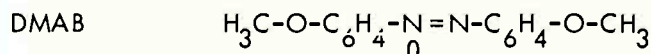
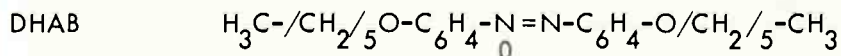


Badanie układu 4,4' - dwuheksyloksyazoksyben- zen - 4,4' - azoksyanizol metodą termicznej analizy różnicowej

WPROWADZENIE

Badanie wieloskładnikowych układów związków ciekłokrystalicznych, a szczególnie ich wykresów fazowych, przynosi korzyści użytkowe i poznawcze. W układach eutektycznych znaleźć można rozszerzenie zakresu temperatur istnienia fazy nematycznej co umożliwia stosowanie tej fazy w temperaturze pokojowej /patrz np. [1]/. Teorie przejść fazowych w roztworach ciekłych kryształów nie są ostatecznie opracowane, o do ich weryfikacji potrzeba danych doświadczalnych, których jak dotychczas jest niewiele [2]. Teorie faz ciekłokrystalicznych mogą być również zastosowane do anizotropowych molekuł, nie tworzących w zwykłych warunkach tych faz. Analizo wykresów fazowych pozwala wyznaczyć temperatury ukrytych /potencjalnych/ przejść fazowych związków, nie wykazujących własności ciekłokrystalicznych.

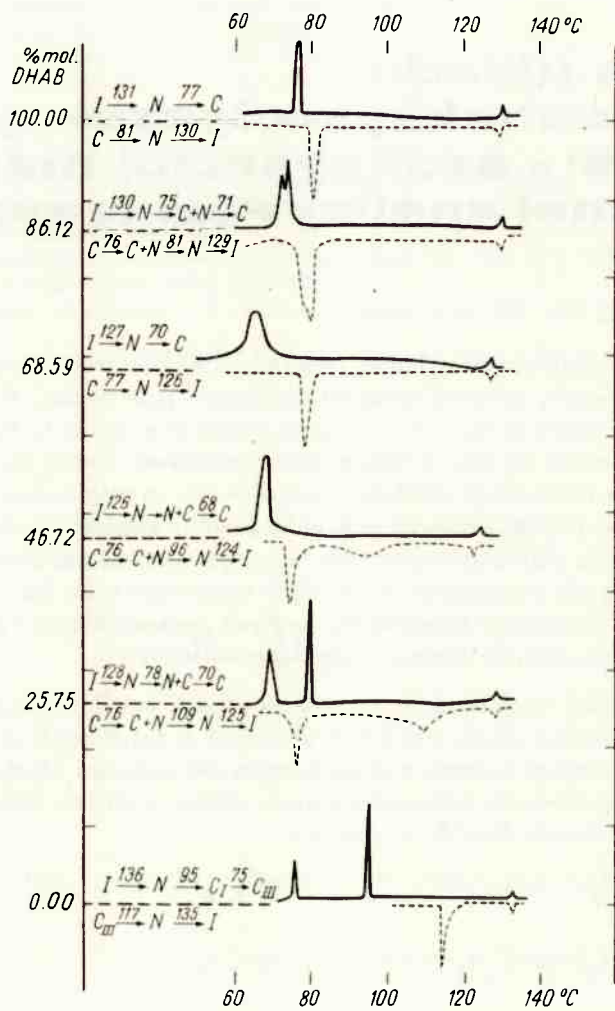
Celem tej pracy jest wyznaczenie metodą termicznej analizy różnicowej wykresu fazowego układu dwu związków ciekłokrystalicznych o zbliżonej budowie chemicznej i porównanie otrzymanego wykresu z oczekiwanym dla roztworu idealnego. Badane związki to 4,4'-dwu-n-heksyloksyazoksybenzen /dalej w skrócie DHAB/ i 4,4'-azoksyanizol /dalej w skrócie DMAB/ o wzorach:



1. METODA POMIARÓW

Do badania układu DHAB-DMAB wykorzystano metodę termicznej analizy różnicowej /dalej w skrócie DTA/. Przydatność tej metody do konstrukcji wykresów fazowych układów ciekłokrystalicznych z dokładnością $\pm 1^\circ\text{C}$ wykazano w pracy [3] na przykładzie układu dwuheksyloksyazoksybenzen - azoksybenzen /DHAB-AB/.

