

УДК 541.64:537.212

**ОСОБЕННОСТИ НАЧАЛЬНЫХ ЭТАПОВ ВОЗДЕЙСТВИЯ  
ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ  
ПОЛИ- $\gamma$ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТА**

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

Методами оптической поляризованной микроскопии и малоугловой дифракции линейно поляризованного света исследованы изменения во времени холестерической структуры неориентированных растворов полигибридного полипи(  $\gamma$ -бензил-L-глутамата в N-метилпирролидоне под действием электрических полей частоты 50 Гц. При достаточно сильных полях начальные этапы структурных перестроек характеризуются уменьшением средних значений шага холестерических спиралей, что объясняется их конической деформацией. Предложена модель структурной перестройки, включающая в себя поворот осей холестерических спиралей, искаженных конической деформацией, поперек направления электрического поля.

Процессы ориентации и переход холестерик — нематик в ЖК-растворах полигибридного полипи(  $\gamma$ -бензил-L-глутамата (ПБГ) под действием электрических полей исследованы в ряде работ [1—3]. В наших предыдущих работах [4, 5] были исследованы те же процессы в ЖК-растворах ПБГ, но наряду с уже известными наблюдался ряд не упоминавшихся ранее особенностей переходов холестерик — нематик, таких как фрагментация холестерических спиралей, частичная их раскрутка на стадии ориентации, формирование нематических зародышей в недрах холестерической фазы и т. д.

В работе [5] упоминалось, что на начальных этапах воздействия достаточно сильного электрического поля наблюдается не рост шага  $P$  холестерической спирали, как обычно бывает при раскрутке, а его уменьшение. О таком необычном поведении неориентированной холестерической фазы ЖК-растворов полимеров в электрическом поле, насколько нам известно, сообщалось впервые.

Данное сообщение посвящено исследованию и интерпретации уменьшения шага  $P$  холестерической спирали в ЖК-растворах ПБГ на начальных этапах воздействия электрического поля. Уменьшение величин шага спирали, объясняется конической деформацией холестерических спиралей, предсказаний Мейером [6—9], но, по данным монографий [7, 8], никогда ранее не наблюдавшейся, поскольку обычно  $K_{22} < K_{33}$  ( $K_{22}, K_{33}$  — соответственно константы упругости кручения и продольного изгиба), а для ее экспериментального наблюдения требуется обратное соотношение  $K_{22} > K_{33}$ . В книге [9] рассматривается несколько работ, где наблюдалось уменьшение шага спирали  $P$  в холестерических смесях низкомолекулярных веществ, однако, как справедливо отмечают авторы работы [9], применявшиеся в этих работах методы измерения  $P$  (по данным вращения плоскости поляризации и селективного отражения света), не позволяют однозначно отнести уменьшение  $P$  к конической деформации, поскольку одновременно происходят текстурные переходы, что может вызвать аналогичные экспериментально регистрируемые эффекты.

В данной работе измерение шага спирали  $P$  проводили методами малоугловой дифракции линейно поляризованного света и оптической поляризационной микроскопии, что позволяет однозначно оценить уменьшение  $P$ , связанное с конической деформацией.

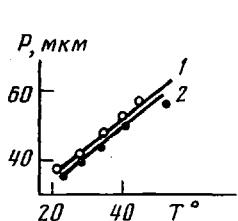


Рис. 1

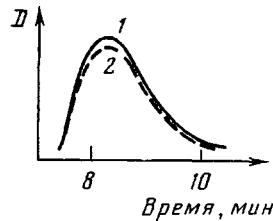


Рис. 2

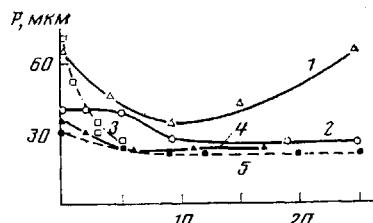


Рис. 3

Рис. 1. Температурная зависимость шага спирали  $P$ , определенная для растворов ПБГ ( $c=18,9\%$ ), предварительно подвергнутых воздействию электрического поля  $\sim 20$  кВ/м при первом (1) и втором нагреваниях (2)

Рис. 2. Хроматограммы ПБГ: зависимость оптической плотности растворов в трифторуксусной кислоте от времени удерживания для исходного образца (1) и полимера, переосажденного из раствора, после воздействия поля  $\sim 20$  кВ/м (2)

