

Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук

МЕЗОФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТРОЙНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ **$\text{Na}^+, \text{Pb}^{2+} | (\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-, \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$**

Методами ДТА и поляризационной политермической микроскопии изучены температурно-концентрационные области образования жидких кристаллов в тройной взаимной системе из пальмитатов и изобутиратов натрия и свинца.

Алканоаты металлов являются представителями ионных металломезогенов, особенность которых состоит в способности образовывать термотропные и лиотропные жидкие кристаллы, а также мезоморфные стекла. За последнее время изучены закономерности образования мезофазы в более 100 бинарных системах алканоатов металлов с общим анионом или катионом [1]. Однако на сегодня нет ни одного примера исследования мезофазообразования в более сложных многокомпонентных системах.

В настоящей работе изучена тройная взаимная система $\text{Na}^+ \text{Pb}^{2+} | (\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-, \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$, компонентами которой являются мезоморфный пальмитат натрия, немезоморфный изобутират свинца, изобутират натрия, обладающий скрытым мезоморфизмом, то есть образующий мезофазу в бинарных алканоатных системах [2], а также индивидуально немезоморфный пальмитат свинца. Последний относится к числу алканоатов металлов, свойства которых изучены совершенно недостаточно. Известно, что он плавится при 118 °С без образования мезофазы [3]. Согласно правилу ионной мезогенности [4], пальмитат свинца должен быть мезогенным, то есть проявлять хотя бы скрытые мезоморфные свойства, которые, как известно [1, 2], можно обнаружить при некотором понижении температуры плавления потенциально мезоморфного компонента в системах.

Цель работы состояла в исследовании особенностей мезофазообразования в тройной взаимной системе алканоатов натрия и свинца и получении жидкокристаллических ионных композиций с низкими температурами плавления, а также в доказательстве потенциальной мезогенности пальмитата свинца. Исследуемая система образована несимметричной заменой двухзарядных катионов свинца на однозарядные катионы натрия и пальмитат-аниона с длинной неразветвленной алкановой цепью на изобутират-анион с короткой и разветвленной цепью. При выборе указанной системы ожидалось, что ее выраженное не-

симметричное строение обеспечит значительное понижение температуры плавления смесей на основе пальмитата свинца, что, в свою очередь, будет благоприятствовать проявлению его скрытых мезоморфных свойств. Для исследования мезофазообразования в тройной взаимной системе было изучено 12 систем, которые явились боковыми сторонами, диагональными и внутренними разрезами тройной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Pb}^{2+} | (\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-, \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$.

Пальмитат и изобутират (2-метилпропионат) натрия получали по методике [5]. Алкановые кислоты растворяли в метаноле и добавляли карбонаты металлов с избытком ($\approx 2\%$) относительно стехиометрии. После завершения реакции раствор отфильтровывали от возможного избытка карбоната металла и упаривали до появления кристаллов, охлаждали и добавляли этиловый эфир или ацетон для завершения выделения кристаллов. Кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из сухого метанола.

Синтез изобутирата свинца проводили путем добавления основного карбоната свинца в водно-спиртовой раствор изомаляной кислоты, взятой с избытком относительно стехиометрии, с последующим кипячением реакционной смеси в течение нескольких часов, затем раствор фильтровали и упаривали до выделения кристаллов. Полученный изобутират свинца перекристаллизовывали из бензола.

Пальмитат свинца получали методом метатезиса, добавляя насыщенный водный раствор нитрата свинца к метанольному раствору пальмитата натрия. Выделяющийся при этом осадок пальмитата свинца отфильтровывали и дважды перекристаллизовывали из горячего бензола.

Все полученные соли сушили при температуре 50—80 °С в вакуумном нагревательном шкафу. Данные ИК-спектров синтезированных алканоатов металлов свидетельствовали об отсутствии в них воды и кислоты.

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. Измерения проводили в атмосфере аргона.

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

Температуры твердофазных переходов, плавления и просветления синтезированных индивидуальных солей находятся в хорошем соответствии с литературными данными [3, 6]. Пальмитат натрия имеет 3 твердофазных перехода при 117, 130 и 196 °С, плавится при 247 °С с образованием мезофазы смектической А модификации, а затем переходит в изотропный расплав при 300 °С. Пальмитат свинца плавится без образования мезофазы при 118 °С. Изобутират натрия имеет два твердофазных перехода при 122 и 190 °С и плавится с образованием изотропной жидкости при 255 °С. Температура плавления изобутирата свинца по нашим данным составляет 166 °С.

