

ОРИЕНТАЦИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МОНОМЕРА ПОЛИМЕРАМИ С БЕНЗАЛЬДЕГИДНЫМИ ГРУППАМИ

Проведено сравнительное экспериментальное исследование фотосшивания слоев метакрилатного полимера с бензальдегидными боковыми группами В-15 и создаваемой их поверхностью фотоиндуцированной ориентации ЖК-мономера. Практическое совпадение экспозиционных зависимостей доли геля и параметра качества ориентации после натирания позволило связать рост энергии сцепления натертого слоя в ходе его УФ-облучения с развивающимся фотосшиванием. Ориентационные эффекты, возникающие при линейно-поляризованном облучении (фотоориентация), значительно слабее и достигают насыщения при существенно больших экспозиционных дозах (глубине фотоконверсии). Наблюдаемая при ослабленном ориентационном эффекте от натирания его суперпозиция с эффектом фотоориентации позволила сделать предположение об анизотропной поверхностной деформации натертого и облученного полимера как причине фотоиндуцированного усиления ориентирующих свойств.

Ключевые слова: фотосшивание; ориентация натиранием; фотоориентация; жидкие кристаллы.

The comparative experimental investigation of photocrosslinking of methacrylate polymer B-15 with benzaldehyde side groups and photoinduced alignment of LC monomer created by its surface has been performed. Almost coinciding exposure dependencies of gel fraction and quality parameter of alignment after rubbing allowed to consider the amplification of anchoring energy of the rubbed layer during its UV exposure as a result of progressive photocrosslinking. Alignment effects appearing upon linear-polarized irradiation are considerably weaker and they reach the saturation at sufficiently larger exposing doses (depth of photoconversion). Observation of superposition of the photoalignment and the depressed rubbing alignment allows to suggest that the anisotropic surface deformation of the rubbed and exposed layer causes photoinduced amplification of its aligning ability.

Key words: photocrosslinking; alignment by rubbing; photoalignment; liquid crystals.

Однородную ориентацию жидких кристаллов (ЖК) обычно получают, используя так называемые ориентирующие слои – тонкие слои полимерных материалов с наведенной поверхностной анизотропией. Молекулы ЖК взаимодействуют с поверхностью полимерных слоев, выстраиваясь в некотором преимущественном направлении, определяемом анизотропией межмолекулярных взаимодействий на границе. В основе распространенных способов создания поверхностной анизотропии ориентирующих слоев лежат две возможные процедуры обработки полимера: механическое натирание его поверхности тканью в заданном направлении или облучение слоя линейно-поляризованным излучением.

Последний способ – фотоориентация – в настоящее время вызывает повышенный интерес, так как позволяет создавать многодоменную (локально-неоднородную) ориентацию ЖК. Применение фото-

ориентации часто затруднено из-за недостаточно высокой энергии сцепления ($\sim 10^{-5}$ Дж/м²) и необходимости использования активирующего света с высокой степенью поляризации. Натирание, обеспечивая значительно большую величину энергии сцепления ($\sim 10^{-4}$ Дж/м²), предполагает непосредственный механический контакт ткани с полимерным слоем и создание единственного направления ориентации. Сочетание достоинств фотоориентации (многодоменность) и натирания (большая энергия сцепления, отсутствие необходимости в поляризованном излучении) позволяет применять фотосшиваемые бензальдегидные полимеры [1, 2]. Ориентирующая способность их слоев с энергией сцепления значительной величины возникает после натирания и УФ-облучения, причем последнее также делает слой нерастворимым благодаря фотосшиванию. Это свойство обеспечивает создание многодоменной ориентации, так как в этом случае на поверхность натертого и облученного слоя наносится следующий, который натирается в другом направлении, экспонируется через фотомаску и проявляется растворителем.

Применительно к ориентации ЖК фотосшиваемые полимеры с фоточувствительными бензальдегидными группами в боковой цепи интенсивно исследуются в последние годы [3–8]. Обнаружено, что облучение слоев полимеров линейно-поляризованным УФ-излучением создает в них фотонаведенное двулучепреломление [3] и явление фотоориентации ЖК их поверхностью [6, 7]. Отличительная особенность фотоанизотропии бензальдегидных полимеров – ее устойчивость к действию света, тепла и жидких сред [4, 8].

