

ФОТОСШИВАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ ОРИЕНТАЦИИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В. В. Могильный*, А. И. Станкевич

УДК 539.22

Белорусский государственный университет,
220030, Минск, просп. Независимости, 4, Беларусь; e-mail: mogilny@bsu.by

(Поступила 15 июля 2019)

Экспериментально исследована ориентация жидкокристаллического мономера слоями фотосшиваемых полимеров с метакрилатной основной цепью и фотодимеризующимися боковыми фоточувствительными группами. Исследуемые полимеры демонстрируют эффект фотостимулированной ориентации после натирания тканью, как и полимеры бензальдегидного типа, однако требуемая экспозиционная доза облучения светом $\lambda = 365$ нм для них на два порядка меньше благодаря длинноволновому сдвигу спектров поглощения. Доступность мощных светодиодов, излучающих на этой длине волны, открывает перспективу многократного увеличения производительности процесса формирования ориентирующих слоев для жидкокристаллических материалов на основе полимеров с эффектом фотостимулированной ориентации. Становится возможным также эффективное применение лазеров с длиной волны излучения 355 нм для записи ориентирующих голограмм.

Ключевые слова: фотосшиваемый полимер, жидкокристаллический мономер, фотостимулированная ориентация жидких кристаллов.

The alignment of a liquid crystalline monomer by layers of photo-crosslinking polymers with a methacrylate backbone and photodimerized side groups is experimentally investigated. Polymers under investigation demonstrate the effect of a photostimulated alignment after rubbing with a cloth, like benzaldehyde polymers, but the required exposure dose of irradiation at 365 nm for them is smaller by two orders of magnitude due to the long-wavelength shift of the absorption spectra. The availability of high-power LEDs emitting at this wavelength opens the prospect of a multiple increase in the productivity of the process of alignment layers formation for liquid crystalline materials on the basis of polymers with the effect of a photostimulated alignment. It also becomes possible to effectively use lasers with a wavelength of 355 nm for aligning hologram recording.

Keywords: photo-crosslinking polymer, liquid crystalline monomer, photostimulated liquid crystal alignment.

Введение. Применение оптического облучения полимерных или низкомолекулярных слоев для создания анизотропной структуры поверхности, вызывающей ориентированную адгезию жидкокристаллических (ЖК) молекул, интенсивно развивается в последние десятилетия [1—3]. Использование фотохимических превращений ориентирующих слоев создает принципиальные преимущества перед традиционным способом формирования анизотропной поверхности путем однородного натирания слоя тканью. Легко осуществляемая локализация оптического воздействия, управление интенсивностью и поляризацией активирующего излучения позволяют получать ориентирующие поверхности с изменяющимися от точки к точке направлением оси ориентации [1, 4], а также энергией и геометрией сцепления ЖК молекул с поверхностью [5—7]. Возможности использования свойств таких “фотоактивируемых” ориентантов интенсивно исследуются применительно как к дисплейным технологиям [1], так и к технологиям создания рефракционных [6—9] и дифракционных [7, 10, 11] оптических ЖК элементов.

PHOTO-CROSSLINKABLE POLYMERS FOR THE PHOTOSTIMULATED ALIGNMENT OF LIQUID CRYSTALLINE MATERIALS

U. V. Mahilny*, A. I. Stankevich (Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220030, Belarus; e-mail: mogilny@bsu.by)

