

УДК 544.25 + 544.344

С. М. Пестов, С. Ягубпур

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМ С ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ФЕНИЛБЕНЗОАТАМИ

Московский технологический университет,
кафедра физической химии, Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова.
пр-т Вернадского, д. 86, 119571 Москва, Россия. E-mail: pestovsm@yandex.ru

Системы нематических (смектико-нематических) жидкокристаллических п-бутилоксифенил п'-н-алкилоксибензоатов (n-алкил = гексил, гептил, нонил, децил) с растворителями разных классов были исследованы методами термического анализа, поляризационной микроскопии, визуально-политермического анализа и методом растворимости. Определены температуры монотектики и политермы растворимости жидких кристаллов в органических растворителях. Для предсказания типа фазовых диаграмм предложены термодинамические методы, основанные на параметрах растворимости Гильдебранда и Хансена, которые рассчитаны с использованием метода групповых вкладов. Предложена простая схема для подбора растворителей для кристаллизационной очистки мезогенов.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, фенилбензоаты, растворимость, параметр растворимости, параметр растворимости Хансена.

DOI: 10.18083/LCAppl.2018.1.30

S. M. Pestov, S. Yaghoubpour

THERMODYNAMIC MODELLING OF SYSTEMS CONTAINING LIQUID CRYSTALLINE PHENYLBENZOATES

Moscow Technological University, Department of physical chemistry, Institute of fine chemical technologies.
86 Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia. E-mail: pestovsm@yandex.ru

Systems of nematic (smectic-nematic) liquid crystalline p-butyloxyphenyl p'-n-alkyloxybenzoates (n-alkyl = hexyl, heptyl, nonyl, decyl) with solvents of different classes were studied. The systems were investigated by thermal analysis, polarizing microscopy, visual-polythermal analysis and solubility methods. Temperatures of monotectics and solubility curves of liquid crystals in solvents were obtained. Thermodynamic methods based on the Hildebrand and Hansen solubility parameters were used to predict the phase diagram type. A group-contribution scheme was used to calculate solubility parameters of the liquid crystals. A simple scheme of solvent selection for purification of mesogens was proposed.

Key words: liquid crystals, phenylbenzoates, solubility, solubility parameter, Hansen solubility parameter.

Введение

Жидкие кристаллы (ЖК) нашли широкое применение в современных устройствах отображения информации (см. напр., [1–3]). Не меньшую важность приобретают и недисплейные технологии (см. напр., [4–7]). Расширение областей практического использования материалов на основе жидких кристаллов требует дополнительной информации о типе межмолекулярного взаимодействия компонентов в таких системах. В связи с этим изучение типа Т-х-диаграмм систем и расчет коэффициентов активности является актуальной задачей (см. [8–11]).

Исследование систем ЖК – немезоген играет также определяющую роль как при выборе добавки к жидкокристаллическим материалам (ЖКМ), так и растворителя для финишной стадии очистки индивидуальных ЖК методом кристаллизации [8]. На практике в качестве растворителей традиционно используются соединения, образующие широкую область расслаивания с очищаемыми мезогенами, в результате очистка становится малоэффективной. К сожалению, в материаловедении ЖКМ до сих пор преобладают подходы, основанные на расчетах по модели идеальных растворов (см. напр., [12, 13]). Для предсказания типа фазовой диаграммы и расчета политерм растворимости могут быть использованы термодинамические модели, основанные на параметрах растворимости Гильдебранда и Хансена [14–16], которые широко используются для моделирования процессов в технологии органических веществ. В основе этих методов лежит положение, что лучшим является растворитель, у которого наиболее близкое к мезогену значение параметра растворимости.

Эксперимент

Нами были исследованы политермы растворимости в системах ЖК – немезоген и проведены тесты на наличие монотектики. В качестве мезогенов выбраны фенолбензоаты с общей формулой $R_1O-C_6H_4-COO-C_6H_4-O-C_4H_9$ (где C_6H_4 – 1,4-фенилен, $R_1 = C_6H_{13}, C_7H_{15}, C_9H_{19}, C_{10}H_{21}$).

Жидкие кристаллы квалификации «чда» (производитель: завод РИАП, Киев) были дополнительно очищены двукратной перекристаллизацией из органического растворителя. Свойства ЖК представлены в табл. 1. Чистоту мезогенов определяли методом криоскопии [8], суммарное содержание примесей не превышало 1 мол. %.

