

УДК 541.64:535

**НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПСЕВДОКАПСУЛИРОВАННЫХ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК
НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ**

*Генералова Э. В., Сонин А. С., Фрейдзон Я. С.,
Шибаев В. П., Шибаев И. Н.*

Описано получение псевдокапсулированных пленок холестерических жидкокристаллов в полиуретановой полимерной матрице. Проведены исследования интенсивности селективного отражения и цветотемпературных характеристик в зависимости от толщины пленок, концентрации холестерила и размера образующихся капсул. Рассмотрены особенности свойств полиуретановых пленок с холестерилом в сравнении с аналогичными пленками на основе гидрофильных полимеров (ПВС).

Среди жидкокристаллических полимеров, активно синтезируемых и изучаемых в настоящее время [1–3], особое место занимают смеси полимеров с низкомолекулярными холестерическими жидкими кристаллами (холестериками). Своевобразие структуры холестериков заключается в существовании пространственной спиральной надмолекулярной упаковки молекул, которая определяет их уникальные оптические свойства. Это связано с ярко выраженной способностью холестериков изменять параметры спиральной структуры (шаг спирали) под действием различных возмущающих факторов, таких как температура, что влечет за собой изменение длины волны света, отраженного холестерической мезофазой, а следовательно, и изменение цвета.

Именно эта особенность холестериков обеспечила им широкое применение в качестве весьма чувствительных сред для визуализации теплового излучения (цветная термография) в технике и медицине [4–7].

Холестерические жидкые кристаллы обычно используются или в виде микрокапсул, нанесенных на поглощающую излучение подложку [8], или же в виде псевдокапсулированных пленок, где холестерик диспергирован в виде капсул различного размера в гидрофобном [9] или гидрофильном [10] полимере. Такие псевдокапсулированные пленки удобны в эксплуатации, так как не требуют несущей основы, пластичны, устойчивы к механическим повреждениям текстуры жидкого кристалла и могут изготавливаться в виде листов большого размера.

Наиболее распространенными являются псевдокапсулированные пленки на основе ПВС [11, 12]. Они изготавливаются диспергированием смесей холестерила в водном растворе ПВС с последующим высушиванием образовавшейся эмульсии на твердой гладкой поверхности. Однако ряд недостатков (значительная толщина (не менее 40 мкм), жесткость и (особенно) гигроскопичность, приводящая к нестабильности рабочих параметров) существенно ограничивает применение таких пленок как в медицинской термографии, так и для высокочувствительных визуализаторов ИК-излучения.

Проблема создания композиций на основе полимеров и низкомолекулярных жидкокристаллов по существу предусматривает сохранение свойств каждого из индивидуальных компонентов в смеси: от полимера требуются высокие механические характеристики, от холестерила — его оптические свойства. Важной задачей является создание эластичных пленок минимальной толщины с высокой термочувствительностью, определен-

пой формой и величиной капсул холестерика, с определенным характером их распределения в пленке и с другими параметрами.

Наиболее подходящий класс полимеров, на основе которого можно получать такие пленки – это, например, полиуретаны. Некоторые аспекты получения псевдокапсулированных полиуретановых пленок в общих чертах описаны в патентной литературе [9, 13]. Именно эти полимеры в смеси с холестериками стали объектом более детального изучения в последние годы [14].

Цель настоящей работы – исследование структуры и некоторых оптических свойств псевдокапсулированных пленок с холестериком на основе полиуретановых полимеров, а также изучение влияния условий приготовления пленок на их оптические характеристики.

Образцы полиуретановых пленок для исследования готовили следующим образом. В 5%-ный раствор полиуретана ТПУ-17К¹ в ТГФ добавляли 10%-ный раствор смеси жидкокристаллических веществ в ТГФ. Получившийся прозрачный раствор полиуретана и жидкого кристалла выливали в специальные кассеты с подложками из целлофана или лавсана и выдерживали при комнатной температуре в течение 12–15 ч. Подложка кассет имела поглощающее черное покрытие в виде слоя сажи на kleевой основе для повышения цветового контраста. В некоторых случаях черное покрытие наносили на подложку аэрозольным распылением нитроэмали. Общая толщина слоя подложки с чернением составляла 30–35 мкм, толщина псевдокапсулированной пленки, образующейся после испарения растворителя – 30–70 мкм в зависимости от количества исходных компонентов. Состав жидкокристаллической смеси: 50% холестеришларгона и 50% холестерилолеата. Концентрацию жидкого кристалла по отношению к весу сухого полимера варьировали в интервале 30–50%. Полученные пленки отличались обычно каким-либо одним из параметров: толщиной, размером капсул, характером подложки или содержанием холестерика в материале пленки.