Рис. 3. Зависимости шага спирали  $P$  от времени после включения поля  $\sim 20$  кВ/м. Зависимости 1, 3-5 определены по микрокартинам, 2 - по меридиану, 6 - по экватору  $H_v$ -дифрактограмм. Концентрации растворов ПБГ  $c=17,8$  (1),  $18,3$  (2),  $18,9$  (3),  $20,2\%$  (4); 5 - блок-сополимер ПБГ : ПС = 5,6 : 1,  $c=22,4\%$

Рис. 4. Схема зависимости шага спирали  $P$  от молекулярной массы ПБГ в растворах в ДМФА [14]. При  $M \sim 2 \cdot 10^5$  разрушение потенциально возможных агрегатов в других растворителях должно приводить только к росту  $P$

Исследовали ЖК-растворы ПБГ в N-метилпирролидоне. Использовали тот же ПБГ, что и в работе [5], с  $M_n=2 \cdot 10^5$ .

В оптические кюветы, предназначенные для стандартных спектрофотометров, вводили электроды из платины, имевшие форму прямоугольных пластин шириной 1 мм (практически равной толщине кюветы), а длиной во всю высоту кюветы. Расстояние между электродами составляло  $\sim 1,5$  см. На электроды подавали переменное электрическое поле частотой 50 Гц и напряженностью от 0 до 500 В/см. Направление электрического поля было перпендикулярным пучку.

Для приготовления образцов навеску ПБГ помещали в кюветы и заливали растворителем в количестве, необходимом для получения определенной концентрации. Структура жидких кристаллов формировалась при  $35^\circ$  в течение 7–15 сут, при этом всегда образовывалась текстура «отпечатков пальцев». Сравнительно низкие температуры формирования ЖК-фазы использовали во избежание испарения растворителя. Контролем герметичности кювет служила хорошая воспроизводимость температурных изменений шага  $P$  (рис. 1) при вариации температуры от комнатной до  $65^\circ$ . При этом температуру меняли ступенчато, через  $2-3^\circ$ , и на каждой ступени выдерживали  $\sim 20$  мин. Погрешность измерения температуры не превышала  $0,5^\circ$ .  $H_v$ -дифрактограммы снимали на лабораторной установке, описанной в работах [4, 5]. В любой момент времени в течение нескольких секунд кювета с образцом могла быть перенесена из дифракционной установки на столик микроскопа МИН-8, с помощью которого проводили параллельную съемку микрокартин в скрещенных поляризаторах. Во всех оптических и электрооптических экспериментах использовали фильтрованное излучение ртутной лампы ( $\lambda=540$  нм). Шаг спирали  $P$  измеряли непосредственно по микрокартинам с помощью горизонтального компаратора ИЗА-2, либо по положению максимумов на дифрактограммах, используя формулу Вульфа – Брэгга с учетом изменения длины волн света в образце.

Для исключения предположений о возможной деструкции ПБГ под действием электрического поля полимер, высаженный из растворов, подвергавшихся действию поля, был исследован методом микрокодоночной эксклюзионной хроматографии [10]. Фторопластовая колонка размером  $0,5 \times 370$  мм была заполнена специально составленной смесью микросферических силикагелей Лихросфер Si-100 и Si-1000, обеспечивающей липкой молекулярно-массовую калибровочную зависимость  $\lg M$  от времени удерживания. В качестве элюента использована трифторуксусная кислота (ТФК), в которой молекулы ПБГ, очевидно, принимают форму статистических клубков, т. е. хроматографируются как обычные гибкоцепные полимеры. В этих условиях хроматограммы фактически являются отражением ММР образцов. Из рис. 2



видно, что хроматограммы образцов, подвергнутых и не подвергнутых воздействию поля, с большой точностью совпадают. Следовательно, в процессе обработки полем ММР образцов не меняется. Трифторуксусная кислота сама приводит к деструкции растворенного в ней ПБГ, однако было показано, что на протяжении 5–6 ч деструкция практически не протекает, тогда как время съемки хроматограмм составляет менее 15 мин.

На рис. 3 представлены зависимости шага  $P$  от времени после резкого приложения к образцу (в течение 2–3 с) электрического поля. На кривой 2 значения шага спиралей получены по положению рефлекса на мерилиане  $H_v$ -дифрактограмм, во всех остальных случаях по микрокартинам. Отчетливо наблюдается падение  $P$  в первые минуты после включения поля, достижение некоторого минимума и последующее возрастание. После выключения поля и «отдыха» образца эффект воспроизводится. Среди кривых, представленных на рис. 3, выделим кривую 5, относящуюся к ЖК-раствору дублок-сополимера ПБС:ПС (при мольном отношении 5,6 : 1). Эта кривая имеет тот же качественный вид, что и остальные кривые для ЖК-растворов гомополимера ПБГ, и тем самым подтверждает тот ранее установленный факт, что при достаточно больших мольных долях ПБГ подобные сополимеры ПБГ с карбоцепными полимерами по-прежнему образуют жидкие кристаллы со всеми присущими им характерными свойствами [11].