Цель настоящей работы – экспериментально исследовать для бензальдегидных полимеров соотношение и взаимовлияние фотоориентации и ориентации ЖК-материалов при механическом натирании, а также связь последнего явления с фотосшиванием.

Экспериментальные образцы и методики измерений

В экспериментах использовался метакрилатный полимер В-15 с боковыми бензальдегидными группами. Тонкие полимерные слои (0,08–0,12 мкм) получали на стеклянных подложках центрифугированием раствора материала. После сушки (90 °С) приготовленные слои подвергались необходимой обработке: облучению линейно-поляризованным светом ртутной лампы высокого давления или натиранию тканью и последующему облучению неполяризованным или поляризованным светом этой лампы. Интенсивность активирующего (неполяризованного) света составляла (600 ± 20) мВт/см².

Поляризация излучения при необходимости обеспечивалась использованием кварцевого поляризатора Wire-Grid (степень поляризации $P \approx 100\%$, коэффициент пропускания $\approx 50\%$).

На облученные поверхности образцов наносили слой ЖК-мономера (RMM491, Мерк), который затем отверждался фотополимеризацией для фиксации наведенной ориентации. Оценка качества ориентации проводили, измеряя коэффициент пропускания T в зависимости от угла поворота образца в системе скрещенных линейных поляризаторов. По этим данным находили двулучепреломление отвержденного ЖК-слоя с помощью формулы [3]

$$|\delta n| = \frac{\delta}{l} = \frac{\lambda}{\pi l} \arcsin \sqrt{\Delta T}, \quad (1)$$

где $\Delta T = T_{\max} - T_{\min}$, T_{\max} и T_{\min} – максимальное и минимальное значения коэффициента пропускания образца, периодически изменяющегося при его вращении; δ – разность хода обыкновенного и необыкновенного лучей; l – толщина слоя; λ – длина волны зондирующего лазерного излучения ($\lambda = 650$ нм). Сравнение угловых зависимостей для исследуемого и эталонного (с известным направлением оси) образцов давало направление оптической оси отвержденного ЖК-слоя (направление ориентации). Толщину слоев измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

Качество ориентации ЖК-молекул оценивалось с помощью параметра качества, который рассчитывался согласно формуле [9]

$$q = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}}. \quad (2)$$

Фотосшивание бензальдегидных полимеров изучалось по характеристическим кривым, представляющим собой зависимости относительной высоты полимерного фоторельефа $l_{\text{отн}}$, образующегося при УФ-облучении слоя и его последующем проявлении в растворителе, от экспозиционной дозы H ($l_{\text{отн}} = H/l_0$, где l – высота фоторельефа; l_0 – толщина исходного слоя).

Результаты и их обсуждение

Характерные зависимости двулучепреломления (δn) фотоотвержденного ЖК-мономера от экспозиционной дозы, полученной ориентирующим слоем бензальдегидного полимера В-15, приведены на рис. 1, а.

Неполяризованное облучение натертого ориентанта вызывает резкое увеличение двулучепреломления, которое достигает максимального значения $\sim 0,2$ при экспозиционной дозе около $0,5 \text{ Дж/см}^2$ (см. рис. 1, *a*, кривая 1). Если на ненатертый ориентант действует линейно-поляризованное излучение, то двулучепреломление ЖК возрастает значительно медленнее и его максимальное значение существенно ниже ($\sim 0,07$) (см. рис. 1, *a*, кривая 2). В последнем случае, как показывают измерения спектров электронного поглощения облучаемых слоев полимерного фотоориентанта, δn ЖК-мономера приближается к максимуму при глубокой ($\sim 80\%$) фотоконверсии бензальдегидных фрагментов. В то же время после натирания достаточно превратить всего $10\text{--}15\%$ фоточувствительных фрагментов для достижения максимального δn (см. рис. 1, *a*, кривая 1). Кривая нарастания параметра качества ориентации q при этом практически совпадает с характеристической кривой (см. рис. 1, *b*).

