

Wojciech VIETH, Tadeusz DROŻDŹ

ONPMP

Wiesław PYŻUK, Teodor KRUPKOWSKI

Instytut Podstawowych Problemów Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Roztwory ciekłych kryształów

I. Badanie układu 4,4 – dwuheksyloksyazoksybenzen – azoksybenzen metodą termicznej analizy różnicowej

1. WPROWADZENIE

Odkryte u schyłku XIX wieku ciekłe kryształy wykazują interesujące własności, dzięki którym znajdują zastosowanie między innymi w przemyśle elektronicznym [1]. Zjawisko dynamicznego rozpraszania światła [2], występujące w niektórych nematycznych ciekłych kryształach /dalej NLC od nematic liquid crystal/, wykorzystane zostało w produkcji wskaźników cyfrowych o małym poborze energii elektrycznej. Substancje ciekłokrystaliczne stosowane w tych wskaźnikach muszą charakteryzować się trwałością, krótkim czasem relaksacji, i co najważniejsze, dużym zakresem temperaturowym istnienia fazy nematycznej, obejmującym także temperaturę pokojową.

Dotychczas znane związki NLC nie spełniają w pełni tych wymagań. Dlatego też zastosowanie znajdują głównie układy wieloskładnikowe na przykład typu NLC-NLC oraz NLC-związek nienematyczny. Wynika stąd konieczność poznania wykresów fazowych tych układów. Jednakże badanie dwuskładnikowych układów fazowych metodami kalorymetrycznymi jest bardzo czasochłonne i wymaga dużych ilości drogich związków ciekłokrystalicznych.

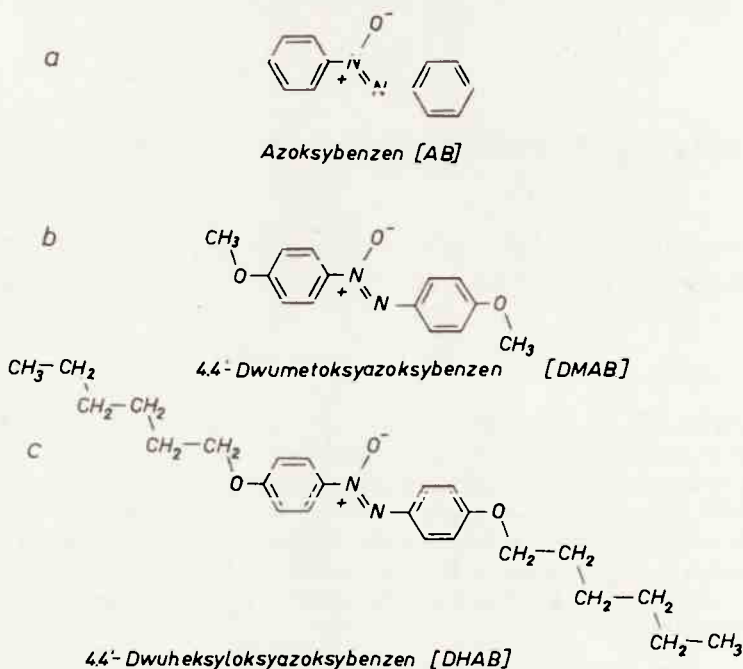
Celem tej pracy jest wyznaczenie wykresu fazowego wybranego układu dwuskładnikowego metodą termicznej analizy różnicowej oraz porównanie tej metody pomiaru z konwencjonalnymi pomiarami kalorymetrycznymi [3]. Do pomiarów wybrano układ związków o zbliżonej budowie chemicznej /rys. 1 a, c/ z których 4,4' - dwuheksyloksyazoksybenzen /DHAB/ tworzy fazę nematyczną, natomiast azoksybenzen /AB/ nie ma takiej zdolności.