В качестве немезогенов были использованы органические растворители разной полярности: *n*-алканы (гексан – декан), циклогексан, ароматические (бензол, толуол, *o*-ксилол), хлор-замещенные (хлороформ, тетрахлорметан, хлорбензол), сложные эфиры (этилацетат, *n*-бутилацетат), спирты (пропанол-2, пропанол-1, бутанол-1), ацетон, 1,4-диоксан, ацетонитрил. Очистка немезогенов проводилась по стандартным методикам [17–19].

Температуры фазовых переходов в индивидуальных ЖК и температуры монотектики определяли по стандартным методикам ДТА и поляризационной микроскопии [8, 20]. Политермы растворимости были получены методами растворимости (термостатирование насыщенных растворов – в термостате TW-2.02 (Латвия), при низких температурах до -30 °С – в микрохолодильнике типа ТЛМ) и визуального политермического анализа (термореактор TP-150, Россия).

Таблица 1. Физические свойства мезогенов

Table 1. Physical properties of mesogens

Обозначение	Формула	Температуры фазовых переходов, °С
ФБ-6/4	$C_6H_{13}O-Ph-COO-Ph-OC_4H_9$	Cr 64,3 N 88,7 I
ФБ-7/4	$C_7H_{15}O-Ph-COO-Ph-OC_4H_9$	Cr 67,7 N 86,0 I
ФБ-9/4	$C_9H_{19}O-Ph-COO-Ph-OC_4H_9$	Cr 62,0 S _A 72,4 N 87,2 I
ФБ-10/4	$C_{10}H_{21}O-Ph-COO-Ph-OC_4H_9$	Cr 63,3 S _A 80,6 N 89,3 I

Результаты и их обсуждение

В большинстве систем ЖК (1) – немезоген (2) наблюдаются положительные отклонения от идеальности [8]. Это позволяет использовать для описания систем с ЖК-модели, основанные на параметрах растворимости Гильдебранда [21–24] и Хансена [25]. При использовании первой модели ключевым является параметр растворимости Гильдебранда [12, 13], который рассчитывается при температуре $T = 298$ К по формуле: $\delta_i = ((\Delta_v H^{\circ}_{298} - R \cdot T) / V_i)^{0,5}$.

Энтальпию испарения $\Delta_v H^{\circ}_{298}$ ЖК-компонента определяли по схеме групповых составляющих методом Лебедева [26, 27], мольный объем – экстраполяцией данных по плотности ЖК в изотропном состоянии [28, 29] на температуру 298 К. Данные по δ_2 немезогенов были взяты из [12, 13].

В отличие от работы [25] параметры растворимости Хансена мезогенов определяли по методу, предложенному Стефанисом [14]. Свойства мезогенов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Термодинамические свойства мезогенов

Table 2. Thermodynamic properties of mesogens

Мезоген	V_{298} , см ³ /моль	$\Delta_v H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	δ , МПа ^{0,5}	δ_d , МПа ^{0,5}	δ_p , МПа ^{0,5}	δ_h , МПа ^{0,5}
ФБ-6/4	355,5	138,2	19,5	20,0	7,7	1,7
ФБ-7/4	372,4	143,0	19,4	20,0	7,5	1,6
ФБ-9/4	403,3	152,5	19,2	19,9	6,8	1,4
ФБ-10/4	420,3	157,3	19,1	19,9	6,5	1,3

В рамках модели регулярных растворов сравнение параметров растворимости компонентов позволяет предсказать расслаивание в бинарной системе при выполнении соотношения:

$$H^M = x_1 x_2 \Omega,$$

$$\Omega = V_1 V_2 / (x_1 V_1 + x_2 V_2) (\delta_1 - \delta_2)^2 > 2RT,$$

где H^M – мольная энтальпия смешения, Ω – параметр взаимодействия компонентов.

Для моделирования взаимодействия компонентов в системах ЖК – немезоген в рамках модели Хансена используют приведенный радиус R_a , определяемый по формуле, учитывающей разницу вкладов дисперсионного (δ_d), полярного

взаимодействия (δ_p) и водородной связи (δ_h) компонентов:

$$R_a^2 = 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2.$$

В таблице 3 представлены результаты прогноза расслаивания в системах с ЖК фенилбензоатами. Прогноз на основе параметра растворимости Гильдебранда оказался неудачным для описания систем с полярным растворителем – ацетонитрилом. Можно видеть, что модель Хансена лучше описывает взаимодействие компонентов (расслаивание в системе) по сравнению с моделью, основанной на параметре растворимости Гильдебранда.

