

УДК 532.783

Г. М. Жаркова¹, О. Ю. Подъячева², С. А. Стрельцов³

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНО-ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

¹Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН,
ул. Институтская, 4/1, 630090 Новосибирск, Россия. E-mail: zharkova@itam.nsc.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный технический университет,
пр-т К. Маркса, 20, 630073 Новосибирск, Россия

В статье рассматриваются свойства полимерно-жидкокристаллических композитов, сформированных методами оптической голографии и модифицированных углеродными наночастицами. Изучено влияние состава, режимов формирования, характеристик предполимерной композиции на электрооптические свойства полученных голографических отражательных и поляризационных решеток. Рассмотрено влияние модификации полимерно-жидкокристаллических композитов путем введения углеродных наночастиц в количестве до 0,1 % на эксплуатационные характеристики, записанных в них решеток.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, полимерно-дисперсные жидкие кристаллы, углеродные нановолокна, поляризационная и отражательная голография.

DOI: 10.18083/LCAppl.2015.3.91

G. M. Zharkova¹, O. Yu. Podyacheva², S. A. Streltsov³

OPTICAL METHODS OF FORMING HIGHLY STRUCTURED POLYMER-LIQUID CRYSTAL COMPOSITES

¹Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS,
Institutskaya St., 4/1, 630090 Novosibirsk, Russia

²Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, pr. Lavrentieva, 5, 630090 Novosibirsk, Russia

³Novosibirsk State Technical University, pr. K. Marksa, 20, 630073 Novosibirsk, Russia
E-mail: zharkova@itam.nsc.ru

The article deals with properties of the polymer-liquid crystal composites formed by optical holography and modified by carbon nanoparticles. The influence of the composition, formation modes, prepolymer composition characteristics on electro-optical properties of the obtained holographic reflective and polarization gratings is discussed. The effect of the modification of the polymer-liquid crystal composites by doping with carbon nanoparticles up to 0,1 % on the exploitation characteristics of the recorded gratings is discussed.

Key words: liquid crystals, polymer-dispersed liquid crystals, carbon nanofibres, polarizing and reflective holography.

Введение

В настоящее время в исследовательских центрах ведутся интенсивные исследования по разработке гибких экранов, микродисплейной техники, модуляторов, оптических затворов и т. д. на основе капсулированных в полимер жидких кристаллов (ЖК) с использованием гибких опорных поверхностей.

Полимерно-дисперсные жидкие кристаллы (ПДЖК) – это композитные пленочные материалы, содержащие капли спонтанно ориентированных анизотропных жидких кристаллов (ЖК) [1–2]. Для их работы не требуется применения поляризаторов, на которых теряется значительная часть света, и при их формировании отсутствует необходимость специальных операций, задающих ориентацию ЖК. Наряду с положительными свойствами, по сравнению с чистыми жидкими кристаллами, применяющимися в традиционных ЖК-дисплеях, ПДЖК характеризуются повышенным уровнем управляющего поля, необходимого для переориентации молекул ЖК в каплях, и изменением времени отклика ЖК на электрический импульс. Поэтому исследования по снижению управляющего поля, улучшению динамических характеристик ПДЖК и созданию на их основе новых материалов с управляемыми характеристиками являются важными для их практического использования в будущих технологиях. Совершенствование таких материалов может идти по двум направлениям: первое – создание высокоструктурированных композитных материалов; второе это разработка новых материалов – ЖК и матриц.

Создание высокоструктурированных материалов позволяет изменять граничные условия взаимодействия ЖК-полимер. В этом плане перспективным методом структурирования ПДЖК является лазерная модификация объемных фоточувствительных материалов, содержащих низкомолекулярные ЖК. Когда исходная композиция, состоящая из светочувствительного мономера, фотоинициирующей системы и ЖК, облучается светом с равномерной интенсивностью, формируются традиционные полимерно-дисперсные ЖК. Если использовать методы оптической голографии и освещать исходную композицию светом интерференционной картины, являющейся результатом суперпозиции двух когерентных лазерных пучков, формируется

периодическая надмолекулярная структура, определяющая оптические свойства сформированного композита [3–8].

Разработка новых жидких кристаллов и полимерных матриц с улучшенными характеристиками – сложный и длительный процесс, поэтому ведется поиск новых подходов, заключающихся в разработке композитных материалов на основе коммерчески доступных жидких кристаллов и полимерных матриц. Введение в состав полимерно-жидкокристаллической композиции малоразмерных металлических или углеродных частиц является одним из перспективных способов изменения свойств композита [9–13].

Цель данной работы представить результаты, полученные авторами, демонстрирующие свойства полимерно-жидкокристаллических композитов, сформированных методами оптической голографии и модифицированных углеродными наночастицами.

Материалы и методы формирования структуры голографических полимерно-жидкокристаллических композитов

При формировании голографических полимерно-жидкокристаллических материалов использовалась технология фотополимеризации предполимерной композиции, основными компонентами которой были светочувствительный мономер, фотоинициатор (краситель) и нематические жидкие кристаллы (НЖК). В качестве мономера использовался *ди-пентаэрипритол-пента/гекса акрилат DPPHA* ($n_p = 1,49$) (Aldrich), в качестве нематического жидкого кристалла – *BL038* ($n_e = 1,799$, $n_o = 1,527$, $\Delta\epsilon > 0$, $T_{NI} = 100$ °C), *5ЦБ* ($n_o = 1,53$, $n_e = 1,711$, $\Delta\epsilon > 0$, $T_{NI} = 35$ °C), *BL087* ($n_o = 1,527$, $n_e = 1,797$, $\Delta\epsilon > 0$, $T_{NI} = 100$ °C), *E7* ($n_o = 1,521$, $n_e = 1,746$, $\Delta\epsilon > 0$, $T_{NI} = 61$ °C). Связующим компонентом служил *винилпирролидон*, фотоинициирующим веществом – *метиленовый голубой* с максимальной чувствительностью в видимой области спектра, соинициатором – *триэта-ноламин*.

