

УДК 532.783 : 541.48

В.М.Асаула, Т.А.Мирна, Г.Г.Яремчук, С.В.Волков

**ФАЗОВІ ДІАГРАМИ БІНАРНИХ СИСТЕМ КАПРОНАТУ КАДМІЮ  
З КАПРОНАТАМИ ОДНО- І ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ**

Методами диференційного термічного аналізу та поляризаційної політермічної мікроскопії досліджено фазові рівноваги в бінарних системах капронату кадмію з капронатами літію, натрію, калію, цинку і стронцію. У всіх системах утворюються граничні чи проміжні рідкокристалічні розчини смектичної А модифікації. Встановлено, що індукування рідкокристалічної фази в бінарних системах з немезогенними капронатами літію та цинку відбувається внаслідок латентного мезоморфізму капронату кадмію. Визначено концентраційні інтервали утворення оптично ізотропних і анізотропних стекло-

*ВСТУП.* У даний час проводиться інтенсивний пошук та дослідження властивостей нових композиційних матеріалів на основі полімерів, стекло та рідких кристалів, допованих наночастинками різноманітної природи [1]. Рідкі кристали привертають увагу дослідників можливістю використання їх в якості нанореакторів для одержання наночастинок бажаної форми та розміру.

Алканоати металів є представниками йонних металмезогенів, для яких характерно формування термотропних і ліотропних смектичних мезофаз, мезоморфних стекло. Системи на основі алканоатів металів є перспективними середовищами для одержання наночастинок різноманітної природи [2], а також для створення анізотропних матеріалів з особливими оптичними та нелінійно-оптичними властивостями для оптоелектроніки і лазерної техніки.

Серед алканоатів металів найбільш низькими температурами плавлення і здатністю до переохолодження і стеклування володіють алканоати деяких двовалентних металів, такі як свинець та кадмій [3]. Проте в літературі відсутні дані про систематичне дослідження термофізичних властивостей систем на основі алканоатів кадмію.

Нами вивчено фазові діаграми бінарних систем немезоморфного капронату кадмію з капронатами одно- та двовалентних металів з метою встановлення температурно-концентраційних областей утворення рідких кристалів та стекло.

Відомо [4, 5], що алканоати двовалентних металів, зокрема кадмію, мають здатність до переохолодження, яка повинна посилюватися при

утворенні сумішей солей, особливо з асиметрично зарядженими катіонами.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Капронати літію, натрію, калію і стронцію отримували шляхом взаємодії карбонатів металів із капронною кислотою в метанолі, а одержані солі перекристалізовували із гарячого метанолу. Капронат цинку отримували шляхом взаємодії оксиду цинку із капронною кислотою і багаторазово промивали метанолом. Капронат кадмію синтезували по методиці, описаній у роботі [6]. Всі солі сушили у вакуумній шафі при 50 °С протягом однієї доби.

Дані ІЧ-спектрів синтезованих солей свідчили про відсутність у них води та карбонової кислоти. Зважені в необхідному мольному співвідношенні компоненти ретельно механічно перемішували і плавляли в атмосфері аргону для запобігання можливому розкладу зразків.

Температури фазових рівноваг у бінарних системах вивчали методами політермічної поляризаційної мікроскопії і ДТА. Використовували дериватограф Паулік–Паулік–Ердей Q-1500 D (Угорщина) з платина-платинородієвою термопарою, стандартна речовина  $Al_2O_3$ . Швидкість нагріву у всіх експериментах 2,5 град/хв.

Поляризаційний мікроскоп Амплівал з нагрітим столиком застосовували для ідентифікації можливої мезофази, а також оцінки температур фазових рівноваг: кристал—мезофази ( $T_{пл}$ ) і мезофази—ізотропна рідина ( $T_{пр}$ ).

Температури фазових переходів синтезованих у даній роботі індивідуальних солей добре

узгоджуються із літературними даними [7, 8]. Так, капронат літію  $C_5H_{11}COOLi$  плавиться при  $279^\circ C$  без утворення мезофази. Капронати натрію ( $C_5H_{11}COONa$ ) і калію ( $C_5H_{11}COOK$ ) плавляться з утворенням смектичної мезофази при  $223$  і  $308^\circ C$  та переходять в ізотропну рідину при  $366$  і  $452^\circ C$  відповідно. Капронат цинку плавиться при  $146^\circ C$  без утворення мезофази. Капронат стронцію в літературі не описаний і за нашими даними плавиться при  $186^\circ C$  з утворенням смектичної мезофази та переходить в ізотропну рідину при  $253^\circ C$ . Капронат кадмію за нашими даними плавиться при  $142^\circ C$  без утворення мезофази. Проте, згідно з правилом йонної мезогенності [2], він повинен володіти прихованими мезоморфними властивостями.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** На рис. 1–5 представлено фазові діаграми досліджених бінарних систем у режимі нагрівання, оскільки спостерігалось переохолодження та утворення стекл. У всіх системах виявлено існування рідкокристалічної фази типу смектик А.

