

УДК 539.6, 532.783, 544.4

О. Ю. Подъячева¹, Е. В. Матус¹, А. Н. Субоч^{1,2}, Г. М. Жаркова*²

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНО-ДИСПЕРСНЫХ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ, ДОПИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ**

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова, пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск, Россия.

²Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича,
ул. Институтская, 4/1, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: zharkova@itam.ns.ru

Исследовано влияние допирования полимерно-дисперсных жидкокристаллических композитов углеродными нанотрубками с различным составом и упаковкой графитовых слоев. Показано, что введение углеродных нанотрубок сопровождается изменением структуры композитов, что отражается в изменении размеров капель жидких кристаллов по сравнению с реперным образцом без трубок. Определено влияние типа углеродных нанотрубок и их концентрации на светопропускание новых композитов в электрическом поле. Модифицирование углеродных нанотрубок азотом (N-VHT) сопровождается увеличением коэффициента светопропускания, что может быть связано с уменьшением размера углеродных агломератов в пленке, а также улучшением взаимодействия N-VHT со средой жидкий кристалл–полимер вследствие увеличения их дефектности.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, азот, полимерно-дисперсные жидкие кристаллы, оптические свойства.

DOI: 10.18083/LCApl.2018.3.53

O. Yu. Podyacheva¹, E. V. Matus¹, A. N. Suboch^{1,2}, G. M. Zharkova*²

**OPTICAL PROPERTIES OF POLYMER DISPERSED LIQUID CRYSTALLINE COMPOSITES
DOPED BY CARBON NANOTUBES**

¹Boreskov Institute of Catalysis, 5 Akad. Lavrentieva Ave., Novosibirsk, 630090, Russia.

²Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics,
4/1 Institutskaya St., Novosibirsk, 630090, Russia.

*E-mail: zharkova@itam.ns.ru

The doping effect of carbon nanotubes having different composition and packing of graphite layers introduced into polymer-dispersed liquid crystal composites was studied. The introduction of carbon nanotubes is accompanied by a change in the structure of the composites, which is reflected in the change in the size of liquid crystalline droplets as compared with the reference sample without nanotubes. Light transmission of such composites in the electric field is determined by the type of carbon nanotubes and their concentration. Modification of carbon nanotubes by nitrogen (N-CNTs) is accompanied by the increase of the light transmission coefficient, which can be associated with a decrease in the size of carbon agglomerates in the film, as well as an improvement in the interaction of N-CNTs with the liquid crystal–polymer medium due to increase in their structure imperfectness.

Key words: multiwall carbon nanotubes, nitrogen, polymer dispersed liquid crystals, optical properties.

Введение

Интерес к полимерно-жидкокристаллическим композитам, представляющим собой полимерную пленку, содержащую капли жидких кристаллов (ЖК), связан с их способностью изменять свои оптические свойства под влиянием внешних воздействий [1, 2]. Это определяет перспективу использования их в фотонике и сенсорной технике. Одной из проблем, возникающих при капсулировании ЖК в полимерной матрице, является увеличение порогового напряжения переориентации молекул ЖК и изменение времени отклика на электрическое поле по сравнению с чистыми ЖК. Эти параметры зависят от свойств полимерной матрицы и ЖК, образующейся структуры композита и от ориентации ЖК в каплях. В научной литературе существует достаточно большое число работ, посвященных допированию ЖК органическими и неорганическими наночастицами [3–6]. В частности, в [6] показано, что введение в исходную матрицу углеродных нановолокон приводит к снижению величины управляющего поля вследствие увеличения диэлектрической проницаемости матрицы. Для дальнейшего развития работы представляет интерес исследование возможности использования в ЖК-композитах углеродных наноматериалов различной структуры, таких как многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) или углеродные нанотрубки, допированные азотом (N-УНТ). Известно, что введение азота в структуру углеродных наноматериалов (УМ) сопровождается изменением их физико-химических свойств и, соответственно, расширяет возможности их применения в качестве компонента новых композитов [7, 8]. Однако введение УМ в исходный состав композита представляет определенные трудности, поскольку эти частицы плохо смешиваются с различными средами.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния различных углеродных материалов на переход Фредерикса в полимерно-жидкокристаллических композитах.

