

УДК 535.5

В. М. Козенков¹, А. А. Спахов¹, В. В. Беляев^{1,2}, Д. Н. Чаусов¹

**ОПТИЧЕСКИ АНИЗОТРОПНЫЕ И ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ СРЕДСТВА ЗАЩИТЫ:
СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ**

¹Московский государственный областной университет, учебно-научная лаборатория теоретической и прикладной нанотехнологии, ул. Радио, д. 10а, 105005 Москва, Россия.

²Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, д. 6, 117198 Москва, Россия.
E-mail: aa.spakhov@mgou.ru

Настоящий обзор относится к области разработки тонкопленочных (не более нескольких микрометров) средств маркировки для идентификации различных объектов и изделий. В нем проводится описание и аналитический обзор сред, проявляющих эффект оптической анизотропии или интерференции и обеспечивающих возможность создания разнообразных способов и средств выявления подлинности изделия. Они основаны на использовании защитных элементов, в частности, со скрытыми (латентными), визуально невидимыми в естественном свете оптически анизотропными метками или исходно визуально видимыми метками, но изменяющими свои оптические свойства в поляризованном свете. Их визуализация или машиночитаемость реализуется с помощью поляризаторов и поляризационно-оптических методов в УФ-, видимой и ближней ИК- областях спектра.

Наибольший практический интерес для массового и индивидуального производства анизотропных оптических средств защиты представляют структуры на основе лиотропных и холестерических жидких кристаллов, в том числе пигментированные.

Для создания картинных поляризационных защитных структур с кинематическими (динамическими) цветовыми и (или) стереоскопическими эффектами наибольший интерес представляют фотоанизотропные материалы на основе фотохимически стабильных веществ, обеспечивающих уникальную возможность пространственно-модулированного распределения оптической оси, а также лиотропные и холестерические жидкокристаллические композиции в сочетании с фотоориентационным методом формирования таких структур. Этот метод широко используется в настоящее время для фотоориентации термотропных жидких кристаллов. Предложены некоторые варианты новых средств защиты, в частности, с использованием известных оптически анизотропных материалов и устройств, а также изотропных и анизотропных многослойных сред на основе интерференционных эффектов.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, двулучепреломление, анизотропия, дихроизм.

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.4.9

V.M. Kozenkov¹, A.A. Spakhov¹, V.V. Belyaev^{1,2}, D.N. Chausov¹

**OPTICALLY ANISOTROPIC AND INTERFERENTIAL REMEDIES:
PROPERTIES, TECHNOLOGIES, APPLICATIONS**

¹Educational and Research Laboratory of Theoretical and Applied Nanotechnology,
Moscow Region State University, 10-a Radio St., Moscow, 105005, Russia

²Peoples' Friendship University of Russia, 6 Miklukho-Maklaya St., Moscow, 117198, Russia
E-mail: aa.spakhov@mgou.ru

This review relates to the development of thin film (a few micrometers) marking means for identification of various objects and articles. Our analytical survey describes basically media, exhibiting the effect of optical anisotropy or interference and providing the ability to create a variety of ways and means of identifying the authenticity of the product. It is based on the use of protective elements, in particular, with hidden (latent) visually

invisible in natural light optically anisotropic marks or initially visually visible marks. These media change their optical properties in polarized light. Their rendering or machine-readability can be realized by means of polarizers and polarization-optical methods in UV-, visible and near infrared regions of the spectrum.

The most practical interest for mass and individual production of anisotropic optical remedies are structures on the basis of lyotropic and cholesteric liquid crystals as well as pigmented ones.

To create such patterned polarization protective structures with kinematic (dynamic) color and/or stereoscopic effects many photoanisotropic materials are used. They are based on the photochemically stable substances that provide a unique opportunity to spatially modulated distribution of the optical axis, as well as on the lyotropic and cholesteric liquid-crystalline compositions in combination with the method of photoorientation for creation of such structures.

Some options of new remedies are proposed, in particular, on the ground of known optically anisotropic materials and devices, and anisotropic and isotropic multilayer media based on interference effects.

Key words: *liquid crystals, birefringence, anisotropy, dichroism.*

Введение

В настоящее время важной проблемой является защита от подделок и удостоверение подлинности разнообразной продукции торговой индустрии и объектов интеллектуальной собственности, а также документов, банкнот, ценных бумаг, кредитных карт, других предметов промышленного производства. Это вынуждает мировое сообщество разрабатывать разнообразные методы и устройства для идентификации и защиты от подделок вышеуказанных элементов и изделий.

В общем случае возможны три уровня идентификации и защиты от подделок:

- простой визуальный контроль, например с помощью голограмм и разнообразных печатных структур или структур, проявляющих эффект изменения цвета при изменении угла наблюдения защитного элемента (цветопеременность), которые можно легко увидеть и идентифицировать без всяких приборов;

- визуализируемый («кассовый») контроль с использованием простейших устройств, например типа УФ-источников излучения или поляризаторов;

- экспертный машиночитаемый контроль с использованием более сложной оптической или опто-электронной аппаратуры.

Решения этих проблем, например, для защиты бумажных документов, в настоящее время реализуются с использованием специальных марок (по другой терминологии – этикеток или защитных элементов) в виде сложных печатных изображений, получаемых различными средствами полиграфической защиты (водяные знаки, микротексты, специальные краски, кипп-эффекты,

одно- и двухмерные штрих-коды, скрытые изображения, основанные на бесцветном тиснении, и т. п.), рельефно-фазовых голограмм или дифракционных картин, оптических, в том числе с переменными оптическими (например, цветовыми) свойствами, магнитных, радиочастотных идентификаторов (*radio frequency identification (RFID)*) и их разнообразных комбинаций. Они наносятся на поверхность или в объем защищаемого объекта или его упаковки и могут быть выполнены как в режиме массового производства с большим тиражом, так и в режиме нумерации или персонализации, например, разнообразных ценных документов, голограмм и марок с тиражом от единиц до нескольких десятков. Как правило (за исключением *RFID*-техники), эффект защиты основан на придании этим маркам специфических свойств, которые могут быть отнесены к защитным по причине трудности их имитации. Эти трудности возникают вследствие использования в составе марок разнообразных меток, выполненных из материалов, обладающих свойствами, которые чаще всего не могут быть обнаружены визуально или органолептически. Они могут быть выполнены по специальным, недоступным широкой публике технологиям, придающим марке (этикетке) неповторимый внешний вид или уникальные оптически переменные (например, термо- и/или фотохромно-чувствительные в УФ-, видимой или ИК-области спектра в отраженном или пропускающем режимах) свойства или другие физико-химические (магнитные, электрические, химические и другие) характеристики.