На рис. 1 наведено діаграму фазових станів бінарної системи  $\{x(C_5H_{11}COO)_2Cd + (100-x)(C_5H_{11}COOLi)\}$ , яка свідчить про утворення при  $x = 20\%$  мол. інконгруентної сполуки імовірно-

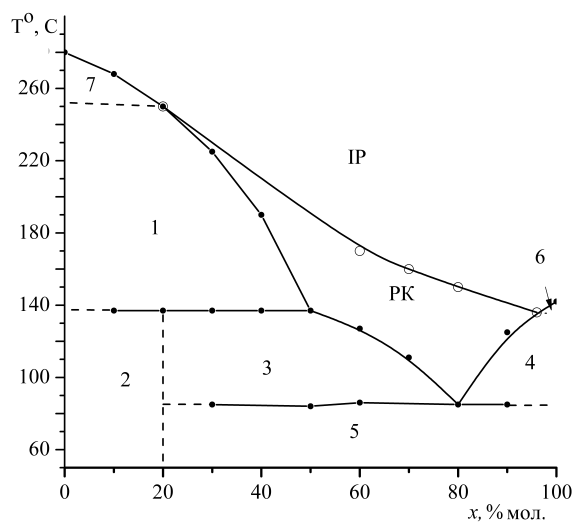


Рис. 1. Діаграма фазових рівноваг бінарної системи  $\{x(C_5H_{11}COO)_2Cd + (100-x)(C_5H_{11}COOLi)\}$ : IP та PK — однофазні області ізотропного розплаву та рідкокристалічних розчинів; 1 —  $(PK+K_{Li})$ , 2 —  $(K_{Li}+K_p)$ , 3 —  $(PK+K_p)$ , 4 —  $(PK+K_{Cd})$ , 5 —  $(K_p+K_{Cd})$ , 6 —  $(K_{Cd}+IP)$ , 7 —  $(K_{Li}+IP)$  — двофазні області, де  $K_{Li}$ ,  $K_{Cd}$  — тверді фази капронатів натрію та кадмію відповідно,  $K_p$  — тверда фаза сполуки, яка плавиться інконгруентно.

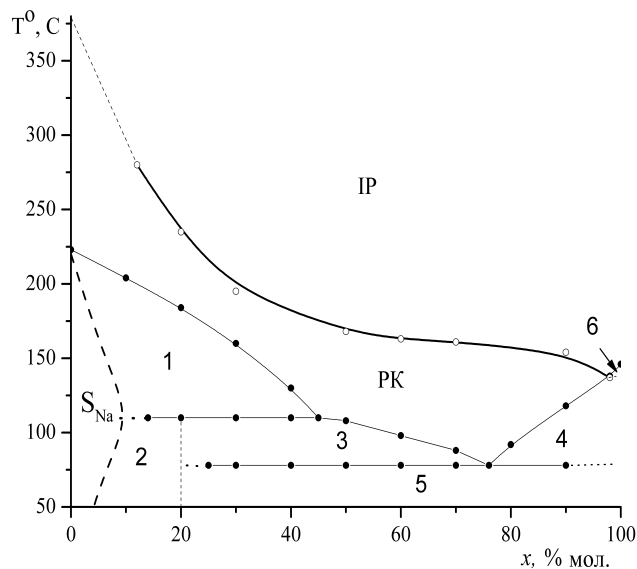


Рис. 2. Діаграма фазових рівноваг бінарної системи  $\{x(C_5H_{11}COO)_2Cd + (100-x)(C_5H_{11}COONa)\}$ : IP та PK — однофазні області ізотропного розплаву та рідкокристалічних розчинів (смектик А); 1 —  $(PK+K_{Na})$ , 2 —  $(K_{Na}+K_p)$ , 3 —  $(PK+K_p)$ , 4 —  $(PK+K_{Cd})$ , 5 —  $(K_p+K_{Cd})$ , 6 —  $(K_{Cd}+IP)$  — двофазні області, де  $K_{Na}$ ,  $K_{Cd}$  — тверді фази капронатів натрію та кадмію,  $K_p$  — тверда фаза сполуки, яка плавиться інконгруентно,  $S_{Na}$  — твердий розчин на основі капронату натрію.

