

УДК 539.2

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА п-АЛКОКСИБЕНЗОАТОВ ХОЛЕСТЕРИНА

В.М. ГАЛСТЯН, А.Ц. САРКИСЯН, Э.Б. АБРАМЯН

Институт прикладных проблем физики НАН Армении

(Поступила в редакцию 27-мая 1996г.)

Проведено исследование диэлектрических свойств и процессов старения некоторых холестерических жидких кристаллов в широком температурном интервале и в диапазоне частот от 30 Гц до 300 кГц. Обсуждается влияние межмолекулярных взаимодействий и конформационных особенностей молекул на предпереходные эффекты при фазовых переходах ТК→ХЖК.

В связи с широким применением высокотемпературных холестерических жидких кристаллов (ХЖК) становится необходимым исследование их электрофизических и эксплуатационных характеристик. Практически важно также изучение изменений этих характеристик во времени в зависимости от различных физико-химических условий эксплуатации. Однако к настоящему времени комплексное исследование электрофизических свойств п-алкоксибензоатов холестерина, которые широко применяются как отдельные компоненты высокотемпературных термоиндикаторов (ТИ), не проводилось. Это, на наш взгляд, объясняется тем, что указанные исследования представляются достаточно трудной экспериментальной задачей из-за нестабильности этих веществ в атмосфере кислорода.

Настоящая работа посвящена комплексному исследованию диэлектрических свойств в процессе старения ХЖК гомологического ряда п-алкоксибензоатов холестерина. Измерения проводились на заводских образцах марки ХЧ.

Температуры фазовых переходов определялись дериватографом типа "Паулик-Паулик Эрдей". Диэлектрическую проницаемость (ϵ), диэлектрические потери ($\text{tg}\delta$) и электропроводность (σ) измеряли в

цилиндрической, герметизированной ячейке из нержавеющей стали, конструкция которой подробно описана в [1]. Толщина слоя исследуемого образца в измерительном конденсаторе составляла 1 мм. ϵ , $\text{tg}\delta$, σ измерялись мостами переменного тока типов Е8-2 и TR-9701.

На рис.1 приведены кривые зависимостей ϵ , $\text{tg}\delta$ и σ п-этоксibenзоата холестерина от температуры. Как видно из рисунка, с увеличением температуры $\sigma(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ увеличиваются и достигают максимума при температуре на 3-4°C меньше точки фазового перехода кристалл (ТК) — ХЖК. Такие "предпереходные пики" у эфиров холестерина были обнаружены в [2]. В этой работе наличие таких пиков объяснялось поляризацией поверхности раздела различных фаз, флуктуационно возникающих в окрестности фазового перехода ТК → ХЖК. Кроме этих флуктуационных эффектов поляризации, вышеупомянутые предпереходные явления связаны и с двумя другими причинами.

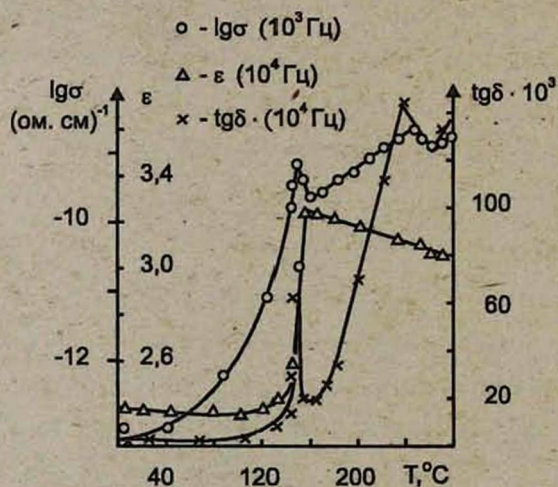


Рис.1. Зависимость ϵ , $\text{tg}\delta$ и σ п-этоксibenзоата холестерина от температуры.

Во-первых, согласно результатам работ [3,4], при фазовых переходах ТК-ХЖК ширина границы раздела фаз составляет 2-3 молекулярные длины. На этой границе молекулы приобретают более высокую подвижность, чем даже в изотропно жидкой (ИЖ) фазе [5], что существенно облегчает поляризуемость молекул и увеличивает электропроводность среды.

Во-вторых, молекулы, образующие жидкий кристалл, имеют сложную структуру и, как показывают теоретические расчеты [6], их конформации весьма чувствительны к температурным изменениям и к влиянию кристаллического поля. Эта чувствительность может привести к предпереходным эффектам, тем более, что, как указано в [3], фазовые переходы ТК→ЖК происходят не при одной определенной температуре, а в некотором температурном интервале вокруг температуры фазового перехода.

