

Sinteza i svojstva tekućih kristala

Tančak, Elena

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:686311>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Elena Tančak

SVOJSTVA I SINTEZA TEKUĆIH KRISTALA

Završni rad

Mentor rada: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Osijek, 2020.

SAŽETAK

Tekući kristali su tvari koje posjeduju svojstva tekućina i čvrstih tvari. Njihove molekule imaju uređenu strukturu jer posjeduju određenu orijentaciju i visok stupanj uređenosti kao što su molekule u kristalima, no za razliku od čvrstih tvari su fluidni te se kreću poput tekućina. Ono što ih od tekućina još razlikuje, izuzev visokog stupnja uređenosti i orijentiranih molekula, je svojstvo anizotropije koje je osnova fizikalnih svojstava tekućih kristala. Ovisno o vanjskim uvjetima u kojima se nalaze, stupnju uređenosti i orijentaciji molekula mogu biti postojani u dvije osnovne faze: termotropnoj fazi koja egzistira u točno određenom temperaturnom intervalu izvan kojega je faza tekućeg kristala narušena te liotropnoj fazi koja osim o temperaturi sustava ovisi i o njegovoj koncentraciji. Tekući kristali također grade polimerne strukture od kojih je najpoznatiji primjer poli-parafenilen tetraftalamid, komercijalnog naziva Kevlar. Najvažnija primjena tekućih kristala u današnjoj uporabi su dobro poznati LCD (engl. Liquid crystal display) zaslone koji imaju široku primjenu u raznim uređajima.

Ključne riječi: tekući kristali, stupanj uređenosti, orijentacija, anizotropija, termotropna faza, liotropna faza

ABSTRACT

Liquid crystals are materials that possess both liquid and crystalline properties. Their molecules have a very organized structure because they possess distinct orientation and a high degree of organization as molecules in crystals. But, apart from solid state, they flow as fluids. Excluding the high degree of organization, anisotropy is also a property that distinguishes liquid crystals from liquids, and that is the basis of their physical properties. Depending on external conditions, degree of organization and orientation of molecules, they can be found in two basic phases: thermotropic which is stable in a certain temperature interval and lyotropic phase which, besides temperature, depends on the concentration of the solution. Liquid crystals can also build polymer structures and the most known is Poly(p-phenylene terephthalamide), known as Kevlar. The most important role of liquid crystals in today's life are well known LCD (liquid crystal displays), displays used in various devices.

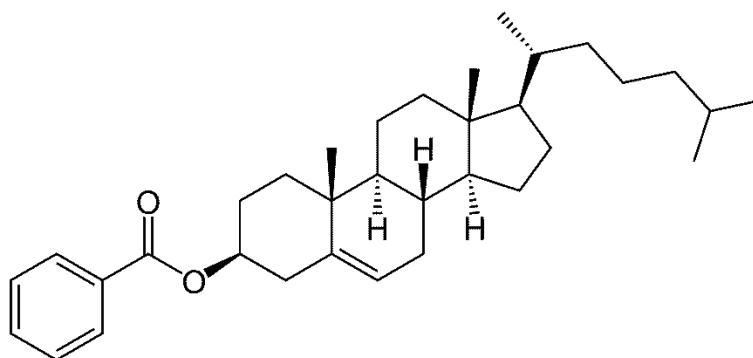
Key words: liquid crystals, degree of organization, orientation, anisotropy, thermotropic phase, lyotropic phase

Sadržaj

1	UVOD	2
2	LITERATURNI PREGLED	4
2.1	Svojstva tekućih kristala	4
2.1.1	Termotropni tekući kristali	5
2.1.2	Liotropni tekući kristali	8
2.1.3	Polimerni tekući kristali	9
2.2	Sinteza tekućih kristala	14
2.3	Primjena tekućih kristala.....	16
2.3.1	Primjena u LCD zaslonima.....	16
2.3.2	Ostale primjene tekućih kristala	19
3	ZAKLJUČAK	20
4	LITERATURNI IZVORI	21

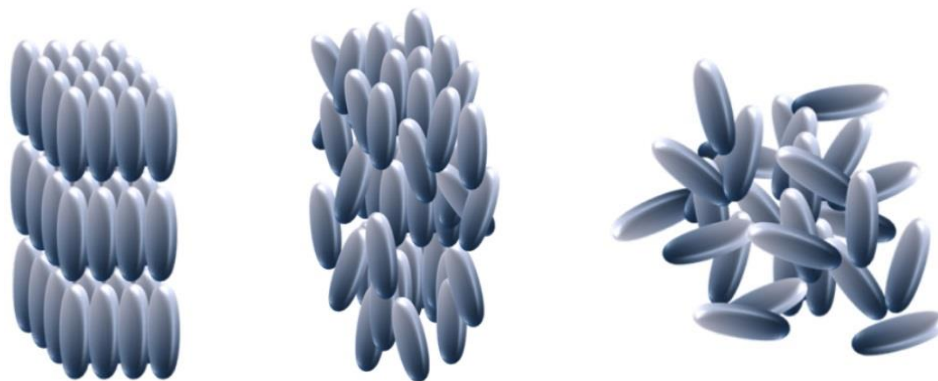
1 UVOD

Tekuće kristale otkrio je 1888. godine austrijski botaničar Friedrich Reinitzer proučavajući derivate kolesterola. Uočio je da kolesteril benzoat, prikazan na slici 1., posjeduje dvije točke taljenja, prvu pri 145°C na kojoj se tvar otapa te postaje bijela, mutna i viskozna te drugu pri 179°C na kojoj tvar postaje izotropna bistra tekućina. Također, otkrio je i da je taj fenomen reverzibilan. [8]



Slika 1. Struktura kolesteril benzoata (Slika preuzeta sa https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_crystal?fbclid=IwAR1giXTBDDq_sDSmsUorTYuVFJAAtIY0KEXCLLuB_xlkd99h-V7zYJLSNQRU, datum pristupa 10. lipnja 2020.)

