АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 37 1991 Вып. 2

УДК 534:535

© 1991 г.

О. А. Капустина

НОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ АКУСТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Представлены первые результаты исследований воздействия ультразвука на текстуру и оптические свойства дисперсных систем на основе нематического жидкого кристалла (НЖК), закапсулированного в полимерную матрицу. Проведено сравнение характеристик «динамического» рассеяния света для этого материала и чистого НЖК в виде гомогенного образца. Обсуждаются пути улучшения эксплуатационных характеристик дисперсных систем как новых материалов для акустооптических преобразователей.

Известно, что идентичность рабочих характеристик и ресурс традиционных акустооптических (АО) преобразователей на жидких кристаллах (ЖК) [1] зависят от сохранения одинаковой толщины слоя ЖК по всему рабочему полю преобразователя и надежности его герметизации. Для выполнения первого из этих условий в АО преобразователь вводят прокладки из полимерных материалов, напыляют на его опорные пластины сетки из диэлектрических и проводящих материалов [2], распределяют по всей рабочей площади этих пластин стеклянный торированный порошок, вносят в герметик, применяемый для соединения пластин, стеклянные гранулы и т. п. Однако ни один из этих способов не может обеспечить постоянство зазора между опорными пластинами с высокой степенью точности. Известные средства защиты ЖК от проникновения воздуха и влаги, применяемые в традиционных приборах на ЖК, также не совершенны [3].

В этой связи представляет интерес рассмотреть возможность использования в АО-преобразователях новых ЖК материалов: нематических жидких кристаллов (НЖК), капсулированных полимером, которые позволяют устранить отмеченные выше недостатки и построить приборы с новыми функциональными признаками.

Основой для изготовления таких материалов служит эмульсия НЖК в растворе полимера: ее наносят на гладкую поверхность, и после испарения растворителя образуется полимерная пленка с капсулами, заполненными НЖК. До сих пор такие пленки предлагали использовать только в электрооптических приборах на ЖК [4].

Акустические испытания проводились с полимерными пленками, изготовленными на основе эмульсии НЖК н-бутил-п(п-этоксифенилоксикарбонил)фенилкарбоната в растворах поливинилового спирта (ПВС) в чистой воде и воде, содержащей раствор лецитина (до 1%) [1]. Чтобы установить, как влияет введение этой добавки на ориентационное состояние НЖК в каплях, небольшое количество свежеприготовленной эмульсии того и другого состава наносили на предметное стекло микроскопа и исследовали в поляризованном свете. Капли НЖК, внедренные в «чистый» раствор ПВС, при наблюдении в скрещенных поляроидах показывают оп-

[1] Составы эмульсий и технология капсулирования НЖК-полимером ПВС разработана в НПО «Монокристалл – реактив» (г. Харьков).

