

УДК 532.783

А. П. Гардымова¹, А. В. Бурмитских¹, В. Я. Зырянов²

ЭФФЕКТ ПАМЯТИ В КАПЛЯХ ХОЛЕСТЕРИКОВ, ДОПИРОВАННЫХ ИОННЫМ СУРФАКТАНТОМ

MEMORY EFFECT IN CHOLESTERIC DROPLETS DOPED WITH IONIC SURFACTANT

¹Сибирский федеральный университет,

Институт инженерной физики и радиоэлектроники,

660041 Красноярск, пр. Свободный, 79. E-mail: gard@iph.krasn.ru

²Институт физики им. Л. В. Киренского, Красноярский научный центр, СО РАН

660036 Красноярск, Академгородок, 50. E-mail: zyg@iph.krasn.ru

Рассматривается эффект памяти в композитном жидкокристаллическом материале, представляющем собой полимерную пленку с диспергированными в ней каплями холестерического жидкого кристалла, допированного ионообразующим поверхностно-активным веществом. Эффект оптической памяти обусловлен переключением капель холестерика между различными ориентационными состояниями, стабильность которых обеспечивается за счет изменения граничных условий ионами сурфактанта под действием электрического поля.

Ключевые слова: холестерический жидкий кристалл, полимер, ионное поверхностно-активное вещество, граница раздела, капля, конфигурация директора, электрооптика.

A memory effect in liquid crystalline composite material is considered. The studied material represents a polymer film with cholesteric liquid crystal droplets dispersed in it. The cholesteric material was doped with an ionic surfactant. Optical memory effect is caused by a switching of cholesteric droplets between various stable orientation states. A stability of the states is provided due to a change of the boundary conditions by the surfactant ions under the action of electric field.

Key words: cholesteric liquid crystal, polymer, ionic surfactant, interface, droplet, director configuration, electrooptics.

Введение

В последнее время интенсивно развивающимся направлением в области оптических материалов является разработка композитов на основе полимеров и жидких кристаллов. Наибольший интерес в этом плане вызывают капсулированные полимером жидкие кристаллы (КПЖК), представляющие собой полимерные пленки с диспергированными в них каплями ЖК, в том числе холестерического типа, так как сочетание физических свойств жидких кристаллов и полимеров открывает новые функциональные возможности для оптоэлектронной техники. Кроме того, создание таких материалов позволит существенно упростить и удешевить процесс изготовления дисплеев за счет использования производственных технологий рулонного типа (roll-to-roll technology) [1].