Do pomiarów DTA użyto derywatografu TG-DTA Rigoku Denki o maksymalnej czułości zapisu $4 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C}$ na 1 mm wykresu. Masa badanych próbek, zawierających 0,05 mola składnika o większym stężeniu, wahała się od 10 do 30 mg w zależności



Rys. 1. Przykładowe derywatogramy układu 4,4'-dihydroksyazobenzenu /DHAB/ - 4,4'-azoksyanizolu /DMAB/

----- krzywa ogrzewania
 ————— krzywaziębiania

od składu. Termogramy próbek wykonano wobec wzorca Al_2O_3 99,99%, przy szybkości zmian temperatury $2,5^\circ C/min$. Zmiana szybkości grzania i oziębiania do $0,625^\circ C/min$ nie powodowała zauważalnych zmian temperatur przejść fazowych wyznaczonych metodą Keavneya-Eberlina [4], a zmniejszała znacznie powierzchnię pików termicznych. Standardowe pomiary prowadzono więc przy większej szybkości zmian temperatury.

Do wyznaczania powierzchni pików termicznych zastosowano telewizyjny analizator obrazu "Quantimet 720" IMANCO.

Wykonano termogramy różnicowe ogrzewania i oziębiania 11 mieszanin i dwu czystych związków i wybrane z nich przedstawiono na rys. 1.

2. ANALIZA TERMOGRAMÓW

Do analizy otrzymanych termogramów i sporządzenia wykresu fazowego badanego układu nie można zastosować metody standardowej [5], polegającej na wyznaczeniu temperatur krzywych solidusa i likwidusa z pików termicznych próbek odpowiednio ogrzewanych i oziębianych. Przy oziębianiu badane próbki przechładzają się o kilka lub kilkanaście stopni, co nie pozwala wyznaczyć temperatur równowagi krystalizacji składnika nadmiarowego z roztworu, czyli temperatury przejścia $L \rightarrow L+C^{*v}$. Ważne staje się więc zbadanie, czy można określić temperatury przejść $L+C \rightarrow L$ z analizy termogramów próbek ogrzewanych.

Następną trudność sprawia wyznaczenie metodą DTA temperatur przejść $L \rightarrow L+C$ /lub $L+C \rightarrow L$ / w pobliżu punktu eutektycznego i określenie składu eutektyku. W tych warunkach krzywe krystalizacji /rozpuszczania/ składnika nadmiarowego zbliżają się do prostej krystalizacji /topnienia/ eutektyku, co powoduje nakładanie się pików obu procesów termicznych. Z termogramów można wyznaczyć jedynie temperaturę początkową pierwszego pojawiającego się piku. Ponadto piki termiczne składnika nadmiarowego maleją i stają się trudne do zaobserwowania w miarę zbliżania się do składu eutektycznego, gdy maleje ilość składnika nadmiarowego w próbce. Z tych powodów staje się ważne zbadanie, czy można określić skład eutektyku z analizy termogramów próbek o składzie znacznie różniącym się od eutektycznego.

Metody wyznaczania temperatur przejść fazowych i składu eutektyku pozwalające uniknąć omawianych trudności przedstawiamy poniżej.

