

УДК 678.744.3:544.252.22

И. А. Казанцева*, С. А. Булгакова**, М. М. Джонс*, Е. В. Степанов*

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В КАПСУЛИРОВАННЫХ АКРИЛОВЫМ СОПОЛИМЕРОМ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

STRUCTURAL CHANGES IN LIQUID CRYSTALS CAPSULATED BY ACRILIC COPOLYMER IN AN EXTERNAL ELECTRICAL FIELD

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3. E-mail: kazantseva@phys.unn

**НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5. E-mail: sbulg@ichem.unn.ru

Обнаружен «эффект просветления» пленок полимер-жидкий кристалл после приложения внешнего электрического поля по различию пропускания между двумя непрозрачными состояниями $\Delta T_{off} = T_{off} - T'_{off}$ (T_{off} – пропускание в начальном непрозрачном состоянии, T'_{off} – пропускание после снятия электрического поля) и увеличение размеров капель ЖК от субмикронного $0,7 \div 0,9$ мкм до $1,4 \div 1,6$ мкм. Исследованы структурные изменения пленок во внешнем электрическом поле. Добавление ацетата калия в количестве 5 об. % частично устраняет эффект просветления пленок.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, фотополимеризация, этилгексилакрилат, акриловая кислота, пленки полимер-жидкий кристалл, электрооптические свойства.

«The blooming effect» of the polymer-dispersed liquid crystal films after the application of an external electric field was found. The effect is expressed in the difference in transmission between two opaque states $\Delta T_{off} = T_{off} - T'_{off}$ (T_{off} is the transmission in the initial opaque state, T'_{off} is the transmission after the electric field has been switched off). The increase of liquid crystal drop sizes from submicron $0,7 \div 0,9 \mu\text{m}$ up to $1,4 \div 1,6 \mu\text{m}$ was found. The structural film changes under an external electric field were investigated. It was also found that the addition of 5 vol. % potassium acetate partially depress the blooming effect.

Key words: liquid crystal, photopolymerization, ethylhexyl acrylate, acrylic acid, polymer-dispersed liquid crystal films, electro-optical properties.

Введение

В настоящее время перспективным направлением современной физики капсулированных полимером жидких кристаллов (КПЖК) является модификация структуры полимерного связующего с целью улучшения электрооптических свойств КПЖК-пленок. Электрооптические свойства таких структур зависят не только от формы и размеров капель жидкого кристалла (ЖК) [1], но также от молекулярной массы (ММ) и разветв-

ленности цепей, надмолекулярной структуры полимера и модифицирующих добавок в его составе [2, 3].

В работах [3, 4] показано, что уменьшение ММ полимера влечет за собой уменьшение пороговых полей в пленках полимер-жидкий кристалл. Введение сурфактанта в полимер изменяет структуру директоров капель и энергию сцепления молекул на границе капля-полимер [5], а легирование полимерной матрицы солями щелочных металлов приводит к значительному уменьшению переориентирующего поля [2]. Это дает широкие возможности для варьирования свойств полимерной матрицы с целью улучшения электрооптических характеристик КПЖК-пленок. На сегодняшний день основная проблема связана с достижением оптимальных значений одновременно для всех параметров таких структур [2, 4]. Так, например, увеличение размеров капель ЖК и уменьшение ММ полимера приводит к снижению пороговых полей, но при этом возрастает время выключения и возникает эффект остаточной ориентации капель после удаления электрического поля.

В настоящей работе исследовано влияние ацетата калия на структурные изменения и «эффект просветления» в сшитых полимерных пленках на основе акриловых мономеров с капсулированным ЖК.

