

УДК 532.783

Температурно индуцированные изменения конфигурации директора в каплях нематика, диспергированного в поливинилпирролидоне

Виталий С.Сутормин*

Институт инженерной физики и радиоэлектроники,
Сибирский федеральный университет,
Свободный 79, Красноярск, 660041,
Россия

Михаил Н.Крахалев†

Оксана О.Прищепа‡

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Академгородок 50/38, Красноярск, 660036,
Россия,
Сибирский государственный аэрокосмический университет,
Красноярский рабочий 31, Красноярск, 660014,
Россия

Получена 27.03.2009, окончательный вариант 20.05.2009, принята к печати 10.06.2009

В работе изучены преобразования конфигурации директора в каплях нематика, вызванные термомодулированной модификацией граничных условий. Исследования проводились для нематического жидкого кристалла 5CB (4-н-пентил-4'-цианобифенил), который допировался сурфактантом — лецитином, а затем диспергировался в поливинилпирролидоне. Показано, что при нагревании граничные условия изменяются от планарных к гомеотропным, что приводит к трансформации конфигурации директора в капле нематика. При охлаждении образца наблюдалось обратное изменение поверхностного сцепления от гомеотропного к планарному. В обоих случаях ориентационно-структурные превращения могут происходить по двум различным сценариям.

Ключевые слова: капсулированные полимером жидкие кристаллы, нематик, сурфактант, граница раздела, поверхностное сцепление, конфигурация директора.

Введение

Разработка композитов с использованием полимеров и жидких кристаллов (ЖК) является одним из интенсивно развивающихся направлений в области оптического материаловедения. Специфика свойств данных материалов определяется большим многообразием различных типов ориентационного упорядочения ЖК в объемных образованиях, наличием в них топологических дефектов, их лабильностью и высокой чувствительностью к различным воздействиям (температуре, электрическому полю и т.д.).

В работе [1] была реализована температурно-индуцированная модификация граничных условий (поверхностного сцепления молекул ЖК с матрицей) в композите, где в качестве

*e-mail: sutormin_vetal@mail.ru

†e-mail: kmn@iph.krasn.ru

‡e-mail: p_oksana@iph.krasn.ru

© Siberian Federal University. All rights reserved

матрицы использовалась жидкая смесь глицерина и лецитина. При изменении граничных условий от гомеотропных к планарным в каплях нематического ЖК (НЖК) происходил переход радиальной конфигурации директора в биполярную. Целью настоящей работы является проведение аналогичных исследований трансформации ориентационной структуры в каплях нематика, капсулированного в твердой полимерной матрице, при изменении температуры.

1. Эксперимент

Для исследования был выбран хорошо изученный различными методами НЖК 4-н-пентил-4'-цианобифенил (5ЦБ). Температурный интервал существования мезофазы данного ЖК составляет $22 \div 35^\circ\text{C}$. При $T = 23^\circ\text{C}$ ($\lambda = 0,589$ мкм) показатели преломления 5ЦБ $n_{\parallel} = 1,725$; $n_{\perp} = 1,534$ [2] (n_{\parallel} , n_{\perp} — показатели преломления ЖК для света, поляризованного, соответственно, параллельно или перпендикулярно директору). В качестве полимерной матрицы использовался поливинилпирролидон (ПВП) (показатель преломления $n_p = 1,52$ ($\lambda = 0,589$ мкм) при 20°C [3]), обеспечивающий для выбранного жидкого кристалла тангенциальные условия сцепления на границе раздела. ПВП допировался поверхностно-активным веществом (сурфактантом) лецитином, при определенной концентрации способным задать нормальные граничные условия на межфазной границе "полимер-ЖК". Мы добавляли 0,35 % и 0,68 % лецитина. Таких концентраций сурфактанта было недостаточно для модификации поверхностного сцепления в гомеотропное состояние при комнатной температуре.

