

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ ДОПИРОВАННЫХ ЖИДКИМ КРИСТАЛЛОМ

О. О. Пермякова, В. А. Попов

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, Пермь, Букирева, 15

Полимер-диспергированные жидкие кристаллы (PDLC – Polymer Dispersed Liquid Cristal) представляют собой полимерную пленку, внутри которой в виде изолированных капель или связанных между собой пор распределен жидкий кристалл [1]. Размеры капель в PDLC зависят от технологии получения, взаимной растворимости и соотношения жидкого кристалла и полимера, также температуры и скорости процесса полимеризации. Полимер хорошо защищает жидкий кристалл от разложения под действием воздуха, водяных паров и обеспечивает сохранность микроструктуры кристалла в капсулах. Наиболее важным свойством пленок PDLC является их способность изменять коэффициент пропускания под действием внешнего электрического поля и температуры.

Цель данной работы – отработка методики получения пленок PDLC, а также исследование физических характеристик раствора полимера, жидкого кристалла, полимера допированного жидким кристаллом и оптических свойств самой пленки.

Диспергирование жидкого кристалла может производиться с использованием любой из известных методик: химической полимеризации, из раствора из расплава, фотополимеризацией, эмульгированием и т.д. [1]. Однако, при выборе объектов исследования необходимо выполнение ряда условий:

- жидкий кристалл должен обладать большим двулучепреломлением;
- диэлектрическая анизотропия ЖК должна быть положительной;
- обыкновенный показатель преломления ЖК должен совпадать с показателем преломления матрицы;
- между ЖК и матрицей должно быть жесткое сцепление.

В качестве объектов исследования были выбраны нематический жидкий кристалл 5 СВ (4-н-пентил-4'-цианобифенил), а в качестве матрицы поливиниловый спирт (ПВС).

На рисунке 1 показаны зависимости показателей преломления обыкновенного n_o и необыкновенного n_e лучей жидкого кристалла 5 СВ. Кристалл обладает положительной оптической анизотропией: $n_e > n_o$ и при комнатной температуре имеет величину $\Delta n \approx 0.18$. Такие измерения были выполнены с помощью рефрактометра типа Аббе: DR A1 (Atago) с поляризационной насадкой.

На рисунке 2 показано изменение показателей преломления 10% раствора поливинилового спирта и этого же раствора при добавлении в него 10% по массе жидкого кристалла 5СВ.

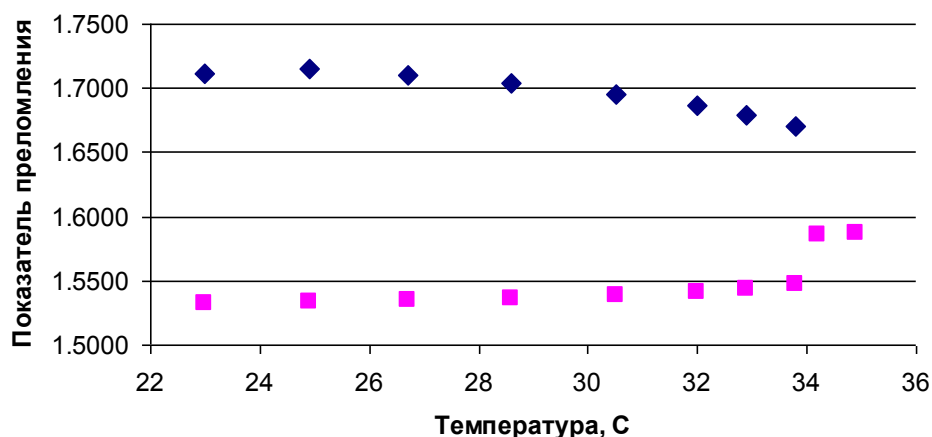


Рис. 1. Зависимость показателей преломления обыкновенного n_o ("прямоугольники") и необыкновенного n_e ("ромбы") лучей от температуры

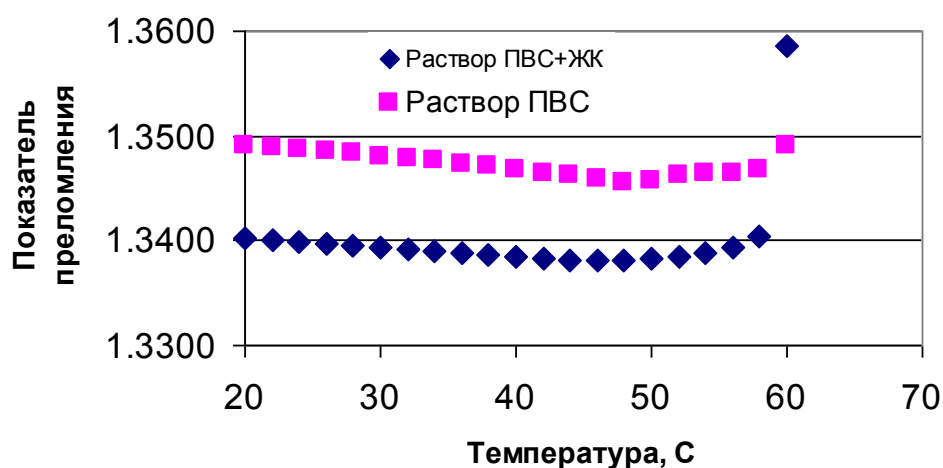


Рис. 2. Зависимость показателей преломления 10% водного раствора ПВС ("прямоугольники") и раствора ПВС+ЖК ("ромбы") от температуры