Для решения проблемы защиты от подделок необходимо:

– как можно больше усложнять технологию производства самих защитных элементов с целью превращения в нерентабельность их подделки;

– осуществлять достаточно частую их смену, опять же для затруднения их подделки.

В связи с этим фирмы, специализирующиеся в выпуске элементов, предназначенных для защиты от подделки ответственных документов и ценных бумаг, разрабатывают новые типы защитных элементов, подделка которых значительно затруднена.

Одними из интересных материалов для формирования защитных элементов являются материалы, которые не видимы глазом, поскольку прозрачны в видимой области спектра, но проявляют визуальную проявляемую люминесценцию (флуоресценцию или фосфоресценцию) под действием, например, УФ- или ИК-излучения. Свойства флуоресценции или фосфоресценции, такие как интенсивность, форма спектра свечения и длина его волны или время жизни флуоресценции или фосфоресценции, поляризационные характеристики свечения могут использоваться как визуально, так и машиночитаемыми элементами защиты. Однако возможность копирования таких флуоресцентных или фосфоресцентных меток существенно ограничивает их защитные свойства.

Еще больший интерес представляют так называемые анизотропные защитные элементы с метками, проявляющими при определенных условиях анизотропию своих оптических свойств на стадии визуализации при идентификации и определении подлинности изделия.

В настоящее время считается, что среди защитных элементов с переменными оптическими свойствами наиболее трудно воспроизводимыми являются оптически анизотропные элементы, содержащие поляризационно-чувствительные в УФ-, видимой или ближней ИК-области спектра, в том числе визуально невидимые (скрытые) глазом изображения, обеспечивающие второй и третий уровни идентификации и защиты от подделок.

В настоящей работе проводится аналитический обзор патентной и научно-технической литературы, относящейся к различным поляризационно-чувствительным средам органического и неорганического происхождения, таким как изотропные и анизотропные (механически растянутые) полимерные пленки, термотропные и

лиотропные жидкокристаллические структуры и фоточувствительные фотоанизотропные материалы. Они используются или потенциально пригодны для создания поляризационно-оптических структур в виде тонкопленочных анизотропно-оптических средств защиты и методов идентификации разнообразных изделий промышленного производства и информации.

Здесь же рассмотрены и средства защиты, основанные на оптических изотропных интерференционных эффектах, поскольку эффект интерференции некогерентного, даже неполяризованного, излучения в тонких (менее 1 мкм) слоях очень близок к эффектам в поляризованном некогерентном излучении. Более того, в настоящее время значительное развитие в области технологии производства защитных элементов и их применения получили интерференционные эффекты в оптически анизотропных средах.

Основная часть

Существует ряд оптических явлений, отвечающих за процесс формирования и преобразования поляризованного излучения: дихроизм поглощения и двойное преломление, анизотропная люминесценция, отражение и рассеяние, Брэгговское и полное внутреннее отражение. Эти явления играют наиболее существенную роль при создании анизотропно-оптических средств защиты. При этом следует отметить, что поглощение и показатель преломления среды связаны между собой известным соотношением Крамерса – Кронига [1].

В настоящее время большинство существующих поляризаторов, используемых для визуализации скрытых поляризационных изображений, являются дихроичными. Они преимущественно пропускают одну форму поляризации и поглощают ортогональную с ней форму.

Традиционные пленочные дихроичные поляризаторы состоят из ориентированных в ориентированной полимерной матрице микрокристаллов (*микрокристаллические* поляроиды) или дихроичных палочкообразных органических молекул (*молекулярные* поляроиды) [2]. Однако излишне высокая толщина (от десятка до нескольких десятков мкм) не позволяет их использовать непосредственно для производства защитных элементов на их основе.

Разработка тонкопленочных (в пределах нескольких мкм) анизотропно поглощающих структур позволит создать новый класс защитных элементов.

В ряде практических применений, например для визуализации скрытых оптически анизотропных изображений [3], широко используются циркулярные (круговые) поляризаторы. Наиболее распространенным их вариантом является двухслойная структура, состоящая из линейного поляризатора и прозрачной фазовой пластины, выполненной из прозрачной в видимой области спектра растянутой полимерной пленки толщиной 5–15 мкм с фазовой задержкой в четверть длины волны в заданной спектральной области. Эти два слоя склеиваются между собой изотропным слоем адгезива.

Защитные элементы, основанные на эффекте интерференции в виде структур типа тонкопленочного интерферометра Фабри – Перо и обеспечивающие, как правило, первую степень визуальной (цветопеременной) защиты, в настоящее время широко распространены. Применение оптически анизотропных прозрачных и (или) поглощающих материалов в таких тонкопленочных структурах интерференционного типа позволяет использовать их одновременно и для создания более успешных многоуровневых средств защиты второй и даже третьей степени.

В случае использования оптически анизотропных сред и поляризационных эффектов на их основе, в зависимости от уровня защиты в качестве параметров защитного элемента в общем случае может быть использован не только сам факт наличия анизотропии его свойств, как это происходит в случае защитных элементов второго уровня. При третьем, машиночитаемом контроле, могут быть использованы практически все параметры вектора Стокса, характеризующие пространственное распределение поляризационного состояния считывающего излучения, прошедшего или отраженного от защитного элемента. Кроме того, в последнем случае при использовании так называемых фотоанизотропных материалов и (или) метода фотоориентации жидких кристаллов с их использованием, также открывается возможность осуществления многоуровневого (мультиплексного) углового пространственного ориентационного кодирования оптической оси при формировании анизотропии в самом защитном элементе и декодирования при поляризационном считывании. Это значительно

повышает информационную емкость и степень защищенности самого элемента от подделки. При этом визуальный, второй уровень контроля может проявляться, например, в динамическом во времени пространственном изменении цветовой картины защитного элемента при наблюдении в поляризационном свете, например при вращении циркулярного, линейного или какого-либо более сложного пространственно модулированного поляризатора. Это связано с пространственным изменением направления оси и величины оптической анизотропии (двулучепреломления и (или) дихроизма), сформированной в слое анизотропного защитного элемента. Визуально подобные эффекты могут проявляться в виде разнообразных анимационных и стереоскопических эффектов, в том числе с градацией *серого* или цветных. Такие эффекты описаны ранее с использованием, например, поглощающих (дихроичных) [4] и прозрачных (двулучепреломляющих) [5, 6] полимерных пленок.