Образцы композитных пленок приготавливались методом эмульгирования [4]. Суть данного метода заключается в том, что ЖК соединяется с водным раствором полимера, не растворяясь в нем, и посредством механического перемешивания или ультразвукового диспергирования разбивается на мелкие капли необходимого размера. В результате испарения растворителя происходит отверждение полимерной матрицы, в которой закапсулирован ансамбль капель ЖК. Как видно, состав композиции достаточно хорошо удовлетворяет условию

$$n_{\perp} = n_p, \quad (1)$$

что удобно для идентификации ориентационной структуры капель ЖК посредством анализа их текстурных картин в поляризованном свете [5].

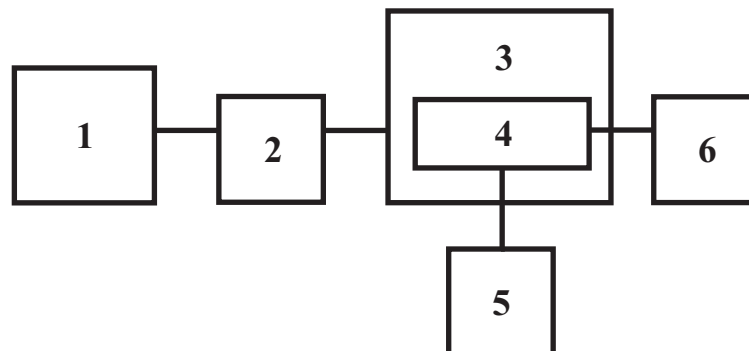


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 — компьютер, 2 — видеокамера, 3 — поляризационный микроскоп, 4 — термокувета, 5 — электронный термометр, 6 — источник питания постоянного тока

Исследование полученных образцов проводилось с помощью экспериментальной установки, блок-схема которой изображена на рис. 1. Данная установка состоит из регистрирующего блока (компьютера и видеокамеры), поляризационного оптического микроскопа, необходимого для изучения морфологических характеристик композитных пленок и текстурных картин в каплях ЖК, и термокуветы, специально изготовленной для температурных исследований. Образец, представляющий собой стеклянную подложку, куда наносилась композитная пленка, помещался в термокувету, которая затем подключалась к источнику питания, обеспечивающему контролируемый нагрев и охлаждение. Температура образца определялась с помощью электронного термометра.

2. Результаты

На рис. 2 показан первый сценарий ориентационно-структурных превращений в капле нематика при нагревании, реализующийся при концентрации лецитина, равной 0,35 %.

