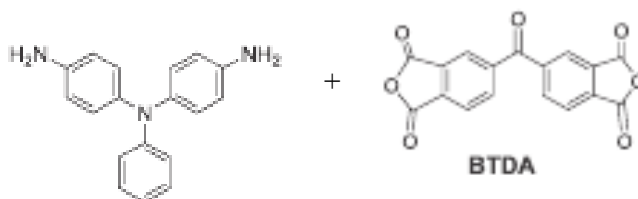
Полиимиды являются одними из широко используемых в практике полимеров [1-7]. В частности, добавление небольших количеств его с фуллереном в матрицу нематического ЖК способствует уменьшению времени отклика электрооптической ячейки [8-15]. Дальнейшее улучшение физико-химических свойств такой структуры требует знания поведения отдельных компонент и их взаимодействия при воздействии температуры и электрического поля. И первым этапом решения этого вопроса могло быть рассмотрение взаимодействия нематических жидких кристаллов и полимеров на основе полиимидов [16-25].

Поэтому целью настоящей работы явились исследования влияния молекул полиимида на упорядоченность ЖК при этих воздействиях.

Для этого была проведена работа по созданию и компьютерному моделированию кластеров, содержащих фенилпропаргиловый эфир *n*-фторфенола (ФЭФ) [26], фенилпропаргиловый эфир *n*-крезола (ФЭК) [27] и полимеров на основе полиимидов, содержащих *нитро*- группу.

Молекулы полиимидов представляли собой 4 цепи, каждая из которых состояла из 10 пред-

ставленных звеньев:



Первый фрагмент

осуществлял соединение вторых через группу NH_2 . Расположение слоя полимера менялось – бензольное кольцо без заместителей первого звена находилось в направлении от и к подложке кластера молекул ЖК (таблица 1). В последующем эти случаи будут обозначены как 180° **сверху** и 180° **снизу**. Структура фрагмента оптимизирована методом MMFF94 из пакета программ ChemOffice 12. Расположение слоя полимера менялось – оно находилось в центре, сверху и снизу кластера молекул ЖК (таблицы 1 и 2). Исходные кластеры жидких кристаллов составляли прямоугольные параллелепипеды размерами – $13 \times 13 \times 6$ молекул (ФЭК) и $14 \times 14 \times 6$ молекул (ФЭФ).

Таблица 1 – Нумерация проводимых экспериментов в системе ФЭК – цепи полиимидов

№	Структура исследуемой системы
1	6 слоев ФЭК
2	6 слоев ФЭК и 1 цепь полиимида на 180° в центре
3	6 слоев ФЭК и 4 цепи полиимида на 180° в центре
4	6 слоев ФЭК и 4 цепи полиимида на 180° снизу
5	6 слоев ФЭК и 4 цепи полиимида в центре
6	6 слоев ФЭК и 4 цепи полиимида снизу
7	6 слоев ФЭК и 4 цепи полиимида сверху
8	6 слоев ФЭК и 4 цепи полиимида на 180° в центре и 4 цепи полиимида на 180° сверху

Для молекулы ФЭК – в центре – расположение цепей 1) $1 \times 1 \times 4$, 2) $5 \times 1 \times 4$, 3) $9 \times 1 \times 4$, 4) $13 \times 1 \times 4$. Расстояния между цепями – $x=3,0$ нм, между цепями и ЖК – $z=1,0$ нм (снизу); $z=1,5$ нм (сверху). Расположение между молекулами ФЭК по $x=0,8$; $y=1,6$; смещение соседних молекул $dy=0,7$; $z=0,5$. Исследования были проведены при значениях поля 1 и 21×10^7 В/м.

Сверху – расположение цепей 1) $1 \times 1 \times 7$, 2) $5 \times 1 \times 7$, 3) $9 \times 1 \times 7$, 4) $13 \times 1 \times 7$. Расстояния между цепями – $x=3,0$ нм, между цепями и ЖК – $z=1,0$ нм (снизу). Расположение между молекулами ФЭК по $x=0,8$; $y=1,6$; смещение соседних молекул $dy=0,7$; $z=0,5$.

Снизу – расположение цепей 1) $3 \times 1 \times 1$, 2) $6 \times 1 \times 1$, 3) $9 \times 1 \times 1$, 4) $12 \times 1 \times 1$. Расстояния между цепями – $x=2,4$ нм, между цепями и ЖК – $z=1,5$ нм (сверху). Расположение между молекулами ФЭК по $x=0,8$; $y=1,6$; смещение соседних молекул $dy=0,7$; $z=0,5$.

Рассмотрен случай, когда цепь полимера разворачивалась относительно ОУ на 180° . Полимер находился в центре. Расположение цепей 1) $3 \times 1 \times 4$, 2) $6 \times 1 \times 4$, 3) $9 \times 1 \times 4$, 4) $12 \times 1 \times 4$. Расстояния между цепями – $x=2,4$ нм, между цепями и ЖК – $z=1,5$ нм (снизу); $z=1,0$ нм (сверху). Расположение между молекулами ФЭК по $x=0,8$; $y=1,6$; смещение соседних молекул $dy=0,7$; $z=0,5$.

Таблица 2 – Нумерация проводимых экспериментов в системе ФЭФ – цепи полиимидов

№	Структура исследуемой системы
1	6 слоев ФЭФ
2	6 слоев ФЭФ и 1 цепь полиимида на 180 в центре
3	6 слоев ФЭФ и 4 цепи полиимида в центре
4	6 слоев ФЭФ и 4 цепи полиимида сверху
5	6 слоев ФЭФ и "введенные" 6 цепей полиимида в центре
6	6 слоев ФЭФ и "введенные" 6 цепей полиимида на 180 в центре

Для ФЭФ сверху – расположение цепей 1) 1x1x7, 2) 5x1x7, 3) 9x1x7, 4) 13x1x7. Расстояния между цепями – $x=3,0$ нм, между цепями и ЖК – $z=1,0$ нм (снизу). Расположение между молекулами ФЭК по $x=0,8$; $y=1,6$; смещение соседних молекул $dy=0,7$; $z=0,4$.

Осуществлен подбор оптимальных параметров моделирования (давление, время отжига и т.д.). Созданы входные файлы, определяющие геометрию и силовое поле этих соединений.

Для проведения моделирования поведения этих соединений был использован метод молекулярной динамики на основе программы GROMACS [28] версии 3.3.1 в приближении жидкого агрегатного состояния [29-31]. При моделировании использован NPT ансамбль. Радиусы отсечки дисперсионного и кулоновского взаимодействия составляли 2.0 нм. Были проведены последовательные отжиги в режиме нагрева. Компьютерное моделирование было осуществлено для случая планарной ориентации молекул относительно подложки в присутствии электрического поля. Время отжига при одной температуре составляло 10 пс, но при этом кластер располагался в одной ячейке, чем было реализовано жидкое агрегатное состояние системы, а значение напряженности электрического поля составляло $1,0 \times 10^7$ В/м и направлено перпендикулярно подложке (ХОУ). Направление директора совпадало с осью ОУ.

