

УДК 532.783 +535.5

Г. М. Жаркова, А. П. Петров, В. М. Хачатурян

**ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОСТРУКТУРИРОВАННОГО
ПОЛИМЕРНО-ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА МЕТОДОМ
ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ ГОЛОГРАФИИ**

**FORMATION OF HIGH-STRUCTURE POLYMER LIQUID CRYSTAL
COMPOSITE BY REFLECTIVE HOLOGRAPHY METHOD**

Учреждение Российской академии наук Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН,
630090 Новосибирск, ул. Институтская, д. 4/1. E-mail: Zharkova@itam.nsc.ru

Исследована динамика структурообразования полимерно-жидкокристаллических композитов на основе светочувствительного мономера (ди-пентаэритритол-пентагексаакрилата) и нематического жидкого кристалла (BL038), формируемых методом отражательной голографии. Структурирование исходной композиции осуществлялось светом полупроводникового лазера с длиной волны 656 нм. Показано, что для образцов толщиной 20 мкм образование структуры, состоящей из чередующихся областей, обогащенных полимером или жидкими кристаллами, происходит в течение двух стадий. Быстрая стадия, когда структура в основном формируется в течение 30 секунд при экспонировании исходной композиции двумя лазерными пучками с плотностью мощности лазерных пучков 27 мВт/см^2 . Вторая – медленная стадия, которая осуществляется путем постобработки образца дополнительным его облучением при повышенной температуре.

Ключевые слова: *структурообразование, полимерно-жидкокристаллический композит, метод отражательной голографии.*

We studied the dynamics of structurization of polymer-liquid crystal composites on the basis of a light-sensitive monomer (di-pentaeritritol-pentahexaacrylat) and nematic liquid crystal (BL038) formed by the reflective holography method. The composition was structurized by the radiation of a semiconductor laser with the wave length of 656 nm. It was shown that for the samples of 20 micrometer thick, the structure of alternating regions, enriched by the polymers or liquid crystals, forms at two stages. The fast stage is when the structure forms mainly within 30 seconds as the initial composition is exposed by two laser beams of 27 мВт/см^2 . The second stage is a slow stage when the sample is post-processed by additive beaming at increased temperature.

Key words: *structurization, polymer-liquid crystal composit, reflective holography method.*

Введение

Для развития элементной базы опто- и микроэлектроники проводится активный поиск новых электрооптических материалов с улучшенными управляемыми эксплуатационными характеристиками. Перспективными средами для отражения оптической

информации являются жидкокристаллические композиты различного типа, из которых наиболее широко известны и хорошо изучены капсулированные в полимерной матрице жидкие кристаллы (ЖК) [1, 2]. Наличие развитой поверхности надмолекулярных структур таких композитов, на границе которых формируется исходная ориентация жидкого кристалла, позволяет изменять их оптические свойства.

Наибольший интерес вызывают композиты, сформированные на основе фоточувствительных полимеров. Исходная смесь, содержащая жидкие кристаллы, светочувствительный мономер и фотоиницирующую систему, облучается светом с равномерной интенсивностью, длина волны которого соответствует спектру поглощения красителя. Известно, что при таком способе облучения образуются полимерно-дисперсные капсулы размером от 20 микрон до десятых долей микрона.

Для формирования полимерно-жидкокристаллических композитов с большей степенью структурирования используется принцип неоднородной фотополимеризации [3]. Исходная смесь экспонируется светом суперпозиции двух лазерных пучков. Такой метод структурирования привлекает внимание своей относительной простотой и возможностью формирования материалов с характерными структурными образованиями, близкими к наноразмерным. Возникающие в таких композитах новые эффекты, за счет образовавшейся надмолекулярной структуры, вызывают существенные изменения оптических свойств материала. Так, например, сформированные полимерно-жидкокристаллические композиты, содержащие нематические жидкие кристаллы, проявляют оптические свойства дифракционных решеток [3, 4]. Анизотропные свойства жидких кристаллов, присутствующие в композите, позволяют управлять этими свойствами, что находит применение при создании управляемых устройств для фотоники [5]. Такие устройства могут встраиваться в сложные оптические системы в виде компактных конфигураций (пленок), выполняя фильтрующие, фокусирующие, отклоняющие световые пучки функции, управляемые компьютером.