2.1. Wyznaczanie temperatur przejść fazowych

Według danych wynikających z literatury [6, 7] temperatury, wyznaczone położeniem maksimum pików próbek ogrzewanych, zbliżone są do temperatur likwidusa. Aby określić błąd tego oznaczenia porównano dla układu DHAB-AB temperatury likwidusa otrzymane z początków pików oziębianych z temperaturami maksimum pików ogrzewanych. Wyniki przedstawiono w tab. 1.

x/ Przyjęte oznaczenia: L - faza ciekła /N lub I/, C - faza stała, N - faza niemetyczna, I - faza izotropowa

TEMPERATURY $^{\circ}\text{C}$ / RÓWNOWAGI FAZOWEJ $\text{C}+\text{N} \rightarrow \text{N}$ W UKŁADZIE 4,4'-
-DWUHEKSYLOKSYAZOKSYBENZEN /DHAB/ - 4,4'-AZOKSYBENZEN /AB/

Nr	Ułamek molowy DHAB	T^x	T^{xx}	T
1	0,9053	76	79	-3
2	0,8255	75	79	-4
3	0,7533	75	78	-3
4	0,7255	74	78	-4
5	0,6950	74	77	-3
6	0,6406	73	77	-4
7	0,6065	72	76	-4
8	0,5641	71	75	-4
9	0,5184	70	73	-3
10	0,4145	66	71	-5
11	0,3449	62	66	-4
12	0,2606	57	59	-2
13	0,1692	50	53	-3

x temperatury wyznaczone z początku piku termicznego próbek oziębianych
xx temperatury wyznaczone z wierzchołka piku termicznego próbek ogrzewanych

Zgodnie z danymi przedstawionymi w Tabl. 1 temperatury wyznaczone pierwszą, bardziej uzasadnioną teoretycznie metodą Keavneya-Eberlina, są o $3-4^{\circ}\text{C}$ niższe od temperatur wyznaczonych z maksimów pików. Ponieważ stwierdzono, że badane próbki przechładzają się o $2-3^{\circ}\text{C}$, przyjmujemy, że temperatury likwidusa otrzymane z maksimów termogramów ogrzewania są o $1-2^{\circ}\text{C}$ wyższe od temperatur równowagi termodynamicznej. W metodzie DTA takie odchylenia są nieistotne i usprawiedliwiają stosowanie przedstawionego sposobu wyznaczania temperatury do układu DHAB-DMAB, badanego w podobnym zakresie temperatur.

Temperatury przejść fazowych w układzie DHAB-DMAB wyznaczone z termogramów różnicowych próbek ogrzewanych i oziębianych zestawiono w Tabl. 2.

TEMPERATURY /°C/ RÓWNOWAG FAZOWYCH W UKŁADZIE: 4,4'-DWUHEKSY-
LOKSYAZOKSYBENZEN /DHAB/- 4,4'-AZOKSYANIZOL /DMAB/

Nr	Ułamek molowy DHAB	eutektyk		C→N	N	N	1
		x	xx	x	xx	x	xx
1	1,0000	-	-	81	77	130	131
2	0,9304	75	69	81	75	129	130
3	0,8612	76	71	81	75	129	130
4	0,7687	75	69	78	70	125	127
5	0,6859	77	70	79	-	126	127
6	0,5757	75	67	87	-	123	126
7	0,4672	76	68	96	-	124	126
8	0,3875	76	67	100	70	124	126
9	0,2575	76	70	109	78	125	128
10	0,1382	75	68	113	81	128	130
11	0,0841	75	71	116	87	130	132
12	0,0457	75	70	117	91	132	134
13	0,0000	-	-	117	95-100	135	136

x temperatury wyznaczone przy ogrzewaniu próbek
xx temperatury wyznaczone przy oziębianiu próbek

2.2. Wyznaczanie składu eutektyku

Podstawą zastosowanej metody wyznaczania składu eutektyku jest ilościowa analiza powierzchni pików termogramów różnicowych, otrzymywanych przy ogrzewaniu próbek. W obliczeniach założono, że powierzchnie pików proporcjonalne są do ilości ciepła wydzielonego lub pochłoniętego podczas przemiany fazowej. Jest to słuszne dla układów fazowych, badanych w niewielkim przedziale temperatur, gdy czułość aparatury DTA jest stała.

