

УДК 678.744.3:544.252.22

*И. А. Казанцева, С. А. Булгакова, А. И. Машин, М. М. Джонс, Г. С. Цепков,  
А. В. Коробков, А. В. Нежданов*

**ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК  
С ДИСПЕРГИРОВАННЫМ ЖИДКИМ КРИСТАЛЛОМ  
СУБМИКРОННЫХ РАЗМЕРОВ**

**ELECTRO-OPTICAL PROPERTIES OF POLYMER DISPERSED LIQUID  
CRYSTAL FILMS SUBMICRON-SIZE DROPLETS**

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 3.  
E-mail: [kazantseva@phys.unn](mailto:kazantseva@phys.unn)

*Методом фотополимеризации акриловых мономеров получены пленки полимер-жидкий кристалл с субмикронными размерами жидкокристаллических капель. Исследовано влияние концентрации жидкого кристалла, состава сополимера и добавок сшивающего агента и передатчика цепи на размер капель, пропускание и вольтконтрастные характеристики пленок полимер-жидкий кристалл. Показано, что в модифицированных структурах достигается увеличение контраста до 0,98 и снижение пороговых полей до 1,2 В/мкм.*

*The polymer-dispersed liquid crystal films with submicron sizes of liquid crystal droplets have been prepared by method of acrylic monomers photopolymerization. The influence of liquid crystal concentration, a copolymer composition and additions of the cross-linker and the chain transfer agent on droplet sizes, transparent and voltage-contrast characteristics of polymer dispersed liquid crystal films have been investigated. It is shown that in the modified structures the increase in contrast till 0,98 and decrease in threshold fields up to 1,2 V/ $\mu$ m is reached.*

**Ключевые слова:** жидкие кристаллы, фотополимеризация, акриловые мономеры, пленки полимер-жидкий кристалл, электрооптические свойства

**Keywords:** liquid crystal, photopolymerization, acrylic monomers, polymer-dispersed liquid crystal films, electro-optical properties

### **Введение**

Полимерные пленки с диспергированным жидким кристаллом (Polymer Dispersed Liquid Crystal – PDLC) к настоящему времени изучены достаточно хорошо [1 – 3], но до сих пор не нашли широкого практического применения из-за высоких управляющих напряжений. В отличие от жидкокристаллических твист-ячеек пленки PDLC обладают механической прочностью и гибкостью полимеров и характеризуются рядом преимуществ: более высоким контрастом и яркостью, надежностью в эксплуа-

тации, более простой и дешевой технологией изготовления. Поэтому они остаются весьма перспективными для применения в микродисплейной технике и в других электрооптических приборах [4, 5].

Известно, что электрооптические свойства пленок PDLC определяются их морфологией – в первую очередь размерами капель жидкого кристалла (ЖК), а также материальными параметрами входящих в состав компонент, главным образом оптическими константами полимера и ЖК [2]. Существование сильной зависимости между электрооптическими свойствами и геометрией капель объясняется тем, что в основе работы ячейки PDLC лежит эффект регулируемого электрическим полем светорассеяния, заключающийся в переориентации капель ЖК во внешнем электрическом поле. Основная проблема заключается в оптимизации электрооптических свойств PDLC, которые противоположным образом зависят от размеров капель ЖК. Известно, что для переориентации крупных капель требуются меньшие пороговые поля, но время выключения и контраст для таких пленок ухудшаются [5]. Напротив, при уменьшении размеров капель ЖК возрастает светорассеяние и контраст пленок, но при этом происходит нежелательное увеличение порогового напряжения. Сообщалось, что оптимальное сочетание электрооптических свойств получено для PDLC с субмикронными размерами капель [6].

Размеры капель в пленках PDLC зависят от множества параметров, в частности от содержания жидкого кристалла, метода и условий получения пленок, а также от свойств полимерной матрицы. Известно, например, что размеры капель увеличиваются с ростом концентрации ЖК и уменьшением мощности УФ излучения при фотополимеризации [4, 5], введение сурфактанта в полимер изменяет структуру директоров капель и энергию сцепления молекул на границе капля – полимер [4], а диэлектрическая проницаемость и ионная проводимость полимерной матрицы влияет на эффективность распределения электрического поля внутри капли [2].

Ранее в качестве полимерной матрицы нами были изучены сополимеры 2-этилгексилакрилата (ЭГА) с метакриловой кислотой (МАК) и установлено, что композиты на основе этого сополимера характеризуются микронными размерами капель ЖК [8]. Субмикронные размеры капель ЖК удалось получить при использовании системы ЭГА – акриловая кислота (АК) при совместном влиянии модифицирующих добавок – сшивающего агента и передатчика цепи. В связи с этим целью данной работы явилось исследование электрооптических свойств модифицированных и немодифицированных пленок PDLC на основе сополимера ЭГА – АК с размерами капель менее 1 мкм в зависимости от состава полимерной матрицы и концентрации ЖК в пленках PDLC.