Боковые двойные системы

Система $x C_{15}H_{31}COONa + (100-x)(C_{15}H_{31}COO)_2Pb$. Изучена впервые. Фазовая диаграмма системы представлена на рис. 1. Две ветви кривой плавкости пересекаются в эвтектической точке при 102 °С, $x = 45$ % мол. Жидкокристаллический раствор образуется по эвтектической реакции между твердыми фазами пальмитатов свинца и натрия при 102 °С и существует в области $30 \leq x \leq 100$ % мол. Инвариантная точка при 108 °С, $x = 20$ % мол., является метатектической точкой, где сосуществуют мезоморфная и изотропная жидкости с твердой фазой пальмитата свинца. Путем экстраполяции линии $T_{пр}$ мезофазы бинарных смесей на индивидуальный пальмитат свинца можно приблизительно оценить значение его скрытой $T_{пр}$, которая по нашей оценке составляет 70 °С. Стекла в системе не образуются.

Система $x(CH_3)_2CHCOONa + (100-x)C_{15}H_{31}COONa$. Описана нами ранее [7]. В системе жидкокристаллический раствор образуется по эвтектической реакции между двумя твердыми фазами исходных компонентов при 152 °С и существует в интервале $0 \leq x \leq 75$ % мол. Эвтектическая точка установлена при 152 °С, $x = 54$ % мол. На диа-

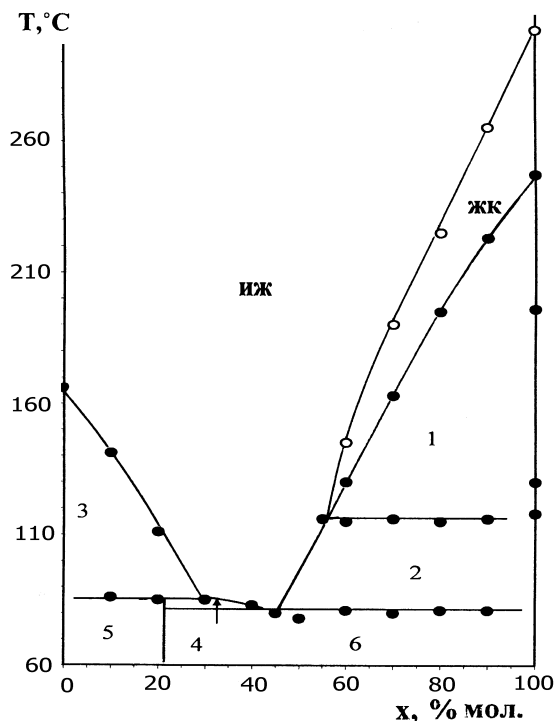


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $x C_{15}H_{31}COONa + (100-x)(C_{15}H_{31}COO)_2Pb$. ИЖ, ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллического раствора соответственно. Цифрами обозначены двухфазные области сосуществования: 1 — (ЖК + K_{Na}); 2 — (ИЖ + K_{Pb}); 3 — (ЖК + K_{Pb}); 4 — (K_{Pb} + K_{Na}), где K_{Pb} , K_{Na} — твердые фазы пальмитата свинца и пальмитата натрия соответственно. Здесь и на рис. 2 светлыми кружками обозначены температуры просветления образцов, черными — данные по ДТА, подчеркнутым кружком обозначена скрытая температура просветления мезофазы пальмитата свинца.

грамме существует метатектическая точка, где изотропный расплав сосуществует с жидкокристаллической и твердой фазой изобутирата натрия при 186 °С, $x = 80$ % мол. Особенностью этой системы является наличие максимума на кривой просветления при 310 °С, $x = 40$ % мол.

Система $x(CH_3)_2CHCOONa + (100-x)[(CH_3)_2CHCOO]_2Pb$. Изучена впервые. Жидкие кристаллы не образуются. Две ветви кривой плавкости пересекаются в эвтектической точке при 105 °С, $x = 45$ % мол. В системе имеется перетектическая точка при 165 °С, $x = 65$ % мол. Стеклообразование наблюдается в области $0 \leq x < 70$ % мол.

