

УДК 541.64:532.77:538.65

**ВОЗДЕЙСТВИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА АНИЗОТРОПНЫЕ  
РАСТВОРЫ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА**

***V. A. Платонов, Г. Д. Литовченко, Т. А. Белоусова,  
Л. П. Милькова, М. В. Шаблыгин, В. Г. Куличихин,  
С. П. Панков***

Методами ИК-спектроскопии и рентгенографии показано устойчивое сохранение анизотропными растворами поли-*n*-бензамида (ПБА) в ДМАА молекулярной ориентации, возникшей в потоке при заполнении раствора рабочей кюветы. Показана переориентация раствора под действием внешнего магнитного поля, которая осуществляется поворотом участков раствора (доменов) с определенной молекулярной ориентацией. Высказано предположение о возможности существования в растворах ПБА магнитных доменов. На основании полученных результатов анизотропный раствор ПБА отнесен к нематическому типу жидкых кристаллов; сделано предположение о том, что переориентация в магнитном поле сопровождается поворотом макромолекул вокруг большой оси.

В последнее время достаточно обширный класс низкомолекулярных веществ и биополимеров, образующих в определенных условиях жидкокристаллические системы, пополнился синтетическими ароматическими полiamидами *para*-структур, растворы которых обладают анизотропией свойств. Типичными представителями таких систем являются растворы поли-*n*-бензамида (ПБА) в ДМАА и поли-*n*-фенилентерефталамида в конц.  $H_2SO_4$ . Существование указанных растворов в жидкокристаллическом состоянии обусловливает возможность получения из них высокопрочных изделий [1]. Поскольку успешное практическое использование эффекта самоупорядочения в анизотропных растворах прямым образом связано с углублением знаний об их структуре и важнейших физико-химических свойствах, в данной работе сделана попытка получить информацию о строении этих систем путем выявления механизма ориентации растворов ПБА в магнитном поле.

О возможности ориентации нематических жидкких кристаллов в магнитном поле указывалось давно. В общем случае она объясняется [2] анизотропией диамагнитной восприимчивости вдоль и поперек большой оси молекулы, которая при наличии скопления ориентированных молекул может достигать величин, достаточных для создания магнитных моментов, поворачивающих такие участки вдоль вектора напряженности внешнего магнитного поля. На микроуровне при анализе магнитной восприимчивости жидкокристаллических веществ важное место отводят роли делокализованных электронов ароматических ядер [3].

Холестерические жидкие кристаллы, как правило, инертны к воздействию магнитных полей [2]. Однако для системы поли- $\gamma$ -бензил-L-глютамат — спирализующий растворитель было обнаружено [4], что приложение магнитного поля напряженностью более 20 кгс перпендикулярно оси холестерической структуры приводит к ее разрушению с дальнейшей ре-

акцией системы на воздействие поля, подобной нематическим жидким кристаллам.

Агрегирование молекул низкомолекулярных соединений в смектических слоях под воздействием магнитного поля также неоднократно обсуждалось в литературе [5].

Что касается собственно растворов ПБА, то было показано [6], что в магнитном поле они переходят в упорядоченное состояние с одноосной ориентацией, которое описывалось изменением спектров ЯМР растворителя. В этой связи представляло интерес провести исследование ориентации самого полимера в растворе с привлечением прямых структурных методов, поскольку, как показывает опыт изучения ориентации растворов синтетических полипептидов в электрических и магнитных полях [7], ориентация растворителя не всегда может быть мерой ориентации молекул полимера.

В качестве объектов использовали растворы ПБА с  $[\eta] \sim 1.3$ , что соответствует средней молекулярной массе 23 500, рассчитанной в ДМАА с 3% хлористого лития [8]. Метод получения и растворения ПБА описан в [9]. Критическая концентрация перехода этого раствора в анизотропное состояние по вискозиметрическим критериям [9] составляет  $\sim 5.5\%$ . Интервал исследованных концентраций 3–12%.

Для получения магнитного поля был изготовлен электромагнит с системой питания током от сети и двухполупериодной схемой выпрямления. Максимальная напряженность поля между наконечниками магнитопровода (с учетом зазора для помещения кюветы с исследуемым раствором) составляла  $\sim 7000$  Гс. Постоянство режима работы электромагнита обеспечивала контролем напряжения на обмотке. Конструкция магнитопровода позволяла устанавливать электромагнит непосредственно в используемый прибор. Во всех случаях поверхность окна кюветы и оптическая ось приборов были взаимно перпендикулярны.