Качество поляризаторов, определяющих их практическую значимость, характеризуется такими параметрами, как поляризующая эффективность E_p и среднее пропускание неполяризованного света T . Эти два параметра зависят от толщины слоя поляризующего покрытия, а также параметра ориентационного порядка в нем S . Общей характеристикой молекулярного порядка S является дихроичное отношение K и степень поляризации получаемого поляризованного светового потока при прохождении или отражении через поляризатор неполяризованного света V [7–14].

В зависимости от цветовых характеристик поляризатора (монохромный или полихромный (серый или нейтральный)) измерения этих параметров производятся в максимуме его спектральных характеристик. В частности, для нейтрального поляризатора эти измерения проводятся на 3-х длинах волн: 450, 550 и 650 нм, соответственно, с усреднением значений, рассчитанных для трех точек спектра.

Как правило, оптимальные параметры этих характеристик зависят от области конкретного применения поляризующих покрытий и для широко применяемых в настоящее время листовых поляризаторов на основе йодированного (или пропитанного дихроичными красителями) поливинилового спирта [2] E_p должно быть более 99,95 %, а величина фазовой задержки определяется величиной двулучепреломления

(ДЛП) используемого прозрачного материала и его толщиной.

В настоящее время в качестве материала в промышленно выпускаемых циркулярных поляризаторах для изготовления таких четвертьволновых фазовых пластин используются одноосно ориентированные полимерные пленки, полученные методом экструзии расплава полимерных гранул, или механического растяжения исходно изотропных полимерных пленок, полученных методом полива из раствора, например, поливинилового спирта [16].

Прозрачные изотропные и анизотропные полимерные пленки широко используются в оптическом приборостроении. Первые, как правило, получают методом полива из раствора и обычно применяются как слои, обеспечивающие термическую, фотохимическую, химическую и атмосферостойкость разнообразных оптических элементов. Придание им анизотропных свойств осуществляется путем механического растяжения.

Исходно анизотропные пленки получают методом экструзии расплава полимерных гранул и используются, например, для получения анимационных (движущихся) цветных изображений при наблюдении картинных наложенных ДЛП полосок полимерных пленок в скрещенных или параллельных поляризаторах [5]. Цвет наблюдаемого изображения, сформированного в таких пленках, зависит от оптической разности хода Δnd . Величина ДЛП в растянутых полимерных пленках находится в пределах 0,001–0,01, поэтому для получения приемлемой гаммы цветов толщина полимерного слоя должна быть в пределах от 3 до 30 мкм.

Эффект поляризованной люминесценции в тонких полимерных слоях достигается различными путями. Можно ввести соответствующие люминесцирующие органические или неорганические красители в ориентированный полимер или в жидкокристаллические слои до или после стадии ориентации [17].

В большинстве случаев молекулы люминофора в большей или меньшей степени дихроичны [18]. При этом вероятность поглощения ε ими линейно поляризованного активирующего излучения равна

$$\varepsilon = |\mathbf{E}_{hv} \times \boldsymbol{\mu}_{ge}|^2 \sim \cos^2\theta, \quad (1)$$

где θ – угол между направлениями вектора поляризации электрического поля поглощаемого оптического излучения \mathbf{E}_{hv} и вектором дипольного

момента оптического перехода $\boldsymbol{\mu}_{ge}$ молекулы на этой длине волны. Для случая флуоресценции интенсивность оптического перехода выражается такой же формулой, при этом вектор \mathbf{E} определяет состояние поляризации излучаемой световой волны.

Другим методом является ориентация люминесцентного полимерного красителя при необратимой термомеханической деформации полимерного слоя. Для этого люминесцентный полимерный краситель должен быть эластичным полимером или эластичной должна быть смесь полимерного или олигомерного флуорофора с основным полимером [19].

Еще одним методом является получение поляризованных люминесцирующих слоев ориентированным наращиванием (эпитаксией) люминесцирующих, как правило полимерных материалов, на ориентированные полимерные и (или) неорганические подложки или поверхности [20].

Как и поляризованная люминесценция, фотоиндуцированная анизотропия (ФИА) обусловлена как анизотропной структурой молекул, входящих в состав этих сред, так и анизотропной природой (поперечностью колебаний электрического вектора) даже неполяризованного, но направленного оптического излучения. В условиях отсутствия или крайне ограниченной молекулярной трансляционной и вращательной подвижности для ее реализации не требуется активного силового воздействия со стороны светового поля на молекулу, как это имеет место, например, в прозрачных жидких средах, под воздействием мощных световых полей («эффект *Buckingham*» – оптический аналог электрического эффекта Керра).

Технологии с прозрачными изотропными материалами обеспечивают угловую зависимость цветовых изменений (цветопеременный эффект) и используются в качестве открытых элементов 1-й степени защиты документов и продуктов. Технологии с анизотропными материалами обеспечивают дополнительную поляризационную зависимость с возможностью создания защитных элементов 2-й и 3-й степени со скрытыми механизмами детектирования.

Исследования для цветопеременных покрытий, которые имитируют природный блеск типа покрытия крыльев жуков или раковин устриц, известны давно в косметической промышленности.

В XX столетии появилось несколько видов жемчужных пигментов для косметической, покрывающей и пластиковой индустрии. При каждой новой разработке создавались пигменты с все более значительным проявлением цветов и их изменений. В 1950-х годах была поставлена на коммерческую основу технология производства кристаллических висмут оксихлоридных пластинок (*platelet*) и жемчужных пигментов в 1960-х. Эти блестящие пигменты использовали металлооксидные покрытия (преимущественно диоксид титана) на слюде с различной толщиной для создания цветов. Фирмы *Merck* и *Mearl (Engeihard)* были первые, кто коммерчески внедрил эти системы.

Технологии оптически переменных пигментов и чернил для маркировки все чаще используются в качестве открытых элементов 1-й степени защиты документов и продуктов. Эти технологии используют оптические отражательные или пропускающие эффекты, включая интерференционные методы, которые обеспечивают угловую зависимость цветовых изменений. Новые разработки в области различных неорганических и органических пигментов предлагают новые оптические варианты как для открытых, так и для скрытых применений элементов защиты. Разработанные впоследствии структуры OCL1 улучшили ранее созданные фотополимеризующиеся (ФП) структуры путем создания сложных структур с внутренними отражающими слоями, что позволило значительно повысить яркость и цветопеременный эффект. OCL1 (*Flex Products*) и *BASF* стали торговыми марками пигментов на основе ФП-структур и получили применение в качестве защитных элементов банкнот, однако их рост ограничен высокой ценой производства.