Экспериментальная часть

Пленки КПЖК были получены методом фотополимеризации мономерной смеси 2-этилгексилакрилата (ЭГА) и акриловой кислоты (АК) в присутствии сшивающего агента диакрилата этиленгликоля (ДАЭГ), регулятора ММ додецилмеркаптана (ДДМ), жидкого кристалла Е7 (Merck) и 2 мас. % фотоинициатора Irgacure 651. В качестве модификатора свойств полимерной матрицы использовали ацетат калия CH_3COOK в количестве 5 об. %. Толщина пленок составляла 25 мкм. Для электрооптических измерений использовали стекла с ИТО проводящим слоем ($\Omega \leq 100 \text{ Ом/см}^2$).

Структура КПЖК пленок была исследована на оптическом поляризационном микроскопе Axioscop 40 Pol (Carl Zeiss). Размеры капель жидкого кристалла были получены из гистограмм распределения капель по размерам. Аппроксимация проводилась обобщенным гамма-распределением [6, 7].

Результаты и обсуждение

Ранее нами было показано [6], что в пленках полимер-жидкий кристалл на основе сополимера ЭГА-АК, полученного в присутствии сшивающего агента ДАЭГ и передатчика цепи ДДМ, формируются капли ЖК субмикронных размеров. Введение в реакционную смесь модифицирующих добавок ДДМ и ДАЭГ позволяет существенно снизить и полидисперсность капель ЖК по сравнению с немодифицированными образцами. Модифицированные ДАЭГ и ДДМ пленки обладают более высокой рассеивающей способностью: коэффициент пропускания таких пленок, как правило, не превышает 1 % в широкой области спектра. Однако в изученной системе был обнаружен важный недостаток, заключающийся в увеличении коэффициента пропускания пленки в выключенном состоянии в длинноволновой области спектра после удаления поля, так называемый «эффект просветления» (рис. 1).

Существует два возможных объяснения просветления пленок КПЖК после приложения внешнего электрического поля. Просветление может возникать в результате сохранения частичной ориентации капель ЖК, что возможно, например, в случае сла-

бых взаимодействий между ЖК и полимерными цепями на границе раздела капля-полимер [3]. С другой стороны, в пленках могут происходить структурные превращения, например, слипание капель ЖК под действием внешнего электрического поля. На это указывают результаты структурных исследований пленок, полученные методами оптической поляризационной микроскопии (рис. 2) и кривые распределения капель по размерам, представленные на рис. 3.

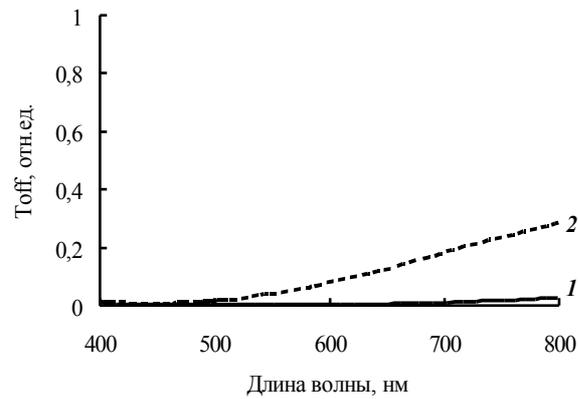
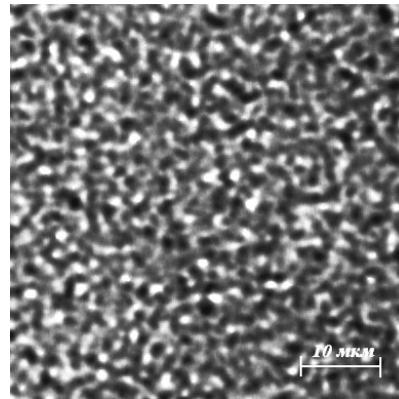
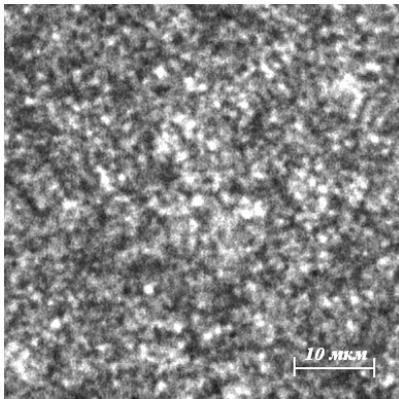
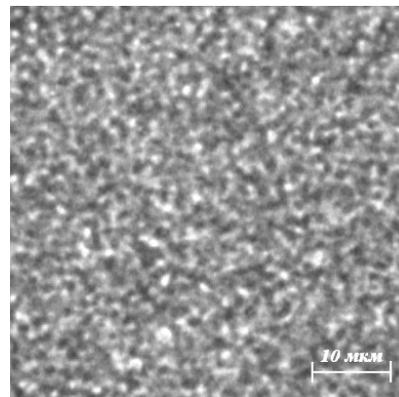
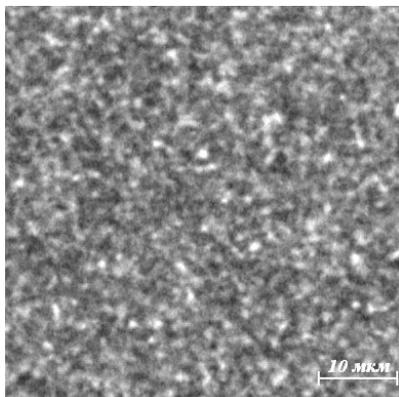


