

УДК 532.783

Г. М. Жаркова¹, С. А. Стрельцов¹, О. Ю. Подъячева², Р. И. Квон², З. Р. Исмагилов³

**ПОЛИМЕРНО-ДИСПЕРСНЫЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ, ДОПИРОВАННЫЕ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ**

**POLYMER-DISPERSED LIQUID CRYSTALS DOPED WITH CARBON
NANOFIBERS**

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

²Институт катализа им. Г. К. Борескова,
630090 Новосибирск, пр-т акад. Лаврентьева, 5. E-mail : pod@catalysis.ru

³Институт углеродной и химического материаловедения СО РАН,
650000 Кемерово, пр-т Советский, 18. E-mail : zinfer1@mail.ru

В статье рассматриваются свойства допированных углеродными нановолокнами полимерно-дисперсных жидких кристаллов, сформированных методом фазового разделения при испарении растворителя. Исходная смесь состояла из поливинилацетата, нематического жидкого кристалла (5CB) и углеродных нановолокон. Рассмотрены механический и физико-химический способы модификации углеродных нановолокон. Получено, что сочетание различных методов модификации углеродных нановолокон позволяет увеличить содержание углеродных наночастиц в полимерно-дисперсных жидких кристаллах до 0,1 вес. %. Введение углеродных наночастиц в количестве до 0,1 % практически не влияет на размер капель жидких кристаллов и приводит к небольшому увеличению температуры фазового перехода жидких кристаллов в изотропную жидкость. Углеродные нановолокна, модифицированные кислотной обработкой, снижают критическое поле переориентации и время оптического отклика полимерно-дисперсных жидких кристаллов.

Ключевые слова: полимерно-дисперсные жидкие кристаллы, углеродные нановолокна, функционализация, электрооптика.

Properties of polymer-dispersed liquid crystals doped with carbon nanofibers and formed by the method of phase separation during solvent evaporation are studied. The initial mixture consisted of polyvinyl acetate, nematic liquid crystal (5[CB]) and carbon nanofibers. Different methods of carbon nanofiber modification (mechanical and physicochemical) are examined. It was found that the combination of different modification methods enables to increase the content of carbon nanoparticles in polymer-dispersed liquid crystals up to 0,1 wt. %. Introduction of carbon nanoparticles in an amount up to 0,1 wt. % does not affect the droplet size of liquid crystal but leads to a small increase of the liquid crystal – isotropic liquid phase transition temperature. Carbon nanofibers modified by acid treatment reduce the critical field of reorientation and the optical response time of polymer-dispersed liquid crystals.

Key words: polymer-dispersed liquid crystals, nanofibers, surface modification, electro-optics.

Введение

Создание гибких устройств отображения информации является одним из перспективных направлений развития оптоэлектроники. В настоящее время в исследовательских центрах ведутся интенсивные исследования по разработке гибких экранов и созданию дисплеев, микродисплейной техники, модуляторов и т. д. на основе капсулированных в полимер жидких кристаллов (ЖК) с использованием гибких опорных поверхностей. Наряду с положительными свойствами по сравнению с чистыми жидкими кристаллами, применяющимися в традиционных ЖК-дисплеях, полимерно-дисперсные жидкие кристаллы (ПДЖК) характеризуются повышенным уровнем управляющего поля, необходимого для переориентации молекул ЖК в полимерной матрице, и изменением времени отклика ЖК на электрический импульс. Поэтому исследования по снижению управляющего поля и улучшению динамических характеристик ПДЖК являются важными для практического использования ПДЖК в будущих технологиях. Разработка и синтез новых жидких кристаллов с улучшенными функциональными характеристиками сложный и дорогостоящий процесс. Более простым способом модификации полимерно-жидкокристаллической композиции может быть введение в ее состав мало-размерных металлических или углеродных частиц [1—3].

