

КАЛОРИМЕТРИЯ НЕКОТОРЫХ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ  
ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Ե. Б. ХАНУКАЕВ, Ю. А. АВАКЯН, Н. С. ХАНУКАЕВА и А. Х. ПОЧИКЯН

Горисские лаборатории ВЦ АН Армянской ССР  
Горисский филиал Армянского педагогического института им. Х. Абовяна

Поступило 7 I 1976

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены четыре начальных члена ряда холестерических эфиров. У всех изученных веществ наблюдаются явления перегрева и переохлаждения при фазовых переходах, сдвиг температур фазовых переходов при нагреве и охлаждении. У холестерилформиата наблюдалось предпереходное поведение термограммы. У холестерилпропионата в мезофазной области обнаружен пик, отвечающий изменению размеров доменов.

Рис. 4, библиографические ссылки 5.

В жидких кристаллах проявляются черты классических фазовых переходов как первого, так и второго рода. Изменение любого физического свойства в области фазовых переходов, как и количество структур в твердокристаллическом и мезофазном состояниях представляют большой интерес с точки зрения теорий фазовых переходов и жидких кристаллов [1]. Многие авторы обращают внимание на тепловые эффекты от переходов в мезофазе, на наличие в этой области нескольких типов структур [2, 3], обратимость межструктурных переходов [4, 5].

С целью обнаружения возможного полиморфизма структуры и идентификации фазовых переходов нами предпринято калориметрическое исследование 4 начальных членов ряда холестерических эфиров.

## Экспериментальная часть

Холестерические эфиры получены из холестерина и соответствующих кислот, очищены многократной перекристаллизацией из этанола и вакуумной сушкой до получения постоянных точек плавления и веса. Степень чистоты проверялась анализом на присутствие линий поглощения гидроксила на спектрометре UR-20 и измерением молекулярного веса изопьестическим методом на приборе «Hitachi».

Термограммы снимались на дифференциальном сканирующем калориметре «Кальве-800». Прибор использовался на сравнительно малой скорости нагрева (0,21°C/мин) для приближения к состоянию тер-

динамического равновесия, получения хорошего температурного разрешения и минимизирования возмущений, вносимых константой времени прибора [5]. Скорость остывания не регулировалась и в зависимости от температуры находилась в интервале  $0,05-0,02^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . В случае, когда теплоемкость с температурой меняется медленно, можно с успехом использовать более высокие скорости нагрева для усиления постепенного ее изменения при приближении к переходу. Перед исследованием образцы подвергались вакуумной плавке с последующим охлаждением в гелиевой атмосфере. Образцы (вес 5 г) были помещены в запечатанные капсулы из нержавеющей стали. Для всех веществ исследована область температур от комнатной ( $20^{\circ}$ ) до  $150^{\circ}$ , что включает в себя твердокристаллическую фазу, мезофазу и изотропно-жидкое состояние.

### Результаты и их обсуждение

**Холестерилформиат** (рис. 1). Обнаружен один пик плавления, соответствующий  $102^{\circ}$  и имеющий сложную воспроизводящуюся структуру. На фоне большого пика видны три маленьких, разделенных интервалами  $0,8-0,9^{\circ}$ . Это, несомненно, указывает на какие-то структурные изменения, предшествующие плавлению. Для выяснения природы этих пиков целесообразно проведение рентгенографических и оптических исследований в области температур вблизи максимума. В интервале существования твердокристаллической структуры не обнаружено других пиков, указывающих на полиморфизм структуры. Отметим также сравнительно более пологий фронт пика со стороны твердого кристалла, чем со стороны изотропной жидкости. В изотропно-жидком состоянии вплоть до  $150^{\circ}$  на термограмме также не обнаружено пиков.

На термограмме остывания холестерилформиата обнаружен один пик перехода в твердокристаллическое состояние при  $65^{\circ}$ . Пик перехода изотропная жидкость—жидкий кристалл не обнаружен, несмотря на радужные цветовые переходы при визуальном наблюдении. По-видимому, это объясняется малым тепловым эффектом этого перехода и слишком малой скоростью остывания, увеличить которую не позволяют возможности аппаратуры. При  $65^{\circ}$  пик более крутой со стороны жидкокристаллической фазы, чем со стороны твердого кристалла. Имеет место явно выраженное гистерезисное явление—пик плавления при нагреве отличается от пика затвердевания при охлаждении на  $37^{\circ}$ . В твердокристаллической области, как и при нагреве, не обнаружено никаких пиков.