Образцы пленки исследовали под микроскопом в отраженном свете с введенными анализатором и поляризатором при увеличении до $\times 500$. Далее измеряли зависимость длины волн селективно отраженного света от температуры. Измерения проводили методом температурного клина [15], при этом пленка находилась в температурном поле с пространственным градиентом. Интенсивность селективного отражения определяли на той же установке известными методами [16, 17]. Для сравнения во время исследований проводили измерения аналогичных параметров псевдокапсулированной пленки на основе ПВС, которая служила контрольным образцом. Эта пленка имела тот же химический состав смеси холестерика, концентрацию жидкого кристалла 50% от веса ПВС, толщину 80 мкм и размер капсул в среднем 8–10 мкм.

Сравнение наблюдаемых под микроскопом текстур пленок на основе ПВС и полиуретанов показывает, что в случае полиуретанов наблюдается практически постоянная плотность распределения капсул по площади пленки и малое (не более 2 мкм) отклонение размера капсул от среднего значения. Капсулы имеют четко очерченные границы и размер – в зависимости от условий приготовления от 1–2 до 4–6 мкм в диаметре. Измерение параметров пленок на слоях разной толщины показало, что границы температурного интервала селективного отражения практически не меняются с толщиной, так как отклонения в этих случаях не превышают 0,2–0,4° и находятся в пределах статистического разброса при получении пленок при заданных условиях. Изменение интенсивности селективного отражения при этом носит такой же характер, как и у пленок ПВС [16]: увеличение толщины слоя сопровождается возрастанием интенсивности селективного отражения, но до определенного предела, величина которого, различная для разных длин волн, зависит в основном от размера капсул, убывая с их уменьшением. Для капсул одного и того же размера полиуретановые пленки, сравнимые по уровню интенсивности селективного отражения с пленками ПВС, имеют толщину на 30 и более микрометров меньше. Увеличение толщины пленок приводит к изменению кривизны зависимости λ от температуры, особенно в ее коротковолновой области, что, как и в случае с пленками ПВС, обусловлено, вероятно, ростом светорассеяния.

Влияние изменения концентрации жидкого кристалла в полимере исследовали на слоях толщиной 50–60 мкм с капсулами размером

¹ Авторы выражают искреннюю благодарность Кия-Оглу Н. В. (ВНИИСС г. Владимир) за предоставление образцов полиуретанов.

2–4 мкм. Температурные зависимости длин волн отраженного света для этого случая представлены на рис. 1. В отличие от гидрофильных пленок ПВС увеличение концентрации холестерика в полиуретане приводит к неравномерному сдвигу температурного диапазона селективного отражения в область более высоких температур. Второй отличительной особенностью является уменьшение величины этого диапазона с одновременным изменением кривизны зависимости λ от температуры, особенно заметным для коротковолновой части спектра селективного отражения при длинах волн меньше 500 нм. При оптимальной концентрации холестерика в полиуретане температурный диапазон селективного отражения почти в 2 раза уже, чем в случае самых малых концентраций. Общие особенности зависимости

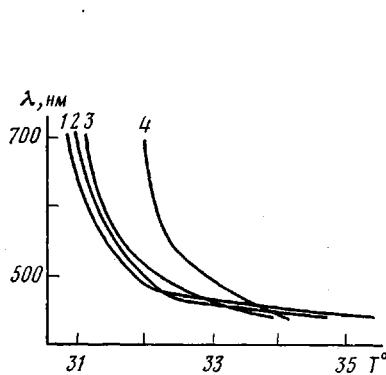


Рис. 1

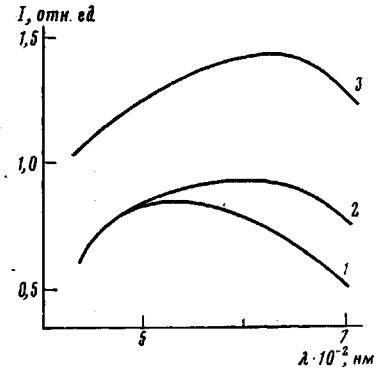


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости длин волн селективного отражения для полиуретановых пленок с концентрацией холестерика (по отношению к общей массе пленки) 30 (1), 37,5 (2) и 45% (3); 4 – контрольная пленка ПВС

Рис. 2. Спектральные распределения относительной интенсивности селективного отражения для полиуретановых пленок, содержащих 30 (1), 37,5 (2) и 45% холестерика (3)