го складу  $(C_5H_{11}COO)_2Cd \cdot 4(C_5H_{11}COOLi)$ . Проміжні рідкокристалічні розчини утворюються по евтектичній реакції між твердими фазами капронату кадмію та сполуки, що плавиться інконгруентно. Евтектична точка встановлена при  $84^\circ C$ ,  $x = 80\%$  мол., а перитектична точка — при  $138^\circ C$ ,  $x = 50\%$  мол. Особливістю даної бінарної системи є те, що вона складається із двох немезоморфних компонентів, з яких потенційно мезоморфним є капронат кадмію. Як видно з рисунку, в системі існують дві метатектичні точки при  $150^\circ C$ ,  $x = 20\%$  мол. і при  $136^\circ C$ ,  $x = 96\%$  мол. відповідно. У даних інваріантних точках тверда фаза знаходиться в рівновазі з рідкими ізотропною та рідкокристалічною фазами. При охолодженні утворюються мезоморфні стекла в концентраційній області  $70 < x \leq 90\%$  мол.

У системі  $\{x(C_5H_{11}COO)_2Cd + (100-x)(C_5H_{11}COONa)\}$  утворюється граничний рідкокристалічний розчин типу смектика А по евтектичній реакції між твердими фазами капронату кадмію та інконгруентної сполуки при  $78^\circ C$ ,  $x = 78\%$  мол. (рис. 2). Фазова діаграма свідчить про ут-

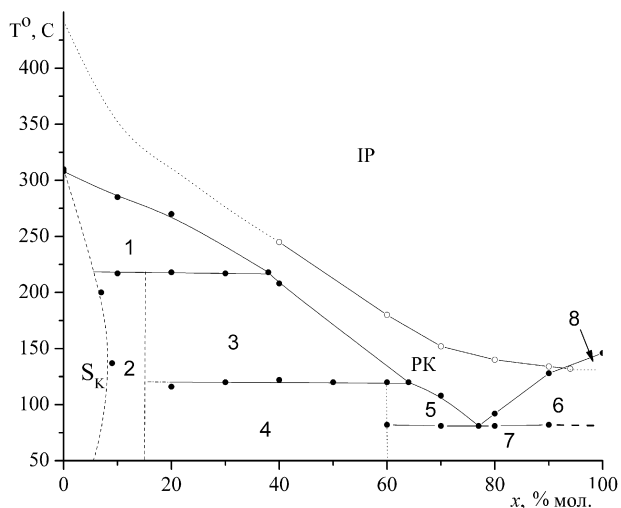


Рис. 3. Діаграма фазових рівноваг бінарної системи  $\{x(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOK})\}$ : IP та PK — однофазні області ізотропного розплаву та рідкокристалічних розчинів (сметик А); 1 — (PK+K<sub>K</sub>), 2 — (K<sub>K</sub>+K<sub>P1</sub>), 3 — (PK+K<sub>P1</sub>), 4 — (K<sub>P1</sub>+K<sub>P2</sub>), 5 — (PK+K<sub>P2</sub>), 6 — (PK+K<sub>Cd</sub>), 7 — (K<sub>P2</sub>+K<sub>Cd</sub>), 8 — (IP+K<sub>Cd</sub>) — двофазні області, де K<sub>K</sub>, K<sub>Cd</sub> — тверді фази капронатів калію та кадмію відповідно, K<sub>P1</sub>, K<sub>P2</sub> — тверді фази сполук, які плавляться інконгруентно, S<sub>K</sub> — твердий розчин капронату калію.

ворення при  $x=20\%$  інконгруентної сполуки імовірного складу  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COONa})$ . Перитектична точка встановлена при  $110^\circ\text{C}$ ,  $x=46\%$  мол. Для даної системи виявлено одну метатектичну інваріантну точку при  $136^\circ\text{C}$ ,  $x=96\%$  мол.

Переохолодження та утворення оптично анізотропних стекел спостерігали в концентраційному інтервалі  $30 < x \leq 90\%$  мол.