Фотоориентация определяется накоплением в слое, облучаемом линейно-поляризованным светом, анизотропных молекулярных фотопродуктов с преимущественной ориентацией вдоль электрического вектора возбуждающего света [7] и усиливается в течение всего времени роста их концентрации. Появление и усиление при УФ-облучении ориентации ЖК-поверхностью натертых слоев бензальдегидных полимеров коррелируют скорее с процессом фотосшивания макромолекул. Действительно, относительная толщина рельефа проявления $l_{\text{отн}}$ равна доле, которую составляет в облученном полимере нерастворимая фракция материала (гель-фракция) в виде сетки из полимерных цепей, объединенных образующимися при фотопревращениях бензальдегидных групп поперечными связями (сшивками) [10].

Благодаря высокой эффективности фотоприсоединения бензальдегидных групп к макромолекулам доля геля в полимерном материале достигает единицы (см. рис. 1, *b*, кривая 2) при относительно низком уровне фотоконверсии (небольших H). Практически одновременно достигает максимума δn фотоотвержденного ЖК-мономера (см. рис. 1, *a*, кривая 1) и параметр качества его ориентации (см. рис. 1, *b*, кривая 1). Дальнейшее увеличение H вызывает рост концентрации анизотропных фотопродуктов и эффективности фотоориентации (см. рис. 1, *a*, кривая 2). Последняя стремится к насыщению при приближении фотоконверсии бензальдегидных фрагментов к 100% .