Отметим, что при больших временах выдержки в поле измерение шага спирали становится затруднительным: на  $H_v$ -дифрактограммах рефлексы размываются полностью, так что по виду  $H_v$ -дифрактограмм можно было бы сделать заключение о завершении перехода холестерик – нематик, если бы не микрокартинны, свидетельствующие о сохранении холестерической упорядоченности в локальных участках образца и о возникновении сильнейшей полидисперсности значений  $P$ . Вследствие этой полидисперсности и полного размытия текстуры «отпечатков пальцев» в большей части образцов измерения  $P$  по микрокартинам также теряют смысл. Поэтому кривые на рис. 3 обрываются при достаточно больших временах. Увеличение полидисперсности системы по значениям  $P$  вблизи критических полей перехода холестерик – нематик отмечалось и в предыдущей работе [5]. Известно, что при прочих равных условиях степень «раскрученности» холестерической спирали зависит от шага неискаженной полем исходной холестерической спирали  $P_0$ , а величина критического поля обратно пропорциональна  $P_0$  [7–9]. Отсюда следует, что вне зависимости от происхождения всегда имеющейся некоторой полидисперсности системы по значениям  $P_0$  приложенное электрическое (или магнитное) поле будет усиливать эту полидисперсность.

Проанализируем еще одну возможную причину уменьшения  $P$  в электрическом поле, а именно возможное разрушение агрегатов молекул ПБГ, образующих квазинематические слои. Такие агрегаты обнаружены в разбавленных растворах ПБГ в различных растворителях [12, 13]. Исключение в этом плане составляют ДМФА и *m*-крезол [13], поэтому растворы ПБГ в них могут быть приняты за реперные, где зависимости  $P$  от ММ эквивалентны зависимостям от осевого отношения  $L/D$  ( $L$  – длина молекулы или агрегата,  $D$  – их поперечный размер). В работе [14] нами было обнаружено, что зависимость шага спирали  $P$  от ММ в ЖК-растворах ПБГ в ДМФА проходит через максимум вблизи  $M_n = 2 \cdot 10^6$ . Поскольку исследуемый в данной работе ПБГ имел именно такую ММ, то вне зависимости от типа агрегатов образующихся в N-метилпирролидоне, их разрушение будет приводить только к увеличению шага, что подтверждает рис. 4. Таким образом, падение  $P$  не может быть объяснено разрушением агрегатов.

Уменьшение шага спирали  $P$  может объясняться увеличением угла закручивания между квазинематическими слоями и сближением этих слоев. Для увеличения угла закрутки в условиях воздействия электрического поля нет никаких физических причин. Что же касается сближения слоев, то действительно, на  $H_v$ -дифрактограммах в начальные моменты времени после включения поля отчетливо видно превращение исходного

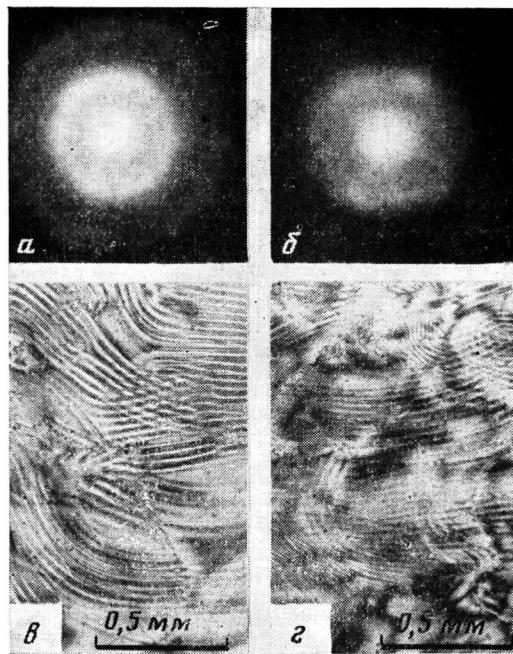


Рис. 5.  $N_v$ -дифрактограммы (*a*, *b*) и микрокартины (*c*, *d*) растворов ПБГ в N-метилпирролидоне ( $c=18-20\%$ ,  $E \approx 20$  кВ/м,  $f=50$  Гц). *a*, *c* – исходный образец; *b*, *d* – образец через 3 мин после включения поля