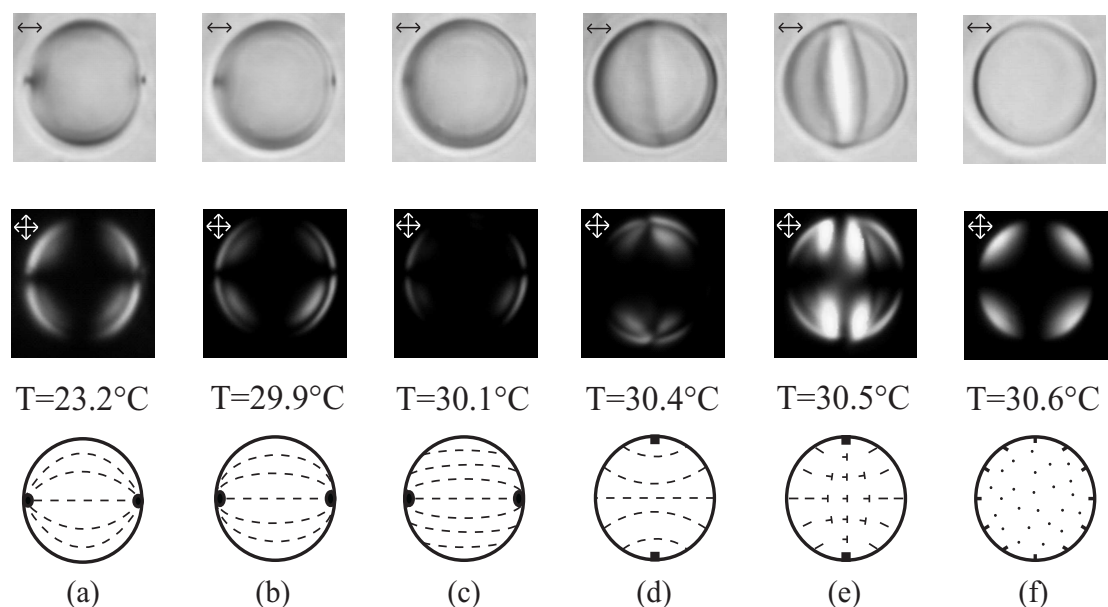


Рис. 2. Микрофотографии без анализатора (верхний ряд), в скрещенных поляризаторах (средний ряд) и соответствующие конфигурации директора (нижний ряд) капли нематика, сделанные последовательно при нагревании образца: (a)–(c) — биполярные, (d)–(f) — аксиальные. "Гвоздиками" здесь и далее показаны молекулы, наклоненные к плоскости рисунка. Длина "гвоздика" пропорциональна косинусу угла наклона. Размер капли 18,7 мкм. Концентрация лецитина 0,35 %

При комнатной температуре ($T = 23,2^{\circ}\text{C}$) реализуется биполярная конфигурация директора (рис. 2а), которая характерна для тангенциальных граничных условий. Данная структура имеет два полюса — точечных дефекта (буджума), расположенных на диаметрально противоположных сторонах капли. Верхняя и нижняя границы капли проявляются наиболее отчетливо (рис. 2а, верхний ряд), поскольку здесь поляризация света совпадает с направлением директора ЖК. Напротив, участки с ортогональной ориентацией директора

и поляризации света видны менее отчетливо, так как здесь градиент показателя преломления $n_{\perp} - n_p$ минимален. В скрещенных поляризаторах (рис. 2а, средний ряд), в области капли вдоль биполярной оси и перпендикулярной ей, наблюдается темная область. Это означает, что здесь директор ориентирован параллельно одному из поляризаторов. При нагревании происходит трансформация граничных условий. За счет добавки сурфактанта тангенциальное сцепление ослабляется, и граничные условия становятся наклонными ($T = 29,9^{\circ}\text{C}$ (рис. 2b)). Подробный анализ текстуры капли на рис. 2b подтверждает данный факт. Видно, что увеличилась темная область капли (рис. 2b, средний ряд), а приграничные участки, вблизи полюсов капли (рис. 2b, верхний ряд) стали более резкими. При $T = 30,1^{\circ}\text{C}$ практически вся капля затемнена (рис. 2c, средний ряд), что свидетельствует о почти однородной ориентации директора в ее объеме. Процесс рассасывания буджумов проявляется в ослаблении темных пятен, соответствующих их локализации (рис. 2c, верхний ряд). При достижении $T = 30,4^{\circ}\text{C}$ в капле происходит разрушение буджумов (рис. 2d) и образуется кольцевой дефект. Текстурная картина, изображенная на рис. 2d, соответствует аксиальной конфигурации директора, характерной для гомеотропных граничных условий. При дальнейшем нагревании до $T = 30,6^{\circ}\text{C}$ происходит поворот оси симметрии аксиальной конфигурации на 90° из плоскости рисунка перпендикулярно ей. Такая структура сохраняется вплоть до точки фазового перехода нематик — изотропная жидкость ($T_C = 35^{\circ}\text{C}$).

