

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127

СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ
 В АВТООКСИЛЯЮЩИХСЯ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ
 ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Б. Б. ХАНУКАЕВ, Н. С. ХАНУКАЕВА и Р. Л. ВАРДАНЯН

Горисский физико-технический отдел Армянского филиала ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 27 X 1977

Изучена способность холестерических жидких кристаллов (ХЖК) к автоокислению в массе. На основании тепловыделения для четырех ХЖК в изотропной фазе и холестерилбензоата в мезофазе определены предэкспоненты и энергии активации констант скоростей зарождения радикалов.

Рис. 3, табл. 3, библиограф. ссылки 8.

Старение ЖК в основном связано с воздействием тепла и кислорода воздуха, приводящим к окислительным процессам, деструкции и т. д. С целью замедления этих процессов в ЖК систему можно ввести соответствующие антиоксиданты. Время стабилизации при этом зависит от концентрации ингибитора (InH) и скорости образования свободных радикалов (W_{10}) по соотношению

$$\tau = f[InH]_0 / W_{10} \quad (I)$$

где f — число радикалов, обрываемых одной молекулой InH . Из (I) следует, что при одной и той же концентрации InH τ будет зависеть от W_{10} , поэтому ее нахождение, кроме теоретического, имеет также практическое значение.

Из ЖК систем термически наиболее нестабильными являются ХЖК. Определению W_{10} и константы скорости зарождения свободных радикалов (k_{10}), а также нахождению их температурной зависимости в ХЖК и посвящено данное сообщение.

В качестве ингибитора применяли α -нафтол, для которого в окисляющихся ХЖК $f=2$ [1]. Его очищали вакуум-возгонкой, а ХЖК — тройным переосаждением из бензольного раствора в ацетоне. Критерием чистоты продуктов являлись температуры плавления (T , пл.) и просветления (T , пр. — переход в изотропную жидкость) (табл. 1), определяемые

методом термического дифференциального анализа на дериватографе марки «Паулик».

Таблица 1

Температура плавления и просветления использованных ХЖК

Наименование ХЖК	Т. пл., °С	Т. пр., °С
Холестерилпропионат (ХПр)	104	117
Холестерилпеларгонат (ХПел)	78	89
Холестерилкапринат (ХК)	82	89
Холестериллаурат (ХЛ)	93	82
Холестерилбензоат (ХБ)	151	181

Температуры плавления совпадают с данными [2].

Опыты по определению W_{10} и k_{10} проводили на микрокалориметре «Кальве—800». Навеску окисляемого ХЖК (1 г) помещали в микрокалориметрическую ячейку из нержавеющей стали. Во избежание ошибок при взвешивании α -нафтола его вводили в систему микропипеткой из разбавленного бензольного раствора. Для полного термостатирования реакционной смеси ее выдерживали в калориметре в течение часа при непрерывном барботаже азотом. После термостатирования с высокой точностью в калориметрическую ячейку подавали кислород. Учитывая, что скорость окисления ХЖК в маосе зависит от скорости подачи кислорода [3], ее во всех опытах при помощи специального расходомера поддерживали постоянной (1 мл/сек). Такая скорость подачи кислорода обеспечивала полное насыщение расплава ХЖК, т. к. дальнейшее ее увеличение не приводило к увеличению скорости окисления.

Так как реакция окисления является экзотермической и скорость тепловыделения dQ/dt линейно зависит от скорости реакции [3], то за меру окисляемости принимали количество выделившегося тепла за единицу времени, за τ —период индукции до установления постоянного значения скорости окисления.

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые тепловыделения автоокисляющегося ХК в присутствии различных концентраций α -нафтола. Как видим, в начальный период времени тепловыделение практически отсутствует, т. е. ХК практически не окисляется, а по мере расходования α -нафтола тепловыделение постепенно растет, достигая величины безингибированного окисления. Из рис. 1 следует также линейная зависимость τ от концентрации ингибитора. Однако необходимо отметить, что подобная зависимость выполнялась не для всех ХЖК. Например, на рис. 2 приводится зависимость τ от $[InH]$ окисляющегося ХПел при различных температурах. Здесь имеет место критическая концентрация по ингибитору ($InH_{крит}$), выше которой выполняется линейная зависимость τ от $[InH]$. Кроме того, при концентрации ингибитора в 2—3 раза меньше, чем $[InH_{крит}]$, после подключения O_2 сразу же начи-

нается тепловыделение со скоростью безингибированного окисления. Эти факты, на наш взгляд, объясняются наличием в ХЖК перекисей, являющихся причиной расходования части InH в период нагрева в атмосфере азота. В частности, InH может расходоваться либо в результате реакции с радикалами, образующимися при термическом распаде перекисей, либо непосредственным взаимодействием с ними. В подобных случаях при расчетах пользовались линейными участками зависимости τ от InH . Значения $InH_{крит}$ для ХПел и ХПр в зависимости от температуры приведены в табл. 2.