Методика подготовки и проведения экспериментов по компьютерному моделированию описана [29-31].

Некоторые результаты исследований экспериментов № 1-4 (таблица 1) представлены на рисунках 1-5.

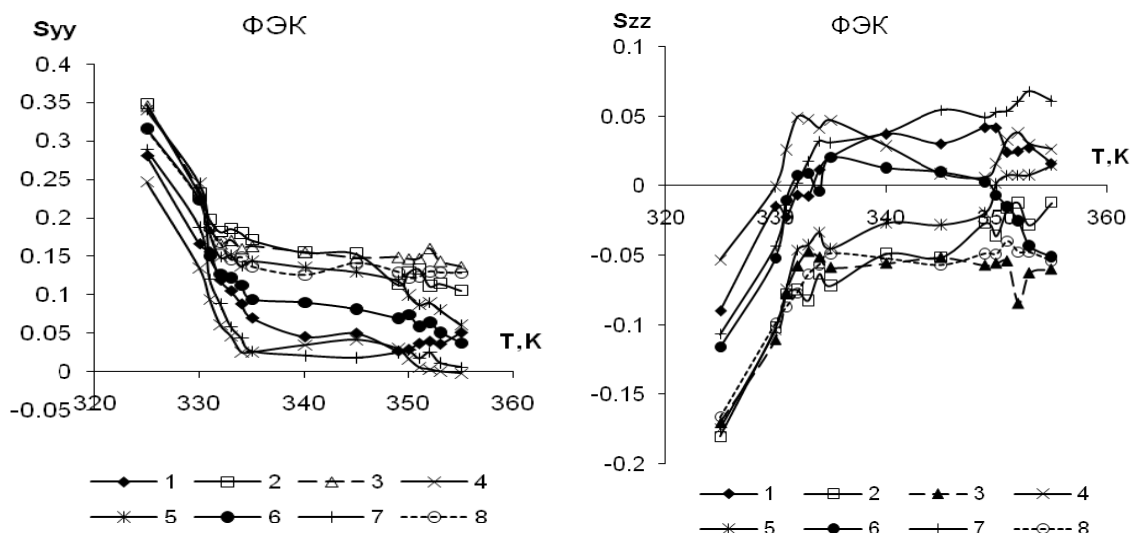


Рисунок 1 – Температурная зависимость степени упорядоченности ФЭК

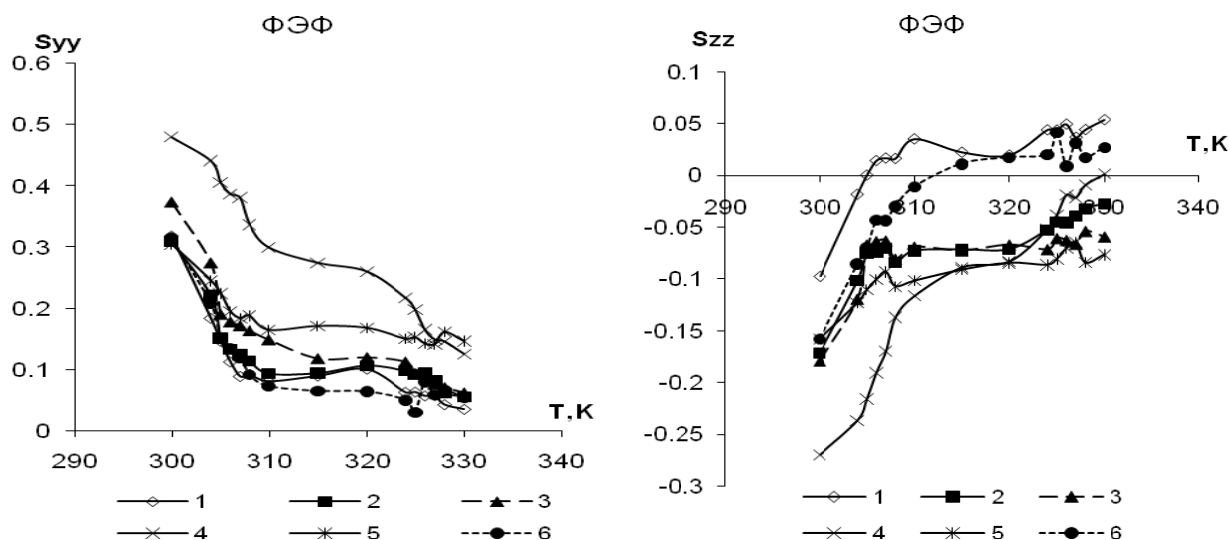


Рисунок 2 – Температурная зависимость степени упорядоченности ФЭФ

Как видно на рисунке 1, расположение полиимидных цепей в центре кластера ФЭК (таблица 1, № 2, 3, 5, 8) приводит к росту упорядоченности S_{yy} . Расположение дополнительно их сверху кластера (№ 8) уменьшает этот эффект. Расположение же полимеров около подложки (№ 4 и 6) и просто сверху кластера (№ 7) слабо влияет на величину кластера без полиимидов (№ 1). Это приводит к развороту части молекул вдоль оси OZ , совпадающего с направлением электрического поля (рисунок 1, случай S_{zz}). Наблюдается небольшое влияние на степень упорядоченности поворота цепей полиимида на 180 градусов относительно их продольной оси в исходном кластере (можно сравнить № 4 и 6, 2 и 3). Расположение полиимида в центре кластера, по-видимому, стабилизирует положение молекул ФЭК.

Как видно на рисунке 2, полярность молекулы ФЭФ приводит к ситуации, когда расположение полиимида сверху кластера приводит к наибольшему росту упорядоченности S_{yy} (таблица 2, № 4 и 1). Увеличение количества цепей также способствует росту S_{yy} (можно сравнить случай расположения в центре кластера таблица 2, № 2, 3, 5, 6). И здесь становится заметным влияние положения цепей полиимида на упорядоченность ЖК при повороте цепей (№ 5 и 6). Это связано с более плотной упаковкой компонент из-за иного построения системы. Для случая ФЭФ была испытана новая методика по созданию структуры ЖК и цепей полиимида. Была разработана программа `insertMol.py`, которая получает в качестве аргументов 3 имени файлов: 1 файл – тот, который необходимо вставить, 2 файл – тот, куда надо вставить, 3 файл – имя выходного файла. Она позволяет интегрировать в исходном кластере ЖК цепи полиимидов. Программа совмещает две ячейки, а затем удаляет те молекулы, которые находятся слишком близко к вставляемым молекулам. В данном случае это эксперименты под № 5 и 6 (таблица 2).

Различия во влиянии цепей на упорядоченность, по-видимому, связаны с разностью в полярности молекул ФЭК и ФЭФ. Полярность молекулы ФЭФ способствует усилению взаимодействия как между ЖК молекулами, так и с цепями полиимида. Поэтому только в случае отсутствия полиимидов и их поворота на 180 градусов (таблица 2, № 1, 6) ослабляется влияние на ФЭФ. При этом с ростом температуры часть молекул выстраивается вдоль поля S_{zz} .

