

ПОЛЯРИЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ВЫТЯНУТОЙ ПЛЕНКИ КАПСУЛИРОВАННОГО ПОЛИМЕРОМ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА С ПРИМЕСЬЮ СУРФАКТАНТА

© 2014 г. М. Х. Эгамов*, канд. физ.-мат. наук; В. П. Герасимов*;
М. Н. Крахалев*, канд. физ.-мат. наук; О. О. Прищепа*, канд. физ.-мат. наук;
В. А. Лойко**, доктор физ.-мат. наук; В. Я. Зырянов*, доктор физ.-мат. наук

*Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск

**Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Беларусь, Минск

E-mail: p_oksana@iph.krasn.ru

Исследована анизотропия светопропускания композитной полимерно-жидкокристаллической пленки в зависимости от степени ее удлинения. В состав композита входили поливиниловый спирт, нематический жидкий кристалл 4-н-пентил-4'-цианобифенил и поверхностно-активное вещество бромид цетилтриметиламмония, инициирующее гомеотропное сцепление нематика с поверхностью полимера. Показано, что при одноосном растяжении пленки пропускание ортогонально поляризованной компоненты проходящего прямо излучения и, соответственно, степень поляризации скачкообразно увеличиваются, достигая насыщения при двукратном удлинении. Такое изменение макроскопических оптических свойств пленки может быть обусловлено ориентационно-структурным переходом к однородной конфигурации директора в деформируемых каплях нематика и позволяет существенно улучшить оптические характеристики поляризаторов света на основе таких композитных сред.

Ключевые слова: оптическая анизотропия, поляризация света, капсулированный полимером жидкий кристалл, конфигурация директора, сурфактант, светорассеяние.

Коды OCIS: 260.5430, 160.3710

Поступила в редакцию 21.02.2014

Введение

Устройства для получения плоско-поляризованного оптического излучения (поляризаторы света) могут быть основаны на анизотропии свойств, присущих различным эффектам взаимодействия света с веществом: отражения, преломления, поглощения, рассеяния и др. [1]. В современных оптических и оптоэлектронных технологиях в видимой области спектра наиболее широко применяются пленочные поляризаторы света на основе анизотропии поглощения (поляроидные пленки) либо призмные поляризаторы на основе анизотропии полного внутреннего отражения (например, призмы Глана) [2].

Для изготовления поляроидной пленки часто используют термопластики с добавками дихроичных молекулярных красителей или микрокристаллов иглообразной формы. В этом случае достаточно нагреть полимерную пленку до пластичного состояния, подвергнуть ее од-

ноосному растяжению для упорядочения дихроичных элементов и затем охладить. Одна из компонент проходящего излучения, например, поляризованная параллельно направлению растяжения, практически полностью поглощается в такой среде, в то время как ортогонально поляризованный свет частично проходит. Поляроидные пленки отличаются простой и недорогой технологией производства, а их площадь ограничивается лишь возможностями технологического оборудования. Существенным недостатком таких пленок является невозможность их использования в случае мощных световых потоков, которые из-за сильного поглощения способны вызвать их тепловую деструкцию. Данного недостатка лишены призмные поляризаторы, однако их апертура ограничена обычно несколькими сантиметрами, они имеют большую массу и габариты и гораздо дороже по сравнению с пленочными поляризаторами.

Интересно, что основные достоинства перечисленных выше поляризаторов можно одновременно получить в композитных пленках, поляризующих оптическое излучение за счет анизотропии рассеяния света. Примером таких структур являются одноосно растянутые пленки капсулированных полимером жидких кристаллов (КПЖК). Впервые оптическая анизотропия в одноосно растянутых холестерических пленках КПЖК была выявлена при селективном рассеянии света в работе [3]. Возможность использования анизотропии светорассеяния в одноосно деформированных (за счет растяжения или сдвига) нематических пленках КПЖК для изготовления поляризаторов была запатентована [4]. Такой поляризатор представляет собой полимерную пленку с инкапсулированным ансамблем вытянутых эллипсоидальных капель нематического жидкого кристалла (ЖК), длинные оси которых ориентированы преимущественно в направлении растяжения (рис. 1). Вследствие тангенциального сцепления нематика с полимером директор ЖК внутри капель образует биполярную конфигурацию, при этом линии директора идут вдоль меридианов эллипсоида и собираются вместе в особых точках – топологических дефектах (бужумах), совпадающих с полюсами эллипсоида [5]. Состав композита выбирают таким, чтобы ортогональная компонента показателя преломления нематика n_{\perp} была равна показателю преломления n_p полимерной матрицы $n_{\perp} \cong n_p$, а двулучепреломление ЖК $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$

