

ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ
В НЕКОТОРЫХ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

С. С. СУКИАСЯН, Р. А. ВАРДАНЯН

Исследованы условия возникновения и развития дополнительных максимумов диэлектрических потерь (ДМП) в некоторых холестерических жидких кристаллах и найдены корреляции между параметрами ДМП, диэлектрической проницаемостью ϵ , количеством циклов «нагревание-охлаждение» и степенью окисления изученных веществ. Определены энергия активации и дисперсионные параметры релаксирующих молекул.

В работах [1, 2] были исследованы диэлектрические свойства холестерилacetата (ХА), холестерилкапроната (ХК) и холестерилпропионата (ХПр), в которых наблюдались дополнительные максимумы диэлектрических потерь (ДМП) в твердокристаллическом состоянии. В [1] экспериментально было показано существование ДМП в широком частотном и температурном диапазонах и сделан вывод о релаксационном характере ДМП. В настоящей работе исследуется кинетика возникновения ДМП, их энергетические и дисперсионные параметры.

Исследовались следующие члены гомологического ряда эфиров холестерина: холестерилформиат (ХФ), холестерилacetат (ХА), холестерилкапронат (ХК) и холестерилпеларгонат (ХПел). Эти вещества применялись как без специальной очистки, так и после многократной очистки. Конструкция системы электродов и методика измерений $\text{tg}\delta$ и ϵ описаны в работе [1]. В диапазоне частот от 10^5 до 10^8 гц $\text{tg}\delta$ измерялся Q-метрами Е9-4 и Е9-5А. Использовалась та же система электродов, что и при мостовых измерениях. Во всех измерениях толщина ЖК-слоя составляла 1 мм. Степень окисления определялась методом йодометрического титрования. Атмосферный воздух находился в соприкосновении с ЖК. Скорость нагревания и охлаждения вдали от фазовых переходов составляла 10 град/час , а вблизи фазовых переходов — 4÷5 град/час .

Для разделения процессов плавления и затвердевания от других эффектов приведем сначала температурную зависимость $\text{tg}\delta$. На рис. 1 (а-г) приведены кривые $\text{tg}\delta(T)$ для ХК, полученные соответственно при $f=10^2$, 10^3 , 10^4 и 10^5 гц . Поведение $\text{tg}\delta(T)$ в интервале температур от 80 до 100°C обусловлено фазовыми переходами типа ТК-ЖК-ИЖ и обратно. Об особенностях $\text{tg}\delta$, ϵ и σ при этих переходах и интерпретации их поведения в ЖК-состоянии исследованных веществ мы сообщим в наших последующих работах. В настоящем сообщении речь пойдет о максимумах $\text{tg}\delta(T)$, лежащих левее указанного выше диапазона T и названных нами дополнительными максимумами потерь (ДМП) [1]. Для наглядности изображения обоих процессов при низких частотах масштабы на рис. 1а и б с левой и правой сторон различны.

Весьма интересна кинетика образования и развития ДМП. Во время первых двух циклов измерения (циклом измерения мы называем нагрева-

ние вещества от комнатной температуры до изотропного состояния и охлаждение ее до первоначальной температуры) ДМП у очищенных эфиров холестерина отсутствуют. Начиная с $n = 3-4$ (n — номер цикла) появляются ДМП, однако амплитуда их очень мала. При увеличении n амплитуда ДМП растет, а максимум перемещается в сторону высоких T . У исследованных нами веществ заводского производства ДМП слабо проявляются с первого же цикла, но по мере увеличения n поведение ДМП

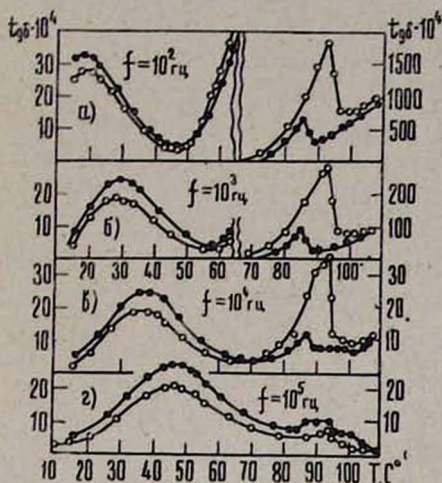


Рис. 1.

Рис. 1. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ ЖК: светлые точки — нагревание, темные точки — охлаждение.