Компоненты исходной композиции подвергались ультразвуковой обработке в течение двух часов, в темноте, при температуре выше температуры перехода НЖК в изотропную жидкость.

Потом полученная смесь методом полива наносилась на одно стекло с токопроводящим покрытием, накрывалась вторым стеклом и экспонировалась светом с длиной волны, соответствующей длине волны поглощения красителя, содержащегося в композиции. Толщина образца контролировалась спейсерами и составляла 10–50 мкм.

Формирование полимерно-жидкокристаллических композитов осуществлялась двумя способами. В первом случае фотополимеризация осуществлялась под действием света с пространственно периодическим распределением интенсивности, возникающим при суперпозиции двух когерентных лазерных пучков одинаковой поляризации (рис. 1), во втором случае подавались два когерентных лазерных пучка с ортогональными поляризациями (ортогональными линейными или ортогональными циркулярными) (рис. 2).

После облучения исходной композиции в первом случае возникает периодическая модуляция коэффициента рефракции между полимером и НЖК в соответствующих чередующихся полосах с преимущественным содержанием полимера и ЖК, в результате чего материал приобретает свойства отражательной решетки. Во втором случае возникает периодичность ориентации молекул НЖК в капсулах под действием результирующего поля световой волны, что вызывает модуляцию показателя преломления для той или иной поляризации падающего пробного пучка, и образующаяся решетка проявляет свойства поляризационной голографической решетки (рис. 3).

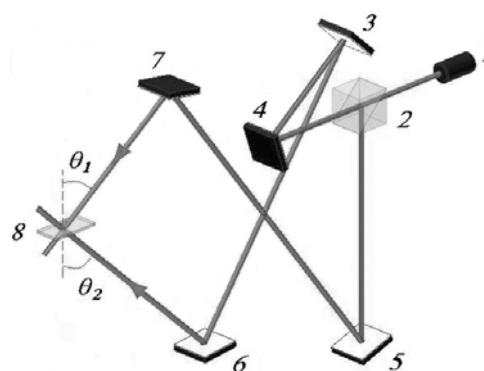


Рис. 1. Схема записи отражательных решеток: 1 – лазер; 2 – светоделительный кубик, 3 ÷ 7 – зеркала, 8 – образец

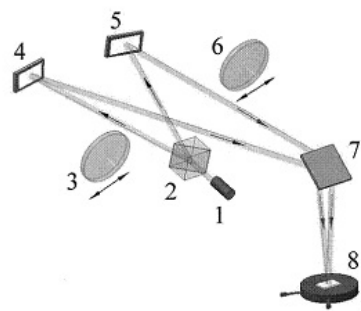
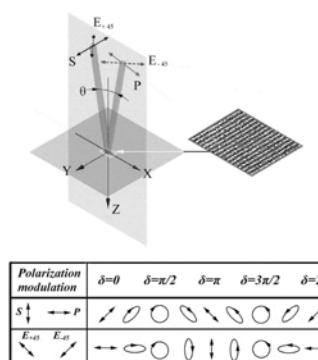


Рис. 2. Схема записи поляризационных голографических решеток: 1 – полупроводниковый лазер ($\lambda = 658$ нм); 2 – призма Волластона; 3, 6 – пластинки $\lambda/2$ ($\lambda/4$); 4, 5, 7 – зеркала; 8 – образец; 9 – нагревательный столик



а



б

Рис. 3. Голографические решетки, записанные путем облучения исходной композиции светом интерференционной картины, являющейся результатом суперпозиции двух плоских когерентных волн:

а – с одинаковой поляризацией; б – с взаимно ортогональной линейной поляризацией (фото сделано при скрещенных поляризаторах)

Качество записанных голографических решеток оценивалось по величине дифракционной эффективности. Дифракционная эффективность (ДЭ) определялась как отношение интенсивности света, дифрагировавшего в первый порядок, к интенсивности света, падающего на образец ($\eta_1 = I_1/I_0$).

Таким образом, изменение граничных условий на поверхности раздела полимер-ЖК путем варьирования формы и размера структурных образований приводит к появлению новых оптических свойств сформированных полимерно-жидкокристаллических композитов.

Спектральные характеристики решеток

Рассмотрим процесс структурирования ПДЖК на примере облучения исходной композиции светом интерференционной картины двух лучей одинаковой поляризации [14]. В первый момент времени в спектре исходной системы регистрируется пик поглощения красителя. Под влиянием света образующиеся радикалы запускают процесс полимеризации, начинает образовываться полимер. Возникает концентрационный градиент мономера в светлых и темных полосках интерференционной картины, что приводит к направленной диффузии мономера и НЖК. В результате в светлых полосках интерференционной картины накапливаются полимер с примесью ЖК, а в темных – ЖК с примесью полимера. Спектр образца постепенно изменяется по мере расходования красителя, пик поглощения красителя исчезает, появляется пик отражения света на формирующейся периодической структуре (рис. 4).

Процесс формирования решетки протекает во времени и зависит от таких факторов, как температура, при которой формируется решетка, соотношение компонентов в исходной смеси, энергия экспонирования, толщина решетки. Ниже приведены результаты экспериментов, характеризующие степень влияния этих факторов на спектральные характеристики решеток. При повышенной температуре быстрее идут процессы диффузии компонентов (из-за снижения вязкости компонентов) и их лучшее фазовое разделение, что приводит к более высокой модуляции коэффициентов рефракции слоев, обогащенных полимером и ЖК, и увеличению пика отражения. При

увеличении температуры от 18 до 37°C отражение решеткой света увеличивается в ~1,8 раза (рис. 5).