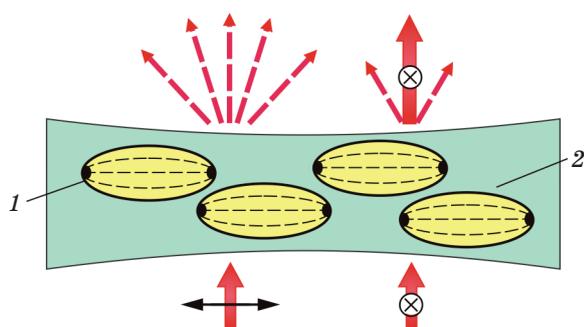


Рис. 1. Поляризация света, проходящего через одноосно вытянутую пленку КПЖК. Свет с параллельной (относительно направления растяжения) поляризацией интенсивно рассеивается, ортогонально поляризованная компонента света проходит, рассеиваясь незначительно. 1 – капли ЖК, 2 – полимер. Штриховые линии внутри капель показывают локальное направление директора, а черные полукруги – топологические дефекты.

было максимальным. Здесь значками \parallel и \perp отмечается поляризация света параллельно или перпендикулярно директору ЖК соответственно.

В этом случае свет, поляризованный параллельно направлению растяжения пленки, интенсивно рассеивается вследствие большого градиента показателя преломления ($n_{\parallel} - n_p$) на границе раздела полимер–ЖК. Ортогонально поляризованная компонента света, казалось бы, должна проходить, не испытывая рассеяния в силу соотношения $n_{\perp} \cong n_p$. Однако детальные исследования [6, 7], проведенные для одноосно упорядоченных пленок КПЖК, показали, что и ортогонально поляризованный свет частично рассеивается из-за неоднородной конфигурации поля директора и наличия топологических дефектов в каплях нематика. Это приводит как к ухудшению поляризующей способности пленок КПЖК, так и к заметному снижению коэффициента пропускания проходящего прямо излучения, поляризованного перпендикулярно направлению растяжения.

Целью данных исследований является разработка поляризующих пленок КПЖК с улучшенными оптическими характеристиками за счет использования специально подобранного поверхностно-активного вещества – сурфактанта.

Объект исследования

Для исследования был выбран широко известный нематик 4-н-пентил-4'-цианофенил (5ЦБ), имеющий температуры T переходов кристалл – (22 °С) – нематик – (35 °С) – изотропная жидкость. При $T = 22$ °С и излучении с длиной волны $\lambda = 0,633$ мкм показатели преломления 5ЦБ $n_{\parallel} = 1,717$, $n_{\perp} = 1,530$ [8]. В качестве матрицы использовался поливиниловый спирт (ПВС). Данный полимер обладает высокой механической прочностью и газонепроницаемостью, а также прозрачностью в видимой области спектра. Показатель преломления n_p различных марок ПВС варьируется в диапазоне 1,49 – 1,53 при $T = 22$ °С [9], что дает возможность подобрать состав компонентов, удовлетворяющих соотношению $n_{\perp} \cong n_p$. Для повышения эластичности ПВС пластифицировался глицерином.