Оптические свойства композитов зависят от качества формируемой структуры, которая определяется соотношением компонентов в исходной смеси, характеристиками светового облучения и др. [4]. Одними из определяющих параметров являются время экспозиции и мощность лазерных пучков. Целью данной работы являлось исследование динамики формирования надмолекулярной структуры и влияния различных параметров, определяющих дифракционную эффективность сформированного материала.

Материалы и метод формирования композита

Исходная фотополимерная композиция состояла из мономера (*ди*-пентаэритритолпента/гексаакрилат), нематического жидкого кристалла (НЖК BL038), связующего компонента и фотоиницирующей системы, включающей краситель (метиленовый голубой) с максимальной чувствительностью в видимой области спектра и соинициатор (триэтанолламин). Толщина образцов изменялась в пределах 10 – 50 мкм.

Фотополимерная композиция, освещалась светом с модулированной интенсивностью, возникающей при интерференции двух встречных лазерных пучков с длиной волны, соответствующей линии поглощения красителя, введенного в композицию. Источником излучения при записи решеток служил полупроводниковый лазерный модуль KLM-650/80 с длиной волны 656 нм мощностью 80 мВт (рис. 1).

Излучение от лазера (1) делится на два пучка призмой Волластона (2). Один пучок через полуволновую пластинку (3) зеркалом (4) направляется на образец (6) под углом $33,7^\circ$, а другой зеркалом (4) с другой стороны образца под углом $45,0^\circ$. Суммар-

ная плотность мощности записывающих пучков (S – поляризация) изменялась от 1,0 до 60 мВт/см². Экспозиция варьировалась от нескольких секунд до 10 минут.

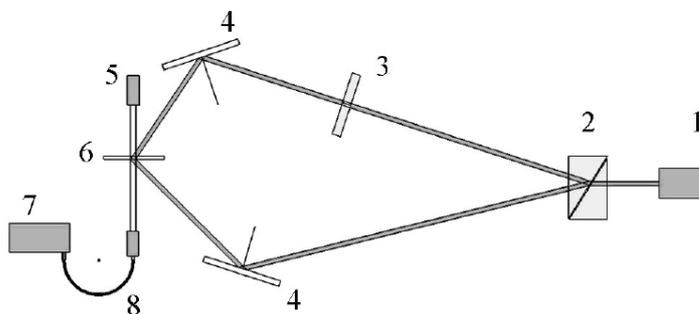


Рис. 1. Схема записи и контроля формирования полимерно-жидкокристаллического композита

В результате экспонирования предполимерной композиции светом интерференционной картины двух лазерных пучков одновременно начинаются процессы полимеризации мономера, диффузии (жидкого кристалла из светлых областей в темные, а мономера – из темных в светлые) и фазового разделения полимер – жидкий кристалл. В материале формируется слоистая структура, состоящая из чередующихся слоев полимера и жидкого кристалла, приводящая к модуляции коэффициента рефракции по его толщине. В случае совершенной структуры материал обладает свойствами управляемой отражательной решетки.

Динамика формирования решетки изучалась с помощью разработанного в ИАЭ СО РАН скоростного спектрометра «Колибри-2», созданного по схеме Черни-Тернера на основе плоской дифракционной решетки и линейки фотодиодов [6]. Его оптическая схема и конструкция оптимизированы для получения спектров с низким уровнем фонового излучения в любом спектральном интервале, лежащем в диапазоне длин волн 190 – 1100 нм. Выбор рабочей области осуществляется путём смены и поворота дифракционных решёток. Герметичный корпус спектрометра наполнен азотом с избыточным давлением 30 кПа. Линейка фотодиодов используется в бескорпусном исполнении. Стабилизация температуры линейки осуществляется с помощью двухкаскадного термоэлектрического модуля Пельтье и цифрового датчика температуры, находящегося в тепловом контакте с кристаллом линейки. Излучение вводится в спектрометр с помощью волоконно-оптического кабеля. Спектрометр имел следующие технические характеристики: рабочий спектральный диапазон: 390 – 870 нм; разрешение – 0,4 нм; динамический диапазон (при однократной регистрации спектра) – 10^4 ; уровень рассеянного света – 0,05 %; фокусное расстояние – 100 мм; относительное отверстие – 1:6; количество фотодиодов – 2580; размер фотодиода – $12,5 \times 1000$ мкм²; минимальное время экспозиции – 8 мс; максимальное время экспозиции – не ограничено; габариты – $150 \times 200 \times 80$ мм³; вес – 3 кг.