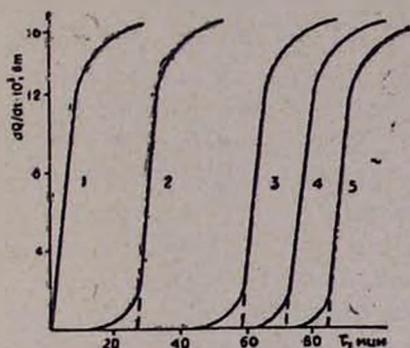


Рис. 1. Кинетические кривые тепловыделения автоокисляющегося ХЖ при 122° и различных концентрациях α -нафтола (моль/л): 1 — 0; 2 — $0,43 \cdot 10^{-4}$; 3 — $0,86 \cdot 10^{-4}$; 5 — $1,29 \cdot 10^{-4}$.

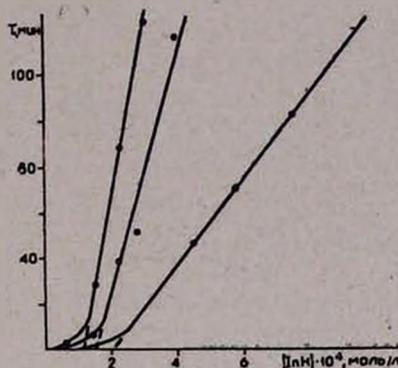


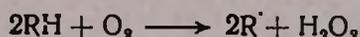
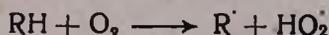
Рис. 2. Зависимость периода индукции тепловыделения от концентрации α -нафтола в окисляющемся ХПел при: 1 — 115; 2 — 120 и 3 — 136°.

Таблица 2

Критические концентрации InH при автоокислении ХЖК

ХЖК	ХПел			ХПр			
	Т, °С	115	120	136	115	122	130
$[InH]_{крит} \cdot 10^4, \text{ моль/л}$		1,25	1,60	2,00	0,33	0,30	0,11

Скорость образования свободных радикалов определяли из соотношения (I). При автоокислении ХЖК, как и при окислении углеводов, первичные радикалы могут образоваться по би- и тримолекулярным реакциям [4].



Ввиду того, что опыты проводились в массе, у нас не было возможности определить порядок реакции по окисляющемуся субстрату. Пред-

полагалось, что радикалы образуются по бимолекулярному механизму. В этом случае

$$W_{i0} = k_{i0} [\text{RH}] [\text{O}_2] \quad (\text{II})$$

где k_{i0} — константа скорости реакции зарождения цепей, $[\text{RH}]$ — концентрации соответствующих ХЖК, вычисленные с расчетом, что для ХЖК $d = 1 \text{ г/мл}$ [5]. Концентрацию растворенного кислорода определяли по формуле

$$[\text{O}_2] = \alpha \gamma (P + P_{RH})$$

где α — доля кислорода в газовой смеси, P — атмосферное давление. P_{RH} — давление насыщенных паров растворителя над раствором. В работе [6] нами было показано, что осязательное испарение ХЖК начинается с $T > 200^\circ\text{C}$. Следовательно, в условиях наших опытов $P_{RH} = 0$, а $\alpha = 1$. Таким образом, получается, что $[\text{O}_2] = \gamma \cdot P$, где γ — коэффициент Генри, отражающий растворимость O_2 в зависимости от температуры. Для органических растворителей $\gamma = 2,45 \cdot 10^{-3} \exp(900/RT)$ [7]. Мы принимали такое же значение γ для ХЖК, т. к. опыты были поставлены при достаточно высоких температурах, при которых вещество находилось в изотропно-жидком состоянии.

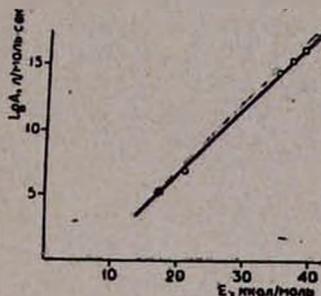
Значения W_{i0} и k_{i0} для исследования ХЖК определяли по (I) и (II). Из температурной зависимости k_{i0} методом наименьших квадратов получены энергии активации и предэкспоненты. Результаты приведены в табл. 3, в которой для сопоставления приведены значения k_{i0} при 115° . Из табл. 3 следует, что у исследованных веществ первичные радикалы образуются примерно с одинаковой скоростью. Кроме того, видно, что для ХПел предэкспонент и энергия активации близки к значениям, полученным при его автоокислении в растворе хлорбензола, в котором, обнаружено образование первичных радикалов по тримолекулярному механизму [8]. Следовательно, можно полагать, что по тримолекулярному же механизму осуществляется зарождение радикалов в массе как в случае ХПел, так и в случае остальных изученных ХЖК веществ.

Таблица 3
Значения энергий активаций и предэкспонентов констант скоростей реакций $\text{RH} + \text{O}_2$ для ХЖК

Наименование ХЖК	Температурный интервал, $^\circ\text{C}$	$\lg A$, л/моль·сек	E , ккал/моль	$k_{i0} \cdot 10^6$, л/моль·сек при 115°
ХПр	115—136	16,19	39,5	4,90
ХПел	115—136	6,804	21,5	5,50
ХЛ	118—141	14,532	35,9	2,10
ХК	122—141	15,55	38,0	1,77
ХБ	150—165	11,91	30,5	5,25
ХПел в растворе	91—115 [8]	5,439	17,4	42,60

Отличие в значениях предэкспонентов и энергий активации, по всей вероятности, объясняется компенсационным эффектом. Действительно,

Рис. 3. Зависимость $\lg A$ от энергии активации в автоокисляющихся ХЖК. * — ХПел в хлорбензоле [8].



как видно из рис. 3, наблюдается хорошая корреляция между $\lg A$ и энергией активации.

$$\lg A = -3,2 + 0,48E.$$

**ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԳՈՑԱՑՈՒՄԸ ԻՆՔՆԱՕՔՍԻԴԱՑՎՈՂ
ԽՈԼԵՍՏԵՐԻՆԱՑԻՆ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ**

Ն. Ս. ԽԱՆՈՒԿԱԵՎ, Ռ. Ռ. ԽԱՆՈՒԿԱԵՎԱ և Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է խոլեստերինային հեղուկ բյուրեղների (ԽՀԲ) ինքնօքսիդացման ընդունակությունը մասսայում: Ինհիբիրված ինքնօքսիդացման ժամանակ ըստ անշատված ջերմության քանակի չորս ԽՀԲ համար՝ իզոտրոպ ֆազայում, իսկ խոլեստերիլբենզոատի համար՝ մեզոֆազայում որոշված են ազատ ռադիկալների գոյացման արագության հաստատունի նախաէքսպոնենտները և համապատասխան ակտիվացման էներգիաները:

**RADICAL FORMATION IN THE AUTOXIDATION
OF CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS**

B. B. KHANUKAEV, N. S. KHANUKAEVA and R. L. VARDANIAN

The autoxidation ability of cholesteric liquid crystals (CLC) in mass has been investigated. The preexponents of free radical formation rate constant and the corresponding activation energies have been determined during the inhibited autoxidation according to the heat evolved in the isotrope phase for four CLC and cholesteryl benzoate in the mesophase by a calorimetric method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ր. Լ. Վարդանյան, Դ. Մ. Աւազյան, Ն. Ս. Խանուկաև, Ա. Վ. Կարանյան, Արմ. քիմ. թղթ., 31, 738 (1978).
2. D. Demus, H. Demus, H. Zschke, Flüssige Kristalle in tabellen, Leipzig, 1974.

3. Б. Б. Ханукаев, Р. Л. Варданян, Н. С. Ханукаева, Сб. «Хим. кин. и кат.», Изд. «Наука», М., 1979, стр. 43.
4. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965.
5. С. Н. Мочалин, Уч. зап. Ивановского ГУ, № 128, 86 (1974).
6. Р. Л. Варданян, А. Г. Ванесян, Арм. хим. ж., 32, 510 (1979).
7. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Кин. и кат., 10, 1244 (1969).
8. Г. Э. Дингчян, Н. С. Ханукаева, Р. Л. Варданян, Арм. хим. ж., 30, 644 (1977).