



УДК 532 783

Г.М. Жаркова

Институт теоретической и прикладной механики им.С.А.Христиановича СО РАН,
Новосибирск

ПОЛИМЕРНО-ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований температурно-чувствительных материалов на основе жидких кристаллов, закапсулированных в полимерную матрицу. Выполнен сравнительный анализ селективного отражения света от единичной капсулы жидкого кристалла, слоя изолированных капсул и слоя псевдокапсул жидких кристаллов.

**ПОЛИМЕРНО-ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ, РАССЕЯНИЕ
СВЕТА**

1. ВВЕДЕНИЕ. В механике жидкости и газа панорамная визуализация течений оптическими методами занимает особое положение в диагностике течений. Особого искусства требует визуализация структуры течения в пограничном слое. Любое возмущение потока сопровождается изменением температуры в пограничном слое, которое указывает на изменение структуры пристенного течения. Одним из методов бесконтактной панорамной визуализации температуры на аэродинамической модели является жидкокристаллическая (ЖК) термография. Жидкие кристаллы холестерического типа (холестерики-ХЖК), нанесенные на исследуемую поверхность, используются в качестве температурных индикаторов. Их работа основана на температурной зависимости длины волны селективно отраженного света от слоя ХЖК. Селективное отражение света проявляется в определенном интервале температур при однородной, так называемой планарной, текстуре ХЖК, при которой молекулы ориентированы в одном направлении, параллельном поддерживающей поверхности, образуя по толщине покрытия спираль. Введение холестериков в полимерную матрицу позволяет получать термочувствительные материалы в виде пленок (псевдокапсулированные ХЖК) или в виде изолированных микрокапсул ХЖК [1]. Последние материалы представляют практический интерес при исследовании газодинамических потоков, когда они используются в качестве температурных трейсеров.

Введение холестериков в полимерную матрицу приводит к образованию надмолекулярной структуры ХЖК внутри капсулы, которая определяет их ориентацию и оптические свойства. Поэтому необходимо исследовать и сравнить, как структуры композита в одной капсуле, в слое связанных в пленке капсул и в слое изолированных друг от друга капсул влияют на свойства ХЖК. В данной статье приводятся описание различных термоиндикаторных материалов, разработанных в Институте теоретической и прикладной механики СО РАН; теоретические и экспериментальные результаты исследования их оптических свойств.

3. ФОРМИРОВАНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. Выбор полимерной матрицы и метод капсулирования определяются условиями эксперимента, в котором они будут использоваться. Материал, получаемый в результате капсулирования жидких кристаллов, может быть сформирован в виде пленки или в виде дисперсии отдельных капсул в какой-либо изотропной среде. Технология получения таких капсул должна обеспечить ориентацию ЖК, близкую к планарной, которой присуща способность селективно отражать свет с изменением температуры.

При капсулировании холестериков материал полимерных оболочек должен удовлетворять следующим требованиям: 1) не реагировать с холестерином; 2) быть прозрачным и эластичным при изменении температуры; 3) обладать определенным поверхностным натяжением, определяющим необходимую ориентацию молекул холестерика внутри капсулы. Коэффициент преломления материала должен быть близким к среднему коэффициенту преломления холестериков ($n \sim 1,48 \div 1,58$). В качестве материалов оболочек при капсулировании холестериков применяются органические полимеры: производные целлюлозы, поливиниловый спирт, поливинилацетат, поливинилхлорид, полисилоксаны, эпоксидные смолы, различные сорта резин, полиуретаны и другие. Для микрокапсулирования холестериков получил распространение метод, основанный на фазовом разделении жидкость — жидкость, заключающийся в выделении из раствора пленкообразующего материала фазы, обогащенной этим материалом, в процессе испарения растворителя. В работе исследовался термочувствительный материал, сформированный из раствора поливинилацетата, эфиров холестерина и ряда жирных кислот в ацетоне (10 – 15%-ный раствор). Гомогенный раствор поливается на любую поверхность. Когда часть растворителя испаряется, смесь распадается на две фазы, и после высушивания образуется полимерная пленка с равномерно распределенными по ее толщине включениями ХЖК правильной, почти сферической формы (плотно упакованные псевдокапсулы ХЖК). Эти пленки характеризуются очень узким и равномерным распределением капсул по размерам, отсутствием ликвации, достаточно высоким коэффициентом селективного отражения [1].

Изолированные термочувствительные микрокапсулы получали методом микрокапсулирования ХЖК, также основанном на разделении фаз [2]. На первой стадии раствор ХЖК в хлороформе эмульгируется в 8%-ном 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°C). Коацервация вызывается разбавлением эмульсии водой и доведением pH смеси до 4,3 путем добавления 50%-ной уксусной кислоты при постоянном перемешивании. На третьей стадии, для фиксирования оболочек на каплях ЖК, смесь выливается в большой объем охлажденной до 12°C воды, вызывая желатинизацию коацерванта, и медленно перемешивается в течение пяти часов. После этого капсулы дубятся в 37%-ном водном растворе формалина. Затем капсулы промываются водой для удаления формальдегида и отделяются центрифугированием. Промытые капсулы хранятся в воде. Средний диаметр сформированных микрокапсул 15 мкм.

