

УДК 532.783:535.5

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

**СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНО-ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ДИСПЕРСИЙ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

**STRUCTURIZATION OF POLYMER-LIQUID CRYSTAL DISPERSIONS
BY OPTICAL METHODS**

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

Экспериментально исследована эволюция оптических свойств полимерно-жидкокристаллических дисперсий на основе акрилатных мономеров и нематических жидких кристаллов, сформированных методом фотополимеризации с использованием принципов голографии. Показано, что оптические методы (голографические) позволяют создавать структуры от традиционных полимерно-дисперсных рассеивающих систем до периодических, проявляющих дифракционные свойства решеток.

Ключевые слова: *Структурирование, полимерно-дисперсные жидкие кристаллы, голография.*

Evolution of optical properties of polymer-liquid crystal dispersions on the basis of acrylate monomers and nematic liquid crystals generated by photopolymerization method with use of principles of holography is experimentally investigated. It is shown that optical (holographic) methods allow creating structures from traditional polymer-dispersed scattering systems to periodic, showing diffraction properties gratings.

Key words: *Structurization, polymer-dispersed liquid crystals, holography.*

Введение

Большое внимание исследователей уделяется поиску новых нетрадиционных путей формирования высокоструктурированных материалов с управляемыми функциональными характеристиками на основе жидких кристаллов (ЖК). Эти материалы представляют собой двухфазные дисперсии, состоящие из полимерной матрицы и жидких кристаллов, разделенных поверхностью раздела. Увеличение границ поверхности раздела и уменьшение масштаба структурных надмолекулярных образований в материале существенным образом влияет на управляемые внешними полями ориентационные эффекты в дисперсиях. Особенностью взаимодействия ЖК на границе матрицы является способность сравнительно слабых сил поверхностного сцепления ориентировать не только приграничные молекулы ЖК, но и распространять свое влияние на их ориентацию в область, удаленную от границы раздела на десятки микрон [1]. Это свойство, дающее возможность создавать требуемую ориентационную структуру ЖК слоя посредством формирования соответствующих граничных условий, открывает широкие

возможности для создания оптических сред с новыми функциональными характеристиками. Изменение граничных условий может осуществляться как изменением физико-химического взаимодействия между ЖК и матрицей путем их подбора, так и за счет изменения формы структурных образований, в которых заключаются ЖК. Оптические методы структурирования полимерно-жидкокристаллических дисперсий, основанные на взаимодействии света с веществом, привлекают внимание своей относительной простотой и возможностью формирования материалов с разнообразной надмолекулярной структурой с характерными структурными образованиями близкими к наноразмерным. Широко известны и изучены полимерно-дисперсные жидкие кристаллы, сформированные на основе фотополимерных матриц [2 – 3]. Технологии формирования таких композитных материалов основывается на фазовом разделении компонентов системы: жидкий кристалл – фотополимер. Фазовое разделение компонентов происходит в процессе фотополимеризации исходного мономера, содержащегося в исходной композиции, под влиянием света определенной длины волны и равномерной интенсивности. В результате образуется тонкопленочный материал с распределенными в его объеме сферическими каплями жидких кристаллов. Регулируя состав исходной композиции и параметры технологического процесса, можно изменять морфологию материала, изменяя размер капель от десятков микрон до долей микрона.

Для формирования материалов с более высокой степенью структурирования используются оптические методы, основанные на принципах голографии [4]. Процесс полимеризации происходит при экспонировании исходной композиции излучением с пространственно периодическим распределением интенсивности, которое возникает при суперпозиции двух когерентных лазерных пучков одинаковой поляризации, или с однородным распределением интенсивности, но с периодически повторяющимся состоянием поляризации, в том случае, когда пучки имеют ортогональные поляризации. В зависимости от состава исходной композиции и условий экспонирования образуется надмолекулярная периодическая структура, состоящая из чередующихся областей, обогащенных полимером или жидкими кристаллами, или чередующихся областей с одинаковой ориентацией жидких кристаллов [5 – 6]. Такие сформированные структуры ответственны за появление новых функциональных свойств материала, которые могут быть использованы для создания высоко функциональных оптических устройств, таких как модуляторы света, затворы, поляризационные мультиплексоры и демультимплексоры, разветвители излучения.

Цель статьи показать эволюцию оптических свойств полимерно-жидкокристаллических дисперсий в зависимости от структуры органической матрицы, формируемой оптическими методами.