Поляризационно-оптические наблюдения проводили на микроскопе МИН-8 с применением поляризованного света. Микрофотосъемку изображения проводили в проходящем свете на фотопленку КН-3 с использованием фотоприставки МФН-12. Заполнение кюветы осуществляли раздавливанием капли раствора между стеклами; толщину слоя (0,2 мм) регулировали прокладками из фторопласта.

Для получения ИК-спектров использовали спектрофотометр UR-10 с поляризатором из стопки селеновых пластинок, обеспечивающим 97%-ную поляризацию луча света. Величину дихроизма характерных полос определяли по отношению их оптической плотности при параллельной  $D_{||}$  и перпендикулярной  $D_{\perp}$  поляризациях электрического вектора излучения  $d = D_{||}/D_{\perp}$ . Для ИК-измерений окна кюветы были сделаны из бромистого калия, заполнение кюветы осуществляли протоком раствора вдоль большой оси (размеры окна 5×10 мм), а толщина слоя была  $\sim 0.1$  мм.

Рентгенограммы были сняты на  $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучении на плоскую пленку. Раствор помещали в кювету, аналогичную использованной при получении ИК-спектров, со слядяными окнами. Толщина слоя препарата 1 мм.

**Поляризационно-оптические наблюдения растворов в отсутствие магнитного поля.** После заполнения кюветы наблюдается несколько стадий восстановления структуры анизотропного раствора.

а. По окончании течения (осевого или радиального) образец светится в поляризованном свете при любом положении относительно скрещенных никелей.

б. Постепенно в растворе образуются микрообласти, имеющие преимущественное направление ориентации макромолекул и изменяющие интенсивность свечения (или окрашивания) при повороте образца относительно никелей. В растворе появляются линии, которые мы рассматриваем как микрообъемы с одномерной протяженностью, значительно отличающиеся по ориентации от окружающей среды. По аналогии с терминологией низкомолекулярных жидких кристаллов будем называть такие линии дисинклинациями.

в. Мелкие участки с различной ориентацией макромолекул сливаются в крупные, их цветовая окраска постепенно исчезает (что особенно заметно при толщине образца  $\sim 0.05$  мм), число дисинклинаций быстро уменьшается и начинает просматриваться направление потока при заполнении кюветы раствором (появляются темные и светлые области, ориентированные вдоль линии течения).

г. В зависимости от концентрации с раствора выявляется его фазовый состав: при  $c < 5\%$  система полностью изотропна; в интервале  $c = 5,0 - 5,5\%$  в изотропной матрице содержатся частицы анизотропной фазы в виде окрашенных капель, капель с малтийским или винтовым крестом; при  $c > 5,5\%$  происходит обращение фаз, т. е. анизотропная фаза становится матрицей, в которой взвешены капли изотропной фазы (аналогичный эффект для анизотропных растворов полип-фенилентерефталамида наблюдали в [10]). При дальнейшем увеличении концентрации количество изотропных капель быстро уменьшается.

**Поведение растворов в магнитном поле.** В спектре растворителя имеется область частот ( $700 - 1000 \text{ см}^{-1}$ ) с относительно низким поглощением, в то время как полимер в этой области имеет три четкие полосы —  $805$ ,  $860$  и  $905 \text{ см}^{-1}$ , которые предположительно относят к скелетным колебаниям полимерной молекулы [11].

Полосы  $805$  и  $905 \text{ см}^{-1}$  имеют параллельную, а полоса  $860 \text{ см}^{-1}$  перпендикулярную поляризации. В результате ориентации макромолекул ПБА при заполнении кюветы начальный дихроизм (без воздействия магнитного поля) для полос  $805$  и  $905 \text{ см}^{-1}$  составляет соответственно  $\geq 10$  и  $\sim 5$ , а для полосы  $860 \text{ см}^{-1}$  —  $\sim 0,3$  (рис. 1). Такая картина наблюдается только для анизотропного раствора. Растворы с  $c \leq 5,0\%$ , где матрицей является изотропная фаза, проявляют несущественную поляризацию полос.