На рис. 3 подано діаграму фазових рівноваг бінарної системи  $\{x(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOK})\}$ , яка свідчить про утворення двох інконгруентних сполук. Граничний рідкокристалічний розчин, визначений як сметик А, утворюється по евтектичній реакції між твердими фазами капронату кадмію та інконгруентної сполуки K<sub>P2</sub> при  $81^\circ\text{C}$ ,  $x=77\%$  мол. Сполуки P1 і P2 імовірного складу  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 6(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOK})$  та  $2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 3(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOK})$  утворюються при  $x=15\%$  (P1) та  $x=60\%$  (P2), а дві перитектичні точки розташовані при  $217^\circ\text{C}$ ,  $x=38\%$  мол. та  $119^\circ\text{C}$ ,  $x=64\%$  мол. відповідно. Лінія просвітлення мезофази перетинає криву плавкості в одній метатектичній точці при  $134^\circ\text{C}$ ,  $x=93\%$  мол.

При охолодженні утворюються оптично анізотропні стекла в концентраційному інтервалі  $40 < x \leq 100\%$  мол.

У системі  $\{x(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Zn}\}$  утворюється проміжний рідкокристалічний розчин типу сметика А по евтектичній реакції між вихідними сполуками та існує в концентраційному інтервалі  $60 < x \leq 100\%$  мол. (рис. 4). Евтектичну точку встановлено при  $90^\circ\text{C}$ ,  $x=78\%$  мол.

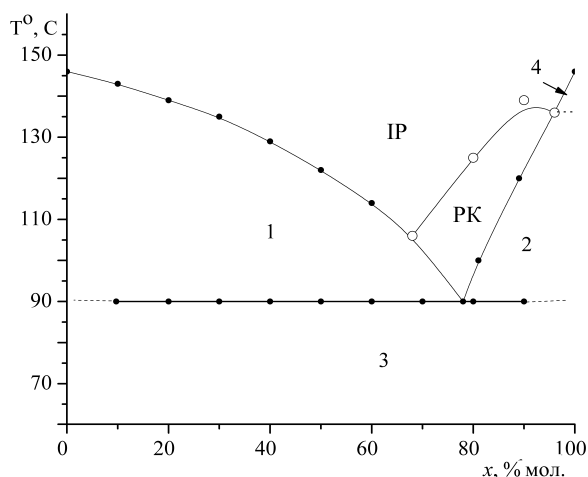


Рис. 4. Діаграма фазових рівноваг бінарної системи  $\{x(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Zn}\}$ : IP, PK — однофазні області ізотропного розплаву та рідкокристалічних розчинів (сметик А); 1 — (PK+K<sub>Zn</sub>), 2 — (PK+K<sub>Cd</sub>), 3 — (K<sub>Zn</sub>+K<sub>Cd</sub>), 4 — (K<sub>Cd</sub>+IP) — двофазні області, де K<sub>Zn</sub>, K<sub>Cd</sub> — тверді фази капронатів цинку та кадмію відповідно.

Лінія просвітлення мезофази перетинає криву плавкості в двох метатектичних точках: при  $106^\circ\text{C}$ ,  $x=67\%$  мол. та при  $136^\circ\text{C}$ ,  $x=96\%$  мол. При охолодженні в системі утворюються оптично ізотропні стекла в концентраційному інтервалі  $60 < x \leq 90\%$  мол.

На рис. 5 наведено діаграму фазових рівноваг бінарної системи  $\{x(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Sr}\}$ . У системі утворюється граничний рідкокристалічний розчин по евтектичній реакції між твердими фазами мезоморфного капронату стронцію та потенційно мезоморфного капронату кадмію. Встановлено евтектичну точку при  $92^\circ\text{C}$ ,  $x=78\%$  мол. Лінія просвітлення мезофази перетинає криву плавкості в точці метатектики при  $136^\circ\text{C}$ ,  $x=97\%$  мол.

