

ТЕМПЕРАТУРНАЯ И ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И УГЛА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ХОЛЕСТЕРИЛКАПРОНАТА И ХОЛЕСТЕРИЛАЦЕТАТА

С. С. СУКИАСЯН, С. А. АКОПЯН, А. Ц. САРКИСЯН,
С. З. ПЕТРОСЯН

Приводятся результаты измерений диэлектрической проницаемости (ϵ) и угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) двух холестерических жидких кристаллов, холестерилкапроната (ХК) и холестерилацетата (ХА), в твердокристаллическом (ТК), жидкокристаллическом (ЖК) и изотропно-жидком (ИЖ) состояниях и зависимость ϵ и $\text{tg}\delta$ от температуры (T) и частоты (f). Приведены графики ϵ и $\text{tg}\delta$ как функций T при $f=\text{const}$ и как функций f при $T=\text{const}$, а также графики зависимости плотности ХК и ХА от T . Полученные экспериментальные данные показывают, что существует разница в значениях ϵ , $\text{tg}\delta$, измеренных при нагреве и охлаждении. На кривых $\text{tg}\delta$ для обоих веществ (для ХК впервые) наблюдаются дополнительные максимумы потерь в низкотемпературной области. Дается объяснение наблюдавшимся зависимостям.

В последнее время наряду с работами по синтезу и применению жидких кристаллов (ЖК) наблюдается повышенный интерес к механизму поляризации, диэлектрическим потерям, проводимости, замораживанию поляризованного состояния (электретного эффекта), доменной структуры и т. д., происходящим в ЖК под действием приложенного постоянного или переменного электрического поля. Эти свойства, которые, в основном, обуславливают хорошо известные электрооптические явления в ЖК, изучаются в широком диапазоне температур, частот и полей [1—4]. Исследование указанных свойств в равной степени важно для всех типов ЖК, нематических, холестерических и смектических. Данная работа посвящена исследованию ϵ и $\text{tg}\delta$ холестерических ЖК, в частности, ХК и ХА.

Известно, что холестерические ЖК проявляют много необычных электрооптических свойств, возникающих из-за кристаллоподобных структур в жидком состоянии. Укажем некоторые из этих свойств:

а) индуцирование электрическим полем фазового перехода от холестерического ЖК-состояния в нематическое ЖК-состояние, следствием чего является переход от оптически-отрицательного к оптически-положительному состоянию [5—6];

б) зависимость рассеянного света от напряженности электрического поля;

в) зависимость порогового напряжения рассеяния и температур фазовых переходов от шага спирали холестерических структур [7].

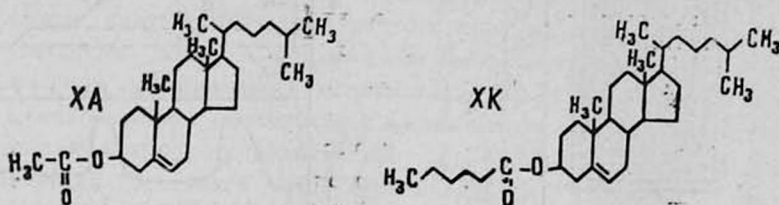
Указанные работы были выполнены, главным образом, на смесях холестерил-галоидов и холестерил-эфиров. В работах [6—8] делаются попытки определить диэлектрические свойства смесей галоидов и эфиров холестерина и выяснить роль индуцированных и постоянных дипольных моментов в электрооптических эффектах. Аналогичные цели поставили перед собой авторы работ [1, 3] на эфирах холестерина: пропионате, ацетате, стеарате и на лауреате.

Дальнейшее изучение диэлектрических свойств холестерических ЖК необходимо для полного объяснения этих эффектов и поведения диэлектрических свойств эфиров холестерина и их смесей.

Нами предпринята серия работ по исследованию электрофизических свойств гомологического ряда эфиров холестерина и их смесей в широком температурном и частотном диапазонах с целью установить взаимосвязь между их электрофизическими и электрооптическими свойствами, а также выяснить способность эфиров холестерина находиться в мезофазе.