После пребывания (в течение 2 час.) раствора с концентрацией  $9,7\%$  в магнитном поле, вектор напряженности которого перпендикулярен направлению потока при заполнении кюветы, в ИК-спектрах параллельная и перпендикулярная компоненты полос меняют знак поляризации по сравнению с исходными спектрами, что приводит к изменению дихроизма полос (рис. 1). После снятия магнитного поля наблюдается четкая тенденция восстановления начальных значений дихроизма.

Такое изменение дихроизма полос  $805$  и  $860 \text{ см}^{-1}$  в магнитном поле можно описать поворотом больших осей молекул ПБА из перпендикулярного в параллельное положение относительно вектора напряженности магнитного поля.

Сравнение величин дихроизма полос  $805$  и  $860 \text{ см}^{-1}$  до и после воздействия магнитного поля, а также изменение дихроизма полосы  $905 \text{ см}^{-1}$  (от  $\sim 5$  до  $1$ ), позволяют предположить, что наряду с поворотом больших осей молекул ПБА в магнитном поле возможны и ориентационные повороты вокруг большой оси.

Дифракционная картина раствора (рис. 2) совпадает с описанной ранее [1] и характерной для жидкокристаллического состояния ПБА. Диффузное кольцо соответствует среднему межцепному расстоянию и указывает на близкий порядок между цепями. Четкие дифракции трех порядков обнаруживают агрегаты, в которых участки соседних молекул расположены параллельно и с правильными взаимными сдвигами вдоль цепи. Протяженность агрегатов без нарушения однородности может достигать размеров образца. Азимутальная ширина дифракционных линий характеризует ориентацию в растворе.

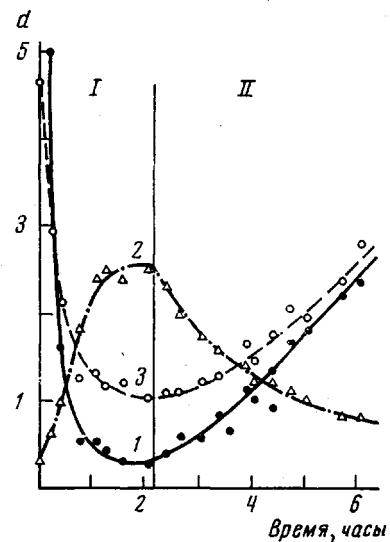


Рис. 1. Изменение дихроизма полос ИК-спектра ПБА:

I — в магнитном поле, II — после выключения магнитного поля для полос  $805$  (1),  $860$  (2) и  $905 \text{ см}^{-1}$  (3).

В исходном растворе ориентация совпадает с направлением потока при заполнении кюветы (рис. 2, а); в магнитном поле ориентация изменяется на  $90^\circ$  (рис. 2, б). (рис. 2, 4, 5, 6 см. вклейку к стр. 129).

Интересным является эффект восстановления исходной ориентации раствора после снятия магнитного поля. По-видимому, матрица пристенного слоя оказывает ориентирующую действие на весь объем раствора

(даже при толщине 1 мм), препятствуя его ориентации в поле и, наоборот, способствуя возвращению в исходное состояние после снятия магнитного поля.

Приложение магнитного поля к раствору в направлении потока при заполнении не приводит к заметным изменениям ИК-спектров.

Скорость процесса ориентации молекул ПБА в магнитном поле в сильной степени зависит от концентрации полимера в растворе. При  $c < 5,5\%$  (изотропная фаза является матрицей) магнитное поле практически не влияет на ориентацию молекул ПБА, хотя наличие анизотропной фазы четко регистрируется поляризационно-оптическим методом.

Скорость переориентации и равновесные значения дихроизма  $d_n$  в магнитном поле возрастают с увеличением концентрации раствора (рис. 3). Кроме того, при  $c \approx 9\%$  очевидна тенденция к

Рис. 3. Изменение дихроизма полосы  $860 \text{ см}^{-1}$  в магнитном поле для растворов различной концентрации:

1 — 3,73 и 5,15; 2 — 7,24; 3 — 9,7;  
4 — 12%

насыщению величин  $d_n$  в зависимости от концентрации. При низких концентрациях переориентация протекает в среде, содержащей капли изотропной фазы, замедляющие переориентацию. Повышение концентрации уменьшает количество изотропных капель и увеличивает как объем анизотропной фазы, так и непрерывность матрицы, что способствует повышению дихроизма и скорости его изменения.

