

МОСКОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ТОНКОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ им. М.В. ЛОМОНОСОВА



На правах рукописи

КЛИМОВА ЭЛЬВИРА ВЛАДИМИРОВНА

УДК 532.783 + 669.018

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ
СИСТЕМ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ – НЕМЕЗОГЕН
(НА ПРИМЕРЕ 4-ОКТИЛОКСИ-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛА И
СЛОЖНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ)

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2007

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Московской Государственной Академии Тонкой Химической Технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ).

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

Кандидат химических наук Пестов Сергей Михайлович

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

Доктор химических наук, проф. Соколова Екатерина Петровна

Доктор химических наук, проф. Рочев Валерий Яковлевич

ВЕДУЩЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ

Ивановский государственный университет

Защита состоится 28 февраля 2007 года в 15 часов на заседании Специализированного Совета Д 212.120.05 в Московской Государственной Академии Тонкой Химической Технологии им. М.В. Ломоносова (119571, Москва, пр. Вернадского, 86)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан «24» января 2007 года.

Ученый секретарь Специализированного
Совета, кандидат химических наук



Ефимова Ю.А.

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. Жидкие кристаллы (ЖК) нашли широкое применение в технике с середины 1970-х годов (приборы отображения информации, методы неразрушающего контроля и др.), при этом область практического использования ЖК постоянно расширяется. На практике используются многокомпонентные жидкокристаллические (ЖК) смеси с добавками немезоморфных соединений. Задача улучшения эксплуатационных характеристик ЖК дисплеев предъявляет повышенные требования к жидкокристаллическим материалам (ЖКМ), например, к быстрдействию электрооптических эффектов, также требуется улучшение реологических характеристик, снижение электропроводности. Для снижения вязкости используют немезогенные добавки, которые одновременно сужают интервал существования мезофазы. Задача повышения удельного сопротивления ЖКМ недостижима без тщательной очистки компонентов.

Системы жидкий кристалл – немезоген представляют интерес как для физической химии растворов (термодинамический анализ устойчивости мезофазы), так и для технологии очистки ЖК соединений, поскольку стандартной финишной стадией очистки является многократная перекристаллизация из органического растворителя. Исследованиями, проведенными ранее, было установлено, что с большинством используемых в технологии растворителей ЖК образуют системы с расслаиванием. По этой причине степень очистки от примесей низка и неуправляема. Суммарное содержание примесей колеблется на уровне от 1 до 5 мол. %. В связи с этим актуальным является экспериментальное исследование систем ЖК - немезоген (НМ) с целью определения типа взаимодействия компонентов, поиска классов растворителей, пригодных для кристаллизационной очистки ЖК, а также разработка методов прогноза расслаивания в системах ЖК – НМ и расчета политерм растворимости.

ЦЕЛИ РАБОТЫ. Выявление закономерностей взаимодействия компонентов в бинарных системах жидкий кристалл – немезоген для физико-химического обоснования процессов очистки ЖК, разработка методов термодинамического описания для систем ЖК – немезоген.

В качестве ЖК компонентов были выбраны представители разных классов мезогенов – цианобифенилов (полиморфный 4-октилокси-4'-цианобифенил) и сложных ароматических эфиров.

Основные цели работы:

- исследовать закономерности топологии Т-х-диаграмм и характера взаимодействия компонентов в системах нематической и полиморфный ЖК – немезогены;
- на основании результатов исследования систем ЖК – немезоген разработать методы термодинамического описания фазовых диаграмм систем, содержащих ЖК;
- разработать методы прогноза монотектической реакции и расчета поллитерм растворимости в системах ЖК – немезоген.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. Методами термического анализа впервые получено 5 полных Т-х диаграмм и 20 поллитерм растворимости систем смектико-нематической, нематической ЖК – немезоген. В качестве немезогенов были выбраны представители разных классов органических соединений, различающиеся значениями молярных объемов и степенью полярности. Определены и классифицированы основные типы фазовых равновесий, приведены координаты неинвариантных точек в системах. С использованием параметра растворимости Гильдебранда и групповых методов для расчета коэффициентов активности компонентов (методы АСОГ и ЮНИФАК) показана возможность прогноза монотектической реакции и расчета поллитерм растворимости в системах ЖК – немезоген.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ. Предложены классы растворителей для повышения эффективности кристаллизационной очистки выбранных ЖК. Получены количественные данные по поллитермам растворимости мезогенов в различных растворителях, которые могут быть использованы в качестве справочного материала для проведения опытных работ с целью совершенствования очистки мезоморфных соединений методом массовой кристаллизации.

АВТОР ЗАЩИЩАЕТ:

1. Результаты исследования 2 полных систем смектико-нематический ЖК - немезоген и 3 систем нематический ЖК - немезоген, количественные данные по политермам растворимости для 20 систем.
2. Типы фазовых равновесий в системах.
3. Явление стабилизации монотропных модификаций 4-октилокси-4'-цианобифенила в системах с циклогексаном.
4. Результаты термодинамического анализа возможности прогноза монокристаллической реакции в системах жидкий кристалл – немезоген.

АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ И ПУБЛИКАЦИИ. Результаты работы обсуждались на 6 Европейской конференции по жидким кристаллам (Галле, 25-30.03.01), 14 и 15 Международных конференциях по химической термодинамике (С.-Петербург, 1-5.07.02, Москва, 27.06-2.07.05), Международной конференции “Физико-химический анализ жидкофазных систем” (Саратов, 30.06-04.07.03), IV - VI Международных конференциях по лиотропным жидким кристаллам (Иваново, 25-28.09.2000, 22-25.09.03, 17-21.10.06).

Результаты докладывались на 12 и 13 Симпозиумах по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Пушино, 14-18.06.04, Петергоф, 19-23.06.06), 40 и 41 Всероссийских конференциях по проблемам математики, информатики, физики и химии. Секция химии (Москва, 19-23.04.04, 18-22.04.05), I научно-технической конференции молодых ученых «Наукоемкие химические технологии» (Москва, 13-14.10.05), Международной школе молодых ученых «IV Чистяковские чтения» (Иваново, 15-17.11.04), на научном семинаре по флюидным системам (С.-Петербург, СПбГУ, каф. физ. химии, 12.04.05). Основное содержание диссертации изложено в 15 публикациях, в т.ч. 5 статьях.

ОБЪЕМ И СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, приложения и списка литературы из 270 наименова-

ний. Работа изложена на ¹⁴⁶страницах машинописного текста и содержит ⁴⁰рисунков, ¹⁹таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре (глава I) приведены общие сведения о мезофазе, областях применения жидкокристаллических материалов и требованиях, предъявляемых к компонентам ЖКМ. Особое внимание уделено вопросам очистки ЖК компонентов и содержащимся в них примесям. Показано, что содержание и природа примесей может оказывать значительное влияние на свойства мезогенов. На основании анализа Т-х диаграмм систем ЖК – растворитель дано физико-химическое обоснование неуправляемости и низкой эффективности очистки мезогенов методом массовой кристаллизации в системах с расслаиванием. Последнее указывает на необходимость изучения систем ЖК - немезоген с целью поиска растворителей, не образующих монофазы в системах с ЖК.

При разработке ЖКМ важное значение имеет и фазовая чистота, особенно при создании материалов на основе низкоплавких эвтектических составов. Рассмотрено строение твердых фаз мезогенов. Эти вещества образуют кристаллы низших сингоний и для них характерно явление полиморфизма. На примере 4-алкилокси-4'-цианобифенилов показаны закономерности изменения типа пространственных групп для кристаллических форм в гомологических рядах: низшие члены кристаллизуются, как правило, в моноклинной, а высшие – образуют кристаллы триклинной сингонии. Приведено строение двух известных полиморфных форм 4-октилокси-4'-цианобифенила. Подробно рассмотрено явление полиморфизма, условия термической подготовки для получения разных кристаллических фаз мезогенов.

Проанализировано состояние исследования систем ЖК - растворитель. Приведена классификация фазовых диаграмм систем нематический ЖК (НЖК) – низкоплавкий немезоген в зависимости от типа фазовых реакций. Показана

возможность переноса выявленных закономерностей топологии систем с НЖК на системы с смектико-нематическими ЖК.

Рассмотрены методы термодинамического описания в системах жидких кристалл – немезоген. Для моделирования фазовых диаграмм систем в приближении модели регулярных растворов необходимо знание мольного объема и энтальпии испарения мезоморфных компонентов. Дан сравнительный обзор методов получения термодинамической информации о свойствах компонентов. Показана применимость метода групповых составляющих для расчета энтальпии испарения и мольного объема мезогенов.

Глава 2 посвящена описанию свойств соединений и методов физико-химического анализа, применяемых при исследовании систем ЖК - немезоген. Изучение фазовых равновесий в системах проводили сочетанием методов термического анализа: дифференциально-термическим анализом (ДТА), специально приспособленным для регистрации малых тепловых эффектов, визуально-политермическим анализом, политермической поляризационной микроскопией и методом растворимости.

В данной работе в качестве компонентов систем использовались нематический *n*-*n*-гексилоксифенил-*n*'-бутилбензоат (Н-21, «чда», К (кристаллы) 29,0±0,3 N (нематик) 48,7 Is (изотропный раствор)) и полимезоморфный 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенил (8ОЦБ), который обладает как нематической, так и смектической А (S_A) фазой («чда», К 52,0±0,3 S_A 66,3 N 79,0 Is). Методом криометрии было установлено содержание примесей в 4-октилокси-4'-цианобифениле на уровне 2 мол. %, в *n*-*n*-гексилоксифенил-*n*'-бутилбензоате – 1,0 мол. %. Для исследования политерм растворимости и проверки систем на наличие монотектической реакции были выбраны представители *пара*-замещенных сложных ароматических эфиров квалификации «чда» с общей формулой R₁-C₆H₄-COO-C₆H₄-R₂