Переохолодження та утворення оптично

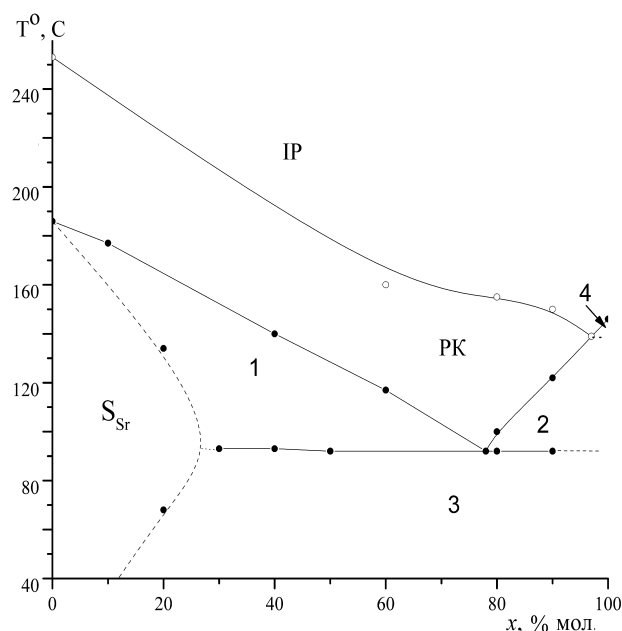


Рис. 5. Діаграма фазових рівноваг бінарної системи  $\{x(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Sr}\}$ : IP та PK — однофазні області ізотропного розплаву та рідкокристалічних розчинів (сметтик А); 1 — (PK+K<sub>Sr</sub>); 2 — (PK+S<sub>Cd</sub>), 3 — (K<sub>Sr</sub>+S<sub>Cd</sub>), 4 — (K<sub>Cd</sub>+IP) — двофазні області, де K<sub>Sr</sub>, K<sub>Cd</sub> — тверді фази капронатів стронцію та кадмію відповідно, S<sub>Sr</sub> — твердий розчин на основі капронату стронцію.

анізотропних стекл спостерігали в концентраційному інтервалі  $0 < x \leq 90$  % мол.

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, вивчення фазових рівноваг у бінарних системах на основі капронату кадмію показало, що заміна двозарядного катіону кадмію на однозарядний катіон металу (літій, натрій, калій) приводить до утворення комплексних сполук, які мають інконгруентний характер плавлення. Встановлено, що в системах із мезогенними капронатами натрію, калію, стронцію утворюються граничні рідкокристалічні розчини, а в системах з немезогенними компонентами — капронатами літію та цинку — проміжні рідкокристалічні розчини, тобто проявляється ефект індукування мезофази, оскільки капронат кадмію є потенційно мезоморфним компонентом. Наявність широких областей мезофазо- та склоутворення зумовлює можливість використання даних бінарних систем як основу для

отримання нелінійно-оптичних рідкокристалічних нанокompatитів.

**РЕЗЮМЕ.** Методами диференціального термічного аналізу та поляризаційної політермічної мікроскопії досліджені фазові рівноваги в бінарних системах капронату кадмію з капронатами літію, натрію, калію, цинку та стронцію. Во всіх системах утворюються граничні або проміжні жидкокристалічні розчини сметтичної А модифікації. Обнаружено індукцію жидкокристалічної фази в бінарних системах з немезогенними капронатами літію та цинку за рахунок прихованого мезоморфізму капронату кадмію. Визначені концентраційні інтервали утворення оптично ізотропних та анізотропних стекл.

**SUMMARY.** Phase equilibria in binary systems of cadmium capronate with lithium, sodium, potassium, zinc and strontium capronates have been studied by differential thermal analysis and polythermal polarizing microscopy. Limited or intermediate liquid crystalline solutions smectic A modification are formed in all binary systems. Mesophase induction has been appeared in binary systems with nonmesogenic capronates of lithium and zinc due to cadmium capronate potential mesomorphism. Concentration intervals of formation of optical isotropic and anisotropic glasses was established.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Hegmann T., Qi H., Marx V.M. // J. Inorg. and Organometallic Polymers and Materials. -2007. -17, № 3. -P. 483—508.
2. Mirnaya T.A., Volkov S.V. // Green industrial application of ionic liquids / Eds. R.D.Rogers, K.R.Seddon, S.V.Volkov. -Dordrecht; Boston; London: Kluwer publ., 2002. -P. 439—456.
3. Sanchez Arenas A., Garcia M.V., Redondo M.I., Cheda J.A.R. // Liquid Crystals. -1995. -18, № 3. -P. 431—441.
4. Роусон Г. Неорганіческие стеклообразующие системы. -М.: Мир, 1970.
5. Angell C.A., Tucker J.C. // Abstr. Richardson conf. on Phys. Chem. Process Metallurgy. -London: Mining Metallurgy Publ., 1974. -P. 207.
6. Асаула В.М., Мирна Т.А., Яремчук Г.Г., Толочко А.С. // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 1. -С. 24—27.
7. Sanesi M., Cingolani A., Tonelli P.L., Franzosini P. Thermodynamic and Transport Properties of Organic Salts. IUPAC Chemical Data Ser. № 28 / Eds. P.Franzosini, M.Sanesi. -Oxford: Pergamon Press, 1980.
8. Taylor R.A., Ellis H.A. // Spectrochim. Acta. Pt A. -2007. -68. -P. 99—107.