

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПСЕВДОКАПСУЛИРОВАННЫХ ПЛЕНОК
С ПАМЯТЬЮ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА
С ХОЛЕСТЕРИЛФОРМИАТОМ**

Енуков Ю. В., Сотин А. С., Титова Н. Б.

Уже много лет изучаются свойства псевдокапсулированных пленок (ПКП), содержащих холестерические жидкие кристаллы [1, 2, 7, 8, 10], что обусловлено широким применением ПКП для визуализации и регистрации тепловых полей, создаваемых различными источниками [2, 7]. Обычно для этого применяются пленки, которые обратимо меняют свои свойства при нагревании. Однако иногда необходимо сохранить информацию о тепловом поле объекта и после его взаимодействия с пленкой. Для чего разработаны [1, 2, 7] смеси холестериков, меняющие свои оптические свойства после нагревания. Они позволяют запоминать и хранить информацию о тепловых полях.

Такие смеси изучались в свободном состоянии [3], в плоском капилляре [2, 3, 7] и в виде ПКП [7, 8, 10]. Однако проведенные исследования в основном ограничивались построением фазовых диаграмм и микроскопическим наблюдением текстур и дефектов [3, 8]. Подробных оптических исследований не проводилось. Отсутствуют, например, данные по зависимости длины волны селективно отраженного света от состава смесей с памятью, что затрудняет подбор смесей для практического применения.

Цель настоящей работы — исследование селективного отражения в ПКП с памятью на основе ПВС. Матрицей являлась смесь холестерилпальгогата и текона-20 (1 : 1), в которую добавляли различное количество холестерилформиата (ХФ). Именно добавление ХФ и приводит к появлению памяти.

Спектры отражения записывали с помощью стандартного спектрофотометра СФ-10 при комнатной температуре. ПКП готовили по обычной технологии [9] без последующего теплового удара и растяжения. Пленки, прошедшие термообработку, памятью не обладают. В некоторых случаях спектры отражения записывали и для плоской текстуры, полученной в капилляре.

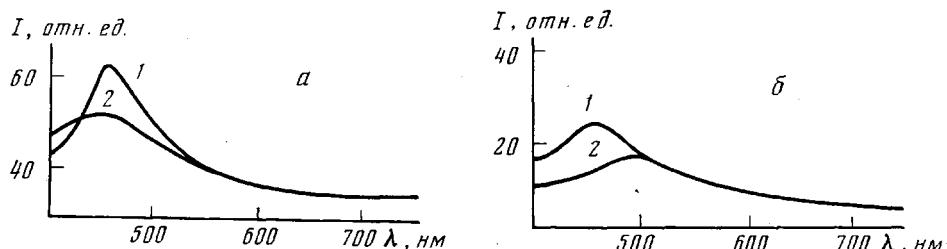


Рис. 1. Спектры отражения плоской текстуры в капилляре (а) и в виде ПКП (б) до нагревания в изотропную фазу (1) и после нагревания и охлаждения до комнатной температуры (2). Смесь содержит 45% ХФ

На рис. 1, а, иллюстрирующем эффект памяти, приведены спектры отражения плоской текстуры в капилляре. Смесь содержала 45% ХФ. До нагревания образец селективно отражал на длине волны $\lambda_0 = 453$ нм, а после нагревания до изотропной фазы — $\lambda_0 = 427$ нм, т. е. произошел сдвиг в «синюю» сторону.

Совершенно иначе ведут себя спектры отражения ПКП (рис. 1, б.). Здесь наблюдаются пологие, растянутые максимумы, типичные для селективного отражения ПКП [10]. После нагревания до изотропного состояния и охлаждения до комнатной температуры происходит сдвиг в «красную» сторону. При этом величина максимума отражения после нагревания уменьшается сильнее, чем в плоском капилляре.