Материалы и методика эксперимента

Для формирования высокоструктурированных полимерно-жидкокристаллических дисперсий использовался принцип фотополимеризации исходной композиции, содержащей нематические жидкие кристаллы (НЖК), мономер, фотоиницирующую систему. Состав базовой композиции: ди-пента-эритритол-пента-гекса-акрилат, фотоиницирующая система (краситель – метиленовый голубой, соинициатор – триэтаноламин, растворитель – *N*-винилпирролидон), НЖК – коммерческая смесь - VL038. Исходная предполимерная композиция в виде гомогенного раствора помещалась между двух стеклянных подложек. Толщина образцов составляла 10 – 100 мкм. Фотополимеризация осуществлялась тремя методами: поляризованным излучением с равномерным распреде-

лением интенсивности; излучением с пространственно периодическим распределением интенсивности, которое возникает при суперпозиции двух когерентных лазерных пучков одинаковой поляризации, и излучением с однородным распределением интенсивности, но с периодически повторяющимся состоянием поляризации, которое возникает при суперпозиции двух когерентных лазерных пучков с ортогональными поляризациями.

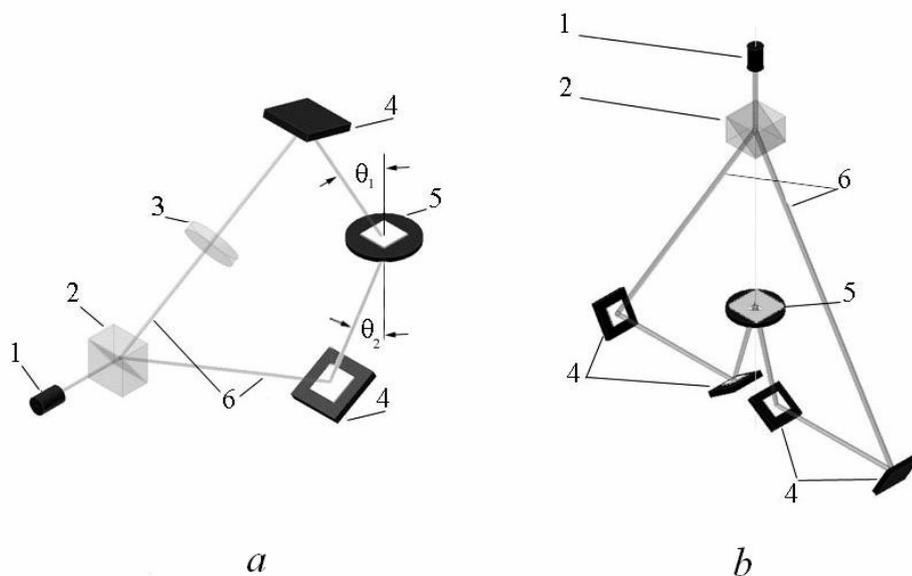


Рис. 1. Оптические схемы формирования полимерно-жидкокристаллических композитов: *a* – встречные пучки, *b* – сходящиеся пучки; 1-лазер, 2- призма Волластона, 3-полуволновая пластина, 4 –зеркала, 5 – образец, 6 – лазерные пучки

Оптические схемы формирования структуры в отражательном режиме (встречные пучки одинаковой поляризации) и в пропускающем режиме (сходящиеся пучки с ортогональными поляризациями) представлены на рис. 1. В качестве источника излучения использовался полупроводниковый лазерный диод с длиной волны 658 нм. Плотность мощности в плоскости экспонирования варьировалась от 3 до 100 мВт/см². Все спектральные и угловые характеристики были измерены на UV-VIS Spectroscopy Lambda 950 Perkin Elmer.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Фотополимеризация светом с однородным распределением интенсивности

Фотополимеризация осуществлялась экспонированием исходной композиции одним лазерным пучком. При экспонировании композиции светом с однородным распределением интенсивности образуются полимерно-дисперсные жидкие кристаллы. Это полимерные пленки, в которых равномерно распределены сферические капсулы НЖК (рис. 2). Размер и плотность капсул зависят от соотношения концентраций НЖК и полимера, а также от параметров экспонирования. Размер капсул в образцах варьировался от 0,5 мкм до 20 мкм. Вблизи поверхности образца формировались капсулы больших размеров, а по мере удаления от поверхности увеличивался процент капсул небольшого размера.