Таблица 3. Прогноз монотектики в системах жидкий кристалл – немезоген

Table 3. Prognosis of monotectics in liquid crystal – non-mesogen systems

ЖК	Растворитель	Температура монотектики, °С	Эксперимент	Хансен	Гильдебранд
1	2	3	4	5	6
ФБ-6/4	<i>n</i> -Гексан	41,7±0,4	+	+	+
	<i>n</i> -Гептан	49,7±0,5	+	+	+
	Ацетонитрил	41,5±0,3	+	+	—
	Ацетон	—	—	—	—
	Этилацетат	—	—	—	—
	Пропанол-1	46,7±0,9	+	+	+
ФБ-9/4	<i>n</i> -Гексан	41,6±0,5	+	+	+
	<i>n</i> -Октан	46,3±0,4	+	+	+
	Циклогексан	38,5±0,9	+	+	—
	Толуол	—	—	—	—
	Ацетонитрил	49,7±0,8	+	+	—
	Ацетон	—	—	—	—
	Этилацетат	—	—	—	—
	Пропанол-1	45,4±0,4	+	+	+
ФБ-10/4	<i>n</i> -Гептан	35,2±0,3	+	+	+
	Циклогексан	36,5±0,3	+	+	—
	Толуол	—	—	—	—
	Ацетонитрил	42,4±0,4	+	+	—
	Ацетон	—	—	—	—
	Этилацетат	—	—	—	—
	Пропанол-1	45,7±0,7	+	+	+

Примечание: «+» – расслаивание в системе; «—» – отсутствие расслаивания.

На рисунке 1 представлена зависимость между растворимостью (X_1) ФБ-9/4 ($R_1 = C_9H_{19}$; $R_2 = C_4H_9$) от параметров растворимости Гильдебранда растворителей. Лучшая растворимость

ЖК наблюдается в хлорбензоле ($\delta_2 = 19,4 \text{ МПа}^{0,5}$). Приведенные данные подтверждают, что с увеличением разницы $(\delta_1 - \delta_2)^2$ уменьшается растворимость.

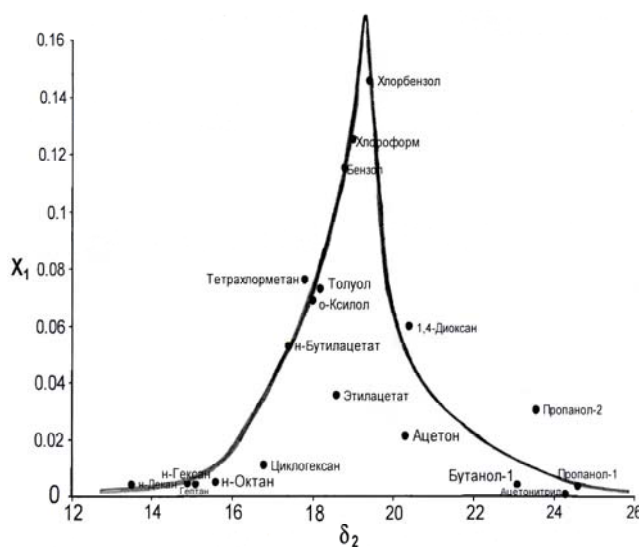


Рис. 1. Зависимость растворимости (X_1 , мол. доля) ФБ-9/4 от параметров растворимости Гильдебранда растворителей

Fig. 1. Dependence of solubility (X_1 , molar part) of FB-9/4 on the Hildebrand solubility parameters of solvents

На рисунке 2 представлена зависимость между растворимостью (X_1) ФБ-6/4 ($R_1 = C_6H_{13}$; $R_2 = C_4H_9$) и приведенным радиусом (R_a). При

увеличении различий в свойствах компонентов – с увеличением приведенного радиуса R_a , уменьшается растворимость.