Для выявления влияния электрического поля на поведение компонент исследуемых систем нами был создан кластер с ФЭФ и 4 цепями полиимидов в центре его. При построении была использована вышеупомянутая программа. Напряженность поля варьировалась от 1×10^7 В/м до 31×10^7 В/м. Количество слоев ФЭФ по направлению поля составляло 7 слоев с расстояниями между ними 0,5 нм.

Как видно на рисунке 3, увеличение напряженности электрического поля приводит к переориентации молекул вдоль поля S_{zz} с момента плавления ($T=306$ К). Этот процесс начинается активно при $E=5 \times 10^7$ В/м. Можно оценить энергию связи молекул ЖК в кластере в точке плавления, принимая его толщину в исходном состоянии около 3 нм. Она составляет величину порядка 0,2 эВ.

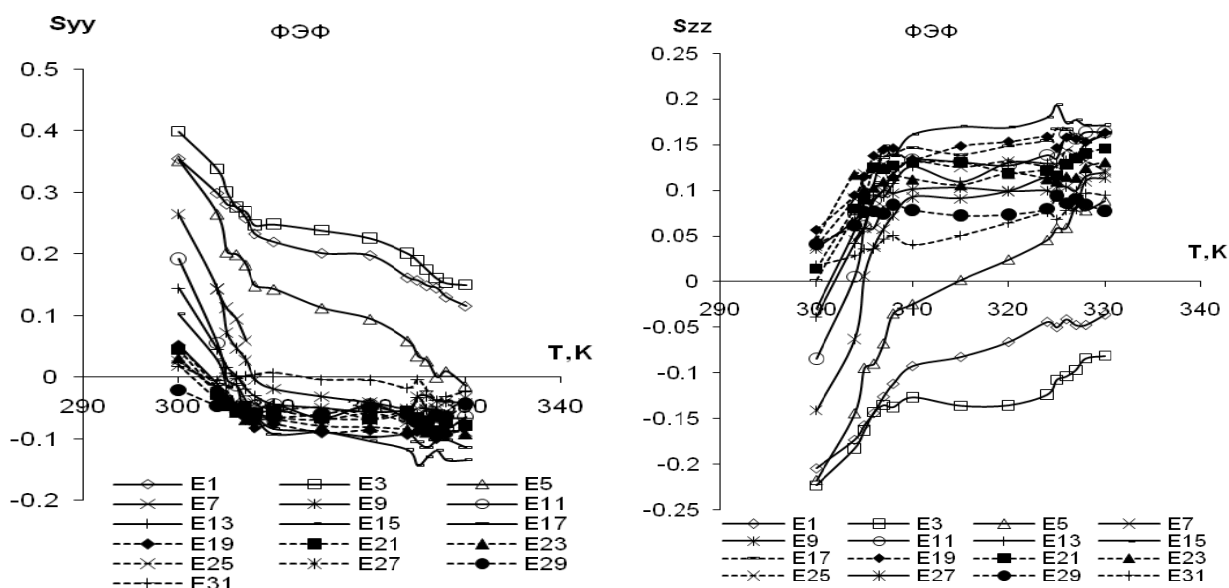


Рисунок 3 – Температурная зависимость степени упорядоченности ФЭФ при различных значениях напряженности электрического поля $[E]=10^7 В/м$

Исследования температурных зависимостей информационной энтропии, общего дипольного момента молекул ЖК и энергии связи в целом не противоречат наблюдаемой картине, но не обладают достаточной информативностью.

Поэтому в дальнейшем мы проведем анализ снимков кластеров в различных состояниях.
Анализ кластеров с молекулой ФЭК.

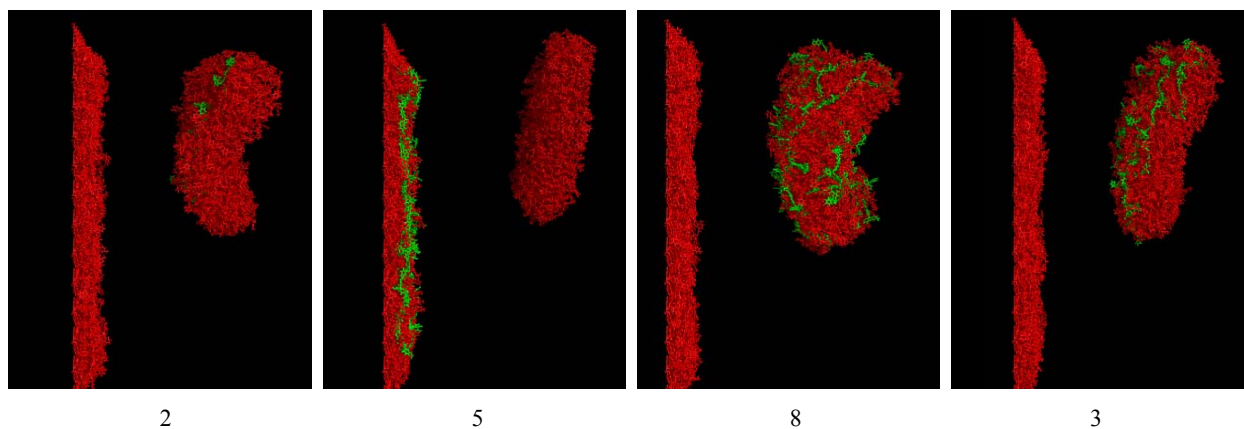


Рисунок 4 – Снимки кластеров с ФЭК в плоскости YOZ при $T=315K$ в экспериментах № 2, 5, 3, 8

При расположении одной цепи и 4-х цепей в центре кластера трифенильными фрагментами от подложки (рисунок 4), происходит отрыв кластера на границе между цепями полиимида и подложкой, на которой остаются 3 слоя ФЭК и 4 цепи полиимида. При развороте цепей на 180 градусов относительно OY , т.е. трифенильные фрагменты направлены к подложке, происходит также отрыв кластера от подложки, но цепи полиимидов, как 4, так и 8 цепей, не остаются на подложке, а отрываются вместе с кластером.

При расположении 4-х цепей сверху кластера трифенильными фрагментами от подложки (рисунок 5), отрыва всего или части кластера не происходит. Степень упорядоченности (S_{yy}) в мезофазе имеет наименьшие значения.

При расположении «замороженных» 4-х цепей снизу кластера трифенильными фрагментами от подложки (рисунок 6) происходит отрыв всего кластера и его разворот. Степень упорядоченности в мезофазе имеет средние значения.

