

УДК 541.64:532.9:538.311

**ПОВЕДЕНИЕ В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ  
ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОГО РАСТВОРА  
ПОЛИ- $\gamma$ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТА**

Шепелевский А. А., Гинзбург Б. М., Алумян Ю. А.,  
Овсянникова Л. А., Власов Г. П., Френкель С. Я.

Методами поляризационной микроскопии и малоугловой дифракции линейно поляризованного света исследовано поведение в постоянном магнитном поле холестерических растворов поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамата в дихлоруссной кислоте. Исходная структура раствора в начальный период после приложения магнитного поля разбивается на индивидуализированные фрагменты вытянутой фибрillярной формы, сохраняющие внутри себя холестерический порядок. Эти фрагменты (холестерические изохроматы) поворачиваются по и против часовой стрелки до положения, при котором ось холестерической структуры перпендикулярна направлению поля. По мере приближения к этому положению одновременно с поворотом начинается увеличение шага холестерической структуры, т. е. раскрутка. В процессе раскрутки формируются фибрillярные элементы с внутренней нематической упорядоченностью.

Поведению в магнитных полях лиотропного полимерного холестерического жидкого кристалла, возникающего в растворах поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамата (ПБГ) [1, 2], посвящено значительное количество работ, например [3, 4]. Было обнаружено, в частности, что, как и в низкомолекулярных холестериках с положительной анизотропией диамагнитной восприимчивости, приложение постоянного магнитного поля приводит к релаксации текстуры в положение, при котором ось холестерической структуры (ХС) перпендикулярна направлению напряженности  $H$  магнитного поля и к увеличению шага ХС с ростом  $H$  в соответствии с известной закономерностью [5–7], согласно которой при  $H=H_c$  ( $H_c$  – некоторое критическое значение)  $P \rightarrow \infty$  ( $P$  – шаг ХС). При  $H > H_c$  равновесным состоянием раствора является нематическое. Второй процесс называют раскруткой ХС или переходом холестерик – нематик. (По причинам, указанным ниже, вместо обычно применяемого термина «холестерическая спираль» здесь используется термин «холестерическая структура»; понятия ось, шаг, раскрутка ХС тождественны соответствующим понятиям, относящимся в литературе к холестерической спирали.) В то же время механизм изменений ХС в растворах ПБГ оказывается сложным, и многие вопросы кинетики ориентации остаются невыясненными. Перечислим некоторые из них.

1. Понятие холестерическая спираль означает лишь некоторую идеализированную модель (бесконечных размеров), введенную для описания специфического закручивания директоров при переходе от одного квазинематического слоя к другому. Оно не означает существования холестерических спиралей, как элементов ХС образца. Напротив, на многочисленных микрофотографиях холестериков с текстурой «отпечатков пальцев» видно, что направление оси ХС в отсутствие внешнего поля плавно меняется по образцу, и эта плавность нарушается лишь в местах дефектов. Следовательно, при приложении постоянного магнитного поля различные участки ХС будут испытывать различное воздействие, вплоть до вращения соседних участков непрерывной ХС в противоположные стороны, что

неизбежно приведет к «разбиению» ХС на некоторые индивидуализированные фрагменты, сохраняющие внутри себя холестерическую упорядоченность. Следовательно, структурному переходу в холестерическом растворе ПБГ, связанному с молекулярной ориентацией, на самом деле предшествует переход от непрерывной к фрагментарной текстуре, сопровождающийся ориентацией фрагментов. Кооперативный характер перехода заслуживает подробного изучения. В литературе же практически отсутствуют сведения о существовании подобных фрагментов, механизме их ориентации, размерах и т. п.

