

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕКОТОРЫХ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Р. Л. ВАРДАНЯН, Б. Б. ХАНУКАЕВ, Н. С. ХАНУКАЕВА, А. Ц. САРКИСЯН

Проведен дифференциальный термический анализ холестерилпропионата (ХПр), холестерилкаприната (ХК) и холестериллаурата (ХЛ). Обнаружено влияние скоростей нагревания и охлаждения на форму и положение пиков на термограммах. Для ХЛ и ХК при охлаждении обнаружены внутримезофазные пики, отвечающие переходу ХЖК в смектический ЖК. При нагревании ХПр и ХЛ найдены пики тепловыделения в твердокристаллической фазе.

В настоящее время большое внимание уделяется фазовым переходам в жидких кристаллах (ЖК) [1—4], так как резкое изменение свойств (термических, электрических, оптических и др.) ЖК веществ при незначительном изменении внешних условий связано с фазовыми и внутримезофазными переходами, и по ним можно судить о структуре и различных процессах, протекающих в твердокристаллической (ТК), ЖК и изотропной фазах вещества.

В настоящей работе проведен дифференциальный термический анализ (ДТА) трех холестерических ЖК—пропионата (ХПр), лаурата (ХЛ) и каприната (ХК)—с целью выяснения влияния предыстории обработки этих веществ, а также скорости нагревания (охлаждения) на форму и расположение пиков фазовых переходов на температурной шкале.

Эксперименты проводились на дериватографе марки «Паулик». Навески исследуемого вещества по 100—125 мг помещались в специальные платиновые тигли и проводился ДТА при постоянной скорости нагревания. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Используемые вещества очищались трехкратным переосаждением из бензольного раствора в ацетоне. С целью выяснения влияния кислорода на температуру фазовых переходов опыты проводились как в атмосфере инертного газа (N_2), так и в воздухе. Как показали эксперименты, при проведении ДТА влияние кислорода на вышеуказанные параметры практически отсутствовало. Поэтому большинство опытов проводилось в атмосфере воздуха.

На рис. 1 приведены кривые ДТА для ХПр, кристаллизованного из расплава с различными скоростями. Согласно литературным данным [5, 6], температура плавления ХПр равна 96°C . Однако, как следует из рис. 1 (кривая а), $T_{\text{пл}}$ для него составляет 100°C , а при 96°C наблюдается сравнительно небольшой пик, представляющий собой предпереходное явление, связанное, по-видимому, с модификационным изменением. Кривые ДТА, полученные при других условиях, свидетельствуют в пользу того, что температурный режим нагревания и охлаждения влияет на внутреннюю структуру твердого состояния ХПр, а именно, из-за быстрого охлаждения расплава в веществе либо образуется одна модификация менее совершенных кристаллов, либо образуется метастабильное состояние двух модификаций

с различными их соотношениями по количеству. В пользу этого утверждения говорит динамика изменения термограмм, приведенных на рис. 1. Действительно, в работе [4] для ХПр обнаружены две кристаллические моди-

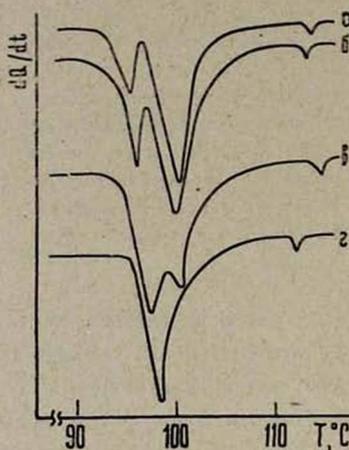


Рис. 1.

Рис. 1. Кривые ДТА для образцов ХПр, кристаллизованных из расплава с различной скоростью: а—0,1; б—0,26; в—1,1; г—>40 град/мин.

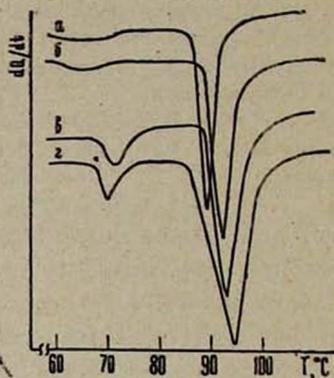


Рис. 2.

Рис. 2. Кривые ДТА для ХЛ при различных скоростях нагревания: а—0,55; б—0,60; в—1,33; г—2,35 град/мин.