Tekući kristali su tvari koje se mogu ponašati kao tekućine, no posjeduju svojstva karakteristična za kristale. Egzistiraju u stanju materije koje se nalazi u agregacijskom stanju između tekućeg i krutog. Takvo se stanje još naziva mezofazom. Molekule tekućih kristala pravilno su razmještene i/ili orijentirane kao što su molekule u kristalima, no mogu se kretati poput tekućina. Razlog tomu su tanki slojevi s poprečno orijentiranim molekulama koji mogu kliziti jedan preko drugoga. Razlike u položajima i orijentaciji molekula u čvrstoj tvari, tekućem kristalu i u tekućini prikazane su na slici 2.



a)

b)

c)

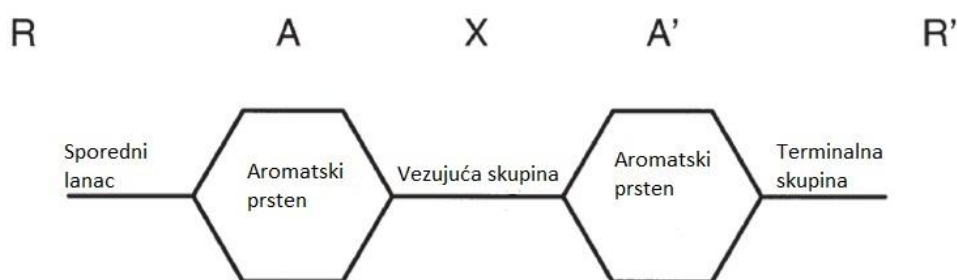
Slika 2. Položaj i orijentacija molekula u: a) krutini, b) tekućem kristalu, c) tekućini (Slika preuzeta sa <https://www.moleculargardens.cnrs.fr/2018/11/08/liquid-crystals/>, datum pristupa 10. lipnja 2020.)

Tekući kristali vrlo lako podliježu vanjskim promjenama kao što su svjetlost, toplina, električno ili magnetno polje te vrlo lako mogu samostalno ukloniti defekte. Kombinacija visokog stupnja uređenosti i mobilnosti čini njihovu prirodu posebnom i široko primijenjivom. [3]

2 LITERATURNI PREGLED

2.1 Svojstva tekućih kristala

Materija općenito može postojati u tri osnovna stanja, kruto, tekuće i plinovito. No, postoji stanje materije između krutine i tekućine sa svojstvima koja podsjećaju na oba stanja; uređenje kao u krutinama i kretanje kao u tekućinama. Ovakva svojstva imaju tekući kristali. To su materijali koji mogu biti u stanju između kristalne krutine i izotropne tekućine. Materijal koji ima svojstva tekućih kristala naziva se mezogenim i u takvoj fazi posjeduje svojstva kristala, uređenu strukturu i orijentaciju molekula kao i anizotropiju optičkih, električnih i magnetnih svojstava, ali ima i svojstva karakteristična viskoznim tekućinama kao što su fluidnost te miješanje kapljica. Spojevi koji predstavljaju mezofaze posjeduju svojstvo simetrije između izotropne tekućine i kristalne krute tvari. Može se reći da su viskozno-elastične prirode. Tekući kristali su izdužene molekule koje su uglavnom međusobno paralelne u mezofazama što doprinosi anizotropnim svojstvima. Ta svojstva utječu na njihovu viskoznu i elastičnu prirodu zbog čega vrlo lako podliježu vanjskim faktorima te mijenjaju svoju konfiguraciju. Većina tekućih kristala su po sastavu organske molekule sastavljene od π -konjugiranog sustava na kojeg su vezani fleksibilni alkilni lanci. Slabo su topljivi u organskim otapalima što ograničava njihovu primjenu u optoelektričnim sustavima. Vezani alkilni lanci smanjuju točku tališta i povećavaju topljivost dok štite konjugirani sustav od dodira s kisikom. Ako sadrže benzen, smatraju se derivatima benzena. Slika 3. prikazuje općenitu strukturnu formulu tekućeg kristala.



Slika 3. Prikaz općenite molekularne strukture tekućeg kristala (Slika je preuzeta iz I.-C. Khoo, *Liquid Crystals*, Wiley-Interscience a John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.)

Faze tekućih kristala mogu se podijeliti u dvije osnovne kategorije: termotropna faza čije prijelaze uzrokuje promjena temperature te liotropna faza koja se događa u otopini i nastaje pod utjecajem promjene koncentracije otopljene tvari. Termotropni tekući kristali mogu biti postojani u tri faze; nematična, smektična i kiralna, a faze se međusobno razlikuju s obzirom na slaganje i usmjerenost molekula u prostoru. Tekući kristali također mogu graditi i polimerne strukture. Uglavnom ih čine aromatski polimeri, a mogu biti i liotropni i termotropni. [10]

2.1.1 Termotropni tekući kristali

Termotropna faza tekućih kristala egzistira u točno određenom uskom temperaturnom intervalu. Povišenjem temperature iznad gornje granice temperaturnog intervala, dolazi do narušavanja strukture tekućeg kristala te on prelazi u tekuće agregatno stanje.

Zagrijavanjem kristala gubi se njegova struktura i položaj molekula, ali ne i njihova orijentacija. Jake međumolekulske sile održavaju molekule pravilno orijentirane duž određene osi zbog čega se zadržava stupanj uređenosti. Molekule se mogu kretati kao u tekućini, ali posjeduju anizotropna svojstva karakteristična kristalima. Daljnjim zagrijavanjem i prelaskom temperature iznad gornje granice intervala, molekule imaju puno veću kinetičku energiju zbog koje postaju slobodnije, gubi se pravilna orijentacija i usmjerenost te dolazi do nastanka tekuće faze. U slučaju preniske temperature, odnosno temperature niže od donje granice temperaturnog intervala u kojem je termotropna faza stabilna, dolazi do kristalizacije i tekući kristal poprima pravilno uređenu strukturu kristala. Termotropni tekući kristali mogu biti u tri faze; nematičnoj, smektičnoj i kiralnoj. Slaganje i orijentacija molekula u prostoru razlikuju ove faze.

