

В. В. МОГИЛЬНЫЙ, А. И. СТАНКЕВИЧ, А. В. ТРОФИМОВА

ФОТОНАВЕДЕННОЕ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В КОМПОЗИЦИИ «ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МОНОМЕР – БЕНЗАЛЬДЕГИДНЫЙ ПОЛИМЕР»

Проведено экспериментальное исследование фотонаведенного двулучепреломления в композициях «ЖК-мономер – бензальдегидный полимер». Добавление бензальдегидного полимера к ЖК-мономеру позволяет формировать однородные фоторегистрирующие слои без светорассеяния, в которых при оптимальной концентрации бензальдегидных фрагментов под действием линейно-поляризованного УФ-облучения наводится двулучепреломление величиной $\sim 0,01$, что на порядок выше значения фотонаведенного двулучепреломления для чистого бензальдегидного полимера.

Ключевые слова: двулучепреломление; бензальдегидный полимер; жидкие кристаллы; фотосшивание.

The photoinduced birefringence in compositions of LC monomer – benzaldehyde polymer has been investigated experimentally. As demonstrated, the addition of benzaldehyde polymer to LC monomer enables one to form homogeneous and scattering-free photorecording layers which, upon the linearly-polarized UV exposure, demonstrate recording of birefringence about 0,01 when an optimal concentration of benzaldehyde groups is achieved. This birefringence is 10 times as great as that for a pure benzaldehyde polymer.

Key words: birefringence; benzaldehyde polymer; liquid crystals; photocrosslinking.

На основе фотонаведенного двулучепреломления в полимерных и предполимерных материалах осуществляется запись поляризационных голограмм, скрытых защитных изображений и других поляризационных оптических элементов [1–3]. Поляризационно-чувствительные материалы для практических применений в большинстве случаев должны обеспечивать значительное по величине двулучепреломление и его устойчивость к воздействию внешних факторов. Один из видов материалов этого типа – фотосшиваемые полимеры с боковыми бензальдегидными группами [4]. Образование трехмерной сетки при фотосшивании через бензальдегидные группы фиксирует наведенную анизотропию и делает двулучепреломление устойчивым по отношению к действию света, тепла и жидких сред [4, 5]. Достижимое значение устойчивого двулучепреломления, наводимого линейно-поляризованным УФ-излучением, в бензальдегидных полимерах составляет $\sim 0,001$ [6].

Известным способом создания двулучепреломляющих изображений является фотоориентация жидкокристаллических (ЖК) мономеров на поверхности фоточувствительных полимерных слоев, облученных линейно-поляризованным светом [7]. В этом случае наведенное двулучепреломление может достичь величин $\sim 0,01 \div 0,1$, но изображения двумерны и невозможно, например, записать таким способом объемную поляризационную голограмму.

Слои бензальдегидных полимеров обладают фотоориентирующей способностью, связываемой с ориентированными молекулярными структурами, образующимися под действием линейно-поляризованного УФ-излучения в составе сшивок между макромолекулами [8]. Их действие могло бы проявиться в объеме композиции «ЖК-мономер – бензальдегидный полимер», что позволило бы использовать такой материал для объемной поляризационной записи.

Цель настоящей работы – экспериментально исследовать фотонаведенное двулучепреломление для композиций «ЖК-мономер – бензальдегидный полимер» в зависимости от соотношения компонент и концентрации бензальдегидных групп в полимере.

Экспериментальные образцы и методики измерений

Исследовались метакрилатные полимеры серии М с содержанием бензальдегидных групп 10, 20 и 40 мол. % [6]. Для нанесения методом центрифугирования тонких полимерных слоев ($0,25 \div 0,65$ мкм) на стеклянные подложки готовили растворы фоточувствительных полимеров и ЖК-мономера (RMM491, Мерк) в толуоле в различных соотношениях «ЖК-мономер – полимер». Полученные слои подвергались облучению линейно-поляризованным светом ртутной лампы ДРШ-250. Интенсивность активирующего света составляла (300 ± 20) мВт/см². Поляризация излучения обеспечивалась стопой кварцевых пластинок, установленных под углом Брюстера.

