УДК 532.738:621.315.616

С. В. Сипрова*, А. И. Машин*, Дж. Кидикимо**, Дж. Де Фильпо**, А. В. Коробков*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ОРИЕНТАЦИОННУЮ СТРУКТУРУ КАПЕЛЬ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА В ПЛЕНКАХ PDLC. ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

RESEARCH OF INFLUENCE OF ELECTRIC FIELD ON THE ALIGNMENT STRUCTURE OF LIQUID CRYSTAL DROPLETS IN PDLC FILMS. ELECTROOPTICAL PROPERTIES

* Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23. E-mail: siprova@phys.unn.ru ** Калабрийский университет, Козенца, Италия

Методом разделения фаз, индуцированного полимеризацией, изготовлены пленки капсулированного полимером жидкого кристалла. С помощью поляризационного микроскопа определены исходные конфигурации директора капель жидкого кристалла в пленках: стабильные структуры, промежуточные стабильные структуры, нестабильные ориентационные структуры. Исследовано влияние электрического поля на ориентационную структуру капель. Обнаружены два механизма ориентации капель электрическим полем: плавный и скачкообразный. Наблюдаемые процессы сопоставлены с результатами электрооптических исследований.

Ключевые слова: нематический жидкий кристалл, полимер, ориентационная структура, директор, биполярная конфигурация, радиальная конфигурация, переориентация жидкого кристалла электрическим полем.

Polymer Dispersed Liquid Crystal (PDLC) films were prepared by polymerization induced phase separation method. Initial configurations of the director for the liquid crystal droplets inside the films were determined using a polarized microscope: stable structures, intermediate stable structures, unstable alignment structures. The effect of the electric field on the alignment structure of the droplets was investigated. Two mechanisms of droplets orientation by electric field such as smooth and stepwise were found. The observed processes were compared with the results of electro-optic studies.

Key words: nematic liquid crystal, polymer, alignment structure, director, bipolar configuration, radial configuration, reorientation of liquid crystal by an electric field.

Введение

Разработка и совершенствование современных устройств для оптоэлектроники, информационных технологий, лазерной техники и других применений нуждаются в создании новых функциональных материалов. Одним из перспективных направлений является создание композитных материалов на основе полимеров с различными вариациями включений. Среди них большой интерес вызывают капсулированные полимером жидкие кристаллы (КПЖК, polymer dispersed liquid crystal (PDLC)). Работы в области

[©] Сипрова С. В., Машин А. И., Кидикимо Дж., Де Фильпо Дж., Коробков А. В., 2010

PDLC ведутся в связи с возможностями их практического применения в дисплейной технике, стеклах с регулируемой прозрачностью, телевизионных проекционных системах и в других электрооптических приборах [1]. Данный материал представляет собой полимерную пленку с капсулированными в ней каплями жидкого кристалла, сочетая полезные качества, присущие как полимерам, так и жидким кристаллам. Он характеризуется простой и не дорогой технологией изготовления, гибкостью и механической прочностью полимеров, надежностью в эксплуатации, высокими быстродействием и чувствительностью к внешним воздействиям, в особенности, к электрическому полю.

Фундаментальные исследования PDLC-материалов нацелены на выяснение взаимосвязи структурных характеристик композитных пленок и материальных параметров используемых компонентов с макроскопическими свойствами материала.

Известно, что морфология пленок PDLC зависит от содержания жидкокристаллической фракции в составе полимерной матрицы, а также от метода и условий получения. Оптические и электрооптические свойства такого материала определяются в основном ориентационным упорядочением (конфигурацией) директора внутри капель ЖК, которое, в свою очередь, зависит от граничных условий, морфологии капли и внешних воздействий [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.

Нами было проведено исследование влияния электрического поля на ориентационную структуру капель жидкого кристалла в пленках PDLC. В результате определены стабильные и нестабильные конфигурации директора и их динамика.

В данной работе использовался наиболее простой в исполнении и перспективный для промышленного применения метод получения пленок PDLC – фотоотверждение композиции под воздействием УФ-излучения [3, 4].

Методы получения и исследования образцов

Исследуемые PDLC системы были изготовлены методом разделения фаз, индуцированного полимеризацией (Polymerization-Induced Phase Separation – PIPS) в присутствии 2 мас. % фотоинициатора Irgacure 651. Полимеризация осуществлялась при помощи УФ-света с длиной волны $\lambda = 365$ нм (W = 0,3 мВт/см²) в течение 10 мин на фотолитографической установке СТ-301. Для получения полимерной матрицы PDLC были использованы мономеры 2-этилгексилакрилат (2-ЭГА) и метакриловая кислота (MAK), с показателями преломления 1,436 и 1,431, соответственно. Мономеры перед использованием очищали вакуумной перегонкой. Жидкие кристаллы Е7 и TL202 (Merck), использованные в данной работе, представляют собой смесь нематических жидких кристаллов. В табл. 1 представлены обыкновенный (n_o) и необыкновенный (n_e) показатели преломления лучей ЖК Е7 и TL202.