Экспериментальная часть

Использованные материалы

Нематический жидкий кристалл (НЖК) *4-н-пентил-41-цианобифенил* (5СВ) фирмы MERС, показатели преломления которого при комнатной температуре равны $n_{\parallel} = 1,717$, $n_{\perp} = 1,531$, а диэлектрическая анизотропия $\epsilon > 0$.

Поливинилацетат (ПВА) – бесцветный аморфный полимер, относящийся к группе термопластичных полимеров, которые после растворения в органических растворителях и последующего высыхания не претерпевают химических превращений и обладают хорошими пленкообразующими свойствами. Его коэффициент преломления хотя и не совпадает, но близок (1,47) к обыкновенному коэффициенту преломления НЖК. Нематические жидкие кристаллы тангенциально ориентируются на границе ЖК-полимер, и их оптические свойства близки к оптическим свойствам планарной текстуры чистых кристаллов.

Использованы растворители *ацетон*, *толуол*, *хлорбензол*. Смесь растворителей в соотношении 1:1:2 позволяла вводить в 10 % раствор ПВА НЖК в соотношении полимер : НЖК = 1 : 1.

МУНТ с коаксиально-цилиндрической и N-УНТ с бамбукоподобной упаковкой графитовых слоев были синтезированы разложением *этилена* или *этилен-аммиачных* смесей на Fe-содержащем катализаторе [9]. Содержание азота в N-УНТ составляло 4 вес. %.

Технология приготовления суспензий и метод формирования композитов

Суспензии УМ–растворитель готовили путем последовательного перемешивания на магнитной мешалке в течение 15 мин и в ультразвуковой ванне в течение 15 мин. Затем рабочий раствор УМ–растворитель центрифугировали в течение 5 мин с частотой оборотов 500 об./мин и отбирали надсадочную жидкость.

Суспензии НЖК–ПВА–УМ–растворитель готовили перемешиванием заданных количеств НЖК, ПВА и надсадочной жидкости в магнитной мешалке в течение 1 ч и ультразвуковой ванне в течение 15 мин.

Формирование пленки НЖК–полимер–УМ осуществляли путем фазового разделения состава НЖК–полимер–УМ–растворитель при испарении органического растворителя. Раствор подготовленной суспензии выливался на стеклянную подложку с токопроводящим покрытием (натертую мягкой тканью в одном направлении), и пленка высушивалась на воздухе. Реперный образец НЖК–полимер готовили по аналогичной методике.

Использованные приборы и методы

Механическую активацию МУНТ и N-УНТ проводили планетарной мельнице АИ-2 при 20 G в

течение 4 мин. Активированные образцы были маркированы МУНТ–ПМ и N-УНТ–ПМ.

Для исследования структуры сформированных пленок использовался поляризационный микроскоп *Altami Polar 312*. Зависимость величины пропускания света через образцы от напряжения измерялась на установке. Принцип работы установки: пучок света с длиной волны 658 нм, генерируемый полупроводниковым лазером, пройдя через образец, попадает на спектрофотометр. На образец подается усиленный импульс электрического поля с генератора импульсов Г5-56. Двухканальный осциллограф *Tektronix TDS1012B* (ПК) параллельно записывает подаваемый на образец импульс.

