

УДК 532.783:535.5

Г.М. ЖАРКОВА, С.А. СТРЕЛЬЦОВ, В.М. ХАЧАТУРЯН

ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Теоретически и экспериментально исследовано пропускание света слоем взвешенных в воде капсулированных в полимере холестерических жидких кристаллов (ХЖК) со спиральной молекулярной структурой. Спектры пропускания и спектральный параметр порядка надмолекулярной текстуры ХЖК подтверждают высокую степень упорядочения молекул ХЖК в сферических капсулах. Рассмотрены морфология капсул и спектральные зависимости пропускания света плоскопараллельным слоем водной дисперсии ХЖК.

Жидкие кристаллы холестерического типа используются в качестве температурных индикаторов. Их работа основана на температурной зависимости длины волны селективно отраженного света от слоя холестерических жидких кристаллов (ХЖК). Селективное отражение света проявляется в определенном интервале температур при однородной, так называемой планарной текстуре образца, когда молекулы ориентированы в одном направлении, параллельном поддерживающей поверхности. При такой ориентации направления длинных осей молекул совпадают и регулярным образом изменяются в пространстве по толщине, образуя пространственную спираль. Если периодичность, или другими словами шаг спирали, имеет порядок длины волны видимого света, то создаются условия для брэгговского дифракционного отражения света на периодической спиральной структуре. Длина волны брэгговского отражения определяется выражением $\lambda_0 = n_{\text{ср}} \cdot p$, где $n_{\text{ср}}$ — средний показатель преломления ХЖК; p — шаг спирали. Дифракционная природа отражения в холестериках проявляется только в спектральной области $\Delta\lambda = p\Delta n$, где Δn — двулучепреломление жидкого кристалла (ЖК). Вне ее коэффициент отражения определяется различием диэлектрических свойств по обе стороны границы раздела. Селективно отражается волна, поляризованная в направлении, обратном венту холестерической спирали.

Для защиты жидкого кристалла от неблагоприятных факторов внешней среды его заключают в полимерную матрицу. В зависимости от технологии капсулирования могут быть получены материалы в виде пленок (псевдокапсулированные ХЖК), содержащие капсулы ХЖК в полимерной матрице. Или, добавляя в технологическом процессе операцию коацервации, можно получить изолированные микрокапсулы ХЖК, взвешенные в изотропной среде [1]. Последние материалы представляют практический интерес при исследовании газодинамических потоков, когда они используются в качестве температурных трейсеров [2]. Введение холестериков в полимерную матрицу приводит к образованию определенной надмолекулярной структуры ХЖК внутри капсулы и соответствующему изменению их оптических свойств. В случае псевдокапсулированных ХЖК на форму капсул и над-

молекулярную структуру ХЖК в образующихся капсулах влияют не только граничные условия на поверхности холестерик—полимер, но также и свойства подложки, на которой формируется пристеночный слой ХЖК. С изменением надмолекулярной структуры наблюдается изменение оптических свойств, проявляющееся, в частности, в изменении формы и амплитуды пиков и длины волны селективного пропускания света [3]. Теоретическое рассмотрение оптических свойств капсулированных жидких кристаллов достаточно сложно [4], так как необходимо учитывать многократное отражение света от границ капсул, а также неконтролируемый эффект экранирования капсул друг другом. Поэтому целесообразно исследовать оптические свойства капсул ХЖК, свободно взвешенных в изотропной жидкости, где влияние надмолекулярной структуры ХЖК внутри капсул на оптические свойства будет определяющим.

Настоящая работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованиям оптических свойств взвешенных в воде микрокапсул холестерического жидкого кристалла.

Материалы и методика исследований. В работе экспериментально исследованы спектральные характеристики пропускания света слоем взвешенных в воде микрокапсул ХЖК. Капсулы получали методом микрокапсулирования холестерических жидких кристаллов, основанным на разделении фаз [5, 6].