2. WŁASNOŚCI FAZY NEMATYCZNEJ

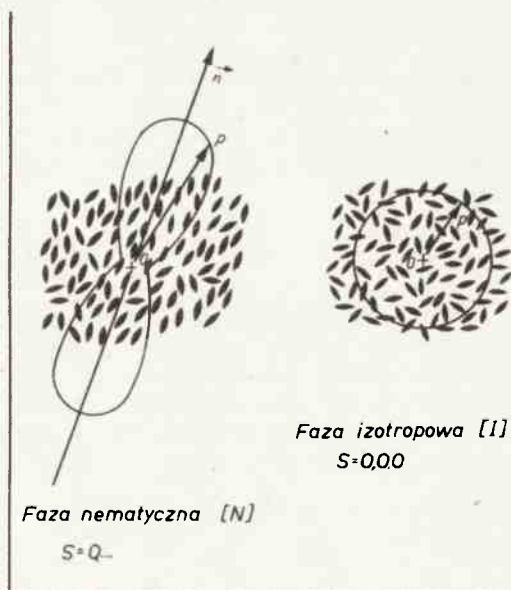
Fazę skondensowaną można zbudować z molekuł uporządkowanych na różne sposoby. Kryształy odznaczają się trójwymiarowym uporządkowaniem położeń, a z reguły i orientacji molekuł. W cieczech brak jest jakiegokolwiek uporządkowania molekuł. Można też wyobrazić sobie fazy pośrednie /mezomorficzne/ o słabszym niż w kryształach uporządkowaniu położeń molekuł, lub gdy go brak, o uporządkowaniu jedynie ich orientacji. Są to fazy ciekłokrystaliczne, wśród których rozróżniamy fazy smektyczne, fazę cholesteryczną i fazę nematyczną.

Faza nematyczna jest najprostszym rodzajem anizotropowej cieczy. Jedynym rodzajem uporządkowania jest tu częściowy jednowymiarowy porządek orientacji molekuł, który można

opisać funkcję rozkładu kątowego osi molekuł /rys. 2/. Tę naturalną orientację molekuł fazy nematycznej łatwo jest zmienić polem zewnętrznym, na przykład magnetycznym lub elektrycznym [4, 5], przepływem cieczy itd. Właściści tak odkształconych kryształów nematycznych opisuje teoria ciągłości ELP [6, 7, 8] Ericksena, Lesliego i Parodięgo.



Rys. 1. Budowa chemiczna azoksyzwiązków



W nieobecności pól zewnętrznych wyróżniony kierunek osi molekuł /oś \vec{n} kryształu/ jest w przestrzeni dowolny i nie do odróżnienia od kierunku przeciwnego $-\vec{n}$. Ponieważ kierunki lokalnych osi \vec{n} /wyznaczonych w małej objętości kryształu/ są różne w różnych punktach fazy mówimy o fluktuacjach jej uporządkowania. Fluktuacje te są przyczyną bardzo silnego rozpraszania światła, które przez kilkadziesiąt lat błędnie przypisywano hipotetycznym rojom zasocjowanych molekuł [9]. Zanik rozpraszania światła przez ciecz nematyczną powyżej temperatury klarowania T_c świadczy o przejściu fazy nematycznej w ciecz izotropową.

Rys. 2. Dwuwymiarowy model fazy nematycznej /N/ i izotropowej /I/. Krzywa ciągła przedstawia funkcję rozkładu kątowego molekuł $S = \langle 3 \cos^2 Q - 1 \rangle$. Ilość molekuł o określonej orientacji OP proporcjonalna do długości odcinka OP.

Przejście to wymaga dostarczenia określonej ilości ciepła topnienia izotropowego Q_C . Towarzyszą mu skokowe zmiany gęstości, przenikalności elektrycznej, lepkości i innych wielkości fizycznych. Skokowo zmienia się też funkcja rozkładu kąтового osi molekuł i stopień ich orientacji. Jest to więc przejście fazowe pierwszego rodzaju.

Najmniejszy możliwy w fazie nematycznej stopień orientacji S_C , tuż poniżej temperatury jej klarowania, szacuje się na $S_C=0,84$ według teorii Onsagera [10] i na $S_C=0,44$ według teorii Maiera-Saupego [11]. Pierwsza z teorii opisuje fazę nematyczną utworzoną przez anizotropowe, nieoddziaływające ze sobą molekuły i uwzględnia zmiany entropii fazy, spowodowane uporządkowaniem i upakowaniem molekuł. Drugo teoria oprócz uporządkowania molekuł uwzględnia w sposób przybliżony oddziaływania międzymolekularne, co prowadzi do większej jej zgodności z doświadczeniem.

Dotychczas nie stworzono jednak teorii faz ciekłokrystalicznych dającej odpowiedź na zasadnicze pytanie: "Czy i w jakim przedziale temperatur dany związek tworzy fazy mezomorficzne?". W zasadzie każdy związek o anizotropowych molekułach, na przykład o kształcie wydłużonych obrotowych elipsoid, można podejrzewać o tworzenie tych faz. Dla większości takich związków hipotetyczna temperatura klarowania fazy nematycznej znajduje się w obszarze istnienia fazy krystalicznej. Związki te nie są więc ciekłymi kryształami. Zmniejszenie zakresu istnienia fazy stałej, na przykład w układach eutektycznych, może doprowadzić do ujawnienia się fazy anizotropowej w układzie dwu związków nienematycznych, co istotnie zaobserwowano [12].