(Н-44: R₁ = C₆H₁₃O, R₂ = C₄H₉, К 50,0 N 52,3 I; Н-86: R₁ = CH₃O, R₂ = C₃H₁₁,

К 29,5 N 43,5 I; H-70: $R_1 = C_6H_{13}O$, $R_2 = OC_4H_9$, К 68,0 N 90,0 I; H-71: $R_1 = CH_3O$, $R_2 = OC_6H_{13}$, К 56,0 N 77,0 I; H-73: $R_1 = C_6H_{13}O$, $R_2 = OC_7H_{15}$, К 55,0 N 88,0 I; H-93: $R_1 = C_4H_9O$, $R_2 = OC_6H_{13}$, К 64,5 N 91,5 I; H-114: $R_1 = C_8H_{17}O$, $R_2 = OC_6H_{13}$, К 56 S_C 65,5 N 89,3 I; H-115: $R_1 = C_{10}H_{21}O$, $R_2 = OC_6H_{13}$, К 62,5 S_C 77,5 S_A 83,3 N 88,9 I; H-117: $R_1 = C_7H_{15}O$, $R_2 = OC_4H_9$, К 68,0 N 86,5 I; H-124: $R_1 = C_5H_{11}$, $R_2 = OC_2H_5$, К 63,0 N 63,4 I; H-94: $R_1 = C_5H_{11}-COO$, $R_2 = OC_6H_{13}$, К 49,0 N 87,0 I; H-97: $R_1 = C_3H_7-COO$, $R_2 = OCH_3$, К 81,0 N 86,0 I;

H-74: $R_1 = C_3H_7-COO$, $R_2 = OC_6H_{13}$, К 53,0 N 89,0 I; H-22: $R_1 = C_4H_9OCOO$, $R_2 = OC_6H_{13}$, К 43,5 N 79,0 I; H-23: $R_1 = C_4H_9OCOO$, $R_2 = OC_2H_5$, К 64,4 N 82,6 I).

Мезогены дополнительно были очищены перекристаллизацией. В качестве немезогенных компонентов для построения Т-х-диаграмм систем были выбраны циклогексан («хч», К 6,6 Is), н-декан («хч», К -29,5 Is), нафталин («хч», К 80,2 Is), фенилбензоат («ч», «Мерк», К 68,3 Is). Политермы растворимости были получены с н-гексаном, толуолом, тетрахлорметаном, ацетонитрилом и ацетоном. Растворители были очищены перегонкой по стандартным методикам. Нафталин был дополнительно очищен сублимацией, фенилбензоат - перекристаллизацией.

Глава 3 посвящена исследованию систем ЖК – немезоген. На рис. 1 приведен фрагмент классификации фазовых диаграмм систем нематический ЖК – немезоген [1,2].

Минимальным набором неинвариантных точек в таких системах является эвтектика и метатектика. Если фазовая диаграмма усложнена проявлением полиморфизма у ЖК компонента, то система относится к типу 1а. Системы с расслаиванием относятся к типам 1б или 1в в зависимости от того, какая фаза (К или N) сосуществует с изотропными растворами.

Методами термического анализа были получены полные фазовые диаграммы систем нематического *n*-н-гексилоксифенил-*n'*-бутилбензоата (H-21, I) с фенилбензоатом (II), циклогексаном (III), н-деканом (IV) (рис. 2). Фазовые диаграммы систем I - II, I - III относятся к типу 1, а I - IV - к типу 1б.

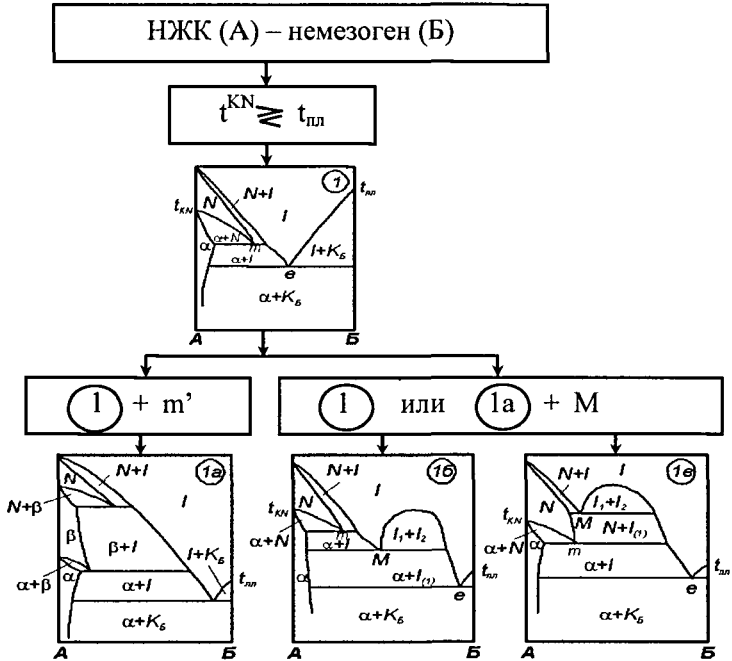


Рис. 1 Классификация систем нематических ЖК – немезоген в зависимости от типа фазовых реакций

Во всех системах плавление твердых составов происходит по эвтектической реакции: $K_I + K_{HM} \xrightleftharpoons{t_e} I$. Граничный нематический раствор во всех системах образуется по метатектической реакции: $K_I + I \xrightleftharpoons{t_m} N$.