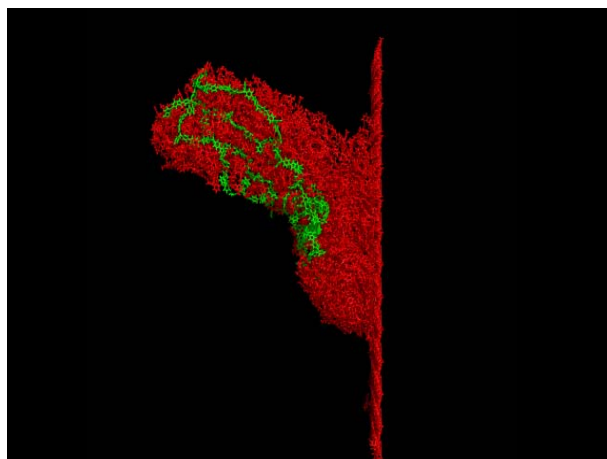


Рисунок 5 – Снимки кластеров с ФЭК в плоскости YOZ при T=315K в эксперименте № 7

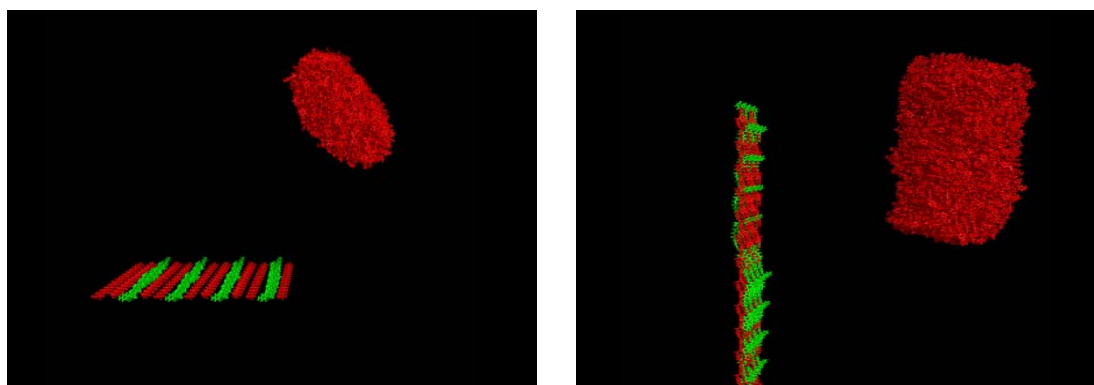


Рисунок 6 – Снимки кластеров с ФЭК в плоскости XOZ и YOZ при T=315K в эксперименте № 6

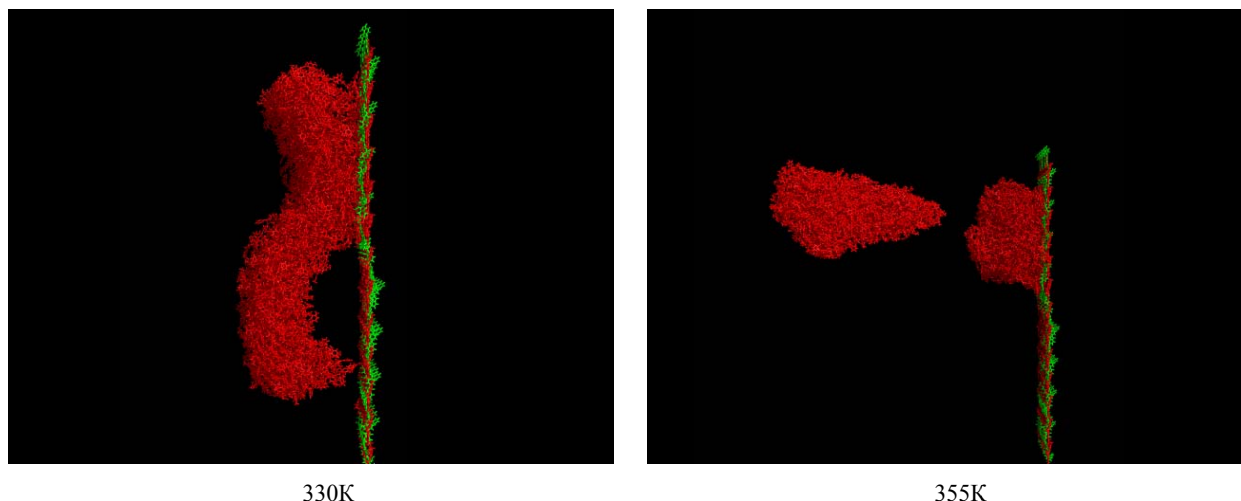


Рисунок 7 – Снимки кластеров с ФЭК в плоскости YOZ при T=330K и 355K в эксперименте № 4

Рассмотрим случай, когда цепь полимера разворачивалась относительно OY на 180° (рисунок 7).

При расположении «замороженных» 4-х цепей снизу кластера, развернутых на 180 градусов относительно OY, до температуры плавления происходит «обратное повторение» кластером формы цепей полиимидов, в мезофазе и далее происходит постепенный отрыв части кластера.



Рисунок 8 – Снимки кластеров с ФЭК в плоскости XOY и YOZ при $T = 355\text{K}$ в эксперименте № 1

На рисунки 8 показано состояние кластера ФЭК в разных проекциях в эксперименте № 1. Сравнение с другими экспериментами показывает, настолько сильно влияет на поведение ФЭК молекул наличие цепей полиимида. Отрыв не происходит только, когда полиимиды отсутствуют (№ 1), либо присутствуют сверху кластера (№ 8).

Анализ кластеров с молекулой ФЭФ.

При расположении в центре одной цепи (рисунок 9, таблица 2, № 2) развернутой на 180 градусов относительно OY, происходит отрыв кластера на границе между цепью полиимида и подложкой, на которой остаются 3 слоя ФЭФ. Картина похожа и на случай с ФЭК (рисунок 4, таблица 1, № 2).

При расположении 4-х цепей в центре кластера трифенильными фрагментами от подложки (рисунок 9, таблица 2, № 3), часть кластера над цепями полиимида в мезофазе сгибается в виде «галочки» и далее выстраивается перпендикулярно подложке.