Рис. 1. Коэффициент пропускания в выключенном состоянии плёнки КПЖК с 40 об. % ЖК в зависимости от длины волны: 1 – до подачи напряжения; 2 – после подачи напряжения

немодифицированные пленки



модифицированные пленки



а

б

Рис. 2. Микрофотографии немодифицированных и модифицированных ДАЭГ и ДДМ пленок КПЖК с 40 об. % ЖК до (а) и после приложения напряжения (б)

На рис. 3 видно, что в пленке, к которой было приложено напряжение, распределение капель ЖК по размерам расширяется, а его пик, оцениваемый как наиболее вероятный размер капель, смещается в сторону больших значений – от 0,88 мкм до 1,35 мкм.

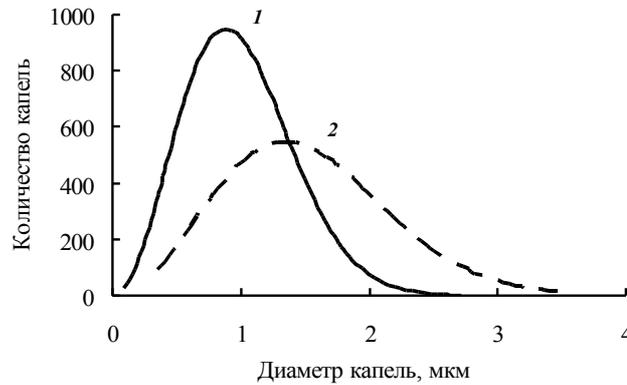


Рис. 3. Распределение капель ЖК по размерам для немодифицированной пленки КПЖК с 40 об. % ЖК: 1 – до приложения напряжения (максимум распределения – 0,88 мкм); 2 – после приложения напряжения (максимум распределения – 1,35 мкм)

Проведенные исследования показали, что данный эффект проявляется как для модифицированных, так и для немодифицированных добавками образцов. Различие состоит лишь в том, что в последнем случае изменения размеров капель во внешнем электрическом поле более существенны и возрастают с увеличением концентрации ЖК.