Ориентировано принимая, что при  $c \approx 9-10\%$  доля анизотропной фазы приближается к 100% (об этом свидетельствуют поляризационно-оптические наблюдения и данные работы [12]), с известным приближением можно оценить фазовый состав по зависимости  $d_n = f(c)$ . Более строгое решение этой задачи требует прямого метода определения соотношения фаз и меры их дисперсности, с помощью которых можно было бы построить калибровочную кривую  $d_n = f(\%)$  одной из фаз).

Здесь следует заметить, что вязкостные характеристики, в общем случае чувствительные к структурным изменениям в растворах ПБА [9], не изменяются до концентрации  $\sim 5,5\%$ , хотя раствор при этом не прозрачен, т. е. содержит анизотропную фазу. По-видимому, процессы, связанные с кооперативным движением молекул (течение или перемещение в магнитном поле), отражают присутствие в растворах ПБА жидкокристаллической фазы только при ее превращении в непрерывную матрицу. Отмеченные факты осложняют задачу оценки доли анизотропной фазы по дихроичным отношениям.

**Оптические эффекты, обусловленные ориентацией растворов в магнитном поле.** Выдерживание растворов в магнитном поле, перпендикулярном направлению потока при заполнении, приводит к появлению в образце регулярных полос, расположенных вдоль вектора напряженности магнитного поля (рис. 4, а). Характер развития, форма и периодичность таких полос в сильной степени зависят от концентрации раствора, механической предыстории препарата и продолжительности его пребывания в поле.

Формирование полос начинается через 10—20 мин. после включения

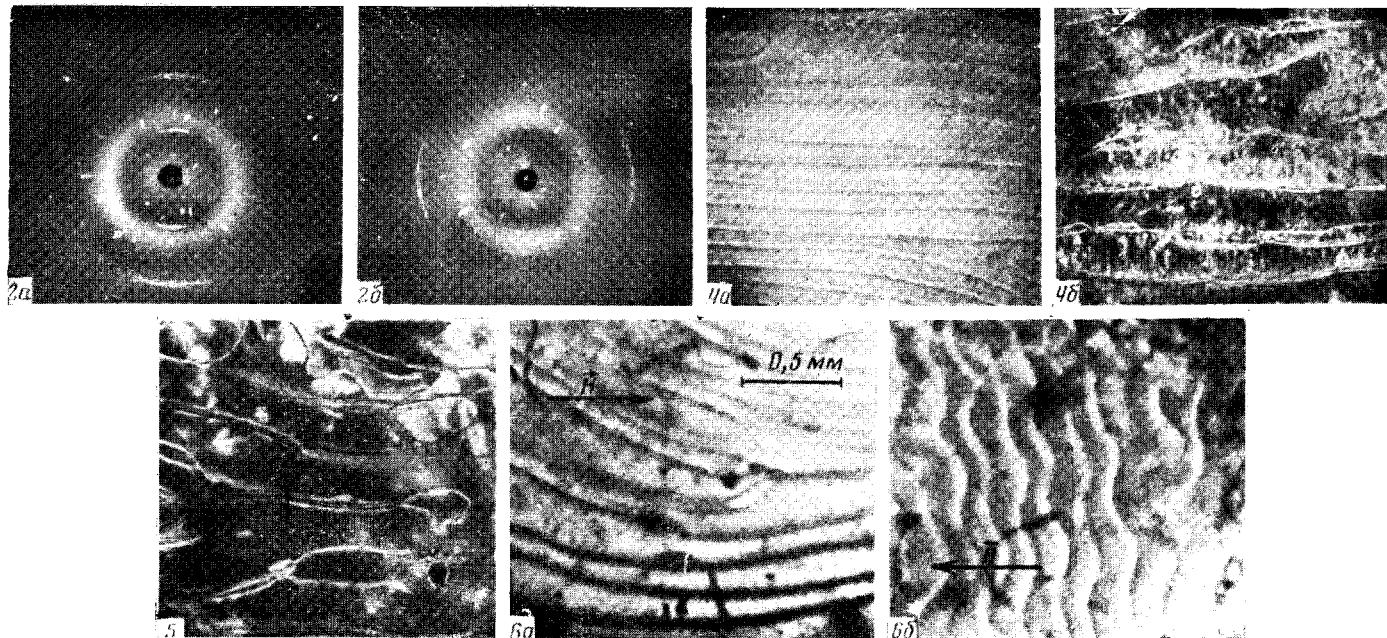


Рис. 2. Рентгенограммы раствора без (а) и в магнитном поле (б)