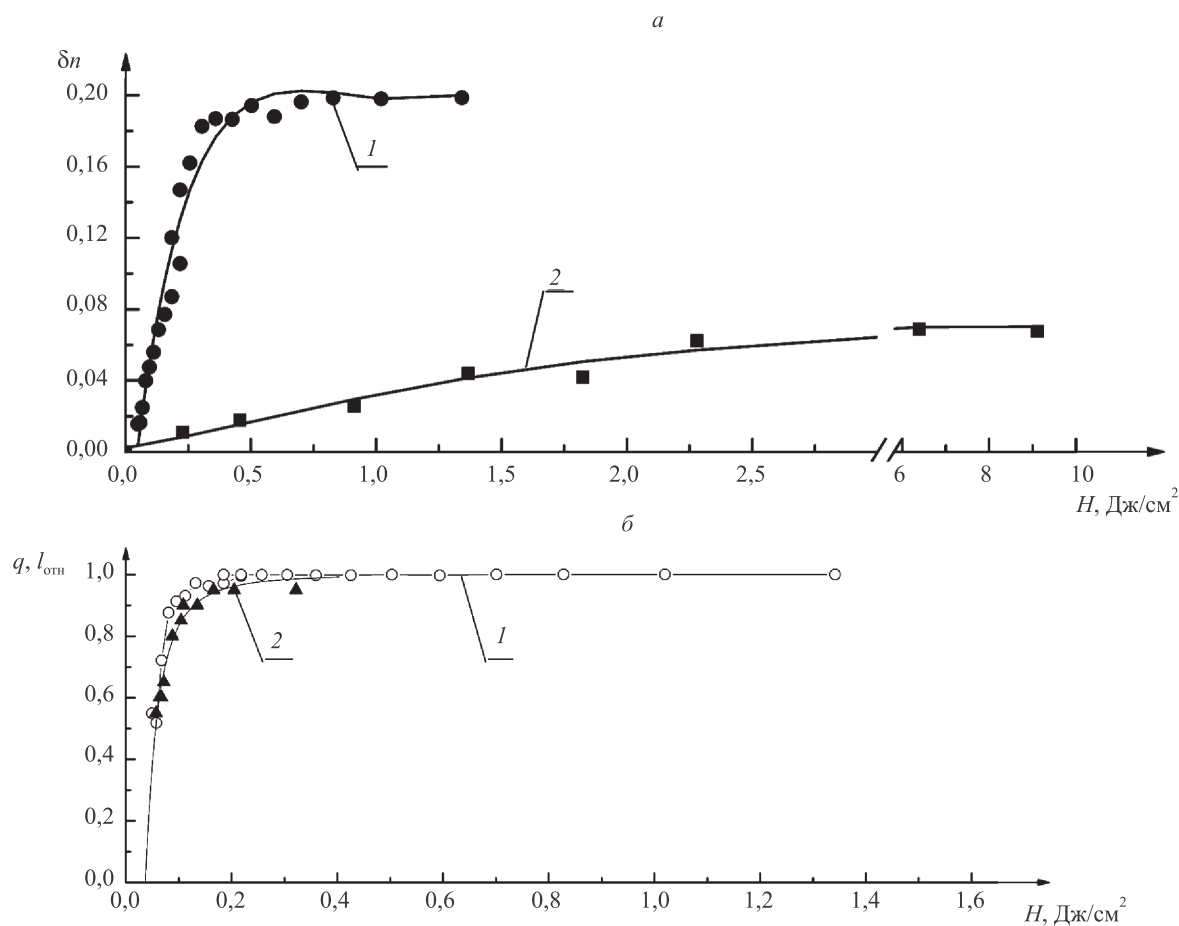


Рис. 1. Экспозиционные зависимости характеристик В-15: *a* – двулучепреломление фотоотвержденного ЖК-мономера для натертого слоя (1) и при линейно-поляризованном облучении слоя без натирания (2); *b* – параметр качества для отвержденного ЖК-слоя на натертом ориентанте (1) и характеристическая кривая В-15 (2)

Директор отвержденного ЖК-слоя на натертом и облученном неполяризованным светом ориентанте параллелен с точностью $\pm 1^\circ$ направлению натирания. Его направление не изменяется и в том случае, когда ориентирующая способность после натирания стимулируется линейно-поляризованным облучением с направлением электрического вектора, отличным от направления натирания. Неизменной при этом остается достигаемая величина δn и параметра качества ориентации. Возникающая после линейно-поляризованного облучения слоя В-15 фотоориентация формирует ЖК-слой с директором, направленным вдоль электрического вектора (параллельная фотоориентация). Это связано с сохранением направления оси молекулярной анизотропии при преобразовании бензальдегидных фрагментов в их фотопродукты, которые и создают эффект фотоориентации [5]. В совокупности эти обстоятельства (отсутствие влияния ориентации плоскости поляризации активирующего света на направление директора для натертого слоя и параллельность директора электрическому вектору при фотоориентации) указывают на различную природу молекулярных структур, определяющих два рассматриваемых типа ориентирующих эффектов. Достигаемые величины δn (0,2 и 0,07) говорят о значительно большей энергии сцепления ЖК с поверхностью слоя после натирания – облучения в стандартных условиях (см. рис. 1, а). При сопоставимости вкладов и применении после натирания линейно-поляризованного облучения возможно проявление признаков их суперпозиции.

С целью сближения по величине вкладов от натирания и фотоориентации мы провели эксперименты по приготовлению ориентирующих слоев, в которых после натирания их прогревали перед линейно-поляризованным облучением с целью уменьшения упорядоченности поверхностных слоев полимерного материала. На рис. 2 представлены результаты по ориентации ЖК-мономера такими слоями после линейно-поляризованного их облучения с параллельной (кривая 1) и перпендикулярной (кривая 2) по отношению к направлению натирания ориентацией электрического вектора.

Когда направления натирания и электрического вектора совпадают (кривая 1), двулучепреломление ЖК демонстрирует быстрый первоначальный рост и последующее медленное увеличение. Иная картина наблюдается при взаимной перпендикулярности этих направлений (кривая 2). В этом случае экспозиционные дозы до 4 Дж/см² создают ориентацию директора вдоль направления натирания, при больших же экспозициях директор становится параллельным электрическому вектору, т. е. перпендикулярным к направлению натирания, что отражается изменением знака δn . Эти результаты недвусмысленно указывают на взаимодействие двух независимых механизмов создания ориентирующего эффекта. При совпадении направлений натирания и электрического вектора действие этих механизмов суммируется: крутой начальный участок кривой 1 (см. рис. 2) до ~ 1 Дж/см² естественно связать с усилением ориентации благодаря натиранию, а дальнейший медленный рост δn , судя по диапазону экспозиций, может быть отнесен на счет увеличения вклада фотоориентации. Если направления натирания и электрического вектора перпендикулярны, возникает конкуренция механизмов, причем вначале проявляется вклад натирания, а более медленно развивающаяся фотоориентация становится преобладающей при больших экспозиционных дозах.