Исходно анизотропные, одноосно ориентированные метки формируются методом механической, термомеханической или фотохимической, например лазерной, разориентации полимерных макромолекул. В механическом способе растянутая ДЛП-пленка поливинилового спирта (ПВС) толщиной 10–15 мкм и равномерно нанесенная на защищаемый объект механически удаляется в определенных местах в виде букв, цифр или рисунков. Затем документ ламинируется изотропной защитной пленкой или листовым поляризатором. В радиационном способе пленка растянутого полимера с примесью красителя

ламинируется к защищаемому объекту и облучается интенсивным УФ-, видимым, ИК- или каким либо другим излучением до потери своих поляризующих свойств. В химической технологии предложено два способа. В первом на поверхность растянутой пленки ПВС впечатывается картина из раствора йода или поташа йода. В местах формирования красителя пленка становится дихроичной. При нанесении на поверхность исходно ДЛП пленки раствора гидроксида натрия она становится изотропной.

Недостатком этих меток является их недостаточная термо- и фотоустойчивость. Кроме того, при термическом методе не обеспечивается высокая пространственная разрешающая способность и, следовательно, плотность записи информации в таких защитных элементах. Особенно важным недостатком таких оптически анизотропных защитных элементов является то, что они достаточно легко доступны для подделки.

Одними из интересных материалов для формирования защитных элементов являются вещества, которые, например, не видимы глазом, поскольку прозрачны в видимой области спектра, но проявляют визуальную обнаруживаемую люминесценцию (флуоресценцию или фосфоресценцию) под действием, например, УФ- или ИК-излучения. Свойства флуоресценции или фосфоресценции, такие как интенсивность, форма спектра свечения и длина его волны, или время жизни флуоресценции или фосфоресценции могут использоваться как визуально- или машиночитаемые элементы защиты.

Большой интерес представляют так называемые флуоресцентные анизотропные защитные элементы с метками, проявляющими при определенных условиях анизотропию своих оптических свойств на стадии визуализации при идентификации и определении подлинности изделия.

При наблюдении люминесценции указанного защитного элемента через вращающийся поляризатор отдельные участки полимерного слоя проявляются в виде мигающих сегментов на постоянно слабо светящемся фоне и образуют заранее заданные изображения в виде рисунка, логотипа, текста и т. д.

Известны защитные элементы, в которых используется фотолюминесцентный сегмент, имеющий поляризованное поглощение и поляризованную люминесценцию.

Защитные элементы на основе термотропных ЖК-структур

Как правило, низкомолекулярные ТЖК не способны сохранять молекулярно-ориентированное состояние при «охлаждении» и имеют тенденцию формировать поликристаллические пленки, которые рассеивают свет. Тем не менее, в последние годы достигнуты достаточно успешные научные и технологические результаты в создании таких высокоупорядоченных стеклообразных исходно жидких фоточувствительных мономерных или олигомерных ЖК, например отверждаемых светом [19] или теплом в ориентированном (молекулярно упорядоченном) состоянии.

В настоящее время синтезированы многие типы фотополимеризующихся НЖК-веществ, например, с циннаматными заместителями [22], которые могут использоваться в качестве фотоориентантов ЖК [35], многофункциональных мезогенных веществ [23] или в виде функционального фотохромного ЖК-материала, образующего случайную или анизотропную полимеризующуюся сетку из полимеризационно-способного дискообразного ЖК-мономера [24]. Подобный ЖК оптический материал получается формированием полимерной сетки фотополимеризацией дискообразного ЖК-мономера следующим образом: используется неориентированная ячейка, образующая случайную полимерную сетку в композитной мембране. Если композитная мембрана получается с использованием параллельно ориентированной путем натирания ячейки с НЖК, путем полимеризации в НЖК-фазе образуется анизотропная полимерная сетка на подложке с внутрипланарным направлением. ЖК-материал с фотохромными группами (рис. 1.) может, несомненно, представлять интерес при создании новых оптически анизотропных защитных элементов [36]. Для смектических ЖК при этих условиях образуется ламинарная структура.

Методы получения анизотропных полимерных пленок на основе фотополимеризующихся нематических ЖК (ФПНЖК) с однородной ориентацией по поверхности достаточно просты и основаны на хорошо известном методе ориентации низкомолекулярных ЖК с помощью механически натертых (*rubbing*) подложек. ФПНЖК взаимодействуют с поляризованным светом и могут использоваться для получения скрытых изображений на

прозрачной или отражающей подложке, видимых в поляризованном свете. При этом цвет наблюдаемого изображения зависит от величины ДЛП материала и толщины пленки.

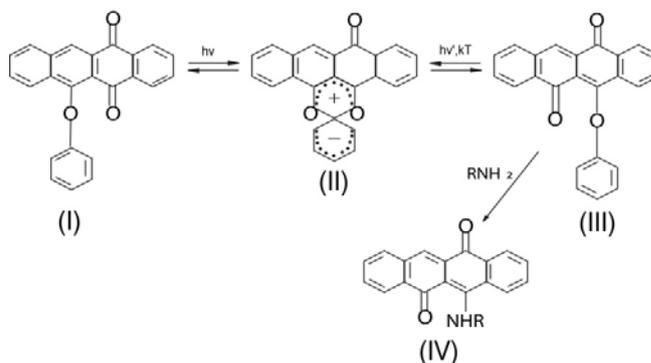


Рис. 1. Схематическое представление фотохромного процесса в пленках на основе 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона [36]

Более сложные, например анимационные, эффекты можно наблюдать при формировании картинных изображений с заданным пространственным распределением оптической оси. Такие картины возможно получить с использованием более сложного метода фотоориентации ЖК [25].

Таким образом, используя подложки со структурированной рельефной поверхностью с заданной пространственной ориентацией «бороздок» на ней, можно получать картинные анизотропные пленки с заданной пространственной ориентацией оптической оси.

Однако в [26] было показано, что основной вклад в ориентацию ЖК при натирании подложек дает ориентация полимерных цепей, а не формирование микроуглублений. Тем не менее, роль «бороздок» может быть более существенной при ориентации ЛЖК вследствие их глобулярной структуры в ЖК-состоянии.

Фотополимеризующиеся холестерические ЖК-материалы

ЖК имеют несколько известных фаз, каждая из которых имеет свои отличные друг от друга оптические характеристики, обусловленные различной молекулярной структурой и ориентацией. Холестерики являются специальным

случаем хиральных нематиков и, как правило, формируются путем введения специальных хиральных добавок к НЖК. В холестерике молекулы выстраиваются в закрученную моду перпендикулярно к оси закрутки с планарной ориентацией молекул в пленке, причем межповерхностная ось закрутки перпендикулярна к поверхности пленки и молекулы непрерывно вращаются вдоль закрутки.

