

ТЕРМИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Р. Л. ВАРДАНЯН и А. Г. ВАНЕСЯН

Горисский отдел ЕрООС ВНИИ ИРЕА

Поступило 26 IX 1978

Изучено термическое старение некоторых холестерических жидких кристаллов (ХЖК). Показано, что при высоких температурах ($>200^\circ$) начинается термоокислительная деструкция ХЖК веществ. Установлено стабилизирующее действие фенолов и иминоксильного радикала на процесс термоокисления.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 4.

Холестерические жидкие кристаллы в настоящее время находят широкое практическое применение в различных отраслях народного хозяйства. В частности, они применяются как термоиндикаторы. Однако в результате многократного использования (несколько циклов нагрев—охлаждение—нагрев), а также под воздействием тепла и воздуха они становятся непригодными для дальнейшего использования [1]. Причинами этого явления могут служить термическое старение, окислительная деструкция, высаживание отдельных компонентов (в случае смесей ХЖК веществ) и т. д. В данной работе изучается термическое старение ХЖК веществ и их бинарных смесей, а также стабилизирующая способность некоторых антиоксидантов.

В качестве объекта исследований использовали холестерилформиат (ХФ), пропионат (ХПр), пеларгонат (ХПел), лаурат (ХЛ) и смеси ХПр-ХПел, ХПр-ХЛ. Антиоксидантами служили пирокатехин, 4-оксибифенил, 1,3,5-трис(3,5-дитрет.бутил-4-гидроксибензил)мезитилен (АО-40) и иминоксильный радикал—2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил. ХЖК очищали переосаждением из бензольного раствора в ацетоне, антиоксиданты—вакуумной возгонкой. Смеси готовились расплавлением компонентов в стеклянных ампулах под вакуумом. Опыты проводились на дериватографе марки «Паулик». Образцы весом 200—250 мг помещались в специальные платиновые тигли. Скорость нагрева в большинстве опытов составляла 0,8 град/мин. С целью выяснения роли кислорода опыты ставились как в атмосфере воздуха, так и кислорода и азота. Критериями старения являлись изменение температуры плавления (Тпл), теплота плавления (Нпл), а также уменьшение веса в ре-

зультате термоокислительной деструкции. Нпл определяли градуируя дериватограф по стандартному веществу—*l*-азоксанизолу. Тпл и Нпл измеряли с точностью $\pm 10\%$.

В результате длительного контакта с воздухом ХЖК окисляются под действием кислорода. При этом первичным, наиболее стабильным продуктом являются перекиси [2], и, в частности, старение ХЖК веществ можно объяснить накоплением перекисей. Если это так, то в присутствии перекисей Тпл и Нпл должны существенно уменьшаться. В табл. 1 приведены Тпл и Нпл для ХФ и ХПр в зависимости от глубины окисления. Видно, что по мере накопления перекисей Тпл и Нпл уменьшаются, вплоть до Тпл ниже комнатных температур.

Таблица 1
Тпл и Нпл, ХФ и ХПр в зависимости
от глубины окисления (дериватограммы
сняты в атмосфере воздуха)

ХЖК	ROOH, %	Тпл, °С	Нпл, кал/г
ХФ	0,15	97	16,4
.	4,14	93	15,4
.	6,20	91	15,0
.	9,20	85	10,0
.	25,00	18	—
ХПр	0,15	103	15,5
.	5,00	96	—
.	16,00	81	8,25

Смесь перекись-ХЖК получили специально, окисляя соответствующие вещества в стеклянном реакторе барботажного типа. О глубине окисления судили по накопившимся перекисям. Количественно их определяли иодометрически. Интересно отметить, что накоплением перекисей же объясняется тот факт, что чаще всего не совпадают (особенно при медленном нагреве) Тпл и Нпл одного и того же образца, измеренные в атмосфере азота и кислорода. Например, для ХПр при снятии дериватограммы в атмосфере азота Тпл и Нпл составляют 104° и $14,6$ кал/г, а в кислороде — 100° и $13,6$ кал/г.

Накопление перекисей может привести к деструкции. Об этом упоминается, например, в работе [3], в которой изучались вопросы предплавления нематических жидких кристаллов. Следовательно, старение ХЖК может быть связано также и с загрязнением системы продуктами деструкции. С этой точки зрения представляет определенный практический интерес изучение скорости и механизма деструкций. На рис. 1 представлены типичные термограммы ХПр в атмосфере воздуха и кислорода. Видно, что в начальный период нагрева вес ХПр постепенно

увеличивается, а уже с 205° начинается быстрый спад. Рост веса объясняется поглощением кислорода, а спад—термической деструкцией. Аналогичные опыты были поставлены с ХЛ, ХПел и смесями ХПел-ХПр, ХПр-ХЛ. Оказалось, что вид термограммы во всех случаях одинаковый.