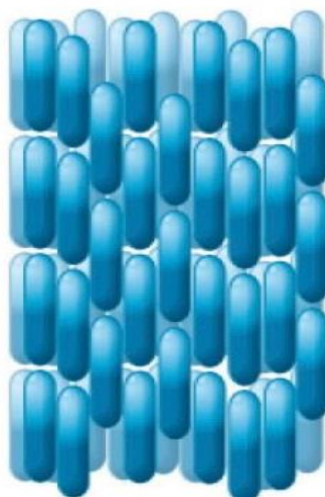
Nematična faza je najneuređenija od svih triju faza termotropnih tekućih kristala. Također, to je jedna od najčešćih faza tekućih kristala. Molekule su nasumice smještene, nemaju definirani položaj i vrlo su fluidne, kao što su molekule u tekućinama. No, one su poredane i usmjerene uzduž određene osi. Iako su jednako usmjerene, krajevi im se ne nalaze u jednoj ravnini. Fizička svojstva molekula tekućih kristala u nematičnoj fazi jednaka su u n i $-n$

smjeru. Ako pojedine molekule nose trenutni dipolni moment, ukupni dipolni moment izostaje. No, zbog polarnosti, smjer molekula može se kontrolirati primjenom električnog polja. Ovo svojstvo je osnova za LCD ekrane i elektrooptičke uređaje. Zbog nedefiniranog položaja molekula, svojstva materijala u ovoj fazi strogo su anizotropna. [9] Parameter \bar{n} definira prosječnu orijentaciju svih molekula u ovoj fazi, a stupanj uređenosti opisan je parametrom S koji se računa prema formuli:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2\theta - 1 \rangle$$

gdje θ predstavlja kut između pojedine molekule i parametra \bar{n} te je sumiran preko svih molekula. Uobičajene vrijednosti S za nematičnu fazu iznose između 0,4 i 0,7. [10]

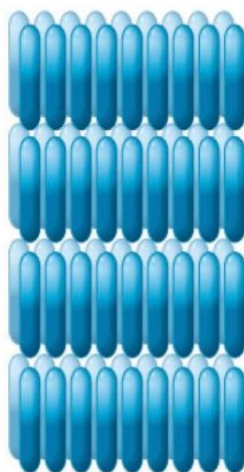
Uređenost kristala u nematičnoj fazi najviše ovisi o temperaturi sustava. Ako vrijednost temperature prelazi gornju granicu za tu fazu, u potpunosti se gubi orijentacija molekula u sustavu. Sustav prelazi u izotropnu fazu u kojoj ima svojstva tekućine. [9]



Slika 4. Prikaz molekula u nematičnoj fazi (Slika preuzeta sa https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s15-08-liquid-crystals.html, datum pristupa 15. Lipnja 2020.)

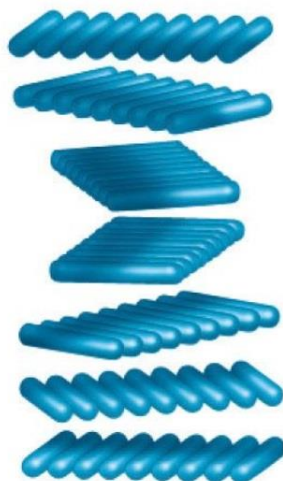
Smektična faza tekućih kristala ima najviši stupanj uređenosti od svih triju faza. Molekule u ovoj fazi nalaze se u istoj ravnini i istog su smjera. Stvara se slojevita struktura kod koje su slojevi međusobno paralelni i protežu se duž određene osi. Dosad je poznato barem devet različitih smektičnih faza. Najjednostavnija je smektična A faza, **SmA**. Kao i u nematičnoj fazi, osi su orijentirane prosječno u istom smjeru, ali u konačnici su molekule organizirane u slojevima zbog kojih je faza fluidna. Smektična B faza, **SmB**, nastaje tako što se u **SmA**

fazu uvodi heksagonalna simetrija u slojeve čime se povećava uređenost. Molekule se pozicioniraju u mjesta koja opisuju tzv. heksagonsku mrežu. Ako se molekule u **SmA** fazi naginju uzduž slojevitih površina, nastaje smektična C faza, **SmC**. Smektična F, **SmF** i smektična I, **SmI** faza nastaju naginjanjem molekula prema najvišoj točki heksagonske mreže i mnogo su fluidnije. **SmC**, **SmF** i **SmI** faze mogu također postojati kao kiralne modifikacije (**SmC***, **SmF*** i **SmI***) dodatkom kiralnog aditiva ili razdvajanjem racemičnog materijala koji je u nekoj od ovih faza.



Slika 5. Prikaz molekula u smektičnoj fazi (Slika preuzeta sa https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s15-08-liquid-crystals.html, datum pristupa 15. lipnja 2020.)

Kiralna faza uveliko nalikuje na nematičnu fazu, no molekule imaju tendenciju stvaranja zavojite strukture. Svaki pojedini sloj zakrenut je za određeni kut u odnosu na prethodni (ili sljedeći). Ovo svojstvo je rezultat sinteze kiralne faze; nastaje dodatkom kiralne molekule nematičnim tekućim kristalima. [9]



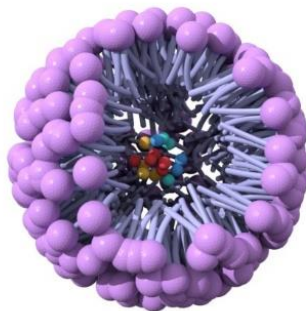
Slika 6. Prikaz molekula u kiralnoj fazi (Slika preuzeta sa https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s15-08-liquid-crystals.html, datum pristupa 15. lipnja 2020.)

Zakreti u strukturi omogućuju zakretanje ravnine polarizirane svjetlosti. Ako su molekule polarne, zakretanje se može ugasi primjenom vanjskog električnog polja uzduž osi. Ovo svojstvo se primjenjuje kod elektrooptičkih prekidača; mogu se u vremenu od nekoliko mikrosekundi gasiti i paliti. [10]

2.1.2 Liotropni tekući kristali

Liotropni tekući kristali nastaju kada dođe do otapanja određene količine materijala u nekom otapalu. Najčešći sustavi su otopine vode i amfipatskih molekula, kao što su sapuni, deterdženti i lipidi. Amfipatske molekule sastoje se od hidrofilnog dijela koji na sebi ima polarne skupine zbog kojih se lako veže na vodu te hidrofobnog dijela koji ima nepolarne i nenabijene skupine zbog kojih odbija vodu. Ono što određuje hoće li do ove faze tekućih kristala doći je količina (koncentracija) otapala. [9]

Kada se amfipatske molekule nađu u vodenom mediju, one se slažu u nakupine na način da je hidrofobni dio okrenut prema unutrašnjosti nakupina, a hidrofilni dio okreće se prema površini i ostvaruje povoljne interakcije s vodom. Pri vrlo niskim koncentracijama otopine, amfipatske molekule bit će u disperznom stanju bez prostornog uređenja. No, porastom koncentracije do određene vrijednosti, tzv. micelne koncentracije, molekule će se formirati u micelle. Primjer micelle prikazan je na slici 7. One mogu biti ionske; pozitivno i negativno nabijene ili nenabijene. [10]



Slika 7. Strukturni prikaz micela, hidrofobni dio okrenut je prema unutrašnjosti, a hidrofilni dio prema površini, odnosno vodi (Slika preuzeta sa <https://www.turbosquid.com/3d-models/3d-micelle-surfactant-molecules-model-1224529>, datum pristupa 15. lipnja 2020.)

