

ФОРМИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ КАПСУЛИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОМ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

¹Рахимова У.Дж., ²Эгамов М.Х., ¹Гаюров Х.Ш.

¹Таджикский государственный университет права, бизнеса и политики,

Худжанд, e-mail: gayrov1964@mail.ru;

²Горно-металлургический институт Таджикистана, Бустон

Экспериментально исследовано поведение пропускания света капсулированных полимером жидкокристаллических пленок с микронным размером капли нематика в широком диапазоне изменений концентраций жидкого кристалла при одноосном растяжении. С целью четкого наблюдения эффекта преимущественной ориентации молекул ЖК 5 ЦБ при одноосном деформировании полимерной матрицы было применено поверхностно-активное вещество (ПАВ) цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ). Обнаружено лавинообразное преобразование структур микрокапель при 80%-ной степени удлинения для концентрации 5% от веса в полимерной матрице. Перечислены преимущества поляризаторов на основе пленок и уточнен их диапазон применения. Показано, что в зависимости от диаметра капель имеют место два процесса: переориентация директора и трансформация радиальной структуры в биполярную. Для более выраженного эффекта процесса переориентации молекул нематика при растяжении, ошутима роль поверхностно-активного вещества, позволяющая обеспечить модификацию поверхностного сцепления жидкокристаллических пленок на межфазной границе. Доказаны возможности улучшения качества работы поляризаторов на основе капсулированных полимером жидкокристаллических пленок с концентрацией 1:5, перечислены их преимущества и диапазон функционирования в видимой и ближней инфракрасной области по отношению к поляроидным пленкам.

Ключевые слова: оптическая анизотропия, капсулированные полимером жидкие кристаллы, поливиниловый спирт, матрица, одноосное растяжение, поляризация, радиальная и биполярная структура, трансформация, концентрация, показатель преломления

THE FORMATION OF OPTICAL ANISOTROPY OF POLYMER-ENCAPSULATED LIQUID CRYSTAL FILMS UNDER UNIAXIAL TENSION

¹Rakhimova U.Dzh., ²Egamov M.Kh., ¹Gayurov Kh.Sh.

¹Tajik State University of Law, Business and Politics, e-mail: gayrov1964@mail.ru;

²Mining and Metallurgical Institute of Tajikistan, Buston

The behavior of the transmission of light of polymer-encapsulated liquid crystal films (CPLC) with a micron droplet size of a nematic over a wide range of changes in the concentration of a liquid crystal (LC) under uniaxial tension was experimentally studied. For a more pronounced effect of the reorientation of nematic molecules under tension, a surfactant (cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB)) was used. It has been established that with an increase in the degree of stretching of the CPLC films, reorientation of the director of LC microdroplets and the transformation of the radial structure into bipolar are observed. The principle of action of the CPLC of polarizers is based on the anisotropy of light scattering of the CPLC of films with unidirectional nematic droplet orientations. An avalanche-like transformation of the structures of LC microdroplets was detected at an 80% elongation for a concentration of 5% by weight of the FA in the polymer matrix. The advantages of polarizers based on CPLC films are listed and their range of application is specified. In these new composites, usually made in the form of thin films, a liquid crystal (LC) is a filler in a foreign material, which serves to protect it and form in the form of a specific texture. An example is polymer-encapsulated liquid crystals (CSFs) in which the mesophase is uniformly distributed in the polymer mass in the form of capsules of a more or less regular sphere shape.

Keywords: optical anisotropy, polymer-encapsulated liquid crystals, polyvinyl alcohol, matrix, uniaxial tension, polarization, radial and bipolar structure, transformation, concentration, refractive index

Успешное применение в оптоэлектронике и дисплейной технике нематических жидких кристаллов (НЖК) позволило создать на их основе новые материалы со свойствами, определяемыми прямыми физическими методами. В этих новых композитах, реализуемых в виде тонких и прозрачных полимерных пленок, жидкий кристалл (ЖК) выполняет функцию наполнителя в однородном материале, необходимом для его защиты и образования в виде конкретной текстуры. Хорошим примером таких систем могут считаться диспергированные полимером нематические жидкие кристаллы (ДПНЖК), в объеме которых жидкий

кристалл равномерно распределен в массе полимера в виде капсул более или менее правильной сфероидальной формы [1; 2]. В качестве матрицы для них обычно используются прозрачные, гибкие, эластичные полимеры и эластомеры. Механизм формирования такой сложной композиционной системы не позволяет добиться идеальной упорядоченности молекул ЖК, однако достаточная лабильность гибких пленок вполне позволяет видоизменения их свойств под действием внешних дестабилизирующих факторов [3]. Одним из таких факторов может считаться одноосная деформация полимерных пленок, содержащих мелкие капли

жидкого кристалла. Именно такие системы исследуются в настоящей работе.