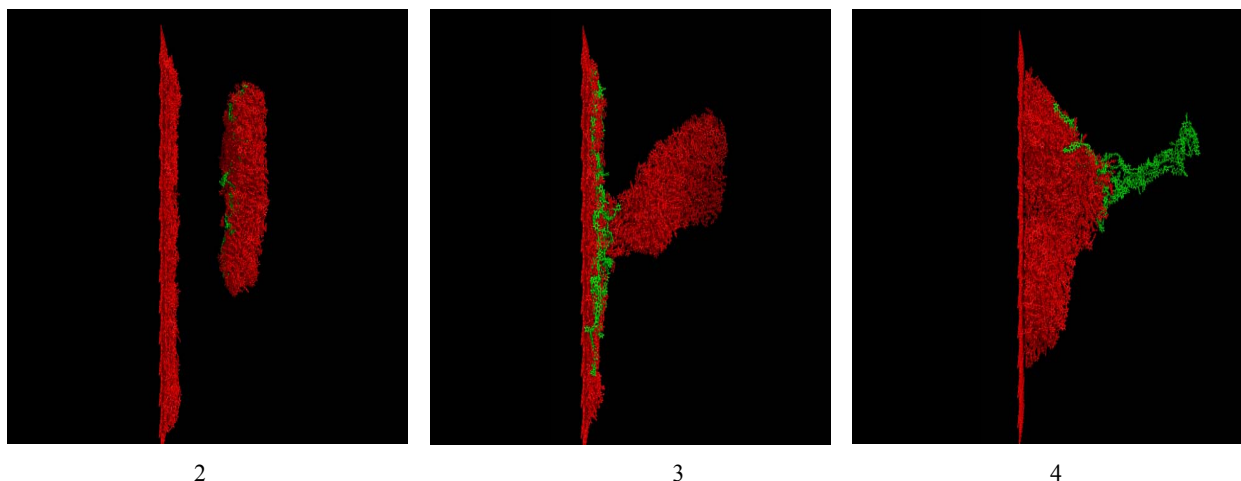


Рисунок 9 – Снимки кластеров с ФЭФ в плоскости YOZ при $T = 330\text{K}$ в экспериментах № 2, 3, 4

При расположении 4-х цепей сверху кластера трифенильными фрагментами от подложки (рисунок 9, таблица 2, № 4), отрыва всего или части кластера не происходит. Цепи полиимида вытягиваются над кластером ФЭФ. Степень упорядоченности (S_{yy}) в мезофазе имеет наибольшие значения.

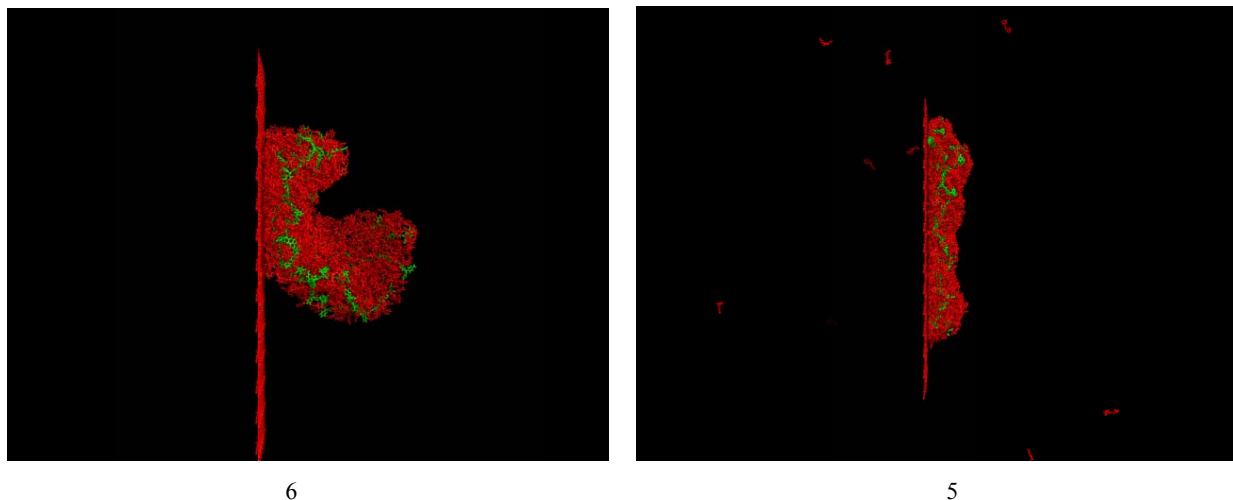
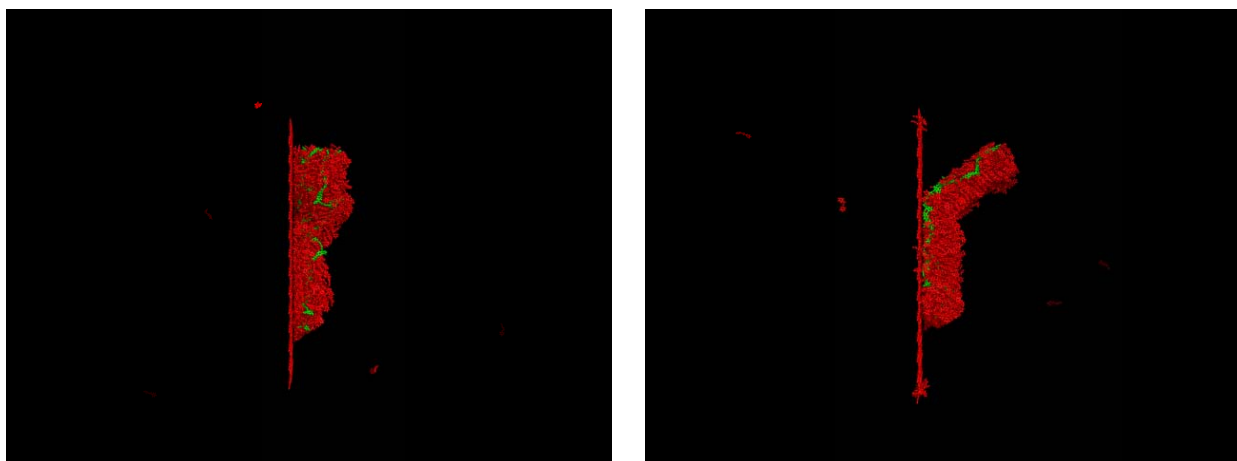


Рисунок 10 – Снимки кластеров с ФЭФ в плоскости YOZ при $T=330\text{K}$ в экспериментах № 6, 5

При «введении» 6-ти цепей в центр кластера трифенильными фрагментами от подложки (рисунок 10, таблица 2, № 5), происходит отрыв некоторых молекул кластера после первых отжигов, сам кластер растекается по подложке. При развороте цепей на 180 градусов относительно OY (рисунок 10, таблица 2, № 6), происходит отслоение части кластера от подложки. Цепи полиимидов, отрываются вместе с кластером.



$E = 1 \times 10^7 \text{ В/м}$

$E = 31 \times 10^7 \text{ В/м}$

Рисунок 11 – Снимки кластеров с ФЭФ в плоскости YOZ при $T=330\text{K}$ и разных значениях напряженности электрического поля

При «введении» 4-х цепей в центр кластера трифенильными фрагментами от подложки (рисунок 11), происходит отрыв некоторых молекул кластера после первых отжигов, сам кластер остается по подложке.

На рисунке 12 показано состояние кластера ФЭФ в разных проекциях (таблица 2, № 1). Сравнение с другими экспериментами показывает, настолько сильно влияет на поведение ФЭЖ молекул присутствие полимеров.

В каком-то смысле введение цепей полимеров сродни «укрепляющей арматуры». В ЖК кластере. Особенно это заметно при положении цепей в центре кластера. Наши исследования расстояний от центра подложки до концов каждой цепей (d и u) и центра каждой из четырех цепей (c) показывает (рисунок 13), что их изменение согласуются с вышеуказанными картинками.