### Экспериментальная часть

Пленки PDLC были получены методом фотополимеризации мономерных смесей ЭГА – АК различного состава в присутствии 2 мас. % фотоинициатора Irgacure 651. Содержание ЖК в смеси варьировалось от 20 до 60 объем. %. В качестве ЖК использовали смесь цианобифениловых жидких кристаллов (4'-пентил-4-цианобифенил: 4'-гептил-4-цианобифенил: 4'-октил-4-цианобифенил: 4'-пентил-4-[4-цианобензил]бифенил = 51:25:16:8), известную под названием E7 (Merck) с показателем преломления обыкновенного и необыкновенного луча  $n_o=1,5258$ ,  $n_e=1,7366$ , соответственно. В качестве сшивающих агентов использовали диакрилатэтиленгликоль (ДАЭГ) или диметакрилатэтиленгликоль (ДМЭГ). Для регулирования длины полимерной цепи использовали передатчик цепи додецилмеркаптан (ДДМ).

Исходную реакционную смесь помещали между двумя покровными стеклами и облучали УФ светом с длиной волны  $\lambda = 365$  нм в течение 10 мин на фотолитографической установке СТ-301 мощностью  $W = 0,3$  мВт/см<sup>2</sup>. Толщину получаемых пленок регулировали спессорами (монодисперсные сферические частицы SiO<sub>2</sub>) диаметром 35 мкм. Для структурных измерений использовали покровные стекла толщиной 0,18 мм, для электрооптических – стекла с ITO проводящим слоем ( $\Omega \leq 100$  Ом/см<sup>2</sup>) к которым припаивали индиевые контакты.

Размеры жидкокристаллических капель и распределение капель по размерам оценивали по микрофотографиям, полученным на оптическом поляризационном микроскопе Axioscop 40 Pol (Carl Zeiss) с использованием компьютерной обработки изображений (Peak and Valley Analysis программы TopoMetrix SPMLab NT ver. 5,0). Спектральные характеристики пленок PDLC в диапазоне 0,4 ÷ 1 мкм исследовали на спектрометре с монохроматором МДР-204 (ЛОМО-фотоника).

### Результаты и обсуждение

Типичные изображения капель ЖК в оптическом поляризационном микроскопе представлены на рис. 1. Видно, что капли имеют субмикронные размеры, однако оценить их величину прямым разрешением микроскопа не представлялось возможным. В скрещенных поляризаторах наблюдался цветовой узор, типичный для двулучепреломляющих систем, что свидетельствовало о выпадении ЖК в отдельную фазу.

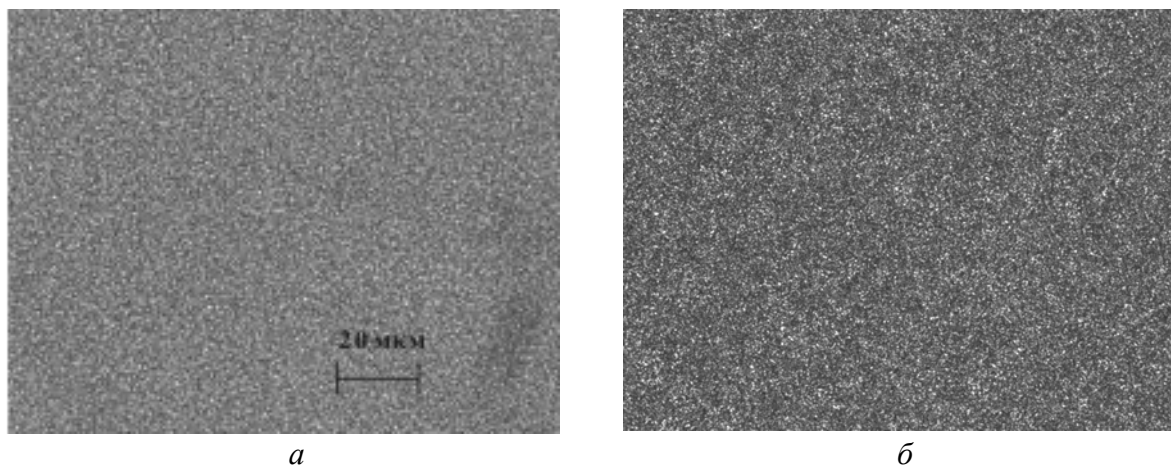


Рис. 1. Микрофотографии модифицированной пленки PDLC на основе сополимера ЭГА–АК = 25:75 мол. %: *a* – изображение в светлом поле; *б* – в скрещенных поляризаторах