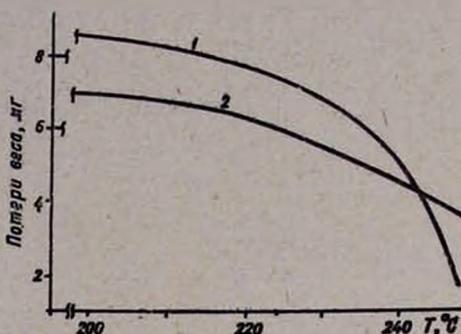
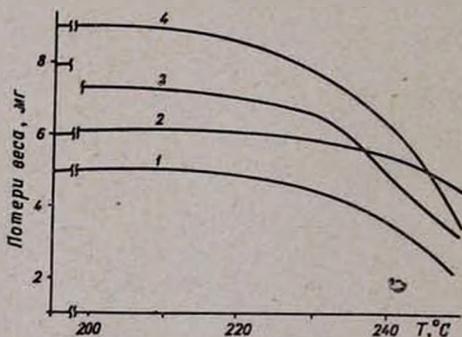


Рис. 1. Термограмма ХПр: 1 — в атмосфере воздуха, образец 298,7 мг, скорость нагрева 1 град/мин, 2 — в кислороде, образец 265,4 мг, скорость нагрева 1,13 град/мин.

Если предположить, что потери веса связаны с термоокислительной деструкцией, то на ее скорость должно сильно сказаться наличие антиоксидантов и парциальное давление кислорода. Для выяснения этого были поставлены опыты с ХПр как в атмосфере азота, так и в атмосфере кислорода с добавками антиоксидантов фенольного типа, проявляющимися наиболее активно в жидкофазном окислении ХЖК [4]. На рис. 2 представлены термограммы ХПр в атмосфере азота и O_2 с ингибиторами—пирокатехином, АО-40 и 4-оксибифенилом. Из рисунка видно,

Рис. 2. Термограмма ХПр: 1 — в атмосфере N_2 , при ХПр 262 мг, скорость нагрева 0,735 град/мин, 2 — в присутствии 1 вес. % АО-40, образец 265,3 мг, скорость нагрева 1,040 град/мин в O_2 , 3 — 2 вес. % пирокатехина, образец 174,1 мг, скорость нагрева 0,877 град/мин в O_2 , 4 — 1 вес. % 4-оксибифенила, образец 185 мг, скорость нагрева 0,830 град/мин, в O_2 .



что в присутствии ингибиторов в начальный период нагрева не наблюдается увеличения веса, а с 220° начинается процесс термоокислительной деструкции. Учитывая, что скорость нагрева во времени не меняется, из термограмм, представленных на рис. 1 и 2, были определены скорости потери веса ($W_{пот}$) при соответствующих температурах. Оказалось, что она хорошо выпрямляется в аррениусовских координатах. Результаты этих расчетов приведены в табл. 2. Здесь же для наглядности приводятся $W_{пот}$ при 227° . Из таблицы следует, что использованные фенолы при $t > 220^{\circ}$ не действуют как ингибиторы. Это, по-видимому, связано либо с их испарением, либо с израсходованием до этой температуры.

Тот факт, что в атмосфере азота наблюдаются потери веса, можно объяснить тем, что она связана не с термоокислительным процессом, а с термической деструкцией. Если это так, то в процессе деструкции существенную роль должны играть алкильные радикалы (об этом свидетельствует отношение $W_{пот}^{N_2}/W_{пот}^{O_2} = 0,40$). Это можно проверить, применяя в качестве стабилизатора стабильные иминоксильные радикалы, т. к. они селективно вступают в реакцию с алкильными радикалами,

Таблица 2
Значение $\lg A$ и E для $W_{пот}$ в ХПр в различных условиях

Условия эксперимента	$\lg A$, мг/г·мин	$E \pm 0,5$, ккал/моль	$W_{пот} \cdot 10^3$, мг/г·мин, $T = 227^\circ C$
Воздух	6,840	20,8	5,5
Кислород	6,850	20,6	6,9
2% ипрокатехин	8,013	23,4	6,3
1% АО-40	6,850	20,6	6,9
Азот	7,845	23,8	2,78

Опыт показал, что как в атмосфере азота, так и кислорода в начальный период нагрева (до 210°) вес ХПр в присутствии иминоксила медленно падает (3,3 мг за 240 мин.), а при $T > 210^\circ$ начинается быстрый спад веса (8 мг за 40 мин.). Можно полагать, что иминоксильный радикал плохо действует как стабилизатор, однако это не так по той причине, что в атмосфере воздуха вес ХПр растет (незначительный спад объясняется испарением иминоксила). А то, что с $T < 210^\circ$ начинаются потери веса, связано с испарением ХПр. Это доказывается данными рис. 3, где приводится дифференциальный термический анализ (ДТА)