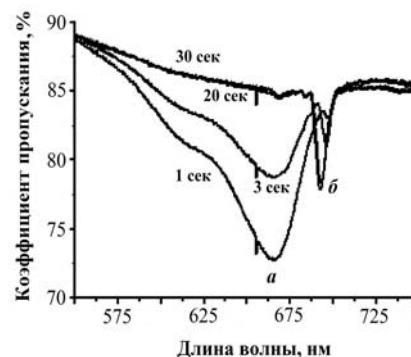


Рис. 4. Динамика формирования отражательной решетки: *a* – пик поглощения красителя, *б* – пик поглощения решетки. Толщина 20 мкм

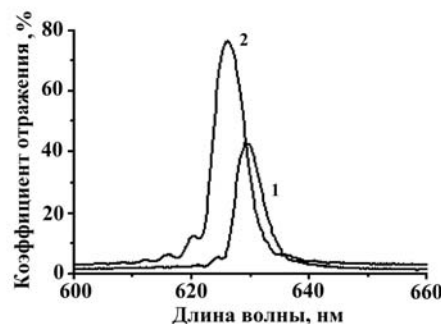


Рис. 5. Влияние температуры на первую стадию формирования решетки: 1 – 18 °С; 2 – 37 °С

Менее заметное влияние оказывает температура на формирование поляризованных решеток [15]. Максимальная дифракционная эффективность достигается при температурах формирования 35–45 °С. Видимо, это тот диапазон температур, при котором гармонично протекают процессы полимеризации, разделения фаз НЖК – полимер и ориентации НЖК под действием результирующего светового поля. При дальнейшем росте температуры эти процессы начинают конкурировать между собой и при температурах выше 50 °С дифракционная эффективность заметно снижается.

Обработка опорных поверхностей стекол (механическим и химическими методами) не оказывает заметного влияния на ориентацию капсулированных в полимер НЖК, которые присутствуют в решетках.

Существенное влияние на структуру полимерно-жидкокристаллической решетки и ее дифракционную эффективность оказывает состав исходной композиции. Исследована зависимость спектров отражения полимерно-жидкокристаллических решеток от состава фотополимерной композиции. Опытные образцы содержали различные концентрации НЖК, красителя, мономеров. Наибольшее влияние на структуру и свойства решетки оказывает концентрация НЖК. С точки зрения управления дифракционной эффективностью внешними полями, желательно, чтобы концентрация НЖК в материале была максимальной. Однако, существует достаточно узкая область концентраций НЖК, при которой образуется отражательная решетка с высоким коэффициентом отражения (рис. 6).

Концентрация НЖК оказывает влияние как на объемное содержание НЖК в решетке, что определяет уровень модуляции коэффициента рефракции решетки, так и на размер капель НЖК, находящихся в полосках, обогащенных НЖК. Если концентрация НЖК высокая, увеличивается объемная доля НЖК, увеличивается модуляция коэффициента рефракции слоев решетки, и дифракционная эффективность должна расти. Но при высокой концентрации НЖК размер образующихся капель НЖК увеличивается, что приводит к нежелательному рассеянию света на границах капли и к понижению дифракционной эффективности решетки. Если концентрация НЖК низкая, то образуются капли меньшего размера, на которых меньше рассеивается свет, что должно приводить к повышению дифракционной эффективности. Однако с уменьшением концентрации снижается модуляция коэффициента рефракции, что вызывает снижение дифракционной эффективности (ДЭ). Таким образом, существует оптимальная для любого состава концентрация НЖК, при которой формируется решетка с максимально высокой дифракционной эффективностью. Кроме этого необходима оптимизация концентраций всех компонентов, входящих в исходную смесь. В дальнейшем все полимерно-жидкокристаллические решетки формировались на одном составе при следующих концентрациях его компонентов: НЖК – 37 %, краситель – 0,3 %, мономер – 52,8 %, соинициатор – 1,2 %, связующий компонент – 8,7 %.

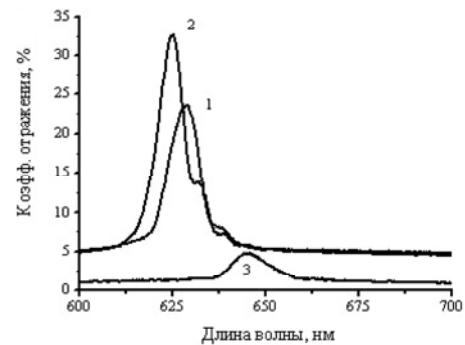


Рис. 6. Влияние состава голографического материала на дифракционную эффективность отражательной решетки. Концентрация НЖК: 1 – 30 %, 2 – 37 %, 3 – 45 %

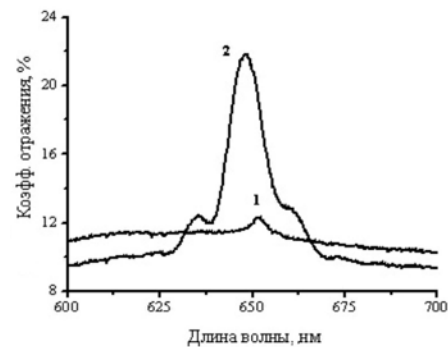


Рис. 7. Влияние типа НЖК на оптические свойства отражательных решеток: 1 – 5ЦБ ($\Delta n = 0,181$); 2 – VL038 ($\Delta n = 0,272$)

Заметное влияние на коэффициент отражения решетки оказывает не только концентрация НЖК, но и другие их свойства, в частности, оптическая анизотропия. На рис. 7 приведены спектры отражения двух решеток, отличающихся типом содержащихся в них НЖК. Видно, что с увеличением оптической анизотропии коэффициент отражения света решетки растет.

Кроме того, с увеличением толщины решетки растет интенсивность дифракционного пика и увеличивается дифракционная эффективность решетки (рис. 8), а плотность мощности экспонирования влияет как на структуру решеток, так и на размер образующихся капель НЖК, что приводит к изменению дифракционных свойств решеток (рис. 9).

Рассматриваемые отражательные и поляризационные голографические решетки отличаются по своим поляризационным характеристикам. Измеренные величины дифракционных пиков отражательной решетки при различных поляризациях падающего пучка света показывают их невысокую зависимость от степени поляризации пучка (рис. 10).