Система $x(CH_3)_2CHCOO]_2Pb + (100-x)[C_{15}H_{31}COO]_2Pb$. Изучена впервые. Жидкие кристаллы не образуются. Две ветви кривой плавкости пере-

секаются в эвтектической точке при 78°C , $x = 80\%$ мол. В системе образуются непрерывные твердые растворы на основе пальмитата свинца в области $0 \leq x < 50\%$ мол. В области $80 < x \leq 100\%$ мол. наблюдается переохладение и стеклообразование.

Диагональные разрезы

Система $x(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa} + (100-x)(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Pb}$. Фазовая диаграмма системы представлена на рис. 2. Две ветви кривой плавкости пересекаются в эвтектической точке при 85°C , $x = 50\%$ мол. В системе образуется инконгруэнтно плавящееся соединение (P) вероятного состава $1(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Pb} : 3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa}$, перитектическая точка находится при 106°C , $x = 70\%$ мол. Жидкокристаллический раствор образуется по эвтектической реакции между твердыми фазами пальмитата свинца и инконгруэнтно плавящегося соединения при 85°C и существует в области $30 \leq x$

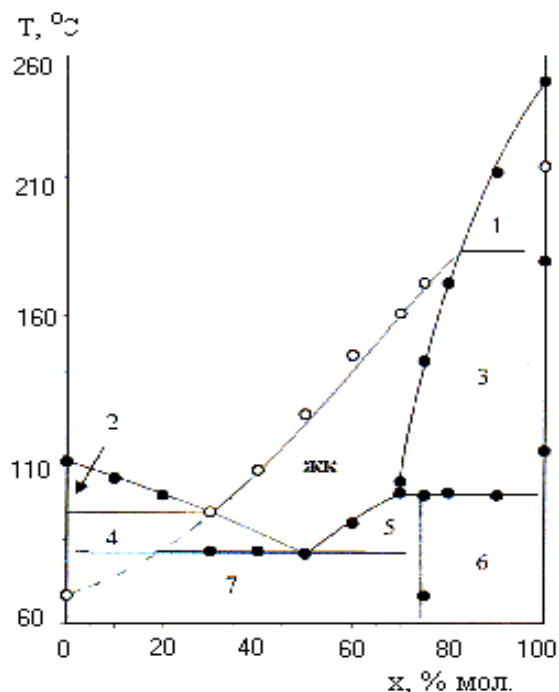


Рис. 2. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $x(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa} + (100-x)(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Pb}$. ИЖ, ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллического раствора соответственно. Цифрами обозначены двухфазные области сосуществования: 1 — (ИЖ + K_{Na}); 2 — (ИЖ + K_{Pb}); 3 — (ЖК + K_{Na}); 4 — (Ж + K_{Pb}); 5 — (ЖК + K_{P}); 6 — (K_{P} + K_{Na}); 7 — (K_{P} + K_{Pb}), где K_{Pb} , K_{Na} и K_{P} — твердые фазы изобутирата свинца, пальмитата натрия и инконгруэнтно плавящегося соединения соответственно.

