

УДК 532.783 : 541.48

Т.А. Мирная, Л.С. Судовцова, Г.Г. Яремчук, С.В. Волков

**ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ДЕКАНОАТА СВИНЦА С ДЕКАНОАТАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Методами дифференциального термического анализа и поляризационной микроскопии исследованы фазовые равновесия при температурах от 20 до 200 °С и определены концентрационно-температурные интервалы существования жидких кристаллов в бинарных системах деканоата свинца с деканоатами марганца, кобальта, никеля и меди.

Алканоаты металлов являются представителями класса ионных металломезогенов, которые обладают собственной ионной проводимостью и хорошими сольватирующими свойствами [1]. Кроме того, мезофазы на основе алканоатов металлов характеризуются высокой термостабильностью и способны образовывать стекла.

Как правило, для практического применения необходимы низкоплавкие мезоморфные композиции либо мезоморфные стекла. Проблему создания низкоплавкой или стеклующейся мезоморфной композиции можно решать, создавая многокомпонентные системы, а также синтезируя низкоплавкие мезогенные алканоаты металлов. Известно, что среди алканоатов металлов наиболее низкими температурами плавления и способностью к переохлаждению и стеклованию обладают алканоаты некоторых двухвалентных металлов, таких как свинец, кадмий, а также переходные 3d-металлы [1—5].

В настоящей работе изучены фазовые диаграммы бинарных систем деканоата свинца с деканоатами марганца, кобальта, никеля и меди с целью определения концентрационно-температурных интервалов существования жидких кристаллов и стекол. Как известно, деканоат свинца образует энантиотропную жидкокристаллическую фазу смектической А модификации [2, 4]. Фазовое поведение, структура и термодинамические свойства мезогенных деканоатов 3d-металлов изучены в работе [5].

Деканоаты металлов получали метатезисом по методике [2] при добавлении насыщенного водного раствора нитрата двухвалентного металла к раствору деканоата натрия в метаноле. Полученные соли несколько раз перекристаллизовывали из горячего бензола и сушили в вакуумном нагре-

вательном шкафу при 50 °С в течение 24 ч. ИК-спектры свидетельствовали об отсутствии в синтезированных солях воды и кислоты. Бинарные смеси готовили сплавлением под аргоном предварительно взвешенных компонентов. Образцы после охлаждения рекристаллизовывались в течение нескольких недель в зависимости от состава смеси. Хранение и измерения образцов проводили в атмосфере аргона.

Температуры фазовых равновесий в бинарных системах изучали методами политермической поляризационной микроскопии и ДТА. Использовали дериватограф Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500 D (Венгрия) с платина-платинородиевой термопарой, стандартное вещество  $Al_2O_3$ . Скорость нагрева во всех экспериментах 2.5 град/мин.

Поляризационный микроскоп Ампливал с нагревательным столиком применяли для идентификации возможной мезофазы, а также для оценки температур фазовых равновесий изотропная жидкость—кристалл ( $T_{пл}$ ) и изотропная жидкость—мезофаза ( $T_{пр}$ ).

Температуры фазовых переходов синтезированных мезогенных солей находятся в хорошем соответствии с литературными данными ( $\pm 2$  °С) [2, 4, 5].

Так, деканоат свинца обнаруживает твердофазный переход при 87 °С, плавится с образованием смектической А мезофазы при 98 °С, которая имеет температуру просветления 114 °С.

Деканоат марганца при нагревании обнаруживает один твердофазный переход и плавится при 105 °С с образованием жидкокристаллической фазы, которая при микроскопическом наблюдении имеет полигональную конфокальную текстуру, характерную для слоистой мезофазы — смектика А [6]. При нагревании мезофаза деканоата

марганца переходит в изотропный расплав при 160 °С, а при охлаждении изотропного расплава при 156 °С образуется хорошо текстурированная смектическая мезофаза, которая переохлаждается.

Деканоат кобальта имеет один твердофазный переход и плавится при 107 °С в мезофазу, представляющую собой двулучепреломляющую жидкость с плохо выраженной микроскопической текстурой, видимо, из-за сильной тенденции к гомеотропной ориентации жидкокристаллических доменов. При охлаждении мезофаза стеклится.

Деканоат никеля не имеет твердофазных переходов и плавится при 134 °С в вязкую мезофазу, похожую на мезофазу деканоата кобальта, которая при нагревании выше 200 °С разлагается, не переходя в изотропную жидкость. При охлаждении мезофаза переохлаждается.

Деканоат меди плавится при 108 °С с образованием мезофазы, представляющей собой двулучепреломляющую жидкость с плохо выраженной микроскопической текстурой, как и в случае деканоатов кобальта и никеля.