После смешивания в необходимых концентрациях мономеров и жидкого кристалла, смесь помещалась между двумя стеклянными пластинами (зазор 10 мкм). Для исследования микроструктуры пленки и динамики текстурных изменений при приложении электрического поля использовались тонкие стекла (0,4 мм) с проводящим ITOслоем. Так же были изготовлены образцы-спутники на покровном (0,17 мм) стекле и на стекле с ITO слоем толщиной 1,1 мм.

Таблица 1

название ЖК	no	n _e
E7	1,5258	1,7366
TL202	1,52	1,72

Оптические характеристики жидких кристаллов

Размеры жидкокристаллических капель, их распределение, текстура оценивались по микрофотографиям, полученным на оптическом поляризационном микроскопе Axioscop 40 Pol (Carl Zeiss). Параметры фотографирования одинаковы для всех фотографий. Обработка полученных снимков проводилась при помощи профессиональной программы AxioVision. Спектральные характеристики пленок PDLC в диапазоне $0,3 \div 1,2$ мкм исследовали на спектрометре с монохроматором МДР-204 (ЛОМОфотоника).

Результаты и обсуждение

Конфигурация поля директоров молекул капли жидкого кристалла в полимерных пленках определяет пороговые характеристики ориентационных переходов пленок PDLC под действием электрического поля. Состав полимерной матрицы, скорость полимеризации, граничные условия на линии раздела полимер/жидкий кристалл задают определенную конфигурацию при формировании капли. В данной работе были получены и исследованы две серии пленок PDLC с различными процентным составом мономерной смеси и ЖК (табл. 2).

Таблица 2

№ смеси	марка ЖК	$C_{\mathcal{HK}}$, % мас.	<i>С_{моном. см.}</i> , % мас.	
			<i>С_{МАК}</i> , % мас.	$C_{2-ЭГА}$, % мас.
1 E7	E7	25	75	
	E/		24	76
2 TL2	TI 202	30	70	
	11202		20	80

Качественный и количественный состав исследуемых образцов

Так как в смеси специально не вводились поверхностно-активные вещества для создания заданных граничных условий, то длинные молекулы полимера располагаются произвольным образом в приповерхностной области капли. Зачастую молекулы полимера «клубком» обворачивают капли жидкого кристалла, задавая тем самым тангенциальные граничные условия – планарную ориентацию молекул нематика. Соответственно классификации [5, 6] в данном случае характерна биполярная конфигурация директора с двумя точечными дефектами (буджумами), расположенными на противоположных сторонах капель (рис. 1, a). В некоторых случаях молекула полимера образовывала нормальное (гомеотропное) сцепление нематика, тогда равновесной структурой является радиальное упорядочение директора с точечным дефектом (ежом) в центре капли или на ее поверхности (рис. 1, δ).



Рис. 1. Конфигурация директора в каплях нематика: *а* – биполярная; *б* – радиальная

На микрофотографиях смеси № 1 основная часть капель имеет биполярную конфигурацию директора. При наблюдении в геометрии скрещенных поляризаторов на текстурах биполярных капель видны две симметрично расположенные полосы погасания в форме гипербол, которые исходят из полюсов капли (точечных дефектов), постепенно расширяясь. Если угол между осью симметрии капли и поляризатором 0° или 90°, то полосы формируют форму креста (рис. 2, *a*). Но некоторые текстурные картины капель имеют отличия от биполярных. Нарушение биполярной конфигурации может быть связано с эллиптичностью, неправильной формой и локальным нормальным сцеплением молекул нематика и полимера.



Рис. 2. Текстуры и соответствующие им структуры капель нематического жидкого кристалла Е7 в полимерной матрице (смесь № 1). Конфигурация директора: а – биполярная; б – с одним разрушенным буджумом; в – монополярная; г – предрадиальная. Длина максимальной оси капли а, мкм: а – 2,68; б – 3,95; в – 3,44; г – 3,6.
Эллиптичность капли l = a/c: a – 1,05; б – 1,03; в – 1,17; г – 1

В зависимости от доли нормального сцепления молекул в приграничной зоне, формируются различные промежуточные структуры. При неоднородных граничных условиях в области разрушенного буджума на текстурной картине полоса погасания не сужается, а наоборот, расширяется (рис. 2, δ). В каплях с большей областью гомеотропной ориентации, линии директора распрямляются – структура становится монополярной (рис. 2, δ). Для неё характерен один поверхностный точечный дефект – буджумисток, второй дефект уничтожается, размер его ядра обращается в бесконечность. Также наблюдаются текстуры с предрадиальной конфигурацией директора (рис. 2, ϵ), в данном случае буджум трансформируется в объемный точечный дефект типа «еж» вблизи поверхности [2].