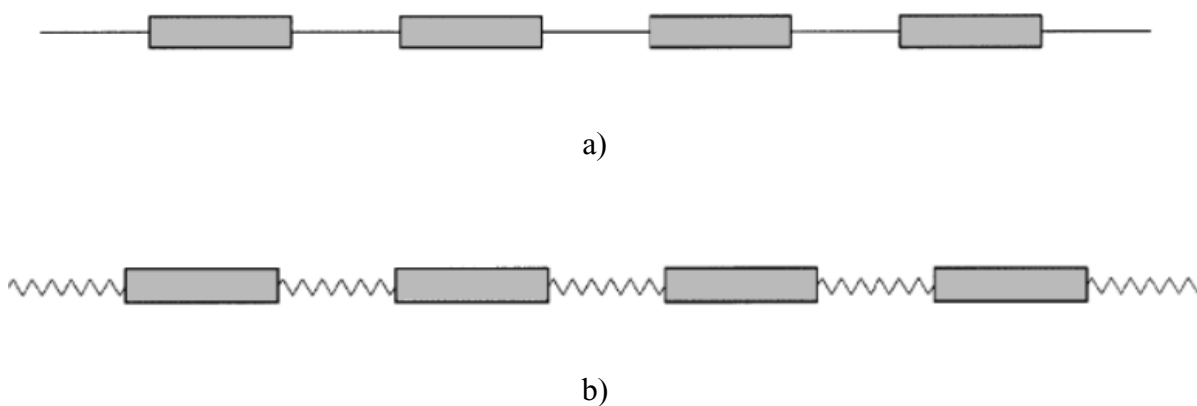
Formiranje micela uzrokuje hidrofobni efekt zbog kojeg se nepolarni ugljikovodični lanci udaljuju od vode uz istovremeno hidriranje polarnih skupina. Ovo rezultira velikom površinom između hidrofobnih i hidrofilnih regija. Te se micelne strukture sfernog oblika slobodno kreću otapalom i, kao i kod disperzne faze molekula, nemaju prostorno uređenje. Daljnjim povećanjem koncentracije otopine, odnosno koncentracije samih micela, dolazi do njihovog prostornog uređenja i formiraju se liotropni tekući kristali. Mogu formirati dvosloje u kojima je hidrofilni dio, kao i kod micela, orijentiran prema otapalu, a hidrofobni dio prema unutrašnjosti. Ovakvi dvosloji mogu stvarati dugačke lance. [10] Zbog slabih međumolekulskih interakcija, samo male promjene okoline (vrijednost pH, temperatura) mogu uzrokovati promjene ove faze, odnosno, njena stabilnost se vrlo lako može narušiti. Zbog toga je otežano proučavanje strukture i svojstava liotropnih tekućih kristala. [11]

2.1.3 Polimerni tekući kristali

Polimeri su velike molekule ili makromolekule sa ponavljajućim strukturnim obrascem. Oni sadrže veliki broj strukturnih jedinica koje se ponavljaju, odnosno dijelova malih jednostavnijih molekula ili spojeva nazvanih monomerima. Polimeri su materijali vrlo široke primjene. Mnogi od njih su prirodni, kao što su proteini (npr. svila i vuna), celuloza (pamuk, drvo), prirodna guma. No, većina polimera je sintetski proizvedena i nalazi primjenu u svakodnevnom životu; npr. plastične vrećice, ambalaža, odjeća.

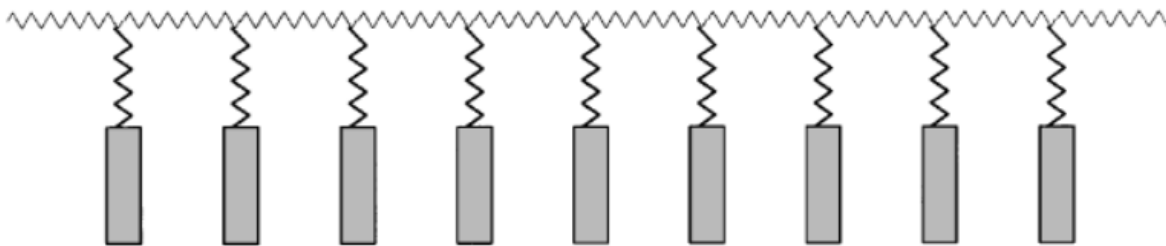
Polimerni tekući kristali su polimeri monomernih jedinica tekućih kristala. Oni mogu biti termotropni (svjostva, struktura i stabilnost ovisi o temperaturi sustava) i liotropni (egzistiraju u točno određenoj koncentraciji otopine i pri određenoj temperaturi). Tri su glavna tipa polimernih tekućih kristala, a međusobno ih razlikuje stupanj fleksibilnosti. To su polimerni tekući kristali glavnog lanca, sporednog lanca i kombinirani polimerni tekući kristali.

Polimeri glavnog lanca grade se na način da se rigidne mezogene grupe udružuju kao što je prikazano na slici 8. [9] Glavni lanac polimernih tekućih kristala sadrži ponavljajuće mezogene monomerne jedinice koje moraju biti anizotropne i sa različitim funkcijskim krajevima kako bi bila moguća polimerizacija i pojava mezofaza. [3] Nastale strukture mogu biti cijele rigidne s malim stupnjem konformacijske slobode (slika 8a) ili fleksibilne s velikim stupnjem konformacijske slobode (monomerne jedinice su rigidne, ali povezane fleksibilnim vezama, tzv. spacer (slika 8 b). [9]



Slika 8. Polimeri glavnog lanca, a) rigidna struktura, b) fleksibilna struktura (Slika preuzeta iz I.-C. Khoo, *Liquid Crystals*, Wiley-Interscience a John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.)