Для извлечения информации о наиболее вероятных размерах капель жидкого кристалла в пленках PDLC был применен компьютерный метод обработки изображения, основанный на анализе латеральных размеров неоднородностей на изображении по функции распределения пиков (в градации яркости пикселей) вдоль заданной линии с шагом 1 пкс. Гистограмма распределения неоднородностей давала представление о распределении капель по размерам. Аппроксимация гистограммы проводилась обобщенным гамма-распределением при  $\alpha = \gamma = 2$  [9]:

$$n(R) = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{R^2}{R_M^3} \cdot \exp\left(-\frac{R^2}{R_M^2}\right), \quad (1)$$

где  $R$  – радиус капли;  $R_M$  – радиус капли, соответствующий максимуму функции распределения;  $N$  – объемная плотность рассеивателей. За наиболее вероятный размер капель ЖК в пленках PDLC принимали величину  $R_M$ , соответствующую максимуму распределения (1).

На рис. 2 показано влияние передатчика цепи и сшивающего агента ДАЭГ на кривые распределения по размерам частиц ЖК в пленках PDLC. Видно, что при сополимеризации ЭГА-АК в присутствии передатчика цепи ДДМ (кривая 1) и в присутствии сшивающего агента ДАЭГ (кривая 2) происходит уменьшение размеров капель ЖК и снижение полидисперсности частиц ЖК по сравнению с системой без добавок (кривая 3). Первое может быть связано с тем, что тиолы, к которым относится ДДМ, не только снижают молекулярную массу сополимера, но и сужают его молекулярно-массовое распределение, а также повышают композиционную однородность сополимера [10, 11]. Именно совокупность этих факторов, скорее всего, и приводит к уменьшению размеров капель ЖК. В случае ДАЭГ (или ДМЭГ) возникает пространственно сшитая структура, в результате чего уменьшается подвижность полимерных цепей, которая ограничивает процессы слияния капель ЖК, и соответственно, их размеры.

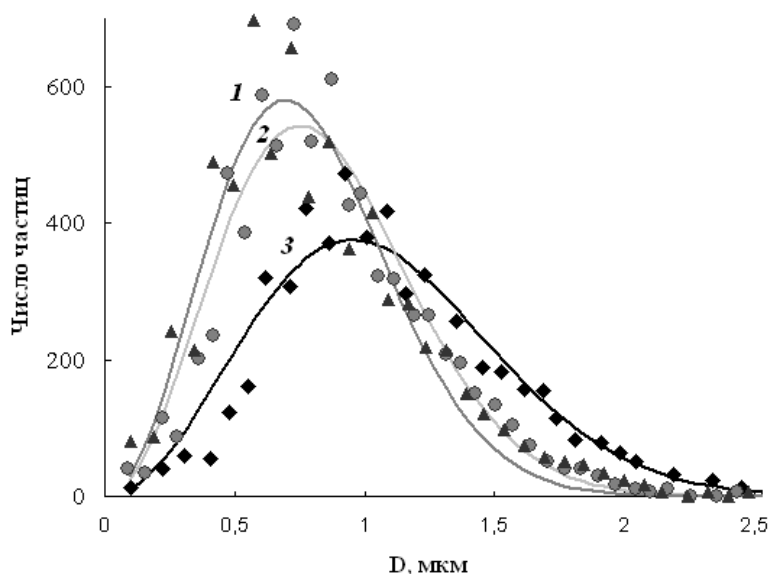


Рис. 2. Распределение по размерам капель ЖК, формирующихся при полимеризации ЭГА-АК= 25:75 мол. % с добавками: 0,5 мол. % ДДМ (1), 0,5 мол. % ДАЭГ (2) и без добавок (3)

На рис. 3 представлены спектры пропускания модифицированных ДМЭГ и ДДМ пленок PDLC, из которого видно, что с ростом концентрации ЖК изменяется спектральный состав пропускаемого света как во включенном, так и в выключенном состоянии. При увеличении концентрации ЖК от 20 до 60 % коэффициент пропускания пленок PDLC ( $\lambda = 630$  нм) в выключенном состоянии (кривые 1'– 5') уменьшается от 10 до 1– 2 %. Следует отметить, что при содержании ЖК выше 50 % пропускание в выключенном состоянии слабо зависит от длины волны и не превышает 2 % во всем видимом диапазоне. Во включенном состоянии пленки при концентрации ЖК выше

30 % пропускают на 10 ÷ 15 % меньше по сравнению с пленкой с 20 % ЖК и при этом сильнее рассеивают короткие длины волн.