Эвтектика в системах I - III и I - IV близка к вырождению. В системе I - IV в области составов менее 44,0 мол. % I плавление заканчивается при 20,0° по монотектической реакции: $\alpha_{ЖК} + I_{1(44,0 \text{ мол \% } I)} \xrightleftharpoons{t_M} I_{2M(70,0 \text{ мол \% } I)}$.

Координаты неинвариантных точек приведены в таблице 1.

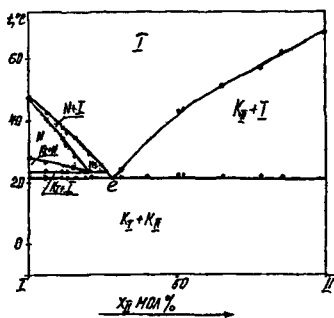


Рис. 2а. Т-х-диаграмма системы Н-21 (I) – фенилбензотриазол (II)

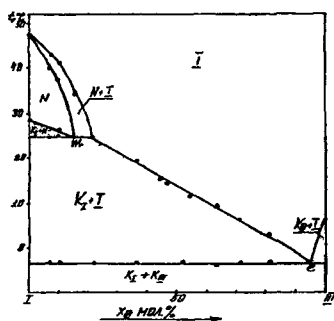


Рис. 2б. Т-х-диаграмма системы Н-21 (I) – циклогексан (III)

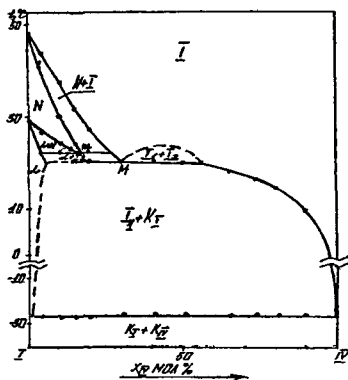


Рис. 2в. Т-х-диаграмма системы Н-21 (I) – декан (IV)

Методом растворимости также было обнаружено расслаивание в системах *n*-гексилоксибензил-*n*'-бутилбензоата с *n*-гексаном и *n*-октаном.

Таблица 1

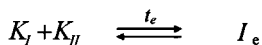
Координаты неинвариантных точек в системах *n*-гексилоксибензил-*n*'-бутилбензоат - немезоген

Немезоген	Т, °С / мол. % НМ			Тип системы
	Эвтектика	Метатектика	Монотектика	
фенилбензоат	21,5 / 28,3	23,2 / 20,0	-	1
циклогексан	-3,3 / 95	25,0 / 15,0	-	1
<i>n</i> -декан	-27,2 / 99	22,1 / 17,0	20,0 / 30,0	16

Немезогены существенно различаются по влиянию на устойчивость граничного мезоморфного раствора. В мезофазу легче происходит встраивание фенилбензоата, молекулы которого по форме являются «предшественниками» ЖК, за ним следует циклогексан с небольшими и гибкими молекулами. Молекулы *n*-декана, как и все члены гомологического ряда начиная с C_6 , во-первых, плохо встраиваются в мезофазу, а во-вторых, (как и с большинством других ЖК), образуют систему с расслаиванием на два изотропных раствора.

Исследованные фазовые диаграммы систем 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенила (8ОЦБ, I) с циклогексаном (II) и нафталином (III) представлены на рис. 3. В таблице 2 приведены координаты неинвариантных точек.

Во всех системах кристаллы плавятся по эвтектической реакции:



В системе 8ОЦБ (I) - циклогексан (II) при температуре метатектики $t_{m1} =$

45 °С образуется граничный смектический (S_A) раствор: $K_I + I \xrightleftharpoons{t_{m1}} S_A$

В интервале температур между 59 и 79 °С существует область граничного нематического раствора, образующегося в результате метатектической реакции: $S_A + I \xrightleftharpoons{t_{m2}} N$

Для системы 8ОЦБ (I) – нафталин (III) $t_{m1} < t_{m2}$ на 3°, т.е. нематическая фаза образуется при более низкой температуре, чем смектическая. В результате исследования этой системы было обнаружено явление изменения последовательности мезоморфизма: нематический раствор при охлаждении оказался более устойчивым по сравнению со смектическим. По-видимому, встраивание плоских молекул нафталина в смектическую мезофазу ЖК приводит к резкому ослаблению «бокового» межмолекулярного взаимодействия молекул 8ОЦБ в смектических слоях, что способствует переходу раствора в нематический.

Также фазовая диаграмма системы I – III усложняется наличием области расщепления. Нагревание составов системы, находящихся в области 30 – 65 мол. % III, приводит при t_M к исчезновению мезофазы по монотектической реакции $N + I_2 \xrightleftharpoons{t_M} I_1$,

в результате которой образуется эмульсия из двух изотропных растворов. Эта область существует в узком температурном интервале – максимум бинальной кривой выше t_M всего на 5 - 6°.