Абсолютное значение фотонаведенного двулучепреломления (δn) рассчитывали по формуле

$$|\delta n| = \frac{\lambda}{2\pi \cdot z} \arcsin \sqrt{\frac{I_{\text{ВЫХ}}}{I_{\text{ВХ}}}}, \quad (1)$$

где $I_{\text{ВХ}}$ и $I_{\text{ВЫХ}}$ – интенсивность зондирующего пучка перед образцом и на фотоприемнике соответственно; z – толщина слоя; λ – длина волны зондирующего лазерного излучения ($\lambda = 650$ нм). Знак двулучепреломления следует из его определения:

$$\delta n = n_{\parallel} - n_{\perp},$$

где n_{\parallel} и n_{\perp} – показатели преломления слоя для зондирующего пучка с плоскостью поляризации, параллельной и перпендикулярной плоскости поляризации активирующего излучения соответственно. Для определения знака двулучепреломления использовали методику, описанную в [4]. Толщину слоев измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

Результаты исследования и их обсуждение

Характерные зависимости δn от времени экспонирования слоев ЖК-мономера с добавкой бензальдегидного полимера в соотношении 10 : 1 по массе для трех полимеров с содержанием фоточувствительных групп 10, 20 и 40 мол. % приведены на рис. 1.

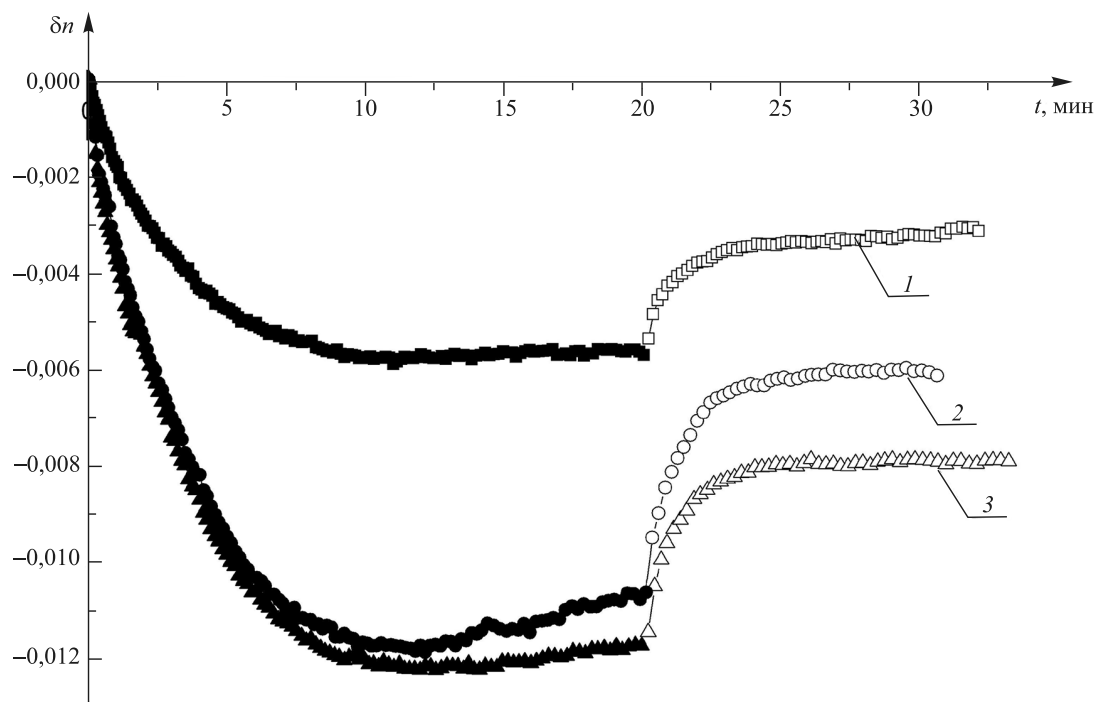


Рис. 1. Кинетики записи и темнового поведения фотонаведенного двулучепреломления для слоев ЖК-мономера с добавкой фотополимера, содержащего 10 (1), 20 (2) и 40 (3) мол. % бензальдегидных групп. Соотношение «ЖК-мономер – полимер» по массе составляет 10 : 1

Повышение концентрации бензальдегидных фрагментов с 10 до 20 мол. % примерно в два раза увеличивает достигаемую величину δn , однако дальнейший рост содержания бензальдегидных групп практически не оказывает заметного влияния на кинетику фотонаведенного двулучепреломления в смеси «полимер – ЖК-мономер». Величина достигаемого фотонаведенного двулучепреломления без учета знака в композиции «ЖК-мономер – полимер» составляет $\sim 0,01$, что значительно выше, чем в чистом бензальдегидном полимере (не более 0,001), но в то же время заметно меньше, чем в отвержденном ЖК-мономере после фотоориентации на слое бензальдегидного полимера (0,07) [9]. В этой работе было показано, что при ориентации ЖК-мономера поверхностью пленки полимера основную роль играют сшивки, образующиеся в результате фотовосстановления бензальдегидных групп. Наличие полимера в композиции позволяет дополнительно инициировать процесс полимеризации ЖК-мономера в объеме, но, с другой стороны, затрудняет процесс ориентации ЖК-мономера из-за увеличения вязкости. Следует отметить, что поскольку области поглощения бензальдегидного полимера и ЖК-мономера совпадают, то под действием УФ-излучения идет одновременный процесс фотопревращения обеих компонент композиции.