Углеродные наноматериалы (УМ), а именно: одностенные или многостенные углеродные нанотрубки, обладают набором определенных свойств, делающих их перспективными для разработки новых оптических ПДЖК сред. Важным фактором является то, что УМ проявляют анизотропную металлическую или полупроводниковую проводимость. Уникальные свойства УМ проявляются, если его структурные элементы имеют определенную ориентацию. При введении УМ в ЖК среду они ориентируются в соответствии с ориентацией ЖК [1]. Данные об электрооптических свойствах модифицированных полимерно-дисперсных ЖК носят противоречивый характер. Сообщается как о повышении критического поля переориентации молекул ЖК, так и о его снижении.

Одной из серьезных проблем создания полимерно-жидкокристаллических сред, допированных углеродными материалами, является разработка методов формирования устойчивых суспензий на основе полимер – жидкий кристалл – углеродные наночастицы, так как УМ подвержены агрегации [4, 5]. Для увеличения вводимого количества УМ используются различные способы модификации углеродных наночастиц: механический, физико-химический и модификация облучением [6]. Наиболее распространенными способами являются механический способ и физико-химический, заключающийся в создании на поверхности УМ различных кислород-содержащих групп. Указанные способы модификации УМ приводят к появлению на поверхности УМ дефектов. Благодаря этому удается получать стабильные ЖК-УМ суспензии с содержанием УМ ~ 0,5—1 вес. %, в которых УМ могут находиться в виде частиц микронного размера поскольку они обладают сильной способностью к агломерированию. В связи с этим определенный интерес представляют углеродные наноматериалы, имеющие уже в исходном состоянии поверхностные дефекты. К таковым относятся углеродные нановолокна (УНВ) со структурой «рыбья кость», т. е. графитоподобные материалы с коаксиально-конической упаковкой графеновых слоев [7].

Целью данной работы является формирование полимерно-дисперсных жидких кристаллов, допированных углеродными нановолокнами со структурой «рыбья кость», и исследование влияния УНВ на структуру и свойства полимерно-дисперсных жидких кристаллов.

Экспериментальная часть

Материалы

В качестве материалов для создания полимерно-дисперсных жидких кристаллов использовались следующие соединения: коммерческие поливинилацетат и нематический жидкий кристалл с положительной диэлектрической анизотропией 4-пентил-4'-цианобифенил (5CB), ацетон и хлорбензол. Выбор этих компонентов объясняется их доступностью и достаточной изученностью [8]. Углеводородные нановолокна применялись для допирования исходной полимерно-жидкокристаллической смеси.

УНВ были синтезированы путем каталитического разложения этилена на Ni-Cu катализаторе по методике, описанной в [9]. Синтезированные УНВ подвергали обработке в концентрированной соляной кислоте с последующим кипячением в 2М растворе соляной кислоты, а затем в дистиллированной воде для удаления частиц исходного катализатора. Отмытые УНВ сушили в аргоне при 170 °С.

Приготовление дисперсий и пленок на их основе

Было приготовлено несколько серий дисперсий полимер-ЖК-растворитель-УНВ, отличающихся друг от друга концентрацией и способом модифицирования углеродной добавки.

УНВ модифицировали различными методами: а) сухой мехактивацией на планетарной мельнице при 20 g в течении 15 мин, б) мехактивацией в органическом растворителе (ацетон-хлорбензол) на планетарной мельнице при 20 g в течении 15 мин и в) химическим окислением с помощью кипячения в 4М HNO₃ в течение 2 часов.

Смесь полимера, жидких кристаллов (1:1), растворителей и УНВ обрабатывалась ультразвуком в течение 2-х часов. Полученная дисперсия наносилась на стекло с токопроводящим покрытием. При испарении растворителя происходит фазовое разделение: полимер-жидкий кристалл и образуется пленка. Жидкие кристаллы в полимерной матрице присутствуют в виде капель. Обычно при такой технологии жидкие кристаллы в каплях образуют так называемую тангенциальную структуру, которая рассеивает падающий на нее свет. Оптимизация состава исходной смеси не проводилось. В задачу входило только подобрать такую скорость испарения растворителей, чтобы образовались капли ЖК, морфологию которых можно было бы изучать в оптическом микроскопе. Для исследования электро-оптических свойств образцы накрывались вторым стеклом с токопроводящим покрытием.