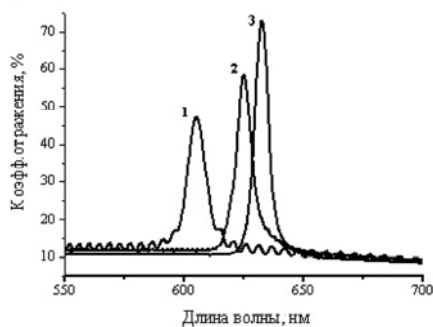


Рис. 8. Спектры отражения голографических решеток разной толщины: 1 – 12 мкм; 2 – 50 мкм; 3 – 100 мкм. Плотность мощности экспонирования 250 мВт/см². Экспозиция 30 сек

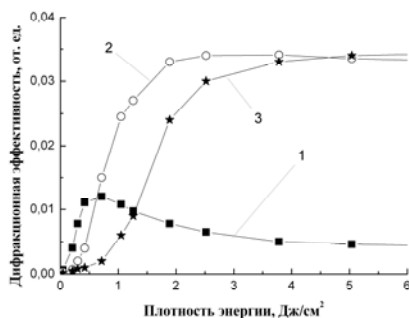


Рис. 9. Зависимость дифракционной эффективности поляризационных голографических решеток от плотности энергии для ЖК-композитов различной толщины: 1 – толщина 10 мкм; 2 – 20 мкм; 3 – 50 мкм. Концентрация НЖК 37 мас. %

Особая структура НЖК, возникающая при записи поляризационных голографических решеток, приводит к зависимости дифракционной эффективности таких решеток от поляризации падающего излучения, а также к различию в состояниях поляризации дифрагировавшего и не дифрагировавшего излучения. В обоих случаях, и при записи поляризационной решетки *s* и *p*-поляризованными пучками, и при записи пучками, поляризованными под углами $\pm 45^\circ$, интенсивности пучков дифрагировавших в первый порядок I_{+1} и I_{-1} были одинаковы. На рис. 11 представлена

зависимость ДЭ поляризационной голографической решетки от азимутального угла поляризации пробного пучка α . Видно, что записанные решетки обладают поляризационной селективностью, дифракционная эффективность сильно зависит от направления поляризации пробного пучка, падающего на поляризационную решетку. При падении *s*- или *p*-поляризованного пробного пучка на решетку, сформированную также *s*- и *p*-поляризованными пучками, не дифрагировавший пучок (0-й порядок) имел ту же поляризацию, что и падающий, а пучки дифрагировавшие в первый порядок имели ортогональную поляризацию, т. е., если падал пучок с *s*-поляризацией, то пучки дифрагировавшие в первый порядок, имели *p*-поляризацию и наоборот. Если на образец падал свет, поляризованный под углами $\pm 45^\circ$, то не дифрагировавший пучок (0-й порядок), а также пучки, дифрагировавшие в первый порядок, имели одинаковую поляризацию, совпадающую с поляризацией падающего на образец света. Для решеток, сформированных пучками, поляризованными под углами $\pm 45^\circ$, при падении пробного пучка, поляризованного под углом $+45^\circ$ или -45° , пучки, дифрагировавшие в первый порядок, имели ортогональную поляризацию, т. е. -45° и $+45^\circ$, соответственно. Не дифрагировавший пучок (0-й порядок) имел ту же поляризацию, что и падающий. Если на такую решетку падал *s*- или *p*-поляризованный пробный пучок, то не дифрагировавший пучок (0-й порядок), а также пучки, дифрагировавшие в первый порядок, имели одинаковую поляризацию, совпадающую с поляризацией падающего на образец света.

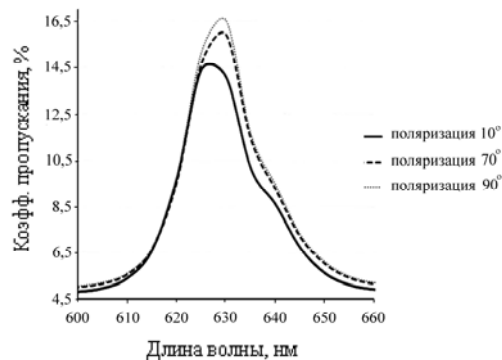


Рис. 10. Поляризационная зависимость спектра отражения голографической полимерно-жидкокристаллической решетки

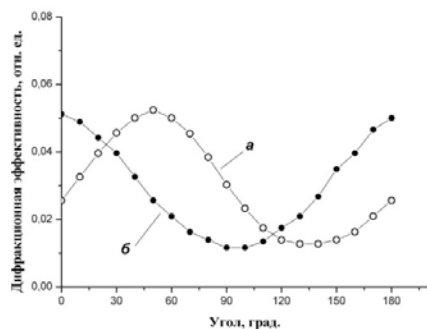


Рис. 11. Зависимость ДЭ поляризационной голографической решетки от азимутального угла поляризации пробного пучка: а – решетка записана *s*- и *p*-поляризованными пучками; б – решетка записана пучками, поляризованными под углом $\pm 45^\circ$ к плоскости падения

Модифицирование полимерно-жидкокристаллических композитов углеродными нановолокнами

Одним из способов, изменяющих физические характеристики ЖК и полимерной матрицы, является введение в состав исходной композиции малоразмерных частиц. В качестве таких частиц используются органические и неорганические наночастицы. В литературе приводятся данные о влиянии углеродных наноматериалов на переориентацию НЖК. Известно, что эти частицы плохо смешиваются с полимерно-жидкокристаллической композицией. Частицы сильно агломерируют, суспензии быстро расслаиваются. Чтобы увеличить количество вводимых углеродных частиц и улучшить стабильность суспензий, используют различные методы их модификации, с целью получения дефектной поверхности, улучшающей сцепление молекул частиц с ЖК и полимерной матрицей. Такими методами являются: механическая активация, окисление, допирование структуры частиц гетероатомами.