Следует отметить, что холестерические жидкие кристаллы (ХЖК) обладают уникальной особенностью запоминать индуцированное электрическим полем состояние и сохранять его после выключения напряжения [2, 3]. Таким образом, КПХЖК

~~~~~

пленки способны стать основой для гибких, практически неограниченных по формату дисплеев с энергонезависимой памятью, т. к. внешнее электрическое поле не нужно для поддержания изображения, а необходимо только для смены картины.

На сегодняшний день все электрооптические устройства с использованием жидких кристаллов работают на основе классического эффекта Фредерикса [4]. В этом случае приложенное электрическое поле изменяет ориентацию жидкого кристалла в объеме, но не изменяет свойства межфазной границы. После выключения поля поверхностные силы восстанавливают исходную ориентацию ЖК. Принципиально иной подход к управлению структурными и оптическими свойствами жидкокристаллических материалов основан на локальных переходах Фредерикса [5, 6]. Такие переходы представляют собой переориентацию жидкого кристалла вследствие изменения поверхностного сцепления на межфазной границе. Для практических приложений наиболее востребованы способы модификации граничных условий с применением электрического поля.

В работах [7 – 11] был впервые реализован метод управления композитными ЖК-материалами с использованием эффекта модификации поверхностного сцепления нематических жидких кристаллов за счет формирования наноразмерных слоев ионных сурфактантов под действием электрического поля. Было показано также, что данный эффект может проявляться и в инверсной моде, что существенно разнообразит варианты его применения. Развитие этого подхода для композитов на основе холестериков может привести к созданию принципиально новых ЖК-материалов, способных существенно расширить функциональные возможности дисплейной техники.

Одним из ведущих разработчиков электрооптических устройств с использованием КПХЖК пленок является компания Kent Display [12, 13]. Ими был разработан и запатентован бистабильный КПХЖК дисплей, работающий на основе классического эффекта Фредерикса [13]. Здесь капли холестерического жидкого кристалла, капсулированные в полимерной пленке, при выключенном поле могут иметь две стабильные ориентационные структуры: отражающую планарную и светорассеивающую фокально-коническую структуры. В планарной структуре ось холестерической спирали в каплях направлена перпендикулярно плоскости КПХЖК пленки, шаг геликоида значительно меньше размера капли, и такая пленка отражает падающий на нее свет с определенной длиной волны. В фокально-коническом состоянии в каплях ХЖК образуются домены, интенсивно рассеивающие свет. Переключение между селективно отражающим и светорассеивающим состояниями пленки обеспечивается электрическим полем. Малый шаг спирали холестерика приводит к достаточно высокому управляющему напряжению.

Ранее [14] нами был представлен новый электрооптический КПХЖК материал, управляемый с использованием ионно-сурфактантного метода. В этом случае мы использовали слабо закрученный холестерик (шаг геликоида превышал 8 мкм). Композитный материал показал возможность реализации ряда стабильных оптических состояний. Целью данной работы являлось исследование стабильных ориентационных структур в каплях холестерика, соответствующих различному уровню светопропускания КПХЖК пленки.

### Эксперимент

Композитные пленки на основе жидкого кристалла и полимера изготавливались по растворной технологии последовательно двумя методами микрокапсулирования: в начале методом фазового разделения в результате испарения растворителя (SIPS), а затем методом эмульгирования [15]. На первом этапе изготавливалась смесь нематиче-