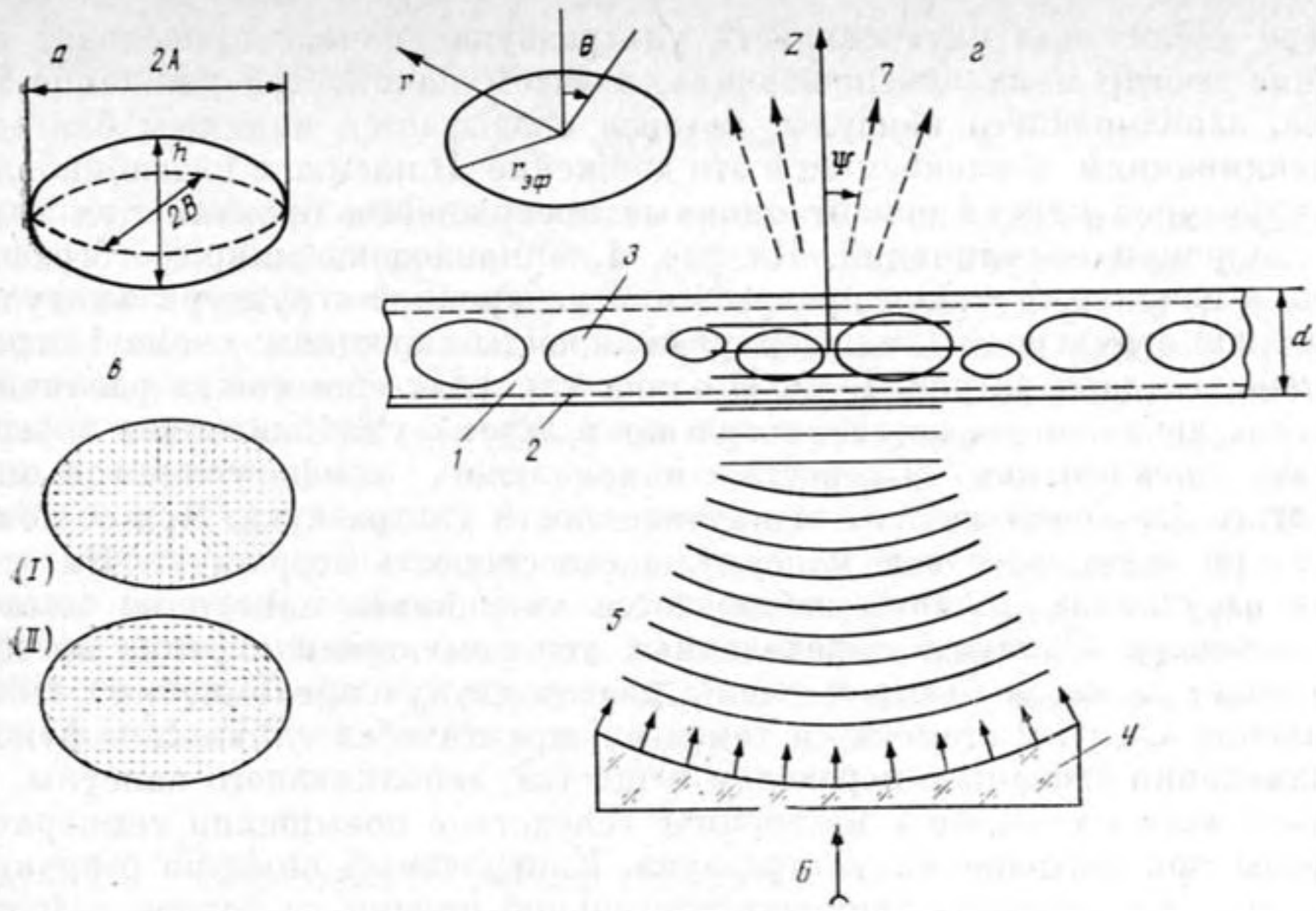
тическую картину, характерную для включений с так называемой биполярной структурой, отвечающей тангенциальным граничным условиям: точечные дефекты, расположенные вблизи противоположных «полюсов» капли [5]. Преимущественный размер капель 15 ... 30 мкм. В эмульсии, содержащей ПВС с лецитином, размер капель практически не изменяется, но оптическая картина напоминает известный коноскопический крест «погасания» [6], что отвечает радиальной структуре капли и нормальным граничным условиям [5]. Отмеченные изменения внутренней структуры капли обусловлены особенностями строения данного НЖК и ПВС. Молекулы НЖК имеют гидрофобные концевые цепи и гидрофильные жесткие ядра, а молекулы ПВС содержат гидроксильные ОН группы (до 40% по массе). Эти группы сильнее взаимодействуют с гидрофильными ядрами, чем с гидрофобными концами. Поэтому в чистом растворе ПВС на границе капель создаются тангенциальные условия для директора **n**. При добавлении в раствор лецитина, молекулы которого имеют гидрофобные цепочки [7], наибольший вклад во взаимодействие НЖК-полимер вносят уже гидрофобные окончания молекул, что и обеспечивает на поверхности капли нормальные условия для **n**.

Микроскопические исследования показали, что после испарения растворителей при разделении фаз НЖК капсулируется в микрообъекты полимерной матрицы, по форме близкие к эллипсоидам. Наблюдения показали, что этот процесс влечет за собой некоторые изменения описанных выше классических оптических картин, свойственных осесимметричным каплям НЖК в растворах: искажение главных изогир [6] или деформацию точечных дефектов в капсулах соответственно с нормальными или тангенциальными граничными условиями. Это, по-видимому, связано с частичной переориентацией молекул НЖК при перемене агрегатного состояния матрицы. Несферичность формы капсул также может привести к некоторому изменению внутренней их структуры, что отмечалось в работе [8], где приведены схемы конфигурации поля директора для включений в форме вытянутого эллипсоида и сферы.