Материалы и методы исследования

В качестве матрицы нами были использованы поливиниловый спирт (ПВС), а мезогеном служили 4-*n*-пентил-4'-цианобифенил (5СВ) – нематический жидкий кристалл (НЖК). Эти две компоненты одного и того же композита хорошо растворяются в дистиллированной воде. Для яркой иллюстрации эффекта процесса переориентации молекул нематика при одноосном вытягивании было применено поверхностно-активное вещество (ПАВ) – цетилтриметил аммоний бромид (ЦТАБ). Используемый нами ПАВ относится к катионному типу и позволяет обеспечить модификацию поверхностного сцепления ЖК на межфазной границе [4–6].

Порошкообразные ПВС и НЖК совместно растворялись дистиллированной водой при комнатной температуре и перемешивались в электромагнитном смесителе в течение 5, 10 и 15 минут до момента получения однородной суспензии. Затем при температуре 80 °С в течение десяти часов поддерживали суспензию, чтобы получить прозрачную гетерогенную систему с мелкими каплями нематика. Далее смесь выливали на поверхность горизонтальной стеклянной подложки и давали возможность испариться растворителю. Полученные после высушивания пленки были толщиной 5–40 мкм с объемными и поверхностными каплями нематика микронного размера. Средний размер капли, определенный поляризационным микроскопом ПОЛАМ Р-113, составлял 2–6 мкм (в зависимости от времени размешивания), капли имели сферическую структуру [6]. Весовое соотношение компоненты ЖК охватывало широкий диапазон (1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:10, 1:20, 1:30, 1:40) по весу полимерной матрицы. Из этих пленок вырезали прямоугольные образцы и подвергали их одноосному деформированию в динамическом режиме. Для фиксации реакции КПЖК-пленки на совместные действия механического (одноосное растяжение) и лазерного излучения малой мощности нами была использована измерительная установка, использованная в [1].

Результаты исследования и их обсуждение

Механизм деформирования композитных пленок на основе КПЖК состоит в следующем. Из множества многообразных классов мезоморфных соединений подбирается конкретный нематик, для показателей преломления которого выполняется условие ($n_0 \approx n_p$), где n_0 и n_p соответственно показатели преломления жидкого кристалла НЖК

5СВ и полимерной матрицы (ПВС) [1; 7; 8]. В исходном, недеформированном состоянии, преимущественная ориентация молекул НЖК 5СВ является самопроизвольной, поэтому условие ($n_0 \approx n_p$) не выполняется, так как на границе раздела двух компонентов происходит сильное рассеяние света. Однако с ростом степени относительного удлинения образцов сфероидальная (радиальная) структура переходит в эллипсоидальную (биполярную). Соответственно, выполняется вышеуказанное условие, и капли НЖК 5СВ начинают пропускать световое излучение. На рис. 1 представлен график зависимости коэффициента светопропускания для компоненты ортогонально (T_{\perp}) и параллельно (T_{\parallel}) составляющего поляризованного лазерного луча от степени относительного удлинения $\Delta l/l_0$ КПЖК-пленки для разных концентраций и времени размешивания.

Как было подчеркнуто выше, главное требование функционирования КПЖК-пленок – это равенство показателей преломления прозрачных компонентов. В исходном состоянии капли ЖК имеют различные формы и размеры, соответственно, направления директора капли тоже различны, поэтому при начальных значениях $\Delta l/l_0$ коэффициенты светопропускания T_{\perp} и T_{\parallel} имеют одинаковые величины. Такое состояние системы соответствует полному рассеянию, нормально падающему свету, независимо от вида поляризации. Далее с ростом степени удлинения пленки происходит постепенная переориентация директора капли ЖК и преобразование радиальной структуры на биполярную [2; 9]. Соответственно, капли наименьшего размера и мелкой формы быстрее подвергаются преобразованию, чем крупные капли. В связи с этим, естественно, увеличивается численное значение n_0 , что сопровождается сильным пропусканием света через эллипсоидальные капли НЖК 5СВ и незначительным рассеянием света на границе раздела полимер-НЖК. Дальнейшее относительное удлинение образцов становится причиной преобразования радиальной структуры капель, расположенных строго вдоль оси растяжения, в эллипсоидальную. В результате при значении $\Delta l/l_0 = 200\%$ почти все молекулы 5СВ ориентируются однонаправленно и располагаются параллельно оси вытяжки, но при этом показатели преломления обеих компонент резко будут отличаться. Именно из-за разницы показателей преломления $\Delta n = n_0 - n_p$ исследуемая КПЖК-пленка пропускает перпендикулярно составляющую компоненту поляризованного света (T_{\perp}) и, наоборот, рассеивает параллельно составляющую компоненту (T_{\parallel}).