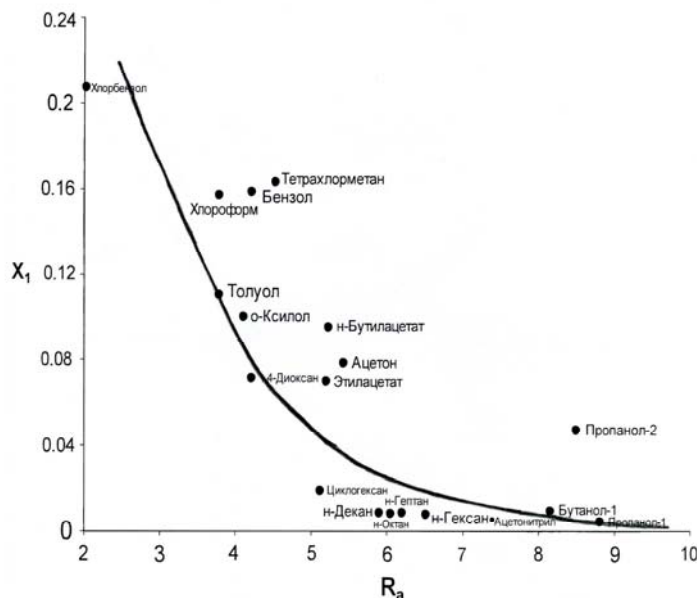


Рис. 2. Зависимость растворимости (X_1 , мол. доля) ФБ-6/4 от приведенного радиуса R_a

Fig. 2. Dependence of solubility (X_1 , molar part) of FB-6/4 on the Hansen radius R_a

Аналогичные зависимости обнаружены для всех членов изученного гомологического ряда мезогенов.

нентов, экспресс-метода подбора растворителя для очистки мезогенов кристаллизацией из раствора.

Выводы

1. Показана применимость модели с использованием параметров растворимости Гильдебранда и Хансена для прогноза расслаивания в системах жидкокристаллический фенилбензоат – растворитель.
2. Параметры растворимости Гильдебранда и Хансена могут быть определены по аддитивной схеме. Применение параметра Гильдебранда дает хорошие результаты для систем без сильных межмолекулярных взаимодействий. Для систем с сильным дополнительным межмолекулярным взаимодействием предпочтительней использовать параметр растворимости Хансена.
3. Предложенные методы можно использовать для определения взаимной смешиваемости компо-

Список литературы / References

1. Томилин М. Г., Пестов С. М. Свойства жидкокристаллических материалов. СПб. : Политехника, 2005. 296 с. [Tomilin M.G., Pestov S.M. Properties of liquid crystalline materials. SPb. : Polytechnika, 2005, 296 p. (in Russ.).]
2. Томилин М. Г., Невская Г. Е. Фотоника жидких кристаллов. СПб. : СПб. Политех. ун-т, 2011. 741 с. [Tomilin M.G., Nevskaya G.E. Photonics of liquid crystals. SPb. : SPb. Polytech. Univ., 2011, 741 p. (in Russ.).]
3. Пестов С. М., Томилин М. Г. Увеличение углов обзора в дисплеях на жидких кристаллах // *Оптич. журн.* 2012. Т. 79, № 9. С. 66–80. [Pestov S.M., Tomilin M.G. Increasing the viewing angles in displays based on liquid crystals. Review. *Journal of Optical Technology*, 2012, **79** (9), 576–587. DOI: 10.1364/JOT.79.000576].

