

Natura i zastosowanie związków ciekłokrystalicznych

Przez wiele lat związki ciekłokrystaliczne traktowano jako swoistą ciekawostkę fizyczną. Dopiero w latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia nastąpił бурлиwy rozwój badań nad tymi substancjami chemicznymi, związany z ich różnorodnymi zastosowaniami. Obecnie chemia związków ciekłokrystalicznych stanowi odrębną gałąź nauki.

■ KATARZYNA DOBROSZ-TEPEREK, BEATA DASIEWICZ

Wyniki badań zsyntetyzowanych związków ciekłokrystalicznych, zarówno ciekłych kryształów (LC), jak i polimerów ciekłokrystalicznych (PLC) wskazują na szybki rozwój tej dziedziny nauki w ostatnim trzyleciu. Jednakże człowiek nie był pierwszą istotą, która otrzymała związki tego typu. W 1989 roku chińscy naukowcy z uniwersytetu w Szanghaju Guiyang Li i Tongyin Yu odkryli, że fibroina (substancja białkowa wydzielana przez gąsienice jedwabnika mormonowego, będąca podstawowym składnikiem jedwabiu naturalnego) jest związkiem ciekłokrystalicznym [1]. Okazało się zatem, że jedwabniki wytwarzały związki ciekłokrystaliczne przed pojawieniem się człowieka. Dalsze badania naukowców z całego świata pokazały, że w naturze związkami ciekłokrystalicznymi są również kwas DNA oraz wirus mozaiki tytoniowej.

Pierwsze naukowe doniesienie na temat związków ciekłokrystalicznych opublikował w 1888 roku austriacki botanik Friedrich Reinitzer, zajmujący się badaniami benzoesu cholesterolu [2]. Stwierdził, że związek ten, topiąc się w temperaturze 145,5°C, początkowo tworzył nie klarowną, ale mętną ciecz, która miała bardzo dużą lepkość i wykazywała barwne efekty. Dopiero przy dalszym ogrzewaniu, w tem-

peraturze 178,5°C następowało przejście w przezroczystą ciecz izotropową. W rok później zjawiskiem tym zainteresował się niemiecki fizyk Otto Lehmann, który uznał stan mętnego cieczy za odrębny stan skupienia materii, któremu nadał nazwę ciekłego kryształu (tzw. termotropowego – ang. *Thermotropic Liquid Crystal*) [3]. Lehmann wykrył również, że faza ciekłokrystaliczna może powstawać przy rozpuszczaniu, np. oleinianu potasu w mieszaninie wody i alkoholu (tzw. liotropowy ciekły kryształ – ang. *Liotropic Liquid Crystal*). Upłynęło kilkadziesiąt lat, zanim w 1923 roku niemiecki chemik Daniel Vorländer zdał sobie sprawę z możliwości istnienia także polimerów ciekłokrystalicznych. Zadał sobie pytanie: „Co stanie się z cząsteczkami, gdy będą stawać się coraz dłuższe, czy stan ciekłokrystaliczny wtedy zaniknie? Z moich doświadczeń wynika, że własności mezofazowe (przyp. *mezos* – z greckiego pośredni) nie są ograniczone długością łańcucha, chyba że substancja nie może topić się bez rozkładu i nie może być zaobserwowana pod mikroskopem” [4]. Od tego czasu coraz częściej pojawiają się prace dotyczące związków ciekłokrystalicznych. Oprócz celów poznawczych, zainteresowanie tego typu związkami wiąże się z możliwościami ich wykorzystania w praktyce [5,6].