Результаты и обсуждение

Оптические фотографии композитов НЖК–ПВА–УМ и НЖК–ПВА для сравнения представлены на рис. 1. Композит НЖК–ПВА представляет собой

полимер с включенными в него каплями НЖК размером 30–60 мкм. В композитах НЖК–ПВА–УМ различимы агломераты углеродных частиц, при этом капли НЖК регистрируются не во всех случаях. Анализ фотографий позволяет сделать вывод об уменьшении размера капель НЖК при введении УМ до значений ниже разрешающей способности микроскопа (< 1 мкм). Таким образом, наблюдаемое изменение структуры НЖК–ПВА–УМ свидетельствует о влиянии небольшого количества УМ на формирование полимерно-дисперсных НЖК и требует дальнейшего исследования.

Фотографии композитов также демонстрируют, что тип углеродного материала, его предобработка в планетарной мельнице и концентрация в пленке влияют на размер агломератов УМ в пленке. Как видно, размер агломератов может варьироваться в широких пределах от 1 до 100 мкм, при этом уменьшению размера агломератов способствует использование в композите N-УНТ по сравнению с МУНТ.

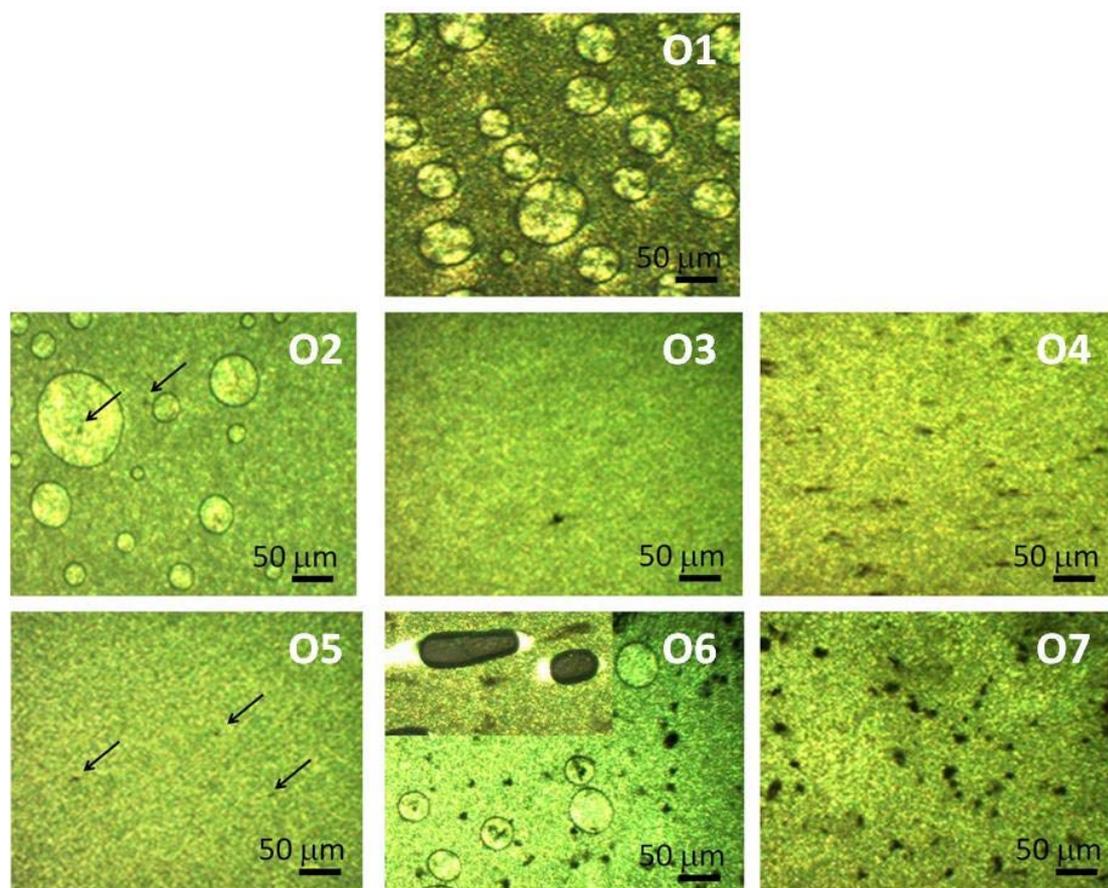


Рис. 1. Оптические фотографии образцов O1–O7, описание которых приведено в табл.