На рис. 4 представлены коэффициенты пропускания для модифицированной и немодифицированной пленок PDLC с одинаковой концентрацией ЖК в зависимости от длины волны излучения. Как и следовало ожидать, спектральные характеристики пленок PDLC зависят не только от концентрации ЖК, но и от присутствия модифицирующих агентов в сополимере ЭГА-АК. Видно, что для немодифицированной пленки коэффициент пропускания в открытом состоянии (кривая 1) близок к пропусканию полимерной пленки, не содержащей ЖК (кривая 3). Пропускание такой пленки в выключенном состоянии (кривая 1') резко возрастает, начиная с длины волны излучения ~ 450 нм, и в длинноволновой области видимого диапазона может достигать 30 %, что сильно ухудшает контрастные характеристики. Напротив, в модифицированных пленках пропускание в открытом состоянии не превышает 70 % (кривая 2), тогда как в выключенном состоянии пленка одинаково хорошо рассеивает свет практически во всем видимом диапазоне (кривая 2').

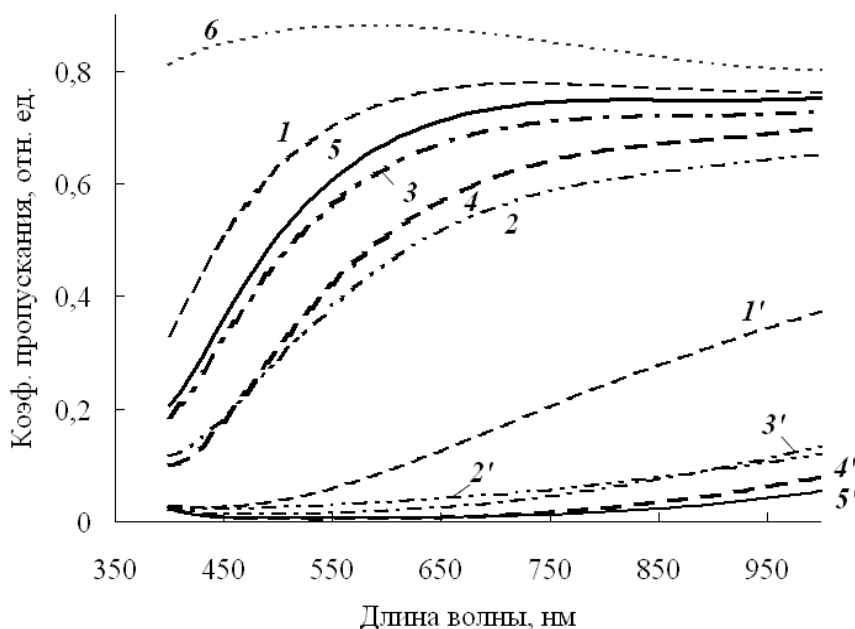


Рис. 3. Спектральные характеристики модифицированных пленок PDLC основе сополимера ЭГА-АК = 44:56 мол. % с 1,5 мол. % ДДМ и 2 мол. % ДМЭГ во включенном (1, 2, 3, 4, 5) и выключенном состоянии (1', 2', 3', 4', 5') соответственно при различном содержании ЖК, об. %: 20 (1, 1'), 30 (2, 2'), 45 (3, 3'), 55 (4, 4'), 60 (5, 5'). Кривая 6 – полимерная пленка без ЖК, модифицированная 1 мол. % ДАЭГ

Для получения количественных характеристик по спектрам пропускания был рассчитан коэффициент контраста пленок по формуле  $K = (T_{\max} - T_{\min}) / (T_{\max} + T_{\min})$ , где  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$  – максимальное пропускание во включенном состоянии и минимальное – в выключенном. На рис. 5 приведены зависимости коэффициента контраста для модифицированных (а) и немодифицированных (б) пленок PDLC с различным содержанием ЖК от длины волны излучения. Видно, что контраст пленок PDLC возрастает при введении в полимер модификаторов (сшивающих агентов и передатчика цепи), а также при увеличении концентрации ЖК. В модифицированных структурах с концентрацией

ЖК  $\geq 30$  об. % контраст слабо зависит от длины волны излучения (кривые 2 – 5 на рис. 5, а) и имеет максимум на длине волны 0,63 мкм. Немодифицированные структуры имеют максимальный контраст на более коротких длинах волн, который резко падает на краю длинноволновой области спектра (рис. 5, б). В целом немодифицированные пленки характеризуются гораздо меньшим контрастом и более сильной его зависимостью от длины волны излучения.