2. Интерес представляет сочетание процессов ориентации фрагментов ХС и молекулярной ориентации, как следствия раскрутки ХС. В частности, в зависимости от внешних условий и особенностей объектов эти процессы, по-видимому, могут протекать последовательно (сначала ориентация фрагментов ХС, а затем раскрутка) или в значительной степени одновременно. Кроме того, известно, что в любых жидких кристаллах с полем взаимодействует не одна молекула, а некоторый молекулярный кластер (агрегат, домен, рой и т. п.). Хотя понятие «кластер» и другие аналогичные термины широко используют в литературе для обозначения элементов структуры, однако в плане определения этих элементов сделаны лишь оценки количества образующих их молекул (см., например, [4]). Поэтому представляет интерес проследить за формированием нематических кластеров при переходе холестерик — нематик и сделать оценку их размеров и формы.

В предыдущей публикации на эту тему [8] мы сообщали об ориентирующем воздействии постоянного магнитного поля на лиотропный полимерный холестерик. Данная работа представляет собой попытку прояснить некоторые из деталей процесса ориентации раствора ПБГ в дихлоруксусной кислоте в постоянном магнитном поле с позиций образования структурных элементов. В качестве методов исследования были выбраны методы оптической поляризационной микроскопии и малоугловой дифракции линейно поляризованного света.

Схема установки для регистрации дифракции приведена на рис. 1. Величина  $H$  составляла 1 или 1,3 Тл. Микрокартины регистрировали с помощью съемного микроскопа с фотокамерой, устанавливаемого в случае необходимости вместо элементов 8–10. Образцы ПБГ имели  $M_w=2 \cdot 10^5$ , синтез описан в работе [9]. Растворы ПБГ в свежеперегнанной кислоте готовили в плоских оптических кюветах с зазором 1 мм; после заполнения, кюветы герметизировали пистолетом в среде  $N_2$ . Для созревания ХС растворы выдерживали при комнатной температуре ~1 мес. При более длительном стоянии (более нескольких месяцев) в растворах в дихлоруксусной кислоте могут происходить химические изменения ПБГ [10]. Поэтому после длительного экспериментирования, как правило, приходилось готовить новые растворы и выбирать среди них те, в которых наилучшим образом сформировалась текстура отпечатков пальцев.

В данной работе результаты представлены сериями фотографий, снятых от растворов двух концентраций 18,5 и 25%. На 18,5%-ных растворах наилучшим образом удалось зафиксировать процесс ориентации ХС, на 25%-ных растворах — процесс раскрутки. В остальном выбору концентраций не придавали принципиального значения, лишь бы она превышала вторую критическую и при этом растворы оставались бы достаточно подвижными, чтобы их вязкость не препятствовала ориентации растворов в магнитном поле.

На рис. 2 представлены микрофотографии и  $H_c$ -дифрактограммы различных этапов ориентации растворов ПБГ. В исходном состоянии (рис. 2, а) все направления ориентации осей ХС равновероятны. Это проявляется в кольцевой форме дифракционных рефлексов (рис. 2, г, г'). На фотографии отчетливо видны два дифракционных порядка, хотя наблюдается до четырех-пяти порядков. Через 5 мин после приложения магнитного поля на микрофотографиях выявить какие-либо изменения невозможно, хотя при наблюдении в микроскоп видно вращение фрагментов ХС. Здесь дифракционный метод оказывается значительно более чувствительным; на дифрактограммах наблюдаются заметные изменения (рис. 2, д, д'). В первую очередь это относится к рефлексам высших порядков, часть которых исчезает. Рефлекс второго порядка несколько опережает в перестройке рефлекс первого порядка; рефлекс первого порядка сначала превращается в штриховой в своей центральной части и дуго-