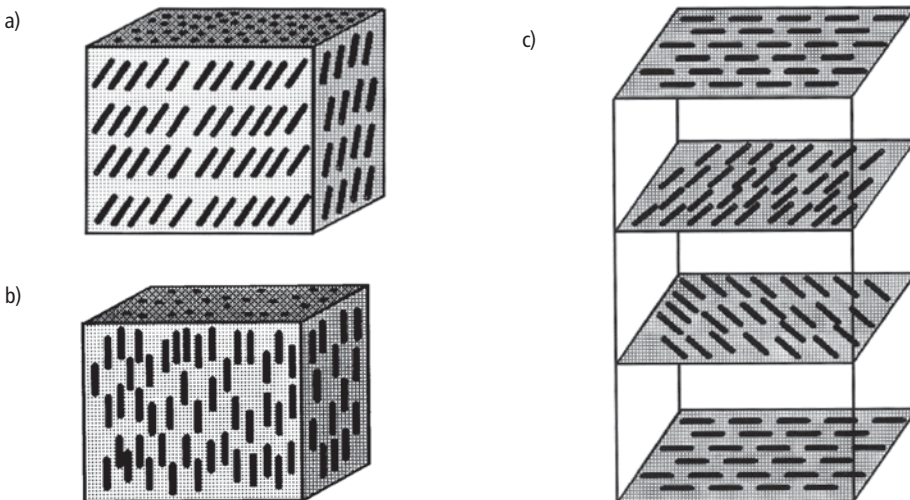
Ogólna charakterystyka związków ciekłokrystalicznych

Faza ciekłokrystaliczna występuje w związkach o odpowiedniej budowie grupy mezogenicznej, mającej kształt wydłużonego pręta (część) lub kształt dysku (Rys. 1). Obserwowane uporządkowanie dalekiego zasięgu (jak w krystalicznych ciałach stałych, a nie występujące w cieczy izotropowej) powstaje dzięki istnieniu oddziaływań międzycząsteczkowych, m.in. van der Waalsa i wiązań wodorowych.



Rys. 1. Budowa grupy mezogenicznej: a) prętopodobna, b) dyskopodobna

Według francuskiego chemika Georgesa Friedela [7] związki ciekłokrystaliczne, w zależności od stopnia uporządkowania cząsteczek, można podzielić na trzy grupy: smektyczne, nematyczne i cholesteryczne (Rys. 2).



Rys. 2. Grupy związków ciekłokrystalicznych: a) smektyki, b) nematyki, c) cholesteryki

Smektyki nazwę swą zawdzięczają pierwszej poznanej grupie związków (*smektos* – z greckiego mydłopodobne), które były mydłami (palmitynian sodu i potasu). Są one grupą ciekłych kryształów o największym stopniu uporządkowania. Charakteryzują się warstwowym, jak również równoległym ułożeniem cząsteczek. Sprawia to, że ciekłe kryształy tego typu mają sztywną strukturę i wykazują dużą lepkość.

Nematyki posiadają strukturę przypominającą obraz nitki (*nema* – z greckiego: nić). Poza równoległością cząsteczek nie występuje żadne inne uporządkowanie. Molekuły mogą się przemieszczać we wszystkich trzech kierunkach i swobodnie obracać wzdłuż swoich długich osi. Nematyki są szeroko wykorzystywane w budowie wyświetlaczy ciekłokrystalicznych.

Cholesteryki odznaczają się tym, że cząsteczki leżą w warstwach ustawionych równoległe do siebie, skrzyżowanych względem siebie o niewielki kąt. Pierwszą nowo odkrytą grupą były pochodne cholesterolu, od których pochodzi ich nazwa.

Zastosowania związków ciekłokrystalicznych

W pierwszej połowie lat siedemdziesiątych ubiegłego stulecia rozpoczęto produk-

cję, początkowo małoseryjną, wskaźników ciekłokrystalicznych do aparatury pomiarowej, zegarków, kalkulatorów, jak również pojedynczych egzemplarzy do tablic rozdzielczych samochodów, sygnalizacji ulicznej i komputerów. I tak rozpoczęła się nowa era technologiczna – technologia ciekłokrystaliczna.

Poniżej omawiamy najważniejsze gałęzie przemysłu i nauki, w których obecnie wykorzystuje się związki ciekłokrystaliczne [8–13].