Методы исследования

Текстурные свойства УНВ исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на автоматической установке ASAP-2400 (Micrometrics). Величину удельной поверхности рассчитывали по уравнению БЭТ.

Электронные состояния атомов в исходных и модифицированных УНВ изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводились на фотоэлектронном спектрометре PHOIBOS-150 / MCD-9 (SPEC Surface Nano Analysis GmbH) с использованием монохроматизированного излучения AlK α мощностью 200 Вт. Перед проведением измерений спектрометр был откалиброван по положениям линий Au4f_{7/2} (84,0 эВ) и Cu2p_{3/2} (932,7 эВ). Образцы закреплялись на штатном держателе образцов вдавливанием в проводящий медный скотч 3МTM без дополнительного растирания. Давление остаточных газов в камере анализатора не превышало 3×10⁻⁷ Па.

Для исследования морфологии сформированных пленок и определения температуры фазового перехода ЖК в изотропную жидкость применялся поляризационный

микроскоп Альтами ПОЛАР 312 с нагревательным столиком. Образцы нагревали и охлаждали со скоростью 0,1 °/мин. Точность измерения температуры фазового перехода $\pm 0,1$ град.

Электрооптические характеристики пленочных образцов были получены с использованием полупроводникового лазера с длиной волны -658 нм. Проходящий через исследуемый образец свет попадал на фотодиод. Электрический сигнал с фотодиода фиксировался на двухканальном цифровом осциллографе «Tektronix» ГДС1012В. Электрическое поле на образец подавалось с генератора импульсов Г5-56 через усилитель и регистрировалось вторым каналом осциллографа.

Результаты и их обсуждение

Свойства углеродных нановолокон

Текстурные характеристики использованных УНВ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Текстурные характеристики исходных и модифицированных УНВ

Образец	S, м ² /г	S _{микро} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм
УНВ	200	18	0.66	13
УНВ м/актив. 1	235	29	0.57	10
УНВ м/актив. 2	170	0	0.50	12
УНВ окисл.	225	32	0.53	10

Как следует из табл. 1, исходные и модифицированные УНВ являются мезопористыми материалами, средний диаметр пор составляет 10—13 нм. Наибольшие изменения текстурных характеристик наблюдается после мехактивации исходных УНВ в органическом растворителе: удельная поверхность уменьшается до 170 м²/г, общий объем пор – до 0,5 см³/г и в образце полностью отсутствуют микропоры.

Анализ обзорного спектра РФЭС УНВ показал наличие в составе поверхности только углерода и кислорода, а также в следовых количествах хлора как результат кислотной отмывки образца. Мехактивация не приводит к изменению состояния углерода, спектр C1s не изменяется, при этом увеличивается содержание кислорода на поверхности, рис. 1. Дополнительный кислород, по всей видимости, связан с формированием прочносвязанной воды в поверхностных слоях УНВ (534 эВ). При использовании мехактивации в растворителе количество кислорода увеличивается в 1,5 раза.

Наибольшее изменение состава поверхности, заключающееся в частичном разрушении углеродной структуры благодаря сильному окислению поверхности, наблюдается при использовании химического окисления УНВ. О частичном разрушении углеродной структуры свидетельствует значительное уменьшение интенсивности пика на 284,5 эВ. Окисление поверхности УНВ сопровождается формированием функциональных групп, представляющих собой COOH- (530 эВ), CN- (399,9 эВ) и NO₂- (405,8 эВ) группы.

Химический состав поверхности УНВ приведен в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав поверхности исходных и модифицированных УНВ (ат. %)

Образец	C	O	N	Cl	Al	Mn	Fe
УНВ	97,7	2,2		0,1			
УНВ м/актив. 1	97,5	2,4	0,03	0,08		0,08	0,03
УНВ м/актив. 2	96,2	3,8					
УНВ окисл.	89,2	9,6	1,1	0,04			