ского ЖК с хиральной добавкой. Для этого в нематический жидкий кристалл 4-*n*-пентил-4'-цианобифенил (5ЦБ) был добавлен холестерилацетат (ХЗ) с содержанием 1,5 % по весу. Вторым этапом смесь ХЖК, поливинилпирролидона и глицерина в соотношении 1 : 9 : 6 растворялась в этиловом спирте. В жидкий кристалл предварительно добавлялся ионный сурфактант ЦТАБ (10 % по весу). Полученный гомогенный раствор выливался на поверхность стеклянной подложки. После испарения спирта смесь становилась гетерофазной, образуя однородную по толщине и размеру капель композитную пленку.

Использованная технология фазового разделения жидкого кристалла и поливинилпирролидона из гомогенного раствора в этиловом спирте позволила сформировать практически одинаковые по морфологическим параметрам капли холестерика во всем объеме композита. Как известно, методом эмульгирования весьма затруднительно получить композитную пленку с одинаковыми по геометрии каплями жидкого кристалла [15].

Следует отметить, что ионно-сурфактантный метод управления жидкими кристаллами на основе локального перехода Фредерикса наиболее успешно был реализован при использовании поливинилового спирта в качестве полимерной матрицы [7 – 12]. Исходя из этого, на третьем этапе мы растворяли в воде пленку поливинилпирролидона с капсулированными в ней каплями исследуемого ХЖК. При этом полимер растворялся в воде, а капли ХЖК оставались нерастворенными. В полученную смесь добавлялся поливиниловый спирт с пластификатором (глицерином). Соотношение по весу всех входящих в композитную пленку компонентов было следующее: ЖК : 0,1 ЦТАБ : 9 ПВП : 19 ПВС : 7 глицерин. Полученный гетерогенный раствор с каплями ХЖК выливался на поверхность стеклянной подложки. После испарения воды формировалась полимерная пленка с капсулированными в ней каплями холестерического жидкого кристалла, размер которых был задан на этапе изготовления пленки методом SIPS.

Для изучения оптических текстур и ориентационных структур в каплях холестерического жидкого кристалла был использован метод поляризационной оптической микроскопии. Для этого пленка помещалась между двумя стеклянными подложками с прозрачными токопроводящими ITO электродами, на которые предварительно было нанесено защитное покрытие, препятствующее возможному разрушению электродов ионами ЦТАБ под действием постоянного электрического тока (рис. 1).

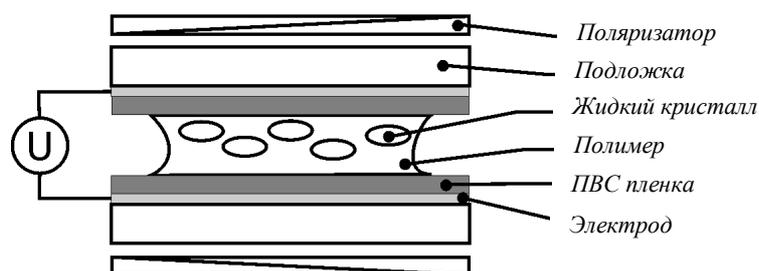


Рис. 1. Схема электрооптической ячейки.

Электрическое поле направлено перпендикулярно плоскости КПХЖК-пленки

Защитное покрытие наносилось методом центрифугирования, его толщина регулировалась вязкостью раствора и скоростью вращения. Время центрифугирования выбиралось в интервале от 30 с до 60 с. В процессе исследования ориентационных структур ХЖК-капель использовался поляризационно-оптический микроскоп Axio Imager.M1m (Carl

Zeiss). Текстурные картины капель холестерика регистрировались встроенной в микроскоп цифровой фотокамерой, подключенной к персональному компьютеру в геометрии скрещенных поляризаторов, а также при выключенном анализаторе.

В дисперсной системе структурное упорядочение в каплях жидкого кристалла зависит от особенностей взаимодействия между молекулами ЖК и полимера в приповерхностных слоях. В зависимости от состава и структуры полимерной матрицы, а также профиля поверхности на межфазной границе «полимер – ЖК», может быть реализовано различное поверхностное сцепление: тангенциальное (планарное), гомеотропное (перпендикулярное), наклонное. На чистой поверхности поливинилового спирта, в том числе и пластифицированного глицерином, жидкий кристалл ориентируется тангенциально. Выбранный сурфактант, растворяясь в жидком кристалле, распадается на анионы брома  $\text{Br}^-$  и катионы цетилтриметиламмония  $\text{ЦТА}^+$ . Ионы  $\text{ЦТА}^+$ , адсорбируясь на межфазной границе, при достаточной концентрации формируют наноразмерный слой, задающий гомеотропную ориентацию молекул жидкого кристалла.

