

УДК 532.783

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
ХОЛЕСТЕРИЛФОРМИАТА И ХОЛЕСТЕРИЛЛАУРАТА

В. М. ГАЛСТЯН, М. Г. БАБАЯН, С. С. СУКИАСЯН

Горисский физико-технический отдел АФ ВНИИ «ИРЕА»

(Поступила в редакцию 25 июля 1982 г.)

Измерены диэлектрическая проницаемость (ϵ), диэлектрические потери ($\operatorname{tg} \delta$) и электропроводность по постоянному и переменному токам ($\sigma_{\text{пост}}$, $\sigma_{\text{вч}}$) двух холестерических жидких кристаллов: холестерилформиата (ХФ) и холестериллаурата (ХЛ) в широком температурном ($20 \div 120^\circ$) и частотном ($30 \text{ Гц} \div 10 \text{ МГц}$) диапазонах в циклах нагрева и охлаждения. Получен ряд особенностей измеренных параметров при фазовых переходах типа твердый кристалл — изотропная жидкость (ТК—ИЖ) при нагреве и изотропная жидкость — холестерический жидкий кристалл — смектический жидкий кристалл — твердый кристалл (ИЖ—ХЖК—СЖК—ТК) при охлаждении. Вычислены энергии активации электропроводности для обоих веществ.

Электрофизические свойства холестерических жидких кристаллов (ХЖК) в зависимости от температуры, частоты и других факторов изучены недостаточно полно. Это в особенности относится к холестерилформиату (ХФ) и холестериллаурату (ХЛ). Для ХФ измерена лишь электропроводность на постоянном токе [1], а для ХЛ — диэлектрическая проницаемость на частоте 450 кГц [2]. В последнем случае вещество (ХЛ) плавилось при 80°C вместо 97°C , что говорит о низкой чистоте используемого вещества.

В работах [3—6] измерены электрофизические свойства (σ , ϵ , $\operatorname{tg} \delta$) некоторых ХЖК в зависимости от температуры, частоты и степени старения и показана эффективность данного метода для изучения структуры и состава исследованных веществ.

В настоящем сообщении мы продолжаем публикацию результатов исследований электрофизических свойств по гомологическому ряду эфиров холестерина. Эти результаты необходимы для понимания структурных превращений как в самих эфирах при различных фазовых переходах, так и в смесях ХЖК с участием этих веществ.

Экспериментальная часть

Для исследований применялись холестерические жидкие кристаллы заводского производства, которые многократно перекристаллизовывались из бензольного раствора в этиловом спирте до получения постоянной температуры плавления (ТП). Температуры фазовых переходов, определенные из термограмм, оказались сходными с литературными данными. Термограммы снимались дериватографом «Паулик-Паулик-Эрдей».

Диэлектрическая проницаемость (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) в области звуковых и ультразвуковых частот ($0.03 \div 300$ кГц) измерялись мостовой установкой типа TR-9701. В области частот $10^5 - 10^7$ Гц ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ измерялись куметром типа ВМ-211А. Электропроводность по постоянному току ($\sigma_{\text{п}}$) измерялась с помощью моста постоянного тока типа МОД-61М с расширенным пределом измерения (до 10^{10} Ом). Электропроводность по переменному току ($\sigma_{\text{в}}$) в основном измерялась на частоте 1 кГц (как это общепринято) с помощью моста переменного тока типа Е8-2. Поскольку значения $\sigma_{\text{в}}$ более точны (см. таблицу), воспроизводимы и стабильны во времени [7, 8], то в работе в основном используются результаты измерений при переменном токе.

В качестве системы электродов для измерений σ , ϵ , $\operatorname{tg} \delta$ применялась цилиндрическая трехэлектродная ячейка из посеребряной меди. Расстояние между электродами (т. е. толщина ЖК слоя) составляло 1 мм. Температура образца с точностью $\pm 0,25^\circ$ измерялась ртутным термометром.

Погрешности в определении σ , ϵ , $\operatorname{tg} \delta$, вычисленные согласно [9], приведены в таблице. Скорость нагрева и охлаждения образца составляла $10 \div 12$ град/час, а вблизи фазовых переходов — $4 \div 5$ град/час.

Таблица

Параметр	ϵ , мост	ϵ , куметр	$\operatorname{tg} \delta$, мост	$\operatorname{tg} \delta$, куметр	$\sigma_{\text{п}}$	$\sigma_{\text{в}}$
Погрешность, %	1,5	1,6	1,8	5,0	11,0	2,5

Подробности конструкции системы электродов и методики измерений можно найти в [3, 6].