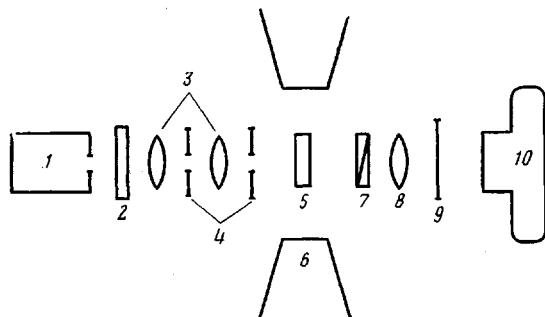


Рис. 1. Схема магнитооптической установки: 1 – источник света – лазер гелий-неоновый типа ЛГ-36, 2 – фильтр, 3 – линза, 4 – диафрагма, 5 – образец, 6 – полюсные наконечники электромагнита, 7 – анализатор, 8 – линза, 9 – экран, 10 – фотоаппарат

образный по краям. Когда через 30 мин дифрактограмма принимает  $x$ -образный характер (рис. 2,  $e, e'$ ), на микрофотографии становится отчетливо различима зигзагообразная форма полосатой структуры ХС (рис. 2,  $b$ ). В дальнейшем  $x$ -образный рефлекс превращается сначала в  $\Delta$ -образный, а затем в штриховой (рис. 2,  $ж, ж'$ ), чему на микрофотографии соответствуют полосы ХС, вытянутые вдоль поля (рис. 2,  $в$ ). Последнее означает, что оси ХС образуют плоскостную текстуру в любом сечении, перпендикулярном силовым линиям магнитного поля. Это наблюдается, если анизотропия диамагнитной восприимчивости молекул холестерила положительна [11].

В процессе формирования этой текстуры происходит поворот значительных по протяженности фрагментов ХС, как целого. Из непосредственных наблюдений в микроскоп и из дифрактограмм следует, что есть два набора таких фрагментов ХС, вращающихся к положению равновесия по часовой стрелке и против нее. В работе [12] методом ЯМР были исследованы растворы ПБГ в дихлорметане. Было отмечено, что при переориентации развернутого в нематик раствора образуется множество малых доменов, вращающихся как целое по часовой стрелке или против и имеющих единую в пределах домена ось молекулярной ориентации. Эти домены авторы работы [12] назвали нематическими изохроматами. Следуя работе [12], назовем фрагменты ХС (на которые разбивается исходная структура при приложении поля), поворачивающиеся в поле как единое целое без потери спиральной закрученности нематических слоев в них, холестерическими изохроматами (ХИ). На рис. 3 ХИ изображены как участки, ограниченные с одной или обеих сторон изломами полосатой зигзагообразной структуры. Изохромат, изображенный на рис. 3,  $a$ , отчетливо виден на рис. 2,  $b$ .

Отметим, что возможны различные случаи образования ХИ. На рис. 3 изображены схемы трех типов, реально наблюдавшихся нами ХИ. В случае, показанном на рис. 3,  $a$ , изогнутая структура распрямляется и происходит вытягивание соседних ХИ и последующее их слияние. В случае, показанном на рис. 3,  $b$ , структура складывается, что приводит к возникновению упругих моментных напряжений, противодействующих складыванию. При снятии внешнего поля структура обратимо восстанавливается; если же поле продолжает ориентировать ХИ, то в месте излома возникает нарушение сплошности ХС (рис. 2,  $в$ ). Оно сохраняется длительное время и в стадии плоской текстуры осей ХС как следы границ ХИ. Случай, представленный на рис. 3,  $в$ , показывает «ловушку», в которую может попасть ХИ. Для его поворота обычно требуется значительно большее время, поскольку вращение соседних ХИ, с которыми он связан, стремится развернуть его в еще более неравновесное по отношению к полю положение. Таким образом, прямыми методами установлено наличие ХИ. Ниже мы дадим оценку их размеров, а сейчас обсудим более детально поведение ХИ в магнитном поле.