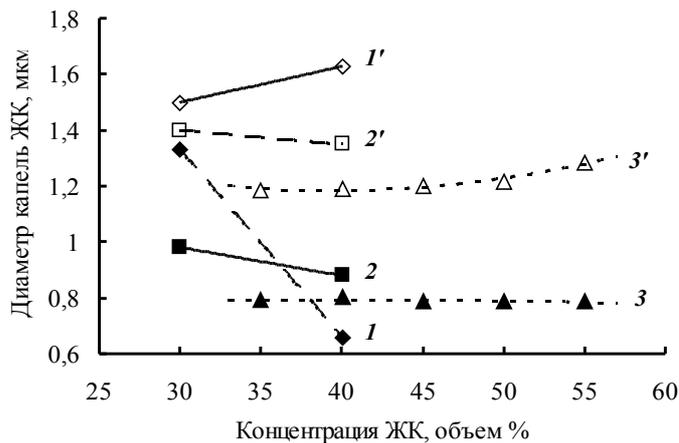


Рис. 4. Размеры капель ЖК до и после подачи напряжения, соответственно: 1, 1' – без добавок; 2, 2' – в присутствии ДАЭГ и ДДМ; 3, 3' – с ацетатом калия в присутствии ДАЭГ и ДДМ

Так при концентрации 30 об. % размеры капель увеличиваются от 1,35 до 1,5 мкм, а в случае 40 об. % ЖК наблюдается более чем двукратное возрастание размеров от 0,65 до 1,6 мкм. В КПЖК-пленках с передатчиком цепи ДДМ и сшивающим агентом ДАЭГ

размеры капель ЖК в меньшей степени зависят от концентрации ЖК и увеличиваются от 0,9 до 1,35 мкм при концентрации 40 об. % ЖК, и от 1 до 1,4 мкм – при концентрации 30 об. % ЖК. Это связано с тем, что в пространственно сшитых системах уменьшается подвижность полимерных цепей, которая ограничивает процессы слияния капель ЖК, и соответственно, их размеры. Наличие в сшитом сополимере 5 об. % ацетата калия еще более уменьшает эффект слипания капель (с 0,8 до 1,2 мкм), и делает их практически не зависящими от концентрации ЖК (рис. 4), что, на наш взгляд, может быть связано с изменением поверхностной активности фазовой границы ЖК – полимер. Полярные группы молекул ацетата калия, как слабого ПАВ, ориентируясь на гидрофильной поверхности капель ЖК, препятствуют их слипанию, как в процессе полимеризации, так и во внешнем электрическом поле.

На рис. 5, а показаны спектры пропускания T_{off} в выключенном состоянии для КПЖК-пленок с различным составом полимерной матрицы до приложения напряжения. Видно, что изначально КПЖК-пленки обладают близкой рассеивающей способностью: коэффициент пропускания этих пленок в выключенном состоянии не превышает 5 % в видимой области спектра. После приложения внешнего электрического поля коэффициент пропускания в выключенном состоянии T'_{off} пленок увеличивается, причем величина его изменения ΔT_{off} зависит от состава полимерной матрицы (рис. 5, б). Так, в пленках КПЖК без модифицирующих добавок изменение коэффициента пропускания на длинноволновом краю достигает 40 % (кривая 1), тогда как в пленках с ацетатом калия и в присутствии ДМЭГ и ДДМ – всего на 3 % (кривая 4).