4. Liquid crystals beyond displays: chemistry, physics and applications / Ed. by Q. Li. Hoboken : Wiley, 2012, 573 p.
5. Nanoscience with liquid crystals. From self-organized nanostructures to applications / Ed. by Q. Li. Cham : Springer, 2014, 420 p.
6. Stevenson C.L., Bennett D.B., Lechuga-Ballesteros D. Pharmaceutical liquid crystals. The relevance of partially ordered systems. *J. Pharm. Sciences*, 2005, **94**, 1861–1880. DOI: 10.1002/jps.20435.
7. Ermakov S., Beletskii A., Eismont O., Nikolaev V. Liquid crystals in biotribology. Cham : Springer, 2016, 211 p.
8. Молочко В. А., Пестов С. М. Фазовые равновесия и термодинамика систем с жидкими кристаллами. М. : МИТХТ, 2003. 242 с. [Molochko V.A., Pestov S.M. Phase equilibria and thermodynamics of systems with liquid crystals. Moscow : Moscow Institute of Fine Chemical Technology, 2003, 242 p. (in Russ.)].
9. Онучак Л. А., Уколова Д. А., Бурматнова Т. С., Кураева Ю. Г., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Степанова Р. Ф. Особенности сорбционного перераспределения углеводородов и спиртов в системе газ – супрамолекулярный жидкий кристалл // *Журн. физ. хим.* 2015. Т. 89, № 1. С. 121–128. [Onuchak L.A., Ukolova D.A., Burmatnova T.S., Kuraeva Yu.G., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Stepanova R.F. Features of the sorption redistribution of hydrocarbons and alcohols in a gas – supramolecular liquid crystal system. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2015, **89** (1), 129–135. DOI: 10.7868/S0044453715010185].
10. Ullrich B., Ilska E., Hoehn N., Vollmer D. Long range particle transport in liquid crystal – alkane mixtures. *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, 2006, **133**, 142–146. DOI: 10.1007/2882_068.
11. de Groen M., Ramaker B.C., Vlugt Th.J.H., de Loos Th.W. Phase behavior of liquid crystal + CO₂ mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 2014, **59**, 1667–1672. DOI: 10.1021/je500124r.
12. Dunmur D., Luckhurst G. Liquid crystals. *Springer Handbook of electronic and photonic materials* / Eds. S. Kasap, P. Capper. Berlin : Springer, 2006, 917–951.
13. Raynes P. Mixed systems, phase diagrams, and eutectic mixtures. *Handbook of Liquid Crystals* : 2 edition / Ed. by J.W. Goodby, P.J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H.F. Gleeson, P. Raynes. Weinheim : Wiley-VCH, 2014, **1**, Ch. 12, 1–13.
14. Hansen solubility parameters. A user's Handbook : 2 edition / Ed. by C.M. Hansen. Boca Raton : CRC Press, 2007, 544 p.
15. Barton A.F.M. Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters. Boca Raton : CRC Press, 1983, 289 p.
16. Stefanis E., Panayiotou C. Prediction of Hansen solubility parameters with a new group-contribution method. *Int. J. Thermophys.*, 2008, **29**, 568–585. DOI: 10.1007/s10765-008-0415-z.
17. Armarego W.L.E., Chai C.L.L. Purification of laboratory chemicals : 5 ed. Amsterdam : Butterworth Heinemann, 2003, 609 p.
18. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. М. : Мир, 1976. 541 с. [Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques and References. New York : Wiley, 1972, 540 p.].
19. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М. : Изд-во ин. лит., 1958. 518 с. [Organic solvents. Physical properties and methods of purification / Ed. by A. Weissberger. N.Y. : Interscience, 1955, 519 p.].
20. Пестов С. М., Климова Э. В., Серафимов Л. А. Термодинамическое моделирование систем жидкий кристалл – немезоген в приближении модели регулярных растворов // *Теоретические основы хим. технологии.* 2007. Т. 41, № 1. С. 94–98. [Pestov S.M., Serafimov L.A., Klimova E.V. Thermodynamic modeling of liquid crystal – nonmesogen systems in the approximation of the theory of regular solutions. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2007, **41** (1), 91–95. DOI: 10.1134/S0040579507010101].
21. Foitzik J.K., Haase W. Guest-host systems with anthraquinone dyes: thermodynamic and structural features. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1987, **149**, 401–416.
22. Pestov S.M., Molotchko V.A., Lidine R.A. Solubilité des cristaux liquides dans les solvants organiques. *Thermochimica Acta*, 1994, **236**, 131–139.
23. Araya K., Iwasaki K. Solubility parameters of liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2003, **392**, 49–57.
24. Price G.J., Shillcock I.M. Inverse gas chromatographic measurement of solubility parameters in liquid crystalline systems. *J. Chromatogr. A.*, 2002, **964** (1–2), 199–204.
25. Chen L.G., Shanks R. Thermoplastic polymer-dispersed liquid crystals prepared from solvent-induced phase separation with predictions using solubility parameters. *Liq. Cryst.*, 2007, **34** (12), 1349–1356.
26. Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А. Термохимия парообразования органических веществ. М. : Химия, 1981. 216 с. [Lebedev Yu.A., Miroshnichenko E.A. Thermochemistry of Vaporization of Organic Substances. Moscow : Nauka, 1981, 216 p. (in Russ.)].
27. Красных Е. Л. Методы прогнозирования энтальпий испарения ациклических кислородсодержащих соединений // *Тонкие хим. технологии.* 2015. Т. 10, № 1. С. 13–28. [Krasnykh E.L. Methods of prediction of vaporization enthalpy for acyclic oxygen-containing compounds. *Fine Chemical Technologies*, 2015, **10** (1), 13–28 (in Russ.)].

28. Pestov S. Physical properties of liquid crystals. *Series: Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. Group VIII: Advanced Materials and Technologies. Electron edition.* Berlin-Heidelberg : Springer, 2003, **5A**, 2122 p. **DOI:** 10.1007/b71736.
29. Pestov S., Vill V. Liquid Crystals. *Springer Handbook of condensed matter and materials data* / Ed. by

W. Martienssen, H. Warlimont. Berlin : Springer, 2005, Ch. 5.1, 941–977.

*Поступила в редакцию 23 ноября 2017 г.
Received 23 November 2017*