Закрученная структура ХЖК также определяет и направление вращения отраженного света. Так, для ХЖК с левовращающей структурой закрутки неполяризованный свет будет отражаться как левовращающийся на длине волны λ_0 , в то время как остальная часть левовращающего и правовращающего света будет проходить.

Одним из перспективных методов ориентации ЛЖК является метод фотоориентации, широко использующийся для ориентации термотропных ЖК (ТЖК) [25]. Его использование для ориентации лиотропных ЖК (ЛЖК) позволяет контролировать как анизотропию самих ЛЖК, так и твердых слоев красителей на их основе. По сравнению с ориентацией ЛЖК в механическом сдвиговом потоке этот метод позволяет получать микро-картинные поляроидные элементы в одном слое с заданной ориентацией оптической оси в каждом из них. При этом достигаются высокие значения дихроичного и контрастного отношения, а также степени поляризации (18, 0.85 и 0.91 %, соответственно). Такие оптические элементы могут быть с успехом использованы для получения бинокулярных стереоскопических изображений.

Поляризующие покрытия, кроме того, могут быть использованы одновременно и как ориентирующие слои по отношению к термотропным ЖК.

Защитные элементы на основе фотоанизотропных материалов

Особый интерес представляет технологическое направление, связанное с формированием поляризационно-картинных структур, выполненных с использованием так называемых фотоанизотропных материалов на основе фотофизических поляризационно-чувствительных, но фотохимически стабильных [27] (в отличие от фотохимически активных поляризационно-чувствительных (на основе эффекта Вейгерта) [28] материалов.

Достоинством таких материалов является возможность аналогового формирования оптической анизотропии (двулучепреломления и (или) дихроизма) путем пространственного регулирования времени, энергии или мощности активирующего поляризованного излучения при формировании скрытых защитных элементов. Это позволяет получать полутонные (рис. 2), в том числе цветные изображения [21]. Уникальной является также возможность формирования поляризованных защитных элементов с произвольным, наперед заданным пространственным распределением оптической оси фотоиндуцированной анизотропии.

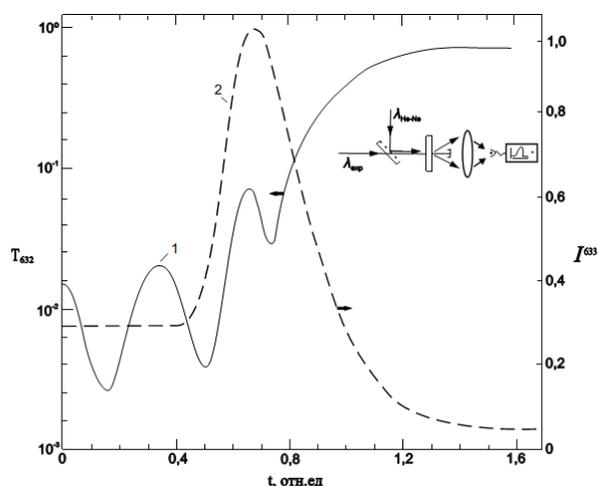


Рис. 2. Кинетика изменения пропускания ячейки с ЖК-440Д между параллельных поляризаторов (кр. 1) и светорассеяния (кр. 2) на ней в процессе облучения неполяризованным УФ-излучением: $\lambda_{\text{акт}} = 365$ нм; $P_{365} = 1,1$ мВт/см²; $t = 19$ °С. На сноске схематически представлена методика измерения [26]

Кроме того, крайне перспективны, по нашему мнению, выше упомянутые фотоанизотропные молекулярные структуры, проявляющие эффект фотоиндуцированной оптической анизотропии (и, как результат, фотоиндуцированной молекулярной упорядоченности на их поверхности), основанные на фотофизических и фотохимических процессах и используемые в качестве фотоориентантов лиотропных и термотропных жидких кристаллов. Один из примеров такой ориентации показан в работе [26] на рис. 2.

Другие структуры защитных элементов

Скрытое изображение, наблюдаемое в виде многоцветного текста или картины при наблюдении через поляризующие пленки или при облучении линейно поляризованным светом, получается при использовании многослойной регистрирующей среды, состоящей из подложки и трех дихроично окрашенных слоев с взаимно различными (*RGB*) цветами и фотоактивными молекулярными слоями, расположенными между дихроичными слоями [29]. Каждый из дихроичных слоев по ориентации находится в соответствии с соответствующим дихроичным фотоактивным слоем, поэтому в естественном свете изображения не видны, но они визуализируются в цвете при наблюдении в поляризованном свете.

Первый ориентированный слой печатается на подложку с помощью краскоструйного принтера. Ориентирующий слой, включающий ФПК, может быть сориентирован в заданном направлении с помощью поляризованного УФ (методом фотоориентации). Затем с помощью краскоструйного принтера на ориентирующий слой наносится слой ЖК-мономера, который затвердевает с помощью неполяризованного УФ-излучения. Таким образом, в местах, где находится ориентированный слой ФПК с нанесенным на него слоем ЖК-мономера, образуется твердый слой ЖК-полимера.

Защитный документ типа банкноты и т. д. включает несущий элемент и пленку, которая содержит этот элемент (или вводится в этот элемент). Защитный элемент включает, например, бумагу или пластик.

Фотополимеризующиеся ЖК-композиции имеют высокоориентированную мезофазу при нанесении «мокрым» способом в соответствии с желаемой пространственной картиной. При этом дихроичное отношение таких твердых высокоориентированных полимерных пленок составляет более 15.

Получение материала с микроструктурной картины высоко ориентированных агрегированных органических молекул путем роста монокристалла ионного материала с другими свойствами на ионной подложке с помощью литографии и эпитаксиального роста предложено в [30]. Эта микроструктурированная картина органического молекулярного материала может использоваться для формирования оптических волноводов, интегрально-оптических цепей, нелинейно-

оптических элементов и лазерных резонаторов. Не исключена возможность для создания принципиально новых анизотропных оптических элементов для средств защиты.

Микро-картинные поляризующие элементы для трехмерных стереоскопических изображений

Считается, что трехмерные стереоскопические дисплеи являются одними из наиболее перспективных для последующих поколений дисплейной техники. При этом также ожидается, что ЖК-дисплеи в сочетании с микро-картинными поляризующими элементами (МКПЭ) являются наиболее предпочтительными для создания бинокулярных стереоскопических дисплейных систем для персонального использования или относительно малочисленной группы пользователей. Такие МКПЭ, выполненные в тонкопленочном варианте, могут быть весьма полезны и в качестве разнообразных защитных элементов. Они также могут включать два типа микро-поляризаторов с различными, например, взаимно ортогональными ориентациями оптических осей.