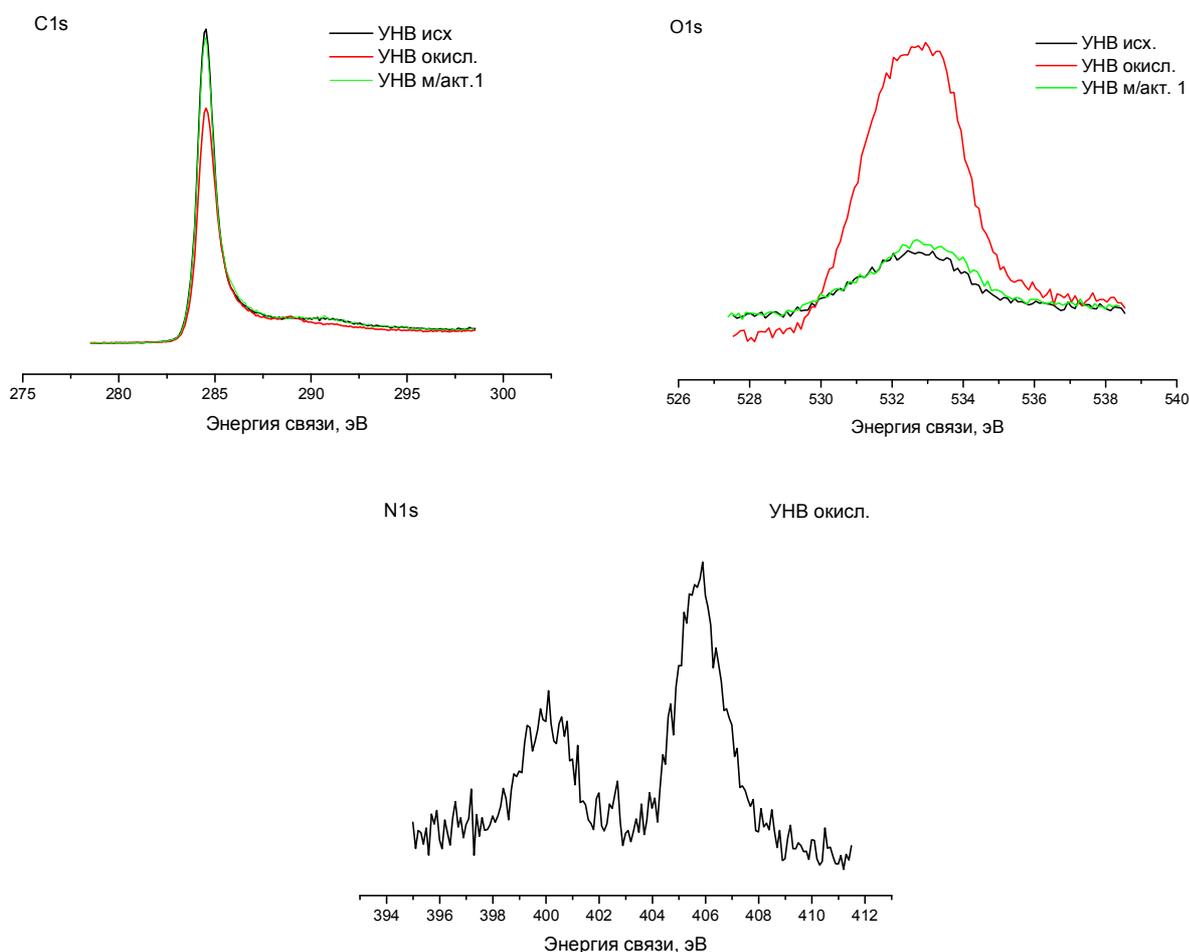


Рис. 1. Спектры C1s, O1s, N1s исходных и модифицированных УНВ

Морфология пленок

Методом поляризационной микроскопии изучена текстура сформированных пленок, содержащих УНВ. Показано, что максимально возможное введенное количество углеродных частиц составляет 0,1 вес. %. При дальнейшем увеличении количества углеродного материала пленка становится темной.

Фотографии текстур пленок с различными добавками представлены на рис. 2. Видно, что немодифицированные частицы УНВ образуют агломераты размером более 20 мкм. При использовании механической или химической модификации УНВ размер частиц в основном составляет около 1—2,5 мкм.