Как показывает анализ, при капсулировании данного НЖК в ПВС размер образующихся капсул меняется в следующих пределах: 48÷192 и 16—48 мкм соответственно для большой ($2A$) и малой ($2B$) осей эллипсоида. Среднее значение высоты эллипсоидов, вычисленное по среднему объему сферических капель в эмульсии составляет $\bar{h}\sim 36$ мкм (см. рис. 1, *а*). Среднее значение отношения $\bar{A}/\bar{B}=3$, а суммарная площадь капсул и площадь, занятая матрицей, соотносятся, как 1 : 2. Эти данные относятся к пленке, полученной с эмульсией, которая содержала равные части ПВС и НЖК. Отмеченное изменение формы включений, по-видимому, связано с особенностями технологии изготовления пленки: после испарения растворителя ее подвергают двух-, трехкратному растяжению при определенных температурных условиях.

При подготовке пленки к акустическим испытаниям ее укрепляли в каркасе диаметром ~3 см, а затем размещали на торце конусообразной кюветы. Последняя погружалась в заполненный глицерином сосуд, где находится излучатель ультразвука и линза[2]. В начальном положении кюветы пленка оказывалась чуть ниже уровня жидкости в сосуде, а при испытаниях, перемещая кювету вниз, располагали пленку вблизи фокальной плоскости линзы, где, как известно, сходящаяся сферическая волна переходит в плоскую [9]. Термостатирование образцов обеспечивали с точностью 0,1° С с помощью термостата в интервале температур 60—70° С. Испытания проводились на частоте 1,5 МГц с пленкой толщиной 200 мкм.

[2] В опытах использовалась линза из плексигласа со следующими параметрами: фокусное расстояние ~10 см, радиус кривизны 2,9 см, радиус фокальной области ~0,1 см, радиус «зрачка» 2,7 см, глубина волнового фронта 1,9 см.