фикации I и II, причем $T_{пл}$ для I соответствует $95,2^{\circ}\text{C}$, а для II — 98°C . По всей вероятности в использованном нами ХПр содержались обе эти модификации. Кривая а на рис. 1 соответствует двум образцам: поликристаллическому образцу, полученному непосредственно из расплава, и образцу, кристаллизованному из расплава со скоростью 0,1 град/мин. В случае же, когда охлаждение образцов из расплава проводится с большой скоростью и после этого выполняется ДТА, наблюдается увеличение пика 96°C и уменьшение пика 100°C , вплоть до полного исчезновения последнего. Например, как это видно из кривой г рис. 1, когда образец ХПр охлаждался из расплава со скоростью, большей 40 град/мин, на термограмме нагревания обнаруживаются только два пика: пик плавления ($98,5^{\circ}\text{C}$) и пик перехода в изотропную жидкость (112°C). Изменение вида кривых ДТА в зависимости от скорости охлаждения можно объяснить разным соотношением двух кристаллических модификаций ХПр и тем, что быстрое охлаждение способствует получению кристаллов соответствующей модификации I, упомянутой в [4]. Можно предположить, что в работе [5] приведены данные для низкотемпературной модификации кристаллического пропионата.

Помимо скорости охлаждения интересно было рассмотреть влияние термической обработки на вид кривой ДТА. С этой целью два образца ХПр из изотропной фазы со скоростью 0,1 град/мин были охлаждены до комнатной температуры. Далее один из них выдерживался при температуре жидкого азота в течение 7 часов, после чего снимались кривые ДТА

для обоих образцов. Полученные кривые оказались абсолютно идентичными и соответствовали кривой *a* рис. 1, что указывает на отсутствие влияния глубины охлаждения на вид кривых ДТА.

Влияние скоростей нагревания и охлаждения на поведение термограмм исследовано также на примерах ХЛ и ХК. На рис. 2 приведены термограммы ХЛ, снятые при различных скоростях нагревания. Как видно из кривой *a* на рис. 2, при скорости 0,55 град/мин нагревания образца ХЛ при температуре около 67°C наблюдается слабо выраженный пик теплопоглощения, который резко проявляется при увеличении скорости нагревания (рис. 2, кривая *г*). Такие же пики при тех же температурах (64°C) наблюдались и на ряде образцов ХПр. Они как в случае ХЛ, так и ХПр проявлялись только тогда, когда снимались термограммы образцов, кристаллизованных из раствора. Можно было предположить, что эти пики обусловлены наличием следов растворителя (бензол, ацетон) в исследуемых образцах, из которого они были перекристаллизованы. Однако специальный опыт с образцом ХПр, у которого не было такого пика и в который добавлялся бензол, не обнаружил пика при этих температурах. Это дает основание заключить, что растворитель не ответственен за упомянутые пики. Следовательно, они соответствуют модификационным изменениям твердокристаллического состояния. Более точный ответ на данный вопрос, возможно, будет получен при применении рентгеноструктурного анализа.

В случае ХК существенное влияние скорости изменения температуры на форму и положение пиков обнаружено на термограммах охлаждения (рис. 3). Из кривой *a* видно, что термограмма кристаллизации ХК имеет

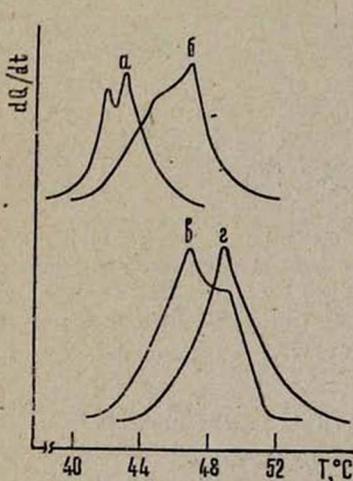


Рис. 3.

Рис. 3. Форма пиков кристаллизации ХК при различных скоростях охлаждения: *a*—0,24; *б*—0,23; *в*—0,20; *г*—0,195 град/мин.

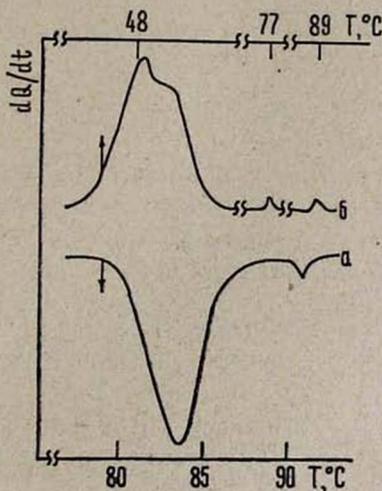


Рис. 4.