Все три композиции в кинетике записи двулучепреломления достигают максимального значения $|\delta n|$, а потом происходит медленная деградация фотонаведенного двулучепреломления под действием УФ-излучения. Как только действие излучения прекращается (на рис. 1 это соответствует времени экспонирования 20 мин), происходит более резкое падение величины δn , имеющее релаксационный характер. Затем δn через 5–7 мин достигает практически постоянного значения.

Поскольку для композиций ЖК-мономера с полимерами М-20 и М-40 результаты по кинетике записи фотонаведенного двулучепреломления близки, то для изучения влияния соотношения компонент

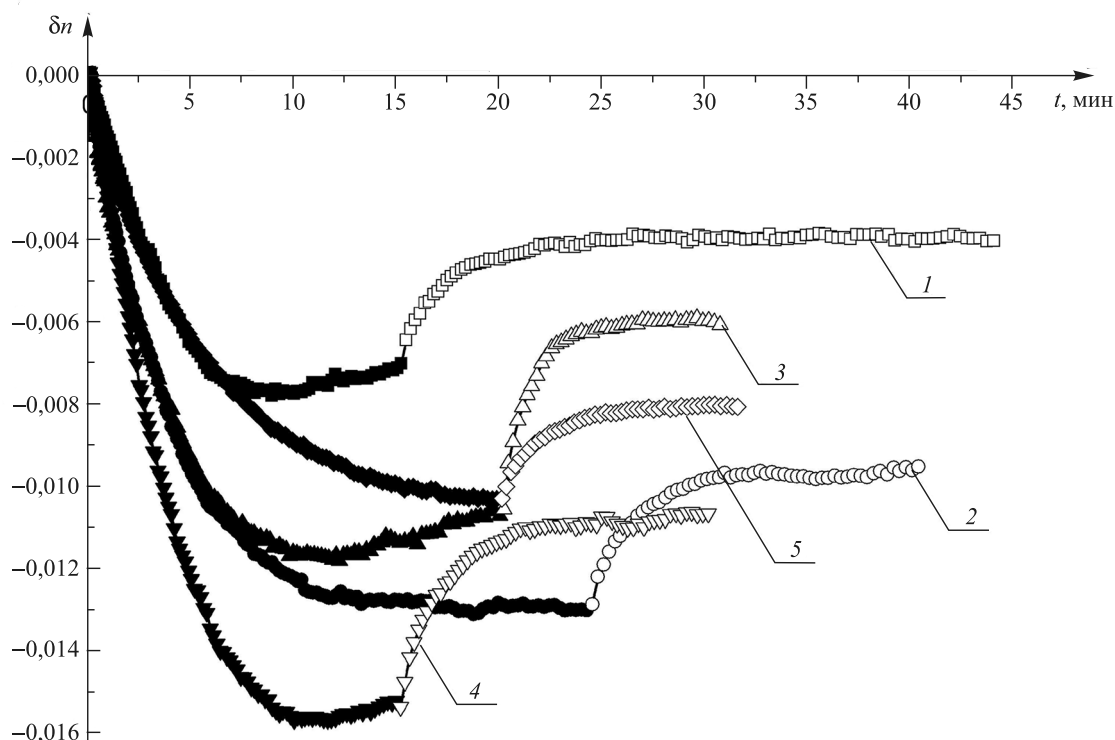


Рис. 2. Кинетики записи и темнового поведения фотонаведенного двулучепреломления для слоев ЖК-мономера с добавкой бензальдегидного полимера при различном соотношении по массе: 50 : 1 (1), 20 : 1 (2), 10 : 1 (3), 5 : 1 (4) и 2 : 1 (5). Концентрация бензальдегидных групп в полимере составляет 20 мол. %