На первой стадии раствор холестерика в хлороформе эмульгируется в 8%-м водном растворе желатины до получения капель диаметром 2—5 мкм. Для предотвращения гелеобразования эта и следующая стадии проводятся при температуре выше температуры плавления геля желатины (выше 40 °С). Коацервация вызывается разбавлением эмульсии водой и доведением рН смеси до 4,3 путем добавления 50%-й уксусной кислоты при постоянном перемешивании. На третьей стадии для фиксирования оболочек на каплях ЖК смесь выливается в большой объем охлажденной до 12 °С воды, вызывая желатинизацию коацерванта, и медленно перемешивается в течение 5 ч. После этого капсулы отверждаются (дубятся) в 37%-м водном растворе формалина. Формальдегид взаимодействует с аминными группами молекул желатины, образуя поперечные метиленовые мостики, что предотвращает растворение желатиновой оболочки капсул в воде. Затем капсулы промываются водой для удаления формальдегида и отделяются центрифугированием. Промытые капсулы хранятся в воде. В качестве холестерика используется смесь жидких кристаллов — холестерилового эфира пеларгоновой кислоты и холестерилового эфира валериановой кислоты (50:50). Область селективного отражения данной смеси 32—35 °С. Исследовались образцы, содержащие 2 % микрокапсул в воде.

Морфология полученных взвесей капсул исследовалась с помощью TV-микроскопа. Изображение капсул вводилось в компьютер, а затем с использованием возможностей фреймграббера и стандартного программного обеспечения проводилась его обработка (контрастирование, выделение границ), определялся средний размер капсул и их распределение по размерам, хорошо описываемое гамма-распределением вида

$$f(z) = (z^\alpha \exp(-z/\beta)) / (\Gamma(\alpha + 1)\beta^{\alpha+1}),$$

где $\alpha > -1$, $\beta > 0$, $z > 0$, $\Gamma(n) = \int_0^\infty z^{n-1} \exp(-z) dz$. Средний диаметр микрокапсул

составил 15 мкм.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Экспериментальное определение спектрального пропускания света плоскопараллельным слоем взвешенных

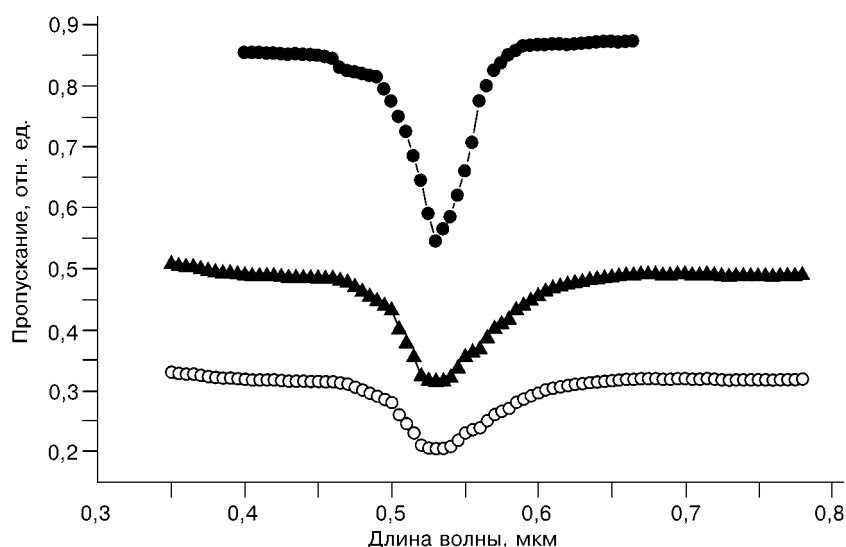


Рис. 1. Экспериментальные зависимости селективного пропускания света дисперсией микрокапсул ($D_{cp} = 15$ мкм), текстурой ХЖК в капсуле и планарным слоем ХЖК:
 ○ — дисперсия микрокапсул толщиной 4 мм; ● — планарный слой ХЖК толщиной 15 мм;
 ▲ — текстура ХЖК в капсуле