Potrzebę znajomości wykresów fazowych związków ciekłokrystalicznych i ich układów przedstawiono na wstępie. Kształt wykresu dla cieczy nematycznych można przewidzieć dzięki regule van't Hoffa-Schrodера-van Laara 13, 14 jedynie w układach zbliżonych do idealnych, a więc tylko w przypadku rozwtorów molekuł o bardzo zbliżonej budowie chemicznej. Dla innych układów dysponujemy jedynie empiryczną regułą 15, określającą obszar istnienia fazy nematycznej na 5-15% zawartości nienematycznego składnika.

3. RÓŻNICOWA ANALIZA TERMICZNA

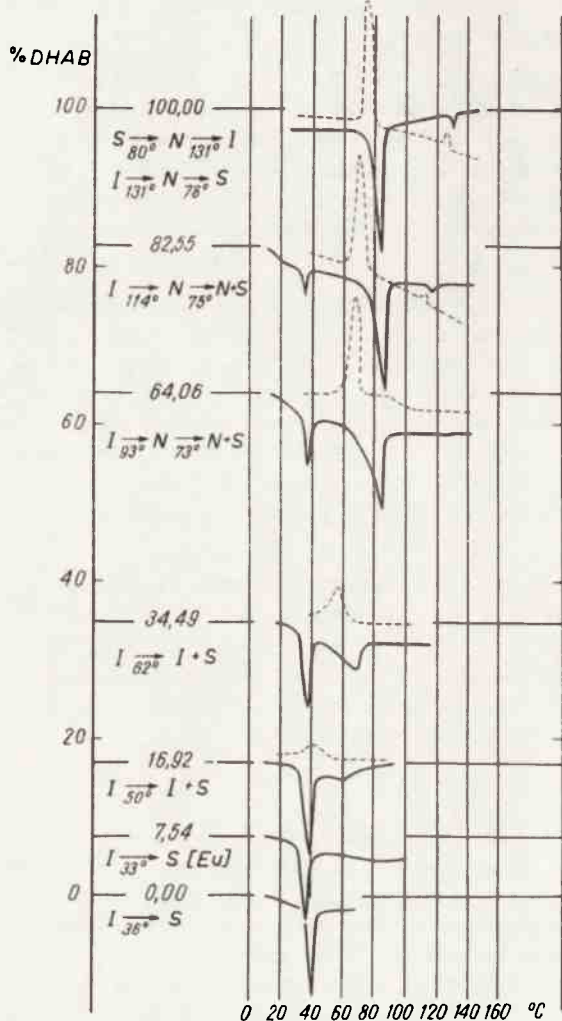
Metoda ta /DTA Differential Thermal Analysis/ polega na pomiarze różnicy temperatur próbki badanej i wzorca w funkcji czasu przy równoczesnej rejestracji temperatury stale ogrzewanej lub oziębianej próbki. Przejście fazowe próbki związane jest z pochłanianiem lub wydzielaniem ciepła i towarzyszy mu obecność na krzywej termograficznej charakterystycznych pików. DTA jest metodą dynamiczną, w której próbka nie osiąga stanu równowagi termodynamicznej. Jednakże odpowiedni dobór warunków otrzymywania termogramów umożliwia wyznaczenie temperatury przejść fazowych pierwszego rodzaju ze znaczną dokładnością [16].

W przypadku stosowania metody DTA do konstrukcji wykresów fazowych przeprowadza się analizę termogramów wykonywanych podczas grzania i oziębiania próbek o różnych składach. Temperatury krzywych likwidusa wyznacza na krzywych oziębiania początek odpowiednich pików termicznych. Podobnie wyznacza się temperatury krzywych solidusa z termogramów próbek ogrzewanych [17].

4. POMIARY I ICH WYNIKI

Do pomiarów użyto 4,4' - dwuheksyloksyazoksybenzenu czystego /do spektroskopii/ oraz azoksybenzenu o czystości minimum 98% firmy E. Merck, Darmstadt, RFN. Masa dodanych próbek wahała się od 10 do 30 mg w zależności od składu próbki. Sporządzono próbki zawierające 0,05 milimola składnika o większym stężeniu w roztworze, co pozwalało porównać wielkości pików termicznych dla różnych próbek. Pomiaru DTA wykonano na derywatografie DTA-TG firmy Rigaku Denki, przy szybkości zmian temperatury 2,5°C/min.

Ogółem wykonano termogramy dwu czystych składników i ich szesnastu mieszanin. Przykładowe termogramy przedstawia rysunek 3. Analiza wielkości pików termicznych przejścia fazy izotropowej do nematycznej umożliwiającą wyznaczenie energii Q_{\rightarrow} tego przejścia będzie przedmiotem osobnego opracowania.