Рис. 4. Термограмма нагревания (*a*) и охлаждения (*б*) ХК.

двойной пик, причем соотношение интенсивностей в нем меняется с уменьшением скорости охлаждения (кривые *б*, *в*). При скорости охлаждения 0,19 град/мин двойной пик сливается в один. Учитывая, что кривая изме-

нения температуры при охлаждении имеет экспоненциальный вид, в качестве скоростей, приведенных на рисунках, брались скорости изменения температуры в точках максимумов тепловыделения.

На рис. 4 приведены термограммы нагревания (кривая а) и охлаждения (кривая б) для ХК. Как видим, на термограмме нагревания обнаружены два пика — пик плавления ($83,5^{\circ}\text{C}$) и пик перехода в изотропную жидкость (91°C), а при охлаждении — три пика тепловыделения: пик перехода из изотропной жидкости в мезофазу (89°C), пик кристаллизации (48°C) и внутримезофазный пик (77°C). Заметим, что подобный внутримезофазный пик обнаружен и при охлаждении ХЛ ($76,5^{\circ}\text{C}$). Визуальные наблюдения показали, что как в случае ХК, так и ХЛ при охлаждении образцов вблизи 77°C обнаруживается исчезновение фиолетовой окраски. Если учесть, что тепловыделение (площадь под кривой пика) при переходе из изотропной фазы в холестерическую получается таким же, что и тепловыделение, выраженное пиком, соответствующим внутримезофазному переходу, то можно полагать, что этот процесс является фазовым переходом ХЖК \rightarrow смектический ЖК. Подобный переход для ХК обнаружен и в работе [1].

Таким образом, вышеприведенные результаты дают основание утверждать, что при рассмотрении фазовых переходов в ЖК системах необходимо уделить особое внимание на предысторию образования исследуемой фазы, так как она может вызвать эффекты, связанные с отдельными областями метастабильного состояния, которые образуются в веществе при различной термической обработке.

Горисский физико-технический отдел
при АФ ВНИИ ИРЕА

Поступила 25.X.1977

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Чистяков. Жидкие кристаллы, Изд. Наука, М., 1966.
2. D. Armitage, F. P. Price. J. de Physique, 36, 133 (1975).
3. Е. К. Галанов и др. Жур. струк. химии, 17, 698 (1976).
4. E. M. Barrall, J. F. Jhonson. Liquid crystals and plastic crystals, New York, 1974, vol. 2.
5. D. Demus, H. Demus, H. Zschke. Flüssige Kristalle in Tabellen, Leipzig, 1974.
6. Б. Б. Ханукаев и др. Арм. хим. журнал, 30, 208 (1977).

ՄԻ ՔԱՆԻ ԽՈՒՆՍՏԵՐԻՆԱՑԻՆ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ԴԻՖԵՐԵՆՑԻԱԿ ԹԵՐՄԻԿ ԱՆԱԿՈՋԸ

Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Բ. Բ. ԽԱՆՈՒԿԱՆՎ, Ն. Ս. ԽԱՆՈՒԿԱՆՎԱՆ, Ա. Յ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Կատարված է խոլեստերիլ պրոպիոնատի (ԽՊՐ), խոլեստերիլ կապրինատի (ԽԿ) և խոլեստերիլ լաուրատի (ԽԼ) դիֆերենցիալ թերմիկ անալիզը: Ցույց է տրված տաքացման և սառնցման արագությունների ազդեցությունը թերմոգրամմաների պիկերի տեղի և ձևի վրա: ԽԼ և ԽԿ սառնցման ընթացքում ի հայտ են բերված ներմեզոֆազային պիկեր, որոնք համապատասխանում են խոլեստերիկից սմեկտիկ ֆազային անցումներին: ԽՊՐ և ԽԼ հալման ընթացքում պիկը բյուրեղական ֆազայում նկատվում են շերտային կլանումով ընթացող պիկեր:

THE DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF SOME CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS

R. L. VARDANYAN, B. B. KHANUKAEV, N. S. KHANUKAEVA,
A. Ts. SARKISYAN

The differential thermal analysis of cholesterilpropionate (CPr), caprylate (CC) and laurate (CL) was performed. The influence of rates of heating and cooling, on the form and position of thermogram peaks was revealed.