4. ОРИЕНТАЦИЯ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В ЕДИНИЧНОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ КАПСУЛЕ. Рассмотрим, какое влияние на оптические свойства жидких кристаллов оказывает сферическая оболочка полимерной капсулы. Ориентационное распределение ХЖК в сферическом объеме при тангенциальных граничных условиях исследовалось в [3]. Для получения ориентационного распределения ЖК в единичном сферическом объеме использовалось уравнение для плотности свободной энергии

$$F = \frac{k_1}{2} (\operatorname{div} \vec{n})^2 + \frac{k_2}{2} [(\vec{n}, \operatorname{rot} \vec{n}) + q]^2 + \frac{k_3}{2} [\vec{n} \cdot \operatorname{rot} \vec{n}]^2, \quad (1)$$

где \vec{n} – единичный вектор ориентации длинных осей молекул – директор, k_i – упругие константы Франка, $q = 2\pi/p$, p – шаг спирали структуры невозмущенного ХЖК.

Вектор \vec{n} в сферической системе координат можно представить как

$$\vec{n} = \vec{e}_r \cos \theta + \vec{e}_\varphi \sin \theta \cos \varphi + \vec{e}_\alpha \sin \theta \sin \varphi, \quad (2)$$

где θ и φ – углы, определяющие ориентацию молекул ХЖК в объеме, θ – угол между директором и радиусом капсулы и φ – угол, характеризующий вращение директора относительно оси спирали.

Для сферически симметричного случая уравнения, описывающие равновесное состояние молекул ХЖК вдали от радиальной дисклинации, можно представить в виде:

$$f\theta_{rr} + \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial \theta} \theta^2_r + 2 \frac{f}{r} \theta_r - \frac{1}{2} \frac{\partial g}{\partial \theta} \varphi^2_r + \left(k_2 q \varphi_2 + \frac{k_1}{r^2} \right) \sin 2\theta = 0; \quad (3)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \left\{ g\varphi_2 - k_2 q \sin^2 \theta \right\} \right] = 0, 0 \leq r \leq R,$$

где R – радиус сферы, r – индекс интегрирования d/dr ,

$$f = K_1 \sin 2\theta + K_3 \cos 2\theta \quad \text{и} \quad g = \sin 2\theta (K_2 \sin 2\theta + K_3 \cos 2\theta).$$

Ориентация молекул ХЖК внутри сферы определяется уравнениями (3), молекулярной ориентацией на границе ХЖК – полимер и энергией сцепления молекул жидкого кристалла с полимером. Система уравнений (3) была решена численным методом для различной ориентации молекул ХЖК на межфазной границе. Результаты показаны на рис.1 для $R \, d\varphi/dr$ в зависимости от условий ориентации молекул жидкого кристалла на границе раздела полимер – жидкий кристалл. Когда молекулы ХЖК на межфазной границе ориентированы тангенциально, то, в зависимости от энергии сцепления, молекулы в объеме капсулы могут закручиваться в спираль с постоянным шагом (сильные силы сцепления) и с переменным шагом (слабые силы сцепления).

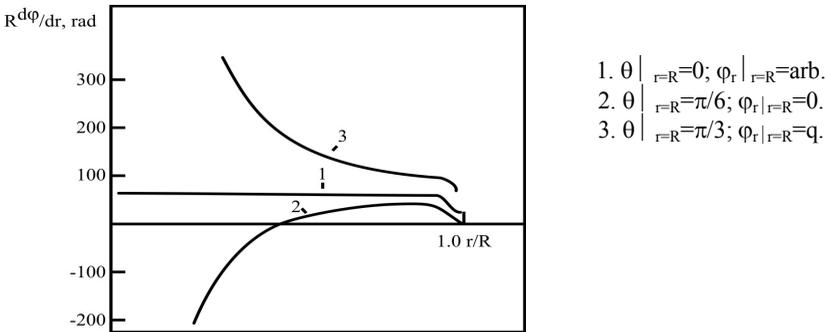


Рис.1. Радиальная зависимость азимутального угла для различных граничных условий (1-3)

Если на границе условие тангенциальности нарушается, то вблизи границы образуется переходный слой, размер которого порядка шага спирали, где угол закручивания резко меняется. В зависимости от характера граничного сцепления (сильное или слабое) капсулы также образуют спирали с постоянным или переменным шагом. Полученные результаты показывают, что сферическая форма капсул не только не нарушает тангенциальную ориента-

цию молекул ХЖК, заданную границей ХЖК – полимер, но и сохраняет эту ориентацию во всем объеме капсулы.

4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЯ КАПСУЛ. Экспериментально исследовано селективное рассеяние света слоем сферических капсул ХЖК, изолированных друг от друга и связанных друг с другом в полимерной пленке. Экспериментальные результаты сравнивались с расчетными, полученными с помощью модели, предложенной в [2].

