

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 2, с. 342–348

УДК 541(64+14):535.3

ПОЛИМЕРНЫЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ¹

© 2008 г. А. С. Сонин, Н. А. Чурочкина, А. В. Казначеев

Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмиянова Российской академии наук
119991 Москва, ул Вавилова, 28

Поступила в редакцию 20.02.2007 г.
Принята в печать 27.08.2007 г.

Получен композиционный материал – жидкокристаллический гель, полученный полимеризацией диметакрилата дифенилопропана в присутствии коммерческого нематического жидкого кристалла ЖК-1277 (94.3 мас. %). Полимеризацию осуществляли УФ-излучением. Показано, что под действием электрического напряжения изменяется рассеяние и двулучепреломление образцов. Найдено, что критическое поле электрооптического эффекта равно 2 В, время включения эффекта 9 мс (уменьшается при увеличении напряжения), время выключения 6 мс (не зависит от напряжения). Полученный материал может быть использован в устройствах управления оптическим излучением.

Хорошо известно, что жидкие кристаллы сейчас широко применяют в устройствах отображения оптической информации – различного рода индикаторах, дисплеях и т.д. Не так широко, но так же эффективно, жидкие кристаллы используются в устройствах для управления оптическим излучением – низкочастотных модуляторах, аттенюаторах, девиаторах и коммутаторах световых пучков. Однако во всех случаях основным недостатком жидких кристаллов является их жидкостная реология. Поэтому уже в течение последних 20 лет во многих странах прилагаются усилия для создания материалов, как минимум сохраняющих удивительные оптические и электрооптические свойства жидких кристаллов, но лишенных их реологических недостатков. Одним из направлений этих поисков является разработка ЖК-

композитов, в которых матрицей является бытополимер, а рабочим веществом – жидкий кристалл. На этом пути достигнуты определенные успехи [1–3].

Наиболее перспективными сегодня считаются ЖК-композиты, получившие название ЖК-гели или иначе жидкие кристаллы, стабилизированные полимерной сеткой. Такие композиты в западной литературе называют Polymer Network Liquid Crystal (PNLC). Полимерную матрицу этих гелей можно представить в виде сетки, в ячейках которой находится нематический жидкий кристалл. В зависимости от соотношения полимер–нематик и величины интенсивности УФ-излучения в процессе полимеризации формируются ячейки с разными размерами. Так, например, при соотношении полимер : ЖК = 1 : 1 и величине интенсивности УФ-излучения порядка 5–10 мВт/см² образуются ячейки с размером меньше одного микрона [1–3]. Ориентация поля ЖК-директора в каждой ячейке имеет свое случайное направление, и материал сильно рассеивает падающий

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-01-00666а).

E-mail: son@ineos.ac.ru (Сонин Анатолий Степанович), kazna@ineos.ac.ru (Казначеев Анатолий Викторович).

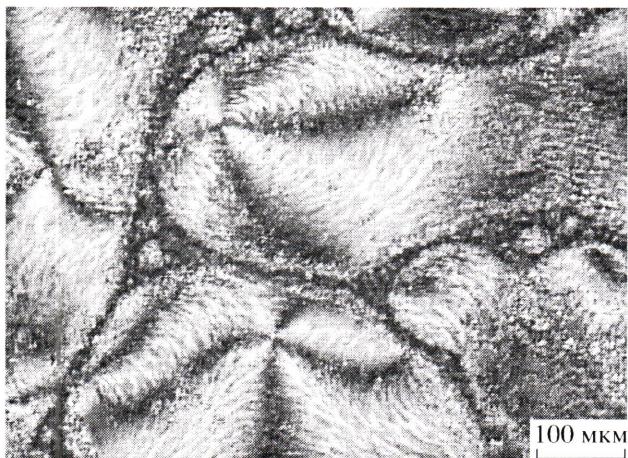


Рис. 1. Микрофотография неориентированного образца ЖК-геля второго типа (PNLC-2).

свет. При приложении электрического напряжения образец просветляется. Оптические свойства таких гелей (их называют гели первого типа, PNLC-1) аналогичны свойствам классических ЖК-композитов, которые в западной литературе называют *Polymer Dispersed Liquid Crystal (PDLC)*.