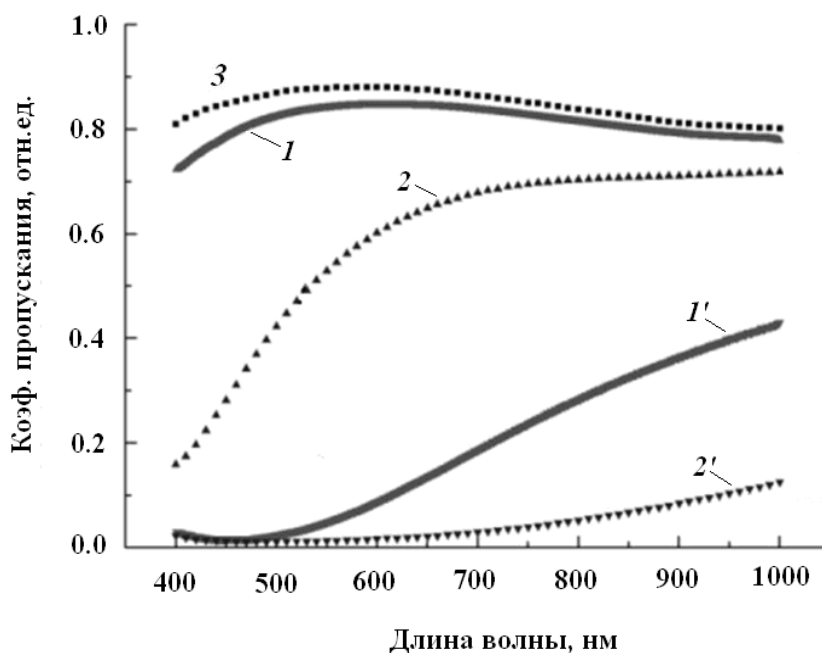


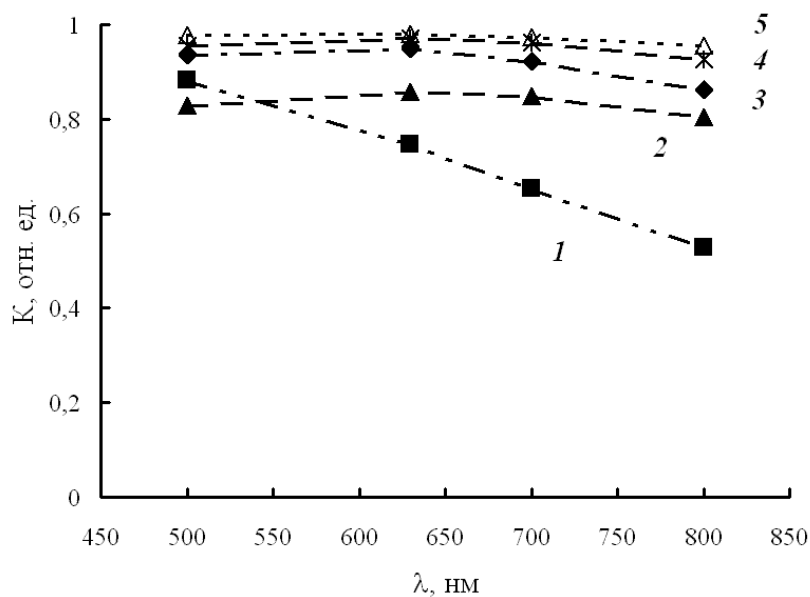
Рис. 4. Спектральные характеристики модифицированных и немодифицированных пленок PDLC, содержащих 40 об. % ЖК:

1 (1') – немодифицированная пленка PDLC (75 мол. % АК); 2 (2') – модифицированная пленка PDLC (56 мол. % АК, 1 мол. % ДАЭГ) во включенном (1, 2, 3) и выключенном (1', 2') состоянии; 3 – полимерная пленка (56 мол. % АК, 1 мол. % ДАЭГ) без жидкого кристалла