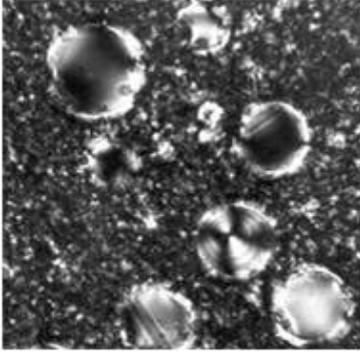


Рис. 2. Структура полимерно-жидкокристаллических композитов, сформированных при фотополимеризации, под влиянием света с однородным распределением интенсивности. Концентрация НЖК в предполимерной композиции 50 %

Известно, что на ориентацию НЖК в плоском слое влияют свойства полимера, определяющие его смачиваемость, энергию сцепления с НЖК [7]. Рассмотрим, какое влияние на ориентацию ЖК оказывает сферическая оболочка полимерной капсулы, в которую заключены НЖК. Для сферически симметричного случая, при условии сильного сцепления молекул жидкого кристалла с границей раздела, уравнения, описывающие равновесное состояние молекул НЖК, можно представить в виде [7]:

$$f\theta_{rr} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial f}{\partial \theta} \theta_r^2 + 2 \frac{f}{r} \theta_r + \frac{K_1}{r^2} \sin 2\theta = 0; \quad (1)$$

где $f = K_1 \sin^2 \theta + K_3 \cos^2 \theta$; r – сферическая координата; θ – угол, определяющий ориентацию молекул НЖК в объеме, т. е. угол между директором (вектором, характеризующим ориентацию молекул) и радиусом капсулы, K_i – упругие константы Франка. Индекс r обозначает дифференцирование по r .

Присутствие последнего члена в уравнении (1) указывает на ориентирующий эффект сферической геометрии капсулы. Причем, ориентация НЖК внутри капсулы зависит от первоначальной ориентации молекул на поверхности раздела, которая характеризуется углом между молекулами НЖК и ограничивающей поверхностью θ_0 , а также энергией сцепления W_s . Жесткое сцепление, когда $W_s \rightarrow \infty$. Слабое сцепление, когда W_s имеет конечную величину. В зависимости от угла между директором и поверхностью ориентация может быть планарной ($\theta_0=0$) или гомеотропной ($\theta_0=\pi/2$). Для этих случаев, в приближении жесткого сцепления, можно получить выражения для свободной энергии деформации поля директора в капсуле:

$$\phi_0 = \int_0^R F(\theta = 0) 4\pi r^2 dr = 8\pi K_1 R \quad (2)$$

$$\phi_{\pi/2} = \int_0^R F(\theta = \pi/2) 4\pi r^2 dr = 2\pi K_3 R$$

где R – радиус сферы с НЖК; F – плотность свободной энергии, без учёта влияния внешних полей для нематического порядка её определяют [8]:

$$F = 1/2 \{ K_1 (\text{div } \mathbf{n})^2 + K_2 (\mathbf{n}, \text{rot } \mathbf{n})^2 + K_3 [\mathbf{n}, \text{rot } \mathbf{n}]^2 \}; \quad (3)$$

$\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$ – единичный вектор ориентации длинных осей молекул – директор.

Для большинства НЖК $4K_1 > K_3$ (соотношение констант упругости поперечного и продольного изгибов), поэтому тангенциальная ориентация молекул НЖК в сферической капсуле предпочтительная. Если выполняется соотношение $4K_1 < K_3$, то более предпочтительной является нормальная ориентация. Таким образом, ориентация молекул НЖК внутри сферического объема определяется свойствами жидких кристаллов, молекулярной ориентацией на границе НЖК – полимер, а также энергией сцепления молекул жидкого кристалла с полимером.

Выполнено экспериментальное исследование пропускания света и проведено сравнение для образцов чистых НЖК, нанесенных на поверхность акрилатной пленки, и полимерно-жидкокристаллической дисперсии, сформированной при равномерной фотополимеризации. Чистые НЖК ориентируются на поверхности акрилатной пленки планарно, этим объясняется более низкий уровень пропускания света, по сравнению с собственно акрилатной пленкой (рис. 3). Пропускание света полимерно-дисперсными кристаллами еще меньше из-за рассеяния света на тангенциально ориентированных в капсуле жидких кристаллах и дополнительного рассеяния света на границе раздела жидкий кристалл – полимер (рис. 3). Теоретический вывод о тангенциальной ориентации НЖК в сферической капсуле (когда выполняется соотношение $4K_1 > K_3$) подтверждается более низким уровнем пропускания света полимерно-дисперсными жидкими кристаллами. Каких-то принципиально новых оптических эффектов в исследованных структурах с характерными размерами порядка микрометра по сравнению с оптическими эффектами, проявляемыми традиционной плоской жидкокристаллической ячейкой, не обнаружено.