Показатели преломления раствора ПВС и раствора с ЖК снижается, проходит через минимум при температуре примерно равно 48°C и начинает увеличиваться. Это связано с началом полимеризации раствора. После полимеризации показатель преломления ПВС примерно равен показателю преломления обыкновенного луча жидкого кристалла.

Для оценки температуры и скорости полимеризации раствора ПВС были проведены калориметрические измерения на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока DSC 204 F1 Phoenix со скоростью нагрева/охлаждения 2 K/мин .

Согласно ДСК измерениям (Рис. 3) процесс полимеризации начинается при температуре 48.8°C , что примерно соответствует рефрактометрическим измерениям. После полимеризации (нижняя кривая на рисунке 3), ДСК-сигнал постоянный. ДСК-сигнал для ПВС+ЖК в этом же температурном и временном интервале не содержит пика: добавление жидкого кристалла существенно увеличивает температуру начала полимеризации.

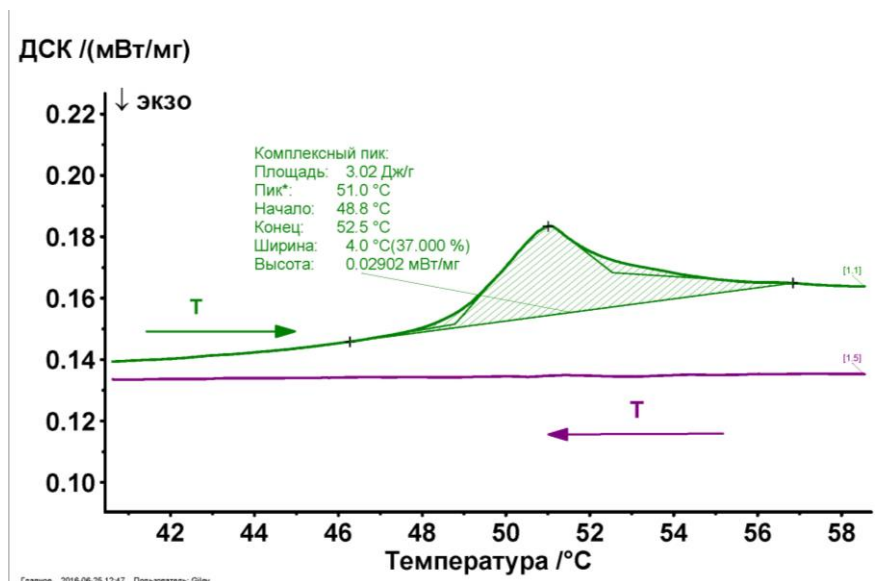


Рис. 3. ДСК_кривая 10% водного раствора ПВС: "зеленая" кривая – нагрев, "фиолетовая" кривая – охлаждение

Для изготовления пленки, допированной жидким кристаллом, использовался 10% водный раствор ПВС. Массовое процентное содержание ПВС и жидкого кристалла определялось с помощью аналитических весов ЛВ-210А. Перед смешиванием жидкий кристалл эмульгировался в небольшом количестве воды в ультразвуковом поле прибора Digital Ultrasonic Cleaner CD 4820, после чего добавлялся в раствор ПВС, и смесь вновь интенсивно эмульгировалась ультразвуком. Полученная эмульсия наносилась на предметное стекло микроскопа, для наблюдения процесса полимеризации и стекло оптического качества для получения пленки. В последнем случае образец сушился до полного испарения растворителя, далее пленка снималась со стекла и помещалась между двумя прозрачными подложками, образуя ячейку для оптических измерений. Для того чтобы слой раствора на поверхности стекла был одинаков, стекла на 20 секунд помещались в центрифугу с частотой вращения – 1000 об/с.

Так были получены пленки с размером капель нематического ЖК в ПВС имеющим разброс от 0.5 до 20 мкм, средний размер капель составлял 3 -4 мкм, форма капель – практически сферическая.

