

2. *Mott-Smith H.M.* The solution of the Boltzmann equation for a shock wave. // *Phys. Rev. A*, 1951, v.82, p.885-892.
3. *Куликов С.В., Терновая О.Н., Черешнев С.Л.* Специфика поступательной неравновесности во фронте ударной волны в однокомпонентном газе // *Химическая физика*. – 1993. – Т.12, №3. – С. 340-342.

ON THE TRANSLATIONAL NONEQUILIBRIUM PIROLYS OF CARBONE MATERIALS

M. Kuznetsov, Ju. Kuleshova

*Moscow State Regional University
10a, Radio st., Moscow, 105005 Russia*

Abstract: The chemical relaxation of Relay gas in shock wave is investigated. Analytically two-particle molecular distribution function and the coefficient of translational non-equilibrium pyrolises rate of typical carbon materials have been obtained.

Keywords: chemical relaxation, shock wave, pyrolises, hypersound, non-equilibrium, flow.

УДК 532.783

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ МИКРОРЕЛЬЕФОМ ДЛЯ ОРИЕНТАЦИИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

В.В. Беляев*, В.Г. Мазаева, А.А. Минько***, С.Н. Тимофеев*****

**Московский государственный областной университет,
Учебно-научная лаборатория теоретических и практических нанотехнологий
105005, Москва, ул. Радио, д. 10а*

***ГНЦ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений
11123, Москва, шоссе Энтузиастов, 38*

****НИИ прикладных физических проблем
220064, Минск, ул. Курчатова, 7*

Аннотация. Созданы новые кремнийорганические соединения (КОС) на основе циклических и линейных силоксанов с различной структурой заместителей, обеспечивающей микрорельеф с размером в диапазоне размеров молекулярных фрагментов. Измерены характеристики ориентации жидких кристаллов (ЖК) на пленках исследованных КОС. Получена однородная планарная ориентация ЖК с углом наклона от 0,7° до 1,9°. Увеличение глубины микрорельефа приводит к небольшому увеличению угла наклона. Азимутальное сцепление лучше для пленок КОС без молекулярного микрорельефа или для пленок КОС, молекулы которых содержат полярную группу.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, кремнийорганические соединения, ориентация, полярная энергия сцепления, азимутальная энергия сцепления, молекулярный микрорельеф.

1. Введение

Кремнийорганические соединения (КОС) являются одним из перспективных типов веществ для ориентации жидких кристаллов (ЖК) благодаря стойкости к механическим, термическим воздействиям, влажности, сравнительной простоте нанесения пленки как на стеклянные, так и пластиковые покрытия [1]. Качественные и количественные характеристики ориентации ЖК (тип ориентации, однородность, угол наклона, значения полярной и азимутальной составляющей энергии сцепления с подложкой) на пленках КОС различного молекулярного строения (алкилтриэтоксисиланы, гексаалкилциклотрисилоксаны, олигоалкилгидридсилоксаны $[\text{RHSiO}]_m$) исследованы в [2-5]. Для различных триметокси- и этоксисиланов, исследованных в [5], типичное значение полярной составляющей энергии сцепления $W_{\text{и}} \sim 6 \cdot 10^{-5}$ Дж/м², относительное значение азимутальной составляющей энергии сцепления $A_{\phi}/A_{\text{Nylon6}}$ изменяется от 0,4 до 2,1, значения угла наклона ЖК на подложках изменяется от 0,1° до 0,6° для планарной ориентации и от 88° до 89,6° для гомеотропной ориентации.

Поэтому актуальной задачей остается повышение энергии сцепления пленок КОС с подложкой и варьирование угла наклона в большем диапазоне. Для этого авторами предложен подход формирования пленок КОС с молекулярным микрорельефом с использованием фрагментов, имеющих размер или форму, сравнимую с соответствующими параметрами молекул мезогенов.

