

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, библиографические ссылки 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 ( $\sigma$ ), диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) 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 ( $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $\operatorname{tg} \delta$ ), энтальпии плавления ( $\Delta H$ ) 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.

## Экспериментальная часть

Применяемый для исследований ХПел многократно перекристаллизовывался из смеси бензол-этанол до получения постоянной т. пл. ( $80,5^\circ$ ).  $\epsilon$  и  $\lg \delta$  измерялись мостом типа ТР-9701,  $\sigma$  — мостом постоянного тока типа МОД-61М с расширенным пределом измерения. Система электродов—трехэлектродная, цилиндрическая из посеребренной меди, с расстоянием между электродами (толщина ЖК слоя) 1 мм. Подробности методики измерения электрофизических параметров описаны в [10]. Количество поглощенного кислорода (в объемах) измерялось на манометрической установке [11] и переводилось в весовые проценты по отношению к ХПел. С целью ускорения процесса старения образцы окислялись в чистом  $O_2$  при  $102^\circ$ . Для обеспечения достаточной растворимости  $O_2$  в расплаве ХПел реакционная масса в течение всего опыта встряхивалась. Образцы массой 2 г помещали в стеклянный реактор с подогреваемой рубашкой, нагревали до  $102^\circ$  и измеряли количество поглощенного  $O_2$  в зависимости от времени. После поглощения определенного количества  $O_2$  холестерилпеларгонатом измеряли его электрофизические и другие параметры.

Энтальпию плавления и температуры фазовых переходов определяли из кривых ДТА, полученных на дериватографе марки «Паулик-Паулик-Эрдей». Количество аморфной фазы определяли из рентгеновских дифрактограмм, снятых на дифрактометре «ДРОН-05» методом порошка.

## Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены кривые  $\sigma$ — $T$  для трех образцов ХПел: свежеприготовленного и с разными количествами поглощенного  $O_2$ . Температурно-частотные зависимости  $\epsilon$ ,  $\epsilon'$ ,  $\lg \delta$  ХПел обсуждались в [10], поэтому детальный анализ этих свойств здесь не приводится. Из кривых  $\sigma$ — $T$  следует, что по мере увеличения глубины окисления увеличивается абсолютная величина и энергия активации  $\sigma$ , т. е. увеличивается концентрация носителей зарядов и их масса за счет образования в системе продуктов окисления. У образца 3  $\sigma$  в ТК фазе на порядок и более больше, чем у образцов 1 и 2. Здесь не обнаруживается скачкообразное увеличение  $\sigma$  при т. пл. Как показали результаты фазового анализа в ТК фазе, проведенного с помощью рентгеновских дифрактограмм, это связано с увеличением аморфной фазы. В аморфных областях подвижность носителей зарядов почти такая же, как и в ИЖ фазе. Это приводит к линейной зависимости  $\lg \sigma$  от  $T$ , начиная от  $35^\circ$  и выше, что характерно для жидкостей с ионным механизмом проводимости. По этой же причине пики  $\sigma$  при плавлении постепенно уменьшаются и исчезают по мере увеличения степени окисления.

На рис. 2 приведены кривые  $\epsilon$ — $T$ , измеренные при  $f=10^4$  Гц для тех же образцов ХПел. Как видно из кривых, по мере увеличения степени старения (окисления) величина  $\epsilon$  увеличивается во всех фазах. Увеличение  $\epsilon$  полярного ХПел в твердокристаллическом (ТК) состоянии может означать только образование аморфной фазы. Полярные мо-

лекулы в аморфных областях могут участвовать в процессе ориентационной поляризации, что приводит к увеличению  $\epsilon$ . Увеличение  $\epsilon$  из-за поглощения  $O_2$  в ХЖК и ИЖ состояниях говорит о том, что продукты окисления, в частности перекись эфира, имеют больший постоянный дипольный момент ( $\mu$ ), чем молекула эфира. В этом легко убедиться, если учесть, что окисление эфира преимущественно идет у  $C_7$  или  $C_4$  с наименьшей энергией связи C-H.