Если пленка получалась удачной, то в процессе полимеризации можно наблюдать коноскопические фигуры (Рис. 4 а), свидетельствующие об одноосности кристалла в порах: они не изменяются при вращении столика микроскопа [2]. Фигуры наблюдались с помощью поляризационного микроскопа Полам 213М при скрещенных поляроидах. По мере полимеризации изменяется ориентация осей в капсулах с ЖК и происходит постепенная трансформация наблюдаемой интерференционной картины (Рис.4 б, в). В итоге вместо наблюдения отчетливых коноскопических фигур, пленка становится непрозрачной, подобной матовому стеклу, имеющей "молочный" внешний вид (Рис. 4 г).

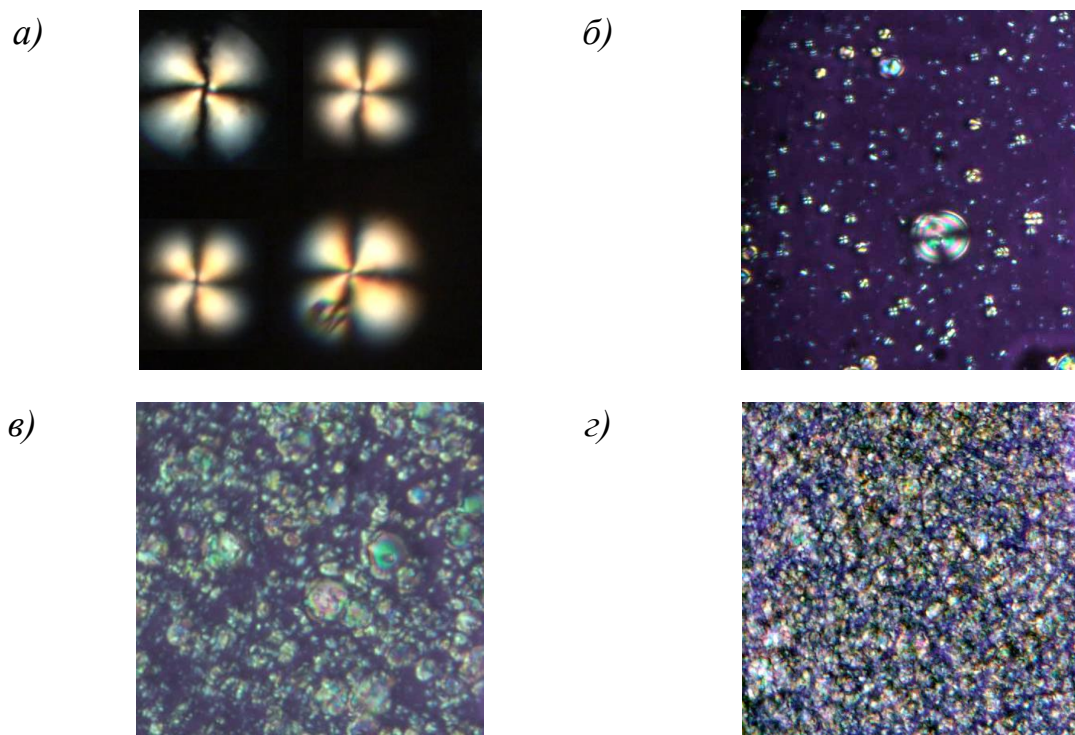


Рис. 4. Эволюция интерференционной картины при полимеризации пленки

Такая пленка может служить в качестве оптического фильтра или ослабителя, изменяющего свое светопропускание при нагревании. На рис. 5 показаны результаты исследования светопропускания пленки от температуры, выполненные с помощью спектрофотометра SPID-HR.

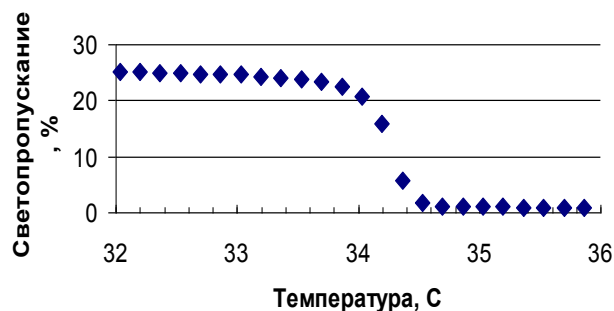


Рис. 5. Зависимость светопропускания пленки, содержащей 15% ЖК в 10% растворе ПВС, от температуры

Пленка изменяет светопропускание при температуре перехода нематика в изотропную фазу. Температура перехода, $T = 34.5^{\circ}\text{C}$, согласуется с результатами рефрактометрических измерений (см. рис. 1). Данный эффект может быть значительно усилен при увеличении толщины пленки и уменьшении среднего размера капсул ЖК.

Список литературы

1. Коробков А. В., Машин А. И. Электрооптический эффект в пленках полимера, диспергированного нематическим жидким кристаллом: учеб.-метод. пособие / Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. 13 с.
2. Шишловский А. А. Прикладная физическая оптика. Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. 801 с.