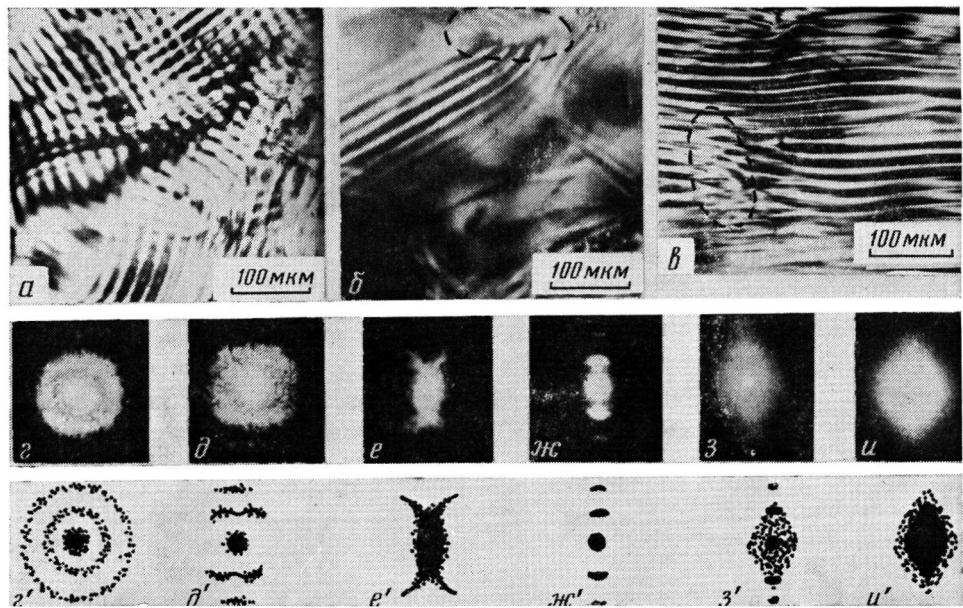


Рис. 2. Микрокартины (*a–c*),  $H_v$ -дифрактограммы (*g–u*) и соответствующие схемы дифрактограмм (*e'–u'*) растворов ПБГ в дихлоруксусной кислоте. Направление поля горизонтальное,  $c=18,5\%$ ,  $H=1$  Тл кроме *u*, где  $c=25\%$ ,  $H=1,3$  Тл. Микрокартины: *a* – время экспозиции в поле  $\tau=0$  (исходная структура), через  $\tau=5$  мин микрокартина практически не меняется; *b* –  $\tau=30$  мин; *c* –  $\tau=90$  мин. На рисунке *b* обведен участок излома, ограничивающий изохромат; на рисунке *c* обведен след излома.  $H_v$  – дифрактограммы: *g* –  $\tau=0$ , *g'* – 5, *e* – 30, *ж* – 90, *з* – 180, *u* – 320 мин

Механический момент  $M$ , действующий на нематический слой в магнитном поле, зависит от угла  $\psi$  между направлениями директора и поля:  $M=\Delta\chi \sin \psi \cos \psi H^2$ , где  $\Delta\chi$  – анизотропия диамагнитной восприимчивости жидкого кристалла. Таким образом, максимальный момент  $M$  будет действовать на слои, для которых  $\psi=45^\circ$ . Легко показать, что максимальный крутящий момент будут испытывать те ХИ, ось которых составляет с полем угол  $\varphi$ , также равный  $45^\circ$ . Соответственно, для таких ХИ угловая скорость вращения будет максимальной, а при  $\varphi=0$  и  $90^\circ$  равной нулю. Такая зависимость угловой скорости должна приводить к тому, что после приложения поля в первую очередь уменьшится количество ХИ при  $\varphi=45^\circ$  или близких значениях. Однако дифрактограмма, текстурирующаяся в первые же минуты после приложения поля, обнаруживает провал интенсивности не при  $\varphi=45^\circ$ , а при  $\varphi=0$  (вдоль поля). Это противоречие можно объяснить, по-видимому, тем, что ХИ – не независимые образования, а фрагменты непрерывной структуры, т. е. связностью системы. Сделаем оценку скорости вращения ХИ, находящихся первоначально вблизи  $\varphi=0$ . Будем считать, что угол, на который поворачиваются указанные ХИ, равен углу  $\alpha$  (рис. 2, *δ'*) от экватора дифрактограммы до края дугообразного рефлекса. Измерив этот угол, получим, что угловая скорость изохроматов составляет  $(4–6)'/s$ . В дальнейшем представляет интерес исследовать, как влияют различные свойства системы и внешние условия на указанную скорость.