Rozważmy mieszaninę dwu składników o ciepłach topnienia Q_1 i Q_2 , tworzących eutektyk o składzie $x_{1,E}$ i $x_{2,E}$ moli każdego składnika. W mieszaninie o składzie x_1 i x_2 moli, gdy pierwszy ze składników jest w nadmiarze względem eutektyku, czyli gdy $x_1 > x_{1,E}$, eutektyk zawiera odpowiednio $x_1 x_{1,E} / x_{2,E} = x_1 x_E$ oraz x_2 moli każdego składnika. Podczas ogrzewania tej mieszaniny początkowo topi się eutektyk pochłaniając ciepło q_E , a następnie w roztworze rozpuszcza się składnik nadmiarowy, pochłaniając ciepło q_N :

$$q_E = Q_2 x_2 + Q_1 x_1 \quad (1)$$

$$q_N = Q_1 / x_1 - x_2 x_E \quad (2)$$

Przyjmując proporcjonalność ciepła q_E i q_N do powierzchni pików: eutektycznego S_E i nadmiarowego S_N - obliczamy ze wzorów (1) i (2) wielkość x_E , związaną w prosty sposób ze składem eutektyku $x_{1,E}$ i $x_{2,E}$:

$$x_E = \frac{x_{1,E}}{x_{2,E}} = \frac{x_1}{x_2} \frac{S_E}{S_N} - \frac{Q_2}{Q_1} \frac{S_E}{S_N + 1} \quad (3)$$

$$x_{1,E} = \frac{x_E}{1 + x_E}; \quad x_{2,E} = \frac{x_E^{-1}}{1 + x_E^{-1}} \quad (4)$$

Najmniejszy błąd oznaczenia popełnia się przy wyznaczaniu składu eutektyku z termogramów o zbliżonych wielkościach pików S_F i S_N .

Ze względu na nakładanie się pików dla roztworów zawierających więcej niż 15% mol DHAB nie można było tego warunku spełnić.

Nie powodowało to jednak błędów oznaczenia, którego wyniki przedstawia tab. 3. Przyjęte w obliczeniach wartości ciepła topnienia składników podano w punkcie 4.

Tablica 3

SKŁAD EUTEKTYKU W UKŁADZIE DHAB-DMAB WYZNACZONY Z KRZYWYCH DTA METODĄ ANALIZY WIELKOŚCI PIKÓW TERMICZNYCH

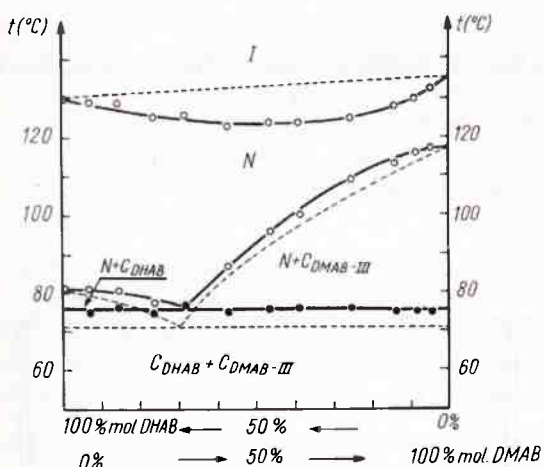
Nr	Ułamek mol. DHAB	$\frac{S_E}{S_N}$	Skład eutektyku /ułamek mol./	
			DHAB	DMAB
1	0,046	0,0855	0,71	0,29
2	0,084	0,170	0,69	0,31
3	0,138	0,330	0,65	0,35
			$0,68 \pm 0,05$	$0,32 \pm 0,05$

W dokładniejszych oznaczeniach proponowaną metodą powinno się uwzględniać poprawki wynikające z ciepła właściwego i ciepła mieszania składników. Skład eutektyku można w analogiczny sposób wyznaczać również z termogramów próbek oziębianych, jeżeli się one nie przechładzają.