Обычная печать и крашение основаны на поглощающих красителях и неорганических пигментах. Эти материалы не чувствуют поляризацию света и, следовательно, не представляют интерес для стереоскопической печати или крашения. Требуемый эффект может достигаться в пленках, в том числе в штампованных пленках, ламинирующихся или *sticker* пленках, которые имеют по меньшей мере, один оптически анизотропный слой, включающий по крайней мере частично ориентированный ЖК-материал.

Холестерические ЖК-пигменты (ХЖКП) обеспечивают как угловую цветовую перестройку, так и их поляризационную зависимость. Они выполняются в виде чешуйчатых структур с цветопеременным эффектом на основе отражательного механизма в циркулярно-поляризованном свете (от УФ до ИК). ХЖК-полимерные пленки являются естественными отражающими поляризаторами.

ХЖКП изготавливаются на основе ХЖК-пленок, причем каждая из чешуек находится в пленке с оптимальными размерами около 5 мкм толщиной и 20–40 мкм в диаметре.

Холестерические ЖК-полимеры на основе фотополимеризующихся палочкообразных нематических ЖК с примесью хиральных молекул способны отражать падающий циркулярно поляризованный свет.

Микро-поляризационные структуры на основе лиотропных и термотропных жидких кристаллов, ориентированных методом фотоориентации с помощью фотоанизотропных материалов

Метод фотоориентации ТЖК или ЛЖК заключается в нанесении на подложку твердого изотропного слоя композиции фотоанизотропного материала, проявляющего эффект фотоиндуцированной оптической анизотропии при поглощении им поляризованного (или не поляризованного, но направленного) излучения. Наведенная ФИА является следствием формирования ориентированного молекулярного ансамбля как в объеме слоя, так и на его поверхности [15]. В результате в ряде случаев поверхностные ориентированные молекулы приобретают свойство ориентировать ЖК [25]. Впервые этот эффект был обнаружен и далее использовался для ориентации ТЖК [31], но в последние годы стал применяться и для ориентации ЛЖК.

Все эти оптические особенности позволяют надеяться на создание защитного элемента с цветопеременным эффектом, изменяющимся, в том числе картинно, в зависимости от температуры слоя, а наличие поляризационного эффекта позволяет вводить в него дополнительно поляризационный элемент защиты, т. е. получать многоуровневый элемент защиты.

Для создания машиночитаемых оптически анизотропных признаков, по-видимому, с успехом может быть использован метод определения пространственного распределения состояния поляризации отраженного или прошедшего через объект излучения с помощью так называемого метода дифференциальной изобразительной поляриметрии (*differential visible imaging polarimetry*).

Как известно [32], все состояния поляризации излучения могут быть представлены только одним вектором, известным как вектор

Стокса. Он дает информацию об отражающем (или пропускающем) объекте, которая отсутствует, например, при использовании оптических фотокамер, реагирующих на интенсивность падающего на них пространственно модулированного излучения. Более конкретно могут быть получены такие характеристики, как особенности поверхности, форма, полутона, шероховатость, зеркальность, закрытость контура и свойства материала, если использовать компоненты вектора Стокса [33]. Метод позволяет восстанавливать поляризационные изображения, скрытые диффузно рассеивающей средой, например типа бумаги, или какой-либо другой светорассеивающей средой.

Существуют два способа восстановления поляризационного изображения. В первом способе используется один линейный поляризатор, вращающийся перед одним сканируемым в плоскости изображения фотодетектором, который считывает интенсивность регистрируемого сигнала в определенные моменты времени, соответствующие четырем определенным угловым положениям поляризатора (0, -45° , $+45^\circ$ и 90°). В результате вычисляются три компонента (параметра) Стокса и, следовательно, пространственное состояние поляризации анализируемого изображения в данной точке. Этот способ является мультиплексным во времени и требует для своей реализации трехкратного увеличения времени (скорости) считывания картины (фрейма).

Во втором способе используется многодоменный поляризатор, каждый из доменов которого состоит из четырех определенно ориентированных микрополяризаторов, установленных перед четырьмя фотодетекторами в каждом домене. В этом способе отсутствуют узлы для механического передвижения фотоприемного устройства, но поскольку он является мультиплексным по пространству, то требует для своей реализации использования мозаичных фотоприемников типа ПЗС-камер или CMOS (*complementary metal-oxide semiconductor*) сенсоров поляризованного изображения.

В [34] для этих целей был использован фотоанизотропный материал на основе фотохимически стабильного азо-красителя КД-2 [37]. Механизм фотоиндуцированной упорядоченности показан на рис. 3.

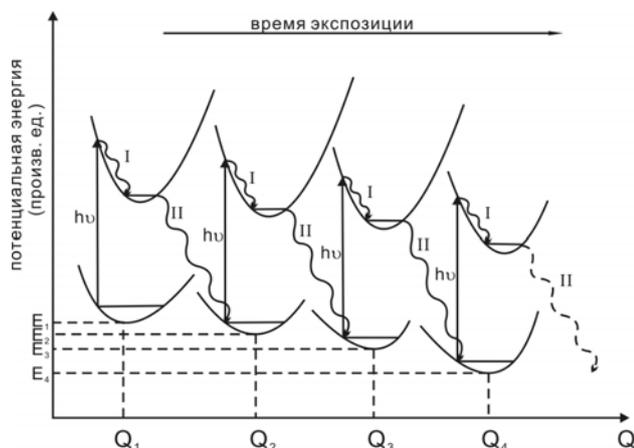


Рис. 3. Потенциальные кривые, характеризующие процесс фотоиндуцированной ориентационной упорядоченности в твердых слоях фотохимически стабильных веществ [37]

Заключение

Проведен аналитический обзор патентной и научно-технической литературы по разработке тонкопленочных (не более нескольких микрон) оптически анизотропных (поляризующих дихроичных) и поляризационно модулирующих (двулучепреломляющих) защитных элементов для идентификации различных объектов и изделий. Аналитический обзор содержит в основном описание сред, проявляющих эффект оптической анизотропии или интерференции и обеспечивающих возможность создания разнообразных способов и средств выявления подлинности изделия, основанных на использовании защитных элементов, в частности, со скрытыми (латентными), визуально невидимыми в естественном свете оптически анизотропными метками, или исходно визуально видимыми метками, но изменяющими свои оптические свойства в поляризованном свете, визуализируемых или машиночитаемых с помощью поляризаторов и поляризационно-оптических методов в УФ-, видимой и ближней ИК-области спектра.