**Холестерилацетат** (рис. 2). При нагревании холестерилацетата обнаружен один пик при  $112^{\circ}$ . В твердокристаллической области не получено пиков, указывающих на существование различных структур в этой области. Не обнаружено также области мезофазы при нагреве. Пик более крутой со стороны изотропно-жидкой фазы.

При остывании обнаружены два пика, соответствующие переходам, изотропная жидкость—жидкий кристалл при  $110^{\circ}$ ; холестерическая фаза—твердый кристалл при  $95^{\circ}$ . Таким образом, область существования мезофазы  $15^{\circ}$ . Оба пика крутые со стороны высоких температур.

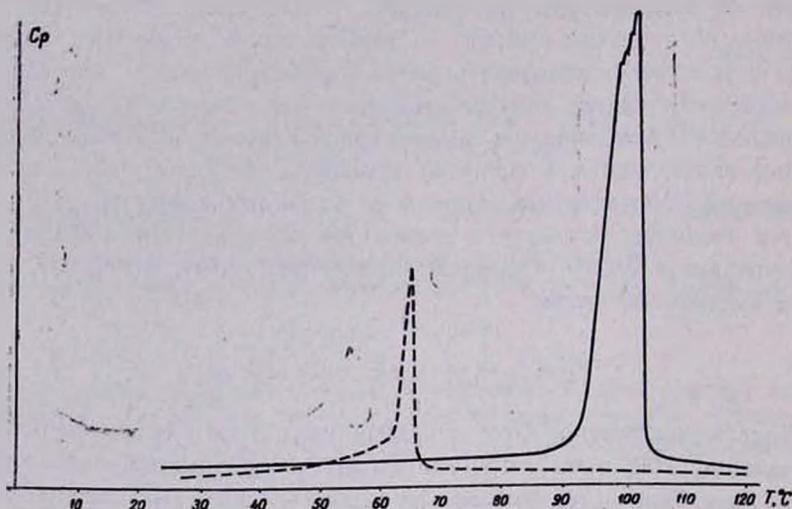


Рис. 1. Термограмма нагрева и охлаждения холестерилформата.  
На всех рисунках: — нагрев, - - - охлаждение.

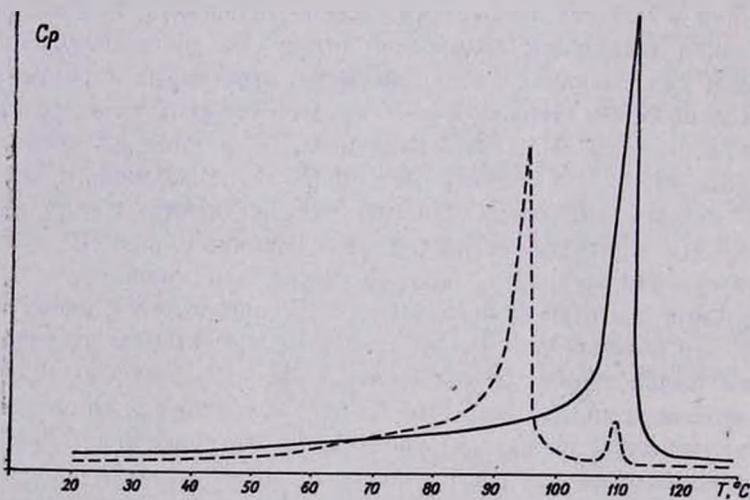


Рис. 2. Термограмма нагрева и охлаждения холестерилацетата.

Пик при  $110^{\circ}$  значительно слабее пика при  $95^{\circ}$  и по интенсивности составляет несколько процентов от него. В области существования мезофазы, как и в твердокристаллической, не обнаружено каких-либо пиков, отвечающих текстурным изменениям.

*Холестерилпропионат* (рис. 3). На термограмме нагрева обнаружено 4 пика: при 85, 96, 107 и 108,5°. Пик при 96° наиболее интенсивный и совпадает с визуально определенной точкой плавления. После 108,5° вещество переходит в изотропно-жидкое состояние. При дальнейшем нагревании вплоть до 150° в этой области никаких изменений не обнаружено—имеет место постепенный спад термограммы с выходом на прямую. Пик при 85°, по-видимому, связан с изменением структуры в твердокристаллическом состоянии. Для выяснения этого вопроса также требуется проведение рентгеноструктурного анализа в интервале температур, включающем точку 85° при нагревании. Обнаруженный при 107° пик, безусловно, отвечает изменению текстуры в мезофазе и, по-видимому, связан с изменением размеров холестерических доменов. Возможно, что это переход от фокальноконической текстуры к голубой фазе, описанный в [1, 2] для случаев холестерилнаноата и холестерилмиристата.