Описанные выше конфигурации относятся к стабильным конфигурациям директора капель нематического жидкого кристалла. Но на микрофотографиях пленок, полученных из смеси \mathbb{N} 2, снятых сразу после фотополимеризации, капли больших размеров (7–10 мкм) имеют нестабильные конфигурации. Такие как *твист*-биполярная (рис. 3, *a*) и *твист*-тороидальная (рис. 3, *b*) структуры. Образование таких структур объясняется деформацией капли во время роста из-за ограничения ее размера толщиной пленки. При зарождении капля имеет сферическую форму. С дальнейшей конденсацией ЖК в каплю, она преимущественно увеличивается в плоскости образца. При этом растягивает вязкую полимерную стенку, ориентируя вдоль окружности макромолекулы полимера. Это способствует формированию бездефектных тангенциальных граничных условий с тороидальной симметрией. Все эти структуры с течением времени трансформируются в классические биполярные [7].



Рис. 3. Текстуры и соответствующие им структуры капель нематического жидкого кристалла TL202 (смесь № 2) в полимерной матрице. Конфигурация директора: *а – твист*-биполярная; *б – твист*-тороидальная. Длина максимальной оси капли *а*, мкм: *а* – 8,44; *б* – 8,63. Эллиптичность капли *l* = *a/c*: *a* – 1,08; *б* – 1,04

При определении структурного упорядочения директоров молекул в каплях нематического ЖК была использована классификация, приведенная в работе [2].

На следующем этапе работы был исследован процесс переориентации капель нематика под действием электрического поля (рис. 4). При каждом увеличении электрического поля (шаг 0,1 В/мкм) снималась фотография пленки PDLC в скрещенных поляризаторах.



Рис. 4. Фотографии массива капель ЖК Е7 (смесь № 1) в скрещенных поляризаторах при различной напряженности электрического поля *E*, В/мкм: a - 4; $\delta - 9$; e - 13; e - 17

При приложении электрического поля перпендикулярно пленке происходит переориентация молекул ЖК в положение, при котором директор молекулы сонаправлен с полем. Величина ориентирующей напряженности поля зависит от характеристик ЖК, полимерной матрицы, формы, размера и исходной конфигурации директора капли нематика. Но так же на характер процесса переориентации капель влияет угол а между осью симметрии капли в начальный момент и направлением поля (рис. 5).



Рис. 5. Угол между осью симметрии капли и напряженностью поля – а

В интервале от 0 до 1,8 В/мкм видимых изменений текстуры не происходит. С увеличением напряжения, для капли с а, близким к 90°, наблюдаются плавные текстурные изменения, вплоть до ее полного гашения. Так как полимерная матрица не создает жесткую фиксацию полюсов, то идет плавный поворот директора капли и дви-

жение буджумов по её поверхности (рис. 6). Данный механизм ориентации капель электрическим полем был рассмотрен в работе [8]. Полюса передвигаются по поверхности капли без разрушения одноосной симметрии ее объема, а величина порогового поля определяется по формуле:

$$E_{c} = \frac{1}{a} \left(\frac{2\varepsilon_{p} + \varepsilon_{lc}}{3\varepsilon_{p}} \right) \left(\frac{K(l^{2} - 1)}{\varepsilon_{0}\Delta\varepsilon} \right)^{1/2} , \qquad (1)$$

где *а* – длина максимальной оси эллипсоидальной капли; l = a/c – отношение длин максимальной и минимальной осей; $\Delta \varepsilon$ – анизотропия диэлектрической проницаемости ЖК; $K = (K_{11} + K_{22} + K_{33})/3$, $K_{ii}(i = 1,2,3)$ – модули упругости соответственно для *S*-, *T*- и *B*-деформации; ε_{lc} и ε_{p} – диэлектрические проницаемости ЖК и полимера; $(2\varepsilon_{p} + \varepsilon_{lc})/3\varepsilon_{p}$ – поправка на действующее поле в капле ЖК; ε_{0} – абсолютная диэлектри-

ческая постоянная.