При кристаллизации смесей из раствора 8ОЦБ с циклогексаном – веществом с очень низкой вязкостью и гибкими молекулами, можно ожидать выпадения кристаллов наиболее низкоплавкой монотропной модификации мезогена. Этот метод был использован для выявления полиморфизма ряда ЖК. При нагревании полностью закристаллизованных смесей активационные затруднения вблизи температуры возможного полиморфного превращения здесь снимаются путем замены ориентационных затруднений в кристаллической решетке вещества на перекристаллизацию через насыщенный изотропный раствор по метатектической или перитектической реакции. Именно это явление обнаружилось при исследовании, что позволило установить наличие трех

кристаллических модификаций у 8ОЦБ: $\alpha \xrightarrow{20^\circ} \beta \xrightarrow{40^\circ} \gamma$. На фазовой диаграмме видны границы устойчивости отдельных модификаций. Система является аналогом типа 1а систем с НЖК.

В системе I - III немезоморфный компонент этой системы обладает более высокой температурой плавления по сравнению с мезогеном. Существуют и значительные отличия в характере межмолекулярного взаимодействия (нафталин – неполярное соединение, а 8ОЦБ образует димеры). Из-за очень узких интервалов температур между фазовыми превращениями система оказалась сложным объектом для ДТА; в системе удалось определить границы 12 фазовых полей и координаты 4 точек невариантных равновесий. Данная система аналогична типу 1б.

Таблица 2

Координаты невариантных точек в системах 8ОЦБ (I) – немезоген

Немезоген	T, °C / мол. % немезогена				Тип фазовой диаграммы
	Эвтектика	Метатектика		Монотектика	
		$K + I = N_m$	$K + N = S_m$		
C_6H_{12} (II)	1,5/ 92,0	59,1/ 19	45,0/ 28,5	-	аналог 1а
$C_{10}H_8$ (III)	41,0/ 59,9	43,5/ 29	46,5/ 18	47,2/ 32,0	аналог 1в

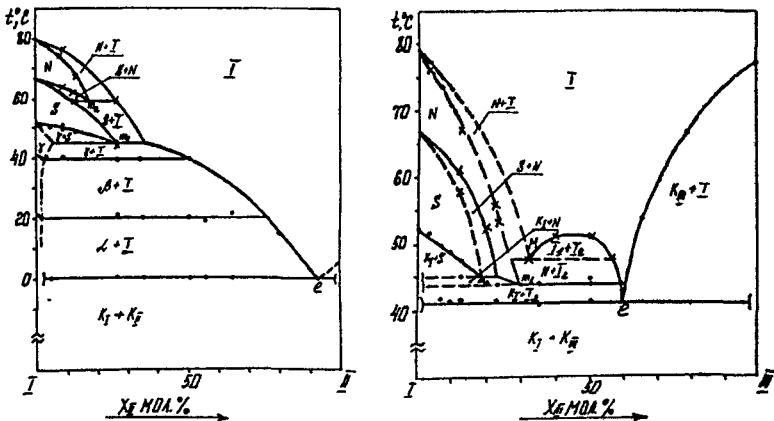


Рис. 3 Т-х-диаграммы систем 8ОЦБ (I) с циклогексаном(II) и нафталином (III)

Растворимость мезогенов в органических растворителях важна при определении технологических параметров проведения процесса финишной стадии очистки методом массовой кристаллизации. Интерес представляет зависимость растворимости ЖК в растворителях разных классов от длины алкильной цепи.

Сравним растворимость бутил-[п-(п-алкилоксибензокарбонил)фенил]карбонатов в н-гексане (рис. 4): растворимость Н-23 (этил-) в гексане ниже, чем у его гомолога Н-22 (гексил-); при этом Н-22 характеризуется более длинной концевой алкильной цепочкой. Такая же закономерность наблюдается и у других гомологов: п-алкилоксифениловых эфиров п-бутилоксибензойной кислоты Н-74 и Н-97 (гексил- (Н-74) / метил- (Н-97)). Таким образом, чем длиннее алкильная цепочка на конце у гомологов, тем, как правило, лучше растворимость в неполярных растворителях.

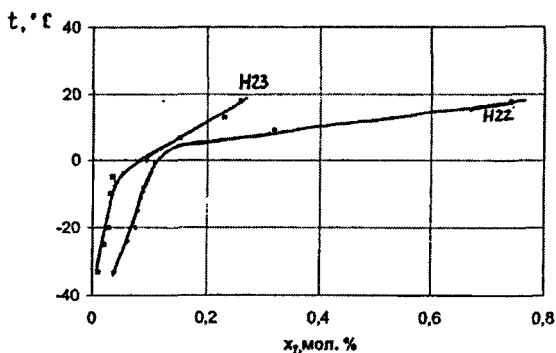


Рис. 4. Растворимость бутил-[п-(п-алкилоксибензокарбонил)фенил]карбонатов в гексане: Н-23 (этил-), Н-22 (гексил-).

В то же время для четных гомологов п-гексилоксифениловых эфиров п-алкилоксибензойной кислоты: Н-93 (бутил-), Н-114 (октил-), Н-115 (децил-) такой тенденции не сохраняется, также как и для растворимости п-бутилоксифениловых эфиров п-алкилоксибензойной кислоты Н-70 (гексил-),

Н-117 (гептил-) в гексане. Поскольку растворимость мезогенов невысока в абсолютных значениях, то причиной отклонения от общей тенденции могут быть различия в энтальпиях и температурах фазовых переходов. Это особенно важно для полимезоморфных мезогенов.

