

УДК 532.783

С. М. Пестов, Р. С. Шамсиев, Б. А. Беляев

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ МЕЗОГЕНОВ. МЕТОДЫ РАСЧЕТА

SURFACE TENSION OF MESOGENS. CALCULATION METHODS

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

Методами кольца и пластинки Вильгельми измерены значения поверхностного натяжения для ряда нематических жидких кристаллов (ЖК). В работе показана возможность расчета поверхностного натяжения индивидуальных ЖК и смесей, исходя из минимума исходной информации – молекулярной структуры мезогенов. Предложена групповая схема расчета с использованием парахора.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, поверхностное натяжение, пластинка Вильгельми, метод кольца, расчет, парахор.

Surface tension of nematic liquid crystals (LC) was measured by the Wilhelmy plate and ring methods. A possibility to estimate surface tension of individual LC and their mixtures basing on the minimum information (molecular structure) was demonstrated. The group-contribution scheme basing on the parachor was suggested.

Key words: liquid crystals, surface tension, Wilhelmy plate, ring method, estimation, parachor.

Жидкие кристаллы (ЖК) нашли широкое применение в устройствах отображения и преобразования информации, огромный вклад они внесли в развитие современных дисплейных технологий [1 – 6]. Объем производства жидкокристаллических дисплеев (ЖКД) в 2006 г. достиг 60 млрд. долларов [7] и продолжает увеличиваться. Поскольку рабочим телом ЖКД является тонкий (5 – 20 мкм) плоский капилляр, содержащий ориентированный слой жидкокристаллического материала (ЖКМ), вопросы создания однородной ориентации ЖК имеют огромное значение [8 – 10]. Поверхностное натяжение (σ) ЖК важно для решения ряда практических задач: обеспечение условий ориентации ЖК на подложке в дисплеях, смачивания поверхности при проведении неразрушающего контроля, при создании граничных условий «поверхность – ЖК» в капсулированных системах [8 – 13]. Соотношение величин σ ЖК и подложки влияет на устойчивость и возникновение гомеотропной или планарной ориентации, и обеспечивает реализацию электрооптических эффектов. При этом поверхностное натяжение ЖК изучено хуже, чем другие физические свойства. В энциклопедии по физическим свойствам мезогенов приведены данные по поверхностному натяжению только для 70 индивидуальных соединений [14]. Необходимо учесть, что опубликованные разными авторами и полученные по разным методикам данные, относящиеся к одному и тому же веществу, часто противоречивы. Анализ экспериментальных данных показывает, что

при точности измерений не хуже 1 – 1,5 % разброс результатов достигает 30 % даже при одном методе измерений [13 – 16].

Для получения надежных данных были проведены измерения для ряда нематических мезогенов двумя независимыми методами – методами кольца и пластинки Вильгельми. Измерения методом кольца были проведены по стандартной методике [17]. Градуировка торсионных весов проводилась с использованием ацетона, циклогексана, бензола, четыреххлористого углерода, дистиллированной воды. Справочные данные по поверхностному натяжению для этих веществ были взяты из [18]. Методика модифицированного метода пластинки Вильгельми подробно описана в [19]. Результаты измерений приведены в таблице.

Из-за большой трудоемкости экспериментального определения поверхностного натяжения мезогенов интерес представляют аддитивно-групповые методы, основанные на минимуме исходной информации – молекулярной структуре. Метод групповых составляющих (ГС) широко применяется в инженерной химии для расчета свойств органических соединений (см. напр., [20 – 24]). Для ЖК метод ГС был успешно использован для прогноза ряда физических свойств: например, температуры просветления [25, 26], вращательной вязкости [27], диамагнитной восприимчивости [28], плотности и теплопроводности [29]. Расчеты физических свойств мезогенов [29] проводились по следующей схеме: сначала методы ГС были апробированы на «модельных» веществах, т. е. соединениях, имеющих структуру, типичную для ЖК, для которых с достаточно высокой точностью были определены физические свойства. Методы, которые дали лучшее совпадение экспериментальных величин и результатов прогноза, были перенесены на мезоморфные вещества.

В инженерной химии до сих пор одним из самых простых и надежных методов расчета σ является парахор. Парахор (Ph) описывается уравнением: $\sigma = (Ph / V)^4$, где V – мольный объем. Мольный объем «модельных» веществ и мезогенов может быть взят из справочников [14, 30] или также может быть рассчитан методом ГС [29]. Парахор рассчитывался по схеме Куале [31]. Результаты расчета σ для «модельных» веществ – производных бензола при 293 и 303 К [18, 32] приведены на рис. 1.