кольцевого рефлекса в эллипсовидный (рис. 5, *a*, *b*), причем обе оси эллипса больше диаметра исходного кольца, что означает уменьшение шага  $P$  как в меридианальном и экваториальном, так и во всех промежуточных направлениях. Одновременно на микрокартинах видно уменьшение шага на текстурах «отпечатков пальцев» (рис. 5, *c*, *d*), хотя преимущественная ориентация осей холестерических спиралей еще видна не очень явно. В этом отношении дифракционный метод более чувствителен [4]: интенсивность эллипсовидного рефлекса на меридиане явно выше, чем на экваторе (соответственно вертикальное и горизонтальное направления на рис. 5), что свидетельствует с преимущественной ориентации осей холестерических спиралей попереck поля в полном соответствии с теоретическими [7–9] и экспериментальными данными, полученными ранее [1–5]. При дальнейшей выдержке в поле экваториальное рассеяние ослабляется вплоть до полного исчезновения, и остаются только рефлексы на меридиане, трансформирующиеся в процессе последующего перехода холестерик – нематик [4].

Рассмотрим полученные экспериментальные результаты с позиций конической деформации холестерических спиралей [6–9] – единственной, на наш взгляд, возможной причины уменьшения шага спирали  $P$ . Согласно теории [6], коническая деформация сопровождается уменьшением  $P$  и возникает в том случае, если оси холестерических спиралей расположены вдоль направления поля. При этом если  $K_{22} < K_{33}$ , то нет никаких изменений ни в положении молекул относительно поля (они остаются перпендикулярными к нему), ни в величине шага  $P$ , пока поле не достигает некоторой критической величины, свыше которой происходит резкое разрушение холестерической спирали и переход в нематическую фазу. Для ЖК-растворов ПБГ установлено, что величина  $K_{22}$  на 2–3 порядка больше, чем величина  $K_{33}$  [15]. В этом случае происходит коническая деформация с постепенным изменением ориентации молекул и величины шага в интервале полей, определяемых неравенством

$$(K_{33}/K_{22})^{1/2} E_c \leq E \leq (K_{22}/K_{33})^{1/2} E_c, \quad (1)$$

где  $E_c$  – критическое поле раскрутки холестерической спирали.

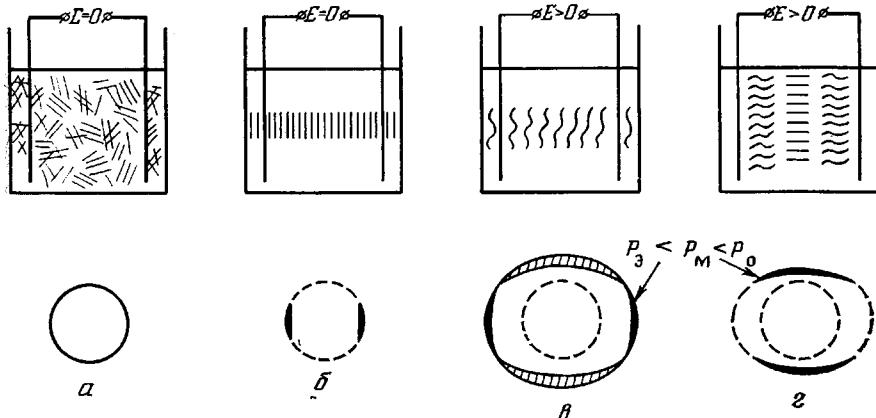


Рис. 6. Модель перестройки структуры растворов ПБГ. Схемы взаимного расположения электродов и холестерических спиралей (вверху) и схемы  $H_v$ -дифрактограмм (внизу). Исходный раствор (а) и выделенные из объема образца холестерические спирали, оси которых параллельны (б, в) и перпендикулярны (з) полю в моменты времени  $t=0$  (б) и  $t>0$  (в, з). Прямыми линиями обозначены неискаженные, волнистыми — искаженные конической деформацией холестерические спирали

В исходном неориентированном образце (которому соответствуют кольцевые рефлексы на  $H_v$ -дифрактограммах) (рис. 6, а) всегда, естественно, имеются холестерические спирали, оси которых расположены вдоль направления электрического поля. Эти спирали дают определяющий вклад в рассеяние на экваторе  $H_v$ -дифрактограмм (рис. 6, б). После включения поля именно эти спирали в наибольшей степени подвергаются конической деформации, что и отражается в наибольшем смещении рефлекса именно в экваториальном направлении (рис. 6, в).