Fig. 1. Optical photos of the samples O1–O7. Description of the samples is given in Table

Таблица. Условия приготовления композитов, свойства и оптические характеристики композитов ЖК–ПВА–УМ при $U/d \sim 10$ В/мкм

Table. Preparation conditions, properties and optical characteristics of NLCs–PVA–CNMs composites at $U/d \sim 10$ V/ μ m

№ образца	УМ	Мехактивация УМ	Центрифугирование	Содержание УМ в пленке ЖК–ПВА–УМ, %	Размер агломератов УМ, мкм	I/I^0 , %	$T_{on}+T_{off}$ мсек
O1	-	-	-	-	-	35	9
O2	N-УНТ	-	+	0,005	~ 2	23	4
O3	N-УНТ	-	+	0,015	~ 8	32	7
O4	N-УНТ	-	+	0,025	~ 10	35	6,5
O5	N-УНТ	+	+	0,007	< 1	46	10,9
O6	МУНТ	-	+	0,04	2–100	30	7
O7	МУНТ	+	+	0,03	15–20	образец закоротил	

где U – напряжение, В, d – толщина пленки, мкм, I – интенсивность пропускания, I^0 – интенсивность падающего света, $T_{on}+T_{off}$ – суммарное время включения и выключения.

Для пленок НЖК–ПВА–N-УНТ показатель I/I^0 при $U/d \sim 10$ В/мкм возрастает от 23 до 35 % с увеличением содержания N-УНТ от 0,005 до 0,025 % (рис. 2). Полученные величины не превос-

ходят значение I/I^0 для реперного образца НЖК–ПВА (35 %) при $U/d \sim 10$ В/мкм, однако во всех случаях наблюдается значимое уменьшение $T_{on}+T_{off}$ (табл.).

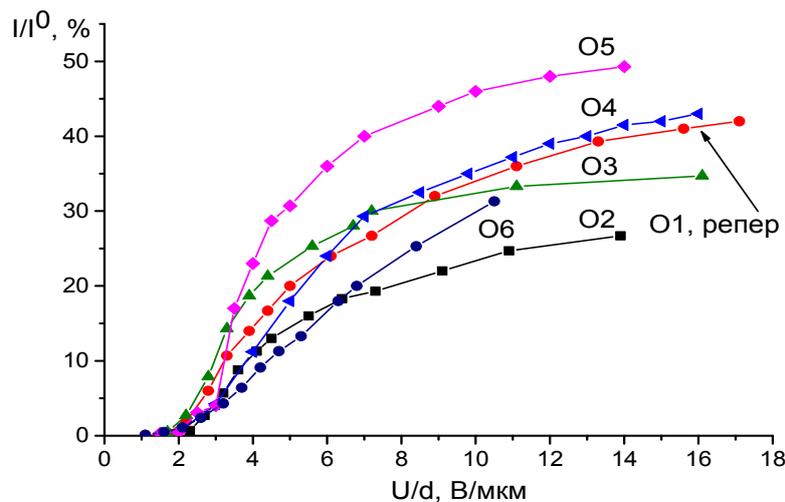


Рис. 2. Пропускающая способность композитов НЖК–ПВА–УМ от приложенного напряжения (описание образцов O1–O7 приведено в табл.)

Fig. 2. Dependence of transmission intensity of NLCs–PVA–CNM composites on the applied electric field (description of the samples O1–O7 is given in Table)

Как следует из рис. 3, на оптические характеристики композитов влияют не только концентрация, но и тип УМ. Показатель I/I^0 увеличивается в следующей последовательности в отношении УМ: МУНТ $<$ N-УНТ $<$ N-УНТ–ПМ. Наихудшие результаты получены при использовании МУНТ, при этом данный об-

разец (O6) характеризовался неоднородностью в отношении размера агломератов (рис. 1). Механическая активация МУНТ в планетарной мельнице позволила получить более однородные по размеру частицы, 15–20 мкм, однако при подаче напряжения образец (O7) закоротил.