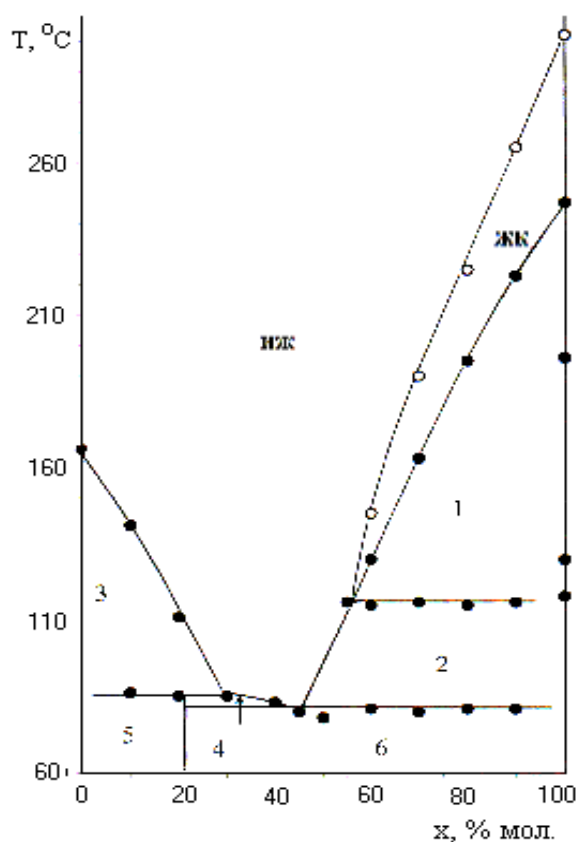


Рис. 3. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $[x\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + (100-x)(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2\text{Pb}$. ИЖ, ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллического раствора соответственно. Цифрами обозначены двухфазные области сосуществования: 1 — (ЖК + K_{Na}); 2 — (ИЖ + K_{Na}); 3 — (ИЖ + K_{Pb}); 4 — (ИЖ + K_{P}); 5 — (K_{Pb} + K_{P}); 6 — (K_{P} + K_{Na}), где K_{Pb} , K_{Na} и K_{P} — твердые фазы изобутирата свинца, пальмитата натрия и инконгруэнтно плавящегося соединения соответственно. Светлыми кружками обозначены температуры просветления образцов, черными — данные по ДТА, полученные в режиме нагревания.

$\leq 82\%$ мол. Инвариантная точка при 102°C , $x = 25\%$ мол. является метатектической точкой, где сосуществуют мезоморфная и изотропная жидкости с твердой фазой пальмитата свинца. В системе наблюдается переохладение и образование оптически изотропных и анизотропных стекол в области $30 \leq x \leq 100\%$ мол.

Значения температур просветления мезофазы обнаруживают отрицательное отклонение от аддитивной прямой, соединяющей скрытую $T_{\text{пр}}$ мезофазы изобутирата натрия со скрытым значением $T_{\text{пр}}$ мезофазы пальмитата свинца, которое по нашей оценке составляет 70°C .

Система $x\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + (100-x) [(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2\text{Pb}$. Фазовая диаграмма системы представлена на рис. 3. Две ветви кривой плавкости пересекаются в эвтектической точке при 80°C , $x = 45\%$ мол. В системе образуется инконгруэнтно плавящееся соединение (P) при вероятном мольном соотношении $1\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} : 4(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2\text{Pb}$, перитектическая точка установлена при 85°C , $x = 30\%$ мол. Жидкокристаллический раствор образуется по мезоперитектической реакции при 115°C и существует в области $55 \leq x \leq 100\%$ мол. В мезоперитектической точке при 115°C , $x = 55\%$ мол. жидкокристаллический и изотропный расплавы сосуществуют с твердой фазой пальмитата натрия. Для системы характерно переохлаждение и образование оптически изотропных стекол от 0 до 70 % мол.

Внутренние разрезы

На рис. 4, 5 представлены температуры плавления и просветления мезофазы для изученных внутренних разрезов тройной взаимной системы.

Разрез 1: $x(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa} + (100-x) [0.45\% \text{ мол. } \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + 0.55\% \text{ мол. } (\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Pb}]$. Три ветви кривой плавкости пересекаются в двух точках при 86°C , $x = 15\%$ мол. и при 106°C , $x = 50\%$ мол. Жидкокристаллический раствор типа

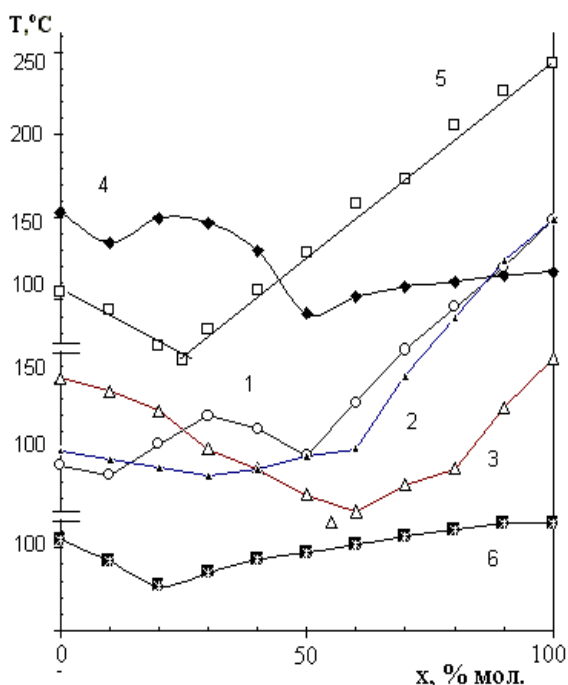


Рис. 4. Температуры плавления для изученных внутренних разрезов тройной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Pb}^{2+} | (\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-, \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$. Номера кривых соответствуют номерам разрезов в тексте.