в воде микрокапсул осуществлялось на однолучевом спектрофотометре Specol-2000. Шаг холестерической спирали варьировался нагреванием плоскопараллельной кюветы с дисперсией микрокапсул. Спектр пропускания света микрокапсулированными ХЖК обусловлен процессами многократного отражения и пропускания света полимерными границами микрокапсул, а также селективным пропусканием света надмолекулярной текстурой ХЖК внутри капсулы. Для выделения селективной составляющей в спектре пропускания спектральные характеристики дисперсий микрокапсул были сняты относительно спектра их пропускания при температуре изотропного состояния закапсулированных ХЖК. Таким образом получен спектр, обусловленный только текстурой ХЖК в капсулах (рис. 1). В микрокапсулах интенсивность пропускания света меньше, пики шире, что говорит о некоторой разупорядоченности молекул в капсулах по сравнению с планарной текстурой чистых жидких кристаллов. Для оценки степени ориентации молекул ХЖК в капсулах можно воспользоваться спектральным параметром порядка S , представляющим собой отношение полуширин пиков пропускания экспериментального и квазиоднородного (с симметричным пиком) образцов на полувысоте пиков [3]. Для реализуемых текстур ХЖК в микрокапсулах S имеет значение 0,70. Для сравнения укажем, что параметр порядка для планарной текстуры имеет значение 0,92, а параметр порядка псевдокапсулированных пленок — 0,78. Высокий параметр порядка при капсулировании говорит о реализации в капсулах тангенциальной текстуры. В псевдокапсулах ориентация молекул несколько лучше за счет влияния поверхностных сил на границе раздела опорной поверхности и пленки. Псевдокапсулы вытягиваются, создавая дополнительные условия для ориентации молекул ХЖК вдоль опорной поверхности.

Теория. По мере распространения падающего светового пучка в плоскопараллельном слое частиц его интенсивность затухает по закону [7]

$$T = (I/I_0)\exp(-\alpha d), \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность света, падающего на образец; I — интенсивность света, прошедшего слой капсул; d — толщина слоя; α — коэффициент ослабления среды, определяемый выражением

$$\alpha = N \int_0^{\infty} \text{Cext}(R) f(R) dR, \quad (2)$$

где N — число частиц в единице объема; $\text{Cext}(R)$ — сечение экстинкции отдельной частицы радиуса R ; $f(R)$ — функция распределения капсул по размерам.

Для определения сечения экстинкции частицы были использованы полные выражения теории рассеяния Ми [7]

$$\text{Cext} = 4\pi / k^2 \operatorname{Re} \left\{ 0,5 \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(a_n + b_n) \right\}, \quad (3)$$

где $k = 2\pi n_b / \lambda$; n_b — показатель преломления среды, в которой взвешены капсулы; λ — длина волны падающего света; a_n, b_n — коэффициенты ряда рассеяния.

Сечение экстинкции в общем случае можно представить следующим образом:

$$\text{Cext} = \text{Cabs} + \text{Cscs}, \quad (4)$$

где Cabs — сечение поглощения; Cscs — сечение рассеяния.

Для непоглощающих капсул, к которым мы отнесем и наш случай, $\text{Cext} = \text{Cscs}$.

Учитывая, что капсулы содержат холестерик и селективно отражают падающее излучение, запишем Cscs в виде

$$\text{Cscs} = 2\pi / k^2 \sum_{n=1}^{\infty} \{ (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \} + \text{Cref}, \quad (5)$$

где Cref — сечение экстинкции селективного отражения, определяемое в общем случае как

$$\text{Cref} = 2\pi R^2 \int_0^{\pi/2} r(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta, \quad (6)$$

где $r(\theta)$ — коэффициент селективного отражения холестерика; θ — угол падения.

Выражение для коэффициента селективного отражения ХЖК было аппроксимировано случаем нормального падения света на планарный слой холестерика [8]. Коэффициенты ряда рассеяния для капсул в оболочке, геометрия которых показана на рис. 2, определяются в соответствии с [7]. Численными методами были рассчитаны теоретические кривые пропускания света слоем взвешенных в воде микрокапсул. В расчетах использованы следующие физические параметры исследуемых сред: $n_0 = 1,51$; $n_e = 1,49$; $n_b = 1,33$; $p = 0,35$ мкм, где n_0, n_e — показатели преломления обыкновенного и необыкновенного лучей ХЖК соответственно.