Гели второго типа (PNLC-2), образующиеся при соотношении полимер : нематик = 0.1 : 1.0 и величине интенсивности УФ-излучения порядка 10^{-2} мВт/см², обладают крупными ячейками [1–3], ориентация поля директора в которых коррелирована. Такие гели почти прозрачны, обладают ДЛП и в оптическом отношении ведут себя как объемные препараты нематика – под действием электрического напряжения изменяется их ДЛП.

Нами получены и исследованы оба типа таких гелей. Результаты, относящиеся к гелям первого типа, недавно опубликованы в работе [4]. В настоящем сообщении мы представляем результаты, касающиеся получения и электрооптических свойств гелей второго типа.

Гели второго типа были получены полимеризацией диметакрилата дифенилолпропана ($T_{\text{пп}} = 72\text{--}74^\circ\text{C}$, “Aldrich”) УФ-излучением в среде коммерческого продукта ЖК-1277 ($T_{\text{пп}} = 60^\circ\text{C}$, Научный институт органических полупродуктов и красителей). Особенность исходного мономера состоит в том, что он растворяется в этом жидкокристаллическом кристалле, и его молекулы в роли “гостей”, по-видимому, ориентируются жидким кристаллом.

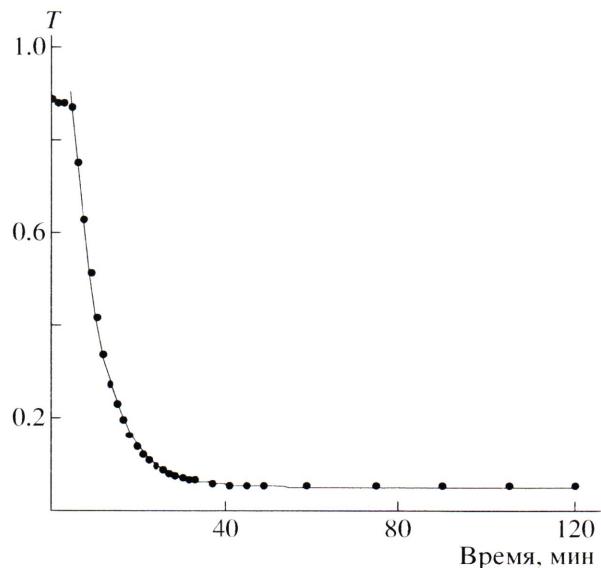


Рис. 2. Зависимость пропускания $T = I/I_0$ образца толщиной 113 мкм от времени УФ-облучения. Интенсивность УФ-излучения на длине волны 365 нм составляла 0.04 мВт/см².

К смеси добавляли фотоинициатор полимеризации – бензоинметиловый эфир (“Aldrich”). Соотношение компонентов в исходной смеси мономер : нематик : фотоинициатор = 5.2 : 94.3 : 0.5 мас. %. Полученную смесь помещали в плоский капилляр, состоящий из двух стекол, на внутренние поверхности которых были нанесены прозрачные ИТО-электроды. Расстояние между стеклами фиксировали тефлоновыми прокладками. Толщину собранных пустых измерительных ячеек измеряли интерференционным методом.

Чтобы убедиться в том, что добавление мономера и его полимеризация в среде жидкого кристалла не нарушает структуру последнего, была проведена полимеризация неориентированного образца. На рис. 1 приведена микрофотография этого образца изучаемого геля. Видно, что после полимеризации сохраняется структура нематика. в данном случае, шлирен-текстура. Кроме того, здесь же наблюдается мелкозернистая структура, которая появляется после полимеризации. По-видимому, она ответственна за слабое рассеяние света PNLC.