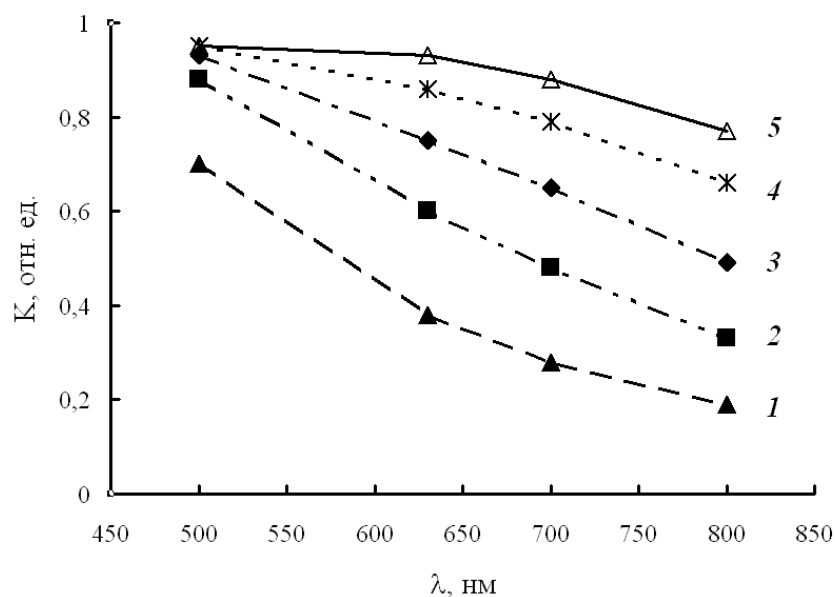
Увеличение контраста в модифицированных пленках PDLC связано с меньшими размерами капель ЖК и уменьшением полидисперсности частиц, что в свою очередь, ведет к увеличению количества рассеивающих центров, т. е. возрастанию светорассеяния пленок PDLC. Кроме того, на величину рассеяния влияет соотношение размеров капель и длины волны излучения. Когда длина световой волны сравнима с размерами частиц, на которых происходит рассеяние, а в модифицированных пленках эти значения составляют  $0,6 \div 0,7$  мкм, то рассеяние этих пленок и контраст должны быть максимальными. Действительно, согласно рис. 5, а, максимальный контраст достигается на длине волны  $\sim 0,63$  мкм (кривая 5). На краях видимого диапазона он лишь незначительно уменьшается, показывая слабую зависимость от длины волны излучения.

На величину контраста также влияет состав сополимера ЭГА–АК. На рис. 6 показано сравнение коэффициентов контраста на длине волны излучения 630 нм в зависимости от концентрации жидкого кристалла в пленках PDLC с различной концентрацией АК в сополимере. Наибольший контраст получен в пленках сополимера с концентрацией 56 мол. % АК (кривая 1), а наименьший – с концентрацией 25 мол. % АК (кри-

вая 3), т. е. зависимость контраста от состава сополимера носит экстремальный характер.



*a*



*б*

Рис. 5. Зависимость коэффициента контраста пленок PDLC модифицированного сополимера ЭГА–АК = 44:56 мол. % + 3 мол. % ДДМ + 2 мол. % ДМЭГ (*a*) и немодифицированного сополимера ЭГА–АК = 25:75 мол. % (*б*) от длины волны при различном содержании ЖК в пленках, об. %:

*a* – 20 (1), 30 (2), 40 (3), 55 (4), 60 (5); *б* – 30 (1), 35 (2), 40 (3), 45 (4), 50 (5)

Полученные результаты хорошо согласуются с данными по влиянию АК на размеры капель ЖК, которое описывается кривой с минимумом в области 50 мол. % АК, представленной на рис. 7. Поскольку при такой концентрации АК размеры капель в пленках PDLC имеют наименьшие размеры, то и рассеяние пленок PDLC в этой области должно быть максимальным. Уменьшение концентрации АК в составе сополимера ЭГА–АК приводит к резкому росту размеров капель вследствие увеличения подвижности полимерных цепей за счет звеньев ЭГА и, соответственно, к ухудшению контраста пленок PDLC. К сказанному следует заметить, что PDLC на основе чистого ЭГА характеризуются нестабильностью структуры и большими размерами капель ЖК (~10 мкм) [8, 10]. Поэтому даже незначительное уменьшение концентрации АК может привести к значительному росту капель и, как следствие, ухудшению контраста пленок PDLC. При концентрации АК выше 50 мол. % в системе ЭГА–АК появляется гетерофазность, что приводит к образованию более крупных капель в процессе полимеризации, влекущему за собой ухудшение контраста пленок.