Влияние поверхностных сил, благодаря особенностям упругих свойств мезофазы, передается далеко в объем, определяя ориентационную структуру капель холестерического ЖК. Изменение граничных условий за счет формирования или разрушения наноразмерного слоя ионного сурфактанта под действием внешнего электрического поля дает возможность управлять поверхностным сцеплением и, следовательно, структурой и оптическими свойствами ЖК-композита.

### Результаты и обсуждение

Если приложить к электрооптической ячейке на основе композитной пленки толщиной около 30 микрон, находящейся в исходном состоянии с каплями закрученной радиальной структуры (рис. 2, *а*), биполярный прямоугольный электрический сигнал амплитудой 80 В и частотой 1 Гц, то капли холестерика в течении 5 секунд переключаются в промежуточное состояние (рис. 2, *б*). В центре капель образуется область с почти однородным распределением поля директора, направленного перпендикулярно плоскости пленки.

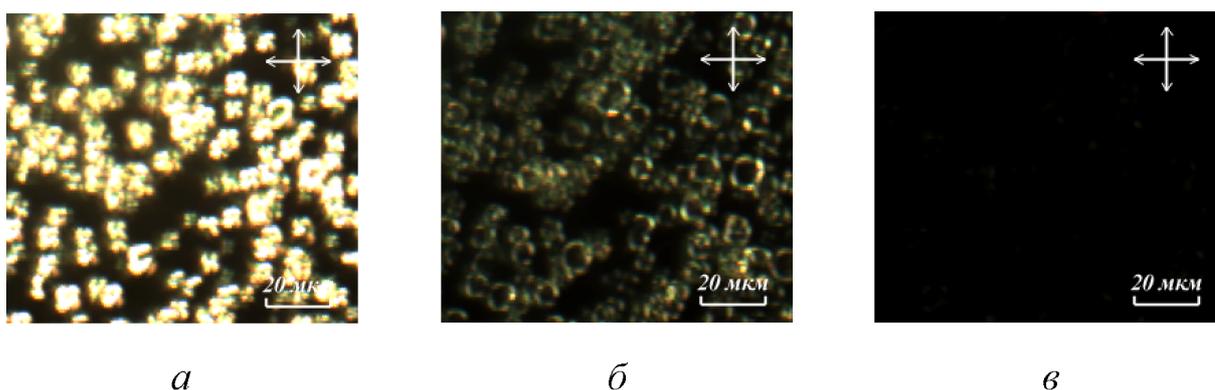


Рис. 2. Микрофотографии композитной пленки в геометрии скрещенных поляризаторов, соответствующие исходной закрученной радиальной структуре (*а*), промежуточной структуре (*б*) и однородной структуре (*в*)

Данная структура является стабильной. Размер области с однородным распределением директора зависит от параметров электрического сигнала и определяет

величину проходящего излучения. Это позволяет получить стабильные оптические состояния пленки с различными градациями яркости. Если к образцу, находящемуся в состоянии, показанном на рис. 2, б, приложить биполярный синусоидальный электрический сигнал амплитудой около 140 В и частотой 1 кГц, то практически все капли холестерика переключаются в полностью однородную структуру (рис. 2, в). Как промежуточную, так и однородную структуры можно вернуть в исходную, воздействуя последовательно прямоугольными биполярными импульсами электрического поля с частотой 2 Гц.

Как уже было упомянуто выше, в исследуемых каплях холестерика изначально формируется закрученная радиальная структура с оптической картиной в виде изогнутого мальтийского креста, характерная для гомеотропной (или близкой к гомеотропной) ориентации ЖК на поверхности полимерной матрицы. Схематическое изображение структуры представлено на рис. 3, а. После воздействия внешнего электрического поля центральный точечный дефект-еж распадается, образуя кольцевую линейную дисклинацию. Микрофотография ансамбля капель с такой структурой показана на рис. 2, б. Схематическое изображение получившейся конфигурации директора представлено на рис. 3, б. Кольцеобразный линейный дефект ограничивает однородно ориентированную часть объема капли с директором, перпендикулярным плоскости пленки. Снаружи кольца директор радиально расходится от дисклинации к поверхности капли. Понятно, что в этом случае при наблюдении в геометрии скрещенных поляризаторов внутри кольца будет темная область, не зависящая от азимутального поворота образца. На рис. 3, в представлена структура жидкого кристалла в капле, где кольцевая дисклинация выходит на поверхность и распадается. В результате образуется практически однородное упорядочение директора во всем объеме капли. При этом в скрещенных поляризаторах такие капли полностью затемняются (рис. 2, в).