Для модификации поверхностного сцепления на границе раздела полимер–ЖК в работе использовался катионный сурфактант цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ). Растворяясь

в ЖК, он распадается на отрицательно заряженный ион Br^- и положительно заряженный поверхностно-активный ион цетилтриметиламмония ЦТА⁺ [10]. Ориентирующее влияние сурфактанта ЦТАБ зависит от его концентрации на межфазной границе. Так при низкой концентрации катионы ЦТА⁺ располагаются длинными алкильными цепочками преимущественно параллельно межфазной границе и задают планарное сцепление молекул ЖК с полимером. При высокой концентрации алкильные цепочки ЦТА⁺, ориентируясь перпендикулярно поверхности полимера, обеспечивают гомеотропные граничные условия [11].

Образцы пленок КПЖК изготавливались методом эмульгирования нематика в водном растворе смеси полимера, глицерина и сурфактанта с последующим испарением растворителя. Массовое соотношение компонентов составляло ПВС:глицерин:5ЦБ:ЦТАБ = 1:0,3:0,2:0,006. Данная композиция подвергалась механическому размешиванию со скоростью вращения мешалки 2500 об/мин в течение 30 мин. Гетерофазная смесь наносилась на поверхность стеклянной подложки с последующей сушкой на воздухе при температуре 23 °С. Полученные пленки КПЖК с достаточно равномерно распределенными каплями нематика в объеме полимерной матрицы имели толщину 45 мкм. Капли ЖК в плоскости пленки имели круглую форму, а их средний размер, определенный с использованием поляризационного микроскопа *Axiо Imager. A1m (Carl Zeiss)*, составлял 4 мкм.

Методика измерений

Из полученной композитной пленки вырезали прямоугольные пластинки размером 5×10 мм и, закрепляя на специально разработанном устройстве, подвергали однонаправленному растяжению. Для исследования зависимости поляризованных компонент светопропускания пленки КПЖК от коэффициента удлинения была использована измерительная установка, схема которой представлена на рис. 2.

Циркулярно-поляризованный луч гелий-неонового лазера 1 проходил через образец 2, поляризатор 3, круглую диафрагму 4 и попадал на фотоприемник 5, сигнал от которого регистрировался вольтметром 6. Направление поляризатора было ориентировано либо горизонтально для измерения пропускания T_{\parallel} параллельно поляризованной компоненты, либо

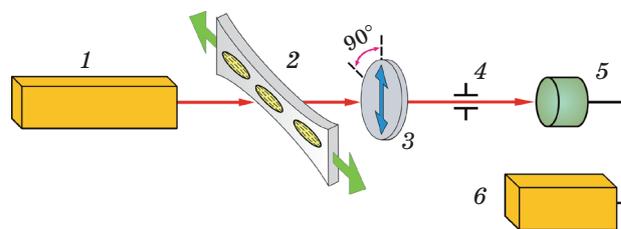


Рис. 2. Схема установки для исследования поляризующей способности пленки КПЖК при ее одноосном растяжении. 1 – He-Ne лазер ($\lambda = 0,633$ мкм), 2 – исследуемый образец, 3 – поляризатор, 4 – круглая диафрагма, 5 – фотоприемник, 6 – цифровой регистратор сигнала.

вертикально для измерения T_{\perp} . Диаметр отверстия диафрагмы, отнесенной от образца на 10 см, соответствовал диаметру поперечного сечения лазерного луча и составлял 1 мм. Таким образом, диафрагма отсекала рассеянный под углом свет, позволяя измерять интенсивность лишь проходящего прямо излучения.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлены зависимости светопропускания ортогонально (T_{\perp}) и параллельно (T_{\parallel}) поляризованных компонент проходящего прямо излучения, а также степени его поляризации, определяемой соотношением $P = (T_{\perp} - T_{\parallel}) / (T_{\perp} + T_{\parallel})$, от коэффициента удлинения композитной пленки $\Delta l / l_0$, где $l_0 = 10$ мм – ее первоначальная длина. В исходном состоянии