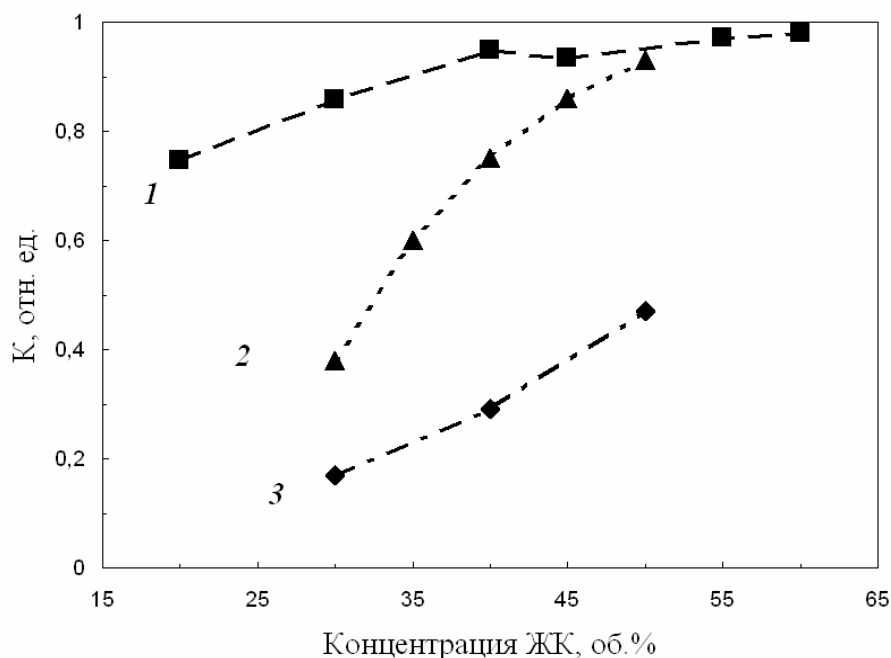


Рис. 6. Зависимость коэффициента контраста ( $\lambda=630$  нм) от концентрации жидкого кристалла в пленках PDLC с различным содержанием АК в сополимере ЭГА–АК: 56 мол. % АК + 3 мол. % ДДМ + 2 мол. % ДМЭГ (1); 75 мол. % АК без добавок (2); 25 мол. % АК без добавок (3)



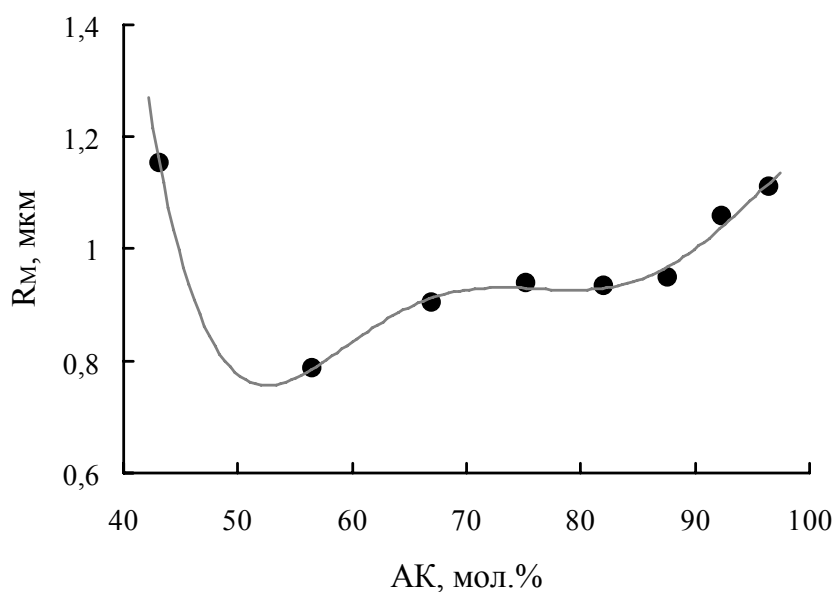


Рис. 7. Зависимость размеров капель от состава сополимера ЭГА-АК в пленках PDLC без добавок с концентрацией ЖК 23 об. %

Кроме улучшения контраста в пленках PDLC, модифицированных добавками сшивающего агента и передатчика цепи, наблюдалось уменьшение напряжения включения, при котором пленка переходит в пропускающее состояние. Напряжение включения  $V_{\text{он}}$  оценивалось при  $0,9(T_{\text{max}} - T_{\text{min}})$  из кривых зависимости коэффициента пропускания от напряжения, представленных на рис. 8.

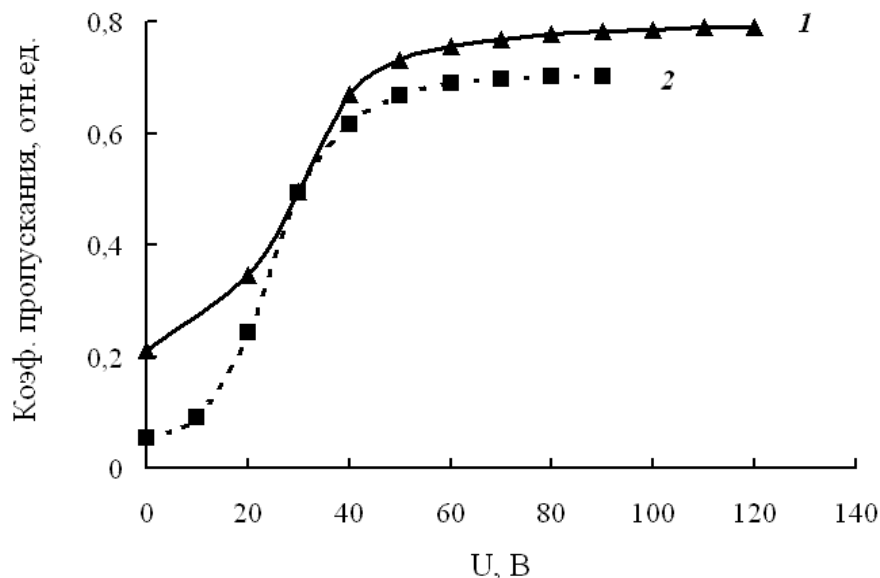


Рис. 8. Зависимость коэффициента пропускания ( $\lambda = 630$  нм) от приложенного напряжения в пленках PDLC сополимера ЭГА-АК = 44:56 мол. %, модифицированного 3 мол. % ДДМ и 2 мол. % ДМЭГ с концентрацией ЖК 20 (1) и 60 (2) об. %