Зависимость λ_0 от концентрации ХФ в смеси в ПКП приведена на

рис. 2. Смесь обладает памятью в этой области концентраций ХФ. Вид концентрационной зависимости λ_0 и после нагревания типичен для смеси холестериков одинакового знака с разными эффективными силами закручивания [4–6], причем эта сила ХФ много меньше силы закручивания матрицы, а взаимовлияние незначительно.

Концентрационные кривые на рис. 2 сняты на свежеприготовленных пленках. После нагревания до изотропного состояния и охлаждения до комнатной температуры память не исчезает со временем. Наоборот, продолжается самопроизвольное смещение λ_0 в «красную» сторону. Это хорошо видно из концентрированной зависимости λ_0 снятой через 42 дня после основных экспериментов на тех же ПКП.

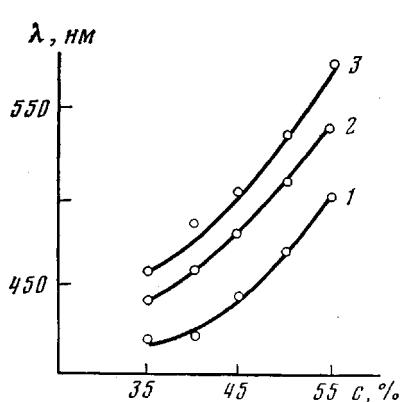


Рис. 2

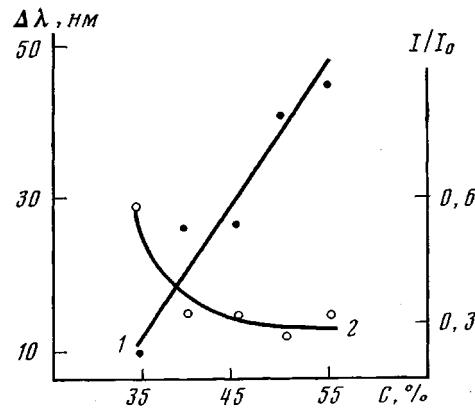


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости λ_0 от концентрации ХФ в ПКП до нагревания в изотропную фазу (1), после нагревания и охлаждения до комнатной температуры (2) и спектр отражения, снятый через 42 дня после основных экспериментов на тех же ПКП (3)
Рис. 3. Концентрационные зависимости сдвига длины волн селективного отражения $\Delta\lambda$ (1) и отношение максимальных интенсивностей селективно отраженного света до и после нагревания (2)

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости величины сдвига длины волн селективного отражения $\Delta\lambda$ и отношения максимальных интенсивностей селективно отраженного света до и после нагревания. В соответствии с рис. 3 величина $\Delta\lambda$ с ростом концентрации ХФ увеличивается, достигая максимального значения 45 нм при концентрации ХФ, равной 55 %. Что касается интенсивностей, то из рис. 3 видно, что при возникновении памяти интенсивность уменьшается в ~3 раза и практически не зависит от концентрации ХФ в смеси.

При фиксированных углах падения и наблюдения длина волны селективно отраженного света от плоской мозаичной текстуры определяется только шагом спирали и средним углом разориентации блоков [4]. Отсюда следуют два механизма памяти — текстурный и монотропный.

Текстурный механизм предполагает, что при нагревании до изотропного состояния и последующем охлаждении шаг спирали меняется строго обратимо (до и после нагревания шаги спирали равны). Но при этом возрастает разупорядоченность блоков плоской текстуры. Заметим, что уменьшение степени мозаичности без внешних воздействий мало вероятно. Увеличение разупорядоченности приводит к уменьшению λ_0 (сдвиг в «синюю» сторону). Этот механизм преобладает при работе плоского капилляра с холестериком (см. рис. 1). Увеличение разупорядоченности блоков плоской текстуры после нагревания до изотропного состояния наблюдалось визуально [3] с помощью поляризационного микроскопа.

Чтобы понять монотропный механизм памяти, необходимо подчеркнуть, что в состав всех смесей, обладающих памятью, входят монотропные добавки: холестерилхлорид, бромид, формиат. До нагревания в изотропное состояние смесь с памятью представляет собой матрицу (в нашем случае — холестерилпеларгонат + текон-20), в котором растворена немезогенная

добавка (в данном случае — ХФ). После нагревания и охлаждения до комнатной температуры уже имеется тройная смесь холестериков. При этом, учитывая, что свойство монотропности есть макроскопическое свойство, следует ожидать, что подобный механизм памяти будет проявляться только при концентрациях монотропной компоненты, больших некоторой. В данном случае минимальной концентрацией, при которой еще наблюдалось явление памяти в смеси, была концентрация около 36—36,5 % ХФ.

Для двух указанных состояний одной и той же смеси будут различны и длины волн селективно отраженного света. Известно, что при добавлении немезогенного вещества в холестерик [1] или холестерику с малой эффективной силой закручивания [4—6] происходит увеличение длины волны селективно отраженного света при прочих равных условиях. Рассматривая концентрационную зависимость λ_0 (см. рис. 3), можно предположить, что после нагревания в смеси произошли изменения, связанные с изменением поведения ХФ. Одной и той же концентрации ХФ до и после нагревания соответствуют разные длины волн, причем изменение таково, как если бы увеличилась концентрация ХФ (что невозможно) или взаимное влияние между ХФ и матрицей. Изменением величины взаимного влияния монотропной компоненты и матрицы после перехода из изотропного состояния в холестерическое и можно объяснить результаты эксперимента. Указать, почему в плоском капилляре и в ПКП столь различные предполагаемые механизмы оптической памяти, пока не представляется возможным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fergason J., Goldberg N. N. Pat. 1153959 (Great Britain), 1969.
2. Тищенко В. Г., Махотило А. П., Черкашина Р. М., Клеопов А. Г., Березина Н. А., Кузьменок Н. В., Лисецкий Л. Н. В кн.: Свойства и применение жидкокристаллических термоиндикаторов. Новосибирск: Наука, 1980.
3. Клеопов А. Г., Курик М. В., Лаврентович О. Д., Тищенко В. Г. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, № 10, с. 2422.
4. Adams J., Haas W., Wysocki J. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, № 6, p. 2458.
5. Adams J., Haas W. Molec. Cryst. and Liquid Cryst., 1975, v. 30, p. 1.
6. Adams J., Haas W. Molec. Cryst. and Liquid Cryst., 1971, v. 15, p. 27.
7. Шевчук В. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Харьков: Харьк. ун-т, 1983.
8. Quigley J. R., Benton W. J. Molec. Cryst. and Liquid Cryst., 1977, v. 42, p. 43.
9. Шевчук В. С., Махотило А. П., Тищенко В. Г. В кн.: Холестерические жидккие кристаллы. Новосибирск: Наука, 1976, с. 67.
10. Печекян Н. А., Сонин А. С., Титова Н. Б. Квантовая электроника, 1976, т. 3, № 7, с. 1614.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт оптико-физических измерений

Поступила в редакцию
19.IV.1984

УДК 541.(64+14)

КВАНТОВЫЕ ВЫХОДЫ ОБРАЗОВАНИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ ВИОЛОГЕНА В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕРНЫЙ ВИОЛОГЕН — ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

*Иванов В.Ф., Тверской В. А., Тимофеева Т. В.,
Праведников А. Н.*

В работах [1, 2] установлено, что квантовые выходы фотовосстановления виологенов в виде полимерных ионенов примерно вдвое превышают квантовые выходы фотовосстановления низкомолекулярных виологенов в матрице ПВС. Было высказано предположение, что это обусловлено высокой локальной концентрацией дикатионов дипиридилия (Dp^{2+}), обуславливающей эффективное протекание темновой реакции восстановления (4), последующей за фотолитическими процессами (1—3):