В дальнейшем для измерения оптических характеристик в образцах создавали планарные текстуры. Для этого внутренние поверхности стекол обрабатывали ПАК-лаком и натирали в од-

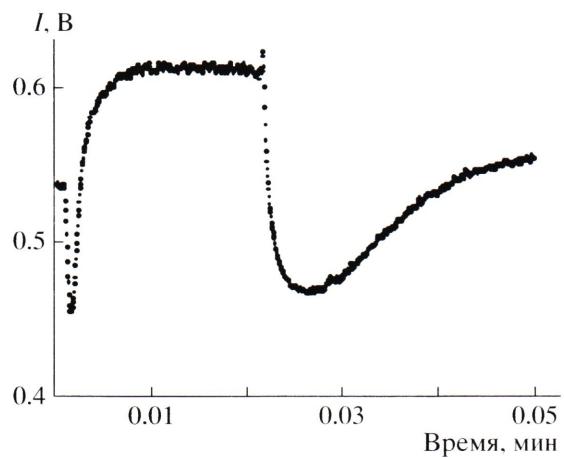


Рис. 3. Зависимость интенсивности I рассеянного света от времени при воздействии на образец PNLC-2 толщиной 7.5 мкм импульсного напряжения 15 В длительностью 22 мс.

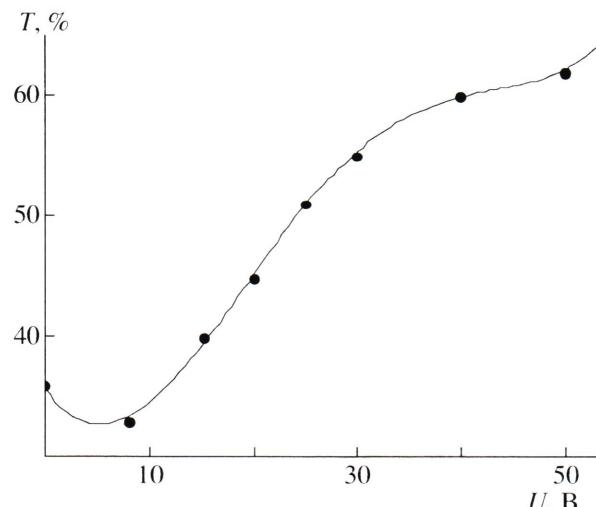


Рис. 4. Зависимость максимального пропускания T от величины импульсного напряжения U .

ном направлении с помощью натирочной машины. После этого за счет поверхностных сил в капилляре затягивалась смесь исходных веществ. Образование анизотропной планарной текстуры контролировали с помощью поляризационного микроскопа. Затем образцы полимеризовали УФ-излучением с величиной интенсивности 0.04 мВт/см² при комнатной температуре.

Кинетику полимеризации контролировали по пропусканию образцов разной толщины в процессе полимеризации. Для этого через каждые 1.5 мин УФ-облучения измеряли пропускание образца. Результаты представлены на рис. 2. Из рисунка следует, что пропускание образцов с течением времени уменьшается по экспоненциальному закону и через ~30–40 мин достигает насыщения, что свидетельствует о завершении полимеризации. При этом время релаксации τ для образцов различной толщины составляет порядка 8 мин. Для полной уверенности в завершении полимеризации все образцы для электрооптических измерений при данной величине интенсивности УФ-излучения полимеризовали в течение 120 мин.

Полученные таким образом образцы PNLC имели следующие особенности. Во-первых, они обладали ДЛП; ориентация их оптической оси лежала в плоскости слоя и совпадала с первоначальной ориентацией директора неполимеризованной смеси; во-вторых, они анизотропно рассеивали

свет, т.е. величина интенсивности рассеянного света (при постоянной апертуре) зависела от угла между плоскостью поляризации падающего света и оптической осью образца (анализатор при этом отсутствовал). Наибольшая интенсивность рассеянного света достигалась при совпадении оптической оси образцов с плоскостью поляризации падающего света.

Для использования ЖК-гелей в устройствах управления оптическим излучением наиболее важными являются электрооптические свойства.

Электрооптические свойства гелей исследовали по описанной нами ранее электрооптической методике в импульсных полях [5]. К образцам прикладывали прямоугольные электрические импульсы длительностью 20–50 мс, “набитые” переменным полем высокой частоты ($v = 10^4$ Гц). Оптический отклик позволял измерять пропускание, времена включения и выключения электрооптического эффекта в зависимости от величины подаваемого напряжения.

Результаты исследований показали, что под действием электрического напряжения в образцах гелей изменяется как ДЛП слоя, так и рассеяние света.

Экспериментальные результаты, относящиеся к эффекту рассеяния света образцом ЖК-геля толщиной 7.5 мкм, приведены на рис. 3. Изменили интенсивность рассеянного света образ-

цом по описанной выше методике, но без анализатора. В качестве источника излучения использовался гелий–неоновый лазер ЛГН-207А. Угол между плоскостью поляризации падающего света и оптической осью образца составлял 45° . Под действием импульса напряжения 15 В образец вначале немного затемняется, а затем выходит на максимальное пропускание. Этот необычный для рассеяния факт мы связываем с тем обстоятельством, что полученные нами ЖК-гели изначально анизотропно рассеивают свет. Аналогичные зависимости получены при разных напряжениях, что позволяет построить зависимость максимального пропускания от приложенного электрического напряжения (рис. 4). Хорошо видно, что при напряжении $U = 40$ В максимальное пропускание достигает насыщения и составляет $\sim 60\%$.

Для экспериментального исследования электрооптики PNLC, обусловленной ДЛП, измерительные ячейки помещали между скрещенными поляроидами так, что их оптическая ось образовывала угол 45° с плоскостью поляризации падающего излучения. На рис. 5 представлена зависимость интенсивности I света, прошедшего образец толщиной 7.5 мкм, от времени при приложении к нему импульсного напряжения величиной 6 В. Немонотонное изменение интенсивности в процессах включения и выключения импульсного напряжения связано с интерференцией поляризованного света, распространяющегося в оптически анизотропной среде. Аналогичные зависимости наблюдаются в планарных слоях чистых жидкокристаллических полимеров. Особенностью нашего случая является то, что с течением времени изменяется величина максимальной и минимальной интенсивностей. Это связано с тем, что PNLC, в отличие от чистого жидкого кристалла, рассеивает свет. Тем не менее наличие максимумов и минимумов интенсивности на рис. 5 свидетельствует о том, что природа электрооптического эффекта в рассматриваемом случае связана с ДЛП. Используя представленные выше экспериментальные результаты, мы рассчитали зависимость

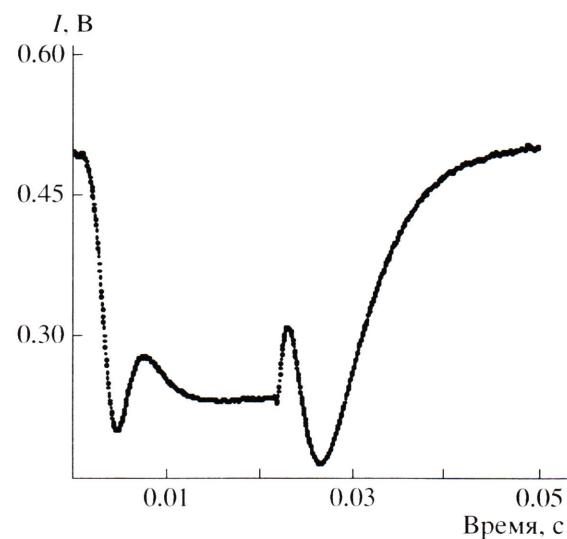


Рис. 5. Зависимость интенсивности I света, прошедшего образец толщиной 7.5 мкм, от времени при приложении к нему импульсного напряжения величиной 6 В длительностью 22 мс.

ДЛП Δn слоя ЖК-геля от времени. Для ее расчета использована формула Малюса [6]

$$I = I_0 \sin^2 \frac{\pi d \Delta n}{\lambda}, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность падающего света, I – интенсивность прошедшего света, d – толщина слоя PNLC, $\lambda = 0.628$ мкм – длина волны гелий–неонового лазера, Δn – ДЛП слоя. Если $I_0 = \text{const}$, то монотонное изменение Δn , согласно формуле (1), приводит к периодическому изменению интенсивности I с наибольшим значением I_0 . При переходе от максимального значения I к соседнему минимальному значению (и наоборот) разность фаз $\Delta\Phi = 2\pi d \Delta n / \lambda$ обыкновенной и необыкновенной волн, распространяющихся в анизотропной среде, изменяется на π .

В наших экспериментах величина I_0 изменяется за счет эффекта рассеяния. Поэтому для учета данного эффекта использовали значение I_0 , равное разности интенсивностей, соответствующих соседним максимумам и минимумам кривой пропускания (рис. 5). Такую процедуру применяли к каждому интервалу времени, границы которого соответствовали соседним максимумам и минимумам интенсивности регистрируемого сигнала.

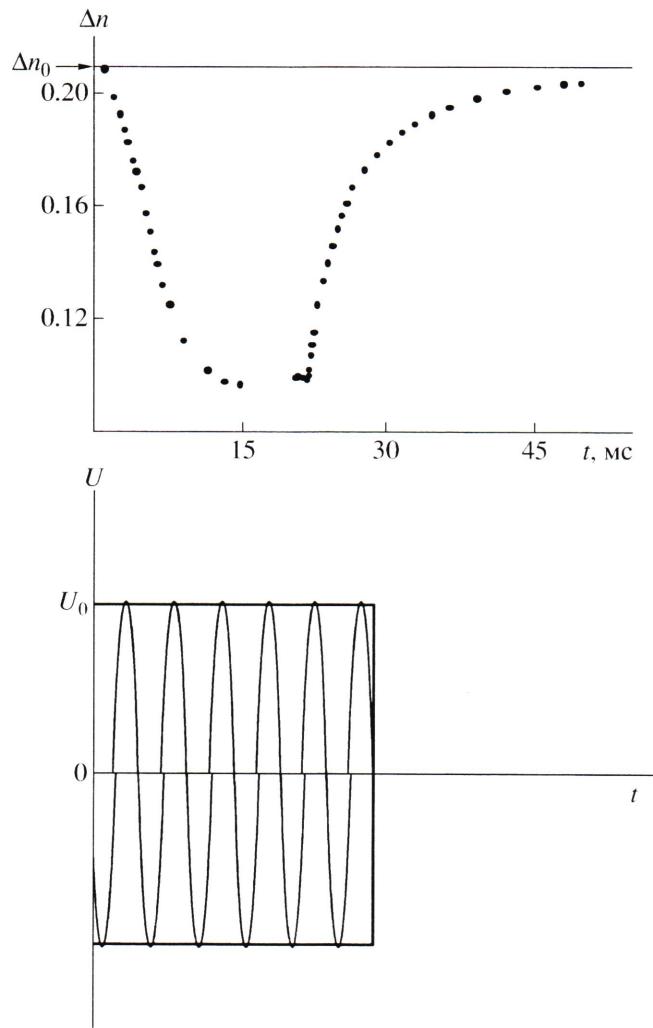


Рис. 6. Зависимость ДЛП Δn слоя PNLC-2 толщиной 7.5 мкм от времени t при действии на него электрического импульса длительностью 22 мс и амплитудой 6 В. На нижней части рисунка схематически показана форма импульса.

На рис. 6 приведены результаты расчета зависимости Δn от времени при действии электрического импульса длительностью 22 мс и амплитудой 6 В.

Электрооптические параметры жидкокристаллических композитов PDLC, PNLC-1 и PNLC-2

Электрооптические параметры	PDLC [5]	PNLC-1 [4]	PNLC-2
Природа эффекта	Рассеяние	Рассеяние	ДЛП
Пороговое напряжение	~20 В	~20 В	2 В
Время включения	4 мс	50 мс	9 мс
Время выключения	2 мс	12 мс	6 мс

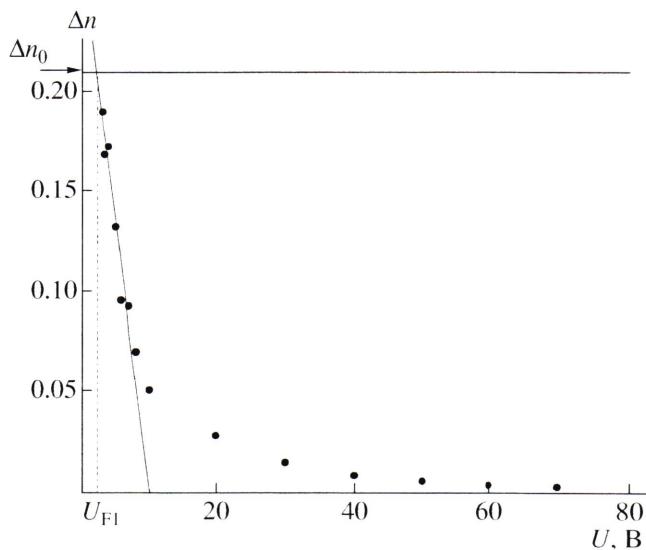


Рис. 7. Зависимость минимально достигаемого ДЛП Δn от напряжения U импульса.

тудой 6 В, полученные с помощью формулы (1). На нижней части рисунка схематически показан сам импульс. Хорошо видно, что вначале ДЛП образца уменьшается и к концу действия напряжения выходит на насыщение, что свидетельствует о переориентации образца с положительной диэлектрической анизотропией. Теперь оптическая ось нематика направлена почти перпендикулярно плоскости образца, и ДЛП существенно уменьшилось.

После окончания действия импульса ДЛП начинает возрастать – образец возвращается в первоначальное состояние.

Нами измерена зависимость минимально достигаемого ДЛП от напряжения (рис. 7). С ростом напряжения Δn уменьшается, так как при переориентации оптическая ось образца все ближе подходит к нормали к его поверхности, вдоль которой распространяется свет и направлено электрическое поле. Экстраполяцией линейного участка зависимости Δn от напряжения к значению Δn_0 – ДЛП планарного невозмущенного слоя, определено пороговое напряжение U_{FI} , равное 2 В. Можно считать, что при этом напряжении начинается процесс переориентации молекул нематика в геле.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 6, позволяют определить времена включе-

ния и выключения электрооптического эффекта. Временные зависимости ДЛП хорошо описываются соотношением

$$\Delta n = A \pm B e^{-t/\tau}, \quad (2)$$

где A и B – константы, τ – характерное время.

Время включения τ_{on} находится при сопоставлении функции (2) со знаком “плюс” с экспериментальными результатами рис. 6, где показано уменьшение ДЛП за время действия импульса. Время выключения τ_{off} находится при сопоставлении функции (2) со знаком “минус” с экспериментальными данными по изменению ДЛП после действия импульса (рис. 6).

Нами измерены времена включения и выключения при разных амплитудах импульса. Зависимость τ_{on} от напряжения представлена на рис. 8а. Как и следовало ожидать, τ_{on} уменьшается с ростом напряжения от 8.5 мс при напряжении 3 В до 0.7 мс при напряжении 10 В. При дальнейшем увеличении импульсного напряжения τ_{on} становится меньше погрешностей наших экспериментов.

Время выключения τ_{off} , как видно из рис. 8б, не зависит от напряжения и равно ~6 мс.

Интересно сравнить полученные электрооптические данные ЖК-гелей второго типа (PNLC-2) с аналогичными данными для ЖК-гелей первого типа (PNLC-1) и типичных ЖК-композитов (PDLC), полученными нами ранее. Сравнение электрооптических характеристик трех типов ЖК-гелей представлено в таблице.