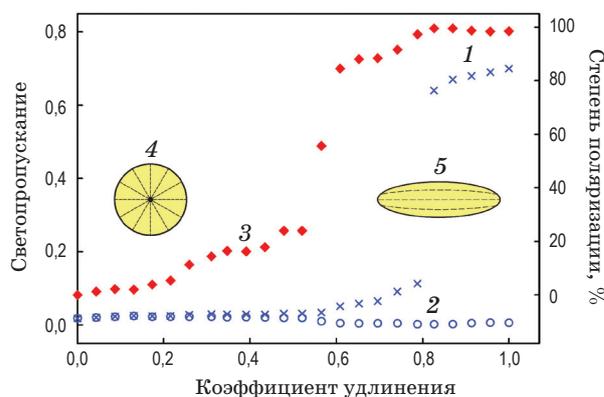


Рис. 3. Зависимость светопропускания ортогонально (1) и параллельно (2) поляризованных компонент света, а также степени поляризации (3) от коэффициента удлинения пленки КПЖК с массовым отношением ПВС:глицерин:5ЦБ:ЦТАБ = 1:0,3:0,2:0,006. Исходная толщина пленки – 45 мкм. 4 – исходная радиальная конфигурация, 5 – бездефектная структура директора.

пленка КПЖК не обладает поляризующим свойством: ее пропускание света не зависит от поляризации излучения и составляет около 0,02. Пропускание остается практически изотропным до значения $\Delta l / l_0 \cong 0,22$, при превышении которого начинается плавный рост T_{\perp} , дополняющийся небольшим уменьшением компоненты T_{\parallel} при $\Delta l / l_0 > 0,52$. При $\Delta l / l_0 \cong 0,8$ следует резкое, примерно в 8 раз, увеличение прозрачности ортогональной компоненты T_{\perp} . При этом T_{\parallel} достигает минимума и затем начинает плавно расти, что, как показано в работе [6], объясняется уменьшением толщины рассеивающей среды.

Скачкообразный рост светопропускания ортогонально поляризованной компоненты при $\Delta l / l_0 \cong 0,8$, вероятно, обусловлен трансформацией исходной радиальной конфигурации директора (4, рис. 3) в бездефектную, практически однородную ориентационную структуру (5, рис. 3). Возможность формирования такой бездефектной структуры была показана ранее [12] для капель нематика 5ЦБ с добавкой лецитина – неионогенного сурфактанта, также инициирующего гомеотропную ориентацию ЖК. Характер изменения степени поляризации и перпендикулярной компоненты пропускания при растяжении композитной пленки позволяет предположить еще более сложную последовательность ориентационно-структурных переходов в деформируемых каплях нематика, однако для выяснения физических механизмов, определяющих эти особенности, необходимо проведение специальных исследований, выходящих за рамки данной работы.

Имея примерно равную степень поляризации $P \geq 0,99$, T_{\perp} исследованной пленки КПЖК с сурфактантом достигает значения 0,70, что существенно превышает аналогичный параметр $T_{\perp} = 0,61$, достигнутый в работе [6] у композитной пленки, не легированной сурфактантом, при таком же двукратном удлинении. Дальнейшее совершенствование технологии изготовления композитных пленок и оптимизация их состава, по-видимому, позволят еще более увеличить их прозрачность при сохранении высокой степени поляризации проходящего прямо излучения.

Заключение

В отличие от призматических поляризаторов одноосно вытянутые пленки КПЖК также просты в изготовлении и компактны, как и

поляроидные пленки. Но по сравнению с последними они имеют явные преимущества. Во-первых, пленку КПЖК можно использовать для поляризации гораздо более мощного излучения, так как поляроидная пленка поглощает более половины падающего излучения и от перегрева разрушается, а композитная пленка лишь рассеивает свет и, следовательно, нагревается значительно слабее. Во-вторых, пленки КПЖК способны поляризовать проходящее излучение во всей области прозрачности используемых компонентов (видимая и ближняя инфракрасная области), в то время как поляроиды – только в полосе поглощения собственно или растворенного в них дихроичного красителя. Необходимо упомянуть еще одно важное преимущество пленок КПЖК, основанное на возможности управления степенью их поляризации в диапазоне от 0 до 1 посредством приложения электрического [13, 14] или магнитного [15, 16] полей. Однако следует отметить и ту особенность поляризаторов на основе анизотропии светорассеяния, которая существенно ограничивает область их применения: они перспективны для использования лишь в таких оптических устройствах, где, диафрагмируя проходящее прямо излучение, можно отсечь рассеянный свет, например, в проекционных дисплеях, лазерных системах и проч.