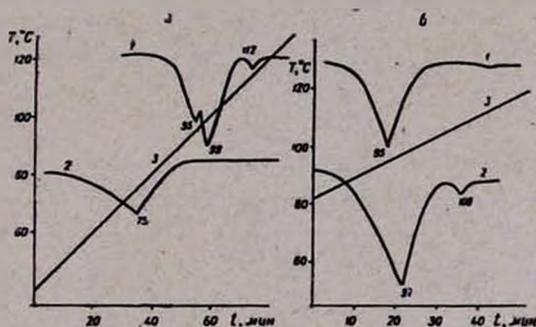


Рис. 3. а) ДТА ХПр до нагрева (1) и после нагрева до 250° (2) в атмосфере воздуха. б) ДТА ХПр в присутствии 2,3 вес. % иминоксила до нагрева (1) и после нагрева до 250° в атмосфере кислорода.

чистого ХПр с иминоксильным радикалом (рис. 3б) соответственно до и после нагрева до 250° . Если уменьшение веса ХПр в присутствии иминоксила было бы связано с термической деструкцией, то Тпл ХПр после

этого должна была снижаться, как это наблюдается в отсутствие иминоксидила (рис. 3а, кр. 2). Из рис. 3б (кр. 2) видно, что после нагрева ХПр с 2,3 вес. % иминоксидила до 250° (при этом вес уменьшается на 9,4%) Тпл практически не меняется.

Из вышеизложенного следует, что в атмосфере кислорода (или воздуха) при нагреве ХЖК подвергаются термоокислительной деструкции.

Она осуществляется свободно-радикальным механизмом, и антиоксидантами фенольного типа можно замедлить термоокислительные процессы ХЖК веществ. При выборе антиоксидантов необходимо обратить внимание на то, что некоторые из них лишают систему жидкокристаллических свойств. Например, в присутствии 1 вес. % АО-40 ХПр уже не обладает ЖК свойством, что можно объяснить наличием в его молекуле пространственно удаленных гидроксильных групп, которые, образуя водородные связи с карбоксильными группами субстрата, не дают возможности образовать упорядоченные системы.

На основании ранее полученных экспериментальных данных по жидкофазному окислению ХЖК (до 115°) было сделано предположение, что оно идет в α положение относительно двойной связи холестеринного кольца [4]. Если это предположение распространяется и на высокотемпературное окисление ХЖК в массе, то скорость (предэкспонента и энергия активации) потери веса холестерина, в котором отсутствует эфирная группа, должна быть одинаковой для ХПр, ХЛ и других его эфиров. В действительности при 227° $W_{пот}$ для холестерина получается в 2 раза меньше ($\lg A = 7,375$; $E = 22,4$ ккал/моль), т. е. холестеринное кольцо всего лишь на 50% участвует в процессе термоокислительной деструкции. Более точный ответ о механизме термоокислительной деструкции можно получить после количественного анализа и определения продуктов деструкции.

ԽՈՒՆՏՆԵՐԻՆԱՅԻՆ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ԹԵՐՄԻԿ ԾԵՐԱՅՈՒՄԸ

Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ Ե Ա. Դ. ՎԱՆԵՍԻԱՆ

Ուսումնասիրված է մի շարք խոլեստերինային հեղուկ բյուրեղների (ԽՀԲ) թերմիկ ծերացումը, Պարզված է, որ $T > 200^\circ$ -ից սկսած տեղի է ունենում ԽՀԲ թերմոօքսիդացված դեստրուկցիա: Ցույց է տրված ֆենոլների և իմինօքսիլ աղատ ռադիկալի կայունացվող հատկությունները այդ պրոցեսի վրա:

THE THERMAL AGING OF CHOLESTEROL LIQUID CRYSTALS

R. L. VARDANIAN and A. Gh. VANESSIAN

The thermal aging of some cholesterol liquid crystals has been studied. It was observed that oxidative destruction begins at high temperatures ($T > 200^\circ \text{C}$). The stabilizing ability of phenols and iminoxyl free radicals in the process of thermal oxidation has been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жидкокристаллические термометрические индикаторы, ротап rint ВНИИ монокристаллов, Харьков, 1975.
2. Р. Л. Вардианян, Г. Э. Дингчян, Б. Б. Ханукаев, А. С. Вартамян, Кин. и кат., 19, 72 (1978).
3. П. М. Бородин, Ю. В. Молчанов, И. П. Коломиец, Кристаллография, 22, 658 (1977).
4. Т. М. Айвазян, Р. Л. Вардианян, Кин. и кат., 19, 1424 (1978).