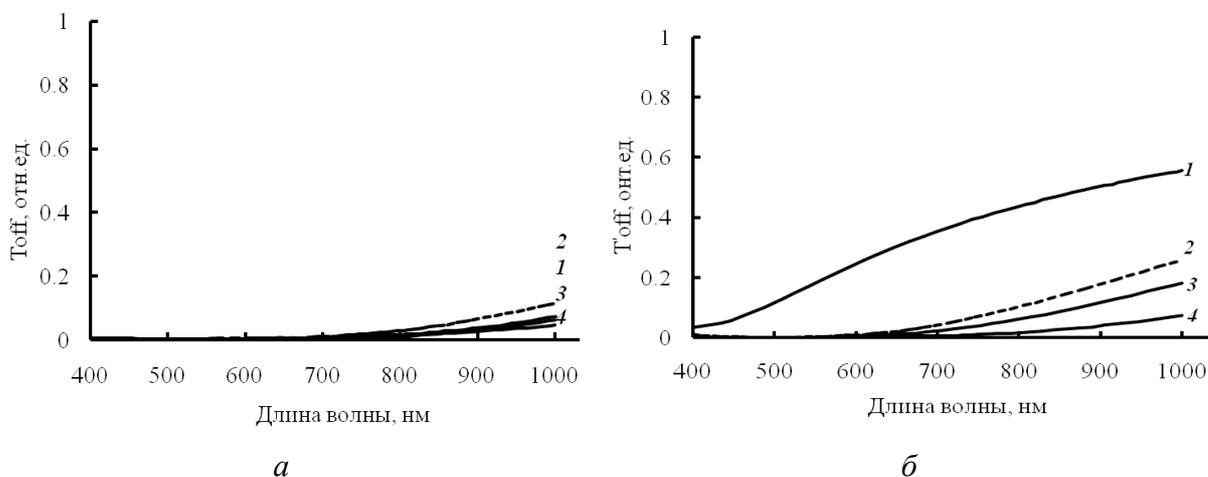


Рис. 5. Спектральные характеристики КПЖК-пленок в выключенном состоянии: а – до приложения напряжения (T_{off}), б – после приложения напряжения (T'_{off}). Состав полимерной матрицы: 1 – без добавок; 2 – в присутствии ДМЭГ и ДДМ; 3 – с ацетатом калия; 4 – с ацетатом калия в присутствии ДАЭГ и ДДМ. Концентрация ЖК 40 об. %

По спектрам пропускания во включенном (T_{on}) и выключенном (T'_{off}) состоянии после приложения напряжения к пленке, был рассчитан коэффициент контраста для всех изученных систем по уравнению (1)

$$K = \frac{T_{on} - T'_{off}}{T_{on} + T'_{off}} \quad (1)$$

Как видно из рис. 6, в присутствии ацетата калия контраст КПЖК-пленок заметно выше (кривая 4) по сравнению с остальными образцами (кривые 1–3).

Таким образом, эффект просветления ослабевает при модификации сополимера добавками в следующем ряду: ацетат калия, ДАЭГ+ДДМ, ацетат калия +ДАЭГ+ДДМ (рис. 5, б, кривые 2, 3 и 4, соответственно). Сопоставляя данные для двух последних систем (рис. 5, б) с величиной относительного изменения размера капель в них под действием приложенного напряжения, можно заметить, что происходящие в пленках эффекты нельзя объяснить только изменением размеров капель ЖК. Действительно, для сшитой системы ЭГА-АК/ДАЭГ+ДДМ введение ацетата калия почти не влияет на относительную величину изменения размеров капель ЖК после приложения внешнего электрического поля, тогда как просветление пленок подавляется существенно (рис. 5, кривая 4).

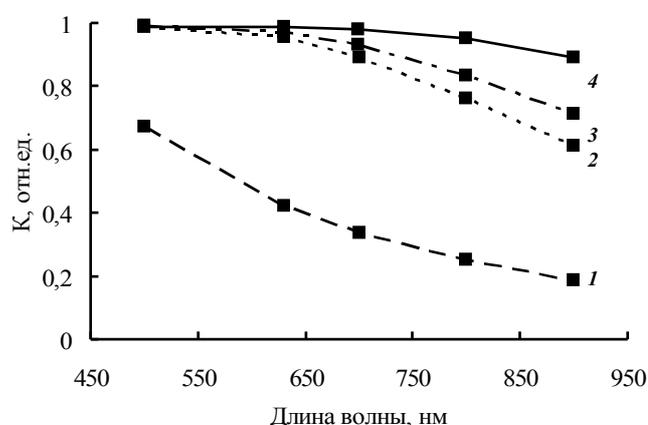


Рис. 6. Коэффициент контраста K пленок КПЖК с различным составом полимерной матрицы и содержанием ЖК 40 об. %: 1 – без добавок; 2 – в присутствии ДМЭГ и ДДМ; 3 – с ацетатом калия; 4 – с ацетатом калия в присутствии ДМЭГ и ДДМ

Для более глубокого понимания взаимосвязей в ряду «состав – структура – свойства» было исследовано влияние ацетата калия на электрооптические свойства пленок КПЖК. Из таблицы видно, что напряженность поля включения E_{on} в пленках с 5 об. % ацетата калия несколько выше, а времена отклика τ_{on}/τ_{off} – ниже, чем в недопированных ацетатом калия КПЖК-пленках.