На рис. 1–4 представлены фазовые диаграммы изученных бинарных систем. Во всех системах наблюдается образование непрерывных жидкокристаллических растворов вследствие мезогенности обоих компонентов. В системах деканоата свинца

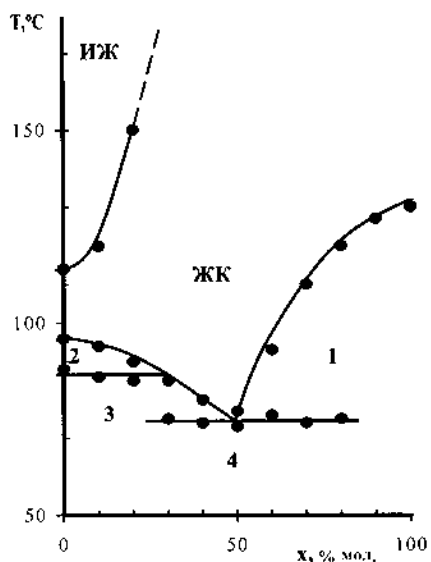


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы  $\{x(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Ni} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$ . Здесь и на рис. 2–4 ИЖ, ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллического раствора (смектик А) соответственно. Цифрами обозначены двухфазные области сосуществования: 1 — (ЖК+ $K_{\text{Ni}}$ ); 2 — (ЖК+ $K_{\text{Pb1}}$ ); 3 — (ЖК+ $K_{\text{Pb2}}$ ); 4 — ( $K_{\text{Ni}}$ + $K_{\text{Pb}}$ ), где  $K_{\text{Pb}}$ ,  $K_{\text{Ni}}$  — твердые фазы деканоата свинца и никеля.

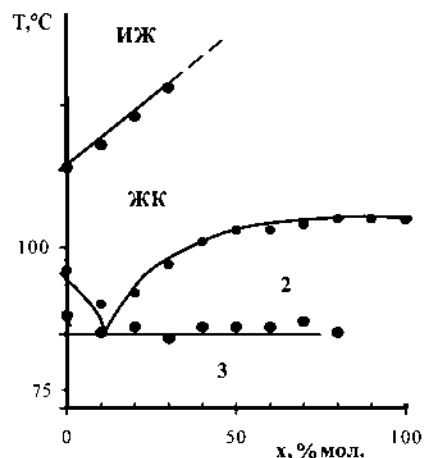


Рис. 2. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы  $\{x(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Cu} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$ . 1 — (ЖК+ $K_{\text{Pb}}$ ); 2 — (ЖК+ $K_{\text{Cu}}$ ); 3 — ( $K_{\text{Cu}}$ + $K_{\text{Pb}}$ ), где  $K_{\text{Pb}}$ ,  $K_{\text{Cu}}$  — твердые фазы деканоата свинца и меди.

с деканоатами никеля, меди и кобальта температуру просветления мезофазы в композициях с большим содержанием деканоата переходного металла не удалось определить из-за разложения расплава. Поэтому область существования мезофазы в этих системах на диаграммах показана не полностью.

**Система  $\{x(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Ni} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$ .**

Как видно из рис. 1, две ветви кривой плавкости пересекаются в эвтектической точке при 80 °С,  $x = 55$  % мол. В системе образуется непрерывный жидкокристаллический раствор (смектик А) светло-зеленого цвета. Стекла в системе формируются в области  $40 < x < 100$  % мол.

**Система  $\{x(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Cu} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$ .**

Жидкокристаллический раствор (рис. 2) темно-зеленого цвета образуется по эвтектической реакции между твердыми фазами исходных компонентов при 92 °С,  $x = 15$  % мол. При охлаждении расплав переохлаждается и в области  $40 < x < 100$  % мол. стеклится.

**Система  $\{x(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$ .**

Две ветви кривой плавкости (рис. 3) пересекаются в эвтектической точке при 83 °С,  $x = 50$  % мол. В системе образуется непрерывный жидкокристаллический раствор фиолетового цвета. Расплав, обогащенный деканоатом кобальта, при охлаждении переохлаждается и образует стекла от 30 до 100 % мол.

**Система  $\{x(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Mn} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$ .**

Диаграмма фазовых состояний бинарной системы деканоатов марганца и свинца свидетельствует об образовании конгруэнтно плавящегося сое-

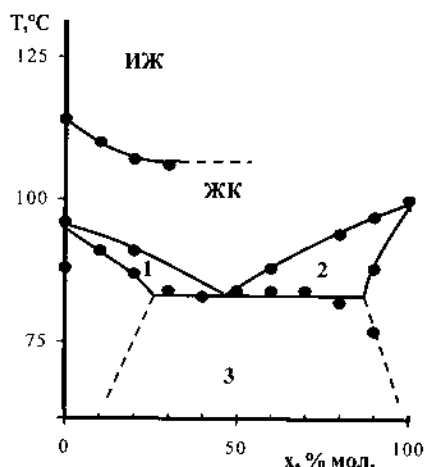


Рис. 3. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы  $\{x(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$ : 1 — (ЖК+ $K_{\text{Pb}}$ ); 2 — (ЖК+ $K_{\text{Co}}$ ); 3 — ( $K_{\text{Co}}$ + $K_{\text{Pb}}$ ), где  $K_{\text{Pb}}$ ,  $K_{\text{Co}}$  — твердые фазы декааноата свинца и кобальта.