Однако из фотографий не ясно, в каком виде находятся УНВ — в виде сферических капель или жгутов углеродных волокон, расположенных перпендикулярно поверхности пленки. Внесение частиц УНВ в исходную смесь в количестве 0,05 % не оказывает заметного влияния на размер капель НЖК, при более высоких концентрациях (до 0,1 %) приводит к уменьшению размера капсуд НЖК в полимерной матрице. Это можно объяснить тем, что частицы углеродного материала служат центрами кристаллизации НЖК, что ускоряет процесс разделения фаз и останавливает рост капель ЖК.

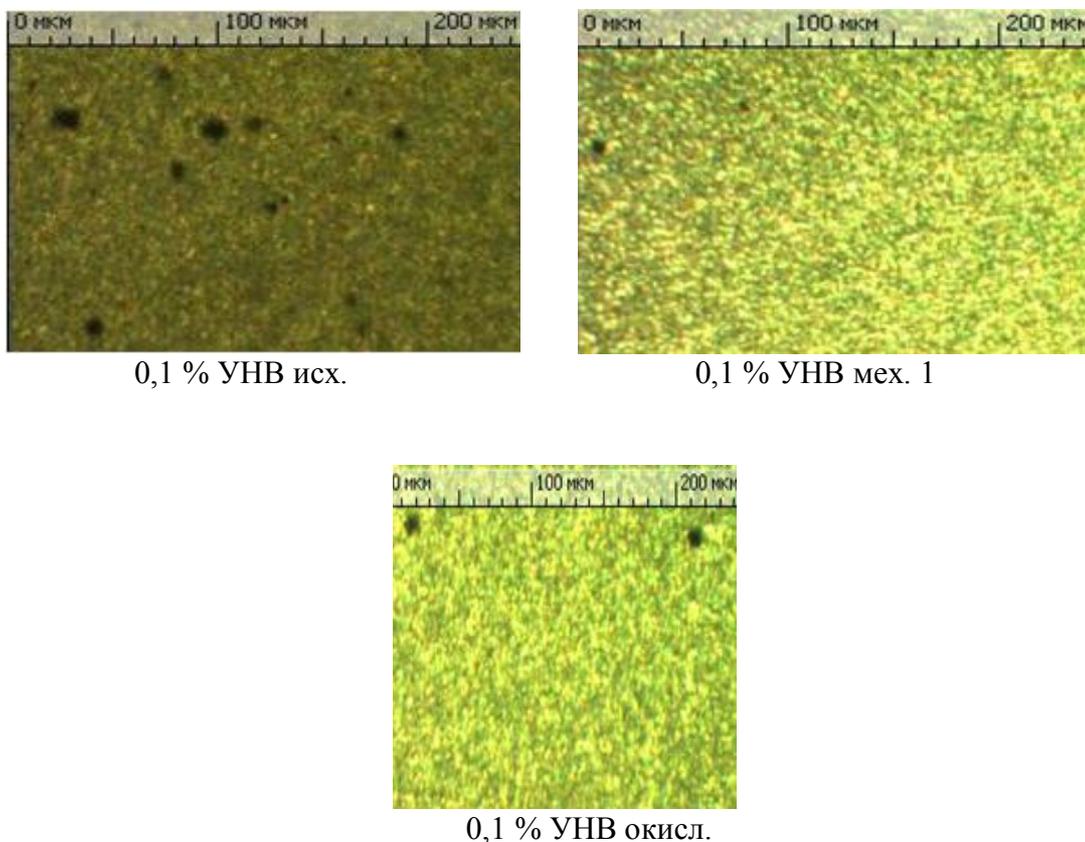


Рис. 2. Микрофотографии пленок с добавками исходных и модифицированных УНВ

Температура фазового перехода ЖК в изотропную жидкость в пленках

Исходный образец при температуре выше температуры перехода твердого кристалла в жидкокристаллическое состояние благодаря свойству двулучепреломления ЖК в скрещенных николях выглядит цветным (рис. 3, а). При температуре фазового перехода ЖК в изотропное состояние эффект двулучепреломления исчезает и свет через образец не проходит, его изображение выглядит темным (рис. 3, б).