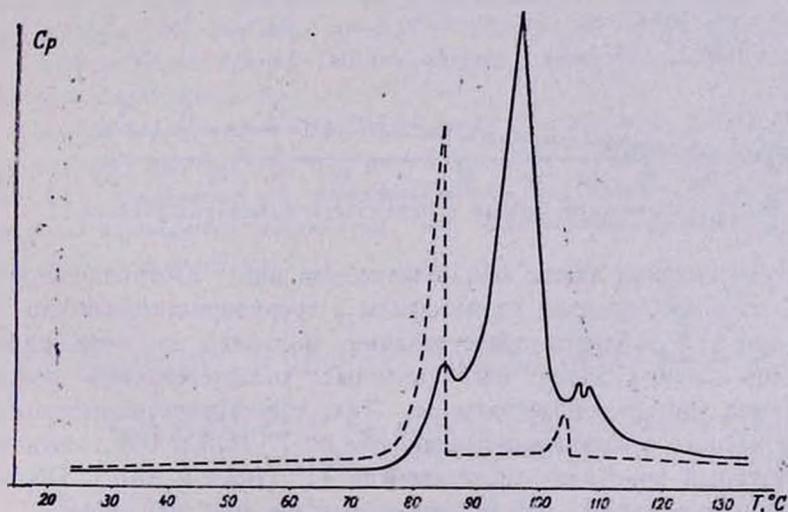


Рис. 3. Термограмма нагрева и охлаждения холестерилпропионата.

Термограмма остывания холестерилпропионата имеет два пика: изотропно-холестерический при 105°, холестерическая фаза—твердый кристалл при 85°. Отметим, что в пределах точности измерения температуры ( $\sim 0,1^\circ$ ) последний совпадает с пиком при 85°, полученным при нагреве. По интенсивности изотропно-холестерический пик составляет 2—3% от пика перехода из мезофазы в твердокристаллическое состояние. Более точное сравнение затруднено из-за непостоянной скорости остывания. Для холестерилпропионата также наблюдаются гистерезисные явления. Так, холестерически-изотропный пик при нагреве получен при 108,5°, а при охлаждении—при 105°. Пик твердый кристалл—мезофаза при нагреве имеет место при 96°, а при охлаждении—при 85°. Область существования мезофазы при нагреве 12,5° (96—

108,5°), а при охлаждении—20° (105—85°). Здесь также наблюдается более пологий спад пиков со стороны низких температур.

*Холестерилбутират* (рис. 4). На термограмме нагрева обнаружено 2 пика. Пик плавления соответствует 102,5°. Вещество при этом переходит в холестерическую фазу. Переход из мезофазы в изотропно-жидкое состояние происходит при 113°. В области мезофазы при нагревании (102,5—113°) пиков не обнаружено. В изотропно-жидкой области термограмма, снятая до 150°, выходит на прямую.

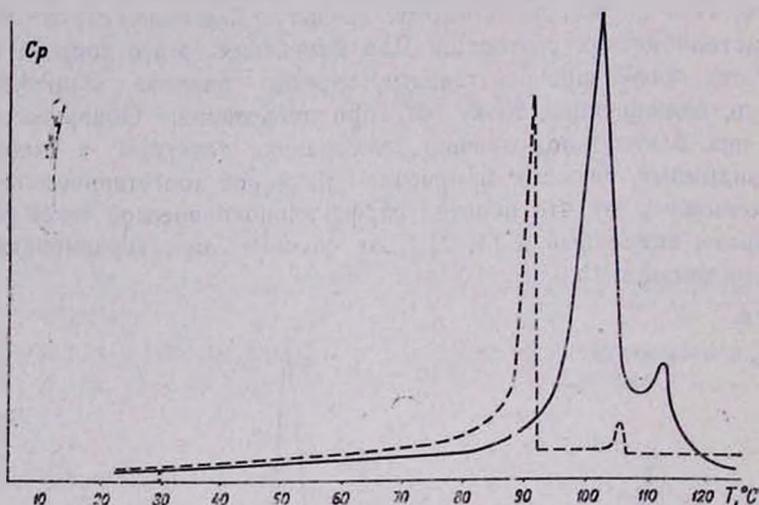


Рис. 4. Термограмма нагрева и охлаждения холестерилбутирата.