Размеры ХИ в начальной стадии, когда еще не началось их слияние, можно оценить по микрокартикам. Они составляют в среднем (4–8)  $P$  вдоль и (6–12)  $P$  поперек оси ХС. Величина  $P$  составляет 33 мкм. Аналогичные данные можно получить из дифрактограмм. Действительно, дифракция от индивидуализированных ХИ без учета их внутренней периодичности сосредоточена вблизи первичного пучка. Сложность ситуации заключается, однако, в том, что даже до индивидуализации ХИ (т. е. до приложения поля) вблизи центра дифрактограммы имеется сильное диффузное рассеяние, так называемое «центральное пятно» [13], про-

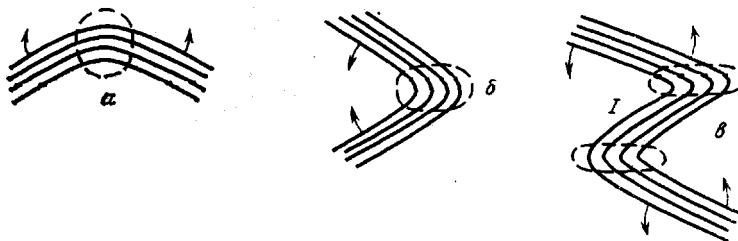


Рис. 3. Схемы реально наблюдавшихся типов холестерических изохроматов. Стрелками показано направление их вращения при горизонтальном направлении магнитного поля. В случае *a* в результате поворота изохроматов происходит их слияние; в случае в цифре I отмечен изохромат, попавший в «ловушку»

исхождение которого может быть связано не с ХИ, а с наличием полидисперсных по размерам и ориентации двулучепреломляющих и примерно изометричных элементов. Тем не менее с появлением ХИ центральное пятно становится явно анизотропным (рис. 2, *e*, *e'*). Понятно, что отношение размеров осей «пятна» в приближении малых углов равно отношению размеров анизометричных рассеивающих элементов. Грубая оценка по картинам дифракции показывает, что поперек направления поля размеры в ~1,5 раза больше, чем вдоль поля, и это согласуется с микроскопическими наблюдениями.

Обратимся снова к дифрактограмме на рис. 2, *d*, *d'*. Расстояние дугобразной части рефлекса от центра дифрактограммы сохранилось неизменным; в то же время штриховая часть приблизилась к центру, т. е. произошло увеличение  $P$  (в ~1,2 раза) в соответствующих ХИ, причем значительная часть этих ХИ еще далека от равновесного положения, распределение осей ХС охватывает область азимутальных углов около  $90^\circ$  (рис. 2, *d'*). Таким образом, у значительной части ХИ одновременно с поворотом в направлении поперек поля происходит частичная раскрутка. ХИ, которым соответствует дуговая часть рефлекса, напротив, на начальном этапе ориентации поворачиваются без заметной раскрутки. Итак, проведенные эксперименты показывают, что относительно процессов ориентации и раскрутки система является изначально неоднородной, так как протекание этих процессов зависит от углового положения ХИ относительно направления поля.