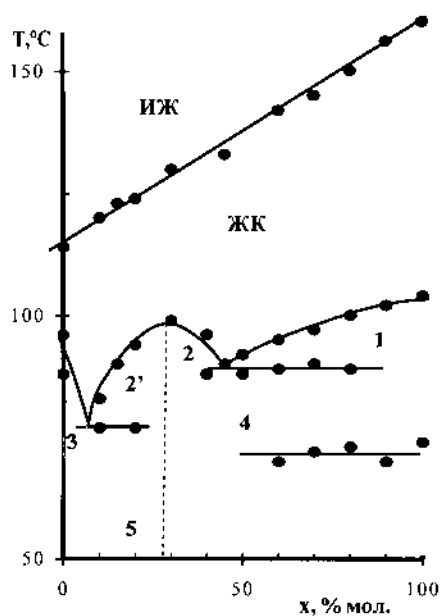


Рис. 4. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы  $\{x(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Mn} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$ : 1 — (ЖК+ $K_{\text{Mn}}$ ); 2 и 2' — (ЖК+ $K_{\text{D}}$ ); 3 — (ЖК+ $K_{\text{Pb}}$ ); 4 — ( $K_{\text{D}}$ + $K_{\text{Mn}}$ ); 5 — ( $K_{\text{D}}$ + $K_{\text{Pb}}$ ), где  $K_{\text{Mn}}$ ,  $K_{\text{Pb}}$  и  $K_{\text{D}}$  — твердые фазы декааноатов марганца и свинца, а также конгруэнтно плавящегося соединения D соответственно.

динения D при вероятном мольном соотношении декааноатов свинца и марганца 1:2 (рис. 4). Три

ветви кривой плавкости пересекаются в двух эвтектических точках при  $77^\circ\text{C}$ ,  $x = 7\%$  мол. и при  $88^\circ\text{C}$ ,  $x = 44\%$  мол. Жидкокристаллический раствор розового цвета образуется во всей концентрационной области системы по эвтектическим реакциям между твердыми фазами исходных компонентов и соединения D. Для системы характерно образование стекол в интервале  $40 < x < 100\%$  мол.

Все системы в данной работе были изучены впервые и свидетельствуют о сложности фазового поведения смесей декааноатов металлов. Обнаружено образование термотропных энантиотропных ионных жидких кристаллов и оптически анизотропных стекол, являющихся замороженными жидкими кристаллами. Тот факт, что стекла окрашены, то есть поглощают свет в видимом диапазоне длин волн, обуславливает возможность их использования в качестве универсальных жидкокристаллических матриц при создании новых фоторефрактивных и нелинейно-оптических жидкокристаллических материалов.

**РЕЗЮМЕ.** За допомогою методів диференційного термічного аналізу та політермічної поляризаційної мікроскопії досліджено фазові рівноваги в інтервалі температур від  $20$  до  $200^\circ\text{C}$  і визначено концентраційно-температурні інтервали існування рідких кристалів у бинарних системах декааноату свинцю з декааноатами марганцю, кобальту, нікелю та міді.

**SUMMARY.** Phase equilibria in the binary systems with lead decanoate and transition metal decanoate has been investigated by differential thermal analysis and polythermal polarization microscopy from  $20$  to  $200^\circ\text{C}$ . The temperature and concentration ranges of ionic mesophase has been determined for binary systems with manganese, cobalt, nickel and copper decanoates.

1. *Mirnaya T.A., Volkov S.V.* // Green Industrial Applications of Ionic Liquids. NATO Science Series II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Eds. Rogers R.D. et al. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2003. -P. 439.
2. *Sanchez Arenas A., Garcia M.V., Redondo M.I., Cheda J.A.R.* // Liquid Crystals. -1995. -**18**. -P. 431.
3. *Adeoson S.O.* // Can. J. Chem. -1979. -**57**, № 2. -P. 151.
4. *Mirnaya T.A., Sudovtsova L.S., Yaremchuk G.G.* // Z. Naturforsch. -2000. -B. **55a**. -S. 899.
5. *Мирная Т.А., Судовцова Л.С., Яремчук Г.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 9. -С. 1557.
6. *Demus D., Richter L.* Textures of liquid crystals. -Leipzig: Dt.Verl.fr Grundstoff-industrie, 1980.