Углеродные нановолокна (УНВ) с коаксиально-конической упаковкой графитовых слоев, выходящих на поверхность нановолокон, изначально имеют множественные поверхностные дефекты. Введение азота в углеродную структуру не изменяет морфологии волокон, и при этом сохраняется структура УНВ. Вместе с тем, увели-

чивается дефектность поверхности и изменяются физические свойства нановолокон [16–17]. Так, проводимость модифицированных азотом УНВ уменьшается до 2 См/см по сравнению с исходными УНВ (2,8 См/см) вследствие увеличения структурных дефектов, о чем свидетельствуют данные спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 12). Было установлено также, что химический состав поверхности УНВ определяет его сродство по отношению к среде полимер – ЖК и влияет на ориентацию ЖК при наложении на композит электрического поля. Если в исходных УНВ поверхность состоит только из атомов углерода и небольшого количества кислородных атомов, то в случае N-УНВ на поверхности находятся дополнительно атомы азота в графитоподобном и пиридиноподобном электронных состояниях.

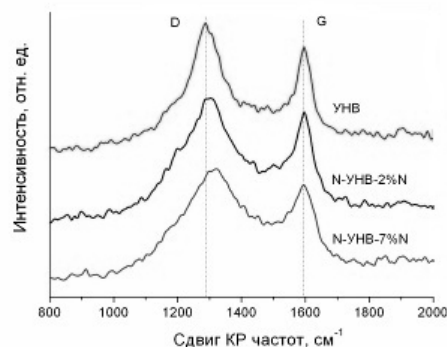


Рис. 12. Спектры комбинационного рассеяния УНВ и N-УНВ

Было найдено, что немодифицированные УНВ образуют агломераты размером ~ 20 мкм. Модификация поверхности УНВ препятствует агрегированию нановолокон, улучшает их диспергирование и позволяет увеличить количество вводимых углеродных нановолокон до 0,1 вес. %. Такое количество добавки не разрушает спонтанную ориентацию молекул НЖК, а, наоборот, способствует более однородной ориентации НЖК в полосках, обогащенных НЖК, что приводит к усилению отражения света решеткой (рис. 13). Введение в состав исходной смеси 0,1 % N-УНВ приводит к небольшому увеличению температур фазовых переходов НЖК.

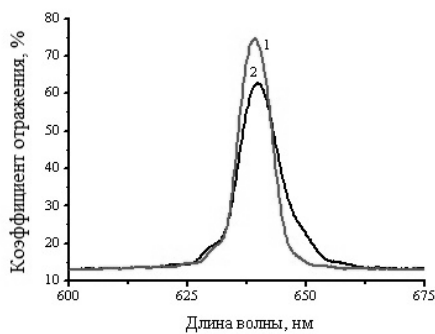


Рис. 13. Влияние концентрации N-УНВ на интенсивность отражения решетки: 1 – 0,1 %; 2 – 0 %

Управление полимерно-жидко-кристаллическими решетками внешними полями

Присутствие в голографической решетке анизотропных жидких кристаллов позволяет управлять ее оптическими свойствами, в частности, ее дифракционной эффективностью. Управлять дифракционной эффективностью можно воздействуя на решетку световым, тепловым или электрическим полем.

Управление световым полем

Описанные выше свойства сформированных поляризационных решеток позволяют управлять дифрагировавшим излучением световым потоком. На рис. 14 представлены фотографии дифракционных картин, полученных при дифракции *s*-поляризованного пробного пучка на решетке, записанной *s*- и *p*-поляризованными пучками. При скрещенных поляризаторе и анализаторе можно погасить не дифрагировавший пучок (0-й порядок), а, когда они параллельны, – пучки, дифрагировавшие в первый порядок.

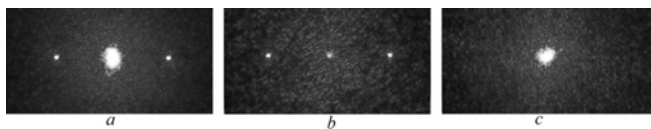


Рис. 14. Фотографии дифракционных картин: *a* – без анализатора; *b* – поляризатор и анализатор скрещены; *c* – поляризатор и анализатор параллельны

Управление тепловым полем

Способ управления дифракционной эффективностью решеток тепловым полем основан на переводе жидких кристаллов, содержащихся в решетке, в изотропное состояние. При температуре

фазового перехода НЖК – изотропная жидкость происходит скачок показателя преломления НЖК. Коэффициент преломления НЖК в изотропном состоянии становится близким к коэффициенту преломления полимерной матрицы решетки, в решетке исчезает модуляция коэффициентов рефракции, дифракция света исчезает, и пропускание света становится максимальным. После охлаждения решетки дифракция света появляется снова, а образец приобретает молочный цвет (рис. 15).

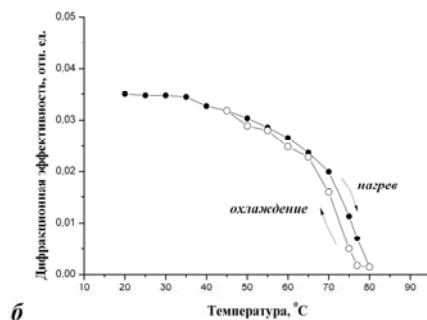
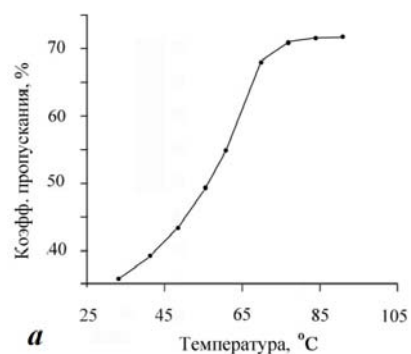


Рис. 15. Влияние температуры на пропускание света голографической дифракционной отражательной решеткой (*a*) и на дифракционную эффективность поляризационной решетки (*б*)

Управление электрическим полем

В отсутствие электрического поля в полосках отражательной решетки, обогащенных жидкими кристаллами, длинные оси капель НЖК хаотично ориентированы. Если лазерный пучок падает на решетку под углом θ , удовлетворяющим условию Брэгга: $\lambda = 2d \cdot \cos \theta$, то он будет испытывать отражение.