Растворимость п-гексилоксифениловых эфиров п-алкилоксибензойной кислоты: Н-93 (бутил-), Н-114 (октил-), Н-115 (децил-) в ацетонитриле уменьшается с ростом алкильной цепи мезогена (рис. 5). Аналогичная зависимость наблюдается и при растворимости мезоморфных эфиров в ацетоне. Таким образом, в полярных растворителях (ацетонитрил и ацетон) растворимость мезогенов уменьшается с ростом алкильной цепочки.

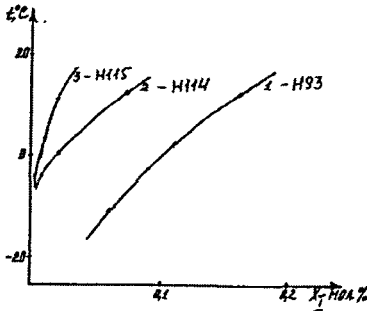


Рис. 5. Растворимость п-гексилоксифениловых эфиров п-алкилоксибензойной кислоты: Н-93 (бутил-), Н-114 (октил-), Н-115 (децил-) в ацетонитриле

Если рассматривать молекулы ЖК как конструкцию, состоящую из полярной (центральной) и неполярных (концевых) фрагментов, то можно предположить следующую модель взаиморасположения молекул ЖК и немезогена. Молекулы полярного растворителя преимущественно ориентируются центральной частью ЖК. При этом увеличение алкильной цепочки затрудняет диполь – диполь взаимодействия. В то же время, молекулы гексана взаимодействуют с алкильными цепочками ЖК за счет дисперсионных сил. Это со-

ответствует старинному правилу химиков «подобное растворяется в подобном».

В главе 4 рассмотрены возможности применения уравнения химического потенциала для термодинамического описания систем ЖК – мезоген. В большинстве систем НЖК – мезоген при плавлении наблюдаются положительные отклонения от идеальности и соответственно коэффициенты активности $\gamma_i > 1$. Это позволяет проводить расчет избыточных термодинамических величин в приближении модели регулярных растворов с использованием параметров растворимости компонентов (δ_i).

$\delta_i = ((\Delta H_i^v - R \cdot T) / V_i)^{0.5}$, где ΔH_i^v , V_i – энтальпия испарения и мольный объем компонентов при 298 К, T – температура, R – газовая постоянная.

Мольный объем ЖК определялся экстраполяцией экспериментальных значений плотности изотропной жидкости на температуру 298 К, или с погрешностью, не превышающей 2-3 %, рассчитывался по методу групповых составляющих. Энтальпия испарения ΔH_i^v мезогенов определялась методом групповых составляющих по схеме Лебедева [3]. Значения энтальпии испарения ЖК, полученные методом тензиметрии, как правило, менее надежны. Из альтернативных, но более сложных методов следует упомянуть расчет по формуле Льюиса и метод сжигания. Свойства мезогенов приведены в табл. 3.

Растворимость монотропного мезогена определялась по уравнению 1. Из-за разницы в размерах молекул образование твердых растворов замещения маловероятно, поэтому активность ЖК компонента в твердой фазе можно принять близкой к 1 ($a_1^K = 1$).

$$-RT \cdot \ln x_1 = \Delta H_1^{\circ \text{пл}} \cdot (1 - T/T_1^{\circ \text{пл}}) + G_1^E \quad (1)$$

$$G_1^E = V_1 \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

где $\Delta H_1^{\circ \text{пл}}$, $T_1^{\circ \text{пл}}$ – энтальпия и температура плавления мезогена, x_1 , V_1 – мольная доля и объем ЖК, ϕ_2 – объемная доля растворителя, G_1^E – избыточная энергия Гиббса мезогена

Свойства мезогенов

ЖК (обозначение, формула)	$\Delta H_1^{V_{298}}$	V_1^{298}	δ_1
	ккал/моль	см ³ /моль	(кал/см ³) ^{0,5}
8ОЦБ, C ₈ H ₁₇ O-Ph-Ph-CN	30,1	284	10,4
H21, C ₄ H ₉ -Ph-COO-Ph-O-C ₆ H ₁₃	31,8	354	9,5
H22, C ₄ H ₉ ОСОО-Ph-COO-Ph-OC ₆ H ₁₃	37,7	371	10,0
H23, C ₄ H ₉ ОСОО-Ph-COO-Ph-OC ₂ H ₅	33,1	304	10,3
H44, C ₆ H ₁₃ O-Ph-COO-Ph-C ₄ H ₉	31,6	344	9,5
H86, CH ₃ O-Ph-COO-Ph-C ₅ H ₁₁	27,3	276	9,8
H70, C ₆ H ₁₃ O-Ph-COO-Ph-OC ₄ H ₉	33,1	348	9,7
H71, CH ₃ O-Ph-COO-Ph-OC ₆ H ₁₃	29,9	293	10,0
H73, C ₆ H ₁₃ O-Ph-COO-Ph-OC ₇ H ₁₅	34,2	405	9,1
H93, C ₄ H ₉ O-Ph-COO-Ph-OC ₆ H ₁₃	33,1	350	9,6
H114, C ₈ H ₁₇ O-Ph-COO-Ph-OC ₆ H ₁₃	37,6	415	9,5
H115, C ₁₀ H ₂₁ O-Ph-COO-Ph-OC ₆ H ₁₃	39,9	485	9,0
H117, C ₇ H ₁₅ O-Ph-COO-Ph-OC ₄ H ₉	34,2	364	9,6
H124, C ₅ H ₁₁ -Ph-COO-Ph-OC ₂ H ₅	28,2	301	9,6
H97, C ₃ H ₇ -COO-Ph-COO-Ph-OCH ₃	31,1	271	10,6
H74, C ₃ H ₇ -COO-Ph-COO-Ph-OC ₆ H ₁₃	34,5	351	9,8
H94, C ₅ H ₁₁ -COO-Ph-COO-Ph-OC ₆ H ₁₃	38,8	383	10,0