Для записи кинетики полимеризации предполимерной композиции в процессе формирования отражательной решетки образец просвечивался пучком белого света (галогенной лампы) от осветителя (5). Прошедшее излучение вводится в спектрометр (7) с помощью волоконно-оптического кабеля (8). По мере формирования решетки записываются мгновенные спектры прошедшего через образец излучения с заданной частотой. Таким образом, за время экспозиции, например, 30 секунд, получаем серию спектров пропускания формирующейся отражательной решетки.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Влияние времени экспонирования.

Рис. 2 демонстрирует процесс образования отражательной решетки при комнатной температуре (плотность мощности лазерных пучков 27 мВт/см^2). Кривые показывают наличие двух экстремумов интенсивности пропускания: 1 – уменьшение поглощения красителя (зависит от его концентрации), и 2 – постепенно уменьшающееся пропускание, создаваемое образующейся отражательной решеткой. Решетка начинает образовываться на первой секунде облучения, что видно по появлению пика поглощения. По мере увеличения времени облучения начинается процесс полимеризации – идет расходование красителя и полимеризация мономера, в светлых полосах интерференционной картины. Создается концентрационный градиент компонентов, находящихся в светлых и темных полосах, что вызывает встречную диффузию компонентов: мономера в светлые полосы, а жидких кристаллов в темные области.

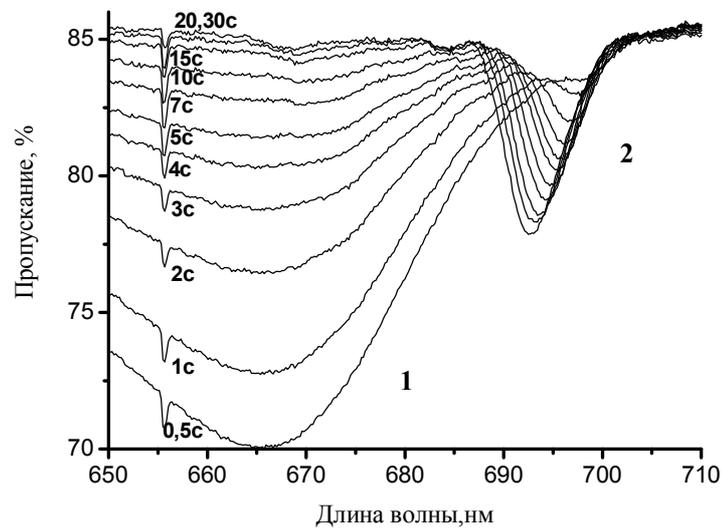


Рис. 2. Динамика формирования отражательной решетки.
Толщина 20 мкм. Экспозиция 30 сек

Скорость этих процессов оценивается по изменению коэффициентов пропускания (рис. 3). Краситель исчезает с наибольшей скоростью в первые пять секунд. В это период происходит формирование отражательной решетки и рост ее дифракционной эффективности (ДЭ), что приводит к уменьшению пропускания в соответствующей спектральной области. Дифракционная эффективность решетки вычисляется как отношение интенсивностей дифрагирующего луча к падающему. При дальнейшем облучении пик поглощения красителем уменьшается и к 15-ой секунде, практически, выходит на полку (рис. 3, кр. 1). С увеличением времени облучения скорость формирования решетки уменьшается аналогично скорости исчезновения красителя (рис. 3, кр. 2). В процессе формирования решетки происходит незначительное изменение длины волны пропускания света.