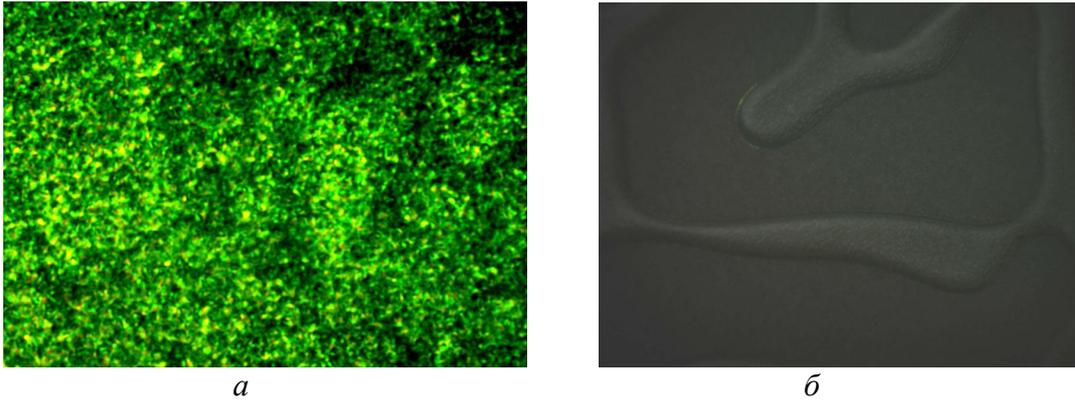


Рис. 3. Снимки пленок на поляризационном оптическом микроскопе с составом: ПВА, 5СВ и 0,1 % окисленных УНВ при температуре 27,0 °С (а) и 37,0 °С (б)

В таблице 3 приведены температуры фазового перехода жидкого кристалла в изотропную жидкость в образцах, содержащих разное количество окисленных УНВ.

По данным результатам можно сделать вывод, что при малых концентрациях углеродных нановолокон (0,1 вес. %) в образце температура изотропного перехода несколько увеличивается, при этом область существования ЖК-фазы сохраняется.

Таблица 3

Температура фазового перехода ЖК в изотропную жидкость в ПДЖК с добавками окисленных УНВ

Состав	5СВ + ПВА	5СВ + ПВА+ 0,05 % УНВ	5СВ + ПВА+ 0,1 % УНВ
Нагревание	35,5 °С	36,3 °С	37,0 °С

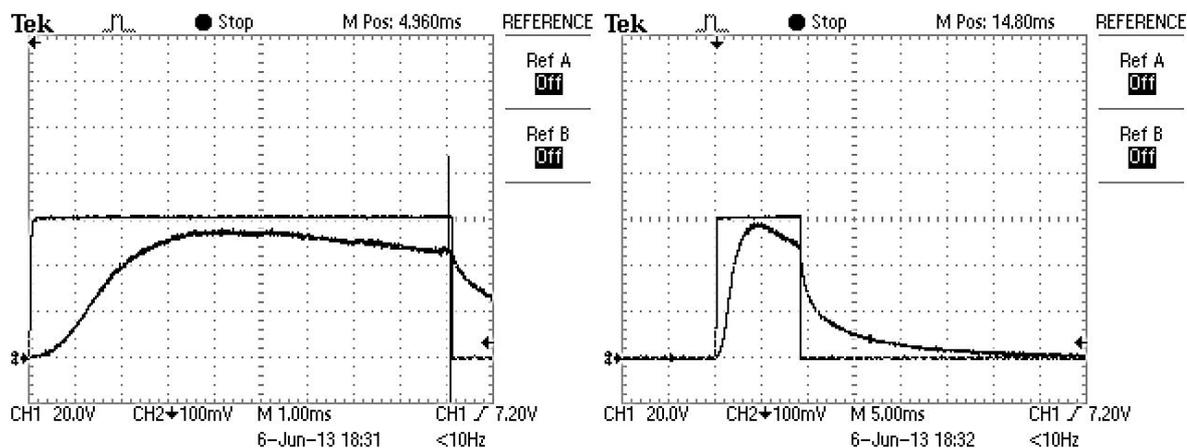
Электрооптика ПДЖК, допированных углеродными нановолокнами