Как видно, в области просветления для центра и одного из концов цепи, расстояние начинается увеличиваться. Такое растяжение соответствует деформации всего кластера.

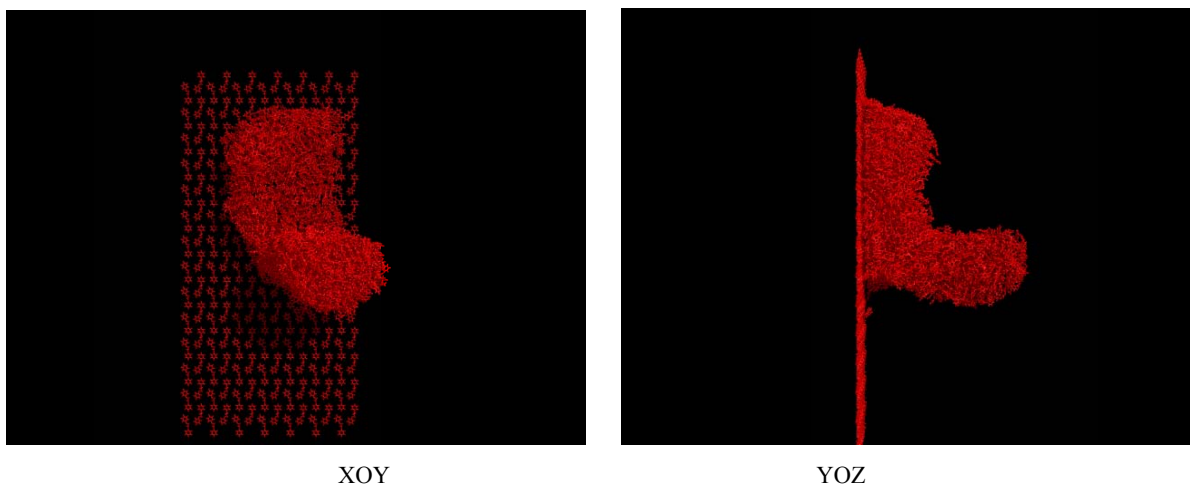


Рисунок 12 – Снимки кластеров с ФЭК в плоскости XOY и YOZ при T= 330K в эксперименте № 1 (таблица 2)

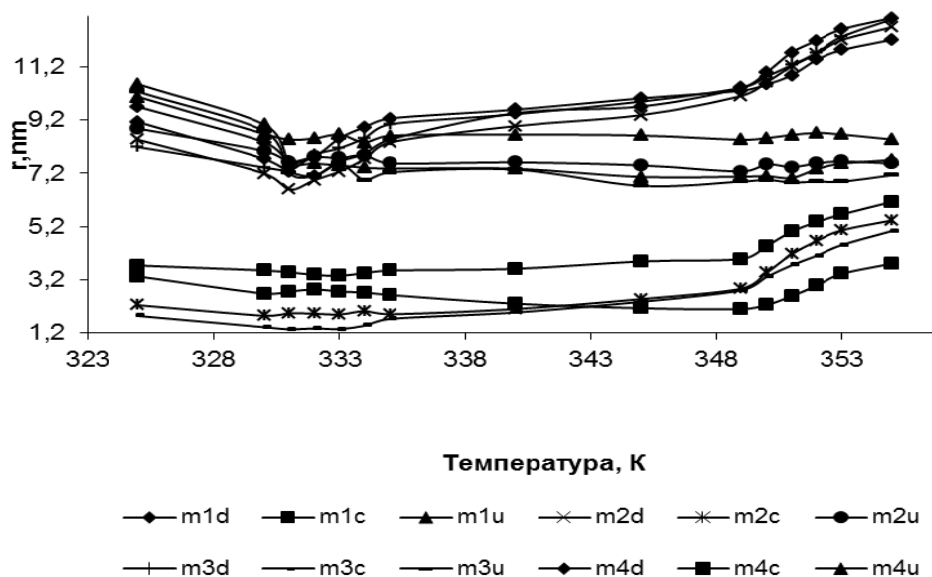


Рисунок 13 – Температурная зависимость расстояний между цепями полимера от центра подложки в кластере ФЭК. Цепи располагались в центре подложки.

Таким образом, на основании проведенных исследований было установлено, что присутствие и количество полимера в центре кластера неполярной ЖК молекулы ФЭК приводит к увеличению упорядоченности. Обнаружено, что увеличение напряженности электрического поля приводит к переориентации полярной ЖК молекулы ФЭФ вдоль поля S_{zz} с момента плавления ($T=306K$). Оценка величины энергии связи молекул ФЭФ в кластере в точке плавления составляет величину порядка 0,2 эВ. Была разработана программа insertMol.py, которая позволяет интегрировать в исходном кластере ЖК цепи полиимидов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Liaw D.-J., Wang K.-L., Huang Y.-C., Lee K.-R., Lai J.-Y., Ha C.-S. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications // Progress in Polymer Science. – 2012. – Vol. 37. – P. 907-974.
- [2] Chisca S., Musteata V.-E., Sava I., Bruma M. Dielectric behavior of some aromatic polyimide films // European Polymer Journal. – 2011. – Vol. 47. – P. 1186-1197.
- [3] Huang Y.-J., Wei C., Liu S.-W., Cheng C.-H., Chen C.T., Wang J.-K. Unified assay of adverse effects from the varied nanoparticle hybrid in polymer–fullerene organic photovoltaics // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2013. – Vol. 116. – P. 153-170.
- [4] Feng L., Jude O.I. Novel polyimide-b-poly urea supramacromolecule with remarkable thermomechanical and dielectric properties // European Polymer Journal. – 2013. – Vol. 49. – P. 1811-1822.