Изготовление пленок КОС для ориентации ЖК является более экологичным и менее энергоемким процессом, чем аналогичная процедура изготовления пленок полиимидов благодаря использованию менее вредных реактивов и меньшей температуре полимеризации производных силоксанов. Создание ориентирующих пленок с молекулярным микрорельефом позволит избавиться от операции натирания покрытий, что также приведет к уменьшению энергопотребления при производстве ЖК дисплеев и уменьшению стоимости производства. Эти признаки соответствуют концепции “зеленых” плоскопанельных дисплеев, активно внедряемой ведущими компаниями [6].

Целью работы является создание новых КОС на основе циклических и линейных силоксанов с заместителями различного строения и измерение характеристик сцепления с поверхностью.

2. Исследованные вещества

Синтезированы метилэтилциклосилоксаны $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}]_n$, $n=4, 5$, $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}]_n-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$, омега, омега'-дигидрокси-олигометилэтилсилоксаны $\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_n-\text{OH}$, представляющие собой полидисперсную смесь олигомеров, имеющих различные значения степени полимеризации n (длины силоксановой цепи), диметилметилгидридсилоксаны $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_m\text{SiO}(\text{CH}_3)_3$. Эти соединения являются исходными веществами для синтеза полиимидсилоксанов с заданной длиной силоксановой цепи, определяющей характеристики молекулярного рельефа полимерной пленки и технологические параметры ее образования. Формирование молекулярного рельефа за счет разницы размеров C-H и C-CH₃ групп в КОС $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_m\text{SiO}(\text{CH}_3)_3$ иллюстрируется рис.1.

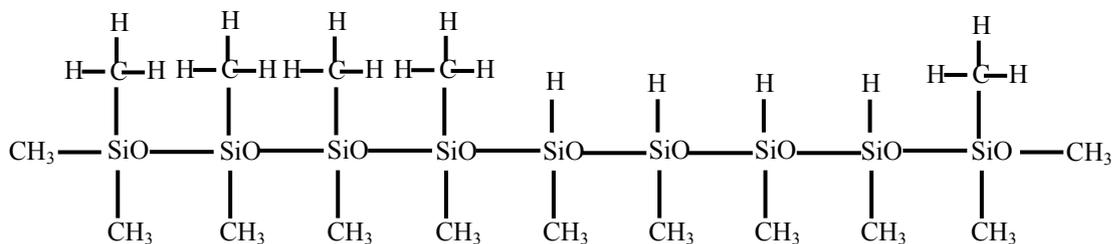


Рис.1. Развернутая структурная формула КОС
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_m\text{SiO}(\text{CH}_3)_3$,
 иллюстрирующая молекулярный микрорельеф.

Найдены оптимальные параметры процесса получения таких олигомеров.

В качестве примера приведем данные по синтезу омега, омега'-дигидроксиолигометилэтилсилоксанов общей формулы $\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_n-\text{OH}$. Указанные соединения получены гидролитической конденсацией метилэтилдихлорсилана в водно-солевой среде (водном растворе хлористого кальция) с последующей двухступенчатой отгонкой низкомолекулярных фракций при остаточном давлении 1-2 мм рт. ст. до достижения температуры 200°C в массе жидкости и дальнейшем обезлетучиванием при остаточном давлении 10^{-2} мм рт. ст. (до 200°C в массе жидкости). В результате гидролиза образуется смесь олигомеров линейного строения и циклосилоксаны, причем условия подбирались таким образом, чтобы уменьшить циклообразование. После отгонки остаточное содержание метилэтилциклосилоксанов по данным газожидкостной хроматографии составляет 0,55% масс.

В результате проведенных исследований был выделен линейный омега, омега'-дигидроксиолигометилэтилсилоксан с средней степенью полимеризации $n=21$ (определена по содержанию OH -групп), % OH - 1,8, $T_{\text{всп}}=280^\circ\text{C}$, вязкость при 20°C равна 285,5 сСт, показатель преломления при $23,5^\circ\text{C}=1,4926$.