Следует отметить, что при увеличении частоты электрического поля вышеуказанные точки максимума приближаются к точке фазового перехода, а величины этих максимумов уменьшаются. В ХЖК и ИЖ фазах электропроводность исследуемых объектов изменяется по закону Аррениуса с энергией активации 0,49 эВ в ХЖК фазе и 0,39 эВ в ИЖ фазе.

При плавлении ϵ тоже увеличивается скачком в точке фазового перехода. Этот скачок связан с возникновением высокой подвижности молекулярных диполей. Величина скачка пропорциональна постоянному дипольному моменту молекул исследуемого образца. У п-этоксibenзоата холестерина величина дипольного момента, рассчитанная по формуле Онзагера с использованием полученных нами экспериментальных значений ϵ , составляет 1,6 Дебай. Из кривой температурной зависимости ϵ следует, что в ХЖК фазе исследуемые вещества обладают более высокой поляризуемостью, чем в ИЖ фазе.

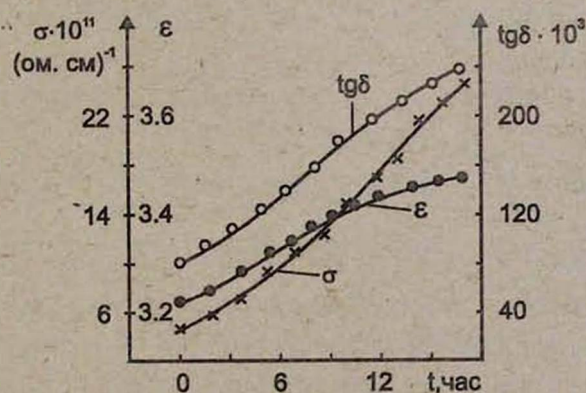


Рис.2. Изменение σ , ϵ , $\text{tg} \delta$ ХЖК фазы п-этоксibenзоата холестерина во времени.

Проведены также исследования зависимости ϵ и $\text{tg}\delta$ от частоты электрического поля при температурах, включающих разные фазовые состояния вещества. Эти исследования показывают, что ϵ и $\text{tg}\delta$ увеличиваются при низких частотах ($\neq 10^3$ Гц). Это увеличение обусловлено межграничной поляризацией, развитие которой приводит к поглощению энергии (к увеличению $\text{tg}\delta$).

На рис.2 приведены изменения σ , ϵ , $\text{tg}\delta$ в жидкокристаллической фазе п-этоксibenзоата холестерина во времени, при выдержке образцов в атмосфере воздуха при 200°C в диффузионном режиме (старение в ячейке). Из рисунка следует, что ϵ , $\text{tg}\delta$, σ в ХЖК состоянии исследуемого вещества увеличиваются. Когда опыт проводится в атмосфере азота, то изменения параметров образцов незначительны, а в случае чистого кислорода скорость изменения ϵ , $\text{tg}\delta$, σ больше, чем в случае воздуха. Эти измерения дают основание считать, что основным процессом, приводящим к старению п-этоксibenзоата холестерина является его окисление атмосферным кислородом.

Скорость окисления п-этоксibenзоата холестерина, вычисленная из кинетических кривых окисления, равна $W=1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с, что в 3 раза больше скорости окисления эфиров холестерина.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.М.Галстян, С.С.Сукиасян. В кн.: Органические реактивы для научных исследований. М., Химия, 1988, с.103.
2. С.С.Сукиасян. Арм. хим. ж., 35, 76 (1982).
3. Л.С.Бежанова, А.Ц.Саркисян, С.М.Яйлоян. ЖПС, 63, 927 (1996).
4. И.А.Ахиезер, Л.Н.Давыдов, З.А.Спольник. ФТТ, 24, 2314 (1982).
5. А.Ц.Саркисян. Докторская диссертация. ИППФ НАН РА, Ереван, 1990.
6. А.Ц.Саркисян, С.М.Яйлоян. Ж. структурной химии, 30, №4, 173 (1989).

DIELECTRIC PROPERTIES OF CHOLESTEROL p-ALKOXYBENZOATE

V.M.GALSTYAN, A.T.SARKISSYAN, and E.V.ABRAHAMYAN

An investigation of the dielectric properties and ageing processes in some cholesteric liquid crystals in a wide temperature range and in the frequency region from 30 Hz to 300 kHz was carried out. The influence of intermolecular interactions and conformation peculiarities of molecules on the pretransitional effects in solid crystal→cholesteric liquid crystal transitions is discussed.