- [5] Nabarun R., Rajatendu S., Bhowmick A.K. Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites // *Progress in Polymer Science*. – 2012. – Vol. 37. – P. 781-819.
- [6] Mahouche-Chergui S., Guerrouache M., Carbonnier B., Chehimi M.M. Polymer-immobilized nanoparticles // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2013. – Vol. 439. – P. 43-68.
- [7] Pan R., Zhao W., Song L., Gu Y. Study on the relationship of chemical structure and order aggregationability of polyimides: A molecular simulation approach // *Computational Materials Science*. – 2008. – Vol. 44. – P. 439-442.
- [8] Kamanina N.V. Mechanisms of optical limiting in π -conjugated organic system: fullerene-doped polyimide // *Synthetic Metals*. – 2002. – Vol. 127, N 1-3. – P. 121-128.
- [9] Pozdnyakov A.O., Kudryavtsev V.V., Friedrich K. Sliding wear of polyimide-C₆₀ composite coatings // *Wear*. – 2003. – Vol. 254, N 5-6. – P. 501-513.
- [10] Wang C., Guo Z.-X., Fu S., Wu W., Zhu D. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures // *Progress in Polymer Science*. – 2004. – Vol. 29, N 11. – P. 1079-1141.
- [11] Cagiao M.E., Pozdnyakov A.O., Krumova M., Kudryavtsev V.V., et. all. Nanostructure evolution during thermal treatment of polyimide–fullerene composites as revealed by WAXS and SAXS // *Composites Science and Technology*. – 2007. – Vol. 67, N 10. – P. 2175-2182.
- [12] Kamanina N., Putilin S., Stasel'ko D. Nano-, pico- and femtosecond study of fullerene-doped polymer-dispersed liquid crystals: holographic recording and optical limiting effect // *Synthetic Metals*. – 2002. – Vol. 127, N 1-3. – P. 129-133.
- [13] Zidan M.D., Alsous M.B., Allaf A.W., Allahham A., AL-Zier A. Optical limiting action of C₆₀ doped poly(dimethylacetylendicarboxylate) // *Optics & Laser Technology*. – 2011. – Vol. 43. – P. 1343-1346.
- [14] Kamanina N.V., Iskandarov M.O., Nikitichev A.A. Middle infrared optical investigations of fullerene – 2-(*n*-prolinol)-5-nitropyridine // *Optics Communications*. – 2003. – Vol. 225, N 4-6. – P. 337-340.
- [15] Biryulin Yu.F., Syckmanov D.A., Moliver S.S., Orlov S.E., Mikov S.N., Novoselova A.V., Yagovkina M.A. Investigation of C₆₀ fullerene films on polymer substrates // *Microelectronic Engineering*. – 2003. – Vol. 69, N 2-4. – P.505-510.
- [16] Chang C.-J., Tseng I.-H., Lin Y.-C., Wu B.-S., Liang B.-J., Tsai M.-H. Soluble polyimide films as alignment layers for bistable chiral-tilted homeotropic nematic liquid crystal display applications // *Thin Solid Films*. – 2013. – Vol. 544. – P. 74-78.
- [17] Elouali M., Elouali F.-Z., Beyens C., Yaroshchuk O., Abbar B., Maschke U. The effect of diamond nanoparticles on electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystals // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2012. – Vol. 561. – P. 136-144.
- [18] Park J.-C., Park D.-J., Son K.-C., Kim Y.-B. The properties of homeotropic alignment materials as the side chain molecular structure in polyimides // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2007. – Vol. 479. – P. 191-203.
- [19] Darinskii A., Zarembo A., Balabaev N., Neelov I., Sundholm F. Molecular dynamics simulation of a flexible polymer network in a liquid crystalline solvent; dynamical properties // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45. – P. 8901-8911.
- [20] Ciuchi F., Giocondo M., Barberi R. Electrically controlled defects at a liquid crystal-polyimide interface // *Liquid Crystals*. – 2008. – Vol. 35, N 1. – P. 99-102.
- [21] Sundararajan P.R., Sacripante G., Wang Z.Y. The possibility of intra-molecular nematic order via chain folding in perylene-containing polyimides: a molecular dynamics study // *Computational and Theoretical Polymer Science*. – 2000. – Vol. 10. – P. 219-220.
- [22] Liu Z., Yu F., Zhang Q., Zeng Y., Wang Y. Preparation and characterization of a novel polyimide liquid crystal/vertical alignment layer // *European Polymer Journal*. – 2008. – Vol. 44. – P. 2718-2727.
- [23] Guo M., Wang X. Polyimides with main-chain photosensitive groups: Synthesis, characterization and their properties as liquid crystal alignment layers // *European Polymer Journal*. – 2009. – Vol. 45. – P. 888-898
- [24] Fang Y.-Q., Wang J., Zhang Q., Zeng Y., Wang Y.-H. Synthesis of soluble polyimides for vertical alignment of liquid crystal via one-step method // *European Polymer Journal*. – 2010. – Vol. 46. – P. 1163-1167.
- [25] Stöhr J., Samant M.G. Liquid crystal alignment by rubbed polymer surfaces: a microscopic bond orientation model // *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1999. – Vol. 98-99. – P. 189-207.
- [26] Агельменев М.Е., Бажиков К.Т., Мулдахметов З.М., Сизых М.Ю. Влияние атомов галогена на мезоморфизм ацетиленовых соединений // *Ж. физ. хим.* – 2002. – Т. 76, № 10. – С. 1891-1893.
- [27] Мулдахметов З.М., Агельменев М.Е., Советов Е.С. Влияние заместителей на мезоморфизм ацетиленовых соединений // *Ж. физ. хим.* 1999. Т. 73, № 11. С. 2085-2086.
- [28] Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A.R., Apol E., Meulenhoff P.J., Tieleman D.P., Sijbers A.L.T.M., Feenstra K.A., van Drunen R., Berendsen H.J.C. GROMACS User Manual version 3.3.1, www.GROMACS.org
- [29] Агельменев М.Е., Братухин С.М., Мулдахметов З.М., Поликарпов В.В. Моделирование мезогенной системы в жидком агрегатном состоянии // *Ж. физ. хим.* – 2010. – Т. 84, № 7. – С. 1280-1284.
- [30] Agelmenev M.E. The modeling with free boundary // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – Vol. 545, № 1. – P. 190-203.
- [31] Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Пак В.Г., Поликарпов В.В., Яковлева О.А. Компьютерное моделирование поведения арилпропаргильовых эфиров фенолов // *Ж. физ.хим.* – 2008. – Т. 82, № 5. – С. 902-907.

REFERENCES

- [1] Liaw D.-J., Wang K.-L., Huang Y.-C., Lee K.-R., Lai J.-Y., Ha C.-S. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2012. Vol. 37. P907-974.
- [2] Chisca S., Musteata V.-E., Sava I., Bruma M. Dielectric behavior of some aromatic polyimide films. *European Polymer Journal*. 2011. Vol. 47. P. 1186-1197.
- [3] Huang Y.-J., Wei C., Liu S.-W., Cheng C.-H., Chen C.T., Wang J.-K. Unified assay of adverse effects from the varied nanoparticle hybrid in polymer–fullerene organic photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2013. Vol. 116. P. 153-170.
- [4] Feng L., Jude O.I. Novel polyimide-b-poly urea supramacromolecule with remarkable thermomechanical and dielectric properties. *European Polymer Journal*. 2013. Vol. 49. P. 1811-1822.