в композиции «ЖК-мономер – полимер» на достигаемую величину δn мы выбрали М-20. Зависимости фотонаведенного двулучепреломления от времени экспонирования для соотношений компонент ЖК-мономера и полимера по массе от 50 : 1 до 2 : 1 приведены на рис. 2. Величина $|\delta n|$ – наибольшая для соотношений 20 : 1 и 5 : 1 и наименьшая – для соотношения 50 : 1, т. е. меняется немонотонно с увеличением концентрации полимера в композиции. Наличие даже небольшого количества полимера в композиции при соотношении 50 : 1 позволяет формировать методом центрифугирования сплошную пленку, которая достаточно устойчива при комнатной температуре, чтобы в ней можно было записать фотонаведенное двулучепреломление. При попытке нанесения методом центрифугирования чистого ЖК-мономера на стеклянную подложку он сразу скатывается в капельки. При малом содержании полимера в слое образуется гетерофазная система, состоящая из редкой сетки клубков полимерных молекул с включениями ЖК-мономера и доменов ЖК-мономера. Эта армирующая сетка полимера выходит на границу «полимерная композиция – стеклянная подложка» и позволяет повисить адгезивные свойства пленки и стабилизировать ее от разрушения. Наличие гетерофазной системы подтверждается рассеиванием света для неэкспонированных пленок. Увеличение концентрации полимера в композиции приводит к уменьшению размеров отдельных ЖК-доменов, светорассеяние неэкспонированных пленок уменьшается и полностью исчезает при соотношении ЖК-мономера и полимера 2 : 1. Для экспонированных пленок светорассеяние не исчезает даже при высоких степенях фотопревращения и для малых содержаний полимера в композиции, т. е. многие домены ЖК-мономера фотополимеризуются в неупорядоченном (хаотичном) состоянии. Под действием поляризованного УФ-излучения с увеличением концентрации полимера растет количество швов, инициирующих вокруг себя ориентацию ЖК-мономера, который постепенно полимеризуется в частично ориентированном состоянии. Это приводит к увеличению достижимого двулучепреломления пленок. Однако дальнейшее увеличение концентрации полимера мешает наилучшей ориентации ЖК-мономера, поэтому его значительная часть полимеризуется в неупорядоченном состоянии, что проявляется в уменьшении достижимого фотонаведенного двулучепреломления.

Для всех кривых, приведенных на рис. 1 и 2, наблюдаются однотипные изменения величины δn после прекращения действия активирующего излучения. Было проверено влияние времени экспозиции композиции «ЖК-мономер – полимер» на постфотолитное изменение фотонаведенного двулучепреломления на примере композиции полимера М-20 с ЖК-мономером в соотношении 2 : 1. На рис. 3 приведены три случая кинетики: до выхода на максимально достижимое значение (кривая 1), выход

на максимум (кривая 2) и после выхода на максимально достижимое значение (кривая 3). В этих случаях темновая релаксация величины δn примерно одинакова, а для первого и третьего случаев, когда темновая релаксация величины δn происходит примерно от одного и того же ее значения, конечные величины δn практически совпадают. Сделано предположение, что фотонаведенное двулучепреломление зависит от температуры полимерной пленки, которая может изменяться в результате поглощения активирующего излучения. Поскольку характерное время релаксации составляло 5–7 мин, то одно из полей пленки композиции «ЖК-мономер – М-20» (соотношение 2 : 1) было попеременно экспонировано поляризованным УФ-излучением в течение 5 мин, затем столько же времени пленка находилась в темновом режиме. Семь таких циклов фотоэкспонирования – темнового режима приведены на рис. 3 (кривая 4). После четырех циклов (суммарное время экспонирования составляет 20 мин, что соответствует максимуму фотонаведенного двулучепреломления и глубокой степени фотопревращения полимера и ЖК-мономера) наблюдаются повторяющиеся изменения величины δn : под действием излучения она по абсолютному значению растет, а при остывании в темновом режиме на ту же величину падает. Причиной тому, по-видимому, служит тепловое расширение/сжатие при нагреве/охлаждении образовавшейся анизотропной трехмерной полимерной сетки, состоящей из фоточувствительного полимера и заподимеризовавшегося ЖК-мономера.