Medycyna – termografia ciekłokrystaliczna

Zastosowanie związków ciekłokrystalicznych w medycynie polega na zobrazowaniu pola temperatury na powierzchni skóry pacjenta. Umożliwia to wykrywanie ewentualnych procesów patologicznych, które z reguły powodują zaburzenia rozkładu temperatury. Obecnie wiele opracowanych metod stosuje się do lokalizacji i diagnostyki nowotworów złośliwych i niezłośliwych oraz ognisk ropno-zapalnych.

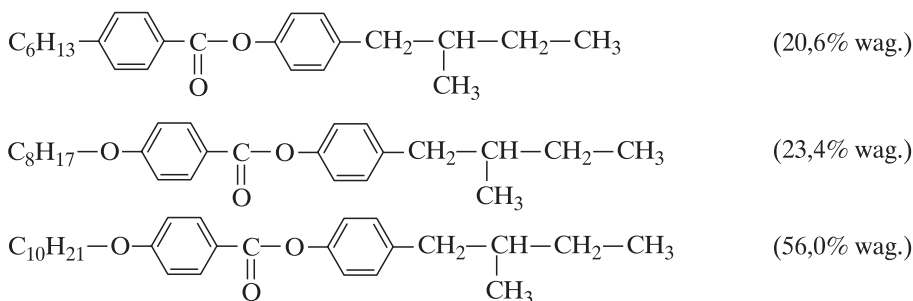
Badania termograficzne należy przeprowadzać w pomieszczeniu o temperaturze pokojowej, bez przeciągów, w warunkach możliwie najbardziej zbliżonych do normalnej aktywności organizmu. Obszar skóry, który ma być poddany badaniom, powinien być odsłonięty na około 10 minut przed ich roz-

poczęciem w celu ustalenia się równowagi cieplnej, odfuszczonej (np. za pomocą etanolu) i ewentualnie pozbawiony owłosienia. Po przygotowaniu pacjenta do badania, przykładą się do skóry folię termograficzną i rejestruje termogram. I tak, np. w przypadku nowotworów piersi u kobiet wzrost temperatury skóry o 0,5 K jest często oznaką występowania nowotworu niezłośliwego, podczas gdy wzrost o 2 K sugeruje występowanie nowotworu złośliwego. Podstawowymi związkami ciekłokrystalicznymi stosowanymi dla potrzeb medycyny są mieszaniny nematyczne (przykład – Rys. 3).

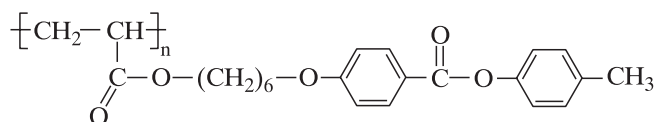
Elektrooptyka

• przetworniki sygnałów w optyce nieliniowej

Działanie takich przetworników polega na tym, że na związek ciekłokrystaliczny pada wiązka światła laserowego. W ten sposób cząsteczki przyjmują strukturę podobną do książek ułożonych na półce (ang. *bookshelf geometry*). Ułożenie takie charakteryzuje się tym, że warstwy są prostopadłe do powierzchni nośnych przetwornika, natomiast cząsteczki w każdej warstwie są pochylone o pewien kąt (20–50°). Przykład związku ciekłokrystalicznego stoso-



Rys. 3. Mieszanina ciekłych kryształów stosowana w medycynie



Rys. 4. Polimer ciekłokrystaliczny stosowany w optyce nieliniowej

wanego w optyce nieliniowej został podany na rysunku 4.

- **plaskie monitory ciekłokrystaliczne**

Ekranu ciekłokrystaliczne stały się popularnym elementem wyposażenia naszych mieszkań. Zajmują mało miejsca, w dodatku mają bardzo przyjemny dla oka, stabilny i kontrastowy obraz. Ważny jest również aspekt zdrowotny – w przeciwieństwie do monitorów tradycyjnych, monitory ciekłokrystaliczne praktycznie nie emitują szkodliwego promieniowania elektromagnetycznego. Zaawansowane badania w technologii ciekłokrystalicznej i osiągnięte rezultaty wskazują, że w XXI wieku pojawia się nowa technologia, nazwana LEP's (ang. *Light Emitting Polymers*). Technologia produkcji płaskich wyświetlaczy, opatentowana całkowicie przez brytyjską firmę *Cambridge Display Technology*, związaną z Cambridge University, wykorzystuje odpowiednio skomponowane polimery ciekłokrystaliczne do budowy kolorowego ekranu *bez podświetlania*, wyglądającego jak pokryta folią kartka papieru (ang. *paper view*). Ocenia się, że po wdrożeniu do seryjnej produkcji ekrany polimerowe mogą być nawet do 60% tańsze od obecnie produkowanych.