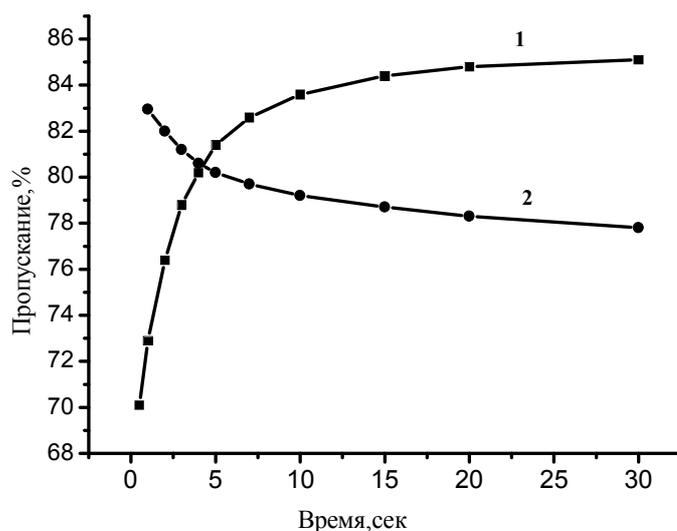


Рис. 3. Кинетика изменения пропускания отражательной решетки:
1 – для красителя, 2 – для решетки
Толщина 20 мкм, экспозиция 30 сек

За время экспозиции (30 сек) длина волны уменьшается с 697,3 до 692,8 нм. Первые 5 секунд скорость изменения длины волны составляет 0,5 нм/сек, в дальнейшем она замедляется и к 30 сек становится равной 0,01 нм/сек. В основном морфология формируется в течение секунд (первая стадия), однако ее изменение заметно в течение последующих часов и дней (вторая стадия). Связано это с тем, что процесс полимеризации идет намного быстрее, чем процессы диффузии ЖК и мономера. Во время протекания этих процессов часть ЖК может захватываться полимерной сеткой, а полосы, обогащенные НЖК, могут содержать исходный мономер и краситель. Поэтому для ускорения процессов второй стадии образец дополнительно экспонируется некогерентным светом лампы «Фотон» и затем нагревается до 100 °С в течение 5 мин. В результате пост-облучения происходит обесцвечивание не до конца прореагировавшего красителя, приводящее к окончательной полимеризации захваченного мономера. Процессы ускоряются при повышенной температуре. Кроме того, когда образец нагревается, он становится прозрачным (НЖК переходит в изотропное состояние), а при охлаждении жидкокристаллические капли принимают стабильное более упорядоченное состояние, композит становится структурированным. Это сопровождается увеличением дифракционной эффективности (рис. 4).

Этот процесс растянут во времени, резкий рост ДЭ наблюдается в первые 4 часа. Релаксационные процессы с незначительным изменением ДЭ продолжаются еще трое суток (рис. 4).

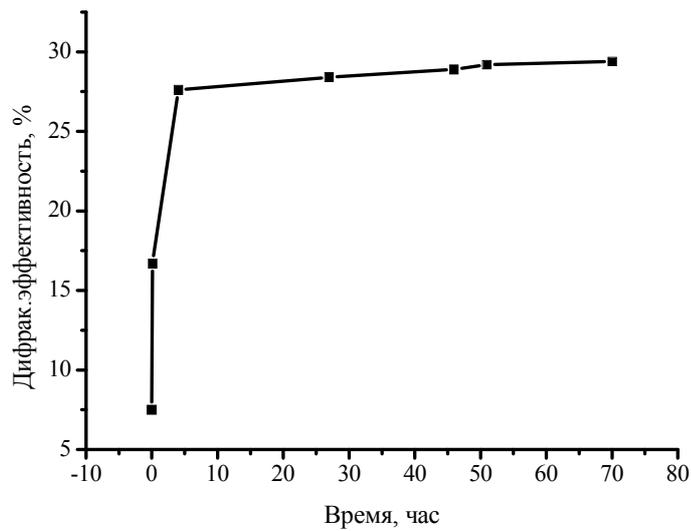


Рис. 4. Изменение ДЭ отражательной решетки от времени хранения после нагрева. Толщина 20 мкм. Экспозиция 30 сек

Пост-полимеризация приводит к усадке материала, что вызывает уменьшение периода решетки и гипсохромный сдвиг пика пропускания (рис. 5). В первые часы после нагрева скорость сдвига длины волны в сторону меньших длин волн в 8 раз больше, чем в последующие трое суток. В дальнейшем сдвиг пика незначительный. В целом усадка материала составляет 4,5 %.