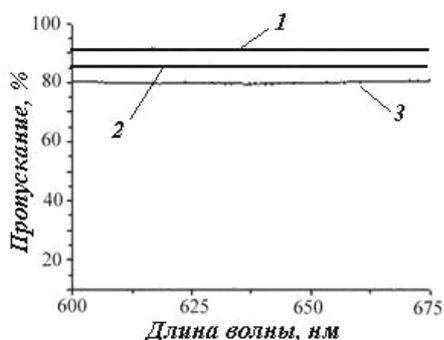


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента пропускания света различными образцами:
1 – акрилатная пленка; 2 – жидкие кристаллы, нанесенные на акрилатную пленку;
3 – полимерно-дисперсные жидкие кристаллы

Технология формирования композитов светом с однородным распределением интенсивности не позволяет создавать композиты с характерными структурными образованиями много меньше 1мкм. Поэтому для формирования композитов с более высокой степенью структурирования использовался метод фотополимеризации под влиянием светового поля, полученного при суперпозиции двух лазерных пучков (метод оптической голографии).

Фотополимеризация излучением с пространственно периодическим распределением интенсивности, возникающем при суперпозиции двух когерентных лазерных пучков одинаковой поляризации

Фотополимерная композиция экспонировалась излучением с модулированной интенсивностью, возникающей при интерференции двух встречных лазерных пучков. Один пучок направляется на образец под углом $33,7^\circ$, а второй – с другой стороны образца под углом $45,0^\circ$. Суммарная плотность мощности записывающих пучков

(s – поляризация) изменялась от 1,0 до 60 мВт/см². Экспозиция варьировалась от нескольких секунд до 10 минут.

В процессе освещения и фотоиницирования по мере полимеризации мономера в светлых областях интерференционной картины создается концентрационный градиент мономера, и не прореагировавший мономер начинает диффундировать из областей с низкой интенсивностью света. Одновременно НЖК выталкиваются в области низкой интенсивности. В результате в тонком слое материала образуется пространственно-периодическая структура, состоящая из чередующихся областей с различными показателями преломления, обогащенных либо полимером, либо НЖК (рис. 4, а).

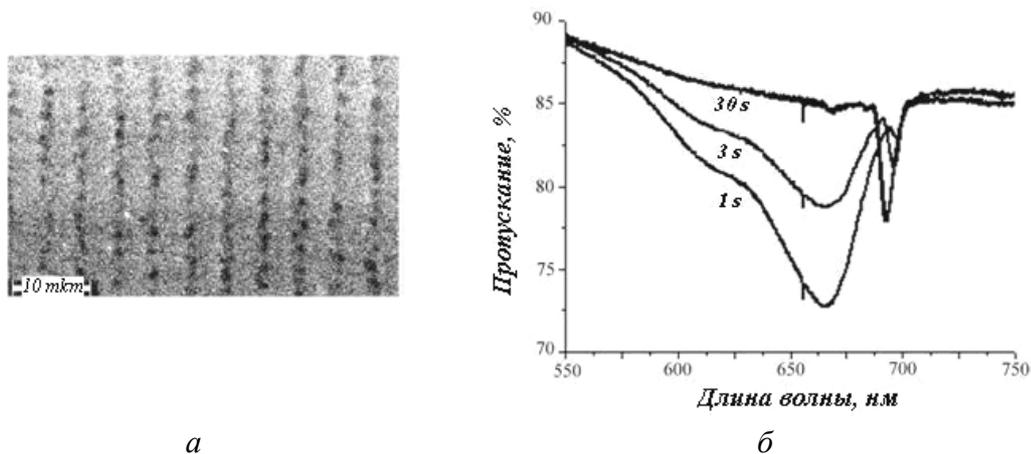


Рис. 4. Структура отражательной решетки (а) и динамика ее формирования (б)

Такая структура характеризуется модуляцией показателя преломления и приобретает свойства отражательной дифракционной решетки фазового типа с определенным периодом и дифракционной эффективностью. Решетка селективно отражает свет определенной длины волны (рис. 4, б). Интенсивность отраженного зависит от состава предполимерной композиции, энергии экспонирования, угла между интерферирующими лучами. Видно, что с увеличением времени экспонирования интенсивность отраженного света растет по мере формирования решетки (рис. 4, б). Происходит это по мере расходования красителя, содержащегося в исходной композиции (интенсивность поглощения которого синхронно падает). Для каждой предполимерной композиции существуют оптимальные значения энергии экспонирования и концентрации компонентов, при которых формируется отражательная решетка с максимальной дифракционной эффективностью. Для исследованных решёток максимальная дифракционная эффективность достигалась при концентрациях НЖК и красителя соответственно 37 % и 0,1 % и плотности мощности в плоскости экспонирования 18 мВт/см².