- [5] Nabarun R., Rajatendu S., Bhowmick A.K. Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 2012. Vol. 37. P. 781-819.
- [6] Mahouche-Chergui S., Guerrouache M., Carbonnier B., Chehimi M.M. Polymer-immobilized nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2013. Vol. 439. P. 43-68.
- [7] Pan R., Zhao W., Song L., Gu Y. Study on the relationship of chemical structure and order aggregation ability of polyimides: A molecular simulation approach. *Computational Materials Science*. 2008. Vol. 44. P. 439-442.
- [8] Kamanina N.V. Mechanisms of optical limiting in π -conjugated organic system: fullerene-doped polyimide. *Synthetic Metals*. 2002. Vol. 127, N 1-3. P. 121-128.
- [9] Pozdnyakov A.O., Kudryavtsev V.V., Friedrich K. Sliding wear of polyimide-C₆₀ composite coatings. *Wear*. 2003. Vol. 254, N 5-6. P. 501-513.
- [10] Wang C., Guo Z.-X., Fu S., Wu W., Zhu D. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures. *Progress in Polymer Science*. 2004. Vol. 29, N 11. P. 1079-1141.
- [11] Cagiao M.E., Pozdnyakov A.O., Krumova M., Kudryavtsev V.V., et al. Nanostructure evolution during thermal treatment of polyimide-fullerene composites as revealed by WAXS and SAXS. *Composites Science and Technology*. 2007. Vol. 67, N 10. P. 2175-2182.
- [12] Kamanina N., Putilin S., Stasel'ko D. Nano-, pico- and femtosecond study of fullerene-doped polymer-dispersed liquid crystals: holographic recording and optical limiting effect. *Synthetic Metals*. 2002. Vol. 127, N 1-3. P. 129-133.
- [13] Zidan M.D., Alsous M.B., Allaf A.W., Allahham A., AL-Zier A. Optical limiting action of C₆₀ doped poly(dimethylacetylendicarboxylate). *Optics & Laser Technology*. 2011. Vol. 43. P. 1343-1346.
- [14] Kamanina N.V., Iskandarov M.O., Nikitichev A.A. Middle infrared optical investigations of fullerene – 2-(*n*-prolinol)-5-nitropyridine. *Optics Communications*. 2003. Vol. 225, N 4-6. P. 337-340.
- [15] Biryulin Yu.F., Syckmanov D.A., Moliver S.S., Orlov S.E., Mikov S.N., Novoselova A.V., Yagovkina M.A. Investigation of C₆₀ fullerene films on polymer substrates. *Microelectronic Engineering*. 2003. Vol. 69, N 2-4. P. 505-510.
- [16] Chang C.-J., Tseng I.-H., Lin Y.-C., Wu B.-S., Liang B.-J., Tsai M.-H. Soluble polyimide films as alignment layers for bistable chiral-tilted homeotropic nematic liquid crystal display applications. *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 544. P. 74-78.
- [17] Elouali M., Elouali F.-Z., Beyens C., Yaroshchuk O., Abbar B., Maschke U. The effect of diamond nanoparticles on electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2012. Vol. 561. P. 136-144.
- [18] Park J.-C., Park D.-J., Son K.-C., Kim Y.-B. The properties of homeotropic alignment materials as the side chain molecular structure in polyimides. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2007. Vol. 479. P. 191-203.
- [19] Darinskii A., Zarembo A., Balabaev N., Neelov I., Sundholm F. Molecular dynamics simulation of a flexible polymer network in a liquid crystalline solvent; dynamical properties. *Polymer*. 2004. Vol. 45. P. 8901-8911.
- [20] Ciuchi F., Giocondo M., Barberi R. Electrically controlled defects at a liquid crystal-polyimide interface. *Liquid Crystals*. 2008. Vol. 35, N 1. P. 99-102.
- [21] Sundararajan P.R., Sacripante G., Wang Z.Y. The possibility of intra-molecular nematic order via chain folding in perylene-containing polyimides: a molecular dynamics study. *Computational and Theoretical Polymer Science*. 2000. Vol. 10. P. 219-220.
- [22] Liu Z., Yu F., Zhang Q., Zeng Y., Wang Y. Preparation and characterization of a novel polyimide liquid crystal vertical alignment layer. *European Polymer Journal*. 2008. Vol. 44. P. 2718-2727.
- [23] Guo M., Wang X. Polyimides with main-chain photosensitive groups: Synthesis, characterization and their properties as liquid crystal alignment layers. *European Polymer Journal*. 2009. Vol. 45. P. 888-898.
- [24] Fang Y.-Q., Wang J., Zhang Q., Zeng Y., Wang Y.-H. Synthesis of soluble polyimides for vertical alignment of liquid crystal via one-step method. *European Polymer Journal*. 2010. Vol. 46. P. 1163-1167.
- [25] Stöhr J., Samant M.G. Liquid crystal alignment by rubbed polymer surfaces: a microscopic bond orientation model. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1999. Vol. 98-99. P. 189-207.
- [26] Agelmenev M.Ye., Bazhikov K.T., Muldakhmetov Z.M., Sizykh M.Yu. Effect of halogen atoms on mesomorphism acetylenic compounds. *Jour. Phys. chem.* 2002. Vol. 76, N 10. P. 1891-1893. (in Russ.).
- [27] Muldakhmetov Z.M., Agelmenev M.Ye., Sovetov Ye.S. The effect of substituents on the mesomorphism acetylenic compounds. *Jour. Phys. chem.* 1999. Vol. 73, N 11. P. 2085-2086. (in Russ.).
- [28] Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren AR, Apol E., Meulenhoff PJ, Tieleman DP, Sijbers ALTM, Feenstra KA, van Drunen R., Berendsen HJC GROMACS User Manual version 3.3.1, www.GROMACS.org
- [29] Agelmenev M.Ye., Bratukhin S.M., Muldakhmetov Z.M., Polikarpov V.V. Modeling mesogenic system in the liquid state. *Jour. Phys. chem.* 2010. Vol. 84, N 7. P. 1280-1284. (in Russ.).
- [30] Agelmenev M.Ye. The modeling with free boundary. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2011. Vol. 545, N 1. P. 190-203.
- [31] Agelmenev M.Ye., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. Computer modeling of the behavior of arilpropargilovyh esters of phenols. *Jour. Phys.chem.* – 2008. – Vol. 82, N 5. P. 902-907. (in Russ.).

ПОЛИИМИД НЕГЗІНДЕГІ ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ҚАТЫСУЫМЕН БОЛАТЫН НЕМАТИКАЛЫҚ СҰЙЫҚ КРИСТАЛДАРДЫҢ ІС-ӘРЕКЕТІН МОДЕЛЬДЕУІ

М. Е. Агелменев, З. М. Молдахметов, С. М. Братухин, В. В. Поликарпов, О. Б. Иргашева

Аннотация. Берілген жұмыста сұйық кристалдар кластеріндегі полимер тізбектер ықпалының зерттеу нәтижелері көрсетілген. Полимерлердің және олардың көп санында полярлық емеқ СҚ молекуланың орталық кластерінде бар болуы, тәртіптіліктің артуына әкелетіні анықталды. Электрдің өріс кернеулігінің артуы СҚ молекуланың балку моментінен ($T=306\text{K}$) S_{zz} өріс бойымен қайта бағдарлауына әкелетіні анықталды. Полярлық молекуланың балку нүктесіндегі байланыс энергиясының шамасы 0,2 эВ сәйкес келеді.

Поступила 05.02.2015г.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

[www:nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)
chemistry-technology.kz

Редакторы: *М. С. Ахметова, Ж. М. Нургожина*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 16.02.2015.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
6,0 п.л. Тираж 300. Заказ 1.