Как видно, полученные ЖК-гели второго типа обладают малыми пороговыми напряжениями. Однако их времена включения и выключения несколько больше, чем для PDLC, но меньше, чем для PNLC-1. Здесь следует отметить, что при практическом использовании ЖК-композитов важно знать не только пороговое напряжение, но и напряжение, при котором ДЛП или пропускание достигают насыщения. Именно это напряжение является рабочим. В нашем случае (PNLC-2) напряжение насыщения порядка 30 В (рис. 7), в то время как для PNLC-1 и PDLC оно близко к значе-

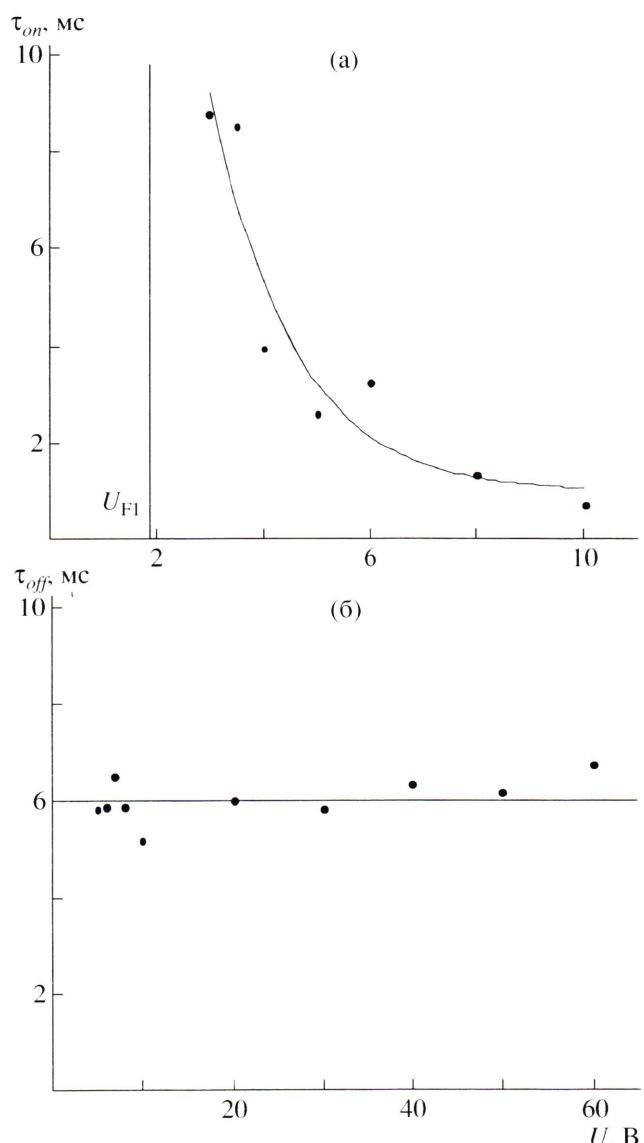


Рис. 8. Зависимость времени включения τ_{on} (а) и выключения τ_{off} (б) электрооптического эффекта от напряжения U импульса.

нию 80 В [4, 5]. Из этого следует, что полученные нами ЖК-гели второго типа обладают хорошими электрооптическими свойствами и являются удобными материалами для использования в устройствах управления оптическим излучением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994.
2. Drzaic P.S. Liquid Crystal Dispersions. Singapore: World Scientific, 1995.

3. Liquid Crystals in Complex Geometries / Ed. by Grawford G., Zumer S. London: Taylor and Francis Publ. Ltd., 1996.
4. Сонин А.С., Чурочкина Н.А., Казначеев А.В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 1–2 (15–16). С. 15.
5. Генералова Э.В., Носов Г.Б., Синани В.А., Сонин А.С., Шибаев В.П. // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59. № 3. С. 166.
6. Сиротон Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: наука, 1979.

Polymer Liquid Crystalline Composite for Optical Irradiation Control

A. S. Sonin, N. A. Churochkina, and A. V. Kaznacheev

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia
e-mail: son@ineos.ac.ru; kazna@ineos.ac.ru*

Abstract—A composite material based on a liquid-crystalline gel has been prepared via the polymerization of diphenylolpropane dimethacrylate in the presence of a commercial nematic liquid crystal LC-1277 (94.3 wt %). Polymerization is performed under the action of UV irradiation. In the presence of the applied electric voltage, light scattering and birefringence of the samples are changed. The critical field of the electrooptical effect is found to be 2 V, the turn-on time of the effect is 9 ms (this time decreases with increasing voltage), and the turn-off time is 6 ms (independent of voltage). This material can be used in devices for optical irradiation control.