На рис. 2, з представлены заключительные этапы раскрутки ХС. Штриховые рефлексы резко ослабляются по интенсивности, и появляется сильное диффузное рассеяние «ромбовидной» формы в значительно больших углах. По мере выдерживания в поле штриховые рефлексы размываются все сильнее вплоть до их полного исчезновения. Казалось бы, это можно трактовать как исчезновение периодичности, характерной для холестериков, однако микроскопический метод, оказывающийся здесь более надежным, показывает, что при отсутствии штриховых рефлексов на микрофотографиях наблюдаются следы холестерической периодичности, хотя текстура сильно размазана, а периодичность в высокой степени искажена различными нарушениями. В соответствии с теорией паракристаллов [14], для точечных одномерных решеток достаточно дисперсии периодов в 25%, чтобы рефлекс исчез; для исследуемых нами не точечных решеток дисперсия может быть еще меньше. Исчезновение рефлексов и текстуры отпечатков пальцев сопровождается усилением ромбовидного рефлекса, который следует трактовать как дифракцию новых рассеивающих элементов фибриллярного характера, ориентированных большой осью вдоль поля. Таким образом, в недрах холестерической структуры формируются зародыши ориентированной нематической фибриллярной фазы с отношением полуосей ~1,5. Продольный размер фибрилл составляет 0,5 $P$  (3 мкм). Можно предположить, что фибриллярные элементы формируются в результате появления л-стенок в процессе раскрутки ХС.

Подводя итог, можно сказать, что в процессе ориентации и раскрутки в нематик полимерного лиотропного холестерика в магнитном поле обра-

зуется два типа структурных элементов, соответствующих двум стадиям перехода. На стадии ориентации холестерика появляются ХИ (фибриллярные элементы, представляющие собою фрагменты ХС). На стадии раскрутки — нематические фибриллярные элементы. Сами стадии не разделяются четко; всегда есть область углов вращения ХС, где одновременно с вращением происходит и ее раскрутка.

Авторы благодарят Э. Л. Аэро за обсуждение результатов, сделанные замечания и полезные советы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Robinson C.* Trans. Faraday Soc., 1956, v. 52, № 4, p. 571.
2. *Robinson C., Ward J. C., Beevers R. B.* Disc. Faraday Soc., 1958, № 25, p. 29.
3. *Sobajima S.* J. Phys. Soc. Japan, 1967, v. 23, № 5, p. 1070.
4. *Itsuka E.* Advances Polymer Sci., 1976, № 20, p. 79.
5. *Duke R. W., Du Pre D. P.* J. Chem. Phys., 1974, v. 60, № 7, p. 2759.
6. *De Gennes P.* Solid State Commun., 1968, v. 6, № 3, p. 163.
7. *Meyer R. B.* Appl. Phys. Letters, 1968, v. 12, № 9, p. 281.
8. Шепелевский А. А., Гинзбург Б. М., Френкель С. Я. В кн.: Тез. конф. по межмолек. взаимодействию и конформациям молекул. Баку: Изд-во АзГУ, 1978, с. 165.
9. *Blout E. R., Karlson R. H.* J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 5, p. 941.
10. Волькенштейн М. В., Кольцов А. И., Маршаль Ж. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 6, с. 944.
11. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. с. 276.
12. *Orwoll R. D., Vold R. L.* J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, № 21, p. 5335.
13. Бресткин Ю. В., Гинзбург Б. М., Монева И. Г. Высокомол. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2222.
14. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 213.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
9.VII.1984

#### BEHAVIOUR OF CHOLESTERIC SOLUTION OF POLY- $\gamma$ -BENZYL-L-GLUTAMATE IN THE CONSTANT MAGNETIC FIELD

Shepelevskii A. A., Ginzburg B. M., Alumyan Yu. A.,  
Ovsyannikova L. A., Vlasov G. P., Frenkel' S. Ya.

#### Summary

The behaviour of cholesteric solutions of poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate in dichloroacetic acid in the constant magnetic field has been studied by polarization microscopy and small-angle diffraction of linearly polarized light methods. The initial structure of the solution is splitted in the magnetic field onto individual elongated fibrillar fragments having the cholesteric order. These fragments are turned up to position when the axis of the cholesteric structure being normal to the direction of the field. The approachment to this position is accompanied by an increase of the lead of the cholesteric structure, i. e. by uncoiling. During uncoiling the fibrillar elements having the internal nematic order are formed.