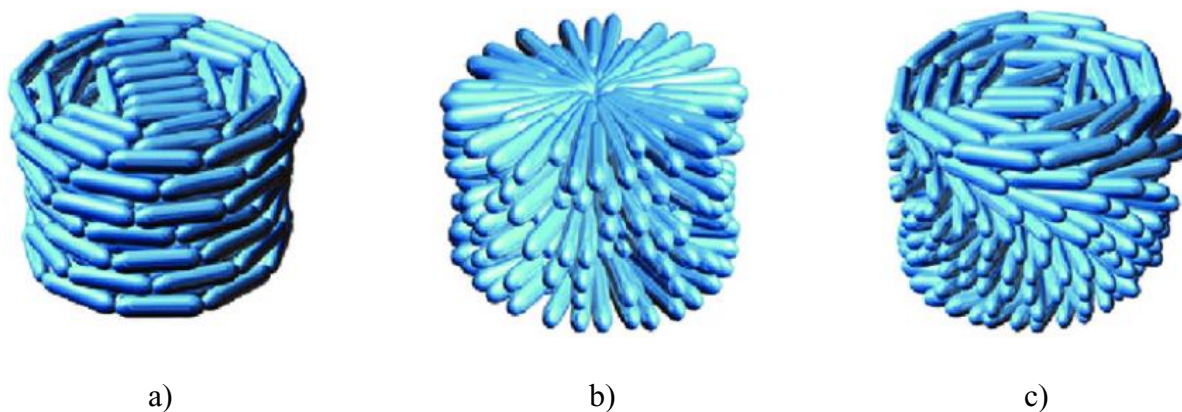
Polimerni tekući kristali sporednog lanca formiraju se na način da se individualne rigidne jedinice vežu na lanac kao privjesci, kao što je prikazano na slici 9. Kombinirani polimerni tekući kristali čine kombinaciju od naizmjenice povezanog glavnog i sporednog lanca. Oni zajedno čine fleksibilnu cjelinu. [2]



Slika 9. Polimer sporednog lanca (Slika preuzeta iz I.-C. Khoo, *Liquid Crystals*, Wiley-Interscience a John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.)

Polimeri glavnog lanca (i termotropni i liotropni) mogu stvarati i nematičnu i smektičnu fazu. No, zbog rigidnosti polimera i različitih veličina lanaca otežano im je slaganje u slojeve zbog čega uglavnom stvaraju nematičnu fazu. Ako su fleksibilne strukture olakšano im je stvaranje slojeva i na taj način je povećana tendencija stvaranja smektične faze. Tekući polimerni kristali glavnog lanca imaju visoku temperaturu taljenja. Ako su u termotropnoj fazi i snizi se temperatura sustava, nematična faza prijeći će u kristalno stanje. Promjena u kristalno stanje dogodit će se i kod liotropnih polimernih tekućih kristala glavnog lanca ako se ekstrahira otapalo. [3]

Primjenom vanjskog električnog ili magnetnog polja moguća je promjena smjera i orijentacije nematične faze. Jedan od načina je primjenom polariziranog UV svjetla. Polarizacijom u različitim smjerovima polimeri tekućih kristala u nematičnoj fazi različito se slažu; mogu biti azimutni, kružni i kružno zavijeni, kao što je prikazano na slici 10. [7]



Slika 10. Trodimenzionalni prikaz slaganja polimera tekućih kristala u nematičnoj fazi a) azimutni, b) kružni, c) kružno zavijeni (Slika preuzeta sa

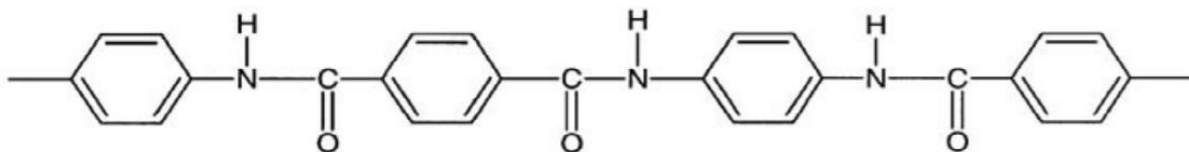
https://www.researchgate.net/figure/Photopolymerizable-liquid-crystal_fig4_233940971?fbclid=IwAR0vEzLP3weUSdJtBikFTmibaZoExFqqgkwm1KneAoOPjJWqO_wslVNZZw, datum pristupa 01. srpnja 2020.)

Polimerne tekuće kristale odlikuje visoka čvrstoća, ali i mogućnost modeliranja primjenom vanjskih utjecaja, kao što je npr. promjena temperature. Oni održavaju svoja svojstva, orijentaciju i anizotropiju što ih čini široko primijenjivom materijalima.

Najpoznatiji i najviše korišten je polimerni tekući kristal je Kevlar, službenog naziva poli-parafenilen tetraftalamid. Kemijska formula mu je $[-CO-C_6H_4-CO-NH-C_6H_4-NH-]_n$ i prisutan je u liotropnoj fazi. [3] Prikazan je na slici 11., a strukturna formula je prikazana na slici 12.



Slika 11. Kevlar (Slika preuzeta sa <https://en.wikipedia.org/wiki/Kevlar?fbclid=IwAR3Zyiy1lhxYT4jZSMWuZO93edC4UkHsK7UeCKgXCbKTN3qdz5b6JPWHBnk>, datum pristupa 10. srpnja 2020.)



Slika 12. Strukturna formula Kevlara (Slika je preuzeta iz I.-C. Khoo, *Liquid Crystals*, Wiley-Interscience a John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.)

Čvrstoća ovog materijala leži u vezama između lanaca polimera. Stvaraju se vodikove veze između karbonilnih grupa i vodikovih atoma lanaca, a dodatnu čvrstoću daju i van der Waalsove i brojne nekovalentne interakcije. Ovaj vlaknasti polimer pokazuje otpornost na visoke temperature. Struktura Kevlara sadrži relativno rigidne molekule koje imaju tendenciju formiranja plosnatih struktura. Orijehtacija i način slaganja lanaca daju mu posebna svojstva: ima malu molekulsku masu, visoku termičku stabilnost (zadržava svoja svojstva pri vrlo visokim i vrlo niskim temperaturama), izrazitu čvrstoću te visoku otpornost na rastezanje, zbog čega je široko primjenjiv. Sintetizira se otapanjem aramidnih polimera (aromatskih poliamida) u sumpornoj kiselini. Debljina nastalih vlakana ne prelazi nekoliko mikrometara, a finalni produkt dobiva se na temperaturi između 150°C–550°C. Ovisno o orijentaciji i slaganju molekula, mogu nastati materijali različite jačine i otpornosti. Primjerice, Kevlar 149 je poznat kao najjači dobiveni Kevlar. Svoju primjenu Kevlar nalazi u proizvodnji kablova, užeta, cijevi, u proizvodnji automobila u izradi guma te karoserija automobile. Koristi se za izradu zaštitne opreme, kao što su neprobojne maske za lice, zaštitna odijela, rukavica (oprema koja služi za zaštitu od vanjskih utjecaja kao što su visoke temperature, mogućnost posjekotina), u izradi sportske odjeće (zaštitna odijela za bicikliste, motocikliste). Primjenu nalazi i u izradi glazbenih instrumenata za proizvodnju žičanih instrumenata te razne audio opreme. [6]