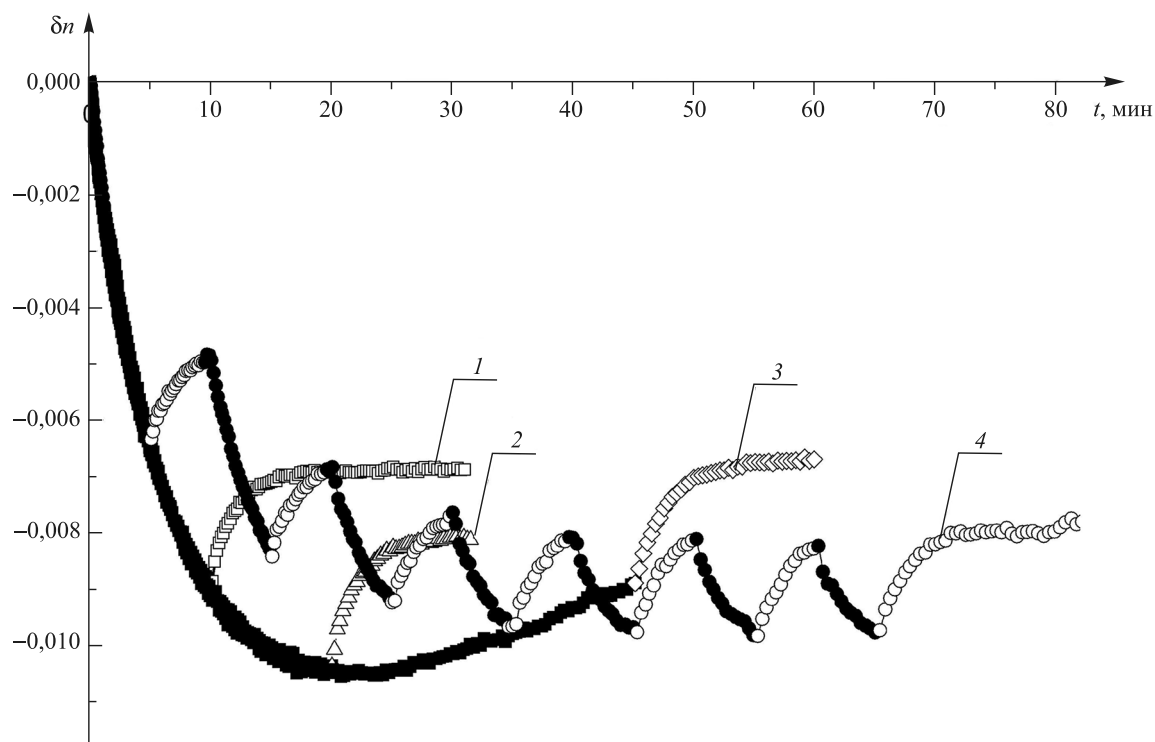


Рис. 3. Кинетика темновой деградации фотонаведенного двулучепреломления после 10 (1), 20 (2) и 45 (3) мин экспонирования и динамика изменения величины δn в режиме прерывистой записи фотоанизотропии (4)

Таким образом, добавление бензальдегидного полимера к ЖК-мономеру позволяет формировать однородные фоторегистрирующие слои без выраженного светорассеяния. Повышение концентрации бензальдегидных фрагментов в композиции как за счет роста их содержания в фоточувствительном полимере, так и при увеличении концентрации самого полимера в составе материала приводит к достижению значений фотонаведенного двулучепреломления величиной $\sim 0,01$, что на порядок выше значения δn для чистого бензальдегидного полимера. Это создает благоприятные предпосылки для применения композиции оптимального состава («ЖК-мономер – бензальдегидный полимер» – 2 : 1) для эффективной объемной поляризационной записи на основе фотонаведенного двулучепреломления.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Todorov T., Nikolova L., Tomova N. Polarization holography. 1: a new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence // Appl. Opt. 1984. Vol. 23. P. 4309–4312.
2. Ibn-Elhaj M., Schadt M. Optical polymer thin films with isotropic and anisotropic nano-corrugated surface topologies // Nature. 2001. Vol. 410. P. 796–799.