С ростом концентрации ЖК напряжение включения  $V_{on}$  уменьшается и возрастает крутизна вольтконтрастных характеристик. В немодифицированных пленках PDLC значения напряженности электрического поля включения  $E_{on}$ , рассчитанные как  $V_{on}/d$  ( $d$  – толщина пленки), находятся в интервале 3 – 5 В/мкм:

концентрация  $C_{ЖК}$ , об. %: 30 40 50,  
 напряженность поля включения  $E_{on}$ , В/мкм: 5,12 3,96 3,08,

в зависимости от концентрации ЖК, в то время как в модифицированных пленках поле включения снижается до уровня 1 ÷ 3 В/мкм, как видно из представленных в таблице данных.

**Значения напряженности электрического поля включения модифицированных пленок PDLC на основе композиций ЭГА–АК в зависимости от размера капель ЖК**

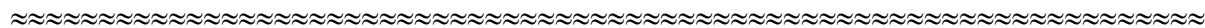
ЭГА–АК–ДМЭГ–ДДМ 44 : 56 : 1 : 1,5		ЭГА–АК–ДАЭГ–ДДМ 25 : 75 : 0,6 : 2,5	
$R_M$ , мкм	$E_{on}$ , В/мкм	$R_M$ , мкм	$E_{on}$ , В/мкм
0,63	1,48	0,52	1,8
0,69	1,64	0,64	1,44
0,81	2,92	0,67	1,4
0,82	2,4	0,76	1,24
–	–	0,78	1,2

Мы полагаем, что уменьшение напряжения включения в модифицированных пленках PDLC обусловлено структурными изменениями полимера – появлением пространственно сшитой сетки или формированием разветвленной структуры.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что на основе сополимера ЭГА-АК можно получать пленки PDLC с субмикронными размерами капель, и что введение модифицирующих добавок сшивающего агента (ДМЭГ/ДАЭГ) и передатчика цепи (ДДМ) в фотоотверждаемую композицию приводит к дальнейшему уменьшению размеров капель ЖК до 0,5 ÷ 0,8 мкм. Показано, что свойства пленок PDLC характеризуются немонотонной зависимостью от состава сополимера ЭГА-АК, в частности, контраст имеет экстремум в области 50 мол. % АК. Установлено, что напряженность поля включения в модифицированных пленках в 1,5 – 3 раза ниже, чем в немодифицированных, и с ростом концентрации ЖК напряжение включения уменьшается, возрастает крутизна вольтконтрастных характеристик и увеличивается контраст пленок PDLC.

**Список литературы**

1. Lin Y. H., Ren H. and Wu S. T. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. P. 4083.
2. Malik P., Raina K.K. // Optical Materials. 2004. Vol. 27. P. 613 – 617.
3. Bouchaour T. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2004. Vol. 413. P. 2165.
4. Carter S. A. et al. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. № 9. P. 5992.



5. *Amundson K., Blaaderen A., Wiltzius P.* // Phys. Rev. E. 1997. Vol. 55. P. 1646.
6. *Abbate M. et. al.* // J. of Materials Science. 2000. Vol. 35. P. 999 – 1008.
7. *Прищепина О. О., Шабанов А. В., Зырянов В. Я.* // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 79. С. 315.
8. *Машин А. И. и др.* // Вестник ННГУ. Сер. ФТТ. 2006. С. 191 – 197.
9. *Афонин О. А., Названов В. Ф.* // ЖТФ. 1990. Т. 60. В. 10. С. 93 – 99.
10. *Сорокина Л. И., Радбиль Т. И. Сорокина Г. Н., Штаркман Б. П.* // Высокомол. соедин. 1983. Сер. А. Т. 25. № 10. С. 2081.
11. *Семчиков Ю. Д., Князева Т. Е., Смирнова Л. А. и др.* // Высокомол. соедин. 1987. Сер. А. Т. 29. № 12. С. 2625.
12. *Roussel F., Buisine J-M.* // Phys. Rev. E. 2000. Vol. 62. № 2. P. 2310 – 2316.

*Поступила в редакцию 17.01.2008 г.*