2.2 Sinteza tekućih kristala

Sva fizička i optička svojstva tekućih kristala ovise o svojstvima sastavnih skupina i kako se zajedno kemijski sintetiziraju te o njihovoj primarnoj upotrebi. Budući da su te molekule prilično velike i anizotropne, a samim time i vrlo složene, praktički je nemoguće utjecati na sve moguće varijacije u molekularnoj arhitekturi i rezultirajuće promjene fizičkih svojstava. Ipak, postoje općenito primijenjiva opažanja u ovisnosti fizičkih svojstava tekućih kristala o njegovim sastavnim skupinama.

Kemijska stabilnost tekućih kristala ponajviše ovisi o središnjoj skupini povezivanja. Tekući kristali kod kojih je središnja, odnosno skupina povezivanja, Schiffova baza, obično su prilično nestabilni. Esterski, azo i azoksi spojevi su stabilniji, ali su također podložni vlazi, promjenama temperature i ultraljubičastom (UV) zračenju. Spojevi bez središnje vezne skupine spadaju u najstabilnije tekuće kristale ikad sintetizirane. Najrašireniji je pentilcianobifenil (5CB). [9]

5CB, odnosno 4-cijano-4'-pentilbifenil, je prvi tekući kristal korišten u LCD zaslonima, zbog čega je ovdje detaljnije opisana priprava samog tekućeg kristala i njegova svojstva. Kemijska formula spoja je $C_{18}H_{19}N$, a molarna masa iznosi $249,357 \text{ g mol}^{-1}$. Ako je spoj izotropan bezbojan je, no ako je u nematičnoj fazi, poprima tzv. maglovito bijelu boju. Molekula je dugačka oko 20 \AA . Tekući kristal 5CB prolazi fazni prijelaz iz kristalnog stanja u nematično pri $24 \text{ }^\circ\text{C}$ te iz nematičnog u izotropno stanje pri $35 \text{ }^\circ\text{C}$. 5CB se proizvodi izmjenom odnosno modifikacijom bifenila, linearnom sintezom. Najprije se dodaje elementarni brom radi uvođenja atoma broma na kraju skupine. Zatim se dodaju $AlCl_3$ i C_4H_9COCl , nakon čega slijedi dodavanje KOH i NH_2NH_2 . Do ovoga trenutka molekula će imati atom broma na jednom kraju krute jezgre, a C_5H_{11} na drugom kraju. Konačno, uvođenjem bakrovog (I) cijanida i DMF rezultira uklanjanjem broma i njegovom zamjenom s CN, dajući 5CB. [3] Na slici 13. je prikazan proces sinteze.



Slika 13. Sinteza 4-cijano-4'-pentilbifenila (Slika preuzeta iz P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, 2009.)

Liotropni tekući kristali dobivaju se kada je odgovarajuća koncentracija materijala otopljena u nekom otapalu. Najčešće sintetizirani liotropni tekući kristali su oni kod kojih se kao otapalo koristi voda, a kao materijal amfipatske molekule (molekule koje posjeduju hidrofilni dio koji privlači vodu i hidrofobni dio koji je netopljiv u vodi) poput sapuna, deterdženata i lipida. Ovdje je najvažnija varijabla koja kontrolira postojanje tekuće kristalne faze količina otapala, odnosno koncentracija materijala. U takvim vodeno-amfipatskim sustavima opažen je velik broj faza, neki se pojavljuju kao sferne micide, a drugi posjeduju poredane strukture s jedno-, dvo- ili trodimenzionalnim položajskim redom. Primjeri tih vrsta molekula su sapuni i razni fosfolipidi poput onih koji se nalaze u staničnim membranama. [9]

2.3 Primjena tekućih kristala

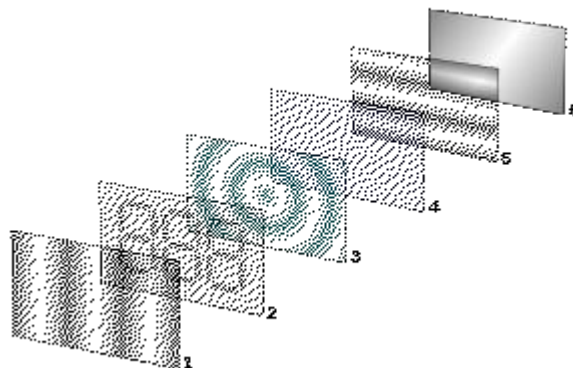
2.3.1 Primjena u LCD zaslonima

Tekući kristali najveću primjenu nalaze u optičkom računalstvu. Najviše se koriste u zaslonima raznih elektroničkih uređaja, poznatijih pod imenom LCD zasloni (engl. Liquid crystal display).