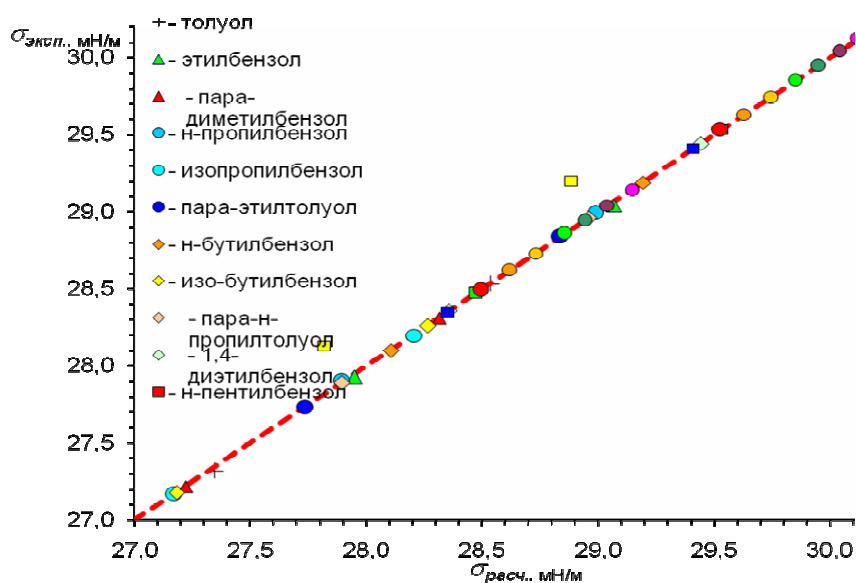


Рис. 1. Поверхностное натяжение производных бензола

Поверхностное натяжение некоторых нематических ЖК

№	Соединение	$\sigma_{\text{эксп.}}$ (мН/м)	$\sigma_{\text{расч.}}$ (мН/м)	T (°C)
1	C ₅ H ₁₁ -Ph-Ph-CN	34,2*	34,5	18
		32,8	32,9	25
2	C ₈ H ₁₇ -Ph-Ph-CN	31,2	31,6	25
3	C ₅ H ₁₁ -Cy-Ph-CN	33,4	34,3	25
4	C ₄ H ₉ -Ph-COO-Ph-O-C ₆ H ₁₃	29,8	32,5	18
5	CH ₃ -O-Ph-COO-Ph-C ₅ H ₁₁	33,8	34,2	18
6	ZLI-1132 («Мерк»)	31,6	32,4	25
7	E-7 («Мерк»)	30,2	31,1	25

Обозначения: Ph – *n*-фенилен; А – смектик А, Н – нематик.

Методы измерений: кольца, * – пластинки Вильгельми.

В таблице приведены также значения поверхностного натяжения для 2 промышленных смесей фирмы «Мерк»: ZLI-1132 и E-7. В состав ZLI-1132 входят фенилциклогексаны (C₃H₇-Cy-Ph-CN – 25 %, C₅H₁₁-Cy-Ph-CN – 37 %, C₇H₁₅-Cy-Ph-CN – 25 %, C₅H₁₁-Cy-Ph-Ph-CN – 13 %). E-7 образована цианобифенилами (C₅H₁₁-Ph-Ph-CN – 51 %, C₇H₁₅-Ph-Ph-CN – 25 %, C₈H₁₇-O-Ph-Ph-CN – 16 %, C₅H₁₁-Ph-Ph-Ph-CN – 8 %).

Сопоставление величин поверхностного натяжения, полученных экспериментально для нематической фазы, с расчетными данными (парахор) свидетельствуют об их достаточно хорошей корреляции.

Таким образом, предложенный метод расчета (через парахор) позволяет определить поверхностное натяжение ЖК, исходя из знания только молекулярной структуры, с точностью, достаточной для выполнения инженерных расчетов.

Работа была поддержана ГК № 14.740.11.0977 (программа: «Проведение поисковых научно-исследовательских работ в целях развития общероссийской мобильности в области технических и инженерных наук»).