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены зависимости электропроводности по постоянному и переменному токам холестерилформиата и холестериллаурата от обратной температуры. Из кривых зависимости $\lg \sigma$ от $1/T$ следует, что электропроводность обоих веществ скачком увеличивается при плавлении и далее изменяется согласно температурной зависимости Аррениуса с энергией активации в ИЖ состоянии, равной 0,42 эВ для ХФ и 0,40 эВ для ХЛ.

Для интерпретации особенностей поведения σ при фазовых переходах (в частности, при плавлении) и ее температурной зависимости отметим, что в настоящее время считается доказанным, что ионный механизм переноса зарядов в холестерических жидких кристаллах (в жидком состоянии) доминирует над электронным механизмом. Это основывается на следующих экспериментальных фактах: 1) подвижность носителей зарядов в ЖК (в частности, ХЖК) равна $\mu \approx 10^{-5} - 10^{-7}$ см²/В·с [10], что на 5—6 порядков ниже подвижности электронов и дырок в органических полупроводниках [11]; 2) в случае ХЖК выполняется закон Вальдена [12, 1]

$$\sigma\eta = \frac{nq^2}{\delta} = \text{const}, \quad (1)$$

где σ и η — проводимость и вязкость жидкости, n и q — концентрация и заряд ионов, δ — длина свободного пробега иона или молекулы.

Исследования целого ряда жидких диэлектриков с различными n , q , δ и r (радиус иона) показали [8], что для вязких жидких диэлектриков подвижность и вязкость жидкости связаны соотношением

$$\mu = A\eta^{-1}, A = q/6\pi r. \quad (2)$$

Выполнение (2) равносильно выполнению (1).

Таким образом, скачкообразное увеличение σ ХФ и ХЛ при плавлении, как это показано в [5] на примере холестерилпеларгоната, можно объяснить соответствующим увеличением подвижности носителей зарядов из-за резкого уменьшения вязкости ХФ и ХЛ при плавлении. Указанное выше увеличение σ при нагреве в окрестности ТП, по-видимому, обусловлено также увеличением концентрации носителей зарядов (n) за счет высвобождения их из ловушек ТК областей при их плавлении.

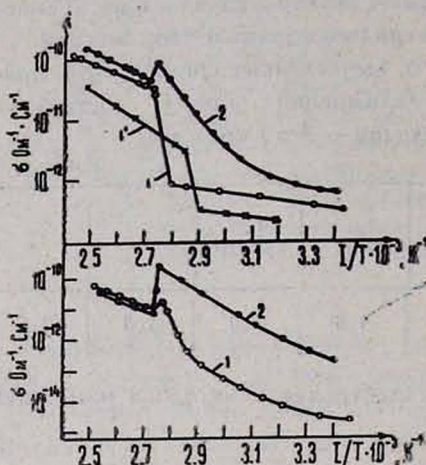


Рис. 1.

Рис. 1. Зависимость электропроводности холестерилформата (верхние кривые) и холестериллаурата (нижние кривые) по постоянному току (1, 1') и переменному току на частоте 1 кГц (2) от обратной температуры: 1, 2 — нагревание, 1' — охлаждение.

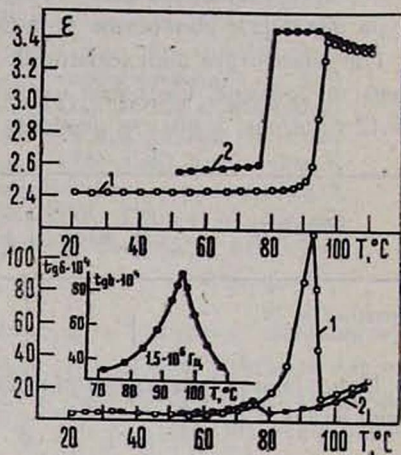


Рис. 2.

Рис. 2. Зависимость ϵ и $\text{tg} \delta$ от температуры холестерилформата, $f = 10^4$ Гц: 1 — нагрев, 2 — охлаждение. Вставка — кривая $\text{tg} \delta - T$ для ХФ при $1,5 \cdot 10^6$ Гц.

Кривые электропроводности по переменному току у обоих типов ХЖК имеют пик в точке ТП. Это можно объяснить тем, что в окрестностях ТП структурная реорганизация сопровождается диэлектрическими потерями из-за ориентационной поляризации полярных молекул. Эти потери имеют релаксационный характер и появляются также при частоте 1 кГц, на которой измерена σ . Подробнее диэлектрические потери обсуждаются ниже.