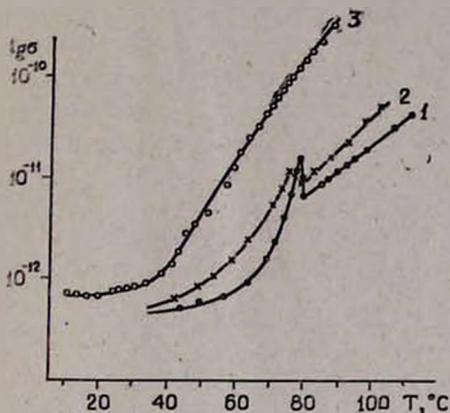


Рис. 1. Зависимость электропроводности ХПел от температуры: 1 — свежеприготовленный образец, 2 — количество поглощенного  $O_2$  — 5%, 3 — 16%.

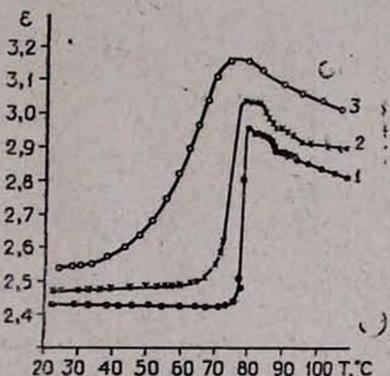


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ХПел при нагревании.  $f = 10$  кГц, 1 — свежеприготовленный образец, 2 — количество поглощенного  $O_2$  — 5%, 3 — 16%.

Дипольный момент группы  $COOH$  увеличивает суммарный  $\mu$  молекулы, поскольку известно, что  $\mu$  эфиров холестерина направлен приблизительно под прямым углом к длинной оси молекулы [12].

Из кривых  $\epsilon - T$  также видно, что с увеличением глубины окисления  $\epsilon$  в ТК состоянии все сильнее зависит от  $T$ . Это связано с активационным механизмом поляризации перекисных молекул эфира, функционирующих как дефекты в системе, что подтверждается поведением кривых  $tg \delta - T$  тех же образцов, также измеренных при  $f = 10$  кГц (рис. 3). Здесь в ТК состоянии по мере старения ХПел появляются дополнительные максимумы потерь (ДМП), которые имеют релаксационный характер. Отметим, что ДМП возникают почти у всех членов гомологического ряда эфиров холестерина [7, 8]. Амплитуда ДМП коррелирует со степенью окисления ХПел и этот эффект может быть использован для определения степени старения ХЖК в изделиях без их разборки. Положение максимума ДМП, в противоположность [7], не перемещается по температурной шкале при увеличении степени окисления. Это означает, что энергия активации и время релаксации процесса не меняются при увеличении количества продуктов окисления.

Частотные зависимости  $\epsilon$  и ДМП в ТК фазе при  $29^\circ$  и построенная на их основе диаграмма Коул-Коула показаны на рис. 4. Из кривой

видно, что в области максимальных потерь имеет место дисперсия  $\epsilon$ , причем уменьшение  $\epsilon$  вследствие дисперсии равно приросту  $\epsilon$  из-за окисления при данной  $T$ , т. е.  $\epsilon_{\text{д}}$  равна диэлектрической проницаемости ХПел в ТК состоянии. Форма диаграммы Коул-Коула представляет собой дуговой сегмент. Это означает, что имеется симметричный набор времен релаксации. Из экспериментальных кривых вычислены параметры ДМП. Энергия активации,  $\Delta U = 96 \text{ кДж/моль}$ , и время релаксации  $\tau_0 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ .

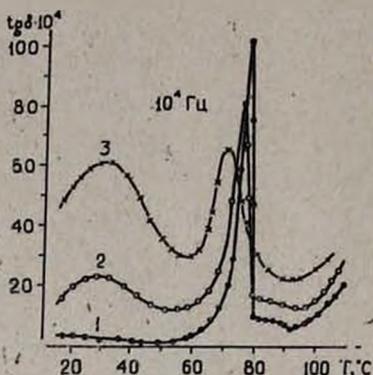


Рис. 3. Температурная зависимость угла диэлектрических потерь ХПел при нагревании.  $f = 10 \text{ кГц}$ , 1 — свежий приготовленный образец, 2 — количество поглощенного  $O_2$  — 5%, 3 — 16%.