Метилэтилциклосилоксаны получены гидролизом метилэтилдихлорсилана в водно-спиртовой среде с последующим фракционированием с выделением целевых продуктов. Диметилметилгидридсилоксаны получены путем каталитической перегруппировки метилгидридсилоксана с деполимеризатом (октаметилциклотетрасилоксан) с последующей отгонкой низкокипящих соединений.

3. Результаты измерений

Метод измерения угла наклона ЖК директора по отношению к подложке основан на изменении угла наклона ячейки с планарной ориентацией ЖК по отношению к падающему пучку света с заданной поляризацией. Он описан в [5].

В [7] описан также спектроскопический метод определения угла закрутки жидкого кристалла в твист-ячейке, благодаря чему можно вычислить азимутальную составляющую энергии взаимодействия ЖК с поверхностью полимерной подложки. В результате были получены значения $D\phi$ - отклонение угла закрутки от заданного граничными условиями значения 90° в идеальной твист-ячейке, а также значения A_w/A_{Nylon6} - энергии азимутального сцепления, нормированные на значения азимутального сцепления пленки нейлона со стеклянной подложкой.

Для некоторых веществ удалось получить данные только по одному из упомянутых выше параметров из-за несовершенства образцов.

Структурные формулы исследованных веществ и данные по углам ориентации и азимутальному сцеплению приведены в табл.1 и 2.

Таблица 1

Углы наклона ЖК в ячейках с исследованными КОС

№	Кремнийорганическое соединение	Угол подвеса
1	$[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}]_4$	$0,7^\circ$
2	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_m\text{SiO}(\text{CH}_3)_3$	$1,3^\circ$
3	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$	$1,5^\circ$
4	$[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}]_n[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$	$1,9^\circ$

Таблица 2

Измеренные значения параметров азимутального сцепления

№	Кремнийорганическое соединение	$D\phi$	A_ϕ/A_{Nylon6}
	Nylon-6	2,2ε	1
1	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$	4,2ε	0,52
2	$[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}]_4$	10,9ε	0,19
3	$[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}]_5$	14,7ε	0,14
4	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_m\text{SiO}(\text{CH}_3)$	28,6ε	0,06

Для всех них наблюдается однородная планарная ориентация с наклоном ЖК директора от $0,7^\circ$ до $1,9^\circ$. Наименьшее значение угла наклона получилось для циклического соединения $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}]_4$. Влияние молекулярного микрорельефа можно проследить на примере КОС 2 и 4 из табл.1. Увеличение глубины микрорельефа на одну CH_2 группу приводит к небольшому увеличению угла наклона.

На пленках КОС без молекулярного микрорельефа, а также содержащих полярные группы (CN , NH_2 , C_6H_2), значения угла наклона получаются существенно меньше (от $0,1^\circ$ до $0,6^\circ$) [5].

В твист-ячейках со всеми исследованными КОС угол закрутки директора отличается от заданного граничными условиями (90°). Наименьшее значение получается для КОС с двойной $\text{C}=\text{C}$ связью в заместителе. У циклических КОС (2 и 3 в табл.2) азимутальное сцепление уменьшается при переходе к пентациклу - веществу $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}]_5$, которое по соображениям симметрии должно образовывать менее упорядоченную пленку КОС на стеклянной подложке.

Наименьшее азимутальное сцепление получается у линейного КОС 4 из табл.2, которое имеет слабо выраженный молекулярный микрорельеф. У КОС без молекулярного микрорельефа, а также содержащих полярные группы, азимутальное сцепление лучше, оно сравнимо с соответствующим параметром полимеров, использующихся в производстве ЖК дисплеев [5].

4. Выводы

Разработаны условия формирования силоксановых соединений с молекулярным микрорельефом.