Экспериментальная часть

ХК и ХА получались в Горисских лабораториях ВЦ АН АрмССР методом этерификации. Ниже приведены структурные формулы ХА и ХК:



Для очистки применялся метод (многократной) перекристаллизации в растворе бензол+спирт до получения постоянной температуры плавления ($T_{пл}$). Значения $T_{пл}$ препаратов определялись в капиллярах и оказались сходными с литературными данными.

ϵ и $\lg \delta$ измерялись по мостовому методу. Применялся низковольтный мост Шеринга с регулируемой частотой от 0,03 до 300 кГц и выходным напряжением от нуля до 40 в.

Установка состоит из отдельного широкополосного RC-генератора типа ТТ-0204/А, собственного моста типа TR-9701 и селективного измерительного приемника типа ТТ-1301. Для определения ϵ применялась формула $\epsilon = C/C_0$, где C —емкость ячейки с веществом, C_0 —емкость пустой ячейки. Максимальные ошибки измерения емкости и $\lg \delta$ составляли соответственно ± 1 и $\pm 3\%$.

В качестве ячейки для образца служила цилиндрическая система электродов с охранным кольцом (трехэлектродная система), входящая в комплект установки. Разрез системы электродов в сборном состоянии показан на рис. 1.

Для заполнения ячейки исследуемое вещество помещается в наружный электрод 2, представляющий собой посеребренную медную чашку, и расплавляется. Внутренний (измерительный) электрод 3, также из посеребренной меди в виде поршня, опускается в наружный электрод с ЖК. Электроды снаружи снабжены металлическим экраном 1 в виде толстостенной чашки со снимающейся крышкой 5, на которой закреплен внутренний электрод—поршень 3 и охранный электрод 4. Отшлифованные торцы экрана, крышки и изоляционных колец 7 обеспечивают одинаковый зазор перекрытия (глубину погружения) между электродами после каждой раз-

борки и сборки ячейки. Расстояние между электродами (т. е. толщина ЖК-слоя) равнялось 1 мм. Свободное пространство в системе электродов заполнялось сухим азотом или воздухом до атмосферного давления. Ячейка с ЖК нагревалась в жидкостном термостате с глицерином. Температура в термостате поддерживалась постоянной с точностью до $\pm 0,5^\circ$, а в исследуемом веществе — с точностью до $\pm 0,25^\circ$. Температура ЖК с точ-

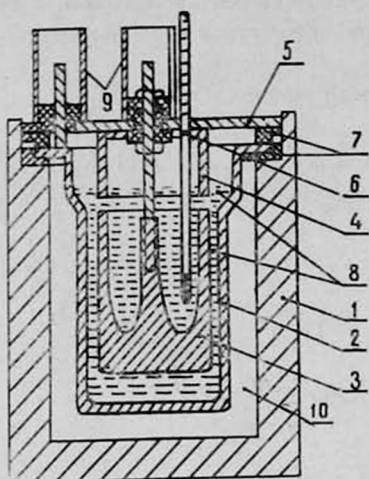


Рис. 1.

Рис. 1. Разрез системы электродов для измерения ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ для ЖК: 1—металлический экран, 2—внешний электрод, 3—внутренний электрод, 4—охранный электрод, 5—крышка, 6—термометр, 7—изоляционные кольца, 8—жидкий кристалл, 9—коаксиальные разъемы для подключения к мосту, 10—воздушный слой.

Рис. 2. Зависимость ϵ' и ϵ'' от частоты для полярного гетерогенного диэлектрика.

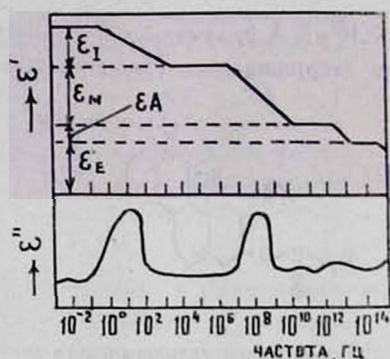


Рис. 2.

ностью до $\pm 0,25^\circ$ измерялась ртутным термометром 6, погруженным в ЖК в полости внутреннего электрода (вне действия полей). Плотность d и температурная зависимость d исследуемых веществ измерялась dilatометром [1, 9].