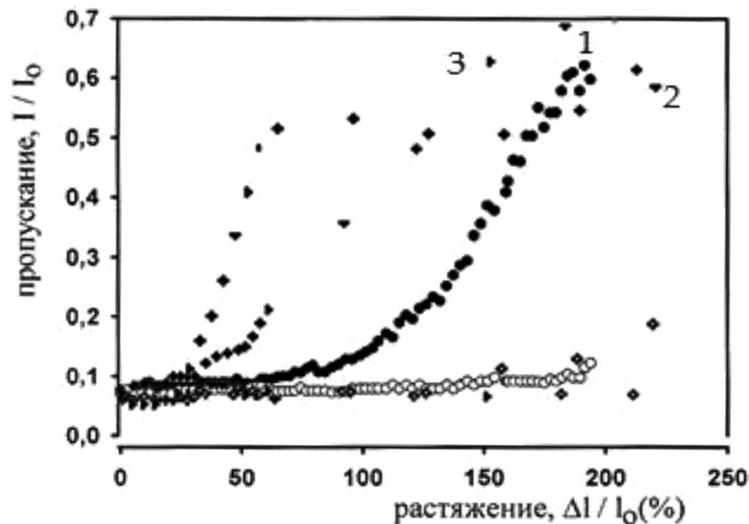


Рис. 1. Зависимости коэффициента светопропускания ортогонально (●) и параллельно (○) составляющие компоненты поляризованного света для КПЖК-пленок с концентрациями: 1:1 (кривая 1); 1:20 (кривая 2) и 1:40 (кривая 3)

Аналогичная картина наблюдается и для концентрации 1:2 и 1:3, но с единственным отличием, что угол наклона резкого подъема компоненты T_{\perp} намного больше, чем для случая 1:1 (в рисунках они не показаны). Совсем иная картина наблюдается для концентрации 1:40 с идентичными условиями эксперимента (рис. 1, кривая 3). Как видно, налицо факт скачкообразного роста коэффициента светопропускания T_{\perp} для ПВС + НЖК композита.

Как видно из рис. 1 (кривая 2), при относительном удлинении до $\Delta l/l_0 = 75\%$ начинается ускорение процесса преобразования структур капель НЖК в матрице полимера ПВС, а начиная с $\Delta l/l_0 = 80\%$ (кривая 3) имеет место резкий подъем компоненты T_{\perp} света с последующим стабильным сохранением данной состояний длительное время. Можно предполагать, что в начальной стадии растяжения (вплоть до $\Delta l/l_0 = 50\%$) каждая капля имеет радиально-симметричное строение. Дальнейший рост растяжения приводит к преобразованию радиально-симметричной структуры в осесимметричную. С топологической теории это свидетельствует о том, что на поверхности капли формируется кольцо дисклинации [4]. Однако данный переход обратим, так как при прекращении растяжения осесимметричная структура спонтанно превращается в радиально-симметричную, поскольку в отсутствие внешних растягивающих сил последняя энергетически более выгодна

и для 5ЦБ соответствует равновесному состоянию. Начиная с $\Delta l/l_0 = 65-75\%$ наблюдается переход осесимметричной структуры в эллипсоидальную [4; 5]. Такой переход неизбежен, поскольку этому способствует деформация полимерной матрицы при однонаправленном растяжении. Она сжимает радиальную структуру капель перпендикулярно направлению растяжения, тем самым принуждая директора ориентироваться вдоль меридиональных кривых, соединяющих дефекты, которые находятся на полюсах. Дальнейшее растяжение вплоть до разрыва пленки приводит к сужению эллипсоида относительно малой полуоси и выпрямлению меридиональных кривых в центральной области капель нематика. При этом вблизи боковых полюсов положение директора остается неизменным.