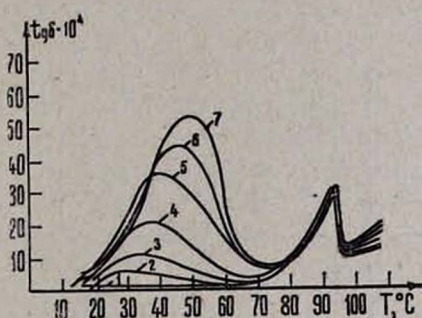


Рис. 2.

Рис. 2. Температурная зависимость ДМП для разных n при $f = 10^4$ гц:
1 — $n = 1$; 2 — $n = 2$; 3 — $n = 4$; 4 — $n = 6$;
5 — $n = 8$; 6 — $n = 11$; 7 — $n = 13$.

становится таким же, как у очищенных веществ. При одинаковых n (при условии $n > 4,5$) амплитуда ДМП у очищенных ЖК больше, чем у ЖК заводского производства.

На рис. 2 приведены кривые температурной зависимости ДМП при разных n для очищенного ЖК, измеренные при $f = 10^4$ гц. Для ХФ, ХА и ХПел получены аналогичные зависимости. Здесь, как и на рис. 1, процессы в области $80-100^\circ\text{C}$ обусловлены плавлением. Наблюдаемая кинетика развития ДМП дает основание предположить, что во время циклов «нагревание-охлаждение» происходят необратимые физико-химические процессы в объеме образца, приводящие к изменению его структуры. Таким процессом, на наш взгляд, может быть, в частности, окисление образца.

Отметим, что в работе [3] старение и потеря ЖК-свойств эфирами холестерина также связывается с их окислением. Для проверки факта окисления исследованных нами ХЖК была определена степень их окисления, причем пробы брались из измерительного электрода после каждого двух или трех циклов, для которых уже был измерен $\text{tg } \delta$. Результаты измерений представлены на рис. 3. Линейный характер кривой 2 дает осно-

вание считать n параметром, пропорциональным степени окисления. Как видно из кривых, степень окисления (кривая 2) и величина ДМП (кривая 3) увеличиваются с ростом n , причем они хорошо скоррелированы друг с другом. Таким образом экспериментально доказывается, что появление ДМП у исследованных ХЖК, безусловно, связано с окислением последних.

Из кривых рис. 1 (как при нагревании, так и при охлаждении) видно, что положение максимума ДМП смещается в сторону высоких температур при увеличении частоты, что является общим свойством релаксационных потерь. Анализ температурно-частотного поведения ДМП показывает, что смещение положения максимума ДМП в зависимости логарифма частоты от обратной температуры соответствует прямой (рис. 3, кривая 1), озна-

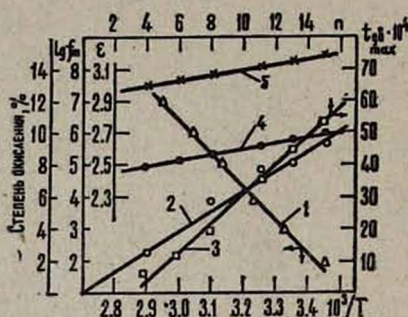


Рис. 3.

Рис. 3. Зависимости $\lg f_m$, соответствующей $\text{tg } \delta_m$, от $1/T$ (1), степени окисления (2) и $\text{tg } \delta_m$ (3) от количества циклов n и диэлектрической проницаемости от n при 70°C (4) и 100°C (5).

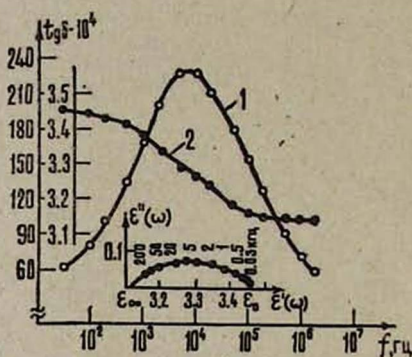


Рис. 4.

Рис. 4. Частотная зависимость $\text{tg } \delta_m$ (кривая 1), диэлектрической проницаемости (кривая 2) и диаграмма Коула—Коула (вещество—ХФ, $T = 37^\circ\text{C}$, степень окисления—примерно 20%).

чающей, что энергия активации процесса (ΔV) в рассматриваемом частотно-температурном диапазоне и для данного n не меняется. Ее величина определялась из указанной прямой согласно формуле

$$\Delta V = -2,3 R \frac{\lg f_1/f_2}{T_1^{-1} - T_2^{-1}} \quad (1)$$

и оказалась равной 48 ккал/моль.