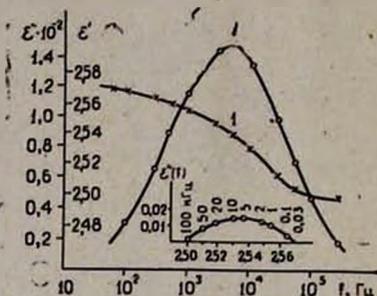


Рис. 4. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (1) и дополнительных максимумов потерь (2) ХПел (образ. 3).  $T = 29^\circ$ . В вставке — диаграмма Коул-Коула при тех же условиях.

Результаты измерений энтальпии плавления, температур фазовых переходов и электрофизических параметров приведены в таблице.

Таблица

$O_2$ , %	$T_{\text{пл}}$ , °C	$T_{\text{иж}}$ , °C	$T_{\text{хжк}}$ , °C	$T_{\text{сжк}}$ , °C	$T_{\text{кр}}$ , °C	$\Delta H$ , кал/г	$\sigma \cdot 10^{11}$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\alpha^\circ$	$\text{tg } \delta_m \cdot 10^4$
0	80	92	91,5	76	50	14,5	0,85	2,93	2,0
0,65	79	91	90,5	75,5	49	12,7	1,20	2,94	5,0
1,66	77	89	88,5	74	47	12,2	3,0	2,96	11,0
7,5	76	87	87	73	42	7,85	10,5	3,04	35,0
16,1	73	83	82,5	71	25	4,75	20,0	3,13	61,0
0**	80	92	91,5	76	50	14,5	1,1	2,95	2,5

\*  $\sigma$  и  $\alpha$  определены при  $85^\circ$ .

\*\* ХПел, выдержанный при  $102^\circ$  в течение 12 ч в присутствии  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л фенил- $\alpha$ -нафтиламина.

В таблице приняты следующие обозначения:  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления,  $T_{\text{иж}}$  — температура перехода в изотропножидкую фазу,  $T_{\text{хжк}}$  — температура перехода из ИЖ фазы в ХЖК фазу,  $T_{\text{сжк}}$  — температура перехода из ХЖК фазы в СЖК фазу,  $T_{\text{кр}}$  — температура кристаллизации.

Как видим, по мере увеличения поглощенного  $O_2$  уменьшаются температуры фазовых переходов и энтальпия плавления. Последнее обстоятельство связано с увеличением количества аморфной фазы при вышеприведенных условиях.

С целью стабилизации ХПел были использованы стабилизаторы класса фенолов и ароматических аминов. Количество вводимых стабилизаторов не превышало 0,1% по весу. Эффективность стабилизаторов в отличие от [1—6] определялась по периоду индукции поглощения  $O_2$ , величине констант скоростей реакции радикалов с ингибиторами, а также изменению электрофизических параметров ХЖК.

Из использованных стабилизаторов наиболее активными оказались пирокатехин, 2,6-диметоксифенол, 4-гидроксифенил, 2,4,6-три-третбутилфенол, 4-третбутилгидрохинон, неозон А, неозон Д и дифениламин.

ԽՈՒՆՍՏԵՐԻԼՊԵԼԱՐԳՈՆԱՏԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ  
ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱ ԾԵՐԱՅՄԱՆ ԵՎ ԿԱՅՈՒՆԱՅՄԱՆ ԴԵՊՈՒՄ

Ս. Ս. ՍՈՒԿԻԱՍՅԱՆ, Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Օ. Ա. ԺԱՆԴԻՐՅԱՆ Ե Վ. Մ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ

Զափվել են խոլեստերիլպելարզոնատի (ԽՊԵԼ) ծերացված և կայունացված նմուշների էլեկտրահաղորդականության ( $\sigma$ ), դիէլեկտրիկական թափանցելիության ( $\epsilon$ ) և դիէլեկտրիկական կորուստների անկյան ( $\text{tg } \delta$ ) շերմաստիճանային ( $\gamma$ ) և հաճախային ( $f$ ) կախվածությունները: Մերացումը բերում է  $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $\text{tg } \delta_m$ -ի գծային մեծացմանը կախված ծերացման աստիճանից և պինդ բյուրեղական ֆազում ունակացիոն տիպի կորուստների լրացուցիչ մաքսիմալ առաջացմանը: Բերվում են նաև ֆազային անցումների շերմաստիճանների և հալման էնթալպիայի կախվածությունները ծերացման (օքսիդացման) խորությունից: Որոշվել են մի շարք հակաօքսիդիչների էֆեկտիվությունը ԽՊԵԼ-ի կայունացման դեպքում:

## ALTERATIONS IN CERTAIN PHYSICAL PARAMETERS OF CHOLESTERYL NONANOATE DURING ITS AGEING AND STABILIZATION

S. S. SOUKIASSIAN, R. L. VARDANIAN, O. A. JANGIRIAN  
and V. M. GALSTIAN

The temperature-frequency ( $T-f$ ) dependence of electroconductivity ( $\tau$ ), dielectric permeability ( $\epsilon$ ) and the angle of dielectric loss ( $\text{tg } \delta$ ) of aged and stabilized samples of cholesteryl nonanoate has been evaluated. Ageing leads to a linear increase in  $\tau$ ,  $\epsilon$ ,  $\text{tg } \delta$  values and to a qualitative alteration of the  $T-f$  dependence.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. C. Scala, G. D. Dixon, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 7, 443 (1969).
2. L. C. Scala, G. D. Dixon, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 10, 411 (1970).
3. G. D. Dixon, L. C. Scala, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 10, 327 (1970).
4. G. D. Dixon, L. C. Scala, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 10, 317 (1970).

5. И. И. Горина, И. Г. Чистяков, Жидкие кристаллы, Уч. зап. Ивановского гос. ун-та, № 128, 90 (1974).
6. И. Г. Чистяков, И. И. Горина, Л. Ю. Рубцов, Кристаллогр., 22, 334 (1977).
7. С. С. Сукиасян, Р. Л. Варданян, Изв. АН Арм. ССР, Физика, 13, 230 (1978).
8. С. С. Сукиасян, В. М. Галстян, Р. Л. Варданян, К. А. Саркисян, Тезисы докл. I Всесоюз. симп. по электр. свойствам ЖК, Душанбе, 1979, стр. 14.
9. Г. Э. Дингчян, Р. Л. Варданян, Б. Б. Ханукаев, М. А. Варданян, Арм. хим. ж., 30, 295 (1977).
10. С. С. Сукиасян, Арм. хим. ж., 35, 76 (1982).
11. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, ДАН СССР, 124, 883 (1959).
12. И. Г. Чистяков, Жидкие кристаллы, Межвуз. сб., 3—21, Иваново, 1976.

УДК 547.29+535.34

## ОБ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

С. З. ХОДЖАБАГЯН, Э. А. ГРИГОРЯН и Т. С. КУРТИКЯН

Горисское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 15 V 1981

Выявлены причины имеющихся в литературе разногласий относительно УФ спектров поглощения карбоновых кислот. Показано, что за слабые полосы поглощения в области 270—290 нм ответственны продукты окисления карбоновых кислот, и что в самих кислотах в этой области не наблюдается полосы  $n \rightarrow \pi^*$  перехода. Замеченные особенности указывают на возможность применения УФ спектроскопии в качестве аналитического метода выявления продуктов окисления в карбоновых кислотах.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Работа по исследованию электронных спектров поглощения насыщенных карбоновых кислот была инициирована противоречивостью данных, имеющихся в литературе по этому вопросу. Согласно одним авторам [1, 2], в отличие от альдегидов и кетонов карбонильная группа карбоновых кислот не поглощает в области 270—290 нм. Согласно другим [3, 4], поглощение, обусловленное  $n \rightarrow \pi^*$  переходом, в этой области имеется, но менее интенсивное. Третьи исследователи указывают на присутствие в этой области очень слабой полосы поглощения в виде плеча на фоне длинноволнового крыла полосы, лежащей в районе 200 нм ( $n \rightarrow \pi^*$  переход в карбонильной группе) [1] и высказывают предположение о принадлежности этой полосы запрещенному синглет-триплетному переходу [5].

В качестве объектов исследования нами были взяты жирные кислоты общей формулы  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{COOH}$  с  $n=8, 14, 16$  (каприновая, пальмитиновая и стеариновая). УФ спектры снимались на спектрофотометре СФ-16 в растворах изопропилового и этилового спиртов в спектральном диапазоне 230—330 нм. Готовились максимально концентрированные растворы, а измерения велись в кюветах значительной толщины (до 5 см). Измерялись УФ спектры как коммерческих образцов жирных кислот марки «ч.», так и образцов, дважды перекристаллизо-