

07

Самоорганизация и электрооптические характеристики композита нематический жидкий кристалл—диацетат целлюлозы

© А.В. Садовой, А.Б. Шиповская, В.Ф. Названов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
E-mail: avsadovoy@rambler.ru

В окончательной редакции 21 мая 2008 г.

Обнаружен устойчивый эффект спонтанной самоорганизации в процессе получения тонких пленок жидкокристаллического композита на основе нематического жидкого кристалла и полимера ацетата целлюлозы. Приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований характеристик оптического пропускания и времен электрооптического отклика данного композита.

PACS: 42.70.Df, 61.30.Pq

Известно, что жидкокристаллические (ЖК) композитные материалы на основе жидких кристаллов и полимерных матриц представляют собой изотропную полимерную пленку с диспергированными в ней каплями жидкого кристалла [1]. Морфологические параметры дисперсной фазы (ЖК-включения) таких систем варьируются по размеру (от 250 nm до 100 μm), форме (от сферической капли до вытянутого эллипсоида), относительному расположению в объеме дисперсионной среды (полимер) и др.

ЖК-композиты, сочетающие полезные качества обоих компонентов, являются весьма перспективным материалом для микроэлектроники и информационных технологий. В последнее время они стали использоваться для изготовления устройств обработки [2,3] и отображения информации [1,4].

В настоящей работе при получении ЖК-композита в качестве полимерной матрицы использовали диацетат целлюлозы — продукт ацетилирования природного полисахарида целлюлозы. Ранее представители этого класса полимеров практически не применялись в изготовлении ЖК-композитов, поскольку показатель преломления эфиров целлюлозы меньше показателя преломления обыкновенного луча жидкого кри-

сталла (имеются в виду основные марки, чаще всего используемые при создании ЖК композитных материалов в силу экономической и технологической целесообразности), что требует введения в исходную систему дополнительных добавок, выравнивающих вышеназванные параметры [5]. Учитывая, что производные целлюлозы не только обладают комплексом ценных свойств, но и являются дешевым крупнотоннажным полимером, имеющим практически неограниченную и ежегодно возобновляемую сырьевую базу, изыскание способов получения ЖК-композитов с ценными свойствами на основе эфиров целлюлозы представляется актуальной задачей.

В данном сообщении приведены результаты экспериментального исследования получения тонких пленок нематический жидкий кристалл—диацетат целлюлозы (НЖК—ДЦ) с эффектом спонтанной самоорганизации морфологии в процессе фазового разделения индуцированного испарением растворителя, а также их электрооптические свойства. Ранее, в работе [6] в процессе пленкообразования системы 4-н-пентил-4'-цианобифенил-полиамид-ацетон в соотношении компонентов жидкий кристалл—полимер 1 ÷ 1.4–1 наблюдали самоорганизацию ЖК-капель в толстом слое композита в ячеистые и цилиндрические кластеры.

Для получения пленок композита использовался нематический жидкий кристалл типа ЖК-807 (НИОПИК, Россия) и диацетат целлюлозы (ОАО „Химволокно“, Россия, г. Энгельс) с содержанием связанной уксусной кислоты 55.2%, средневязкостной молекулярной массой $7.0 \cdot 10^4$ и насыпной плотностью 1.3 g/cm^3 . Пленочные образцы данного полимера прозрачны в видимой области спектра. Показатель преломления диацетата целлюлозы $n_p = 1.46$. Показатели преломления необыкновенного и обыкновенного лучей ЖК-807 $n_e = 1.72$ и $n_o = 1.5$ соответственно.

Композиции ЖК-807—ацетат целлюлозы готовили методом фазового разделения из раствора при испарении единого для всех компонентов растворителя — ацетона (температура кипения 56.2°C), традиционно применяемого в технологии переработки эфира целлюлозы. В специальных опытах методом тонкослойной хроматографии показали отсутствие химических взаимодействий ЖК-807 с ацетоном. Концентрация формовочных растворов составила 10%. Содержание ЖК-807—полимер в исходной системе варьировали в пределах 1 ÷ 6–3 (по весу). Полученный изотропный раствор наносили на подложку с прозрачным проводящим покрытием (SnO_2), расположенную под углом 45° к