Зависимости ϵ и $\text{tg} \delta$ ХФ и ХЛ от температуры при нагреве и охлаждении, измеренные при $f = 10^4$ Гц, показаны на рис. 2, 3. В твердом кристаллическом состоянии при увеличении температуры ϵ незначительно уменьшается из-за уменьшения плотности вещества. У обоих исследованных эфиров ϵ скачком возрастает при фазовом переходе твердый кристалл — изотропная жидкость. Такое поведение ϵ исследованных веществ соответ-

ствует теории диэлектрической проницаемости твердых полярных веществ, развитой в [13]. Скачкообразное возрастание ϵ при плавлении полярных веществ соответствует разрушению их молекулярной решетки, которое приводит к тому, что повороты и ориентации молекул с постоянным дипольным моментом в электрическом поле становятся менее ограниченными.

Величина скачка ϵ равна ориентационной части диэлектрической проницаемости, которая пропорциональна постоянному дипольному моменту молекул соответствующего эфира.

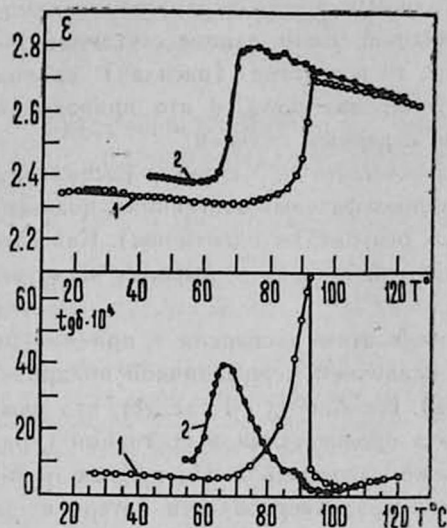


Рис. 3.

Рис. 3. Зависимость ϵ и $\text{tg} \delta$ от температуры холестериллаурата, $f = 10^4$ Гц: 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

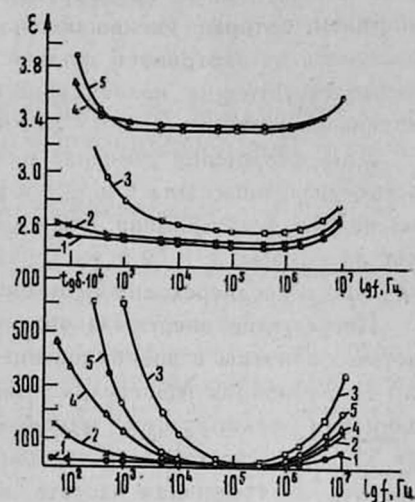


Рис. 4.

Рис. 4. Частотная зависимость ϵ (верхние кривые) и $\text{tg} \delta$ (нижние кривые) холестерилформиата при различных температурах: 1 — 20°, 2 — 60°, 3 — 93°, 4 — 100°, 5 — 113°.

Из кривых ϵ - T видно, что ϵ скачком уменьшается при кристаллизации образцов в цикле охлаждения, что соответствует замораживанию молекулярных диполей в кристаллической решетке. Из кривых также следует, что имеет место переохлаждение образцов, величина которого составляет примерно 20° у ХФ и 30° у ХЛ.

Как известно, ХФ и ХЛ являются мезотропными холестерическими жидкими кристаллами, поэтому после их плавления ϵ плавно уменьшается с увеличением температуры вследствие уменьшения степени ориентации полярных молекул по направлению поля. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости (Tk_ϵ) постоянен в рассмотренном температурном диапазоне и равен 0,023 град.⁻¹ для ХФ и 0,012 град.⁻¹ для ХЛ.

При охлаждении кривые ϵ - T претерпевают излом ввиду наличия мезотропной холестерической и смектической (ХЛ) фаз. Кроме того значения диэлектрической проницаемости исследованных веществ в цикле охлаждения во всем температурном диапазоне больше соответствующих значений в цикле нагрева при одинаковой температуре. Подобный эффект

нами обнаружен и при исследовании других членов гомологического ряда эфиров холестерина [3, 5].

Этот факт, по-видимому, отражает тот термодинамический эффект, при котором для системы безразлично, из какой фазы пришла она к данной температуре: из изотропной жидкой фазы или из твердой кристаллической фазы. Если данное состояние образовалось из твердой фазы (нагрев), то оно «помнит» структуру твердого состояния, что на языке термодинамики означает наличие твердокристаллических включений в расплаве или наличие молекулярных группировок с сильным межмолекулярным взаимодействием, которые уменьшают поляризацию. Если данное состояние образовалось из изотропной жидкой фазы, то в системе (расплав) сильно взаимодействующих молекулярных группировок мало, и это приводит к увеличению поляризации по сравнению с первым случаем.

Для обсуждения температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ сначала рассмотрим частотную зависимость ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ в различных фазовых состояниях, показанных на рис. 4 на примере ХФ (для ХЛ результаты идентичны). Как следует из кривых, ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ увеличиваются при низких и высоких частотах, особенно в предпереходных состояниях.