Наибольший практический интерес для массового и индивидуального производства анизотропных оптических средств защиты представляют структуры, в том числе пигментированные, на основе лиотропных и холестерических жидких кристаллов.

Для создания картинных поляризационных защитных структур с кинематическими (динамическими), цветовыми и (или) стереоскопическими эффектами наибольший интерес представляют фотоанизотропные материалы на основе фотохимически стабильных веществ, обеспечивающих уникальную возможность пространственно-модулированного распределения оптической оси, а также лиотропные и холестерические жидкокристаллические композиции в сочетании с фотоориентационным методом формирования таких структур, широко используемым в настоящее время для фотоориентации термотропных жидких кристаллов.

Предложены некоторые варианты новых средств защиты, в частности с использованием известных оптически анизотропных материалов и устройств, а также изотропных и анизотропных многослойных сред на основе интерференционных эффектов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-7359.2016.9, стипендии СП-2767.2015.5, а также гранта РФФИ № 15-37-20441 мол а вед и фонда содействия развития малых форм предприятия программы "У.М.Н.И.К."

Список литературы / References

1. Альперович А. П. Дисперсионные соотношения. Душанбе : Ирфон, 1977. 218 с. [*Al'perovich A.P. Dispersion relations. Dushanbe : Irfon, 1977, 218 p. (in Russ.)*].
2. Шерклифф У. Поляризованный свет. Получение и использование / под ред. Н. Д. Жевандрова. М. : Мир, 1965. 264 с. [*Sherkliff U. Polarized light. Obtaining and using / ed. by N.D. Zhevandrova. Moscow : Mir, 1965, 264 p. (in Russ.)*].
3. US patent № US 6124970. Polymer materials with latent images visible in polarized light and methods for their production / Karasev A., Vannikov A., Kazarinov V., Karaseva L.; (26.09.2000). Right holders: *Karasev A.*
4. US patent № US 3218926. Method of forming light modifying display representations having differently oriented polarizing areas / Boone P.; (23.11.1965). Right holders: *Boone P.*
5. US patent № US 2393968. Method and apparatus for producing colored designs / Burchell F.; (05.02.1946). Right holders: *Burchell F.*
6. US patent № US 5284364. Increased-security identification card system / Jain K.; (08.02.1994). Right holders: *Jain K.*

7. Российский патент № RU 1753700. 3-хлориндантрон-4,4-дисульфокислота как основа для формирования сверхтонких термостабильных поляроидных пленок, селективных в области 620–680 нм / Хан И. Г., Шишкина Е. Ю., Попов С. И., Родина Н. А., Эль Ю. Ю., Ворожцов Г. Н., Быков В. А., Игнатов Л. Я., Корнюшина Е. И., Бобров Ю. А.; (20.07.1990), Бюл. № 20, *правообладатель НИОПИК*. [Russian Patent № RU 1 753 700. 3-chlorendate-4,4-disulfonate as the basis for the formation of a thermally stable ultra-slim Polaroid films, selective in the 620–680 nm region / Han I.G., Shishkina E.Ju., Popov S.I., Rodina N.A., Ju. Ju.Jel', Vorozhcvov G.N., Vykov V.A., Ignatov L.Ja., Kornjushina E.I., Bobrov Ju.A.; (20.07.1990), Bul. № 20. Right holders: *NIOPiK*].
8. Российский патент № RU 2155978. Дихроичный поляризатор и способ его изготовления / Игнатов Л. Я., Лазарев П. И., Бобров Ю. А.; (10.09.2000), Бюл. № 25, *правообладатель Optiva*. [Russian Patent № RU 2 155 978. Dichroic polarizer and method of manufacturing the same / Ignatov L.Ja., Lazarev P.I., Bobrov Ju.A.; (10.09.2000), Bul. № 25. Right holders: *Optiva*].
9. Ignatov L., Lazarev P., Ovchinnikova N. Thin film polarizers: Optical and Color Characteristics, Thermostability. *SID Digest*, 2000, **P-74**, 834–837. DOI: 10.1889/1.1833083.
10. Барабанова Н. Н., Беляев В. В., Богданов Д. Л., Бугримов А. Л., Дадиванян А. К., Чигринов В. Г. Распределение ориентации молекул красителя в фотоориентирующем слое в зависимости от угла падения поляризованного пучка // *Вестник МГОУ. Сер.: Физика–математика*. 2013. № 2. С. 28–34. [Barabanova N.N., Belyaev V.V., Bogdanov D.L., Bugrimov A.L., Dadivanjan A.K., Chigrinov V.G. Distribution of dye molecules orientation in photoaligning layers depending incidence angle of polarized light beam. *Bulletin of MSRU. Series Physics and mathematics*. 2013, 2, 28–34. (in Russ.)].
11. Ванюрихин А. В., Герчановская В. П. Опτικοполяризационные устройства. Киев: Техника, 1981. 23 с. [Vanjurihin A.V., Gerchanovskaja V.P. Optical polarization device. Kiev: Technique, 1981, 23 p. (in Russ.)].
12. Дичберн Р. Физическая оптика. М.: Наука, 1965. 128 с. [Dichbern R. Physical optics. Moscow: Science, 1965, 128 p. (in Russ.)].
13. Борбат А. М., Горбань И. С., Охрименко Б. А., Суббота-Мельник П. А., Шайкевич И. А., Шихловский А. А. Оптические измерения. Киев: Техника, 1967. 418 с. [Borbat A.M., Gorban' I.S., Ohrimenko B.A., Subbota-Mel'nik P.A., Shajkevich I.A., Shishlovskij A.A. Optical measurements. Kiev: Technique, 1967, 418 p. (in USSR)].
14. US patent № US 5071906. Polarizing film and process for the production of the same / Tanaka C., Shiozawa M.; (12.10.2001). Right holders: *Tanaka C.*
15. Козенков В. М., Спахов А. А., Беляев В. В., Чаусов Д. Н. Обратимая фотоиндуцированная анизотропия азоксибензолов в НЖК фазе и твердых полимерных растворах // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2016. Т. 16, № 1. С. 29–37. [Kozenkov V.M., Spakhov A.A., Belyaev V.V., Chausov D.N. Reversible photoinduced anisotropy in the nematic liquid crystal phase and in solid polymer solutions. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.* 2016, **16** (1), 29–37 (in Russ.)].
16. Патент СССР № SU 102938. Способ изготовления двупреломляющих пленок / Лейкин М. В., Година Д. А., Иоффе С. Б.; (01.01.1956), Бюл. № 1, *правообладатель Лейкин М. В.* [SU patent № SU 102938. A method of manufacturing dopri-nosima films / Lejkin M.V., Godina D.A., Ioffe S.B.; (01.01.1956), Bul. № 1. Right holders: *Lejkin M.V.* (in USSR)].
17. Dekkers J.J., Hoornweg G.Ph., Maclean C., Velthorst N.H. Fluorescence and phosphorescence polarization of molecules oriented in stretched polymers. General description. *Chem. Phys. Lett.*, 1973, **19** (4), 517–523. DOI: 10.1016/0009-2614(73)85138-3
18. Феофилов П. П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М.: Литература, 1959. 288 с. [Feofilov P.P. Polarized luminescence of atoms, molecules and crystals. Moscow: Literature, 1959, 288 p. (in Russ.)].
19. WO patent № WO 2008/138512. Method for the production of a crosslinked liquid crystal layer, and apparatus for carrying out said method / Katschorek H., Brehm L., Leonard Kurz Stiftung and Co. KG.; (20.11.2008). Right holders: *Katschorek H.*
20. US patent № US 5180470. Deposition of highly-oriented PTFE films and uses therefore / Smith P., Wittmann J.C., (19.01.1993). Right holders: *The Regents of the University of California.*
21. Kozenkov V.M., Spakhov A.A., Belyaev V.V., Chausov D.N. Holograms Recording in AZO Nematic Liquid Crystal and in its Solid Polymer Solutions. *SID Symposium Digest of Technical Papers*. San Francisco, CA, 22–27 May 2016, **47** (1), 1645–1648.
22. European patent № EP 1524308. Polymerisable cinnamates with lateral substitution / Harding R.D., Hassall I.V.E., Marden S.A., Brown D.; (20.04.2005). Right holders: *Harding R. D.*
23. US patent № US 7060200. Multireactive polymerizable mesogenic compounds / Farrand L., Coates D.; (13.06.2006). Right holders: *Merck Patent GMBH.*