Rys. 3. Przykładowe termogramy dla układu dwuheksyloksyazoksybenzen - azoksybenzen.
 — krzywa DTA otrzymana przy ogrzewaniu
 --- krzywa DTA otrzymana przy oziębianiu

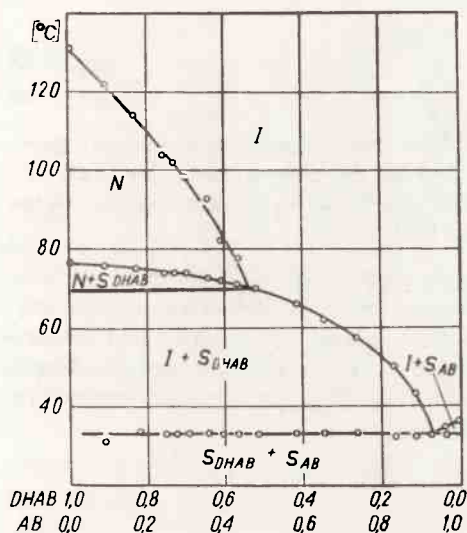
Temperaturę przejść fazowych wyznaczono z termogramów metodą Keavneya-Eberlina [18]. W celu określenia błędów tych oznaczeń wykonano dla wybranych próbek równoległe pomiary kalorymetryczne. Stwierdzono, że błąd oznaczeń metodą DTA nie przekracza $\pm 1^{\circ}\text{C}$ dla stosowanego derywatoru. Zaobserwowano niewielkie $1-2^{\circ}\text{C}$ przechładzanie się czystego DHAB i rozтворów przy przejściu do fazy stałej. Nie zauważono przechładzania się cieczy izotropowej przy przejściu do fazy nematycznej, co jest zgodne z teorią tego przejścia [15]. Metodą kalorymetryczną wyznaczono również skład i temperaturę odpowiadającą punktowi potrójnemu oraz punktowi eutektycznemu.

Wyznaczone temperatury przejść fazowych zestawiono w tabeli 1. Sporządzony z tych danych wykres przejść fazowych dla układu DHAB-AB przedstawia rysunek 4a. Dla porównania na rysunku 4b przedstawiono znany z literatury [19] wykres fazowy układu DMAB-AB /4,4'-dwumetoksyozoksybenzen - azoksybenzen/.

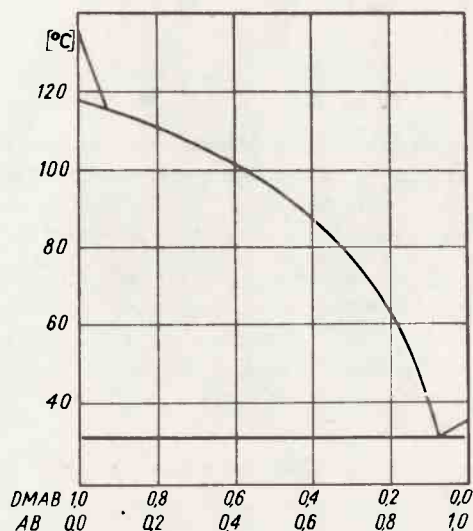
W obu tych układach eutektycznych ich składniki nie tworzą roztworów w fazie stałej, a mieszają się nieograniczenie w fazie ciekłej. Składy roztworów w punktach eutektycznych różnią się nieznacznie: dla układu DHAB-AB $7,0\% \pm 0,5\%$ zawartości DHAB, dla układu DMAB-AB $7,5\%$ zawartości DMAB. Natomiast zakres istnienia fazy nematycznej w roztworach DHAB jest znacznie większy niż w roztworach DMAB - związku o zbliżonej budowie chemicznej /rysunek 1b/.

W układach wieloskładnikowych fazę anizotropową /N/ od fazy izotropowej /I/ oddziela obszar współistnienia tych faz /N + I/ [15, 19]. Z termogramów wykonywanych przy ogrzewaniu próbek wyznaczono temperaturę przejścia $N \rightarrow N + I$, przy oziębianiu przejścia $I \rightarrow N + I$. Dla roztworów o stężeniu ponad 60% mol. DHAB temperatury obu przejść pokrywają się z dokładnością $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Przy niższych stężeniach DHAB nie można określić temperatury przejścia $N \rightarrow N + I$, gdyż jego niewielki pik termiczny nakłada się na duży pik

przejścia topnienia nematycznego $S_{DHAB} + N \rightarrow N$. Należy zaznaczyć, że dla znanego z literatury układu DMAB-AB nie zaobserwowano obszaru współistnienia fazy nematycznej i izotropowej /N + I/ [3, 19].