На рис. 2а представлены теоретические и экспериментальные спектральные зависимости пропускания света плоскопараллельным слоем взвешенных в воде капсул жидкого кристалла. Исследовались образцы, содержащие 2 % микрокапсул в воде. В расчетах использованы следующие физические параметры исследуемых сред: $n_o=1,51$; $n_e=1,49$; $n_B=1,33$; $p=0,35$ мкм, где n_o , n_e – показатели преломления обыкновенного и необыкновенного лучей ХЖК соответственно, толщина слоя 4 мм.

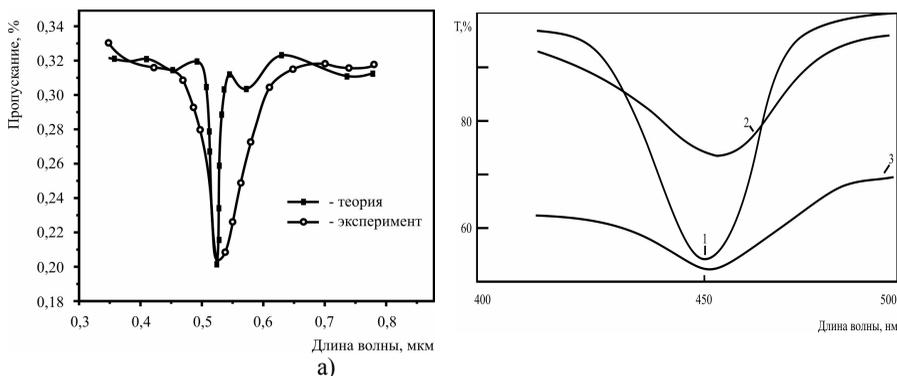


Рис.2. Теоретические и экспериментальные спектральные зависимости пропускания света а) – плоскопараллельным слоем взвешенных в воде микрокапсул, б) – планарным слоем свободных ХЖК (1); текстурой ХЖК в псевдокапсуле (2); слоем псевдокапсул (3)

Измеренный пик селективного рассеяния света отличается от теоретического шириной, что объясняется несовершенством текстуры ЖК внутри частицы. Однако длины волн селективного отражения достаточно близки. Поэтому можно считать, что предложенная модель удовлетворительно описывает полученные экспериментальные результаты.

Исследовано также селективное отражение света слоем связанных псевдокапсул, представляющим собой термочувствительную пленку толщиной 10 мкм. Спектры пропускания закапсулированных ХЖК сравнивались со спектрами пропускания планарной текстуры свободных ХЖК (рис. 2б). Интенсивность пропускания света псевдокапсулами меньше, пики шире, что

говорит о некотором нарушении ориентации молекул в капсулах по сравнению с планарной текстурой чистых жидких кристаллов. Однако ориентация ХЖК в полимерной матрице близка к тангенциальной и обеспечивает достаточно высокую интенсивность селективного рассеяния света.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Зависимость оптических свойств жидких кристаллов от температуры нашла свое применение при создании новых оптических диагностических методов в аэродинамическом эксперименте. Благодаря вычислительной технике использование термочувствительных материалов возможно не только для визуализации температурных полей, но и для их измерения [4-6].

6. БЛАГОДАРНОСТИ. Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта СО РАН №71.

7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994. 211 с.

2. Жаркова Г.М., Стрельцов С.А., Хачатурян В.М. Водные дисперсии холестерических жидких кристаллов и их оптические свойства // Журнал структурной химии. 1999. Т. 40. №3. С. 508-513.

3. Zharkova G.M. Naumenko S.V., Trashkeev S.I., Khachaturyan V.M. Thermographical films containing encapsulated liquid crystals // Mol.Cryst.Liq.Cryst.1991. Vol. 209. P. 31-37

4. Жаркова Г.М., Занин Б.Ю., Коврижина В.Н., Брыляков А.П. Экспериментальное исследование дозвуковых течений методом жидкокристаллической термографии // ПМТФ.2002.Т. 43. № 2. С. 122-128.

5. Стационарные продольные структуры в пограничном слое на скользящем крыле при повышенной степени турбулентности набегающего потока / А.П. Брыляков, Г.М. Жаркова, Б.Ю. Занин и др. // ПМТФ. 2003.Т.44. № 5. С. 56-64.

6. The Study Of Hypersonic heat transfer by liquid crystals thermography / V.N. Kovrizhina, A.M. Kharitonov, A.P. Petrov et. al. // Proc.of the 6th European Symposium on Aerothermodynamics For Space Vehicles, 3-6 November, 2008, France.

G.M. Zharkova

POLYMERIC - LIQUID-CRYSTAL MATERIALS FOR OPTICAL DIAGNOSTICS OF TEMPERATURE FIELDS

Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS, Novosibirsk

Results of theoretical and experimental researches of optical properties of temperature sensitive materials on the basis of liquid crystals, encapsulated in a polymeric matrix are described. The comparison of a light reflections from a single capsule, a layer of the isolated capsules and a layer of pseudo-capsules has been done.

POLYMERIC - LIQUID-CRYSTAL MATERIALS, LIGHT, REFLECTION