Результаты исследования и обсуждение

Как известно, жидкие кристаллы по своим электрофизическим свойствам относятся к классу диэлектриков. Следовательно, как и любой диэлектрик, ЖК, помещенный в электрическом поле, поляризуется. Эта поляризация (P) складывается из электронной (P_E), атомной или ионной (P_A), ориентационной (P_M) и часто из поляризации поверхности раздела (P_I)

$$P = P_E + P_A + P_M + P_I. \quad (1)$$

Соответственно этому суммарная диэлектрическая проницаемость равна

$$\epsilon' = \epsilon_E + \epsilon_A + \epsilon_M + \epsilon_I. \quad (2)$$

На диаграмме зависимости ϵ' и ϵ'' от частоты (f), изображенной на рис. 2, показаны различные компоненты ϵ' и их уменьшение (исчезновение) с ростом f [1]. С ростом f те поляризации, которые требуют длительного времени релаксации (τ), не успевают развиваться, постепенно уменьшаются и не дают вклада в P (следовательно, и в ϵ). Увеличение диэлектрических потерь ϵ'' или фактора потерь $\operatorname{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$ происходит на частотах, при которых имеет место диэлектрическая дисперсия. Поскольку исследуемые нами ХК и ХА являются гетерогенными веществами с постоянным дипольным моментом, то на частотных зависимостях ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ должны отражаться процессы релаксации всех перечисленных выше видов поляризации.

Изменения ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ при нагреве и охлаждении для ХК и ХА, измеренные при $f = 10^4$ гц, показаны на рис. 3, 4. При повышении температуры для обоих веществ наблюдается небольшое изменение (увеличение) ϵ до достижения критической температуры, при которой ϵ резко возрастает. Такое поведение ХК и ХА полностью соответствует выводам теории диэлектрической проницаемости твердых веществ, разработанной Фрелихом [10]. Скачкообразное повышение ϵ соответствует разрушению молекулярной решетки, которое приводит к тому, что движение постоянных дипольных моментов становится менее ограниченным. У полярных веществ это явление наблюдается обычно в точке плавления; в случае ХК это происходит как раз в точке его плавления ($96,5^\circ\text{C}$), (рис. 3). При дальнейшем на-

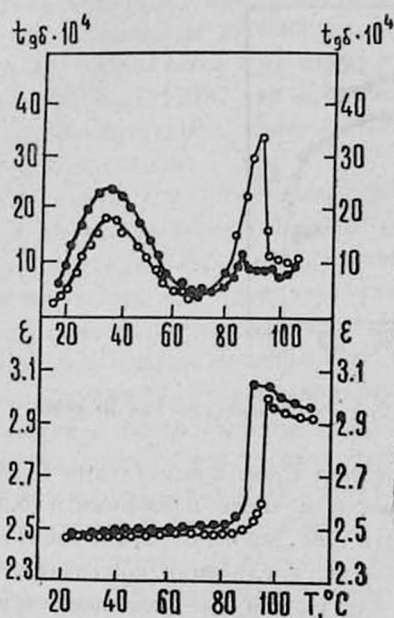


Рис. 3.

Рис. 3. Зависимость ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ для ХК от температуры: светлые точки—нагрев, темные точки—охлаждение (скорость нагрева и охлаждения— 15°град/час ; $E \leq 1$ в/мм; $f = 10^4$ гц).

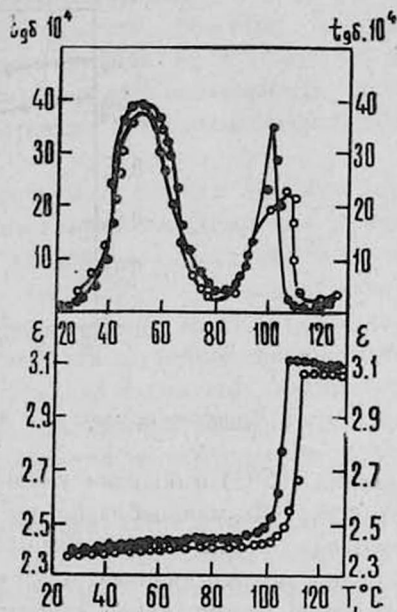


Рис. 4.

Рис. 4. Зависимость ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ для ХА от температуры: светлые точки—нагрев, темные точки—охлаждение (скорость нагрева и охлаждения— 15°град/час ; $E \leq 1$ в/мм; $f = 10^4$ гц).