Значения напряженности поля включения E_{on} и времена отклика τ_{on}/τ_{off} в пленках КПЖК на основе сшитого сополимера ЭГА-АК

Концентрация ЖК, объем. %	E_{on} , В/мкм		τ_{on}/τ_{off} , мс	
	без ацетата калия	5 об. % ацетата калия	без ацетата калия	5 об. % ацетата калия
35	2,4	2,1	0,5/1	0,2/0,8
40	1,7	2,3	0,4/0,8	0,1/0,6
45	2,2	2,5	0,2/0,5	0,2/0,7
50	-	2,2	-	0,2/0,9
55	-	2,2	-	0,1/0,7

Известно [1], что зависимость электрооптических свойств пленок КПЖК от морфологии и размеров жидкокристаллических капель описывается следующими соотношениями:

$$E_{on} \sim \frac{d}{R} (L^2 - 1)^{1/2} (4\pi K / \Delta \varepsilon)^{1/2}, \quad (2)$$

$$\tau_{off} \sim \gamma R^2 / [K(L^2 - 1)], \quad (3)$$

где R – средний радиус капли, $L = R_2 / R_1$ – эллиптичность капли (R_1 – длина меньшей оси эллипса, R_2 – длина большей оси эллипса), K – модуль упругости, $\Delta \varepsilon$ – диэлектрическая анизотропия, γ – коэффициент вязкости.

Если предположить, что легирующая добавка ацетата калия приводит только к изменению размеров капель ЖК, а все остальные параметры, в частности, вязкость полимера и эллиптичность капель остаются неизменными, то можно записать отношения:

$$\frac{E_{on}}{E_{on(CH_3COOK)}} = \frac{R_{(CH_3COOK)}}{R}, \quad (4)$$

$$\frac{\tau_{off}}{\tau_{off(CH_3COOK)}} = \frac{(R)^2}{(R_{CH_3COOK})^2}, \quad (5)$$

где E_{on} , τ_{off} , R – поле включения, время выключения и размер капель для пленки без ацетата калия и $E_{on(CH_3COOK)}$, $\tau_{off(CH_3COOK)}$, R_{CH_3COOK} – поле включения, время выключения и размер капель для пленок, легированных ацетатом калия. Исходя из экспериментальных значений величин, входящих в выражения (4) и (5) для пленок с концентрацией ЖК 40 об. % получаем следующие соотношения:

$$\frac{E_{on}}{E_{on(CH_3COOK)}} = 0.739, \quad \frac{R_{(CH_3COOK)}}{R} = 0.888, \quad \frac{\tau_{off}}{\tau_{off(CH_3COOK)}} = 1.333,$$

$$\frac{(R)^2}{(R_{CH_3COOK})^2} = 1.265.$$

Полученные значения величин $E_{on} / E_{on(CH_3COOK)}$ и $\tau_{off} / \tau_{off(CH_3COOK)}$ показывают, что размеры жидкокристаллических капель в пленках с ацетатом калия должны быть меньше, чем зафиксированы экспериментально. Это может означать, что подавление эффекта просветления после удаления поля и электрооптические свойства пленок с ацетатом калия определяются не только размерами капель ЖК, но и силами сцепления между молекулами ЖК и полимером.