На рис. 2 приведена зависимость коэффициента пропускания света для компоненты T_{\perp} и T_{\parallel} от растяжения КПЖК-пленки при концентрации 1:10 и 1:30. Здесь обращает внимание следующий факт: числовые значения T_{\perp} и T_{\parallel} , во-первых, относительно предыдущих графиков на порядок меньше, во-вторых, угол наклона пропускания T_{\perp} сильно отличается для рассматриваемых концентраций (1:10 и 1:30). Однако для обеих зависимостей $T = f(\Delta l/l_0)$ уровень стабильности достигается при значении $T = 0,5-0,6$, что для предыдущих графиков не наблюдалось. Такой характер поведения компоненты T_{\perp} и T_{\parallel} , видимо, связан

с идентичностью условий приготовления образцов, а именно – одинакового времени размешивания (15 мин) и толщины пленок (40 мкм). Изменение концентрации смесей влияет на угол подъема T_{\perp} . В этом можно убедиться, анализируя графические данные для концентраций смесей ПВС:5ЦБ в соотношениях 1:30 (кривая 3, рис. 2) и 1:40 (кривая 3, рис. 1).

Видимо, здесь играет роль перенасыщение капли ЖК в матрице: с одной стороны, крупные размеры капель нематика способствуют, чтобы нормально падающее к поверхности КПЖК-пленок излучение лазера частично рассеивалось. К таким каплям относятся в первую очередь капли диаметром больше 6 мкм, а также те мелкие, расположенные на поверхности полимерной матрицы, которые при растяжении лопаются и становятся причиной шероховатости поверхности пленок. Особенности строения и изменения светопропускания КПЖК-пленки с максимальными содержаниями ЖК могут быть ответственными и за другой наблюдаемый эффект, который заключается в том, что при деформации композита мелкие капли коагулируют [6], сливаясь в более крупные. С другой стороны, лишь при достижении растяжения $\Delta l/l_0 \geq 60-100\%$ происходит просветление пленок за счет уменьшения толщины пленки, что способствует большему светопропусканию. Следовательно, характер перестроек структуры капель КПЖК при одноосном растяжении определяется не только типом граничных условий (нормальных или тангенциальных) [2; 4]

и ориентацией молекул. Немаловажную роль могут играть изменение компонентов смеси (в нашем случае содержание НЖК), а также размеры и формы капель нематика [10].

Вышеуказанные экспериментальные факты позволяют в дальнейшем исследовать КПЖК-пленки в составе 1:5, чтобы получить высокую поляризующую характеристику прозрачных систем за счет анизотропии светорассеяния. Диапазон температур, в котором может работать такой поляризатор, вполне соответствует интервалу сосуществования мезофазы капсулированного НЖК 5СВ [10].

Предложенные нами микрополяризаторы на основе одноосно деформированных КПЖК-пленок по сравнению с призмными поляризаторами имеют следующие преимущества: во-первых, они компактны и легко изготавливаются, так как по принципу работы похожи на поляроидные пленки; во-вторых, КПЖК-пленки можно применять для поляризации мощного излучения, поскольку они одну компоненту светового излучения пропускают через себя, а другую – наоборот, тем самым способствуют, чтобы не имело место протекания реакции деструкции при интенсивном излучении или реакции терморазложения при поглощении второй (ненужной) компоненты света; в-третьих, КПЖК-пленки эффективно поляризуют проходящее излучение во всей области прозрачности используемых компонент, а именно, видимая и ближняя ИК-область спектра, что естественно, расширяет области их применения.

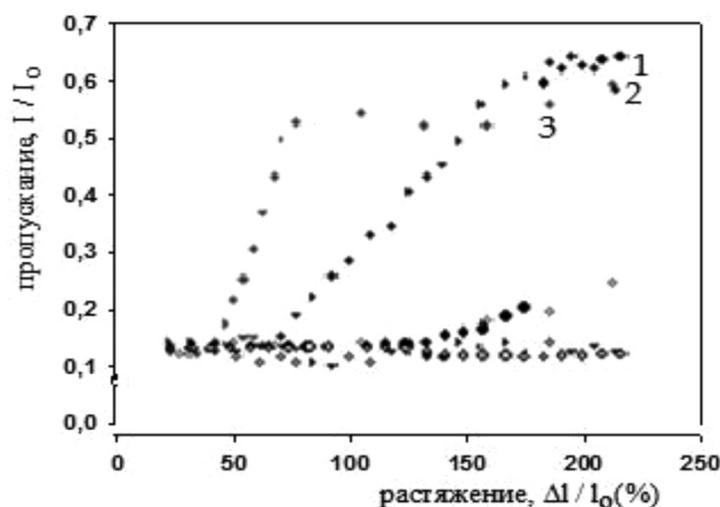


Рис. 2. Зависимость T_{\perp} ортогонально (●) и параллельно (○) составляющие компоненты лазерного излучения для КПЖК-пленок с концентрациями: 1:5 (кривая 1); 1:10 (кривая 2) и 1:30 (кривая 3)