Поглощение энергии и обусловленная этим дисперсия ϵ при низких частотах связаны с возникновением и развитием межграничной поляризации (поляризация Максвелла—Вагнера). Из кривых $\epsilon-f$ следует, что межграничная поляризация максимальна в предпереходном состоянии (кривая 3), где гетерогенность системы также максимальна. Из кривых $\operatorname{tg} \delta-f$ следует, что граничная частота, которая разделяет области потерь из-за электропроводности и дипольной поляризации, равна 10^5 Гц.

Возвращаясь теперь к зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от T , измеренным при $f = 10^4$ Гц (рис. 2, 3), обратим внимание на следующие особенности кривых. Твердокристаллическое состояние обоих эфиров характеризуется небольшими потерями из-за низкого уровня электропроводности образцов и невозможностью реализации ориентационной поляризации в ТК состоянии. Диэлектрические потери после плавления увеличиваются с температурой в силу того, что увеличивается электропроводность образцов. Однако если частота измерения больше 10^5 Гц, то потери обусловлены дипольной поляризацией, и при увеличении температуры $\operatorname{tg} \delta$ уменьшается (вставка на рис. 2).

Процесс плавления у обоих веществ характеризуется острым максимумом $\operatorname{tg} \delta$, что наблюдается при любой частоте измерений. Частотная зависимость этих максимумов также имеет минимум при $f = 10^5$ Гц (кривая 3 на рис. 4).

Таким образом, пики $\operatorname{tg} \delta$ при плавлении ХФ и ХЛ при частоте 10^4 Гц обусловлены межграничной поляризацией, поскольку потери из-за электропроводности по сравнению с ними малы. Отметим, что пик $\operatorname{tg} \delta$ наблюдается также при кристаллизации образцов в цикле охлаждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобров В. И. Жидкие кристаллы. Межвуз. сб. науч. тр., Иваново, 1978.
2. Bahadur B. Proc. Nucl. Phys. and Solid State Phys. Symp., Bombay, 1972.
3. Сукиасян С. С. и др. Изв. АН АрмССР, Физика, 11, 72 (1978).

4. Сукиасян С. С., Варданян Р. А. Изв. АН АрмССР, Физика, 13, 230 (1978).
5. Сукиасян С. С. Арм. хим. журнал, 35, 76 (1982).
6. Сукиасян С. С. и др. Арм. хим. журнал, 35, 81 (1982).
7. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов, Изд. Наука, М., 1978.
8. Адамчевский И. Электрическая проводимость жидких диэлектриков, Изд. Энергия, Л., 1972.
9. Руководство к лабораторным занятиям по физике. Под ред. Л. А. Гольдина, Изд. Наука, М., 1964.
10. Yoshino K., Yanashiro K., Inutsu Y. Japan J. Appl. Phys., 13, 1471 (1974).
11. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники, Изд. Мир, М., 1970.
12. Porter R. S., Johnson J. F. J. Appl. Phys., 34, 55 (1963).
13. Дрелух Г. Теория диэлектриков, Изд. ИЛ, М., 1960.

ԽՈՒՆՍՏԵՐԻՖՈՐՄԱՏԻ ԵՎ ԽՈՒՆՍՏԵՐԻԼԱՈՒՐԱՏԻ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Մ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Մ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ս. Ս. ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ

Բերվում են խոլեստերիլֆորմատի և խոլեստերիլլաուրատի էլեկտրահաղորդականության, դիէլեկտրիկ թափանցելիության և դիէլեկտրիկ կորուստների անկյան չափման արդյունքները կախված շերմաստիճանից և հաճախությունից տաքացման և սառեցման պրոցեսում պինդ բյուրեղական, հեղուկ բյուրեղական և իզոտրոպ հեղուկ վիճակներում: Ֆազային անցումների ժամանակ չափված պարամետրերը ունեն մի շարք առանձնահատկություններ, որոնք պայմանավորված են ուսումնասիրված նյութերի կառուցվածքի փոփոխությամբ այդ անցումների ժամանակ: Երկու նյութերի համար հաշվված է էլեկտրահաղորդականության ակտիվացման էներգիան:

DIELECTRIC PROPERTIES AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF CHOLESTERYL FORMATE AND CHOLESTERYL LAURATE

V. M. GALSTYAN, M. G. BABAYAN, S. S. SUKIASYAN

The temperature and frequency dependences of the electrical conductivity, the dielectric permittivity as well as of the angle of dielectric loss of cholesteryl formate and cholesteryl laurate in solid, liquid-crystal and isotropic crystalline states have been measured in heating and cooling cycles. The parameters measured at phase transitions had some peculiarities, which were interpreted as due to structural changes during the transitions. The activation energies of the electrical conductivity for both the compounds were calculated.