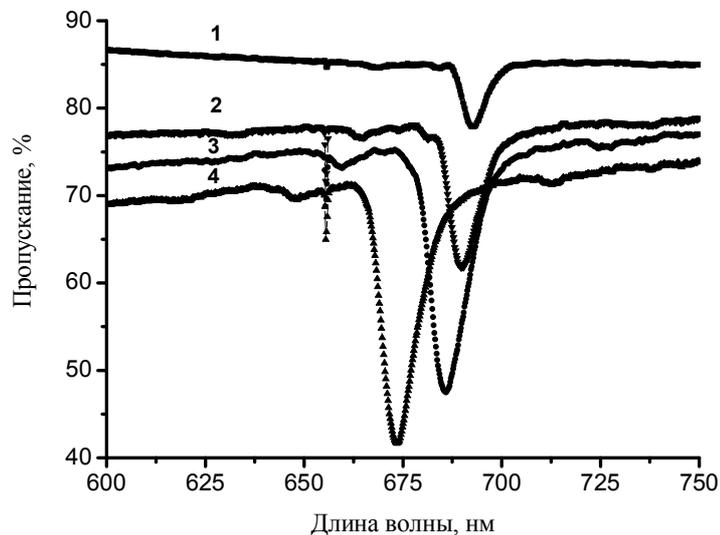


Рис. 5. Влияние постобработки отражательной голограммы на пропускание: кривая 1 – сразу после экспозиции 30 сек. Кривые 2, 3, 4 – после засветки белым светом и нагревания: 2 – через 5 мин, 3 – через 3 часа, 4 – через 70 час

Влияние температуры на первую стадию структурообразования

Исследовано влияние температуры на процессы, протекающие при структурообразовании на первой стадии. Образец с предполимерной смесью помещался на столик, нагретый до определенной температуры, выдерживался 20 мин при этой температуре, а затем экспонировался светом. При увеличении температуры от 18 до 37 °С отражение увеличивается в 1,8 раза (рис. 6). При повышенной температуре быстрее идут процессы диффузии компонентов и их лучшее фазовое разделение, что способствует формированию высокоструктурированного голографического материала.

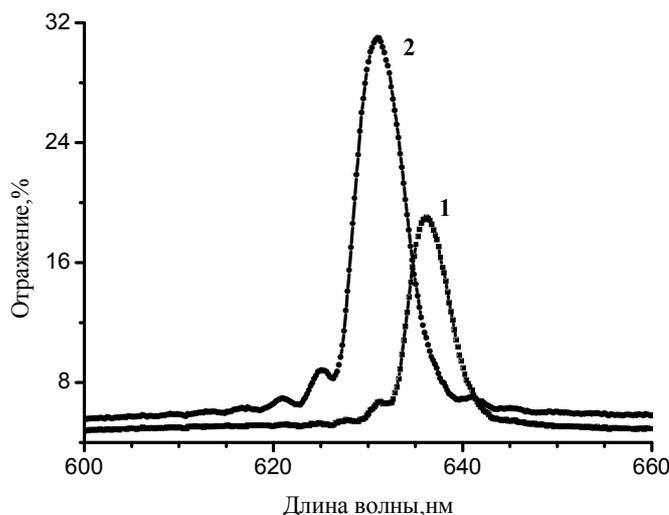


Рис. 6. Влияние температуры на отражение решетки.
1 – 18 °С, 2 – 37 °С

Влияние обработки поверхности

Важным, с точки зрения практического использования полимерно-жидкокристаллических композитов, является обеспечение в композитах определенной ориентации молекул НЖК. Используемые в работе жидкие кристаллы в некапсулированном виде ориентируются на поверхности акрилатных полимеров планарно (длинные оси молекул расположены параллельно подложке, на которой они формируются). Анализ спектров пропускания (рис. 3, 5) показывает, что решетки (при данном составе и условиях формирования) характеризуются невысокой дифракционной эффективностью. Одной из причин этого может быть неоднородная ориентация жидких кристаллов в полимерной матрице. Чтобы повлиять на ориентацию НЖК были использованы традиционные методы ориентации НЖК, применяющиеся в жидкокристаллических дисплейных технологиях: физические и химические [7]. При физической обработке создаются микроканавки однонаправленным натиранием подложки мягкой тканью. Упругая энергия взаимодействия в этих канавках выстраивает молекулы НЖК вдоль них. При химической обработке используется полимерное покрытие, при натирании которого анизотропные цепи полимера также вытягиваются в одном направлении и ориентируют НЖК в направлении натирания. В качестве полимерного покрытия мы использовали однопроцентный водный раствор поливинилового спирта. На рис. 7 видно, что любая обработка поверхности подложек приводит к некоторому увеличению

ДЭ решеток (сравнить кр. 2 с 1 и 3). При натирании чистых и покрытых слоем ПВС подложек ДЭ равна, соответственно, 55,3 и 54,4, а необработанных – 49,5. Степень влияния таких обработок на ориентацию НЖК в высокоструктурированной матрице значительно ниже, чем на ориентацию чистых НЖК на плоской поверхности того же полимера.