Rys. 4a Wykres fazowy układu 4,4' -
- dwuheksyloksyazoksybenzen - azoksybenzen.



Rys. 4b Wykres fazowy układu 4,4' -
- dwumetoksyazoksybenzen-azoksybenzen /19/.

Lp.	Ułamek molarowy DHAB	Temperatura przemiany fazowej /°C/			Topnienie eutektyku
		I → N	N → S + N	I → S + I	
1	0,000	-	-	36 /I → S/	-
2	0,0395	-	-	34,5*	32,5*
3	0,0754	-	-	-	33
4	0,1153	-	-	43	32
5	0,1692	-	-	50	32
6	0,2606	-	-	57	33
7	0,3449	-	-	62	32
8	0,4145	-	-	66	33
9	0,5184	-	-	70	33
10	0,5641	78	71	-	33
11	0,6065	81	72	-	33
12	0,6406	93	73	-	33
13	0,6950	98	74	-	33
14	0,7255	102	74	-	33
15	0,7533	104	75	-	34
16	0,8255	114	75	-	34
17	0,9053	122	76	-	33
18	1,000	131	77/N → S/	-	-

Punkt eutektyczny 6,5% DHAB, 33°C.*
Punkt potrójny 53,5% DHAB, 70°C.*

- Oznaczenia: I - faza izotropowa
N - faza nematyczna
S - faza stała

* Pomiary kalorymetryczne

5. WNIOSKI

Metoda DTA umożliwia stosunkowo dokładne $\pm 1^\circ\text{C}$ dla stosowanego derywatografu/ sporządzenie wykresu fazowego układów ciekłokrystalicznych. Jej główną zaletą jest krótki czas pomiarów i małe, zaledwie miligramowe ilości badanych próbek. Ograniczeniem metody są trudności w określeniu przejścia fazy N do fazy N + I.

Zbadany układ DHAB-AB charakteryzuje się niespodziewanie dużym zakresem istnienia fazy nematycznej - aż do 46,4% zawartości rozpuszczalnika. W innych układach tego rodzaju faza nematyczna zanika już przy około 10% rozpuszczalnika. Wynika stąd konieczność systematycznego badania wieloskładnikowych układów NLC w celu znalezienia układów o możliwie dużym przedziale istnienia fazy nematycznej, obejmującym również temperaturę pokojową.

Literatura

1. Rokicka E.: *Materiały Elektroniczne*, 4, 39, 1973.
2. Heilmeier G.H., Zannoni L.A., Barton L.A.: *Proc. I.A.A.A.*, 56, 1162, 1968.
3. Dave I.S., Dewar M.J.S.: *J. Chem. Soc.* 4616, 1954.
4. Krupkowski T., Vieth W.: *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 22, 9, 823, 1974.
5. Chou L.S., Carr E.F., Bitler F.: *Molecular Alignment Owing to Electric and High Magnetic Fields in the Liquid Crystals - preprint.*
6. Ericksen I.L.: *Archs. Ration. Mech. Anal.*, 4, 231, 1960; *Physics Fluids*, 9, 1205, 1966.
7. Leslie F.M.: *Quart J. Mech. Appl. Math.*, 19, 357, 1966. *Archs. Ration. Mech. Anal.*, 28, 265, 1968.
8. Parodi O.: *J. Phys. /Fr./*, 31, 581, 1970.
9. Kast W., Ornstein P.: *Trans. Farad. Soc.* 29, 2, 931, 1933.
10. Onsager L.: *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 51, 627, 1949.
11. Maier W., Saupe A.; *Z. Naturforsch.* 13a, 564, 1958; 14a, 882, 1959; 15a, 287, 1960.
12. Brown G.H., Shaw W.G.: *Chem. Rev.*, 57, 1049, 1957.
13. Schroder I.: *Z. Phys. Chem.*, 11, 449, 1893.
14. Van Laar J.J.: *ibid.*, 63, 216, 1908; 64, 257, 1908.
15. De Gennes P.G.: *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford 1974.
16. Mackenzie R.C.: *Differential Thermal Analysis*, Academic Press London and New York, 1972 Vol. 1
17. Gaumann A.: *Chimio /Aarau, Schweiz/*, 20, 1966, s. 82-88.
18. Keavney, J.J., Eberlin E.C.: *J. Appl. Polymer. Sci.*, 3, 47, 1969.
19. Dave I.S., Dewar M.J.S.: *J. Chem. Soc.*, 4305, 1955.