Исследования, проведенные в данной работе, показали возможность существенного улучшения оптических характеристик поляризаторов света на основе одноосно ориентированных пленок КПЖК, достигаемого за счет введения в нематик специально подобранного сурфактанта. В данной ситуации добавка сурфактанта вкупе с растяжением композитной пленки приводит к формированию неоднородных граничных условий, необходимых для получения бездефектной, однородной конфигурации директора в каплях нематика. Это, в свою очередь, позволяет резко снизить паразитное рассеяние света, поляризованного ортогонально направлению растяжения, и, тем самым, существенно увеличить прозрачность пленки для проходящего прямо излучения.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 12-03-00816, Президиума РАН № 24.32, 24.29; СО РАН № 30 и совместного проекта СО РАН – Национального научного совета Тайваня.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Шерклифф У. Поляризованный свет. Получение и использование. М.: “Мир”, 1965. 261 с.
2. Ищенко Е.Ф., Соколов А.Л. Поляризационная оптика. М.: МЭИ, 2005. 336 с.
3. Сонин А.С., Шибаетов И.Н. Структурная упорядоченность и свойства холестерических псевдокапсулированных пленок // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 5. С. 1263–1268.
4. West J.L., Doane J.W., Zumer S. Liquid crystal display material comprising a liquid crystal dispersion in a thermoplastic resin // Patent US 4.685.771. Int.Cl. G02F 1/13. Publ. 11.08.1987.
5. Воловик Г.Е., Лаврентович О.Д. Топологическая динамика дефектов: буджумы в каплях нематика // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 6 (12). С. 1997–2010.
6. Zyryanov V.Ya., Smorgon S.L., Shabanov V.F. Elongated films of polymer dispersed liquid crystals as scattering polarizers // Molecular Engineering. 1992. V. 1. № 4. P. 305–310.
7. Назаров В.Г., Паршин А.М., Гуняков А.В., Зырянов В.Я., Шабанов В.Ф. Оптическая анизотропия одноосно ориентированных пленок капсулированных полимером жидких кристаллов, чистых и допированных дихроичным красителем // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 9. С. 28–31.
8. Зырянов В.Я., Эпштейн В.Ш. Измерение показателей преломления жидкого кристалла с использованием перестраиваемого источника когерентного инфракрасного излучения // ПТЭ. 1987. № 2. С. 164–166.
9. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Л.: Химия, 1966. 768 с.
10. Коньяр Ж. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей. Минск: Университетское изд-во, 1986. 104 с.
11. Proust J.E., Ter-Minassian-Saraga L., Guyon E. Orientation of a nematic liquid crystal by suitable boundary surfaces // Solid State Communications. 1972. V. 11. P. 1227–1230.
12. Прищепина 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 анизотропно рассеивающих сред // Известия Вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 2/2. С. 258–263.
13. Зырянов В.Я., Пресняков В.В., Сморгон С.Л., Шабанов В.Ф. Электрооптические свойства и ориентационно-структурные превращения в ансамбле эллипсоидальных капель холестериков // Доклады АН. 1997. Т. 354. № 2. С. 178–181.
14. Presnyakov V.V., Smorgon S.L., Zyryanov V.Ya., Shabanov V.F. Volt-contrast curve anisotropy in planar-oriented PDChLC films // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1998. V. 321. P. 259–270.
15. Прищепина О.О., Шабанов А.В., Зырянов В.Я., Паршин А.М., Назаров В.Г. Пороговое поле Фредерикса в биполярных каплях нематика с сильным поверхностным сцеплением // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 84. В. 11. С. 723–728.
16. Prishchepa O.O., Parshin A.M., Shabanov A.V., Zyryanov V.Ya. Magneto-optical study of Friedericksz threshold in polymer dispersed nematic liquid crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. V. 488. P. 309–316.