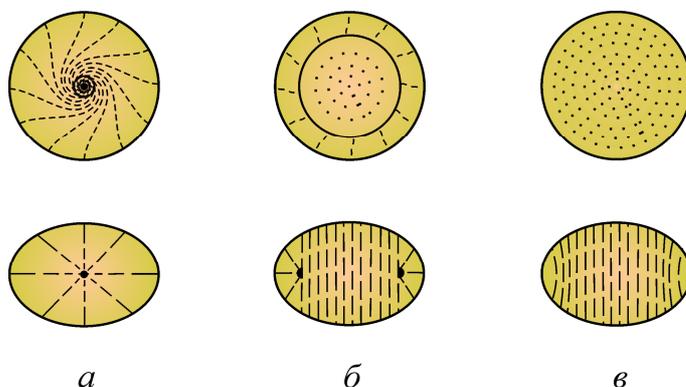


Рис. 3. Конфигурации директора в центральном сечении капли параллельно (верхняя строка) и перпендикулярно плоскости пленки (нижняя строка), соответствующие оптическим текстурам, показанным на рис. 2

Контраст оптических состояний повышается при увеличении толщины пленки, когда ансамбль капель полностью перекрывает световой поток. Изменение состава и морфологии композитных пленок позволит варьировать параметры электрооптической ячейки, обеспечивая возможность оптимизации электрооптических характеристик материалов для конкретной задачи.

### Заключение

Рассмотрен процесс получения ряда стабильных оптических состояний в капсулированных полимером холестерических жидких кристаллах при использовании ионно-сурфактантного метода управления структурой жидкого кристалла. В геометрии скрещенных поляризаторов свет может проходить через электрооптическую ячейку на основе КПХЖК, где капли холестерика имеют исходную закрученную радиальную структуру. После переключения капель холестерика в однородное состояние свет через электрооптическую ячейку проходить не будет. Также возможно формирование ряда промежуточных оптических состояний, определяемых соотношением областей капли с однородным и неоднородным упорядочением директора. Для поддержания любого полученного оптического состояния не требуется внешнее электрическое поле, что определяет перспективность использования разработанного материала в оптоэлектронных устройствах с низким энергопотреблением.

*Работа выполнена при частичной поддержке грантами РФФИ № 12-03-00816 и № 12-07-31083 мол\_а; Президиума РАН № 24.29 и 24.32; СО РАН № 30 и 101; ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» № 14.В37.21.0730; а также грантом от компании ОПТЕК для молодых ученых.*

### Список использованной литературы

1. Wong W. S., Alberto Salleo. *Elexible Electronics*. Springer : New York, 2009. 462 p.
2. Greubel W. // *Appl. Phys. Lett.* 1974. Vol. 25. P. 5 – 7.
3. Yang D.-K., West J. L., Chien L.-C., Doane J. W. // *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 76. № 2. P. 1331 – 1333.
4. Freedericksz V. K., Zolina V. // *Trans. Far. Soc.* 1933. Vol. 29. P. 919 – 930.
5. Dubois-Violette E., De Gennes P. G. // *J. de Phys. Lett.* 1975. Vol. 36. P. 255 – 258.
6. Блинов Л. М., Кац Е. И., Сонин А. А. // *УФН.* 1987. Т. 152. № 3. С. 449 – 477.
7. Зырянов В. Я., Крахалев М. Н., Прищепина О. О., Шабанов А. В. // *Письма в ЖЭТФ.* 2007. Т. 86. № 6. С. 440 – 445.
8. Zyryanov V. Ya., Krakhalev M. N., Prishchepa O. O. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2008. Vol. 489. P. 273/[599] – 279[605].
9. Зырянов В. Я., Крахалев М. Н., Прищепина О. О., Шабанов А. В. // *Письма в ЖЭТФ.* 2008. Т. 88. Вып. 9. С. 688 – 692.
10. Крахалев М. Н., Прищепина О. О., Зырянов В. Я., Лойко В. А., Шабанов А. В. // *Доклады БГУИР.* 2008. № 5 (35). С. 138 – 140.
11. Krakhalev M. N., Prishchepa O. O., Shabanov A. V., Zyryanov V. Ya. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2009. Vol. 512. P. 152/[1998] – 157/[2003].
12. Deng-Ke Yang // *Journal of display technology.* 2006. Vol. 2. № 1. P. 32 – 37.
13. Pat. US 6061107 (A) МКИ G02F1/137; G02F1/13. Bistable polymer dispersed cholesteric liquid crystal displays / Yang Deng-Ke, Lu Zhijian, Doane J. William. Pub. 2000-05-09.
14. Гардымова А. П., Крахалев М. Н., Зырянов В. Я. // *ПТЭ.* 2011. № 2. С. 159 – 160.
15. Жаркова Г. М., Сонин А. С. *Жидкокристаллические композиты.* Новосибирск : Наука, 1994. 214 с.

*Поступила в редакцию 8.10.2012 г.*