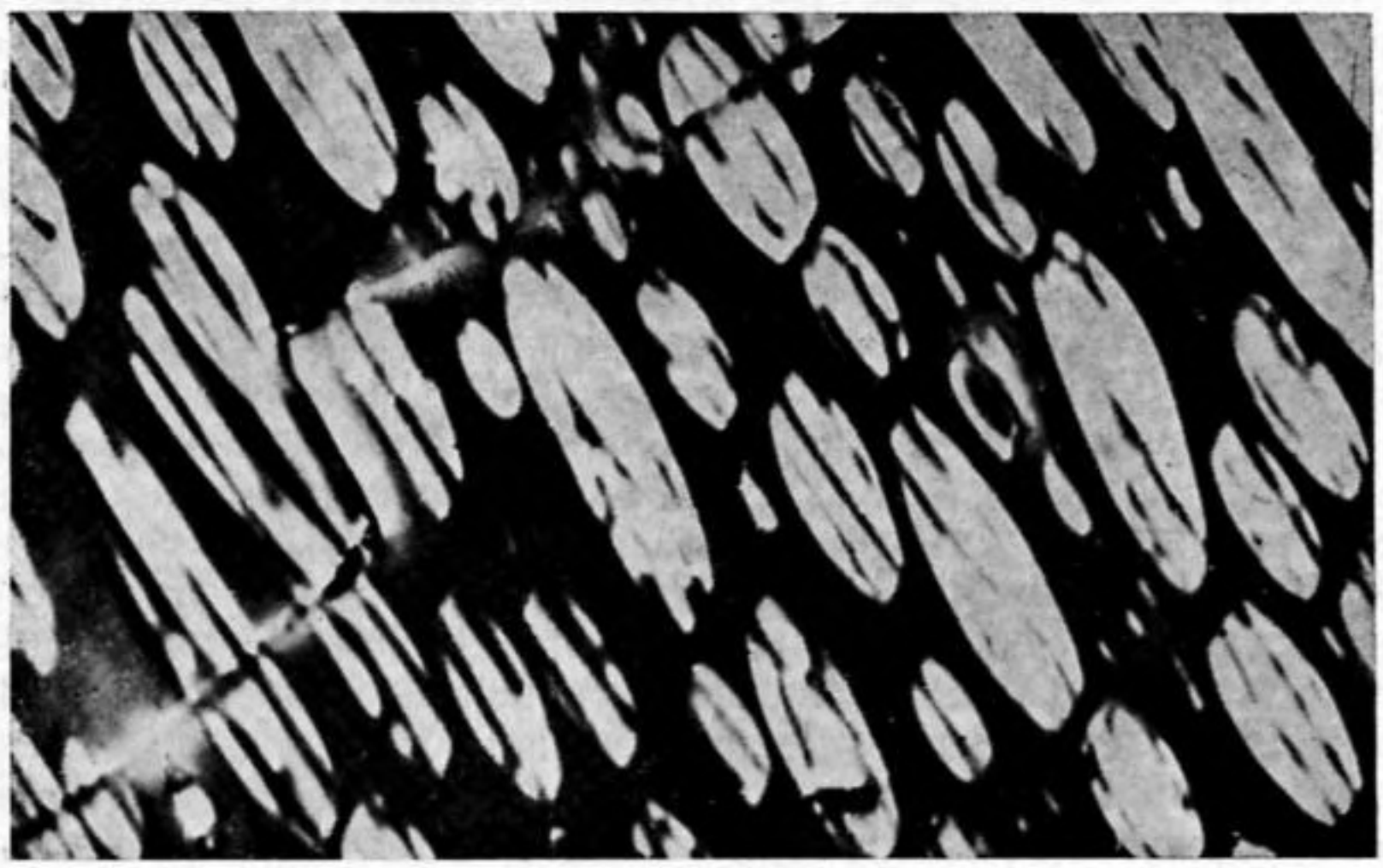


Рис. 1. К анализу ориентационных превращений в НЖК, капсулированных полимером: геометрия капсулы (*а*); картина ориентационных превращений в капсулах с радиальной структурой в ультразвуковом поле на частоте 1,5 МГц (поляроиды скрещены) (*б*); схемы строения капсулы с радиальной (I) и биполярной (II) структурами соответственно по данным работы [8] (*в*); схема строения пленки и геометрия эксперимента: *1* – матрица из полимера; *2* – защитные покрытия из полимера; *3* – капсула типа I, заполненная НЖК; *4* – линза из плексигласа; *5* – картина трансформации волнового фронта при переходе от линзы к фокальной плоскости, где находится пленка; *6* – падающий пучок света; *7* – направление наблюдения (*г*)

Наблюдения за изменением состояния капсул при озвучивании пленки проводились через поляризационный микроскоп в проходящем свете с когерентным (He–Ne-лазер) и некогерентным (лампа накаливания) источниками света.

При озвучивании пленки со структурой капсул, близкой к радиальной,

по мере увеличения интенсивности ультразвука вначале происходит искажение изогир и их «расплывание», а затем начинается движение вещества, заполняющего капсулы, которое оказывается видимым благодаря дисклинациям, вовлекаемым в это движение. В пленке с квазибиполярной структурой капсул ориентационные превращения проявляются только в движении дисклинаций. На рис. 1, *б* приведена микрофотография пленки в начальной стадии превращений внутренней структуры капсул с радиальной структурой (вид сверху; поляроиды скрещены; схема I строения капсулы дана на рис. 1, *в*). В одних капсулах еще можно различить «остатки» искаженных изогир, тогда как в других уже появились поверхностные дисклинации [3]. Скорость, направление, конфигурация и масштаб этого движения зависят от интенсивности ультразвука. При ее повышении оно охватывает всю капсулу, а его скорость возрастает. На этой стадии озвучивания пленки наблюдается «мерцание» капсул на темном фоне полимера. Однако в определенных условиях такая картина внезапно исчезает, и после быстрой смены цветов двулучепреломления НЖК мерцающие капсулы становятся темными, практически сливаясь с фоном. Эти изменения связаны с переходом вещества, заполняющего капсулы, из нематического состояния в изотропное вследствие повышения температуры среды при поглощении ультразвука. Контрольный опыт по озвучиванию в этих же условиях термочувствительной пленки на основе холестерического ЖК показал, что при времени экспозиции более 1 мин и уровне ультразвука, соответствующем наблюдению описанного выше перехода в состоянии капсулы, температура пленки повышается на 10—12° С. Так как заполняющий капсулы НЖК имеет довольно узкий интервал «рабочих» температур [4], такое повышение температуры может вызвать изменение агрегатного состояния вещества.