Рис. 6. Текстурные картины капли с $\alpha = 90^{\circ}$. Напряженность поля *E*, В/мкм: *a* − 6,1; *б* − 7,2; *в* − 8,8; *г* − 9,2. Диаметр капли *d* = 2,55 мкм. Эллиптичность капли *l* = 1. Смесь № 1

Буджумы не перемещаются по поверхности у капель с α близким к 0°, т. к. ось симметрии капли изначально направлена по полю. И текстурные изменения не наблюдаются до достижения приложенным напряжением некоторого критического значения, при котором происходит скачкообразный поворот директоров всех молекул капли одновременно (рис. 7). В данном случае экспериментальная величина порогового поля больше рассчитанной по формуле (1). Возможно, это связано со сложным характером возникающей под действием поля упругой деформации директора ЖК.



Рис. 7. Текстурные картины капли с $\alpha = 0^{\circ}$. Напряженность поля *E*, В/мкм: *a* − 5,6; *б* − 9,9; *в* − 13,1; *г* − 13,2. Диаметр капли *d* = 3,19 мкм. Эллиптичность капли *l* = 1. Смесь № 1

Приведенные в статье смеси были приготовлены для микроскопических исследований, но также нами были проведены электрооптические исследования образцовспутников на прозрачных проводящих подложках. Нами сняты спектры коэффициента пропускания пленок во включенном и выключенном состояниях в оптическом диапазоне от 350 нм до 800 нм (рис. 8). Пленки смеси № 2 весьма прозрачны и в выключенном состоянии, коэффициент пропускания доходит до 70 %. Это согласуется с наблюдаемыми в микроскоп картинами: капли в пленке большие (от 5 до 8 мкм), располагаются в один слой (толщина пленки 10 мкм). Пленки смеси № 1 имеют капли размером от 1 до 3 мкм, и состоят из нескольких слоев капель. Т. е. луч света встречает больше центров рассеянья на пути, и коэффициент пропускания в выключенном состоянии ниже.



Рис. 8. Спектральные зависимости коэффициента пропускания пленок PDLC. 1, 3 – выключенное состояние, 2, 4 – включенное состояние. 1, 2 – смесь № 1; 3, 4 – смесь № 2. Толщина пленки 10 мкм

Зависимости коэффициента пропускания от напряжения имеют типичный вид для данных структур (рис. 9), наличие гистерезиса объясняется более медленным разворотом капли при свободной релаксации упругих напряжений на обратном ходе, нежели при увеличении поля. Напряжение включения второй смеси (45 В) ниже, напряжения включения первой (69 В). Это так же объясняется разницей средних латеральных размеров капель в пленках и подтверждается формулой 1.



Рис. 9. Зависимости коэффициента пропускания пленок от приложенного напряжения. Длина волны света 630 нм. *1* – смесь № 1; *2* – смесь № 2. Толщина пленки 10 мкм

Заключение

В зависимости от состава полимерной матрицы и качественного состава жидкого кристалла капли нематика образуют различные конфигурации. При использовании приведенных в статье составов в большинстве случаев поле директоров нематических капель имеет биполярную структуру. Вследствие нарушения условий на границе раздела полимер/жидкий кристалл также формируются капли с измененным структурным упорядочением директоров. В менее твердой матрице образуются нестабильные конфигурации директора, предшествующие биполярной: *твист*-биполярная и *твист*тороидальная. Исследование влияния электрического поля на ориентационную структуру капель показало, что переориентация происходит различными способами в зависимости от угла между директором капли и электрическим полем. При угле, близком к 90°, происходит плавный поворот директоров молекул капли, а при 0° – направление директоров меняется скачкообразно. Определены электрооптические характеристики PDLC пленок. Электрооптические исследования подтверждают и подкрепляют результаты микроскопии.

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала Высшей Школы».

Список литературы

- 1. Carter S. A., LeGrange J. D., White W. et al. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. № 9. P. 599.
- 2. Прищепа О. О., Шабанов А. В., Зырянов В. Я. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 79. Вып. 6. С. 315.
- 3. Lin Y. H., Ren H., Wu S. T. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. P. 4083.
- 4. Roussel F., Buisine J. M. // Phys. Rev. E. 2000. Vol. 62. P. 2310.
- 5. Воловик Г. Е. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 28. С. 65.
- 6. Воловик Г. Е., Лаврентович О. Д. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 1997.
- 7. *Прищепа О. О., Зырянов В. Я.* // Вестник Красноярского государственного университета. 2005. Вып. 3/4. С. 54.
- 8. Зырянов В. Я., Пресняков В. В., Шабанов А. В. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 14. С. 22.

Поступила в редакцию 17.12.2009 г.