3. WYKRES FAZOWY UKŁADU

Wykres fazowy badanego układu, sporządzony na podstawie danych Tabl. 2, przedstawia rys. 2. Układ charakteryzuje się całkowitą mieszalnością składników w fazach ciekłych /nematycznej i izotropowej/ i zupełną niemieszalnością w fazie stałej. Te same własności wykazują roztwory dwu-*n*-alkoksyazoksybenzenów o podobnych długościach grup alkoksy, np. w układzie 4,4'-dwuoktyloksyazoksybenzen-azoksyfenetol [8]. Wykresy równowag fazowych, otrzymane podczas ogrzewania i oziębiania badanych próbek, nie pokrywają się ze sobą. Jak pokazano dalej, różnic tych nie można przypisać wyłącznie przechłodzeniu badanych próbek. Z tej przyczyny oba wykresy wygodnie jest omówić kolejno.

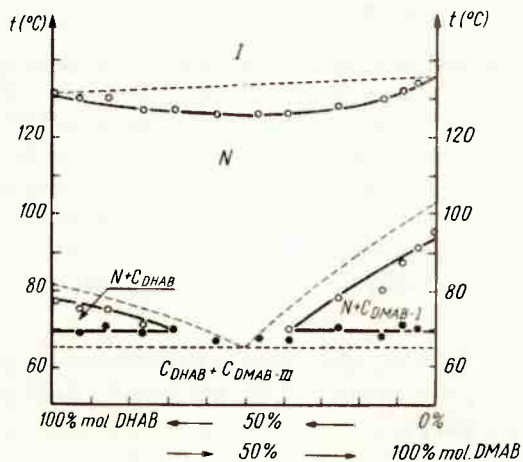
Wykresy równowagi $N + C \rightarrow N$, otrzymany przy ogrzewaniu, przedstawia tworzenie w układzie prostego eutektyku o składzie 0,68 mol DHAB i 0,32 mol DMAB o temperaturze eutektycznej 75°C /rys. 2a/.



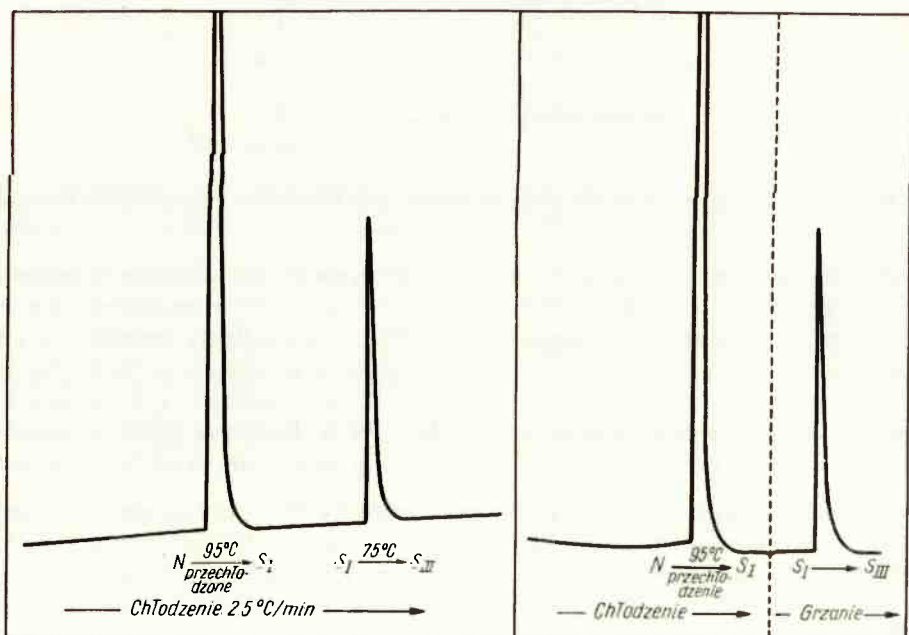
Rys. 2a. Wykres fazowy układu 4,4'-dwoheksyloksyazoksybenzen /DHAB/ - 4,4'-azoksyanizol /DMAB/ - ogrzewanie

Podobny jest wykres równowagi $N \rightarrow N + C$, otrzymany przy oziębianiu próbek. Składa się on z dwu krzywych krystalizacji z roztworu składnika nadmiarowego oraz z prostej topnienia eutektyku w temperaturze 69°C. Obie gałęzie wykresu nie schodzą się jednak w punkcie eutektycznym, nie przedstawiają też stanu równowagi termodynamicznej, gdyż kształt pików termicznych krystalizacji azoksyanizolu wskazuje znaczne przechłodzenie próbek o dużej zawartości DMAB. Podobnie próbki o nadmiarze DHAB przechładzają się o 2-4°C, nie obserwuje się natomiast przechładzania eutektyku.

Czysty azoksyanizol, topiący się w temperaturze 117°C, przy oziębianiu krystalizuje z fazy nematycznej w temperaturze 95-100°C w postaci nietrwalej odmiany polimorficznej /odm. I według [9]/. Odmiana ta po kilku minutach przechodzi w trwałą odmianę III; w przypadku szybkiego chłodzenia przemiana zachodzi w temperaturze 75±5°C /rys.3/. Ostrożnie ogrzewana odmiana nietrwala I topi się w temperaturze 103°C, nie ulegając przedtem przemianie polimorficznej. Innych azoksyanizolu odnotowanych w literaturze [9] nie zaobserwowano. Z wielkości pików termicznych przemiany DMAB I → DMAB III oszacowano jej ciepło na 0,9 kcal/mol.



Rys. 2b. Wykres fazowy układu 4,4'-dihydroksyazobenzenu /DHAB/ - 4,4'-azobenzenu /DMAB/ - oziębianie



Rys. 3. Derywatogramy czystego 4,4'-azobenzenu /DMAB/ - drugi, mniejszy pik termiczny odpowiada przemianie fazowej nietrwalej odmiany DMAB-I w trwałą odmianę DMAB-III.

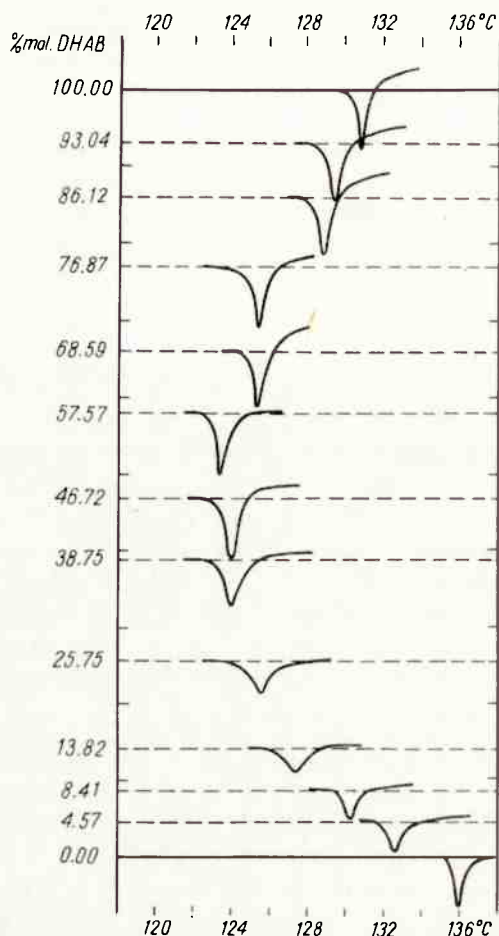
Przy chłodzeniu roztworów nie obserwowano pików termicznych przemiany polimorficznej azoksyanizolu. Wielkości otrzymanych pików termicznych eutektyku sugerują, że przemiana ta zachodzi podczas krystalizacji eutektyku. Porównano mianowicie powierzchnie pików topnienia i krystalizacji dla dwu próbek o różnych składach, lecz o tej samej zawartości eutektyku. Otrzymane kolejno piki topnienia i krystalizacji eutektyku dla próbki o składzie eutektycznym są równe. Wynika z tego, że eutektyk zawiera trwałą formę DMAB III. Natomiast dla próbki zawierającej nadmiar azoksyanizolu /13,82% mol DHAB/ powierzchnia pików krystalizacji eutektyku jest większa o 40% od powierzchni pików topnienia. Różnica ta dokładnie odpowiada ciepłu przemiany polimorficznej nadmiaru azoksyanizolu zawartego w ochładzanej próbce. Przypuszczać więc należy, że krystalizuje on z roztworów w formie nietrwałej, zaś krystalizacji eutektyku zachodzącej w odpowiadającej tej formie temperaturze /patrz. rys.2/ towarzyszy przemiana azoksyanizolu w formę trwałą.