При анализе ориентационного состояния НЖК, содержащегося в капсулах, в ультразвуковом поле необходимо учитывать, что в рассматриваемой двухфазной среде перестройка поля директора в капсуле зависит как от ее морфологических особенностей (размер капсулы, ее форма, надмолекулярная структура на границе полимер — НЖК) и свойств НЖК, так и акустических характеристик компонент пленки. Упрощенная схема строения пленки приведена на рис. 1, *г*. При общей толщине пленки ~200 мкм и высоте капсул $h \sim 40$ мкм толщина защитных покрытий составляет не более 80 мкм. Полимер и НЖК имеют близкие значения плотностей, но различаются сжимаемостью (соответственно 1,25 и 1 г/см^3; $1{,}5 \cdot 10^{-11}$ и $4{,}5 \cdot 10^{-11}$ см·с$^{-2}$·г) [5]. Так как сжимаемость полимера меньше сжимаемости нематической жидкости, заполняющей капсулу, а размеры последней значительны ($\delta \ll 2A \ll \lambda$, λ — длина волны ультразвука, δ — толщина акустического пограничного слоя), то в плоской волне с частотой $\omega < \pi c/A$ переменное звуковое давление и его градиент приведут к возникновению колебательного движения жидкости относительно «боковых» стенок капсулы, т. е. к периодическому тангенциальному смещению жидкости и полимера. В этих условиях существенную роль на этой границе раздела фаз начинают играть сдвиговые силы вязкости, способные создать в пределах расстояния порядка нескольких длин волн от границы циркуляционное движение среды — акустические микропотоки. Как известно, стационарные потоки, вызываемые УЗ, при низких значениях потокового чис-

---

[3] Анализ динамики дефектов в капле НЖК при их взаимопревращениях, приводящих к образованию дисклинаций, дан в работе [10].

[4] Для НЖК Н-23 переход из кристаллического состояния в жидкокристаллическое происходит при температуре 62—66° С, а переходу в изотропную фазу соответствует температура 79,5—82,5° С.

[5] Волновые сопротивления полимера и НЖК составляют $2{,}75 \cdot 10^5$ и $1{,}5 \cdot 10^5$ г·см$^{-2}$·с$^{-1}$ и оказывают влияние только на отражательную способность пленки.

ла Рейнольдса (Re<1) описывает следующее уравнение [9]:

$$\nu\Delta U+F=0. \qquad (1)$$

Здесь ν — кинематическая вязкость среды, U — скорость акустического потока, F — сила, расположенная в акустическом пограничном слое и вызывающая этот поток. Чтобы оценить скорость акустических потоков, развивающихся в капсуле, воспользуемся приведенным в работе [9] соотношением для силы $F\sim V_0^2/r$, которое справедливо для препятствий в виде сферы или цилиндра, находящихся в ультразвуковом поле. Здесь r — размер препятствия, V_0 — амплитуда колебательной скорости в ультразвуковой волне. Если толщина δ акустического пограничного слоя в НЖК не превышает размер капсулы, что при частоте озвучивания 1,5 МГц выполняется (соответствующее значение δ составляет 1,8 мкм), то характерным параметром изменения скорости является величина акустического пограничного слоя. Тогда соотношение для оценки скорости потока имеет следующий вид: $\nu U/\delta^2\sim V_0^2/r$. Отсюда следует [6]

$$U\sim V_0^2/\omega r_{эф}. \qquad (2)$$

Здесь $r_{эф}$ — эффективный размер капсулы.

Далее рассмотрим единичную капсулу НЖК с радиальной структурой как некую упорядоченную систему, находящуюся в ограниченном объеме. Капсула имеет форму вытянутого эллипсоида, и луч света, падающий на пленку под прямым углом к поверхности, «встречает» на нижней и верхней поверхностях капсулы гомеотропные граничные условия, а на боковой — планарные [7]. Размеры капсулы таковы, что всегда $A\geqslant 2h$; это позволяет предположить, что в акустическом потоке она проявит известные особенности поведения, скорее, гомеотропных образцов НЖК, чем планарных: отклонение молекул от исходного положения, перпендикулярного поверхности капсул, на угол φ, значение которого пропорционально скорости потока U, соответствующие этой переориентации локальные изменения показателя преломления необыкновенного луча n_e' и двулучепреломления

$$\Delta n'=n_e'-n_0=(n_e-n_0)\sin^2\varphi\sim(n_e-n_0)U^2. \qquad (3)$$

(Здесь n_e — наибольшее значение показателя преломления необыкновенного луча) [10]. При определенной интенсивности ультразвука движение нематической жидкости создает в объеме капсулы сложные неоднородные ориентационные распределения нестационарного типа. Практическим следствием перехода НЖК в такое флуктуирующее неупорядоченное состояние является диффузное рассеяние света на пространственных неоднородностях оптической анизотропии $\Delta n'$, что проявляется в наблюдаемом в опытах «мерцании» капсул.