сметтик А существует в области $0 \leq x \leq 85\%$ мол.

Разрез 2: $x(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa} + (100-x) [0.2\% \text{ мол. } \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + 0.8\% \text{ мол. } (\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Pb}]$. Две ветви кривой плавкости пересекаются в точке при 90°C , $x = 30\%$ мол. В системе имеется переходная точка при 114°C , $x = 62\%$ мол.

Разрез 3: $x[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2\text{Pb} + (100-x) [0.48\% \text{ мол. } \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + 0.52\% \text{ мол. } (\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa}]$. Две ветви кривой плавкости в этой системе пересекаются в точке при 67°C , $x = 65\%$ мол. В системе имеется переходная точка при 100°C , $x = 82\%$ мол. Жидкокристаллический раствор существует в области $0 \leq x < 70\%$ мол. В системе наблюдается стеклообразование в области переохлаждения $30 \leq x < 100\%$ мол.

Разрез 4: $x(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Pb} + (100-x) [0.48\% \text{ мол. } \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + 0.52\% \text{ мол. } (\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa}]$. В системе три ветви кривой плавкости пересекаются в двух эвтектических точках при 134°C , $x = 10\%$ мол. и при 92°C , $x = 50\%$ мол. Жидкокристаллический раствор типа сметтик А существует в системе в области $0 \leq x \leq 85\%$ мол. Стекла в системе образуются от 0 до 40 % мол. пальмитата свинца.

Разрез 5: $x\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + \{0.45\% \text{ мол. } (\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa} + 0.55\% \text{ мол. } [(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2\text{Pb}\}$. Две ветви кривой плавкости пересекаются в точке при

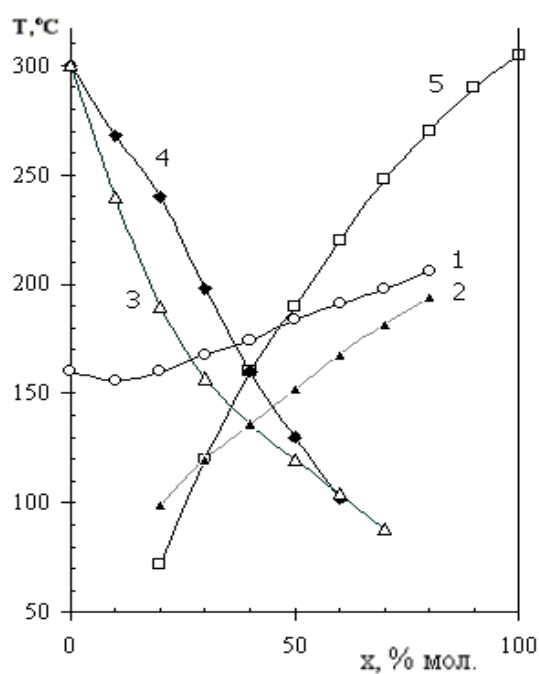


Рис. 5. Температуры просветления мезофазы для изученных внутренних разрезов тройной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Pb}^{2+} | (\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-, \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$. Номера кривых соответствуют номерам разрезов в тексте.

67 °С, $x = 18$ % мол. Система имеет переходную точку при 112 °С, $x = 46$ % мол. Жидкокристаллический раствор существует в области $20 < x \leq 100$ % мол. В системе наблюдается стеклообразование в области переохлаждения $0 \leq x < 40$ % мол.

Разрез 6: $x(C_{15}H_{31}COO)_2Pb + \{0.45 \text{ \% мол. } (CH_3)_2CHCOONa + 0.55 \text{ \% мол. } [(CH_3)_2CHCOO]_2Pb\}$. Две ветви кривой плавкости в этой системе пересекаются в точке при 86 °С, $x = 18$ % мол. В системе в области от 0 до 40 % мол. пальмитата свинца наблюдается переохлаждение и стеклообразование. Жидкие кристаллы в системе не образуются.