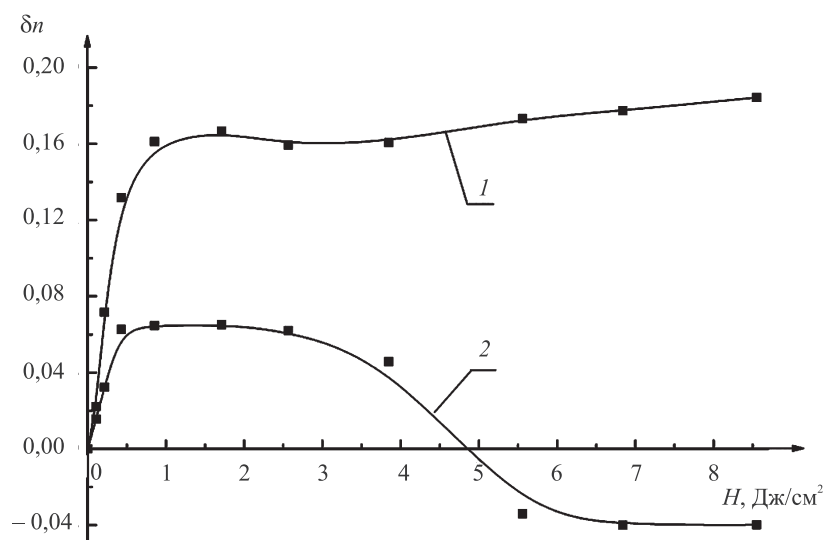


Рис. 2. Зависимость двулучепреломления фотоотвержденного ЖК-мономера от дозы линейно-поляризованного облучения натертого слоя В-15 при параллельной (1) и перпендикулярной (2) направлению натирания ориентации электрического вектора. После натирания ориентирующий слой прогревался при 60 °С в течение 10 мин

Фотоориентация ЖК возникает благодаря статистически ориентированному ансамблю анизотропных молекулярных структур, образующихся при фотореакциях бензальдегидных фрагментов и включающих бензольные кольца [7]. Результаты, приведенные на рис. 2 (кривая 2) свидетельствуют, что ось симметрии этого ансамбля перпендикулярна направлению натирания, если это направление, в свою очередь, перпендикулярно электрическому вектору. Натирание поверхности полимерного слоя вызывает ориентирующий эффект благодаря созданию статистического ансамбля сегментов макромолекул с преимущественной ориентацией вдоль направления натирания [11, 12]. При этом межмолекулярные взаимодействия с ЖК-молекулами могут обеспечивать как элементы основной цепи (полиимид), так и боковые группы (полистирол).

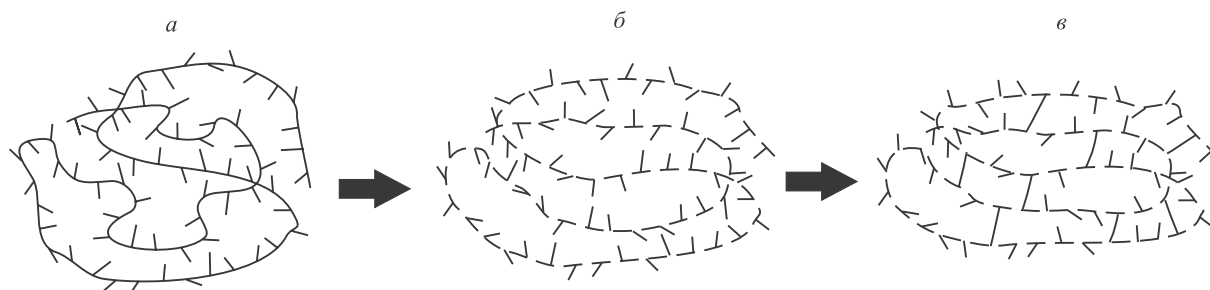


Рис. 3. Схематическое изображение преобразования полимерного клубка на поверхности слоя:
а – исходное состояние; б – после натирания; в – после УФ-облучения