Таким образом, изменяя способ и энергию экспонирования, а также состав предполимерной композиции, можно влиять на характерные размеры и структуру надмолекулярных образований сформированных композитов и изменять их оптические свойства: варьировать длину волны и интенсивность света в брэгговском порядке дифракции.

Фотополимеризация излучением с однородным распределением интенсивности, но с периодически повторяющимся состоянием поляризации, возникающем при суперпозиции двух когерентных лазерных пучков с ортогональными поляризациями

При таком способе облучения изменение разности фаз между двумя интерферирующими пучками приводит только к изменению поляризационного состояния свето-

вой волны. Так как НЖК способны ориентироваться в направлении результирующего поля световой волны, то в полимерно-жидкокристаллической дисперсии в процессе экспонирования возникает градиент показателя преломления и формируется поляризационная решётка с повторяющимися ориентациями НЖК в полимерных капсулах (рис. 5). Эту решетку можно наблюдать только в поляризационном микроскопе.

Поляризация волн	$\delta=0$	$\delta=\frac{\pi}{2}$	$\delta=\pi$	$\delta=\frac{3\pi}{2}$	$\delta=2\pi$
$s \updownarrow$ $p \leftrightarrow$					
-45° $+45^\circ$					

Рис. 5. Вращение плоскости поляризации молекулами НЖК в поляризационной решетке

Исследование влияния энергии облучения образца на дифракционную эффективность поляризационных голографических решёток показало, что наибольшая дифракционная эффективность соответствует достаточно узкому диапазону плотностей энергии (рис. 6). Для исследованных образцов, толщиной 10 мкм, этот диапазон равен $0,4 - 1,3 \text{ Дж/см}^2$.

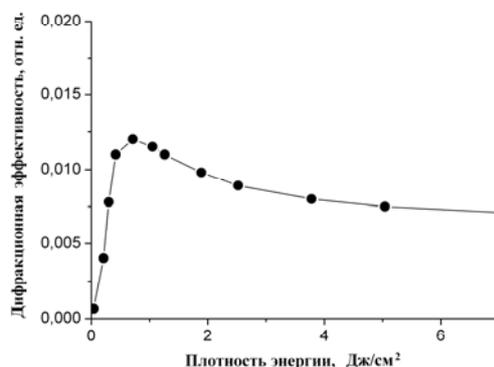


Рис. 6. Зависимость дифракционной эффективности поляризационной голографической решётки от плотности энергии. Толщина образца 10 мкм, содержание НЖК 37 %. Шаг решётки 19 мкм

При наложении на исследуемый образец электрического поля молекулы НЖК ориентируются вдоль поля (диэлектрическая проницаемость положительная). Поскольку коэффициент рефракции полимерной матрицы подбирается близким к коэффициенту рефракции обыкновенного луча НЖК, градиент показателей преломления матрицы и НЖК уменьшается почти до нуля и дифракционное излучение исчезает. На рис. 7 представлена запись сигнала с фотоумножителя, регистрирующего интенсивность дифрагировавшего на поляризационной голографической решетке излучения при воздействии на нее переменного электрического поля. Видно, что выполнение для директора (\mathbf{n}) в НЖК условия $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ обеспечивает удвоение частоты по оптическому отклику (рис. 7).

Величина электрического поля, необходимого для переориентации НЖК зависит от многих факторов: толщины ЖК-композиата, размеров капсул, оптической и диэлектрической анизотропии НЖК.

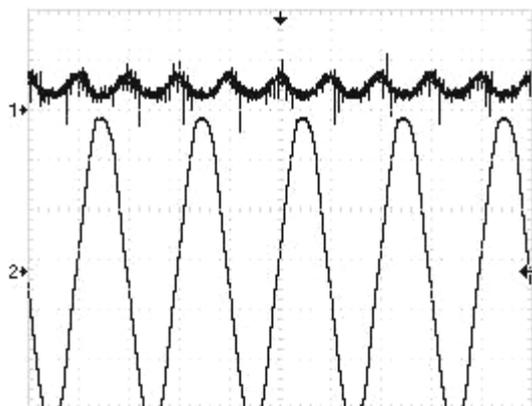


Рис. 7. Оптический отклик поляризационной голографической решётки (1) на переменное напряжение частотой 50 Гц (2)

На рис. 8 представлена зависимость дифракционной эффективности поляризационной голографической решётки от приложенного переменного напряжения частотой 50 Гц для разных условий формирования решётки.