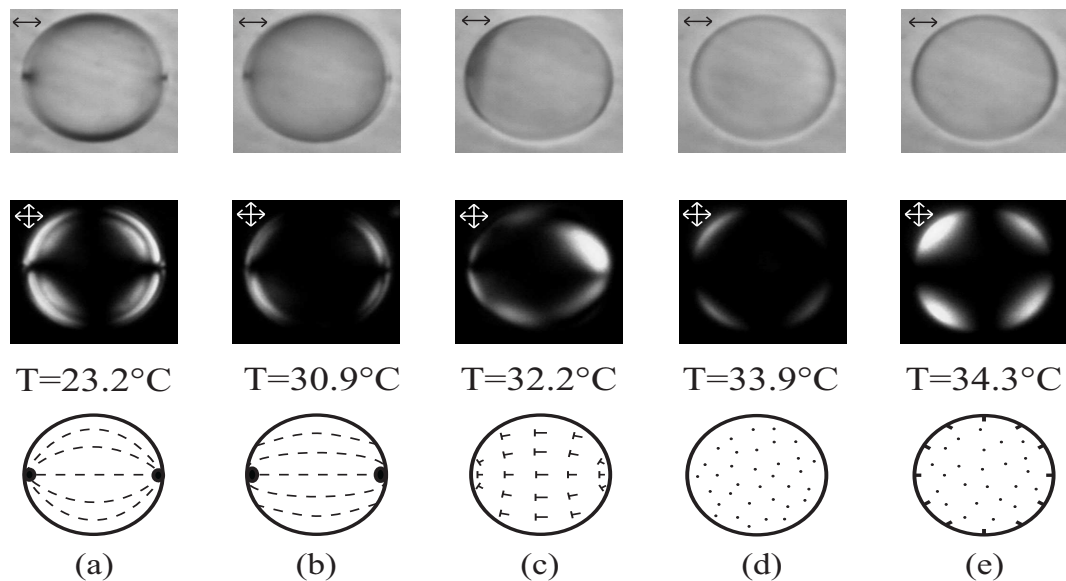


Рис. 3. Микрофотографии без анализатора (верхний ряд), в скрещенных поляризаторах (средний ряд) и соответствующие конфигурации директора (нижний ряд) капли нематика, сделанные последовательно при нагревании образца: (a)–(c) — биполярные, (d) и (e) — аксиальные. Размер капли 29,9 мкм. Концентрация лецитина 0,68 %

Кроме этого, в данной работе было обнаружено, что ориентационно-структурные изменения в капле нематика при нагревании могут происходить и по второму сценарию (рис. 3).

При комнатной температуре ($T = 23,2^{\circ}\text{C}$) также реализуется биполярная конфигурация директора (рис. 3а). Как и в первом сценарии, при нагревании образуются наклонные

граничные условия (рис. 3b). Но при достижении $T = 32,2^{\circ}\text{C}$ происходит поворот биполярной оси, буджумы выходят из плоскости центрального горизонтального сечения (рис. 3c) и затем разрушаются. Увеличение температуры образца до $T = 33,9^{\circ}\text{C}$ приводит к изменению граничных условий от наклонных до преимущественно нормальных, что проявляется в возникновении бездефектной аксиальной конфигурации (рис. 3d), характерной для однородной ориентации директора вдоль оси наблюдения за исключением экваториального пояса в плоскости пленки, где директор немного отклонен. При дальнейшем нагревании сцепление становится нормальным, что проявляется в увеличении площади четырех просветленных секторов (рис. 3e, $T = 34,3^{\circ}\text{C}$).

Результаты рассмотрения обратного процесса — охлаждения исследуемых капель из изотропной фазы представлены на рис. 4.