При приложении к решетке достаточного по величине электрического поля, направленного перпендикулярно ее чередующимся слоям, НЖК с положительной диэлектрической анизотропией ($\Delta \epsilon > 0$) ориентируются своими длинными осями

вдоль вектора электрического поля перпендикулярно плоскости решетки. Такая переориентация молекул НЖК управляется электрическим полем и упругими силами взаимодействия НЖК с поверхностью капселей. Пучок света, параллельный оптической оси капселей НЖК, проходит через решетку, практически не рассеиваясь на ее плоскостях, если показатель преломления полимера и показатель преломления НЖК для обыкновенного луча близки. Таким образом, решетка переключается из дифракционного в прозрачное состояние (рис. 16). После снятия напряжения молекулы НЖК возвращаются в исходное состояние. Это происходит теперь только благодаря упругим силам взаимодействия НЖК с поверхностью полимерной капсулы.

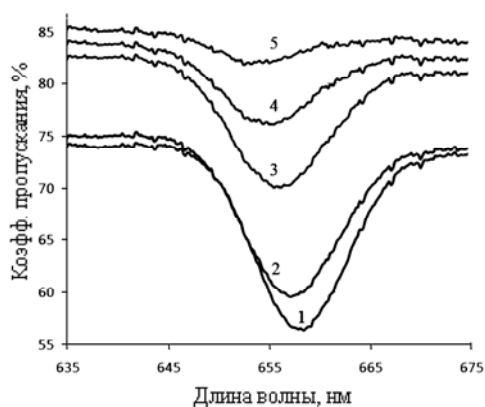


Рис. 16. Зависимость пропускания голографической отражательной решетки от напряженности электрического поля:
1 – без поля; электрическое поле: 2 – 8; 3 – 6,14;
4 – 19; 5 – 24 В/мкм

Наличие большой поверхности межмолекулярного взаимодействия между НЖК и полимерной матрицей оказывает заметное влияние на величину критического поля и динамические характеристики решетки. Меньший размер капселей, образующихся в решетках, отрицательно сказывается на величине критического поля (оно возрастает) и положительно на времени срабатывания решетки (оно уменьшается) на включение и выключение электрического поля.

Средние величины времен включения (время нарастания сигнала до величины, составляющей 90 % от сигнала насыщения) и выключения (время спада выходного сигнала до величины, состав-

ляющей 10 % от сигнала насыщения) составляют величины 200–400 мкс и 1–4 мс соответственно, в зависимости от длительности и амплитуды управляющего электрического импульса, вида записанной решетки.

Большая разница времен включения и выключения объясняется тем, что в электрическом поле и без поля на молекулы НЖК действуют разные силы. В электрическом поле ориентация НЖК зависит от взаимного действия двух сил – электрических и упругих (сил сцепления молекул НЖК с поверхностью полимерной матрицы). Электрические силы выстраивают молекулы НЖК с $\Delta\epsilon > 0$ вдоль силовых линий, а упругие заставляют молекулы НЖК сохранять исходную ориентацию за счет сил сцепления молекул НЖК и полимерной матрицы. Причем, приповерхностные молекулы НЖК ведут себя иначе, чем те, которые расположены в объеме капселя. Отклик приповерхностных молекул медленнее. Его влияние на изменение дифракционной эффективности слабое из-за тонкого слоя этих молекул. Когда поле выключается, на молекулы действуют только упругие силы. Объемные молекулы быстрее релаксируют к исходной ориентации по сравнению с приповерхностными молекулами.

Величина электрического поля, необходимого для переориентации НЖК, зависит от многих факторов: толщины решетки, размеров капселей НЖК, геометрии решетки, оптической и диэлектрической анизотропии НЖК [1–2, 18], времени и интенсивности экспонирования образцов. Так, критическое напряжение для решеток, сформированных при более низкой плотности энергии, меньше, чем для решеток, записанных при более высокой. Связано это с влиянием энергии облучения на морфологию решетки и, в частности, на размеры капселей НЖК, а критическое напряжение обратно пропорционально размеру капселей [1–2]. На рис. 17–18 представлена зависимость дифракционной эффективности поляризованной голографической решетки от приложенного переменного напряжения частотой 50 Гц для разных условий формирования решетки и разной толщины композита. Видно, что зависимость носит пороговый характер, наклон кривых обусловлен полидисперсностью образовавшихся в ЖК-композите капселей НЖК, а с увеличением толщины увеличивается и критическое напряжение.

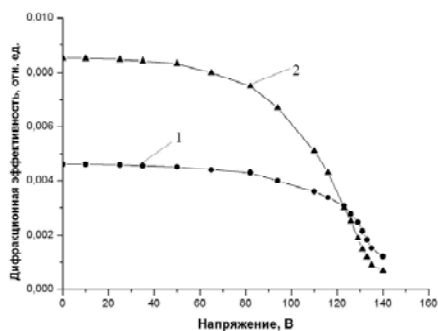


Рис. 17. Зависимость дифракционной эффективности поляризационной голографической решетки от приложенного напряжения: 1 – плотность энергии записи 1,2 Дж/см²; 2 – плотность энергии записи 0,45 Дж/см². Толщина ЖК-композиата 10 мкм

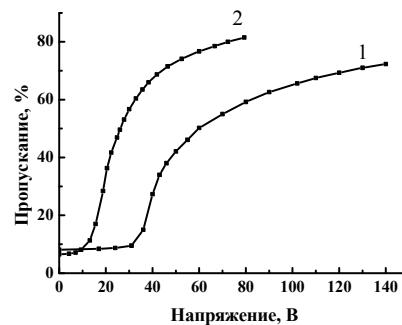


Рис. 19. Интенсивность пропускания PDLC от приложенного импульса и добавки N-УНВ: 1 – 0, 2 – 0,1 %