Temperatury topnienia izotropowego, wyznaczone metodą Keavneya-Eberlina, przy ogrzewaniu i oziębieniu próbek różnią się o 1°C dla czystych związków i około 3°C dla roztworów. Równocześnie ostre piki topnienia czystych substancji ulegają w roztworach znacznemu poszerzeniu. Sugeruje to obecność obszaru współistnienia faz ciekłych - nematycznej i izotropowej w wąskim przedziale temperatur. Ponieważ metoda oznaczania początków silnie rozciągniętych i małych pików może być obciążona dużym błędem, a efekt istnienia przedziału temperatur, ograniczających obszar fazy N+1, może być pozorny, większe znaczenie należy przywiązywać do obserwowanego rozmycia pików klarowania roztworów /rys. 4/.

Współistnienie faz ciekłych w ciekłokrystalicznych układach wieloskładnikowych przewidziano teoretycznie dla przypadku, gdy topnienie izotropowe jest przemianą pierwszego rodzaju [10-12]. Zazwyczaj obszar współistnienia faz jest niewielki i nie udaje się go wykryć metodami kalorymetrycznymi [10]. Nie znaleziono go również metodą DTA w układzie 4,4'-dwoheksyazoksybenzen - azoksybenzen [3].

Interesujące może być porównanie zmierzonych temperatur przejść fazowych z oczekiwanymi dla roztworu idealnego. Krzywe rozpuszczania i krystalizacji składników nadmiarowych obliczono z równania van't Hoffa, opisującego obniżenie temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika pod wpływem substancji rozpuszczonej [11]. W obliczeniach przyjęto następujące ciepło topnienia: dla DHAB - 9,89 kcal/mol, [13], dla DMAB III - 7,26 kcal/mol [14], dla DMAB I - 7,2 - 0,9/ = 6,3 kcal/mol oraz temperaturę topnienia DMAB I - 103°C /por. [9] i niniejszą pracę/. Krzywą topnienia izotropowego, a ściślej krzywą równowagi N → N+1 [12], obliczono według teorii Humphreisa - Jamesa - Luckhursta /dalej w skrócie HJL/ [15]. Wyniki obliczeń wraz z wynikami pomiarów przedstawiono na rys. 2.

Wyznaczone temperatury krystalizacji N → N+C są znacznie niższe od obliczonych, co wiąże się z przechłodzeniem próbek oziębionych. Temperatury rozpuszczania składnika nadmiarowego N+C → N wyznaczone przy ogrzewaniu próbek są nieznacznie /o 2-4°C/ wyższe od przewidywanych, co, biorąc pod uwagę błąd pomiaru, nie jest różnicą istotną. Natomiast temperatury topnienia izotropowego N → N+1, wyznaczone z dokładnością ± 1°C, są znacznie niższe od teoretycznych. Podobne odchylenia znaleziono też w innych roztworach dwualkoksyzoksybenzenów [8]. Obserwowane w badanym układzie odstępstwa $\Delta T = -10^\circ\text{C}$, lub $\Delta T/T = -2,5\%$, odpowiadają w myśl teorii HJL [15], zmniejszeniu parametru oddziaływań międzymolekularnych o około 6%.