Список использованной литературы

1. Lee J. -H., Liu D. N., Wu S. -T. Introduction to flat panel displays. Chichester : Wiley, 2008. 262 p.
2. Yang D. -K., Wu S. -T. Fundamentals of liquid crystal devices. Chichester : Wiley, 2006. 378 p.
3. den Boer W. Active matrix liquid crystal displays : Fundamentals and applications. N.Y. : Newnes, 2005. 256 p.
4. LCD Backlights / eds. S. Kobayashi, S. Mikoshiba, S. Lim. Chichester : Wiley, 2009. 273 p.
5. Cristaldi D. J. R., Pennisi S., Pulvirent F. Liquid crystal display drivers. Techniques and circuits. Dordrecht : Springer, 2009. 295 p.

6. *Томилин М. Г., Невская Г. Е.* Дисплеи на жидких кристаллах. СПб. : СПбГУ ИТМО, 2010. 108 с.
7. *Bruce D. W., Goodby J. W., Sambles J. R., Coles H. J.* // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2006. Vol. 364. P. 2567 – 2571.
8. *Barbero G., Evangelista L. R.* Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals. Boca Raton : Taylor & Francis, 2006. 352 p.
9. *Chigrinov V. G., Kozenkov V. M., Kwok H. -S.* Photoalignment of liquid crystalline materials : physics and applications. Chichester : Wiley, 2008. 231 p.
10. *Невская Г. Е., Томилин М. Г., Чигринов В. Г.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 1. С. 5 – 23.
11. *Конъяр Ж.* Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей. Минск : Университетское, 1986. 101 с.
12. *Томилин М. Г.* Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью. СПб. : Политехника, 2001. 325 с.
13. *Томилин М. Г., Пестов С. М.* Свойства жидкокристаллических материалов. СПб. : Политехника, 2005. 296 с.
14. *Pestov S. M.* Physical properties of liquid crystals / Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology : New Series. Berlin : Springer, 2003. Vol. VIII/5A. 492 p.
15. *Пестов С. М., Томилин М. Г.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2002. Вып. 1. С. 125 – 133.
16. *Pestov S., Vill V.* // Springer Handbook of condensed matter and materials data / ed. by W. Martienssen. Berlin : Springer, 2005. P. 941 – 977.
17. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / под ред. С. С. Воюцкого. М. : Химия, 1974. 224 с.
18. *Wohlfarth Ch., Wohlfarth B.* Surface tension of pure liquids and binary mixtures // Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology: New Series. Berlin : Springer, 1997. Vol. IV/16. 439 p.
19. *Григорьев Г. А., Золкина Н. К., Столяров Ю. Ю., Аллахвердов Г. Р.* // ЖФХ. 2001. Т. 75. № 10. С. 1891 – 1895.
20. *Бретинайдер С.* Свойства газов и жидкостей. М. -Л. : Химия, 1966. 535 с.
21. *Столяров Е. А., Орлова Н. Г.* Расчет физико-химических свойств жидкостей. Л. : Химия, 1976. 112 с.
22. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. 3-е изд. Л. : Химия, 1982. 592 с.
23. *Lyman W. J., Reehl W. F., Rosenblatt D. H.* Handbook of chemical property estimation methods. Washington : Am. Chem. Soc., 1990. 960 p.
24. *Xiang H. W.* The corresponding-states principle and its practice. Thermodynamic, transport and surface properties of fluids. Amsterdam : Elsevier, 2005. 231 p.
25. *Knaak L. E., Rosenberg H. M., Serve M. P.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1972. Vol. 17. P. 171 – 185.
26. *Thiemann Th., Vill V.* // *Liq. Cryst.* 1997. Vol. 22. № 4. P. 519 – 523.
27. *Беляев В. В.* // ЖФХ. 1991. Т. 65. С. 1679 – 1683.
28. *Stannarius R.* // Handbook of liquid crystals / eds. D. Demus et al. Weinheim : Wiley-VCH, 1998. Vol. 2A. P. 102 – 127.
29. *Пестов С. М.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2004. Вып. 2. С. 91 – 97.
30. *Wilhoit R. C., Hong X., Frenkel M., Hall K. R.* Thermodynamic properties of organic compounds and their mixtures // Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology : New Series. Berlin : Springer. Vol. IV/8d. 1997. 466 p.; Vol. IV/8e. 1998. 373 p.; Vol. IV/8f. 1999. 295 p.
31. *Quayle O. R.* // *Chem. Rev.* 1953. Vol. 53. P. 439 – 589.
32. *Jasper J. J.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1972. Vol. 1. № 4. P. 841 – 1009.

Поступила в редакцию 14.09.2011 г.