Рис. 4. Вид раствора ПБА в поляризованном свете после 1 (а) и 6 час. пребывания в магнитном поле напряженностью  $\sim 5000$  гс (б)

Рис. 5. Структура полос напряжений, возникающих в растворе ПБА под действием магнитного поля и превращения этих полос в дислокации

Рис. 6. Перестроение полос напряжений, возникающих в растворе ПБА после поворота образца в магнитном поле на  $90^\circ$ : а -- полосы после 1 часа пребывания раствора в магнитном поле; б -- вид полос через 25 мин. после поворота образца

магнитного поля. С течением времени полосы разрастаются на всю протяженность образца, а затем исчезают, оставляя в некоторых случаях на поверхности стекол одномерные линии (дисинклинации) (рис. 4, б). На рис. 5 достаточно хорошо видно как взаимодействие полос и линий, так и структуру самих полос, представляющих собой набор интерференционных спектров. При расположении спектров в плоскости, параллельной оптической оси микроскопа, они сливаются в полосу, воспринимаемую визуально объемной. Наклон плоскости позволяет видеть спектры раздельно и даже подсчитать количество спектральных порядков, которое во всем об разце примерно постоянно и равно 7–8.

При наличии в исходном образце дисинклинаций, лежащих на стеклах и перпендикулярных магнитному полю, происходит «втягивание» дисинклинаций в полосы, но не подряд, а через полосу, т. е. четные полосы смещают линии в одну сторону, и нечетные — в другую.

Участки анизотропного раствора (полосы ориентации) между полосами напряжений при наблюдении в поляризационном свете с кварцевой пластинкой дают разную цветность, причем чередование цветов соблюдается по всему полю. При продолжительном пребывании образца в магнитном поле с исчезновением полос напряжений один из цветов распространяется на участки другого цвета. Чередование оптических плотностей в полосах ориентации можно заметить при детальном рассмотрении рис. 4, б.

При повороте образца с полосами напряжений в магнитном поле на 90° полосы превращаются в правильные зигзаги, шаг которых сопоставим с расстоянием между полосами (рис. 6).

Постоянство шага зигзага позволяет предположить, что ориентация растворов ПБА в магнитном поле протекает путем кооперативного перемещения макромолекул фиксированными микрообъемами, размеры которых (если судить по шагу зигзага) достигают десятых долей миллиметра. Такое рассмотрение предусматривает дробление объема раствора на микрцилиндры с осью, перпендикулярной поверхности стекол, причем молекулы в объеме цилиндра (за исключением оснований «закрепленных» в пристенном слое) поворачиваются вдоль поля, что приводит к закручиванию цилиндров.

По-видимому, в данном случае есть основания говорить о магнитных доменах в жидкокристалле. Размер таких доменов, участвующих в перестроении под действием магнитного поля, соизмерим с размером доменов в ферромагнетиках ( $10^{-2}$ — $10^{-3}$  см) [13], и так же как в случае ферромагнетиков границы доменов удается обнаружить только по магнитным свойствам материала. Предполагается, что обнаружение в растворах ПБА магнитных доменов в общем виде согласуется с известной теорией строения жидких кристаллов [14], в которой основные уравнения содержат объем диамагнитной частицы, по-видимому, равный или кратный объему домена. Проверка этой гипотезы является темой отдельного рассмотрения.

Анализ поляризационно-оптических картин позволяет составить в общем виде схему переориентации раствора в магнитном поле и механизм возникновения, развития полос напряжений и их превращение в дисинклинации (рис. 7, а).

В смежных полосах ориентации направление вращения больших осей молекул противоположно, о чем свидетельствует разная цветовая окраска полос вплоть до завершения процесса переориентации. При одновременном вращении микрообъемов раствора между рядами доменов возникают напряжения, концентрирующиеся в плоскости раздела рядов (полос ориентации). Величина этих напряжений не превышает значения межфазного поверхностного натяжения, оцениваемого по [12] в 7—8 дин/см, о чем можно судить по обрыву развития полос напряжений на каплях дисперской фазы.