Величины I/I^0 для НЖК–ПВА–N-УНТ и НЖК–ПВА–N-УНТ–ПМ при сравнимом содержании углеродного материала составляют 23 % и 46 %, соответственно. Полученные различия могут быть связаны как с отличием в размере агломератов (2 мкм vs. < 1 мкм), так и с дефектностью углеродной структуры. Увеличение дефектности N-УНТ–ПМ подтверждается спектрами Рамановской спектроскопии, в которых наблюдается значительное уширение D и G линий. Следует отметить, что данный образец по величине I/I^0 превосходит реперный образец НЖК–ПВА

(46 % vs. 35 %), однако уступает по величине $T_{on}+T_{off}$ (14 мсек vs. 9 мсек), что может быть связано с уменьшением размера капель НЖК.

Распределение УМ в композите является важным вопросом для объяснения влияния УМ на светопропускание композита. Так, наличие УМ в полимере должно приводить к увеличению его проводимости, а взаимодействие УМ в капле НЖК – к изменению ориентации НЖК. Сделать вывод о распределении частиц между полимерной матрицей и НЖК нам не удалось.

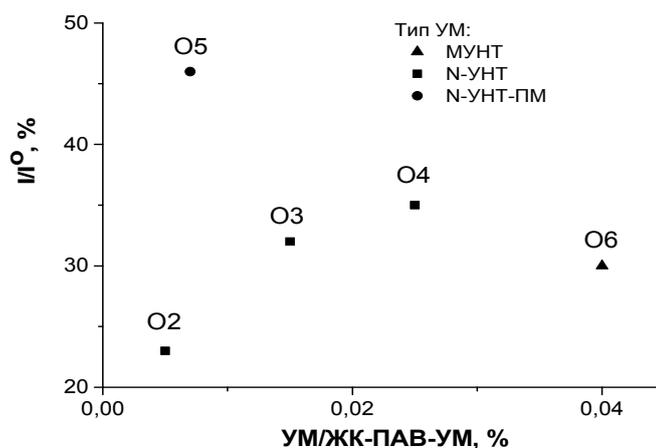


Рис. 3. Влияние типа и содержания УМ на пропускающую способность композитов НЖК–ПВА–УМ (описание образцов O1–O6 приведено в табл.)

Fig. 3. Influence of the type and content of CNM on transmission intensity of NLCs–PVA–CNM composites (description of the samples O1–O6 is given in Table)

Однако изменение текстуры капли НЖК в композите НЖК–ПВА–N-УНТ (образец O2) позволяет сделать предварительный вывод о присутствии N-УНТ в каплях НЖК (рис. 4). При этом углеродные наночас-

тицы могут находиться также и в полимере, изменяя своим присутствием коэффициент рефракции ПВА и его диэлектрическую проницаемость, тем самым приводя к изменению светопропускания через композит.

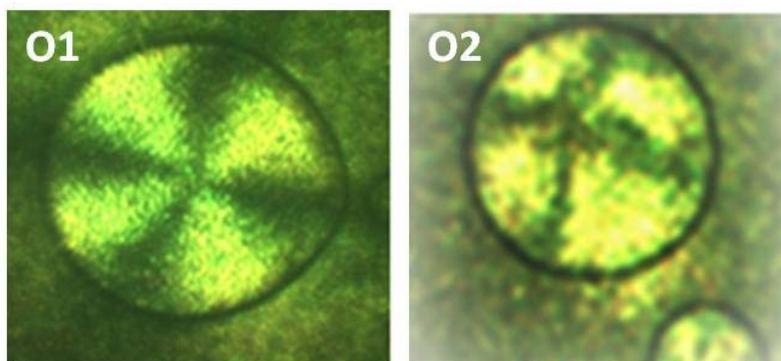


Рис. 4. Текстура капли НЖК в композите НЖК–ПВА (O1) и НЖК–ПВА–N-УНТ (O2)