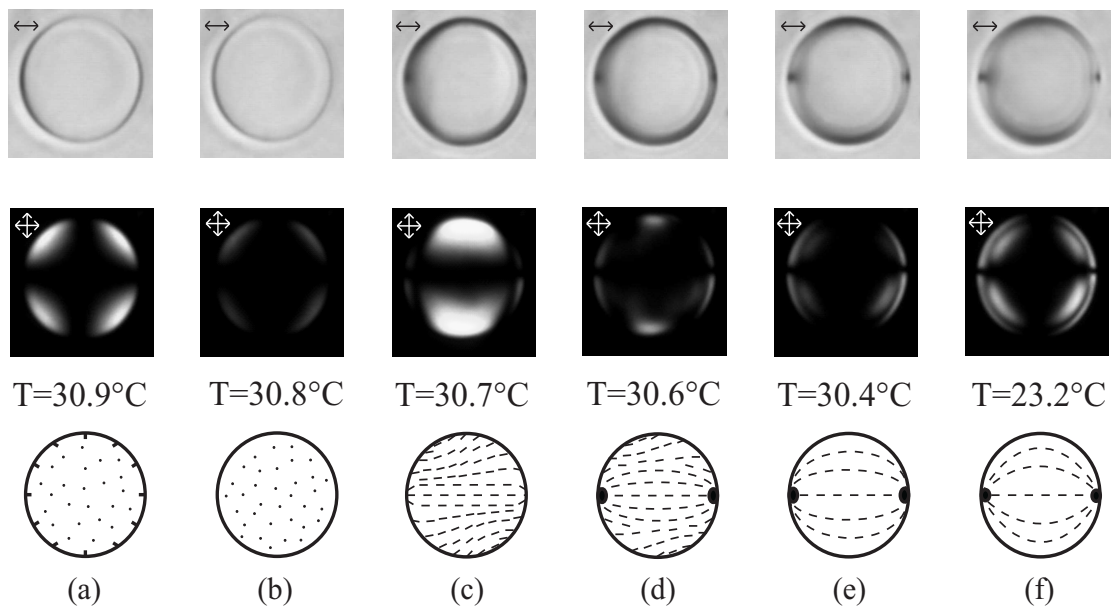


Рис. 4. Микрофотографии без анализатора (верхний ряд), в скрещенных поляризаторах (средний ряд) и соответствующие конфигурации директора (нижний ряд) капли нематика, сделанные при охлаждении образца: (a) и (b) — аксиальные, (c) — переходная структура, (d)–(f) — биполярные. Размер капли 18,7 мкм. Концентрация лецитина 0,35 %

При $T = 30,9^{\circ}\text{C}$ образуется аксиальная конфигурация (рис. 4a), характерная для гомеотропных граничных условий. При достижении $T = 30,8^{\circ}\text{C}$ директор начинает отклоняться от нормали к поверхности (рис. 4b), что проявляется в уменьшении площади четырех просветленных секторов. Дальнейшее охлаждение приводит к резкому изменению граничных условий от преимущественно нормальных до неоднородных наклонных, которые ранее не наблюдались (рис. 4c). При $T = 30,6^{\circ}\text{C}$ образуется биполярная конфигурация (рис. 4d). Затем происходит плавный переход неоднородных граничных условий к наклонно-тангенциальными (рис. 4e), и при охлаждении до комнатной температуры капля возвращается к исходной биполярной конфигурации директора (рис. 4f).

Возможен и другой вариант ориентационно-структурных превращений (рис. 5).

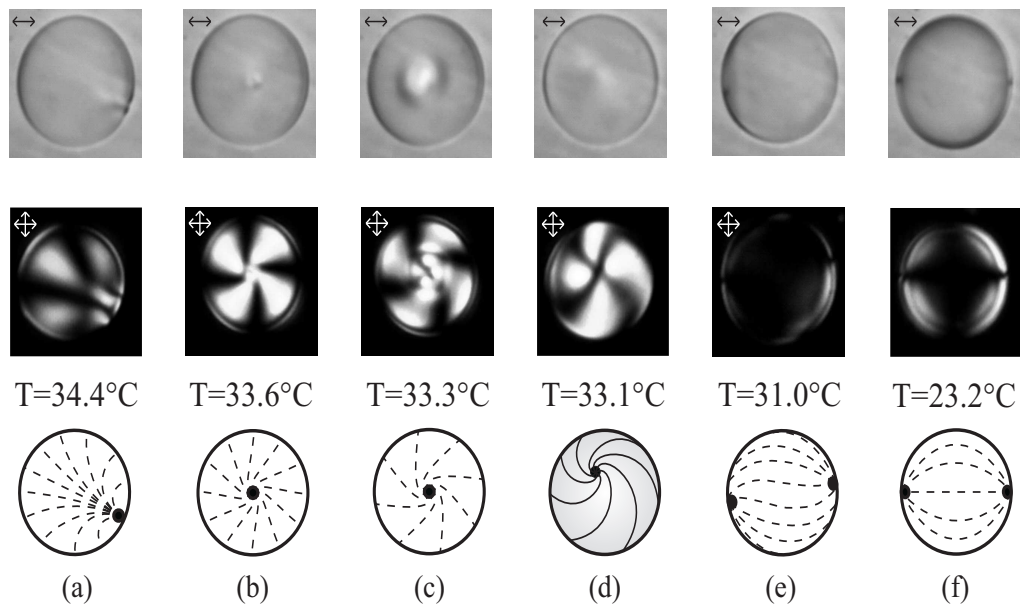


Рис. 5. Микрофотографии без анализатора (верхний ряд), в скрещенных поляризаторах (средний ряд) и соответствующие конфигурации директора (нижний ряд) капли нематика, сделанные при охлаждении образца: (a) — вытекшая радиальная, (b) — твист-радиальная, (c) — переходная структура, (d), (e) — твист-биполярные, (f) — биполярная. В случае (d) распределение директора показано на поверхности капли. Размер капли 29,9 мкм. Концентрация лецитина 0,68 %