Chromatografia gazowa

Jest to metoda analityczna, która polega na przekształceniu badanej substancji w parę i przepuszczeniu jej przez kolumnę wypełnioną fazą stacjonarną. W tym przypadku właściwy materiał, z którego wykonuje się membranę (fazę stacjonarną) należy zmieszać z ciekłokrystalicznym związkami (np. polimerem zawierającym łańcuch polisiloksanowy) w odpowiednim rozpuszczalniku. Następnie otrzymaną mieszaninę ogrzewa się pod zmniejszonym ciśnieniem w celu przeprowadzenia związku ciekłokrystalicznego w stan mezofazy. Pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego następuje orientacja cząstek wzdłuż określonego kierunku, tzw. direktora. W ten sposób otrzymuje się fa-

zę stacjonarną w postaci „nasyconej gąbki”. Stosując tę metodę można bardzo dokładnie rozdzielić izomery węglodorów, np. benzopirenu, których cząsteczki mają różne przekroje poprzeczne i lepiej albo gorzej pasują do matrycy ciekłokrystalicznej.

Wykrywanie skażeń powietrza

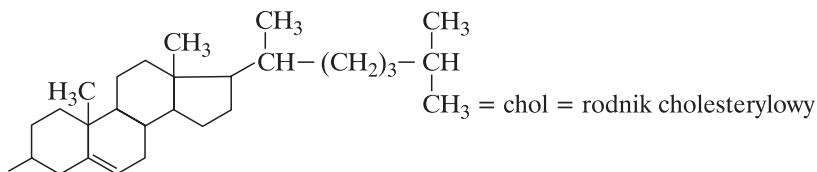
Jeżeli warstwa ciekłokrystaliczna jest wystawiona na działanie domieszek (zanieczyszczeń), np. par związków organicznych, to pewna ich ilość dyfunduje do warstwy, co prowadzi do drastycznych zmian we własnościach termooptycznych związku ciekłokrystalicznego. Powyższe rozumowanie było podstawą podjęcia próby wykorzystania związków ciekłokrystalicznych do wykrywania zanieczyszczeń atmosfery, np. środków trujących (m.in. tabunu, sarinu, somanu, DFP, iperytu S, dwufosgeny, dwusiarczku węgla). Przykładem związków ciekłokrystalicznych stosowanych do wykrywania par toksycznych substancji organicznych jest mieszanina estrów cholesterolu: oleinowęglanu, pelargonianu i chloru cholesterylu (Rys. 5).

Defektoskopia ciekłokrystaliczna

Związki ciekłokrystaliczne znalazły zastosowanie w nieniszczących badaniach obiektów nieprzezroczystych, czyli defektoskopii. Metoda ta umożliwia wykrywanie zatorów i przewężeń w przewodach wymienników cieplnych, przez określenie rozkładu temperatur na powierzchni przewodu podczas cyklicznego obiegu cieczy. Defektoskopia ciekłokrystaliczna jest w szczególności użyteczna w lokalizacji zatorów z substancji organicznych, trudnych do wykrycia na drodze radiologicznej.

Dydaktyka chemii fizycznej

Związki ciekłokrystaliczne mogą być z powodzeniem zastosowane do zobrazowania wielu zjawisk z nauki o cieple. Pozwalają uczniom [12] na lepsze zrozumienie tego działu nauki oraz studentom [13] na szybsze przyswojenie trudnych do wy-



- a) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{O} - \text{chol}$ (44,4% wag.)
- b) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{C}(\text{O}) - \text{O} - \text{chol}$ (29,6% wag.)
- c) $\text{Cl} - \text{chol}$ (26,0% wag.)