На основании исследованных 4 боковых систем, 2 диагональных разрезом и шести внутренних разрезом получена пространственная диаграмма тройной взаимной системы $Na^+, Pb^{2+} | (CH_3)_2CHCOO^-, C_{15}H_{31}COO$ (рис. 6), а также температурно-концентрационный интервал существования жидкокристаллической фазы в ней (рис. 7).

Проведенное исследование показало, что в тройной взаимной системе $Na^+, Pb^{2+} | (CH_3)_2CHCOO^-, C_{15}H_{31}COO$ с одним индивидуально мезоморфным компонентом — пальмитатом натрия реализуется жидкокристаллическая фаза в широком температурно-концентрационном интервале: при замене катионов натрия на катионы свинца до 85 % мол. и при замене пальмитат-аниона на

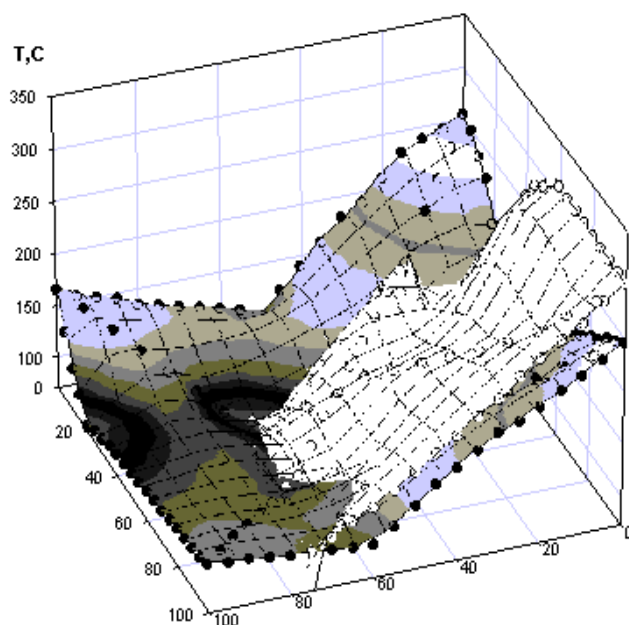


Рис. 6. Пространственная диаграмма тройной взаимной системы $Na^+, Pb^{2+} | (CH_3)_2CHCOO^-, C_{15}H_{31}COO^-$, где $A = (C_{15}H_{31}COONa)$, $B = (C_{15}H_{31}COO)_2Pb$, $C = (CH_3)_2CHCOONa$, $D = (CH_3)_2CHCOO)_2Pb$. Плоскость просветления мезофазы указана белым цветом, плоскость ликвдуса — серым.

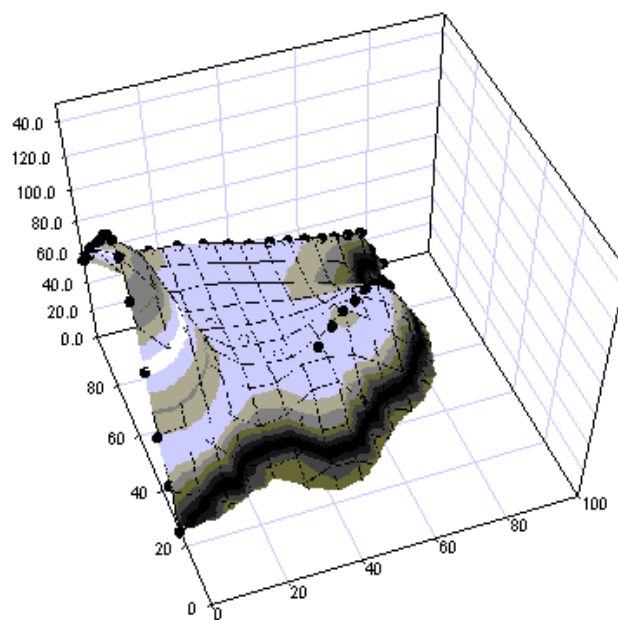


Рис. 7. Пространственная диаграмма температурно-концентрационного интервала существования жидкокристаллической фазы в тройной взаимной системе $Na^+, Pb^{2+} | (CH_3)_2CHCOO^-, C_{15}H_{31}COO^-$, где $A = (C_{15}H_{31}COONa)$, $B = (C_{15}H_{31}COO)_2Pb$, $C = (CH_3)_2CHCOONa$, $D = (CH_3)_2CHCOO)_2Pb$.