Возникновение напряжений в объеме сопровождается появлением спектральных полос напряжения. При некоторых значениях напряжений

возникает нарушение однородности среды, сопровождающееся возникновением дисинклинации. Такие дисинклинации, распространяющиеся вдоль полосы напряжений, могут представлять собой фронт перехода от напряженного состояния раствора через нарушение однородности к полностью переориентированной системе. Вышедшие на поверхность стекла (в приглазенный слой) дисинклинации сохраняются продолжительное время и фиксируют направление развития полос напряжений (рис. 4, б).

Вращение доменов приводит к возникновению деформаций сжатия с одной стороны ряда и растяжения — с другой. На противоположном стекле кюветы наблюдается обратная картина деформации. Поворот раствора в

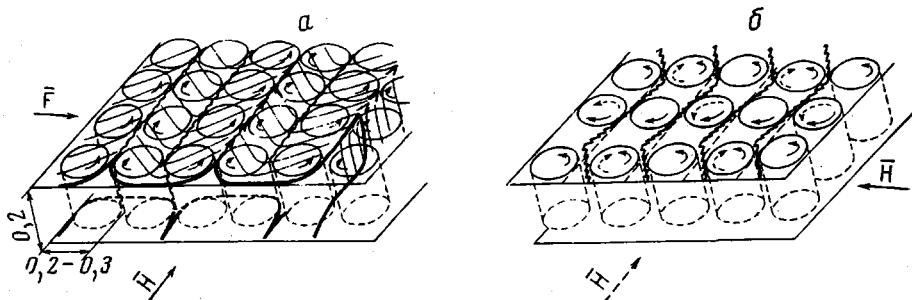


Рис. 7. Схема переориентации раствора ПБА в магнитном поле (а) и возникновение зигзага на полосах напряжений после поворота образца в магнитном поле (б)

магнитном поле на  $90^\circ$  (рис. 7, б) приводит к появлению зигзага на возникших в первом цикле полосах напряжений. Такая схема объясняет как излом полос напряжений, так и чередование включения дисинклинаций (через одну) и полосы напряжений. Как и в принятых теориях, деформация кручения цилиндра с неподвижным основанием приводит к восстановлению первоначальной ориентации раствора после снятия магнитного поля.

Полученные результаты позволяют высказать предварительные соображения о структуре анизотропных растворов ПБА в ДМАА.

Судя по поляризационно-оптическим наблюдениям и поведению растворов в магнитном поле, их можно отнести к нематическому типу кристаллов. Правильный взаимный сдвиг вдоль цепи при параллельном расположении молекул вносит специфику в нематическую структуру анизотропных растворов ПБА.

Переориентация такого раствора в магнитном поле осуществляется не поворотом отдельных молекул, а переносом целых участков (доменов) с определенной ориентацией. Таким участкам приписывается не флюктуационная природа, а обусловленные термодинамическими причинами прочность и стабильность.

При воздействии магнитного поля кроме простой ориентации вдоль поля возможны (по изменениям ИК-спектров) и более сложные повороты молекул, способные привести к созданию нового межмолекулярного порядка.

Авторы выражают искреннюю благодарность Г. И. Кудрявцеву, А. В. Волохиной и В. Д. Калмыковой за интерес к работе и предоставленные образцы.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
14 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., B13, 707, 1971.
2. G. W. Gray, Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals, N. Y., 1962.
3. G. L. Wilkes, Polymer Letters, 10, 935, 1972.

4. R. W. Duke, D. B. DuPre, J. Chem. Phys., 60, 2759, 1974.
5. В. М. Чайковский, И. Г. Чистяков, Труды III Всесоюзной конференции по жидким кристаллам, Иваново, 1973, стр. 18.
6. А. Г. Кольцов, Н. Г. Бельникович, А. В. Грибанов, С. П. Папков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., B15, 645, 1973.
7. E. Iizuka, J. Phys. Soc. Japan., 34, 1054, 1973.
8. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., B15, 757, 1973.
9. В. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, С. П. Папков, О. В. Королькова, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, О. Б. Семенов, Высокомолек. соед., A16, 169, 1974.
10. Т. С. Соколова, С. Г. Ефимова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., A15, 2501, 1973.
11. В. М. Тульчинский, Диссертация, 1974.
12. А. А. Панфилова, В. А. Платонов, В. Г. Куличихин, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Коллоидн. ж., 37, 240, 1975.
13. Б. Н. Башмаков, Ю. Н. Хромов, Физика твердого тела, «Высшая школа», 1971.
14. L. S. Ornstein, W. Kast, Trans. Faraday Soc., 27, 932, 1933.