Rys. 5. Mieszanina ciekłych kryształów stosowana w wykrywaniu skażeń powietrza: a) oleinowęgłan cholesterylu, b) pelargonian cholesterylu, c) chlorek cholesterylu

obrażenia zagadnień, takich jak: dyfuzyjność cieplna materiałów (np. metali, tworzyw sztucznych), adiabatyczne rozszerzanie gumy, moc promieniowania źródeł punktowych (np. żarówek, suszarek).

Ten krótki przegląd nie wyczerpuje nawet w małym stopniu bogactwa zastosowań związków ciekłokrystalicznych. Obecnie znamy ponad 20 tysięcy tego typu związków, a każdy dzień przynosi odkrycia nowych nieznanych do tej pory ciekłokrystalicznych struktur.

Z ostatniej chwili...

Pewna japońska firma do końca 2006 roku ma zamiar wprowadzić na rynek sterowane elektronicznie żaluzje z wykorzystaniem ciekłych kryształów. Budowa żaluzji w postaci kurtyny nie jest zbyt skomplikowana: między dwie tafle tworzywa sztucznego wkomponowano warstwę ciekłych kryształów o łącznej grubości od 0,024 do 0,4 mm, podczas gdy stosowane w oknach szyby mają

zwykle kilka milimetrów grubości. Zgodnie z życzeniem klienta, tafle mogą być zabarwione na czerwono, niebiesko, białą lub żółto (Rys. 6) [14].

LITERATURA

- [1] G. Li, T. Yu: *Mikromol. Chem. Rapid Commun.*, 10 (1989) 387.
- [2] F. Reinitzer: *Monatsh. Chem.*, 9 (1888) 421.
- [3] O. Lehmann: *Z. Phys. Chem.*, 4 (1889) 462.
- [4] D. Vorländer: *Z. Phys. Chem.*, 105 (1923) 211.
- [5] K. Dobrosz-Teperek: *Synteza i badanie ciekłokrystalicznych poli-merów grzebieniowych zawierających cholesterolową grupę mezogeniczną*, PW, Warszawa 1995.
- [6] A. Teperek, W. Czajkowski, W. Fabianowski: *Patent Application* nr WP/34/94.
- [7] G. Friedel: *Ann. Physique*, 18 (1922) 273.
- [8] A. A. Collyer: *Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications*, Elsevier Applied Science, London and New York 1992.
- [9] J. Żmija, J. Zieliński, J. Parka, E. Nowinowski-Kruszelnicki: *Di-spleje ciekłokrystaliczne*, PWN, Warszawa 1993.
- [10] J. Żmija, S. Klosowicz, W. Borys: *Cholesteryczne ciekłe kryształy w detekcji promieniowania*, WNT, Warszawa 1989.
- [11] R. Sobkowski, M. Winter: *Świat w płaskim wymiarze*, <http://www.opoka.org.pl/varia/internet/plaskiemonitory.html>.
- [12] http://www.opticsexcellence.org/SJ_TeamSite/pdfs/manuscriptrev2.pdf.
- [13] J. L. Ferguson: „Experiments with Cholesteric Liquid Crystals,” *Am. J. Phys.*, 38 (1970) 425.
- [14] <http://www.pcword.pl/news/94037/100.html>.



Rys. 6. Elektroniczna kurtyna

dr inż. KATARZYNA DOBROSZ-TEPEREK

Nauczyciel akademicki, starszy wykładowca w Katedrze Chemii Wydziału Technologii Żywności SGGW w Warszawie. Prowadzi badania nad doskonaleniem metod dydaktycznych w szkole wyższej.

dr BEATA DASIEWICZ

Nauczyciel akademicki, adiunkt w Katedrze Chemii Wydziału Technologii Żywności SGGW w Warszawie. Specjalizuje się w analizie związków organicznych w żywności.