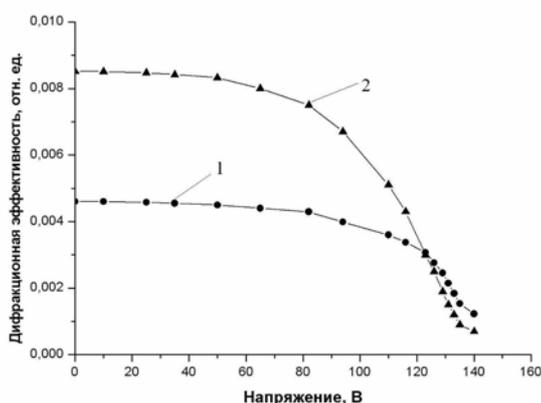


Рис. 8. Зависимость дифракционной эффективности поляризационной голографической решётки от приложенного напряжения.

1 – плотность энергии записи 1,2 Дж/см²;
2 – плотность энергии записи 0,45 Дж/см².
Толщина ЖК-композиата 10 мкм.
Шаг решётки 19 мкм

Видно, что зависимость носит пороговый характер, а наклон кривых обусловлен полидисперсностью образовавшихся в ЖК-дисперсии капсул. Кроме того, на величину критического напряжения влияет режим формирования поляризационных голографических решёток. Критическое напряжение для решёток, сформированных при более низкой плотности энергии, меньше чем для решёток, записанных при более высокой. Связано это с влиянием энергии облучения на морфологию ЖК-композиата и, в частности, на размеры капсул НЖК, а критическое напряжение обратно пропорционально размеру капсул [3].

Таким образом, меняя ориентацию жидких кристаллов электрическим полем, можно регулировать величину пропускания или отражения света дифракционными решетками, а также управлять поляризационными характеристиками сформированных материалов. Этот эффект широко применяется при изготовлении управляемых устройств для фотоники [9].

Экспериментально проведено сравнение оптических свойств полимерно-жидкокристаллических дисперсий на основе акрилатных мономеров и нематических жидких кристаллов в зависимости от типа структуры и ее характерных размеров. Показано, что структура матрицы, внутри которой формируются ЖК дисперсии, влияет на

ориентационные и оптические свойства ЖК. Изменение граничных условий на поверхности раздела полимер – ЖК путем варьирования формы и размера структурных образований приводит к появлению новых оптических свойств, сформированных полимерно-жидкокристаллических дисперсий. Голографический метод формирования полимерно-жидкокристаллических дисперсий позволяет создавать новые оптические среды с характерными размерами 1 – 20 мкм, проявляющих дифракционные свойства. Эти среды, содержащие анизотропные жидкие кристаллы, могут быть использованы в фотонных устройствах с управляемыми характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционных проектов Сибирского Отделения РАН № 10, 45 и 71.

Список использованной литературы

1. Блинов Л. М., Кац Е. И., Сонин А. А. // Успехи физических наук. 1987. Т. 152. Вып. 3. С. 449 – 477.
2. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск : Наука, 1994. 214 с.
3. Drzaic P. S. Liquid crystal dispersions. Singapore, World Scientific Publishers, 1995. 425 p.
4. Sutherland R. L., Natarajan L. V., Tondiglia V. P., Bunning T. J. // Chem. Mater. 1993. Vol. 5. P. 1533 – 1538.
5. Bunning T. J., Natarajan L. V., Tondiglia V. P., Sutherland R. L. // Annu. Rev. Matter. Sci. 2000. Vol. 30. P. 83 – 115.
6. Fuh Y. A. -G., Lee C. -R., Cheng C. -T. // Jpn. J. Appl. Phys. 2003. Vol. 42. P. 4406 – 4410.
7. Жаркова Г. М., Трашкеев С. И. // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 3. С. 695 – 701.
8. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М. : Наука, 1978. 116 с.
9. Liu Y. J., Sun X. W. Holographic Polymer-Dispersed Liquid Crystals : Materials, Formation and Applications //Advances in OptoElectronics. 2008. Vol. 2008. Article ID 684349. 52 p.

Поступила в редакцию 4.10. 2011 г.