На рис. 2 приведены характеристики рассеяния НЖК в исследуемой полимерной матрице и гомогенном слое НЖК с гомеотропной ориентацией молекул для направления наблюдения, составляющего угол $\psi=12°$ с нормалью к поверхности образцов [8]. Здесь I_ψ^0 и I_ψ^S — интенсивности светового потока, регистрируемые фотоумножителем под данным углом ψ в отсутствие и в поле ультразвука соответственно; $U_{эл}$ — электрическое на-

---

[6] Для препятствия в виде цилиндра или сферы форма потоков симметрична по отношению к осям, проведенным через центр его кругового сечения параллельно и перпендикулярно направлению распространения волн; в формуле (2) коэффициент, определяющий угловое распределение скорости потока $U(\theta)$, опущен (см. рис. 1, *г*).

[7] Анализ структуры капсул НЖК в полимере дан в работе [8].

[8] Данные, относящиеся к гомогенному образцу НЖК, приведены в работе [1]; толщина слоя 40 мкм; частота 3 МГц; на рис. 2 текущие значения интенсивности ультразвука $\mathcal{J}_S$ нормированы к ее пороговой величине $\mathcal{J}_S'$.

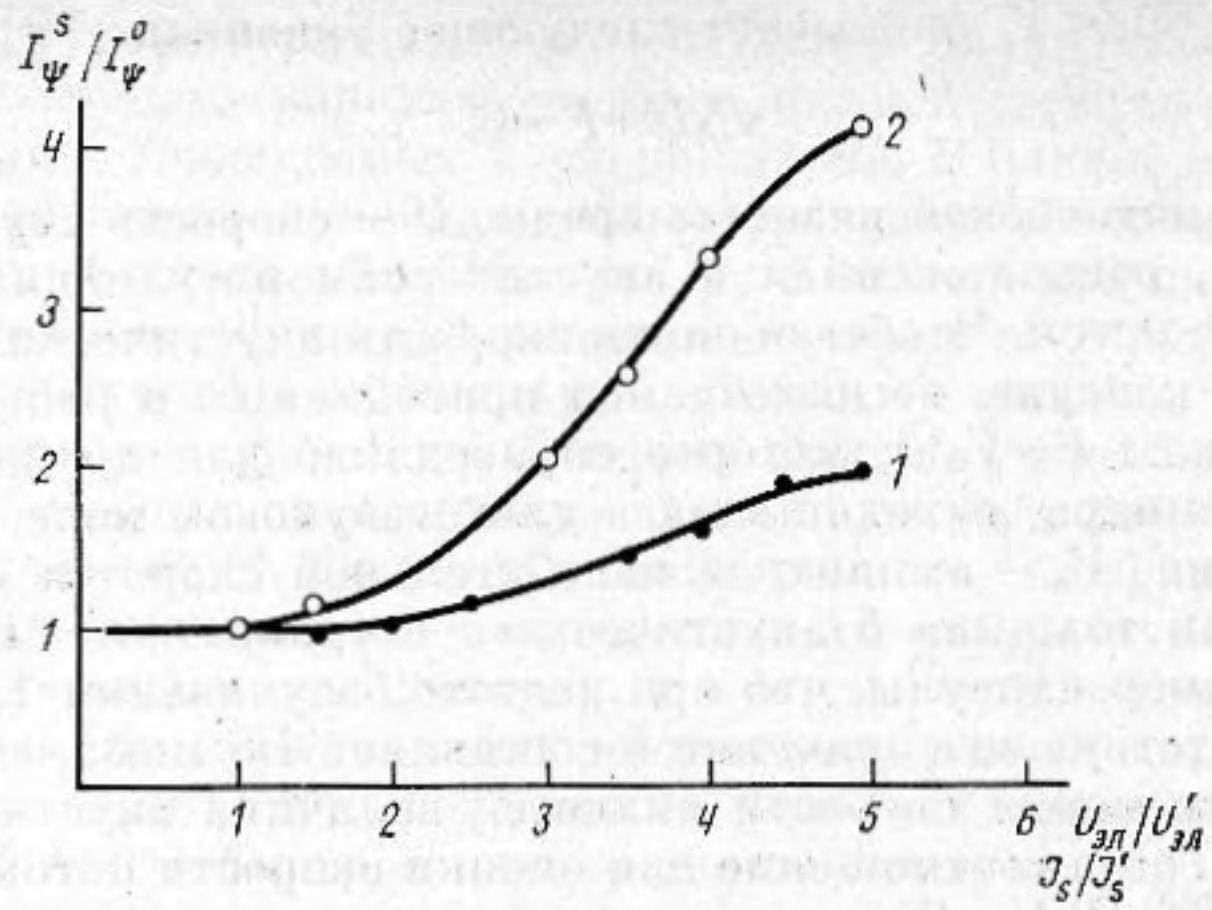


Рис. 2. Сравнение характеристик рассеяния света НЖК в полимерной матрице с радиальной структурой капсул (кривая *1*) и гомогенного слоя НЖК с гомеотропной ориентацией молекул (кривая *2*) для угла наблюдения $\psi=12°$

пряжение на излучателе ультразвука; $U_{эл}'$ — его пороговое значение, при котором оптический сигнал I_ψ^s начинает превышать I_ψ^0, т. е. уровень собственных оптических «шумов» материала. Эти данные получены в условиях нормального падения света на образцы; в исходном состоянии внутренняя структура капсул в полимерной пленке близка к радиальной.

Из этих данных следует, что капсулирование НЖК в полимерную матрицу приводит к уменьшению интенсивности рассеянного света. Это может быть обусловлено влиянием двух факторов: рассеянием света на границах НЖК — полимер и несовершенством структуры НЖК в капсулах. В работах [4, 11], где анализировались электрооптические свойства капсулированного НЖК, определено условие, обеспечивающее снижение рассеяния света на границах капсул: «согласование» эффективного значения показателя преломления капсулы $n_{эф}=n_0 n_e(n_0^2\sin^2\alpha+n_e^2\cos^2\alpha)^{-1/2}$ с показателем преломления материала матрицы $n_м$ (здесь α — угол между направлением распространения света и направлением преимущественной ориентации молекул НЖК в капсуле). Пленка, с которой проводились опыты, имеет следующие оптические характеристики: $n_м=1{,}49-1{,}53$, $n_0=1{,}5$, $n_e=1{,}7$. На границе раздела НЖК-полимер в исходном состоянии (до озвучивания) ориентация молекул — неоднородная, преимущественно квазигомеотропная ($\alpha\to 0$), так что $n_{эф}\approx n_0>n_м$. Это означает, что даже при условии однородной ориентации директора в капсуле рассеяние на ее границах останется, т. е. точки зрения получения высокого значения контраста I_ψ^s/I_ψ^0 параметры исследуемой пленки не являются оптимальными. При более тщательном подборе компонент материала с согласующимися значениями $n_м$ и n_0 влияние этого фактора можно, по-видимому, ослабить [9].

Как уже отмечалось, ориентация НЖК в пленке возникает спонтанно при формировании капсул. Она обусловлена как чисто «упругим» механизмом, так и физико-химическими условиями на границе полимер — НЖК, определяющими ориентацию первого пристеночного слоя [13].

[9] Следует отметить, что даже при совпадении показателей преломления $n_м$ и n_0 пропускание пленки в исходном состоянии, по-видимому, не будет максимальным, поскольку остается рассеяние на флуктуациях директора. Для снижения влияния этого фактора размер капсулы должен быть таким, чтобы рассеяние света происходило на минимальном числе мод флуктуаций директора [12].

Подбирая состав пленки, изменяя ее морфологию[10] и вводя соответствующие сурфактанты, упорядоченность НЖК в капсулах можно улучшить. В этой связи отметим рекомендацию работы [14], где предлагается в ходе полимеризации состава или после его завершения подвергнуть матрицу воздействию статического давления. В этих условиях можно сформировать «плоские» капсулы с квазиоднородной ориентацией молекул.

Из представленных на рис. 2 данных следует, что изменение контраста I_ψ^s/I_ψ^0 в капсулированной пленке при повышении электрического напряжения на излучателе более плавное, чем у гомогенного образца НЖК. Это, по-видимому, связано с дисперсией размеров капсул, поскольку при данном значении V_0 скорость акустических потоков, развивающихся в капсуле, зависит от ее эффективного размера (см. формулу (2)).