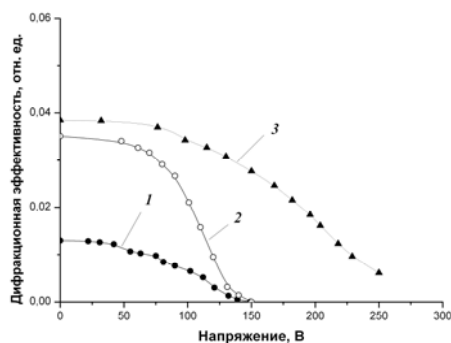


Рис. 18. Зависимость дифракционной эффективности поляризационной голографической решетки от приложенного напряжения для различных толщин ЖК-композиатов. 1 – толщина 10 мкм; 2 – 20 мкм; 3 – 50 мкм

Электрооптика модифицированных углеродными нановолокнами полимерно-жидкокристаллических композитов

Исследование влияния модифицированных углеродных нановолокон на электрооптические свойства полимерно-жидкокристаллических композитов выполнено на образцах традиционных полимерно-дисперсных жидких кристаллов (PDLC), сформированных путем облучения исходной композиции светом с равномерным распределением интенсивности. Сравнивались электрооптические характеристики образцов, содержащих 0,1 % исходных и модифицированных азотом углеводородных нановолокон [17]. Было найдено, что введение модифицированных азотом нановолокон (N-УНВ) снижает управляющее напряжение со 110 до 50 В (рис. 19).

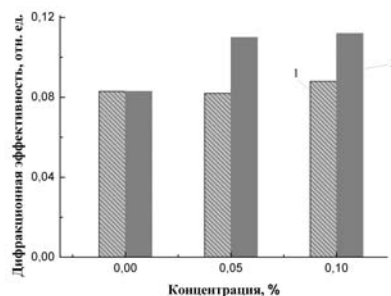


Рис. 20. Зависимость ДЭ поляризационных голографических решеток, сформированных в ПДЖК, допированных не модифицированными (УНВ) (1) и модифицированными (N-УНВ 2 % атомов N) (2) нановолокнами, от их концентрации

Время отклика решетки на электрический импульс, представляющее собой суммарное время включения и выключения образца, уменьшается по сравнению с образцом, не содержащим нановолокна за счет уменьшения времени релаксации. Поскольку N-УНВ проявляют более низкую проводимость по сравнению с УНВ, то можно предположить, что именно поверхностные группы на углеродной поверхности облегчают переориентацию ЖК при наложении поля, что приводит к уменьшению величины критического поля для переориентации ЖК и времени релаксации.

Влияние углеродных нановолокон на свойства высокоструктурированных композитов (голографических решеток) несколько иное. На рис. 20 представлена зависимость дифракционной эффективности поляризационных голографических решеток с ЖК BL087, допированных нано-

волокнами, от концентрации добавки. Из рисунка видно, что легирование композитов нановолокнами, не уменьшает дифракционной эффективности, сформированных в них решеток. И если для композитов, содержащих немодифицированные УНВ, с ростом их концентрации ДЭ увеличивается не значительно, то для N-УНВ эффект наблюдается уже при концентрации 0,05 %. Можно предположить, что N-УНВ более равномерно распределяются по объему композита. При преимущественной локализации нановолокон в полимере его показатель преломления, определяемый как $n_p = n_p f_p + n_{NP} f_{NP}$, где f_p , f_{NP} – объемные доли полимера и нановолокон соответственно, будет приближаться к среднему показателю НЖК, что ведет к уменьшению светорассеяния на границе раздела полимер – НЖК и увеличению дифракционной эффективности поляризационных голографических решеток.

На рисунке 21 показана зависимость дифракционной эффективности поляризационных решеток с НЖК E7, содержащих УНВ в количестве 0,1 %, от приложенного к ним электрического поля. Видно, что для композитов с таким содержанием нановолокон управляющие электрические поля возрастают. Одной из возможных причин возрастания управляющих полей может служить меньший размер капель жидких кристаллов, которые формируются в решетках. Нановолокна, присутствующие в исходной композиции, служат центрами полимеризации и ускоряют этот процесс, в результате чего прекращается рост капель [21].

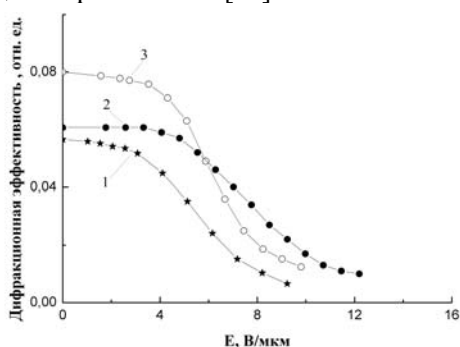


Рис. 21. Зависимость дифракционной эффективности поляризационных решеток от приложенного внешнего поля:

1 – без добавок; 2 – 0,1 % УНВ; 3 – 0,1 % N-УНВ

Выводы

Использование методов оптической голографии позволяет создавать высокоструктурированные полимерно-жидкокристаллические мате-

риалы с управляемыми электрооптическими свойствами. В зависимости от метода экспонирования фоточувствительной композиции, содержащей жидкие кристаллы, формируются материалы, проявляющие свойства отражательных, пропускающих и поляризационных голографических решеток. Малый размер структурных образований в материале создает повышенную поверхность взаимодействия жидкого кристалла и полимерной матрицы, что определяет увеличение управляющего напряжения и уменьшение времени отклика. Варьирование параметров экспонирования исходной композиции и введение в ее состав модифицированных азотом углеродных нановолокон позволяют изменять электрооптические характеристики материалов в широких пределах.