Rys. 4. Krzywe DTA /ogrzewanie/, odpowiadająca przemianie N → I w układzie 4,4'-dihexyloksyazobenzenu /DHAB/ - 4,4'-azoksyanizolu /DMAB/

Sugeruje to, że analiza wykresów fazowych w mieszaninach ciekłych kryształów może być czułą metodą badania oddziaływań międzymolekularnych.

Teoria HJL jest pierwszą próbą przewidywania przejść fazowych w roztworach ciekłych kryształów i nie należy jej przeceniać. Nie daje ona dobrej zgodności z doświadczeniem dla układów typu "ciekły kryształ" - "nie ciekły kryształ", np. nie uzasadnia dużego zakresu stężeń w których istnieje faza nematyczna w układzie DHAB - CCl_4 [16].

WNIOSKI

Przy wyznaczaniu wykresów fazowych metodą DTA można napotkać trudności związane z przechładzaniem się próbek i ze zlewaniem się pików termicznych przemian fazowych zachodzących w zbliżonych temperaturach. Trudności te można ominąć analizując termogramy próbek ogrzewanych. Stwierdzono, że w tym przypadku położenie maksimum pików rozpuszczania składnika nadmiarowego w układzie eutektycznym wyznacza temperatury krzywych likwidusa z dokładnością $\pm 2^\circ\text{C}$. Skład eutektyku można wyznaczyć z jednego termogramu porównując powierzchnie pików topnienia eutektyku i rozpuszczania składnika nadmiarowego.

W badanym układzie wyznaczone temperatury równowagi $N+C \rightarrow N$ są zgodne z przewidywanymi dla roztworów idealnych, temperatury topnienia izotropowego są znacznie niższe od przewidywanych przez teorię HJL. Otrzymane wyniki wskazują obecność obszaru współistnienia faz ciekłych, przewidywanego w teoriach wieloskładnikowych ciekłych kryształów.

Autorzy dziękują Panu A. Gładkiemu za pomoc przy wyznaczaniu powierzchni pików termicznych.

Literatura

1. Steinrosser R.: AP 86404.DDR
2. Demus D., Demus H., Zschke H.: Flussige Kristalle in Tabellen. VEB D. Verl. Grundstoffindustrie. Leipzig 1974
3. Vieth W., Drożdż T., Pyżuk W., Krupkowski T.: Materiały Elektroniczne, 1975
4. Keovney J. J., Eberlin E. C.: J. Appl. Polym. Sci. 3, 47, 1960
5. Gaumann A.: Chimia 20,82,1966
6. Botz R. J. Ia, Mason D. R., O'Kane D. S.: J. Electrochem. Soc. 110, 127, 1963
7. Jonker H. D.: J. Cryst. Growth 28, 231, 1975
8. Arnold H., Sackmann H.: Z. Phys. Chem. 213, 145, 1960
9. Robinder R. C., Poirier J.C.: J. Am. Chem. Soc. 90, 4760, 1968
10. Dave I. S., Devar M. J. S.: J. Chem. Soc. 4616, 1954; 4305, 1955
11. Alben R.: J. Chem. Phys. 59, 4299, 1973
12. Peterson H. T., Martire D. E., Cotter M. A.: J. Chem. Phys. 61, 3547, 1974
13. Arnold H.: Z. Chem. 4, 211, 1964
14. Barral E. M., Porter R. S., Johnson J. F.: J. Phys. Chem. 71, 895, 1967
15. Humphries R. L., James P. G., Lockhurst G. R.: Symp. Farad. Soc. 5, 107, 1971
16. Pyżuk W., Vieth W.: materiały nie publikowane