24. Japanese patent № JP 2002146353. Liquid crystal optical material utilizing polymer network formed from polymerizable disk monomer / Kajiyama C., Kikuchi H., Yamane Y., Seiko denki seisakusho KK.; (22.05.2002). Right holders: *Seiko denki seisakusho KK.*
25. Chigrinov V., Kozenkov V., Kwok H. Photo-alignment of Liquid Crystalline Materials : Physics and Applications. John Wiley & Sons, Ltd., Publication, 2008, 231 p.
DOI: 10.1002/9780470751800.
26. Geary J.M., Goodby J.W., Kmetz A.R., Patel J.S. The mechanism of polymer alignment of liquid crystal materials. *J. Appl. Phys.*, 1987, **62**, 4100–4108. **DOI:** 10.1063/1.339124.
27. Барачевский В. А. Свойства светочувствительных материалов и их применение в голографии. Л.: Наука, 1987. 136 с. [Barachevskii V.A. Properties of photosensitive materials and their application in holography. Leningrad : Science, 1987, 136 p. (in Russ.)].
28. Weigert F. Uber Einen Neuen Effect der Strahlung in lichtempfindlichen Schichten. *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, 1919, **21**, 479–483.
29. Japanese patent № JP 2002014231 (1). Latent image recording medium and its manufacturing method / Ichimura K., Arai M., Dainippon Printing Co. Ltd.; (18.01.2002). Right holders: *Dainippon Printing Co. Ltd.*
30. US patent № US 5738720. Method of manufacturing microstructure pattern of molecular material high orientation aggregate with the aid of difference of growth rate by substrate material / Shimada T., Koma A.; (14. 04. 1998). Right holders: *Univ. Tokyo.*
31. Дядюша А. В., Козенков В. М., Марусий Т. Н., Хижняк А. И. Свойства слоев НЖК, планарно ориентированных анизотропной поверхностью без микрорельефа // *11 Всесоюзный семинар «Оптика жидких кристаллов»*. Россия, 1990. Тезисы докладов, V-4. С. 130. [Dyadyusha A.V., Kozenkov V.M., Marusii T.N., Khizhnyak A.I. Properties of NLC layers, the planar oriented anisotropic surface without microrelief. *11th all-Union seminar «Optics of liquid crystals»*. Russia, 1990. Abstract book, V-4. P. 130. (in Russ.)].
32. McMaster W.H. Polarization and the Stokes Parameters. *Am. J. Phys.* 1954, **22**, 351–362.
DOI: 10.1119/1.1933744.
33. Stokes G.G. On the composition and resolution of streams of polarized light from different sources. *Trans. Cambridge Philos. Soc.*, 1852, **9**, 399–416.
34. Zhao X., Boussaid F., Bermak A., Chigrinov V. Thin photo-patterned micropolarizer array for CMOS image sensors. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2009, **21**, 805–807.
35. Спахов А. А., Козенков В. М., Чигринов В. Г., Беляев В. В., Чаусов Д. Н., Квок Х. С. Спектральная фотосенсибилизация оптической анизотропии в твердых пленках поли (винил циннамата) // *IX Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего»*. Иваново, Россия, 13–16 сентября 2016. С. 137. [Spakhov A.A., Kozenkov V.M., Chigrinov V.G., Belyaev V.V., Chausov D.N., Kwok H.S. The spectral photosensitivity of the optical anisotropy in solid films of poly (vinyl cinnamate). *IX International Conference «The kinetics and mechanism of crystallization. Crystallization and materials of the future»*. Ivanovo, Russian, 13–16 September, 2016. P. 137 (in Russ.)].
36. Козенков В. М., Спахов А. А., Тумовский Г. Д., Беляев В. В., Соколюк Н. Т. Фотохромные 6-фенокси 5,12-нафтаценхиноны и их оптические свойства // *Электронный журнал «Вестник МГОУ»*. 2011. № 4. С. 115–122. Режим доступа: <http://vestnik-mgou.ru>. [Kozenkov V.M., Spakhov A.A., Tumovskij G.D., Belyaev V.V., Sokoljuk N.T. Photochromic 6-phenoxy 5,12-naphthacenequinones and their optical properties. *Electronic Journal «Bulletin of the Moscow State Regional University»*. 2011, 4, 115–122. Available at: <http://vestnik-mgou.ru> (in Russ.)].
37. Kozenkov V.M., Spakhov A.A., Chigrinov V.G., Belyaev V.V., Tumovskij G.D. Structure and properties of azo dye films for photoalignment and photochromic applications. *SID Digest*. 2012, **P-93**, 1411–1414.
DOI: 10.1002/j.2168-0159.2012.tb06071.x

*Поступила в редакцию 22.11.2016 г.
Received 22 November 2016*