О влиянии межповерхностного взаимодействия на электрооптические свойства обсуждалось в работах [3, 4, 8], где авторы нашли связь между эффектом памяти в пленках полимер-жидкий кристалл и ММ полимерной матрицы. В частности, было установлено, что величина гистерезиса коэффициента пропускания ΔT_{off} тем меньше, чем выше ММ полимера. Авторы предположили, что это связано с энергией взаимодействия между молекулами ЖК и полимером: в полимере с низкой ММ силы поверхностного сцепления меньше, чем в матрице с высокой ММ. Усиление взаимодействия в системе полимер – ЖК приводит к тому, что для переориентации

капель требуются более высокие напряжения, а с другой стороны, ослабевает эффект памяти из-за сохранения частичной ориентации молекул ЖК. По-видимому, ацетат калия, закрепляясь на границе раздела капля-полимер, способен увеличивать силы сцепления между молекулами ЖК и полимером, что объясняет и более высокие относительные изменения величин $E_{on(CH_3COOK)}$ и $\tau_{off}(CH_3COOK)$, чем это предсказывают формулы (2) и (3), и снижение гистерезиса коэффициента пропускания.

Заключение

В пленках полимер-жидкий кристалл на основе сополимера ЭГА-АК обнаружены структурные изменения при приложении внешнего электрического поля, заключающиеся в увеличении размеров капель ЖК от субмикронных до уровня 1,5 – 1,6 мкм. Результатом структурных изменений является эффект просветления, проявляющийся в различии пропускания между двумя непрозрачными состояниями $T_{off} = T_{off} - T'_{off}$ (T_{off} – пропускание в начальном непрозрачном состоянии, T'_{off} – пропускание после снятия электрического поля). Указанный эффект ослабевает при модификации сополимера добавками в следующем ряду: ацетат калия, ДАЭГ+ДДМ, ацетат калия+ДАЭГ+ДДМ. Влияние ацетата калия нельзя объяснить только структурными изменениями в КПЖК пленках. Высказано предположение, что этот модификатор действует подобно ПАВ, препятствуя слипанию капель ЖК во внешнем электрическом поле, и увеличивает взаимодействие между полимером и молекулами ЖК.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» грант 2.1.1./1473, грант РНП.2.2.2.3/8004.

Список литературы

1. Carter S. A., LeGrange J. D., White W. et al. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. № 9. P. 5992 – 5998.
2. Kim J. B., Lee M. -G., Choi J. -H. // Polym. Bull. 1998. Vol. 41. P. 37 – 48.
3. He J., Yan B., Yu B. et al. // Europ. Polym. J. 2007. Vol. 43. P. 2745 – 2749.
4. He J., Yan B., Wang X. et al. // Europ. Polym. J. 2007. Vol. 43. P. 4037 – 4042.
5. Прищепина О. О., Зырянов В. Я. // Вестник КГУ. 2005. Вып. 4. С. 82 – 88.
6. Казанцева И. А., Булгакова С. А., Машин А. И. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 2 (24). С. 35 – 45.
7. Афонин О. А., Названов В. Ф. // ЖТФ. 1990. Т. 60. В. 10. С. 93 – 99.
8. Ryu J. -H., Lee S. -G., Nam J. -B, Suh K. -D. // Europ. Polym. J. 2007. Vol. 43. P. 2127 – 2134.

Поступила в редакцию 1.07.2009 г.

Kazantseva I.A.¹⁾, Bulgakova S.A.²⁾, Johns M.M.¹⁾, Stepanov E.V.¹⁾

*¹⁾ Nizhniy Novgorod State University,
23 Gagarin ave., build. 3, 603950 Nizhniy Novgorod, Russia
E-mail: kazantseva@phys.unn*

*²⁾ Research Institute of Chemistry of Nizhny Novgorod State University
23 Gagarin ave., build. 5, 603950 Nizhniy Novgorod, Russia
E-mail: sbulg@ichem.unn.ru*

Казанцева Инга Александровна

603163, Нижний Новгород, ул. А.Хохлова, д.15, кВ. 50
e-mail: kazantseva@phys.unn.ru

дом. (831)4617942
сот. 9103892014
сот. 9524414692

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3
Кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники