

реконструкция поселка строителей в живописном ущелье реки Вороган, который в ближайшем будущем примет сотрудников отделения.

Начнет функционировать первый научный городок Зангезура.

Директор АФ ВНИИ «ИРЕА»
д. х. и. профессор Р. О. МАТЕВОСЯН

УДК 532.783

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХОЛЕСТЕРИЛПЕЛАРГОНАТА

С. С. СУКИАСЯН

Горисское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 15 V 1981

Измерены температурно-частотные ($T-f$) зависимости электропроводности (σ), диэлектрической проницаемости (ϵ) и угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) свежеприготовленных (несостарившихся) образцов холестерилпеларгоната (ХПел). Впервые наблюдаются пики на кривых $\epsilon - T$ и $\sigma - T$ при низких частотах. При фазовых переходах (ФП) $T - f$ зависимости σ , ϵ , $\operatorname{tg} \delta$ имеют ряд особенностей, интерпретация которых позволяет выяснить происходящие при этом структурные изменения.

Рис. 4, библиограф. ссылка 8.

Холестерилпеларгонат—один из часто применяемых в научных и практических приложениях холестерический жидкий кристалл (ХЖК), является основным компонентом во многих смесях ХЖК. Однако его электрофизические свойства, например, электропроводность по постоянному и переменному току (σ_{\perp} , σ_{\parallel}) и диэлектрические свойства (ϵ , $\operatorname{tg} \delta$) в зависимости от температуры (T), частоты (f), степени старения и от других факторов, изучены недостаточно. В литературе имеется всего несколько работ [1—5], посвященных изучению σ и ϵ , а потери ($\operatorname{tg} \delta$) в ХПел вовсе не изучены.

Температурная зависимость σ ХПел изучалась в [1—3]. Результаты этих исследований противоречивы и носят относительный характер. Так, в [1] кривая $\sigma - T$ имеет скачок (увеличение) почти на порядок при ФП смектический жидкий кристалл—твердый кристалл (СЖК-ТК), который не был обнаружен авторами [3]. В [1] энергия активации σ равнялась: $E_a = 1,3$ (ТК), 0,81 (ХЖК) и 0,60 эВ для изотропножидкого состояния (ИЖ). В работе [2] для E_a получены: (0,38—0,22) (ХЖК) и 0,74 эВ (ИЖ). Относительность результатов [1—3] обусловлена тем, что авторы этих работ применяли необычные ячейки для измерения σ («сэндвичи» из напыленных стекол и стеклянные трубки) и не привели абсолютных величин σ [1, 3], что очень важно для оценки степени чистоты использованного ХПел.

Диэлектрическая проницаемость (ϵ) ХПел была изучена в работах [4, 5]. Из приведенных в [4] кривых $\epsilon - T$ следует, что плавление ХПел начинается с 65° и не обнаруживаются изменения ϵ при ФП. В [5] ХПел

плавится при 74° , здесь обнаруживается весьма сильная зависимость (уменьшение) ε от T в ТК фазе. Из кривой $\varepsilon-T$ следует, что значения ε в ТК и ХЖК фазах равны, что нам кажется маловероятным. Эти эффекты, по-видимому, связаны с низкой чистотой исследованного ХПел и несовершенностью измерительных электродов. В обсуждаемых выше работах возможность старения (окисления) образцов во время исследований не учитывалась, хотя известно [6, 7], что эфиры холестерина стареют при циклах нагревание—охлаждение.

Из вышеизложенного очевидна необходимость изучения комплекса электрофизических свойств (σ_+ , σ_- , ε , $\operatorname{tg} \delta$) ХЖК, в частности ХПел, в широком температурно-частотном диапазоне, а также изменения этих параметров при старении ХЖК.

В этом сообщении мы приводим результаты исследований для свежеприготовленных (несостарившихся) образцов ХПел.

Экспериментальная часть

Для исследований применялся ХПел заводского производства, который многократно перекристаллизовывался из раствора бензол+этанол до постоянной т. пл. ($80, 5^\circ$). ε и $\operatorname{tg} \delta$ измерялись мостом типа TR-9701 с диапазоном частоты от 30 Гц до 300 кГц. Высокочастотные измерения (0,1—300 МГц) проведены с помощью куметров типов ВМ-211 и ВМ-409С. σ_+ измерялась мостом постоянного тока типа МОД-61М с расширенным пределом измерения, а σ_- —мостом переменного тока типа Е8-2. Система электродов трехэлектродная, цилиндрическая, из посеребренной меди. Расстояние между электродами (т. е. толщина ЖК слоя) 1 мм. Температура образца с точностью $\pm 0,25^\circ$ измерялась ртутным термометром, который погружался в ЖК в полость внутреннего электрода (вне действия полей). Подробности конструкции системы электродов описаны в [6]. Скорость нагрева и охлаждения образца вдали от ФП составляла 10—12, а вблизи ФП-4—5 град/ч. Для предотвращения окисления вещества электроды заполнялись сухим азотом и герметизировались.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены зависимости σ_+ и σ_- (1 кГц) от T . Вычисленные из этих кривых энергии активации σ равны 0,86 (ХЖК) и 0,74 эВ (ИЖ). Как видно из кривых, σ_+ и σ_- скачкообразно увеличиваются при плавлении и образуют острый пик в точке т. пл. При переходе ХЖК—ИЖ на кривых $\sigma-T$ обнаруживается небольшое увеличение σ .

Поскольку величины σ_+ и σ_- и характер их изменения от T идентичны (особенно в ХЖК и ИЖ фазах), в работе используется σ_- (обозначаемое в дальнейшем под σ), т. к. ее значения более точны, воспроизводимы и стабильны во времени.

Заметное увеличение σ при плавлении и ФП ХЖК—ИЖ можно объяснить соответствующим увеличением подвижности носителей зарядов (μ) в формулах

$$\sigma = ne\mu; \quad \mu = A \cdot \eta^{-1}; \quad A = e/6\pi r \quad [8]$$

где n , e , r — соответственно концентрация, заряд и радиус носителей зарядов, η — вязкость вещества.

Таким образом, увеличение μ обусловлено уменьшением η , на что указывается также в [3]. Указанное выше увеличение σ при нагреве в окрестностях т. пл., по-видимому, обусловлено также увеличением концентрации носителей зарядов (n) за счет высвобождения их от ловушек ТК областей при плавлении. Эти механизмы увеличения σ могут также объяснить образование пика σ при т. пл. (объяснение пика σ в [1, 3] не приводится).

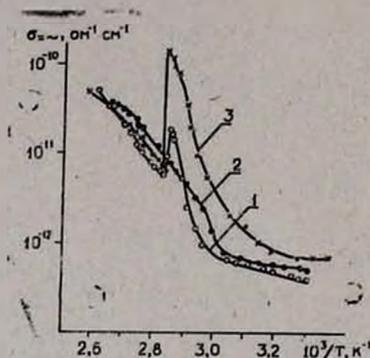


Рис. 1. Зависимость электропроводности по постоянному (кр. 1, 2) и переменному току на 1 кГц (3) от обратной температуры. 1 — нагревание, 2 — охлаждение.

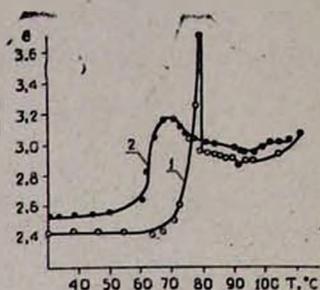


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ХПел. $f=100$ Гц. 1 — нагревание, 2 — охлаждение.

Нами экспериментально доказано, что этот эффект связан с поляризационными явлениями при измерении σ постоянным током или током низкой частоты, т. е. при увеличении T и приближении к т. пл. увеличивается гетерогенность системы за счет образования зародышей новой фазы, имеющих флуктуационную природу (увеличение гетерогенности видно из частотных зависимостей $\epsilon(f)$, (рис. 3). Часть свободного заряда и заряда, высвобожденного из ловушек ТК фазы, накапливается на границе раздела разных фаз и создает макроскопическую поляризацию образца. При полном плавлении образца накопленный заряд нейтрализуется на электродах. Для компенсации макроскопической поляризации образца и переходящих к электродам после плавления зарядов ток в измерительной цепи увеличивается, что эквивалентно увеличению σ образца. Естественно, что после завершения процесса плавления ток в цепи уменьшается, что эквивалентно уменьшению σ . Указанные эффекты отсутствуют при охлаждении и кристаллизации образца, поскольку при этом μ и n уменьшаются. В пользу вышеприведенного механизма образования пика σ говорят кривые $\epsilon-T$ ХПел, измеренные при $f=100$ Гц (рис. 2). Как видно из кривой $\epsilon-T$, при нагреве она тоже образует острый пик в точке т. пл. Это означает, что низкочастотная (или межграницная) поляризация (P_i) после плавления ХПел скачкообразно падает ввиду исчезновения гетерогенности системы, что хорошо коррелирует с кривыми $\epsilon(-f)$ при $f=10^2$ Гц (рис. 3). Поскольку

P_1 сильно зависит от f , то при уменьшении f пик ϵ увеличивается, а при увеличении f он уменьшается и, как видно из кривых $\epsilon - f$ (рис. 3), полностью снимается при $f \geq 2 \cdot 10^3$ Гц (точка пересечения кривых 4 и 5), хотя P_1 исчезает лишь при $f \geq 3 \cdot 10^3$ Гц (кр. 4). При охлаждении кривая $\epsilon - T$ так же, как и $\sigma - T$, не имеет пика при кристаллизации, а увеличение ϵ около 77° связано с ФП ХЖК—СЖК. Приведенные данные позволяют заключить, что пики σ при плавлении у ХЖК (в частности ХПел) имеют поляризационную природу и поэтому в окрестности т. пл. они представляют из себя не истинную электропроводность, а кажущуюся.

Зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ ХПел от T при нагреве и охлаждении, измеренные при $f = 10^4$ Гц, показаны на рис. 4. В ТК состоянии ϵ незначительно уменьшается от T из-за уменьшения плотности вещества. При плавлении ϵ увеличивается скачком, поскольку молекулярная решетка разрушается и повороты молекул с постоянными дипольными моментами по полю становятся возможными. Величина скачка ϵ равна ориентационной части диэлектрической проницаемости, которая пропорциональна постоянному дипольному моменту молекул (μ) ХПел.

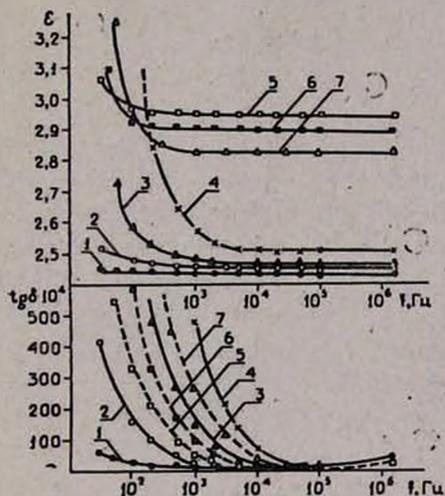


Рис. 3. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (верхние кривые) и угла диэлектрических потерь (нижние кривые) ХПел при различных температурах: 1—20, 2—43, 3—58, 4—76, 5—84, 6—90, 7—105°C.

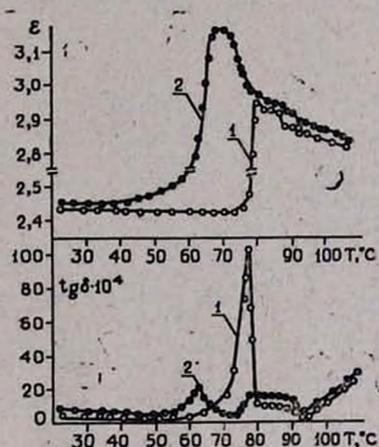


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости (верхние кривые) и угла диэлектрических потерь (нижние кривые) от температуры. $f = 10^4$ Гц. 1—нагревание, 2—охлаждение.

После плавления (в ХЖК и ИЖ состояниях) ХПел ведет себя как диэлектрическая жидкость, в которой уменьшается с увеличением T , вследствие дезориентирующего влияния на молекулярные диполи. Переход ХЖК-ИЖ обнаруживается маленьким уменьшением ϵ , а переход ХЖК-СЖК (77°)—его резким увеличением. Из кривых $\epsilon - T$ видно, что при одинаковой T поляризуемость (P) СЖК фазы больше P ХЖК фазы, а P последней больше P ИЖ фазы. Это, по-видимому, связано с замораживанием некоторых степеней свободы полярных молекул при пе-

реходе через фазы ИЖ-ХЖК-СЖК-ТК. Поскольку образец является поликристаллическим, то такое ограничение движения молекул приводит к повышению P (кроме ТК фазы, где повороты молекул полностью заморожены). Интересно отметить, что полное замораживание диполей при охлаждении происходит при 62° (скачкообразное уменьшение ϵ), в то время как образец кристаллизуется начиная с 50° (определена из кривых ДТА). Возможно, что процессу кристаллизации ХПел предшествует другой фазовый переход, который не сопровождается тепловым эффектом.

Отметим также, что кривая охлаждения $\epsilon-T$ ХПел и других эфиров также во всем температурном диапазоне идет выше кривой нагрева.

На кривых $\text{tg}\delta-T$ также хорошо видны особенности вышеуказанных процессов. Так, процессы плавления и затвердевания на кривых $\text{tg}\delta-T$ обнаруживаются пиками, а ХЖК и СЖК фазы дают плато потерь, которые больше, чем потери в ИЖ состоянии, а ИЖ состояние характеризуется резким увеличением $\text{tg}\delta$, связанным с увеличением σ при увеличении T образца.

ԽՈՒՆՏՏԵՐԻԿՊԵԼԱՐԳՈՆԱՏԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱԿՈՆԴՈՒԿՑԻՎՈՒՄԻ ԵՎ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Ս. ՍՈՒԻԱՍՅԱՆ

Հետազոտվել են խոլեստերիլպեղարգոնատի (ԽՊԵԼ) շփրացված նմուշների էլեկտրահաղորդականության (σ), դիէլեկտրիկական թափանցելիության (ϵ) և դիէլեկտրիկական կորուստների անկյան ($\text{tg}\delta$) ջերմաստիճանային (T) և հաճախային (f) կախվածությունները տաքացման և սառեցման ցիկլերում: Առաջին անգամ $\epsilon(T)$ և $\sigma(T)$ կորերի վրա դիտվել են դադաթներ ԽՊԵԼ-ի հալման ժամանակ ցածր f -երի դեպքում, որոնք բացատրվում են որպես Մաքսվել-Վադներյան բևեռացման հետևանք: Ֆազային անցումների ժամանակ σ , ϵ , $\text{tg}\delta$ (T , f) կորերի վարքի ուսումնասիրումը թույլ է տալիս որոշակի եզրակացություններ անել այդ անցումների ժամանակ ստրուկտուրալ փոփոխությունների վերաբերյալ:

ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND DIELECTRIC PROPERTIES OF CHOLESTERYL NONANOATE

S. S. SOUKIASSIAN

The temperature-frequency dependence of electroconductivity, dielectric permeability and the angle of dielectric loss of newly-prepared (not aged), samples of cholesteryl nonanoate in solid, liquid crystals and isotropic liquid states has been evaluated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Kasabayashi, M. M. Labes, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 7, 395 (1969).
2. Ф. К. Горский, Н. М. Сакевич, ЖФХ, 45, 255 (1971).
3. J. Katsumi, J. Kotshi, J. Yoshio, Japan J. Appl. Phys., 13, 1471 (1974).
4. П. Адамский, А. Долик-Громец, М. Войцеховский, Кристаллогр., 19, 1239 (1974).

5. В. И. Боброя, в сб. «Жидкие кристаллы и их практическое применение», Иваново, 1976, стр. 63.
6. С. С. Сукиасян, С. А. Акопян, А. Ц. Саркисян, С. Э. Петросян, Изв. АН Арм. ССР, Физика, 11, 72 (1976).
7. С. С. Сукиасян, Р. Л. Варданян, Изв. АН Арм. ССР, Физика, 13, 230 (1978).
8. И. Адамчевский, Электрическая проводимость жидких диэлектриков, Изд. «Энергия», Л., 1972.

УДК 532.783

ИЗМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ХОЛЕСТЕРИЛПЕЛАРГОНАТА ПРИ ЕГО СТАРЕНИИ И СТАБИЛИЗАЦИИ

С. С. СУКИАСЯН, Р. Л. ВАРДАНЯН, О. А. ДЖАНГИРЯН и В. М. ГАЛСТЯН

Горнское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 15 V 1981

Измерены температурно-частотные зависимости электрофизических параметров состарившихся и стабилизированных образцов холестерилпеларгоната (ХПел). Приводятся зависимости температур фазовых переходов и энтальпии плавления от глубины старения. Определена эффективность ряда антиоксидантов при стабилизации ХПел.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 12.

В последнее время вопросы старения и стабилизации ХЖК в связи с их широким применением в различных отраслях науки и техники стали первоочередными задачами, от успешного решения которых зависит эффективность и качество изделий, в которых ХЖК служат рабочим телом. Несмотря на это систематические исследования процессов старения и стабилизации в ХЖК практически отсутствуют. В [1—6] основное внимание уделено смещению максимума селективно отраженного света при фиксированной температуре (T), а изменения структуры и состава вещества не изучены. Кроме этого, в литературе отсутствуют работы по изучению влияния старения на такие практически важные параметры как электропроводность (σ), диэлектрическая проницаемость (ϵ) и угол диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$).

В работах [7—9] методами диэлектрических и кинетических исследований, ДТА и фазовым анализом в ТК фазе показано, что основным физико-химическим процессом, приводящим к старению некоторых ХЖК, является поглощение O_2 из воздуха. Однако точные корреляции между физическими параметрами ХЖК и количеством поглощенного O_2 отсутствуют, что очень важно для стабилизации ХЖК.

Целью настоящей работы является исследование изменений электрофизических параметров (σ , ϵ , $\operatorname{tg} \delta$), энтальпии плавления (ΔH) и температур фазовых переходов в ХПел в зависимости от количества поглощенного O_2 . В работе изучена также стабилизирующая способность некоторых антиоксидантов.

Выбор ХПел обусловлен его широким применением, особенно в смесях.