Для энантиотропных и полимезоморфных ЖК расчет проводился по формуле 2:

$$T = (\Delta H_1^{\circ, \text{нн}} + \Delta H_1^{\circ, \text{фн}} + G_1^E) (\Delta H_1^{\circ, \text{фн}} / T_1^{\circ, \text{нн}} + \Delta H_1^{\circ, \text{фн}} / T_1^{\circ, \text{фн}} - R \ln x_i)^{-1} \quad (2)$$

$\Delta H_1^{\circ, \text{фн}}$, $T_1^{\circ, \text{фн}}$ - энтальпия и температура фазовых переходов (N - I, N - смектик) в чистом мезогене

В рамках модели регулярных растворов условием образования двух несмешивающихся жидкостей является уравнение 3:

$$H^M = V_m \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 = \Omega \cdot x_1 \cdot x_2; \quad \Omega > 2 \cdot RT \quad (3)$$

V_m - мольный объем раствора, H^M – энтальпия смешения, Ω - параметр взаимодействия.

В табл. 4 приведены результаты прогноза монотектики для фенилбензоатов (ФБ), а также для сравнения – для полярных цианобифенилов (ЦБ). Метод дал отличное совпадение расчета с экспериментальными данными для систем, в которых не обнаружено расслаивания. В то же время прогноз расслаивания оказался неудачным для систем ЦБ - спирты (5 из 6 неудачных прогнозов), что объяснимо разными механизмами межмолекулярного взаимодействия: образование димеров из молекул ЦБ и ассоциатов молекул спирта из-за значительного вклада водородных связей.

Таблица 4

Статистика совпадения прогноза монотектики в системах ЖК – немезоген

Тип системы	Совпадение прогноза и расчета	Прогноз неудачный	$ \Omega - 2RT ^*$ < 0,4 кДж /моль	Итого
Системы ЦБ – НМ без расслаивания	19	-	2	21
Системы ЦБ – НМ с расслаиванием	13	6	1	20
Системы ФБ – НМ без расслаивания	8	-	1	9
Системы ФБ – НМ с расслаиванием	12	-	1	13
Итого	52	6	5	63

(*) – погрешность расчета, связанная с неточностью определения энтальпии испарения и мольного объема

В табл. 5 приведены результаты сравнения расчета политерм растворимости фенолбензоатов по модели регулярных растворов с экспериментальными данными. Расчет дал хорошее совпадение для систем с n-алканами, но оказался менее удачным для ацетона и толуола.

Таблица 5

Расчет растворимости фенолбензоатов

Немезоген	Кол-во систем	Средняя погрешность, мол. %	
		Идеальный Раствор	Регулярный раствор
н-гексан	16	6,98	0,15
ацетонитрил	3	5,75	0,13
ацетон	3	5,01	4,63
толуол	3	1,48	1,43
CCl ₄	3	2,53	0,35

Расчет политерм растворимости ЖК в немезогене проводили в приближениях идеального, регулярного растворов и с использованием поправки Флори-Хаггинса ($RT \cdot [\ln(V_1 / V_m) + (V_1 / V_m) - 1]$). В ряде систем учет поправки привел к более лучшей сходимости рассчитанных с экспериментальными политермами растворимости.

Модель идеального раствора успешно была применена только для расчета фазовых диаграмм систем из гомологов, например, для систем энантиотропный – монотропный ЖК. Следует отметить, что при разнице в температурах плавления компонентов более 60 К, что типично для систем ЖК с алканами и спиртами, модель идеальных растворов неприемлема.

Координаты невариантных точек в системах были уточнены с использованием уравнения Кордеса:

$x_1 / x_2 = (T_2^\circ - T_E) / (T_1^\circ - T_E) \cdot (T_1^\circ / T_2^\circ)$, где x_1, x_2 – мольные доли компонентов в эвтектике, $T_1^\circ, T_2^\circ, T_E$ – температуры плавления чистых компонентов и эвтектики.

Расчеты, выполненные с использованием уравнений АСОГ и ЮНИФАК, привели к близким значениям коэффициентов активности. Из недостатков этих уравнений следует отметить отсутствие параметров взаимодействия для групп, типичных для большинства мезогенов.

Список источников:

1. Молочко В.А., Пестов С.М. Фазовые равновесия и термодинамика систем с жидкими кристаллами. М.: ИПЦ МИТХТ, 2003. 242 с.
2. Molotchko V.A., Pestov S.M., Lidine R.A. *Mol. Cryst Liq Cryst.* 1996. V. 287. P. 47-56.
3. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 216 с.