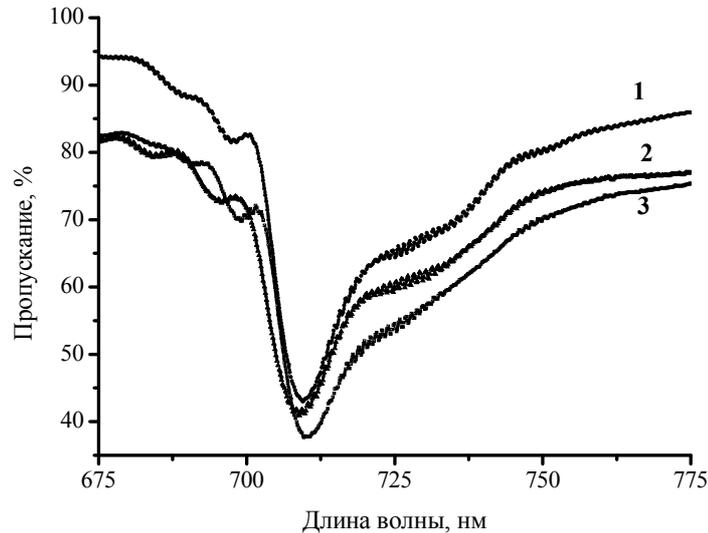


Рис. 7. Влияние обработки поверхности подложек на пропускание дифракционных решеток:
1 – однонаправленное натирание, 2 – без натирания,
3 – полимерная пленка (ПВС) с натиранием

Заключение

Исследование динамики формирования дифракционных полимерно-жидкокристаллических решеток показывает, что этот процесс занимает достаточно длительный промежуток времени. В начале, пока все ингибиторы, например, кислород или другие добавки, внесенные производителем в мономер для предотвращения случайной полимеризации не будут израсходованы, решетка не образуется. Это так называемый индукционный период, когда нет полимеризации. Затем следует период быстрой полимеризации (1 стадия) и обесцвечивание красителя, сопровождаемый процессами встречной диффузии жидкого кристалла и мономера из светлых полосок в темные и наоборот. Этот этап для исследованной композиции и выбранных условий экспонирования длится не более 30 секунд и сопровождается интенсивным ростом дифракционной эффективности. И, наконец, – период медленного роста дифракционной эффективности, связанный с постобработкой образца при повышенной температуре (вторая стадия). В этот период обесцвечивается краситель, захваченный обогащенной НЖК-структурой, и заканчивается полимеризация мономера в этой же области. В результате постобработки и в течение 3 – 4 дней окончательно упорядочивается надмолекулярная структура.

~~~~~  
*Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционных грантов Сибирского отделения РАН № 10, 45 и 71.*

### Список литературы

1. *Сонин А. С.* Введение в физику жидких кристаллов. М. : Наука, 1983. 319 с.
2. *Жаркова Г. М., Сонин А. С.* Жидкокристаллические композиты. Новосибирск : Наука Сиб. отдел. 1994. 214 с.
3. *Sutherland R. L., Natarajan L. V., Tondiglia V. P., Bunning T. J.* // Chem. Mater. 1993. Vol. 5. P. 1533 – 1538.
4. *Liu Y. J., Sun X. W.* // Advances in Optoelectronics. 2008. Article ID 684349. 52 p.
5. *Bunning T. J., Natarajan L. V., Tondiglia V. P., Sutherland R. L.* // Annu. Rev. Matter. Sci. 2000. Vol. 30. P. 83 – 115.
6. *Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С. и др.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Спец. выпуск. 2007. Т. 73. С. 35 – 39.
7. *Блинов Л. М., Кац Е. И., Сонин А. А.* // Успехи физических наук. 1987. Т. 152. Вып. 3. С. 449 – 477.

*Поступила в редакцию 9.07.2010 г.*