изобутират-анион — до 75 % мол. Максимальная термостабильность жидкокристаллической композиции ($T_{пр} = 310$ °С) достигается в боковой бинарной системе изобутирата и пальмитата натрия, а самые низкоплавкие жидкокристаллические композиции ($T_{пл} = 67$ °С) получены внутри квадрата концентраций тройной взаимной системы при следующих концентрациях композиций: 65 % мол. $[(CH_3)_2CHCOO]_2Pb$, 16.8 % мол. $C_{15}H_{31}COONa$ и 18.2 % мол. $(CH_3)_2CHCOONa$, а также при 45.1 % мол. $[(CH_3)_2CHCOO]_2Pb$, 18 % мол. $C_{15}H_{31}COONa$ и 36.9 % мол. $(CH_3)_2CHCOONa$. Способность пальмитата свинца и изобутирата натрия поддерживать жидкокристаллическое упорядочение в изученной тройной взаимной системе в широком температурном интервале концентраций (вплоть до 85 % мол. $(C_{15}H_{31}COO)_2Pb$ и 75 % мол. $(CH_3)_2CHCOONa$) свидетельствует об их латентном мезоморфизме. Скрытые жидкокристаллические свойства изобутирата натрия нами были описаны ранее [2]. Скрытое значение температуры просветления мезофазы пальмитата свинца было оценено в этой работе путем экстраполяции линий температур просветления в изученных бинарных и квазибинарных системах (рис. 1, 2, 5) и составило ≈ 70 °С. Таким образом, дан-

ное исследование показало наличие скрытого мезоморфизма у пальмитата свинца, что доказывает установленное нами ранее правило ионной мезогенности [1, 4].

РЕЗЮМЕ. Методами диференційного термічного аналізу та політермічної поляризаційної мікроскопії вивчено температурно-концентраційні області утворення рідких кристалів у потрійній взаємній системі, що складається з ізобутиратів та пальмітатів натрію і свинцю.

SUMMARY. Temperature and concentration ranges of liquid crystal formation in ternary reciprocal systems of sodium and lead iso-butyrate and palmitate have been studied by differential thermal analysis and hot-stage polarization microscopy techniques.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 06.06.2008

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

В.А. Дорошук, Н.А. Гонга, С.А. Куличенко

ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В РАСТВОРАХ НЕИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА TRITON X-100 В ПРИСУТСТВИИ ФЕНОЛА

Изучено влияние концентрационных условий и кислотности на фазовое расслоение в растворах неионного поверхностно-активного вещества Triton X-100 в присутствии фенола. Исследованы состав и лиофильные свойства образующихся мицеллярных фаз. Оценены возможности применения фенол-индуцированной мицеллярной экстракции для концентрирования микрокомпонентов.

Температурные фазовые переходы в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко используются при синтезе различных мезопористых материалов, очистке растворов от ПАВ и самих ПАВ от сопутствующих технологических примесей, определении их гидрофильно-липофильного баланса, моделировании внутриклеточных процессов в биохимии и т.д. [1—3]. В этом плане следует выделить фазовые переходы в точке Крафта для ионных ПАВ и в точке помутнения для неионных ПАВ (НПАВ). Так, одним из наиболее перспективных направлений применения фазового расслоения в растворах полиоксиэтилированных НПАВ при температуре помутнения является мицеллярно-экстракционное концентрирование микрокомпонентов [4, 5]. Мицеллярная экстракция микропримесей легко сочетается с физико-химическими и физическими методами анализа, поз-

воляет снижать абсолютный и относительный пределы определения за счет непосредственного концентрирования микрокомпонентов и модификации аналитической формы неионными ПАВ [6, 7]. Кроме этого, перспективность применения мицеллярно-экстракционного концентрирования обусловливается достижением высоких коэффициентов абсолютного концентрирования при использовании небольших объемов пробы и сравнительной нетоксичностью используемых ПАВ по сравнению с органическими растворителями [8, 9].

Растворимость неионных ПАВ в воде обусловлена образованием водородных связей между атомами кислорода полиоксиэтиленовой цепи НПАВ и молекулами воды [10]. При нагревании водных растворов неионных ПАВ выше некоторой температуры, температуры помутнения ($T_{п}$), эти связи разрушаются и в системе происходит

© В.А. Дорошук, Н.А. Гонга, С.А. Куличенко, 2008