гревании ЖК-состояние ($96,5-99,5^{\circ}\text{C}$) и ИЖ-состояние ($T > 99,5^{\circ}\text{C}$) ведут себя как диэлектрические жидкости, ϵ которых уменьшается с увеличением температуры вследствие ее дезориентирующего действия на анизотропические молекулы ХК и, в конечном счете, на процесс ориентации молекулярных диполей по полю [10, 11].

Диэлектрические свойства ХА при нагревании совершенно отличаются от поведения ХК: большое скачкообразное изменение ϵ наблюдается не в точке плавления ХА (95°C), а в точке просветления (114°C). При плавлении ХА, т. е. при разрушении ее твердокристаллической структуры, ϵ для ХА примерно такая же, как в твердом состоянии, и движение постоянных диполей ограничено, как в твердом состоянии. Однако значение $\lg \delta$ в обсуждаемом диапазоне температур увеличивается и проходит через максимум, что говорит о наличии процесса перестройки структуры и увеличении вязкости, величина которой также проходит через максимум [12].

Если обсуждавшиеся выше диэлектрические характеристики являются следствием связанного или освобожденного состояния молекулярных диполей в решетке, то эти характеристики должны также отражаться в каких-либо изменениях плотности в точках плавления или просветления. Изменение плотности с температурой при нагревании для ХК и ХА показано на рис. 5. Здесь мы видим небольшое изменение плотности ХА в точке

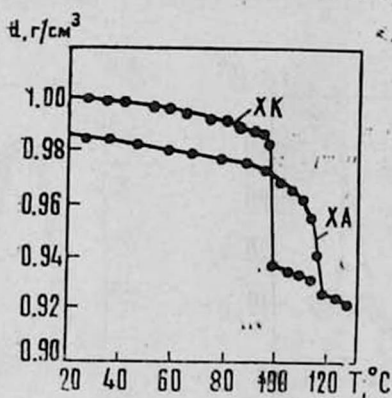


Рис. 5. Зависимость плотности ХК и ХА от температуры при нагреве.

плавления (95°C) и большое уменьшение ее в точке просветления (114°C). Плотность ХК скачкообразно уменьшается в точке плавления ($96,5^{\circ}\text{C}$), что и предполагалось по изменениям ϵ для ХК. Таким образом, освобождение молекулярных диполей, что очевидно из увеличения ϵ , соответствует расширению молекулярной структуры, следующему из уменьшения плотности.

Известно, что ХА является мототропным холестерическим жидким кристаллом [13], т. е. способным находиться в ЖК-состоянии только при охлаждении из ИЖ-фазы. Наши измерения d и ϵ при нагревании препарата могут быть использованы для объяснения мототропности ХА, а именно: незначительное уменьшение d и почти неизменность ϵ в точке плавления

нии ХА указывают на наличие помимо дальнедействующих дипольных взаимодействий и короткодействующих дисперсионных межмолекулярных сил, которые препятствуют вращению диполей и выстраиванию молекул под действием сил дипольных взаимодействий.

Большая величина ϵ для ХА при охлаждении как в ИЖ-, так и в ЖК-состояниях показывает, что диполи свободно двигаются, межмолекулярные силы малы и не могут препятствовать этому движению в обоих состояниях. Очевидно, существуют два диэлектрически различных состояния для ХА: состояние при нагревании как бы «помнит» структуру твердого состояния, из которого оно образовалось, и ведет себя диэлектрически подобно твердому телу, тогда как состояние при охлаждении «помнит» изотропную жидкость, из которой оно образовалось, и ведет себя диэлектрически подобно жидкости.

Переход из состояния с меньшим ϵ в состояние с большим ϵ при одной и той же температуре не может быть произведен без того, чтобы пройти вначале изотропную жидкость, а обратный переход может быть произведен только через твердое состояние. Резкое уменьшение ϵ на рис. 3, 4 имеет место при переходе ЖК—ТК и соответствует замораживанию молекулярных диполей в решетке. Несовпадение температуры затвердевания с температурой плавления объясняется переохлаждением ЖК, которое сильно зависит от скорости охлаждения.