На рис. 4 приведены кривая частотной зависимости ДМП (1), дисперсионная кривая ϵ (2) и построенная на их основе диаграмма Коула—Коула для ХФ при $T = 37^\circ\text{C}$. Степень окисления образца составляла примерно 20%. Из приведенных кривых видно, что в области максимальных потерь имеет место дисперсия ϵ , причем уменьшение величины ϵ вследствие дисперсии равно приросту ϵ из-за окисления, т. е. ϵ_∞ равна диэлектрической проницаемости ХФ в ТК-состоянии. Форма кривой диаграммы Коула—Коула представляет собой дуговой сегмент, означающий, что имеется на-

бор времен релаксации. Дисперсионная функция в таком случае, как известно [4], имеет вид

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-a}}, \quad (2)$$

где a — параметр распределения, τ_0 — наиболее вероятное значение времени релаксации. Определенные из экспериментальных кривых рис. 4 значения a и τ_0 следующие: $a = 0,467$, $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ сек.

Механизм возникновения ДМП в случае окисления можно объяснить с помощью следующей модели. При окислении в объеме образца образуются перекисные молекулы эфира, которые являются как бы примесными молекулами в системе. Энергия взаимодействия перекисных молекул с молекулами эфира, входящими в состав кристаллической решетки, меньше, чем энергия взаимодействия последних друг с другом. Это приводит к тому, что энергетический барьер для поворота перекисных молекул становится преодолимым при обычных температурах и полях (~ 48 ккал/моль), в то время, как молекулы эфира в кристаллической решетке по-прежнему заморожены [1]. При условии $\omega\tau \approx 1$ имеет место максимальное поглощение энергии; здесь $\omega = 2\pi f$, τ — время релаксации перекисных молекул.

В пользу релаксации перекисных молекул говорит еще и тот экспериментальный факт, что ε вещества с окислением увеличивается (рис. 3, прямые 4 и 5), причем прирост ε в твердой и в жидкой (ЖК) фазах один и тот же. Последнее обстоятельство говорит о том, что перекисные молекулы в ТК-состоянии участвуют в поляризации так же свободно, как в жидком (ЖК) состоянии, и этот прирост, как уже отмечалось выше, полностью снимается во время дисперсии ε .

С ростом n соответственно увеличивается и концентрация перекисных молекул (рис. 3, кривая 2) и это механически приводит к увеличению величины ДМП (рис. 2), а ее смещение в сторону высоких температур показывает, что увеличиваются энергия активации и время релаксации и для выполнения условия $\omega\tau \approx 1$ при $\omega = \text{const}$ необходимо увеличить T . Наконец, быстрый рост ДМП у очищенных ХЖК по сравнению с ХЖК заводского производства можно объяснить тем, что последние могут содержать примеси, в частности, ионы металлов переменной валентности, которые при малых концентрациях тормозят процесс окисления [5]. При очистке они удаляются вместе с другими примесями и, следовательно, скорость окисления у очищенных ХЖК становится большей, чем у неочищенных. Отметим также, что с ростом n увеличивается электропроводность и уменьшается температура плавления исследованных веществ.

Авторы выражают благодарность Ю. К. Кабаляну за обсуждение экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Сукиасян и др. Изв. АН АрмССР, Физика, 11, 72 (1976).
2. D. G. Shaw, I. W. Kauffman. Phys. Stat. Sol., 12a, 637 (1972).
3. И. И. Горина, И. Г. Чистяков. Сб. Жидкие кристаллы, Иваново, 1974.
4. K. S. Cole, R. H. Cole. J. Chem. Phys., 9, 341 (1941).
5. Р. Л. Варданян, Е. Т. Денисов. Изв. АН СССР, сер. хим., № 12, 2818 (1971).

ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿ ԿԼԱՆՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ
ՄԻ ՔԱՆԻ ԽՈԼԵՍՏԵՐԻՆԱՅԻՆ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

Ս. Ս. ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ, Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիէլեկտրիկ կորուստների լրացուցիչ մաքսիմումների (ԿԼՄ) առաջ-
ման և զարգացման պայմանները մի քանի խոլեստերինային հեղուկ բյուրեղներում: Գտնված է
կորելյացիա ԿԼՄ-ի պարամետրերի, դիէլեկտրիկ թափանցելիության, «տաքացում-սառեցում»
ցիկլերի քանակի և հետազոտված նմուշների օքսիդացման աստիճանի միջև:

FEATURES OF DIELECTRIC ABSORPTION
IN SEVERAL ETHERS OF CHOLESTERIN

S. S. SUKIASYAN, R. L. VARDANYAN

In several cholesterol liquid crystals the conditions of formation and develop-
ment of complementary maximums of dielectric losses (CML) have been studied. The
correlation between the parameters of CML, the permittivity, the number of "hea-
ting-cooling" cycles and the depth of oxidation were found.