3. Emoto A., Uchida E., Fukuda T. Optical and physical applications of photocontrollable materials: azobenzene-containing and liquid crystalline polymers // *Polymers*. 2012. Vol. 4. P. 150–186.
4. Трофимова А. В., Могильный В. В. Кинетика фотонаведенного двулучепреломления в слоях бензальдегидсодержащих полимеров // *Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика*. 2008. № 1. С. 18–22.
5. Могильный В. В., Трофимова А. В. Фотонаведенное двулучепреломление в слоях бензальдегидсодержащих полимеров и его температурная чувствительность // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2008. Т. 72, № 12. С. 1744–1746.
6. Могильный В. В., Станкевич А. И., Трофимова А. В. Увеличение эффективности записи фотонаведенного двулучепреломления в бензальдегидных полимерах // *Взаимодействие излучения с твердым телом : материалы Междунар. науч. конф. (Минск, 23–25 сент. 2009 г.)*. Минск, 2009. С. 340–342.
7. Yaroshchuk O., Reznikov Y. Photoalignment of liquid crystals: basics and current trends // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 286–300.
8. Управляемые дифракционные жидкокристаллические структуры на основе полимерного фотоориентанта / А. А. Казак [и др.] // *ПЖТФ*. 2008. Т. 34, вып. 20. С. 1–7.
9. Могильный В. В., Станкевич А. И., Трофимова А. В. Ориентация жидкокристаллического мономера полимерами с бензальдегидными группами // *Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика*. 2014. № 2. С. 17–22.

Поступила в редакцию 11.09.2014.

Владимир Васильевич Могильный – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической оптики физического факультета БГУ.

Александр Ильич Станкевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИЛ нелинейной оптики и спектроскопии физического факультета БГУ.

Александра Владимировна Трофимова – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики физического факультета БГУ.

УДК 621.384.6

В. К. ГОНЧАРОВ, О. В. КРЕКОТЕНЬ, В. В. МАКАРОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОЩНОГО ИМПУЛЬСНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ СИЛЬНОТОЧНОГО ДИОДНОГО УСКОРИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ С ОСТРИЙНЫМ ЛАТУННЫМ КАТОДОМ И АЛЮМИНИЕВЫМ АНОДОМ-МИШЕНЬЮ

Осуществлена экспериментальная оценка возможности разработки и создания мощного источника импульсного рентгеновского излучения на основе сильноточного ускорителя электронов диодного типа. Для реализации этой задачи была применена схема вакуумного диода со взрывным плазменным катодом из латуни и анодом, выполненным из алюминиевой фольги толщиной 850 мкм. В результате проведенных экспериментов было показано, что для данного металла анода составляющая рентгеновского излучения, распространяющаяся в направлении движения пучка электронов, имеет больший энергетический вес, чем отраженная. В качестве датчика использовалась фотобумага, помещенная в кассету из черной плотной бумаги. Следует отметить, что в настоящее время проводимые исследования носят качественный характер, но при этом удалось определить угол расходимости генерируемого излучения после алюминиевой мишени, он составил $\sim 90^\circ$. Генерация тормозного излучения, а также проведенная оценка его энергии говорят о возможности использования установки как в научных, так и прикладных целях, например контроля радиационной устойчивости различных электронных изделий.

Ключевые слова: взрывной плазменный катод; сильноточный пучок электронов; мощное импульсное рентгеновское излучение; алюминиевый анод-мишень.

The main aim of this article is to assess experimentally the possibility for the development and manufacturing of a high-power pulse X-ray source on the basis of a high-current electron accelerator of the diode type. This task was realized using a vacuum diode with the explosive plasma cathode from brass and an anode of aluminum foil 850 microns thick. As a result of the experiments performed, it is shown that, for this metal of the anode, the component of X-rays, propagating along electron beam motion, has bigger energy weight than the reflected one. The photographic paper placed in a black dense paper holder was used as a sensor. It is necessary to mark that at present the current investigations have a purely qualitative character. At the same time, the authors have succeeded to define an angle of divergence ($\sim 90^\circ$) of the generated radiation after an aluminum target. The possibility of generating bremsstrahlung and also the energy estimates indicate applicability of this installation in pure research, and application-oriented purposes, for example, for monitoring of the radiation stability of different electronic products.

Key words: explosive plasma cathode; high-current electron beam; high-power pulse X-rays; aluminum anode-target.

Работа используемых источников рентгеновского излучения основана на непрерывном механизме генерации от ускоренных электронов, которые взаимодействуют с анодными мишенями из различных металлов: W, V, Cu, Re, Ag и т. д. В данных системах анализ объекта производится за счет длительности воздействия, например от нескольких секунд в медицине [1] до десятков минут при рентгеноспектральном анализе [2]. При этом известно, что и импульсные источники заряженных частиц могут генерировать короткие импульсы рентгеновского излучения достаточной мощности. Существуют, например, стандартные импульсные рентгеновские лампы, способные последовательностью от десятков до нескольких тысяч импульсов, в зависимости от свойств исследуемого образца, обеспечить необходимую для исследования дозу облучения [3]. Но их КПД ниже, чем у непрерывных аналогов.