Зависимость ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ от частоты f приведена на рис. 6 и 7. Для обоих веществ наблюдается увеличение ϵ с уменьшением частоты. Особенно сильно это проявляется в предпереходных состояниях: от 90°C до 95°C для ХК и от 95°C до 110°C для ХА. Зависимость ϵ от f наблюдается также в ЖК- и ИЖ-состояниях, причем в ЖК-состоянии она проявляется сильнее, чем в ИЖ-состоянии.

Увеличение ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ с уменьшением частоты на рис. 6 и 7 предполагает, что при низких частотах (ниже 10^3 цу) имеет место поверхностная (граничная) поляризация. Эта диэлектрическая дисперсия и абсорбция интерпретируются скорее как граничное явление (релаксация Максвелла—Вагнера), чем явление дебаевской релаксации (включающей молекулярные диполи). Рис. 6 и 7 также предполагают возможность граничной поляризации в жидком состоянии. Релаксационные частоты для граничной поляризации сдвигаются к более высоким частотам с увеличением температуры. Этот эффект является общей характеристикой влияния температуры на релаксационные частоты различных поляризаций.

Заметим, что авторы работы [1] также измеряли ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ для ХА в режимах, аналогичных нашим. Полученные ими кривые температурной зависимости ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ совпадают с нашими данными, а частотная зависимость ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ не совпадает. В частности, авторы указанной работы не наблюдали увеличения ϵ с уменьшением частоты. Они также не рассматривали область температур от 28°C до 108°C, где наблюдаются дополнительные максимумы потерь (ДМП).

Сравнение графиков рис. 6 и 7 с теоретическими кривыми, изображенными на рис. 2, в рассматриваемом частотном диапазоне показывает, что они качественно совпадают, за исключением появления дополнительного

максимума потерь на кривых $\operatorname{tg}\delta(i)$. Причина появления указанного максимума потерь в настоящее время окончательно не выяснена, однако перемещение положения ее максимума с температурой дает основание предполагать, что здесь также имеется релаксационная поляризация. Приводимое

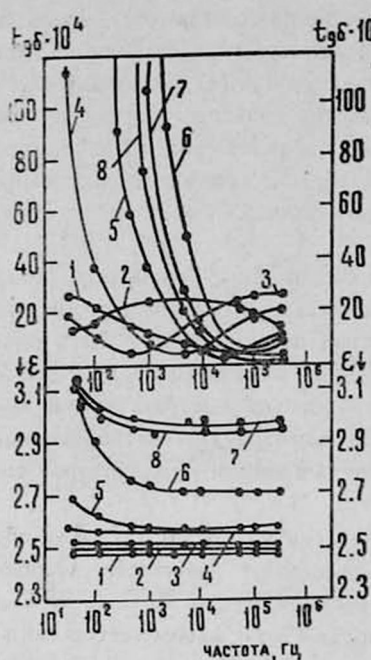


Рис. 6.

Рис. 6. Зависимость ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ для ХК от частоты ($E \leq 1$ в/мм): 1— $T=15^\circ\text{C}$; 2— 30°C ; 3— 50°C ; 4— 65°C ; 5— 80°C ; 6— 93°C ; 7— $98,5^\circ\text{C}$; 8— 115°C .

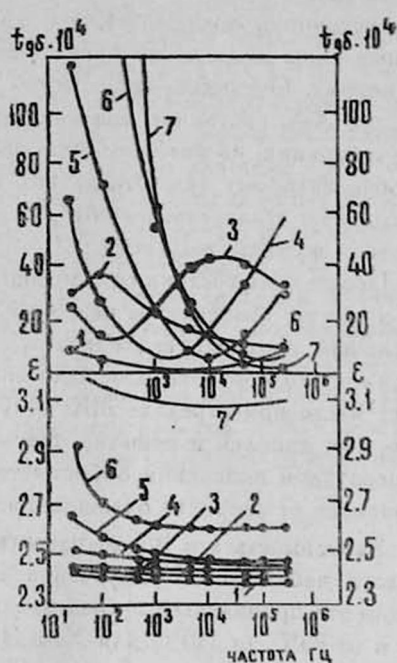


Рис. 7.

Рис. 7. Зависимость ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ для ХА от частоты ($E \leq 1$ в/мм): 1— $T=20^\circ\text{C}$; 2— 35°C ; 3— 50°C ; 4— 63°C ; 5— 92°C ; 6— 110°C ; 7— 124°C .