На рис. 3 представлены теоретические и экспериментальные спектральные зависимости пропускания поляризованного света исследуемыми средами. Из рис. 3 видно, что практически во всем видимом диапазоне длин волн сохраняется достаточно хорошее соответствие между теорией и экспериментом. Лишь в спектральной области селективного пропускания на практике ширина пика заметно шире, чем теоретически рассчитанная. Причиной этого может быть влияние полимерной оболочки, многократного рассеяния и неоднородности холес-

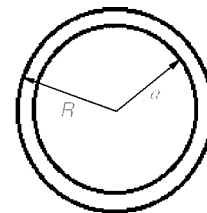


Рис. 2. Геометрия микрокапсулы в оболочке

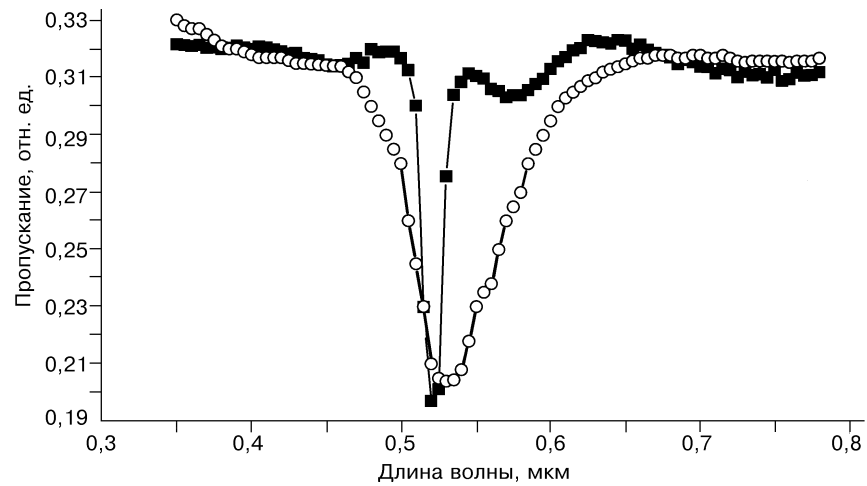


Рис. 3. Теоретические и экспериментальные спектральные зависимости пропускания света плоскопараллельным слоем взвешенных в воде микрокапсул.
Толщина слоя 4 мм; ■ — теория; ○ — эксперимент

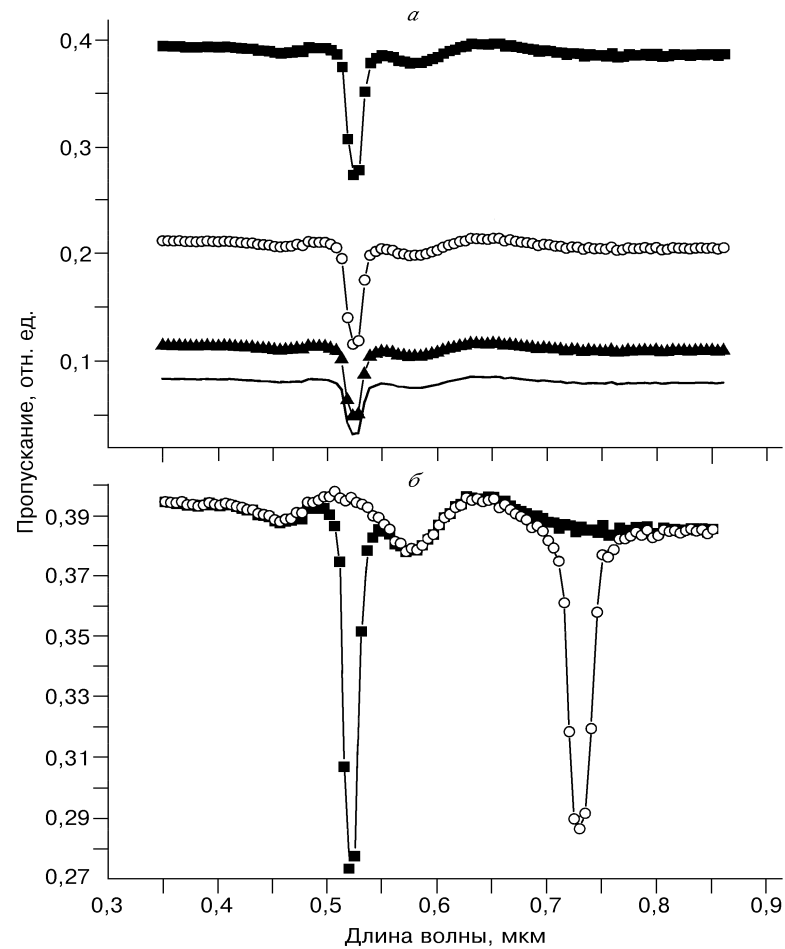
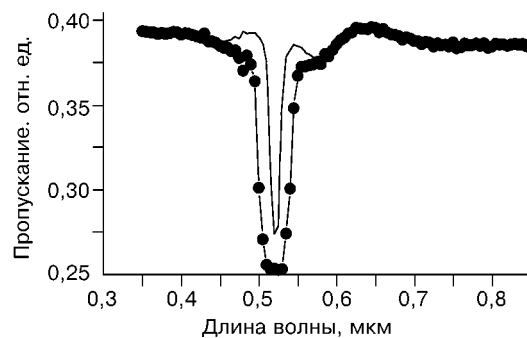