интенсивности селективного отражения от концентрации холестерика, присущие пленкам на основе ПВС, наблюдаются и у полиуретановых пленок. На рис. 2 представлены спектральные распределения относительной интенсивности селективного отражения для полиуретановых пленок с разной концентрацией холестерика. Интенсивность их селективного отражения определяется по ее отношению к интенсивности пленки контрольного образца ПВС, взятому при фиксированном значении длины волны. Увеличение концентрации холестерика приводит к росту интенсивности селективного отражения и одновременно сдвигает максимум ее спектрального распределения в длинноволновую область. Для коротковолновой области наблюдается спад, который обусловлен размером капсул, приводящим к сильному светорассеянию [17]. Особо следует отметить более резко выраженное в полиуретановых пленках (по сравнению с пленками ПВС) явление полихромии, которое заключается в том, что селективное отражение от пленки при заданной фиксированной температуре не является монохроматичным и однородным по интенсивности. Монохроматичность нарушается из-за наличия капсул, обладающих селективным отражением на других длинах волн. У полиуретановых пленок этот эффект сильно сказывается опять-таки в области коротких (менее 500 нм) длин волн, что приводит к асимметрии в зависимости интенсивности селективного отражения от температуры для заданной длины волны. Визуально при наблюдении в микроскоп в поляризованном свете на фоне однородного однокрасового поля отчетливо видны крупные капсулы разных цветов с длиной волны, большей чем длина волны этого поля, что исключает возможность объяснения этого эффекта разориентацией капсул с плоской текстурой. Следует отметить, что размер капсул, нарушающих однозначность селективного отражения, как правило, существенно (в 2–3 раза) больше среднего размера капсул в пленке.

Одной из причин, вызывающих изменение среднего размера капсул в пленке, по-видимому, может быть характер подложки в кассете при формировании пленки. Анализ наблюдаемых в микроскоп текстур полиуретановых пленок одной и той же толщины, одинакового состава и концентрации, но осажденных на разные подложки (целлофан и лавсан) показал, что в первом случае образующиеся капсулы имеют размеры в 2 раза большие, чем во втором, и достигают 10–12 мкм в диаметре. Такое различие существенно сказывается на характеристиках пленки. Температурные диапазоны селективного отражения полиуретановых пленок на лавсановой подложке и пленок ПВС совпадают по величине и отличаются лишь положением границ (рис. 3). Для полиуретановых пленок на целлофане наблюдается не только сдвиг границ этого диапазона, но и уменьшение его

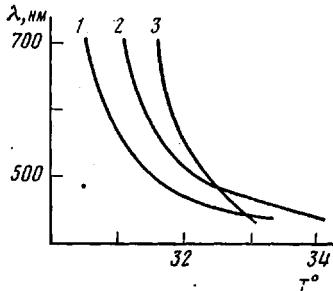


Рис. 3

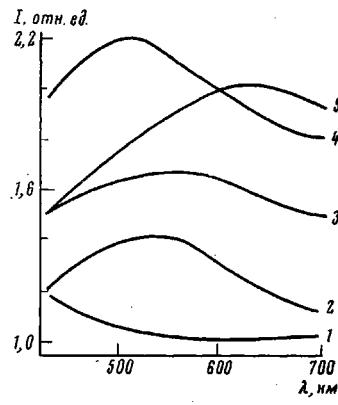


Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости длин волн селективного отражения для полиуретановых пленок, содержащих 30% холестерина и полученных на подложке из лавсана (1), ПВС (2) и целлофана (3)

Рис. 4. Спектральные распределения относительной интенсивности селективного отражения для полиуретановых пленок с размером капсул холестерина 1–3 (1), 2–4 (2), 4–6 (3) и 10–12 мкм (5), 4 – пленка ПВС, подвергнутая термопластической деформации для ориентации холестерина в капсулах

величины почти вдвое, что особенно важно, так как позволяет значительно повысить чувствительность приемников теплового излучения, определяемую по производной температурной зависимости длины волны селективного отражения. На рис. 4 приведены спектральные распределения относительной интенсивности селективного отражения для полиуретановых пленок на разных подложках, взятые как и ранее по отношению к интенсивности контрольной пленки ПВС. Там же представлены данные для пленки ПВС, подвергнутой термопластической деформации с целью увеличения степени упорядоченности плоской текстуры в ее капсулах. Как и в случае концентрационных зависимостей, увеличение размера капсул не только приводит к росту интенсивности селективного отражения, но, кроме того, смещает максимум ее спектрального распределения в область длинных волн. Это объясняется увеличением размеров областей ориентированной текстуры в капсулах до размеров, при которых достигается критическое число слоев холестерической спирали для максимальной интенсивности на данной длине волны [18, 19]. У ориентированных пленок ПВС, наоборот, растяжение способствует сплющиванию капсул и уменьшению их толщины за счет длины, поэтому их максимум смещается в сторону коротких волн. Интенсивность селективного отражения для полиуретановых пленок в случае варьирования размера капсул обычно максимально увеличивается в 2–2,5 раза, в то время как для стандартных пленок (концентрация 30% от веса сухого полимера, размер капсул 3–5 мкм, толщина слоя 50–60 мкм) этот эффект очень незначителен (рис. 4). Уменьшение размера капсул до 1–2 мкм сдвигает максимум к коротковолновой границе спектра селективного отражения. В этом по-

следнем случае рост интенсивности селективного отражения существенно начинает зависеть от светорассеяния за счет увеличения площади поверхности капсул, которая растет пропорционально уменьшению их диаметра.

Проведенные исследования показали, что полученные пленки холестерических жидких кристаллов на основе полиуретановых полимеров по своим характеристикам не уступают аналогичным пленкам на основе ПВС, а при выборе оптимальных условий приготовления могут превосходить их. Свойства этих пленок вполне допускают использование их в качестве сред для термографии в медицине, ИК-технике, оптике, микроэлектронике и в приборостроении. В связи с этим представляется целесообразным дальнейшее исследование свойств пленок на основе полиуретанов с целью совершенствования методов их приготовления и устранения причин, вызывающих искажение пространственной однородности и проявление полихромии в селективном отражении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платз Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
2. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981.
3. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. Блюмштейна А., М.: Мир, 1981.
4. Клюкин Л. М., Степанов Б. М., Сонин А. С., Шибаев И. Н. Квантовая электроника, 1975, т. 2, № 1, с. 61.
5. Клюкин Л. М., Степанов Б. М., Сонин А. С. Квантовая электроника, 1974, т. 1, № 8, с. 1700.
6. Генералова Э. В., Клюкин Л. М., Сонин А. С., Титова Н. Б., Шибаев И. Н. Измерительная техника, 1978, № 8, с. 59.
7. Сонин А. С., Шибаев И. Н., Эпштейн М. И. Квантовая электроника, 1977, т. 4, № 3, с. 531.
8. Vandergaer F. E. Microencapsulation Processes and Applications. N. Y.: Plenum Press, 1974.
9. Benton W. J. Pat. 3872050 (USA).
10. Churchill D., Cartmell J. V. Pat. 3600060 (USA).
11. Шевчук С. В., Махотило А. П., Тищенко В. Г. В кн.: Холестерические жидкие кристаллы. Новосибирск: Изд-во АН СССР, 1976, с. 67.
12. Тищенко В. Г., Махотило А. П., Черкашина Р. М., Клеопов А. Г., Безина Н. А., Кузьменок Н. В., Лисецкий Л. Н. В кн.: Свойства и применение жидкокристаллических термоиндикаторов. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1980, с. 17.
13. Pat. 4424176 (FRG).
14. Жаркова Г. М. В кн.: Свойства и применение жидкокристаллических термоиндикаторов. Новосибирск: Изд-во АН СССР, 1980, стр. 3.
15. Клюкин Л. М., Нежевенко М. М., Сонин А. С., Шибаев И. Н. Приборы и техника эксперим., 1979, № 2, с. 234.
16. Сонин А. С., Шибаев И. Н. Ж. физ. химии, 1980, т. 54, № 12, с. 3109.
17. Сонин А. С., Шибаев И. Н. Ж. физ. химии, 1981, т. 55, № 1, с. 24.
18. Денисов Ю. В., Кизель В. А., Сухенко Е. П. Ж. эксперим. и теор. физ., 1976, т. 71, № 2, с. 679.
19. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980, с. 245.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт оптико-физических измерений

Поступила в редакцию
4.IV.1982

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

SOME OPTICAL PROPERTIES OF PSEUDOCAPSULATED CHOLESTERIC FILMS ON THE BASIS OF POLYURETHANES

Generalova E. V., Sonin A. S., Freidzon Ya. S.,
Shibaev V. P., Shibaev I. N.

Summary

The preparation of pseudocapsulated films of cholesteric liquid crystals in the polyurethane matrix is described. The intensity of selective reflection and colour-temperature characteristics have been studied for various thicknesses of films, concentrations of cholesteric liquid crystal and dimensions of formed capsules. The properties of such films comparing with analogous films on the basis of hydrophilic polymers (PVA) are discussed.