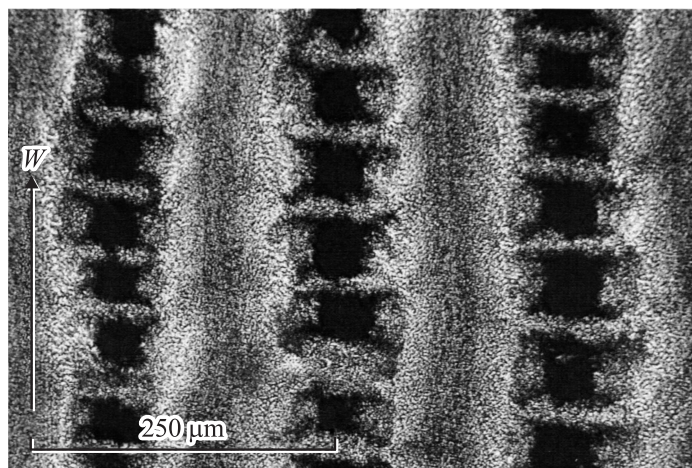


Рис. 1. Микрофотография композитной пленки ЖК-807–диацетат целлюлозы (соотношение компонентов 2:1), полученная через поляризационный микроскоп при скрещенном расположении поляризатора и анализатора. Стрелкой показано направление растекания раствора на подложке при формировании пленки НЖК–ДЦ.

поверхности стекла, при температуре $\approx 24^\circ\text{C}$. После полного испарения растворителя ($t_{ev} \approx 5\text{--}7\text{ s}$) свободную поверхность ЖК-компози́та накрывали стеклом с покрытием SnO_2 . К подложкам полученной ячейки припаивали контакты для приложения внешнего напряжения.

В ходе формирования пленок НЖК–ДЦ наблюдали процесс спонтанной самоорганизации морфологии данного материала. Типичные текстурные картины пленок НЖК–ДЦ представлены на рис. 1, на котором видны крупные и достаточно протяженные ЖК-домены шириной $R_d \approx 25\text{--}35\ \mu\text{m}$ с пустотой в центре („черные отверстия“), выстроенные параллельно друг другу. Расстояние между доменами составило $\approx 70\text{--}100\ \mu\text{m}$. Домены соединены друг с другом тонкими поперечными полосами (или линиями), образуя своеобразную периодическую текстуру в виде „решетки“.

Закономерно возникает вопрос о причинах взаимного упорядочения нелетучих компонентов системы при пленкообразовании. Предположи-

тельно можно выделить следующие процессы, ответственные за самоорганизацию: во-первых, направленное течение исходного трехкомпонентного раствора жидкий кристалл–полимер–растворитель; во-вторых, высокая скорость испарения растворителя и нестационарный массоперенос в объеме формирующейся пленки, следствием чего является резкое изменение поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Наконец, нетипичная (в сравнении с получением традиционных полимер–ЖК-композитов) кинетика разделения исходного изотропного раствора на жидкокристаллическую (ЖК-домены) и аморфно-кристаллическую (полимерная матрица) фазы. Кроме того, спонтанной „ориентационной подстройке“ компонентов системы могут способствовать линейное строение, повышенная жесткость и высокая степень асимметрии макромолекул ацетата целлюлозы [7]. Вполне возможно, что основной вклад в процесс самоорганизации вносит направленное течение исходной системы, так как при горизонтальном расположении подложки данный эффект отсутствует.

Пропускание когерентного излучения с длиной волны $\lambda = 0.635 \mu\text{m}$ пленками НЖК–ДЦ в зависимости от величины управляющего электрического поля измеряли при параллельном и скрещенном положениях поляризатора и анализатора [8]. На образец подавали синусоидальное электрическое напряжение с частотой $f = 1 \text{ kHz}$.

Результаты эксперимента приведены на рис. 2. Пороговое напряжение электрооптического отклика исследованного композита составляет $U_f = 5 \text{ V}$ (переход Фредерикса), что в несколько раз меньше в сравнении с традиционными образцами композитных материалов, например, с размером ЖК-капель $d_d = 2.5 \mu\text{m}$. Напряжение $U_S = 100 \text{ V}$ — напряжение, при котором пропускание образца выходит на насыщение. Значение пропускания образца во включенном состоянии составило 20%. В зависимости от толщины пленки значение пропускания НЖК–ДЦ варьировалось от 20 до 80%.

Будем считать, что ЖК-домены построены из капель ЖК-807, имеющих форму сильно сплюсненного в плоскости полимерной матрицы эллипсоида, осью вращения которых является расположенная по нормали к поверхности композита малая ось. Тогда зависимость пропускания излучения может быть рассчитана в приближении аномальной дифракции, подробно описанной в работах [9–11].