Выводы

Исследовали оптическую анизотропию капсулированных полимером жидкокристаллических пленок при однонаправленном растяжении с варьированием компоненты нематика в матрице. Показали, что в зависимости от диаметра капель имеют место два процесса: переориентация директора ЖК и трансформация радиальной структуры в биполярную. Для более выраженного эффекта процесса переориентации молекул нематика при растяжении, ощутима роль поверхностно-активного вещества (ЦТАБ), позволяющая обеспечить модификацию поверхностного сцепления ЖК на межфазной границе.

Выявлено лавинообразное преобразование структур капель нематика для концентрации 5%-ного ЖК от веса полимера (ПВС), заключающейся в деформации полимерной матрицы при однонаправленном растяжении. Она сжимает радиальную структуру капель перпендикулярно направлению растяжения, тем самым принуждая директора ориентироваться вдоль меридиональных кривых, соединяющих дефекты, находящиеся на полюсах.

Показаны возможности улучшения качества работы поляризаторов на основе КПЖК-пленок с концентрацией 1:5, перечислены их преимущества и диапазон функционирования в видимой и ближней инфракрасной области по отношению к поляроидным пленкам.

Список литературы

1. Egamov M. Kh, Gerasimov V.P., Krakhalev M.N., Prishchepa O.O., Zyryanov V.Ya., Loiko V.A. Polarizing properties

of a stretched film of a polymer-dispersed liquid crystal with a surfactant dopant. *Journal of Optical Technology*. 2014. vol. 81. No. 7. P. 414–417.

2. Зырянов В.Я., Крахалев М.Н., Прищепа О.О., Шабанов А.В. Ориентационно-структурные превращения в каплях нематика, обусловленные ионной модификацией межфазной границы под действием электрического поля // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 86. № 6. С. 440–445.

3. Сутормин В.С., Крахалев М.Н., Прищепа О.О. Температурно-индуцированные изменения конфигурации директора в каплях нематика, диспергированного в поливинилпирролидоне // *Journal of Siberian Federal University. Mathematics and Physics*. 2012. № 2(3). С. 352–359.

4. Крахалев М.Н., Лойко В.А., Зырянов В.Я. Электрооптические характеристики полимер-диспергированной жидкокристаллической пленки, управляемой ионно-сурфактантным методом // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. № 1. С. 72–77.

5. Кузьмин М.С., Рогов С.А. Бинарные фазовые трансформанты на основе жидкокристаллической матрицы видеопроектора // *Журнал технической физики*. 2018. Т. 88. № 1. С. 85–88.

6. Прищепа О.О., Эгамов М.Х., Герасимов В.П., Крахалев М.Н., Лойко В.А. Поляризаторы света на основе композитных «полимер-ЖК-сурфактант»-пленок в качестве анизотропного рассеивающих сред // *Известия ВУЗов. Физика*. 2013. Т. 56. № 2/2. С. 257–263.

7. Лойко В.А., Конколович А.В. Изменение фазы плоской волны при прохождении через полимерную пленку с наноразмерными нематическими каплями жидкого кристалла // *ЖЭТФ*. 2003. Т. 123. № 3. С. 552–559.

8. Амосова Л.П., Бойков Д.С., Щербинин Д.П. Влияние барьерных эффектов на межфазных границах на динамическое рассеяние света в нематическом жидком кристалле // *Журнал технической физики*. 2017. Т. 87. № 9. С. 1376–1383.

9. Egamov M.Kh., Loiko V.A., Krakhalev M.N., Gerasimov V.P., Prishchepa O.O., Zyryanov V.Ya. Light Scattering in the Stretched Film of Polymer Dispersed Liquid Crystal Doped with Surfactant. The 15th Electromagnetic and Light Scattering Conference (21–26 June 2015. Leipzig, Germany). Leipzig, 2015. P. 139–141.

10. Эгамов М.Х. Анизотропия светорассеяния полимерно-жидкокристаллических композиционных систем при одноосном растяжении // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2012. № 4–2. С. 675–680.