Как показали измерения, угловая зависимость рассеяния капсулированного НЖК близка к таковой для гомогенного образца НЖК с гомеотропной ориентацией молекул [1]. По-видимому, это обусловлено тем, что форма капсул не является сферической[11].

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о возможности использования капсулированных полимером НЖК в качестве акустооптических материалов. Меньшее по сравнению с известными АО-эффектами в гомогенных НЖК [1, 10] значение контраста можно повысить при выполнении перечисленных выше рекомендаций, а также применяя метод пространственной фильтрации изображений и добавляя в НЖК плеохроический краситель [10]. Важные преимущества нового АО-материала состоят в том, что он не требует ориентирующих покрытий, поляризационной оптики, обладает гибкостью, обеспечивает высокую степень герметичности микрообъемов НЖК и позволяет повысить разрешающую способность АО-преобразователей, так как развитие акустических микропотоков, инициирующих рассеяние, происходит в пределах объема капсул. При использовании пленок с определенными размерами капсул и плотностью их упаковки в полимерной матрице можно достигнуть требуемых значений контраста, чувствительности и разрешающей способности АО-преобразователей на основе предлагаемого материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Капустина О. А., Лупанов В. Н.* Экспериментальное исследование акустооптического преобразователя на жидком кристалле // Акуст. журн. 1977. Т. 23. № 3. С. 390–396.
2. *Lebrun J., Candau S., Letcher S. V.* Mapping of Acoustical Fields with Liquid Crystals // J. de Physique (France). 1979. V. 40. № 4. P. C3–298–C3–302.
3. *Goodman L. A.* Liquid Crystal Displays. Packaging and Surface Treatments // RCA Review. 1974. V. 35. № 3. P. 447–461.
4. *Doane J. W., Vaz N. A., Wu B. G., Zumer S.* Field Controlled Light Scattering from Nematic Microdroplets // Appl. Phys. Letters. 1986. V. 48. № 4. P. 269–271.
5. *Candau S., Le Roy P.* Debeauvais Magnetic Field Effects in Nematic and Cholesteric Droplets Suspended in an Isotropic Liquid // Mol. Cryst. and Liquid Crystals. 1973. V. 23. P. 283–297.
6. *Шубников А. В.* Основы оптической кристаллографии. М. Наука, 1958.
7. *Павлов Б. А., Терентьев А. П.* Курс органической химии. М.: Химия, 1965.
8. *Golemme A., Zumer S., Doane J. W.* Deuterium NMR of Polimer dispersed Liquid Crystals. // Phys. Rev. A. 1988. V. 37. № 2. P. 559–569.
9. Физика и техника мощного ультразвука // Коллективная монография под ред. Розенберга Л. Д. Т. II. Мощные ультразвуковые поля. Гл. 3. М.: Наука, 1968.
10. *Капустин А. П., Капустина О. А.* Акустика жидких кристаллов. М.: Наука, 1985.
11. *Montgomery G. P., Vaz N. A.* Contrast Ratios of Polymer-Dispersed Liquid-Crystal Films // Appl. Optics. 1987. V. 26. № 4. P. 738–743.

---

[10] Морфология пленок определяется временем сушки полимера и весовым соотношением НЖК к полимеру.

[11] Для сферической поверхности определение наклонного падения теряет смысл, поэтому зависимость интенсивности рассеяния от углов падения и наблюдения для капсул сферической формы должна быть менее выраженной.

12. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
13. *Жаркова Г. М., Науменко С. В., Хачатурян В. М.* Оптические свойства пленочных жидкокристаллических термоиндикаторов // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. 1989. № 4. С. 42–46.
14. *Vaz N. A., Montgomery G. P. Jr.* Dual Frequency Addresing of Polymer-Dispersed Liquid-Crystal Films. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. № 12. P. 5043–5050.

Акустический институт им. Н. Н. Андреева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
25.06.90

O. A. Kapustina

NEW MATERIAL FOR ACOUSTOOPTIC CONVERTERS

First results of investigation of texture and optical properties of polimer films containing a liquid clystal under action of an ultrasonic field are presented. Comparison of dynamic light scattering properties of these films and the poor nematic homogeneous ones is carried out. Experimental results are discussed in the fram of the acoustic microflow mechanism. Ways of development of the operating properties of polimer films a new material for acoustooptic converters are considered.