При расчете зависимости пропускания излучения от приложенного к ЖК-композиту поля использовались следующие параметры: сред-

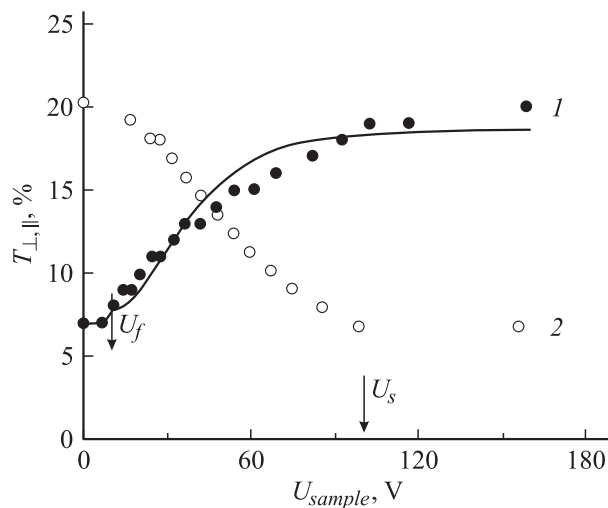


Рис. 2. Зависимость пропускания $T_{\perp,||}$ от величины управляющего напряжения U_{sample} при параллельном (1) и скрещенном (2) расположении поляризатора и анализатора. Сплошная линия — теоретический расчет.

ний размер ЖК-домена $R_d = 30 \mu\text{m}$, толщина пленки $d_s = 10 \mu\text{m}$ и безразмерные коэффициенты параметра порядка слоя $E_{d1} = 5.5 \mu\text{V/m}$, $E_{d2} = 1 \mu\text{V/m}$. Теоретически рассчитанная зависимость пропускания от управляющего напряжения показана на рис. 2 сплошной линией.

Динамические процессы в ЖК-композитах определяются в основном (кроме энергий сцепления молекул жидкого кристалла с полимером в капле) структурой и формой ЖК-капель. Последние существенно влияют на время переориентации образца под действием электрического поля и на время релаксации в исходное состояние.

Времена включения и выключения изготовленных ячеек на основе композита ЖК-807–ацетат целлюлозы измеряли согласно [7]. На образец подавался прямоугольный импульс напряжения с амплитудой $A = 30 \text{ V}$, длительностью $\tau_p = 1 \text{ ms}$ и частотой $f = 20 \text{ Hz}$. Сигнал с фотоприемника выводился на осциллограф. Экспериментально определенное время переориентации составило $\tau_{on} = 0.2 \text{ ms}$, время релаксации — $\tau_{off} = 7 \text{ ms}$. Как и ожидалось, с увеличением амплитуды питающего

импульса время переориентации уменьшается. Так, при $A \geq U_f$ время включения порядка ≈ 0.9 ms, а при $A \gg U_f$ — ≈ 0.2 ms. Время релаксации не зависит от величины амплитуды питающего импульса.

Предложенный метод формирования пленок позволяет получать стабильные эффекты самоорганизации структуры ЖК-композита, выраженные во взаимной упорядоченности ансамблей ЖК-доменов в периодическую текстуру в виде „решетки“. Измерение пропускания излучения и электрооптического отклика показало возможность использования пленок НЖК–ДЦ в качестве электроактивных пленок. Мы полагаем, что данное направление получения ЖК полимеркомпозитных пленок, существенным образом отличающихся по морфологии от классических ЖК-композитов, перспективно для разработки приборов отображения и обработки информации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 07-02-01467а.

Список литературы

- [1] Жаркова Г.М., Сонин А.С. // Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: ВО „Наука“, 1994. 211 с.
- [2] Liu Y.J., Sun X.W., Dai H.T. // Opt. Materials. 2005. V. 27. P. 1451–1455.
- [3] Ramanitra H., Chanclou P., Vinouze B. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2003. V. 404. P. 57–73.
- [4] Chari K., Rankin Ch.M., Johnson D.M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 043 502.
- [5] Klosowicz S.J., Zmija J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 249. P. 163–169.
- [6] Golovataya N.M., Kurik M.V., Lavrentovich O.D. // Liq. Cryst. 1990. V. 7. N 2. P. 287–291.
- [7] Папков С.П., Куличихин В.Г. // Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977. 246 с.
- [8] Sadovoy A.V., Nazvanov V.F. // Proc. SPIE. 2006. V. 6164. P. 65–68.
- [9] Žumer S. // Phys. Rev. A. 1988. V. 37. N 10. P. 4006–4015.
- [10] Kelly J.R., Palfy-Muhoray P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 243. P. 11–29.
- [11] Vicari L. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. N 10. P. 6612–6615.