Естественно предположить, что ориентированный ансамбль сегментов образуется и при натирании поверхности слоя В-15 (рис. 3, а, б). Боковые бензальдегидные фрагменты «ориентированных» сегментов направлены преимущественно перпендикулярно натиранию (см. рис. 3, б). УФ-облучение натертой поверхности образует полимерную сетку, в которой ансамбль поперечных сшивок сохраняет угловое распределение бензальдегидных фрагментов, из которых сшивки образовались. Это должно вести к более сильному сжатию сетки в поперечном к натиранию направлении (см. рис. 3, в). Такая анизотропная деформация приповерхностных полимерных клубков может существенно усиливаться большей эластичностью (низкой температурой стеклования) по сравнению с материалом в объеме [13]. Можно ожидать, что анизотропное сжатие макромолекул, нарастающее с увеличением концентрации сшивок, способно увеличить ориентационную упорядоченность сегментов основных цепей и связанных с ними молекулярных групп, а также усилить азимутальную энергию сцепления. Основная цепь метакрилатных бензальдегидных полимеров включает прилегающие сложноэфирные структуры, которые обладают заметной полярностью и могут претендовать на роль источника межмолекулярных сил. Признаком предполагаемой поверхностной деформации может быть наблюдавшееся «выравнивание» поверхности слоев бензальдегидного полимера при УФ-облучении [1].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Muravsky A., Agabekov V., Zhavnerko G., Mahilny U., Stankevich A. Patterned rubbing alignment technology // SID Inter. Symp. Dig. of Tech. Pap. 2010. № 41. P. 1727–1730.
2. Trofimova A., Mahilny U., Stankevich A., Muravsky A., Murauski A. New process for patterned retarder fabrication SID Symposium Digest of Technical Papers. 2013. № P16.2. P. 258–261.
3. Трофимова А. В., Могильный В. В. Кинетика фотонаведенного двулучепреломления в слоях бензальдегид-содержащих полимеров // Вестн. БГУ. Сер. 1, Математика. Информатика. Физика. 2008. № 1. С. 18–22.
4. Могильный В. В., Станкевич А. И., Трофимова А. В. Природа устойчивого фотонаведенного двулучепреломления в бензальдегидсодержащих полимерах // Вестн. БГУ. Сер. 1, Математика. Информатика. Физика. 2011. № 1. С. 6–10.
5. Mahilny U. V., Trofimova A. V. A new mechanism of stable optical birefringence recording under polarized UV radiation in photocrosslinking polymeric materials // J. Opt. 2011. Vol. 13, № 10. P. 105–601.
6. Казак А. А., Мельникова Е. А., Толстик А. Л., Могильный В. В., Станкевич А. И. Управляемые дифракционные жидкокристаллические структуры на основе полимерного фотоориентанта // ПЖТФ. 2008. Т. 34, вып. 20. С. 1–7.
7. Могильный В. В., Трофимова А. В. Фотонаведенное двулучепреломление в слоях бензальдегид-содержащих полимеров и его температурная чувствительность // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72, № 12. С. 1744–1746.
7. Mahilny U., Trofimova A., Stankevich A., Tolstik A., Murauski A., Muravsky A. New photocrosslinking polymeric materials for liquid crystal photoalignment // Nonlinear phenomena in complex systems. 2013. Vol. 16, № 1. P. 79–85.
9. Vretik L., Yaroshchuk O., Zagnii V., Kyruchenko V., Syromyatnikov V. Liquid Crystalline Organic Compounds and Polymers as Materials of the XXI Century: From Synthesis to Applications // Trivandrum. 2011. P. 153–189.
10. Reiser A., Pitts E. Characteristic curve of crosslinking photoresists // Photogr. Sc. Eng. 1976. Vol. 20, № 5. P. 225–229.

Вестник БГУ. Сер. 1. 2014. № 2

11. Stohr J., Samant M.G., Cossy-Favre A., Diaz J., Momoi Y., Odahara S., Nagata T. Microscopic origin of liquid crystal alignment on rubbed polymer surfaces // *Macromolecules*. 1998. Vol. 31. P. 1942–1946.

12. Stohr J., Samant M. G. Liquid crystal alignment by rubbed polymer surfaces: a microscopic bond orientation model // *J. Elect. Spectr. Relat. Phen.* 1999. Vol. 98/99. P. 189–207.

13. Schwaband A. D., Dhinojwala A. Relaxation of a rubbed polystyrene surface // *Phys. Rev. E*. 2003. Vol. 67. 021802.

Поступила в редакцию 03.04.2014.

Владимир Васильевич Могильный – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической оптики.

Александр Ильич Станкевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры физической оптики.

Александра Владимировна Трофимова – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры общей физики.