При охлаждении также обнаружено два пика: изотропно-холестерический при 106°, переход из мезофазы в твердокристаллическое состояние при 91,5°, область существования мезофазы при охлаждении 14,5°. Здесь, как и у других исследованных холестерических эфиров, наблюдаются гистерезисные явления. Так, холестерически-изотропные пики при нагреве и охлаждении сдвинуты на 7° (113 и 106°, соответственно), твердый кристалл—мезофаза—на 11° (102,5 и 91,5°). Область существования мезофазы при охлаждении шире, чем при нагреве.

Все наблюдаемые пики круче спадают со стороны высоких температур.

Таким образом, у всех исследованных веществ мы наблюдали более крутой спад пиков со стороны высоких температур и более пологий со стороны низких. Это говорит о наличии явлений перегрева и переохлаждения при нагреве и охлаждении, что характерно для фазовых переходов первого рода. Пики на термограммах указывают на скачкообразное изменение теплоемкости при этих переходах, что присуще фазовым переходам второго рода. Полученные данные говорят о смешанном характере фазовых переходов в исследованных веществах.

У холестерилформиата обнаружена сложная структура пика плавления, дающая основание предположить наличие предпереходных явлений перед плавлением.

При нагреве холестерилпропионата в твердокристаллической области на термограмме обнаружен пик при  $85^\circ$ , указывающий на возможность существования двух кристаллических модификаций до и после приведенной температуры. Кроме того, в мезофазной области у него обнаружен пик при  $107^\circ$ , указывающий на наличие двух различных текстур и, по-видимому, связанный с изменением размеров холестерических доменов [1].

Все исследованные вещества обладают гистерезисным поведением.

### ՄԻ ՔԱՆԻ ԽՈԼԵՍՏԵՐԻԿ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ԿԱԼՈՐԻՄԵՏՐԻԱ

Բ. Բ. ԽԱՆՈՒԿԱԵՎ, ՅՈՒ. Ա. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ն. Ս. ԽԱՆՈՒԿԱԵՎԱ Լ Ա. Խ. ՓՈԳԻԿՅԱՆ

Կատարված է հաղեցած կարրոնաթթուների խոլեստերինային էսթերների կալորիմետրիկ ուսումնասիրություն: Բոլոր նյութերի համար ֆազային անցումների ժամանակ նկատվել են զերտաքաջման և դերսառեցման երևույթներ, ինչպես նաև հալման և պնդեցման ջերմաստիճանների տեղաշարժ:

Խոլեստերիլֆորմիատի հալման դեպքում նկատվել է թերմոգրամի նախաանցումային վարք:

Խոլեստերիլպրոպիոնատի թերմոգրամի վրա նկատվել է մաքսիմում պինդ բյուրեղական տիրույթում, որը, ըստ երևույթին, համապատասխանում է բյուրեղական ձևափոխության փոփոխությանը: Այդ նյութի մեզոֆազային տիրույթում նկատված է մաքսիմում, որը համապատասխանում է դոմենների չափաների փոփոխությանը:

### CALORIMETRY OF SEVERAL CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS

B. B. KHANUKAEV, Yu. A. AVAKIAN, N. S. KHANUKAEVA  
and A. Kh. POCHIKIAN

Calorimetric investigations of cholesteryl formiate, cholesteryl acetate, cholesteryl propionate, and cholesteryl butyrate have been carried out. Superheating and supercooling phenomena have been observed in all of them at phase transitions. A pretransitional behaviour of the thermogram was noticed in the cholesteryl formiate melting process.

A maximum was observed in the solid crystalline region on the cholesteryl propionate thermogram which appears to be responsible for crystalline modification alterations, while that found in the interphase range corresponds to the domain of size changes.

## Л И Т Е Р Т У Р А

1. *H. Arnold, P. Roediger*, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 1968, 239, 283.
2. *G. W. Gray, P. A. Winsor*, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Vol. 2. New York, London, Sydney, Toronto (1974).
3. *И. Г. Чистяков*, Жидкие кристаллы, Изд. «Наука», М., 1970.
4. *W. L. McMillan*, Phys. Rev., A6, 936 (1972).
5. *Э. Кальве, А. Прат*, Микрокалориметрия, ИЛ, М., 1963.