Для пленок исследованных кремнийорганических соединений с молекулярным рельефом, имеющих характерный размер этиленовой группы, наблюдается увеличение угла наклона ЖК директора на стеклянной подложке и уменьшение азимутального сцепления по сравнению с КОС без молекулярного микрорельефа, а также содержащих полярные группы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-03-81035-Бел_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Cognard J.* Alignment of Nematic Liquid Crystals and Their Mixtures // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Suppl. 1 (Gordon and Breach, London, 1982).
2. *Mazaeva V.G., Belyaev V.V., Sobolevskii M.V.* Properties of thin films of organosilicone compounds for LC alignment // *J. Soc. Inf. Display*, V.13, p.373 (2005).
3. *Mazaeva V.G., Belyaev V.V., Sobolevskii M.V.* LC Alignment by Strengthened Cyclosiloxanes, *Digest of Technical Papers of 35th SID Symposiums*, Seattle, USA, May 2004, 566-569 (2004).
4. *Mazaeva V.G., Belyaev V.V., Nazarova D.V., Sobolevsky M.V.* Alignment of Liquid Crystals by Strengthened Cyclosiloxanes, *Proc.3rd Asian Symp.for Information Displays*, Nanjing, China, 13-17 February 2004, 130-133 (2004).
5. *Muravsky Al., Murauski An., Mazaeva V., Belyaev V.* Parameters on the LC alignment of organosilicon compound films // *J. Soc. Inf. Display*, V.13, p.349 (2005).
6. Green is the Next Wave in Flat Panel Displays; DisplaySearch Reports Half of Mainstream Panels Will Be Green by 2011, DisplaySearch report, January 19, 2009.
7. *Konovalov V.A., Muravski A.A., Yakovenko S.Ye.* The accurate spectral method for measuring twist angle of twisted cells with rubbed and grooved surfaces // *SID'00 Digest*, P.25 (2000).

ORGANOSILICON FILMS WITH MOLECULAR MICRORELIEF TO ALIGN LIQUID CRYSTALS

V. Belyaev*, V. Mazaeva, A. Min'ko***, S. Timofeev*****

**Moscow Region State University
Education & Science Lab for Theoretical and Applied Nanotechnology
10a, Radio st., Moscow, 105005, Russia*

***State Scientific Centre GNIKhTEOS (State R&D Institute of Chemistry
and Technology of Organoelement Compounds)
38, Enthusiasts av., Moscow, 111123, Russia*

****R&D institute of Applied Physical Problems
7, Kurchatov str., Minsk, 220064, Byelorussia*

Abstract. New organosilicon compounds on the base of both cyclic and linear siloxanes with different structure of the substituents have been created and performances of the LC anchoring on OC films have been measured. The OC studied provide the homogeneous planar alignment with LC tilt angle in the range from 0.7° to 1.9°. An increase of the microrelief depth results in a small increase of the tilt angle. The azimuthal anchoring is better for the films of the OC without molecular microrelief or the OC comprising polar groups.

Keywords: liquid crystal, organosilicon compounds, alignment, polar anchoring energy, azimuthal anchoring energy, molecular microrelief.

УДК 532.783

**ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ДЛЯ ЭКОЛОГИЧНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТХОДОВ
ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

А.В. Наумов*, Е.Е. Гринберг*, И.С. Быков*, В.В.Беляев**

**ФГУП «ИРЕА»*

103076, Москва, Богородский вал, 3

***Московский Государственный областной университет*

105005, Москва, ул. Радио, 10а

Аннотация. Рассмотрен ряд вопросов, связанных с регенерацией отходов производства кремниевых и интерметаллидных А^{III}В^V компонентов электронной и промышленной промышленности. Показано, что ряд экологических проблем этих производств может быть решен при использовании регенерации с применением различных физических и химических методов.

Ключевые слова: регенерация отходов производства, полупроводниковые материалы, физические методы, химические методы, промышленная экология

Современная электронная и электротехническая промышленность является крупнотоннажным потребителем широкого ряда химических материалов, металлов и сплавов. Начиная от традиционного элементарного кремния, они используют в производстве алюминий, галлий, индий, интерметаллиды, цветные металлы, растворители и кислоты, травильные смеси и многие другие сырьевые компоненты. Объемы потребления их постоянно растут, что показано на рис.1, несмотря на увеличение выхода годных изделий, снижение расходных норм, освоение методов регенерации отходов [1-7].