Список литературы / References

1. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994, 214 с. [Zharkova G. M., Sonin A. S. Zhidkokristallicheskie kompozity (Liquid crystal composites). Novosibirsk: Nauka, 1994, 214 p. (in Russian)].
2. Drzaic P. S. Liquid Crystal Dispersions. Singapore: World Scientific Publishing, 1995. 429 p.
3. Sutherland R. L., Natarajan L. V., Tondiglia V. P., Bunning T. J. Bragg gratings in an acrylate polymer consisting of periodic polymer-dispersed liquid-crystal planes // Chemical Materials. 1993. Vol. 5. P. 1533–1538.
4. Pogue R. T., Sutherland R. L., Schmitt M. G., Natarajan L. V., Siwecki S. A., Tondiglia V. P., Bunning T. J. Electrically switchable Bragg gratings from liquid crystal/polymer composites // Applied spectroscopy. 2000. Vol. 54, № 1. P. 12A–28A.
5. Bunning T. J., Natarajan L. V., Tondiglia V. P., Sutherland R. L. Holographic polymer-dispersed liquid crystals (H-PDLCs) // Annual Review of Materials Science. 2000. Vol. 30. P. 83–115.
6. Sutherland R. L. Polarization and switching properties of holographic polymer-dispersed liquid-crystal gratings. 1. Theoretical model // Journal of the Optical Society of America B. 2002. Vol. 19, № 12. P. 2995–3003.
7. Sutherland R. L., Natarajan L. V., Tondiglia V. P., Chandra S., Shepherd C. K., Brandelik D. M., Siwecki S. A. Polarization and switching properties of holographic polymer-dispersed liquid-crystal gratings. 2. Experimental investigations // Journal of the Optical Society of America B. 2002. Vol. 19, № 12. P. 3004–3012.
8. Cipparrone G., Mazzulla A., Russo G. Diffraction gratings in polymer-dispersed liquid crystals recorded by means of polarization holographic technique // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78, № 9. P. 1186–1188.

9. Zakri C. Carbon nanotubes and liquid crystalline phases // *Liquid Crystals Today*. 2007. Vol. 16, № 1. P. 1–11.
10. Jamil M., Farzana Ahmad J. T., Rhee J. T., Jeon Y. J. Nanoparticle-doped polymer-dispersed liquid crystal display // *Current Science*. 2011. Vol. 101, № 12. P. 1544–1552.
11. Якемсева М. В., Усольцева Н. В., Гаврилова А. О., Васильев Д. М. Физические характеристики композита полимер – многостенные углеродные нанотрубки // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2012. Вып. 1. С. 82–87 [Yakemseva M. V., Usol'tseva N. V., Gavrilova A. O., Vasil'ev D. M. Fizicheskie kharakteristiki kompozita polimer – mnogostennyye uglerodnyye nanotrubki (Physical properties of multiwall carbon nanotubes – polymer composite) // *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoye ispol'zovanie*. (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2012. Iss. 1. P. 82–87 (in Russian)].
12. Lisetski L. N., Minenko S. S., Ponevchinsky V. V., Soskin M. S., Goncharuck A. I., Lebovka N. I. Microstructure and incubation processes in composite liquid crystalline material (5CB) filled with multi walled carbon nanotubes // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2011. Vol. 42, Iss. 1. P. 5–14.
13. Dierking I., Scalia G., Morales P., LeClere D. Aligning and reorienting carbon nanotubes with nematic liquid crystals // *Adv. Mater.* 2004. Vol. 16, № 11. P. 865–869.
14. Жаркова Г. М., Петров А. П., Хачатурян В. М. Формирование высокоструктурированного полимерно-жидкокристаллического композита методом отражательной голографии // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2010. Вып. 3. С. 74–82 [Zharkova G. M., Petrov A. P., Khachaturyan V. M. Formirovaniye vysokostrukturirovannogo polimerno-zhidkokristallicheskogo kompozita metodom otrazhatel'noy golografii (Formation of high-structure polymer liquid crystal composite by reflective holography method) // *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoye ispol'zovanie* (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2010. Iss. 3. P. 74–82 (in Russian)].
15. Zharkova G. M., Petrov A. P., Strel'tsov S. A., Khachaturyan V. M. Effect of temperature on properties of polarization holographic gratings formed in liquid crystal composites // *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*. 2012. Vol. 48, № 4. P. 369–372.
16. Ismagilov Z. R., Shalagina A. E., Podyacheva O. Yu., Ischenko A. V., Kibis L. S., Boronin A. I., Chesalov Yu. A., Kochubey D. I., Romanenko A. I., Anikeeva O. B., Buryakov T. I., Tkachev E. N. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers // *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 1922–1929.
17. Жаркова Г. М., Стрельцов С. А., Подъячева О. Ю., Квон Р. И., Исмагилов З. Р. Полимерно-дисперсные жидкие кристаллы допированные углеродными нановолокнами // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2013. Вып. 3. С. 53–62 [Zharkova G. M., Strel'tsov S. A., Pod'yacheva O. Yu., Kvon R. I., Ismagilov Z. R. Polimerno-dispersnyye zhidkie kristally dopirovannyye uglerodnymi nanovoloknami (Polymer-dispersed liquid crystals doped with carbon nanofibers) // *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoye ispol'zovanie* (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2013. Iss. 3. P. 53–62 (in Russian)].
18. Жаркова Г. М., Петров А. П., Стрельцов С. А., Хачатурян В. М. Поляризационные голографические решетки в жидкокристаллических композитах // *Вестник НГУ. Серия Физика*. 2012. Т. 7, вып. 2. С. 5–14 [Zharkova G. M., Petrov A. P., Strel'tsov S. A., Khachaturyan V. M. Polarizatsionnyye golograficheskiye reshetki v zhidkokristallicheskiykh kompozitakh (Polarization holographic gratings in liquid crystal composites) // *Vestnik NGU. Seriya Fizika*. 2012. T. 7, Iss. 2. P. 5–14 (in Russian)].
19. Yaroshchuk O. V., Dolgov L. O. Electro-optics and structure of polymer dispersed liquid crystals doped with nanoparticles of inorganic materials // *Optical Materials*. 2007. Vol. 29. P. 1097–1102.
20. Yaroshchuk O. V., Dolgov L. O., Kiselev A. D. Electro-optics and structural peculiarities of liquid crystal–nanoparticle–polymer composites // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2005. Vol. 3, № 2. P. 489–498.
21. Zharkova G. M., Strel'tsov S. A., Podyacheva O. Yu. Structured liquid-crystal composites doped with carbon nanofibers // *J. Opt. Technol.* 2015. Vol. 82, № 4. P. 252–255.

Поступила в редакцию 15.08.2015 г.