ВЫВОДЫ:

1. Методами термического анализа исследовано взаимодействие компонентов в бинарных системах жидкий кристалл – немезоген. В качестве ЖК компонентов были выбраны представители разных классов мезогенов – цианобифенилов (полимезоморфный 4-октилокси-4'-цианобифенил) и сложных ароматических эфиров.
2. Впервые получены полные Т-х-диаграммы 5 систем и 20 политерм растворимости систем ЖК – немезоген. Выявлены общие закономерности взаимодействия компонентов. Определены типы фазовых реакций и координаты нонвариантных точек. Характерными особенностями систем является плавление по эвтектической реакции и образование граничных областей образования ЖК растворов по метатектической реакции.
3. Для 4-октилокси-4'-цианобифенила обнаружено явление стабилизации мотропных модификаций в системе с циклогексаном и факт изменения последовательности мезоморфизма в системе с нафталином.
4. Показана применимость модели регулярных растворов с использованием параметра растворимости для прогноза монотектической реакции и расчета политерм растворимости в системах ЖК – немезоген с точностью, достаточной для инженерных расчетов.
5. Рассчитаны значения энтальпии испарения и параметров растворимости ряда мезоморфных ароматических сложных эфиров.

Содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Э.В. Климова, В.А. Молочко. Фазовые равновесия в системах жидкий кристалл – немезоген. // Тез. докл. 4 межд. конф. по лиотропным ЖК. Иваново, 2000, С. 131
2. S.M. Pestov, E.V. Klimova, V.A. Molochko. Polymesomorphic liquid crystal – non-mesogen systems. // Proc. 6 European Conf. Liq. Cryst., Halle (Saale), 2001, 2P-17.

3. Э.В. Климова, В.А. Молочко, С.М. Пестов. Системы п-гексилоксибензил-п'-бутилбензоата с немезогенами // Тез. докл. 14 межд. конф. по хим. термодинамике, СПб., 2002, С. 396.
4. Э.В. Климова, В.А. Молочко, С.М. Пестов. Системы полимезоморфный жидкий кристалл – немезоген. Классификация, особенности термодинамического описания // Тез. докл. межд. конф. “Физико-химический анализ жидкофазных систем”. Саратов, 2003, С. 124.
5. С.М. Пестов, Э.В. Климова. Термодинамическое описание систем жидкий кристалл – немезоген. // Тез. докл. V Int. Meeting on lyotropic LC. Иваново, 2003, С. 90.
6. С.М. Пестов, Э.В. Климова. Термодинамика и моделирование систем жидкий кристалл - немезоген // Тез. докл. 40 Всерос. конф. по проблемам математики, информатики, физики и химии. Секция химии. Москва, 2004, С. 152-153.
7. Э.В.Климова, С.М. Пестов, В.А. Молочко. Исследование фазовых диаграмм систем полимезоморфный жидкий кристалл – немезоген. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. Иваново, 2004, вып. 1, С. 26-28.
8. Э.В.Климова, С.М. Пестов. Фазовые равновесия в системах нематического п-гексилоксибензил-п'-бутилбензоата с немезогенами. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. Иваново, 2004, вып. 2, С. 74-76.
9. С.М. Пестов, Э.В. Климова. Термический анализ и термодинамическое описание систем жидкокристаллический ароматический эфир – немезоген. // Тез. докл. 15 межд. Конф. по хим. термодинамике, Москва, 2005, С. 359.
10. С.М. Пестов, В.А. Молочко, Э.В. Климова. Полиморфизм мезогенов и его проявление в системах. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. Иваново, 2005, вып. 3-4, С. 100-109.

- 11.С.М. Пестов, Э.В. Климова. О возможности расчета физических свойств мезогенов методом групповых составляющих. 2. Энтальпия испарения, давление насыщенных паров. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. Иваново, 2005, вып. 3-4, С. 115-119.
- 12.С.М. Пестов, Э.В. Климова А.А. Довбиш, П.С. Степанова. Термодинамическое описание систем жидкий кристалл – немезоген. // Тез. докл. I конф. молодых ученых. Москва: МИТХТ, 2005, Т. 1, С. 23-24.
- 13.С.М. Пестов, Э.В. Климова Термодинамическое описание систем жидкий кристалл – немезоген // Тез. докл. XIII Симп. по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. СПб: СПбГУ, 2006, С. 151.
- 14.С.М. Пестов, Э.В. Климова, В.А. Молочко, А.А. Довбиш. Термодинамическое описание систем жидких кристаллов с немезогенами. // Тез. докл. VI межд. конф. по лиотропным жидким кристаллам. Иваново: ИвГУ, 2006, С. 97.
- 15.С.М. Пестов, Э.В. Климова, Л.А. Серафимов. Термодинамическое моделирование систем жидкий кристалл – немезоген в приближении модели регулярных растворов. // Теоретические основы химической технологии. 2007, Т. 41, № 1, С. 1-5.



Подписано в печать 22.01.07. Тираж 100 экз.
Отпечатано в типографии «ГЕЛИОПРИНТ». Заказ № 420