в [1] предположение (возможность переходов в твердом состоянии в ХА при 44°C) о причине возникновения ДМП в ХА нельзя считать удовлетворительным, имея в виду следующие экспериментальные данные, полученные нами:

- а) ДМП наблюдаются значительно ниже и выше 44°C ,
- б) указанные максимумы потерь имеют релаксационный характер,
- в) при приближении T к $T_{\text{пл}}$ амплитуда ДМП и $i_{\text{пр}}$ увеличиваются.

Горисские научно-технические
лаборатории ВЦ АН АрмССР

Поступила 5.VI.1975

ЛИТЕРАТУРА

1. D. G. Shaw, J. W. Kauffman. Phys. Stat. Sol., 12a, 637 (1972).
2. N. Masaki et al. J. Pharm. Soc. Jap., 92, № 10 (1972).
3. B. Bachadur, S. Chandra. Proc. Nucl. Phys. and Solid State Phys. Symp., Bombay, vol. 14c, 225 (1972).

4. R. Williams. J. Chem. Phys., 39, 384 (1963).
5. J. J. Wysocki, J. Adams, W. Hass. Phys. Rev. Lett., 20, 1024 (1968).
6. H. Baessler, M. M. Labes. J. Chem. Phys., 51, 5397 (1969).
7. H. Baessler, T. M. Laronge, M. M. Labes. J. Chem. Phys., 51, 3213 (1969).
8. J. J. Wysocki, J. Adams. Bull. Amer. Phys. Soc., 14, 739 (1969).
9. Физические методы органической химии. Под ред. А. Вайсбергера. М., 1950, том 1.
10. Г. Фрелих. Теория диэлектриков, М., 1969.
11. Г. И. Сканиви. Физика диэлектриков, М.—Л., 1949.
12. А. П. Капустин. Электрооптические и акустические свойства жидких кристаллов. М., 1973.
13. И. Г. Чистяков, В. И. Александров. Структура и свойства жидких кристаллов, Ученые записки ИГПИ, 77, 34, Иваново, 1970.

**ԽՈՒԼԵՍՏԵՐԻԼԿԱՊՐՈՆԱՏԻ ԵՎ ԽՈՒԼԵՍՏԵՐԻԼԱՅԵՏԱՏԻ
ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ ԹԱՓԱՆՑԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ
ԿՈՐՈՒՍՏԵՐԻ ԱՆԿՅԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԵՎ
ՀԱՃԱԽԱԿԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Ս. Ս. ՍՈՒԲԻԱՍՅԱՆ, Ս. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ա. Յ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ս. Զ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Բերվում են խոլեստերիլկապրոնատի (ԽԿ) և խոլեստերիլալանատի (ԽԱ) դիէլեկտրիկ թափանցելիության (ϵ) և դիէլեկտրիկ կորուստների անկյան ($\operatorname{tg} \delta$) չափման արդյունքները տիեզ բյուրեղական, հեղուկ բյուրեղական և իզոտրոպ հեղուկ վիճակներում, կախված չեմա-տիաներից և հաճախություններից: Ցույց է տրված, որ ϵ -ի, $\operatorname{tg} \delta$ -ի արժեքները տարբեր են, կախ-ված նրանց չափումից տաքացման կամ սառեցման դեպքում: $\operatorname{tg} \delta$ -ի կորերի վրա երկու նյութի համար ստացվել են (ԽԿ-ի համար առաջին անգամ) կորուստների լրացուցիչ մաքսի-մումներ:

**TEMPERATURE AND FREQUENCY DEPENDENCE
OF PERMITTIVITY AND THE ANGLE OF DIELECTRIC
LOSSES OF CHOLESTERYL CAPRONATE AND
CHOLESTERYL ACETATE**

S. S. SUKIASYAN, S. A. HAKOPYAN, A. Ts. SARKISYAN,
S. Z. PETROSYAN

The temperature and frequency dependences of permittivity (ϵ) and the angle of dielectric losses of two cholesteryl liquid crystals, i. e. the cholesteryl capronate (CC) and the cholesteryl acetate (CA) in a solid, liquid and isotropic liquid states are measured. The differences in ϵ and $\operatorname{tg} \delta$ values at the heating and the cooling are obtained. On the $\operatorname{tg} \delta$ curves additional maxima of losses are observed for both materials.