Za materijale koji apsorbiraju polariziranu svjetlost ili uzrokuju razdvajanje vidljive svjetlosti na zrake različitih valnih duljina kaže se da imaju svojstvo dikroizma. Polarizirana svjetlost može se pojavljivati u različitim bojama ovisno o valnoj duljini. Gledajući kristal u smjeru optičke osi bit će jedne boje, a pod drugim kutevima druge boje. Kružni dikroizam je svojstvo koje se temelji na nejednakoj apsorpciji kružno polarizirane svjetlosti ovisno o tome je li ona polarizirana u smjeru kazaljke na satu ili suprotno. Do te pojave dolazi prolaskom svjetlosti kroz optički aktivan spoj. Kod tekućih kristala, to se događa u termotropnoj fazi, točnije, kod tekućih kristala u kiralnoj fazi. Općenito, kiralne molekule ne mogu se preklopiti sa svojom zrcalnom slikom, nemaju ravninu simetrije i razlikuju se u optičkoj aktivnosti; jedan izomer zakreće ravninu polariziranog svjetla u lijevo, a drugi u desno. Padne li bijela svjetlost na tekuće kristale koji su u kiralnoj fazi i posjeduju svojstvo kružnog dikroizma, valna duljina reflektirane zrake ovisit će o upadnom kutu svjetlosti, a boje vidljive na zaslonu ovise o valnoj duljini reflektirane zrake. Boja se može podesiti i pomoću raznih filtera te promjenom orijentacije molekula kristala. Na smjer i orijentaciju moguće je utjecati primjenom električnog polja. Zbog navedenih karakteristika, tekući kristali u kiralnoj fazi koriste se u zaslonima te se sastoje od polarizatora, staklenih ploča između kojih je sloj tekućih kristala (LCD matrica), pozadinskog svjetla i odgovarajućih elektroničkih uređaja. Na slici 14. je prikazan shematski prikaz LCD zaslona. Dva polarizatora međusobno su rotirana pod kutem od 90 stupnjeva. Pozadinsko svjetlo najprije prolazi kroz prvi polarizatorski filter, a prolaskom kroz sloj tekućih kristala dolazi zbog promjene orijentacije propuštene svjetlosti. Svjetlost zbog promjene orijentacije elektromagnetskog vektora može proći kroz drugi polarizacijski filter što omogućuje prozirnost zaslona. LCD zasloni sami ne stvaraju svjetlost stoga se koristi neki vanjski izvor, npr. LED žarulje. [4]

Kako bi se uspješno proizveli LCD zasloni, puno uvjeta mora biti zadovoljeno. Osnovno je sami tekući kristal koji se koristi. Mora biti stabilan u duljem vremenskom periodu, imati

temperaturni interval koji pokriva sve moguće temperature pri kojima bi uređaj bio korišten, mora imati mehanička svojstva koja omogućuju brzo paljenje i gašenje ekrana te točno određena optička svojstva. [3]



Slika 14. Shematski prikaz LCD zaslona, 1. Polarizator s vertikalnim osima, 2. Staklene ploče s elektrodama (oblici na ovim elektrodama odredit će oblike koji se pojavljuju na zaslonu kada je uključen), 3. Sloj tekućih kristala, 4. Staklena ploča s elektrodom čije horizontalne linije su jednake osima horizontalnog polariziranog filma, 5. Polarizirani film sa horizontalnim osima (blokiraju ili propuštaju svjetlost), 6. Reflektirajuća pozadina ili pozadinski izvor svjetlosti (Slika preuzeta sa https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid-crystal_display?fbclid=IwAR0Iy9Wl4KpYgB2fjgYuhFe0Oau7aGsSG0UdDc5UjvT1vqQkqNwHnvcbn6c, datum pristupa 10. kolovoz 2020.)

Prvi popularni uređaj koji je imao LCD zaslon bio je džepni kalkulator. Daljnim razvitkom tehnologije, znanstvenici su morali riješiti najveći problem, pronaći vrstu tekućeg kristala koja funkcionira pri sobnim temperaturama i ima visoke kontraste boja. Pomiješali su preko 3000 vrsta tekućih kristala, napravili više od 500 smjesa te konačno dobili smjesu Schiffovih baza postojanu u temperaturnom intervalu između -20°C i 63°C te radila na temperaturama između 0°C i 40°C , a tekući kristali bili su u nematičnoj fazi. [4]

Vrsta LCD zaslona kod kojih su tekući kristali u nematičnoj fazi naziva se TN LCD, (*eng. Twisted nematic LCD*). Rad ovih zaslona bazira se na orijentaciji molekula u nematičnoj fazi koje mogu propustiti ili zaustaviti polariziranu svjetlost. Ovakav zaslon ima polarizirani film s gornje strane stakla te služi za polarizaciju svjetla prilikom ulaska u sam zaslon. Unutrašnjost gornjeg stakla presvučena je tankim slojem indij-kositar oksida te površinski aktivnom tvari koja omogućuje poravnanje svjetla tako da bude paralelno sa staklom te smjerom polarizacije svjetla koje prolazi kroz polarizirani film. Unutrašnjost donjeg stakla

također je presvučena slojem indij-kositar oksida i površinskom tvari koja omogućuje poravnanje tekućeg kristala koji se nalazi između slojeva stakala na način da bude paralelan sa staklom, no okomit na smjer polarizirane svjetlosti gornjeg stakla. Ovakvo slaganje uzrokuje rotaciju smjera tekućeg kristala za 90° dok putuje od jednog stakla prema drugom te svjetlost prolazi kroz tekući kristal sa smjerom rotiranim za 90° . S obzirom da je smjer polarizacije polariziranog filma s vanjske strane donjeg stakla okomit na polarizirani film, svjetlost će proći kroz njega. Ako je reflektor smješten ispod donjeg stakla, svjetlost koja prolazi kroz zaslon će se reflektirati, rotirajući se ponovno za 90° i proći kroz polarizator. Na ovaj način moguće je dobiti gotovo sve nijanse sive boje, crna slova, brojeve i figure. Kada se ne primijenjuje napon električne struje, polarizirana svjetlost ne prolazi kroz sloj tekućih kristala i neće biti slike na zaslonu. Nedostatak ovakvih zaslona je ovisnost kvalitete slike o kutu gledanja te loš prikaz boja zbog čega su se ravile poboljšane tehnologije izrade zaslona.

U nekim zaslonima koriste se vrste koje kombiniraju tekuće kristale u nematičnoj fazi te polimerne materijale. Da bi ovakvi zasloni radili, dva uvjeta moraju biti zadovoljena. Refrakcijski indeks polimera mora biti jednak refrakcijskom indeksu polariziranog svjetla okomitog na smjer molekula tekućeg kristala. Drugo, polimerni materijal mora inducirati smjer molekula tekućih kristala orijentirajući ga da bude paralelan površini samog polimera. Kada nema primjene vanske električnog polja, svjetlost koja prolazi kroz uređaj nailazi na molekule tekućeg kristala sa različitim refrakcijskim indeksom što uzrokuje raspršenje svjetlosti, a zaslon postaje neprovidan. Primjenom električnog polja, smjer svjetlosti je okomit na smjer molekula tekućeg kristala, a indeks refrakcije polimera jednak je indeksu refrakcije molekula. Nema raspršenja svjetlosti, a samim time ekran je bistar (proziran). Ovakvi zasloni najviše se koriste u izradi prozora te motornih vozila.