Величина электрического поля, необходимого для переориентации молекул ЖК в полимерно-жидкокристаллических композитах, зависит от многих факторов: толщины образца, размеров капсул, оптической и диэлектрической анизотропии ЖК, соответствия коэффициентов рефракции полимерной матрицы и обыкновенного показателя преломления ЖК. В нашу задачу входило проанализировать только влияние углеродных нановолокон на критическую напряженность электрического поля и времена отклика ПДЖК, сформированных на исследуемой модельной смеси. Поэтому при формировании образцов строго выдерживалась одинаковая технология: время выдержки приготовленных суспензий, время и температура испарения растворителя, при которой происходит фазовое разделение ЖК-полимер.

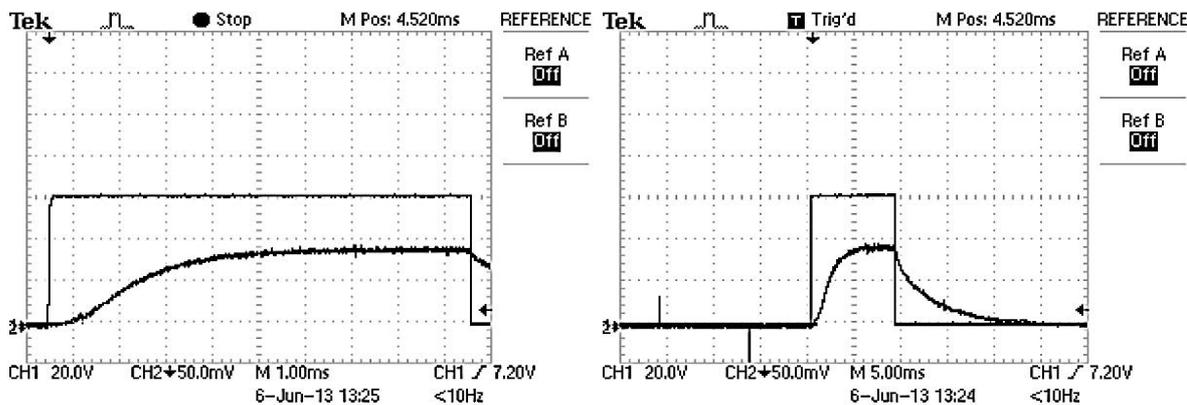
Все образцы в отсутствие поля рассеивали свет, при подаче на них критического электрического импульса ЖК с положительной диэлектрической анизотропией выстраивались вдоль приложенного поля, и они просветлялись. Из-за несоответствия показателя преломления полимера и обыкновенного показателя преломления жидких кристаллов, коэффициенты пропускания всех образцов при подаче электрического импульса были невысокими.

На рис. 4 приведены осциллограммы ПДЖК с УНВ модифицированных мехактивацией и окислением. Видно, что образец, содержащий УНВ, обработанных кислотой, характеризуется большим контрастом при подаче на него электрического импульса (рис. 4, а). Можно предположить, что увеличение пропускания света образцом, содержащим окисленные УНВ, связано с их влиянием на более равномерную ориентацию ЖК в полимерной матрице.

Сравнительные данные по влиянию различных модифицированных добавок на пропускание образцов отражены на рис. 5. Введение окисленных УНВ, снижает критическое поле до 5,7 В/мкм по сравнению с критическим полем, равным 9 В/мкм, для образца без добавок УНВ, при которых образцы становятся относительно прозрачными.