При охлаждении из изотропно-жидкой фазы вначале образуется вытекшая радиальная конфигурация (рис. 5а, $T = 34,4^{\circ}\text{C}$), которая была нами идентифицирована путем сравнения с характерными текстурными картинками, рассчитанными ранее теоретически в [5]. Дальнейшее охлаждение образца показало, что приповерхностный дефект смещается в центр капли и при $T = 33,6^{\circ}\text{C}$ образуется твист-радиальная ориентационная структура (рис. 5b). Затем происходит изменение граничных условий от нормальных к наклонным, что при $T = 33,3^{\circ}\text{C}$ приводит к формированию в центре капли кольца (рис. 5c), которое увеличивается в диаметре. Достигнув границы капли при $T = 33,1^{\circ}\text{C}$ (рис. 5d), кольцо исчезает, а вместо него появляются два буджума, образуя твист-биполярную конфигурацию. Затем происходит поворот биполярной оси (рис. 5e) в плоскость пленки, и далее при достижении комнатной температуры капля релаксирует в исходную биполярную конфигурацию директора (рис. 5f).

Заключение

Показано, что в исследуемых композитах при вариации температуры происходит изменение граничных условий, приводящее к трансформации ориентационной структуры в каплях НЖК. Обнаружено, что при нагреве происходит превращение биполярной конфигурации в аксиальную, развивающееся по двум сценариям. При охлаждении из изотропной фазы вначале могут сформироваться две различные ориентационные структуры директора, характерные для гомеотропных граничных условий, которые затем преобразуются в биполярную конфигурацию с планарным сцеплением. Наблюдаемые ориентационно-структурные

превращения происходят по сценариям, существенно отличающимся от случая изотропно-жидкой матрицы [1].

Работа выполнена при поддержке грантов: РФФИ №08-03-01007; НШ 3818.2008.3; №110 и 144 СО РАН; г/к 02.740.11.0220, ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России", МБНФ им. К.И. Замаева, Фонда содействия отечественной науке.

Список литературы

- [1] Г.Е.Воловик, О.Д.Лаврентович, Топологическая динамика дефектов: буджумы в каплях нематика, *ЖЭТФ*, **85**(1983), 1997-2010.
- [2] В.Я.Зырянов, В.Ш.Эпштейн, Измерение показателей преломления жидкого кристалла с использованием перестраиваемого источника когерентного инфракрасного излучения, *ПТЭ*, (1987), №2, 164-166.
- [3] Ф.П.Сидельковская, Химия N-винилпирролидона и его полимеров, М., Наука, 1970.
- [4] Г.М.Жаркова, А.С.Сонин, Жидкокристаллические композиты, Новосибирск, Наука, 1994.
- [5] О.О.Prishchepa, A.V.Shabanov, V.Ya.Zyryanov, Director configurations in nematic droplets with inhomogeneous boundary conditions, *Phys. Rev. E*, **72**(2005), 031712.

Thermo-Induced Transformations of Director Configuration within Nematic Droplets Dispersed in Polyvinylpyrrolidone

Vitaly S.Sutormin
Mikhail N.Krakhalev
Oxana O.Prishchepa

The transformations of the director configuration within the nematic droplets induced by temperature modification of boundary conditions have been studied. Nematic liquid crystal 5CB (4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl) doped with lecithin and dispersed in polyvinylpyrrolidone has been tested. As was shown, under heating the boundary conditions are changed from planar to homeotropic. It results in transformation of the director configuration in the nematic droplets. The inverse modification of the surface anchoring from homeotropic to planar has been observed at cooling. In both cases the transformations of orientational structure may occur in two different scenarios.

Keywords: polymer dispersed liquid crystals, nematic, surfactant, interface, surface anchoring, director configuration.