Fig. 4. Texture of a nematic liquid crystal droplet in the NLCs–PVA (O1) and NLCs–PVA–N-CNTs (O2) composites

Заключение

Исследовано влияние введения МУНТ и N-УНТ в полимерно-дисперсные жидкие кристаллы с целью получения новых композитов. Тип материала, концентрация и дополнительная механическая активация определяют размер агломератов углеродных частиц, размер капель НЖК в пленке и, соответственно, пропускающую способность новых композитов. Введение углеродных материалов влияет на структуру исходного образца, о чем свидетельствует изменение размера капель НЖК и текстуры НЖК в каплях. Композиты, приготовленные с использованием активированных N-УНТ, значительно превосходят по величине пропускания полимерно-дисперсные жидкие кристаллы без трубок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН «Междисциплинарные интеграционные исследования» на 2018–2020 гг., проект № 03-03-2018-0001.

Список литературы/References

1. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск : Наука, 1994. 214 с. [Zharkova G.M., Sonin A.S. Liquid crystal composites. Novosibirsk: Science, 1994, 214 p. (in Russ.)].
2. Drzaic P.S. Liquid crystal dispersion. Singapore: World Scientific, 1995, 430 p.
3. Zobov K.V., Zharkova G.M., Syzrantsev V.V. Effect of dopant nanoparticles on the orientation process in polymer-dispersed liquid crystals. *EPL (Europhysics Letters)*, 2016, **113** (2), 24001-p1-p5. DOI: 10.1209/0295-5075/113/24001.
4. Dierking I., Scalas G., Morales P. Liquid crystal-carbon nanotube dispersions. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**, 044309. DOI: 10.1063/1.1850606.
5. Lagerwall J.P.F., Scalia G. Carbon nanotubes in liquid crystals. *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**. 2890–2898. DOI: 10.1039/B802707B.
6. Жаркова Г. М., Стрельцов С. А., Подъячева О. Ю., Квон Р. И., Исмагилов З. Р. Полимерно-дисперсные жидкие кристаллы, допированные углеродными нановолокнами // Жидк. крист. и их практич. использ. 2013. Т. 3, № 3. С. 53–62. [Zharkova G.M., Strelsov S.A., Podyacheva O.Yu., Kwon R.I., Ismagilov Z.R. Polymer dispersed liquid crystals doped by carbon nanofibers. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2013, **3** (3), 53–62. (in Russ.)].
7. Zharkova G.M., Streltsov S.A., Podyacheva O.Yu. Structured Liquid-Crystal Composites Doped with Carbon Nanofibers. *J. Opt. Technol.*, 2015, **82** (4), 252–255. DOI: 10.1364/JOT.82.000252.
8. Podyacheva O.Yu., Lisitsyn A.S., Kibis L.S., Stadnichenko A.I., Boronin A.I., Slavinskaya E.M., Stonkus O.A., Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. Influence of the Nitrogen-Doped Carbon Nanofibers on the Catalytic Properties of Supported Metal and Oxide Nanoparticles. *Catal. Today*, 2017, **301**, 125–133. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.01.004.
9. Suboch A.N., Cherepanova S.V., Kibis L.S., Svintsitskiy D.A., Stonkus O.A., Boronin A.I., Chesnokov V.V., Romanenko A.I., Ismagilov Z.R., Podyacheva O.Yu. Observation of the superstructural diffraction peak in the nitrogen doped carbon nanotubes: simulation of the structure. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2016, **24**, 520–530. DOI: 10.1080/1536383X.2016.1198331.

*Поступила в редакцию 23.7.2018 г.
Received 23 July 2018*