Рис. 4. Спектральные зависимости пропускания света плоскопараллельным слоем взвешенных в воде микрокапсул различной толщины (а) и разного шага холестерической спирали (б):
■ — $d = 3$ мм (а); ○ — 5 мм; ▲ — 7 мм; — — 8 мм; ■ — шаг 0,35 мкм (б);
● — 0,49 мкм; толщина слоя 3 мм

Рис. 5. Спектральные зависимости пропускания света дисперсиями микрокапсул для различных значений двулучепреломления ХЖК:
— $dn = 0,02$; • — $dn = 0,05$



терической структуры в микрокапсуле. Совпадение экспериментальных и теоретических данных дает основание считать, что предложенная теоретическая модель может быть использована при расчете

оптических характеристик подобных дисперсий микрокапсул. С учетом этого было проанализировано влияние физических параметров исследуемых сред (толщины слоя, p , Δn) на теоретическую характеристику пропускания.

На рис. 4 представлены рассчитанные спектральные зависимости пропускания света плоскопараллельными слоями взвешенных в воде микрокапсул ХЖК различной толщины и шага холестерической спирали (для $\Delta n = 0,02$). А на рис. 5 показаны зависимости пропускания таких сред для различных значений двулучепреломления жидкого кристалла. Из представленных рисунков видно, что для теоретических кривых характерно наличие вторичных интерференционных максимумов.

Следует отметить, что предложенная модель позволяет моделировать свойства, эксплуатационные характеристики подобных термочувствительных сред, осуществлять их целенаправленный подбор путем варьирования составляющих таких материалов, их геометрии и морфологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. — Новосибирск: Наука, 1994. — 214 с.
2. Nozaki T., Mochizuki T., Kaji N., Movi Y.H. // Experiments in Fluids. — 1995. — **18**. — P. 137 – 144.
3. Zharkova G.M., Naumenko S.V., Trashkeev S.I., Khachatryan V.M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1991. — **209**. — P. 31 – 37.
4. Zharkova G.M., Streltsov S.A., Khachatryan V.M. // J. Struct. Chem. — 1993. — **34**, N 6. — P. 934 – 937.
5. Green B.K. U.S. Patent N 2800457, July 23, 1957.
6. Pick P.D. U.S. Patent N 406328, June 29, 1970.
7. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами: Пер. с англ. — М.: Мир, 1986. — 664 с.
8. Беляков В.А., Сонин А.С. Оптика холестерических жидких кристаллов. — М.: Наука, 1982. — 360 с.

Институт теоретической
и прикладной механики СО РАН
ул. Институтская, 4/1
Новосибирск 630090

Статья поступила
5 февраля 1998 г.