а



б

Рис. 4. Осциллограммы оптического отклика ПДЖК, содержащих 0,1 % УНВ различной модификации: а – окисленные; б – мехактивированные

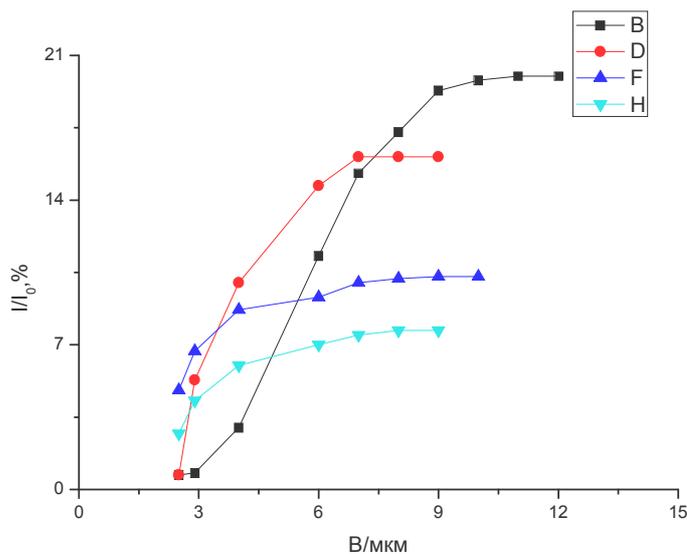


Рис. 5. Зависимость светопропускания ПДЖК, содержащих УНВ, от величины электрического поля: В – ПДЖК без добавки; D – 0,05 % УНВ окисленных; F – 0,05 % УНВ не модифицированных; H – 0,05 % УНВ механически активированных

При повышении электрического поля времена включения образца, допированного окисленными УНВ, изменяются от 2 мс до 1 мс; времена выключения варьируются от 3,5 мс до 7—9 мс. Эти времена для ПДЖК, не содержащих углеродные добавки, равны соответственно: времена включения – 1,5—0,6, времена выключения – 3,5—25 мс.

Заключение

Введение углеродных нановолокон в полимерно-жидкие кристаллы, как и углеродных нанотрубок, представляется сложной задачей. Различные способы модификации УНВ позволяют увеличить количество вводимых углеродных нановолокон до 0,1 вес. %. Сравнение двух методов модификации поверхности УНВ (механический и химический) показывает, что химический метод приводит к формированию большего количества различных дефектов на поверхности нановолокон. Кроме этого, существенная функционализация поверхности УНВ – образование карбоксильных и нитро-групп – препятствует агрегации / слипанию углеродных волокон, приводит к делокализации положительных зарядов на атомах углерода, это вызывает электростатическое отталкивание между нановолокнами и улучшает их диспергирование.

Окисленные УНВ оказывают влияние на электрооптические характеристики полимерно-дисперсных жидких кристаллов: снижается критическое поле переориентации молекул ЖК в полимерной матрице (с 12 до 5,7 В/мкм), увеличивается пропускание света. Присутствие УНВ заметно влияет на времена релаксации. Причем остается необъяснимым факт разного поведения времени включения и выключения при повышении электрического поля.

Полученные результаты демонстрируют влияние модифицированных углеродных нановолокон на электрооптику полимерно-дисперсных ЖК, что связано с увеличением дефектов поверхности нановолокон и созданием на их поверхности функциональных групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционных грантов Сибирского Отделения РАН № 1 и 36.

Список использованной литературы

1. Zakri C. // Liquid Crystals Today. 2007. Vol. 16, № 1. P. 1—11.
2. Jamil M., Farzana Ahmad, Rhee J. T., Jeon Y. J. // Current Science. 2011. Vol. 101, № 12. P. 1544.
3. Якемсева М. В., Усольцева Н. В., Гаврилова А. О., Васильев Д. М. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 1 (39). С. 82.
4. Lisetski L. N., Minenko S. S., Ponevchnsky V. V. et al. // Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2011. Vol. 42, № 1. P. 5.
5. Dierking I., Scalia G., Morales P. D. Le Clere // Adv. Mater. 2004. № 16. P. 865.
6. Kim S. W., Kim T., Kim Y. S. et al. // Carbon. 2012. Vol. 50. P. 3—33.
7. de Jong K. P., Geus J. W. // Catal. Rev. Sci.Eng. 2000. Vol. 2, № 4. P. 481.
8. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск : Наука, 1994. 214 с.
9. Shalagina A., Ismagilov Z., Podyacheva O., Kvon R., Ushakov V. // Carbon. 2007. Vol. 45. P. 1808.

Поступила в редакцию 29.08.2013 г.