LCD zasloni danas nalaze široku uporabu zbog brojnih prednosti koje pokazuju u odnosu na neke druge vrste zaslona (npr. plazma). Imaju bolji prikaz boja zbog postojanja piksela (svaki posjeduje crveni, plavi ili zeleni segment), podržavaju slike veće rezolucije zbog čega imaju kvalitetniju sliku. Također, u usporedbi sa drugim zaslonima troše manje električne energije za primjenu pa su i iz tog razloga prihvatljiviji. [3]

2.3.2 Ostale primjene tekućih kristala

Tekući kristali nalaze primjenu u uređajima kao temperaturni senzori. Najčešća uporaba je u uređajima koji se temelje na selektivnoj refrakciji svjetla. Tekući kristali u termotropnoj fazi ovise o temperaturi i ovisno o njenoj promjeni, može doći do promjene boje zbog njihove sposobnosti reflektiranja svjetlosti određene valne duljine. Na taj način, moguće je odrediti temperaturu na temelju boje tekućih kristala u uređaju. Dodatkom različitih reagenasa i aditiva, moguće je napraviti uređaje raznih temperaturnih raspona. [3]

Tekući kristali nalaze primjenu i u farmaceutskoj industriji. Veliki broj kozmetičkih proizvoda napravljen u formi emulzije. Općenito, emulzija je smjesa dviju tekućina koje se ne miješaju. U toj formi je nestabilna, no njena stabilnost može se povećati dodatkom emulgatora, tvari koja raspršuje jednu supstancu u drugu u obliku kapljica. Npr. emulzija može biti mješavina neke lipofilne i hidrofilne tvari. Emulzije imaju mnoge prednosti; mogu biti varijabilne konzistencije, tekuće, kremaste, imati strukturu mlijeka, a mogu biti i namijenjene za raspršivanje. Tekući kristali primijenjuju se kao emulgatori koji stabiliziraju kozmetičke preparate i kao takvi imaju nekoliko prednosti. Povećavaju stabilnost samih emulzija na način da omogućuju dulje zadržavanje uljastih spojeva raspršenim u vodenom mediju bez njihovih međusobnog odvajanja. Osim toga, produžuju hidrataciju jer se voda zadržava između polimernih lanaca tekućih kristala i time je manje sklona isparavanju primjenom proizvoda na kožu. Također, tekući kristali omogućuju kontrolirano otpuštanje ljekovitih tvari otopljene u uljnom dijelu emulzije, odnosno preveniraju njihovo prebrzo otpuštanje. Još jedna od prednosti tekućih kristala kod ove primjene je kontrolirano otpuštanje ljekovitih tvari otopljenih u uljnom dijelu emulzije. To je moguće zbog slojevite strukture polimernih lanaca koji okružuju uljne kapljice i postepeno ih otpuštaju u kožu te ih štite od mogućeg prijenosa na drugu površinu.

Osim u kozmetici, tekući kristali mogu biti korišteni za liječenje raznih bolesti. Njihov učinak se još uvijek istražuje, no kao potencijalni lijekovi koristili bi se tekući kristali u liotropnoj fazi. Ovisno o samoj prirodi lijeka, mogu biti dodani i u vodeni i u uljani medij. Neki od primjera su tolecina, olecina i apatona koji bi se koristili za liječenje tumorskih stanica. [12]

3 ZAKLJUČAK

Tekući kristali svakim danom nalaze sve veću primjenu. Osim u zaslonima raznih uređaja, kao što su televizori, računala, pametni telefoni, koriste se i u optičkim računalnim sustavima, proizvodnji vlakana velike otpornosti na rastezanje, a primjenu čak nalaze i u kozmetičkoj te farmaceutskoj industriji. Ono što ih čini toliko primijenjivim u različitim područjima su njihova svojstva. Egzistiraju u stanju materije koje se nalazi između tekućeg i krutog pa su im svojstva slična onima anizotropnih kristala kao i svojstvima tekućina. Molekule im posjeduju određenu orijentaciju i visoki stupanj uređenosti, kao i molekule kristala, no mogu se kretati poput tekućina. Postojani su u dvije osnovne faze; termotropna koja egzistira u točno određenom temperaturnom rasponu i liotropna koja osim o temperaturi, ovisi i o koncentraciji molekula tekućeg kristala. Također, mogu i graditi polimerne strukture, od kojih je najpoznatiji Kevlar, vlaknasti materijal visoke otpornosti na rastezanje i široke primjene. Sve više pažnje posvećeno je istraživanjima tekućih kristala. Osim u korištenju svakodnevnih uređaja široko dostupnima ljudskoj populaciji, istražuju se i njihova ljekovita svojstva koja se mogu primijenjivati u liječenju karcinoma.

4 LITERATURNI IZVORI

1. I. Carlescu, *Liquid Crystals - Self-Organized Soft Functional Materials for Advanced Applications*, Intech Open, London, 2019.
2. A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R. B. Meyer, *Polymer Liquid Crystals*, Academic Press, INC., London, 1982.
3. P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, 2009.
4. D. J. R. Cristaldi, S. Pennisi, F. Pulvirenti, *Liquid Crystal Display Drivers: Techniques and Circuits*, Springer, Catania, 2009.
5. K. Goossens, K. Lava, C. W. Bielawski, K. Binnemans, *Chemical Reviews*. **116(8)** (2016), 4643-4807
6. V. Grumezescu, A. M. Grumezescu, *Materials for Biomedical Engineering: Biopolymer Fibers*, Elsevier, 2019.
7. L. T. de Haan, C. Sánchez-Somolinos, C. M. W. Bastiaansen, A. P. H. J. Schenning, D. J. Broer, *Angewandte Chemie International Edition*. **51(50)** (2012) 12469–12472
8. H. Kawamoto, *Proceedings of the IEEE*. **90(4)** (2002) 460-500
9. I.-C. Khoo, *Liquid Crystals*, Wiley-Interscience a John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
10. J. A. McCleverty, T. J. Meyer, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, 2003.
11. R. Mezzenga, J. M. Seddon, C. J. Drummond, B. J. Boyd, G. E. Schröder-Turk, L. Sagalowicz, *Advanced Materials*, 1900818. (2019)
12. V. Remteke, S. Shahi, I. Syed, I. Tadwee, *International Journal of Pharmaceutical Research and Allied Sciences*. **1** (2012), 06-11