Холестерические спирали, оси которых изначально расположены вдоль меридионального направления должны подвергаться только раскрутке. Однако и в этом случае экспериментально наблюдали уменьшение  $P$  (в частности, кривая 2 на рис. 3 получена по данным меридионального рассеяния). Это объясняется тем, что наряду с процессами конической деформации происходит ориентация холестерических спиралей [5]. Холестерические спирали, искаженные конической деформацией, по-видимому, достаточно быстро ориентируются поперек направления поля, и даже в меридиональном направлении их вклад становится определяющим интенсивность рассеяния (рис. 6, г). Тем не менее из-за того, что в меридиональное рассеяние вносят и недеформированные холестерические спирали и даже несколько раскрученные спирали, шаг, определяемый по меридиональному рассеянию, заметно выше, чем по экваториальному; кроме того, в холестерических спиралах, повернувшихся поперек поля, коническая деформация может в сильной степени релаксировать. В дальнейшем с течением времени экваториальное рассеяние ослабляется вплоть до полного исчезновения, в то время как меридиональное рассеяние усиливается, а шаг, рассчитанный по положению меридионального рефлекса, достигает тех же значений, что и шаг, рассчитанный по экваториальному рассеянию на более ранних стадиях процесса (рис. 3, кривые 2 и 6).

Отметим еще одно обстоятельство: уменьшение шага  $P$  происходит примерно до одного уровня вне зависимости от исходной концентрации полимера. Это также свидетельствует против гипотезы о разрушении агрегатов как причины уменьшения  $P$ , ибо в противном случае концентрационные различия исходных образцов проявлялись бы и в уровне падения  $P$ : чем выше концентрация, тем ниже  $P$  на всех стадиях процесса. В то же время представления о конической деформации не противоречат указанному факту, так как чем ниже концентрация (выше исходное значение

ние  $P$ ), тем легче должна происходить деформация (меньше упругие константы); возможно, существует предельно допустимая деформация квазинематических слоев, однако это — предмет будущих исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Iizuka E. // Advances Polymer Sci. 1976. V. 20. P. 79.
2. Toyoshima Y., Minami N., Sukigara M. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1976. V. 35. № 3/4. P. 325.
3. Aikawa Y., Minami N., Sukigara M. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1981. V. 70. № 1/2. P. 115.
4. Шепелевский А. А., Гинзбург Б. М., Алуян Ю. А., Овсянникова Л. А., Власов Г. П., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 596.
5. Шепелевский А. А., Алуян Ю. А., Гинзбург Б. М., Овсянникова Л. А., Власов Г. П., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1614.
6. Meyer R. B. // Appl. Phys. Letters. 1968. V. 12. № 9. P. 281.
7. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М., 1982. 198 с.
8. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М., 1978. С. 280.
9. Беляков В. А., Сонин А. С. Оптика холестерических жидких кристаллов. М., 1982. С. 245.
10. Кевер Е. Е., Беленький Б. Г., Ганкина Э. С., Виленчик Л. З., Куренбин О. Н., Жмакина Т. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 403.
11. Сыромятникова Т. А., Власов Г. П., Гинзбург Б. М., Иванова Р. А., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д., Френкель С. Я., Шабельс Б. М., Шепелевский А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 172.
- 12 Doty P., Bradbury J. H., Holtzer A. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 5. P. 947.
13. Kihara H. // Polymer J. 1977. V. 9. № 5. P. 443.
14. Сыромятникова Т. А., Сикора А. М., Гинзбург Б. М., Френкель С. Я., Власов Г. П., Рудковская Г. Д., Овсянникова Л. А., Шабельс Б. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 726.
15. Du Pré D. B. // Polymer Liquid Crystals. Lect. Semin. Santa Margherita Ligure/Ed. by Ciferry A. N. Y., 1982. 383 p.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5.V.1986

#### FEATURES OF INITIAL STAGES OF ACTION OF ELECTRICAL FIELDS ON CHOLESTERIC SOLUTIONS OF POLY- $\gamma$ -BENZYL-L-GLUTAMATE

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

#### Summary

The changes with time of the cholesteric structure of nonoriented solutions of poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate in N-methylpyrrolidone under the action of electrical fields of the 50Hz frequency have been studied by optical polarization microscopy and small-angle diffraction of linearly polarized light methods. For rather strong fields the initial stages of structural rearrangements are characterized by decrease of average values of the cholesteric helix lead as a result of their cone strain. The model of the structural rearrangement is proposed including the turn of axes of cholesteric helices distorted by cone strain transverse to the direction of the electric field.