Анизотропия поверхности, ориентирующая ЖК, после натирания слоя тканью и воздействия УФ излучения впервые обнаружена для синтезированных нами полимеров с метакрилатной основной цепью и бензальдегидными группами в боковой цепи [12] (эффект фотостимулированной ориентации после натирания). В полимерах этого типа под действием УФ излучения происходит фотовосстановление бензальдегидных групп, ведущее к эффективному образованию химических связей между макромолекулами (фотосшиванию). Молекулярная структура сшивок анизотропна, что приводит при облучении линейно поляризованным светом к эффектам фотонаведенного двулучепреломления [13] и фотоориентации ЖК [14]. Фотостимулированная ориентация не требует поляризованного излучения и характеризуется значительно большей азимутальной энергией сцепления по сравнению с фотоориентацией [15], ее применения опробованы в дисплейных технологиях [12, 16, 17], в процессах создания многодоменных фазовых ретардеров [15], адаптивных ЖК линз [6, 8, 9]. Заметное поглощение fotocувствительных бензальдегидных групп не простирается далее 340 нм, что не позволяет использовать для инициирования их фотопревращений доступные и мощные светодиодные и лазерные источники излучения. Это обстоятельство ограничивает не только производительность процесса формирования ориентирующих слоев, но и возможность применения в этом процессе голографических методов.

В основе фотостимулированной ориентации после натирания лежит фотосшивание полимеров [3]. В настоящей работе приведены результаты сравнительного экспериментального исследования известного для бензальдегидных полимеров [4] эффекта фотостимулированной ориентации и эффекта, обнаруженного для новых фотосшиваемых полимеров, fotocувствительные группы которых имеют иную природу и более длинноволновые спектры электронного поглощения.

Эксперимент. В экспериментах по фотостимулированной ориентации ЖК использованы сополимеры с содержанием fotocувствительных групп 20 мол.%. В качестве fotocувствительных групп применяли бензальдегидные боковые фрагменты (сополимер С1) и боковые фрагменты, способные фотодимеризоваться под действием света (С2 и С3). Для всех используемых сополимеров вторым сомономером служил бутилметакрилат. Для нанесения методом центрифугирования тонких полимерных слоев (~0.1 мкм) на стеклянные подложки готовили 2 %-ные растворы сополимеров в бутилацетате. После нанесения слои подвергали натиранию (~1000 Па · м).

Зоны размером 7×7 мм на приготовленных слоях подвергались облучению в течение различного времени с помощью светодиода NCSU033A ($\lambda_{\max} = 365$ нм). Интенсивность активирующего излучения в области 365—380 нм составляла 4.6 ± 0.1 мВт/см². Затем методом центрифугирования на поверхность облученного слоя наносили ~0.5 мкм слой ЖК мономера (ЖКМ) RMM491 (“Мерк”), эффективность ориентации которого зависела от дозы облучения ориентирующего слоя. Для фиксации ориентации слой ЖКМ облучали после нанесения полным световым потоком ртутной лампы ДРШ-250 в течение 5 мин. Для измерения двулучепреломления (dn) и параметра качества (Q) для фотоотвержденного слоя ЖКМ использована методика [14]. За развитием фотосшивания слоев fotocувствительных сополимеров следили по характеристическим кривым в виде зависимостей относительной высоты фоторельефа $L_{\text{отн}}$, образующегося после УФ облучения слоя и его проявления в растворителе, от времени экспонирования ($L_{\text{отн}} = L/L_0$, где L — высота фоторельефа, L_0 — толщина исходного слоя). Толщину слоев определяли с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Степени превращения fotocувствительных фрагментов ($A = (C_0 - C_i)/C_0$) рассчитаны по спектрам слоев полимеров с различной глубиной фотопревращения. Спектры электронного поглощения образцов зарегистрированы на спектрофотометре Spescord M40.

Результаты и их обсуждение. Как видно на рис. 1, длинноволновые полосы поглощения новых полимеров С2 и С3 существенно смещены в сторону больших длин волн по сравнению с аналогичной полосой бензальдегидного полимера С1. Эти полосы принадлежат fotocувствительным фрагментам, и под действием излучения светодиода $\lambda_{\max} = 365$ нм их интенсивность падает в результате фотолиза (рис. 2). Превращения fotocувствительных групп сопровождаются сшиванием полимеров, в результате которого растет доля нерастворимого материала, осаждающегося при проявлении на подложку, т. е. увеличивается $L_{\text{отн}}$ (рис. 2, кривые 1).

Нанесенный на натертые и облученные светодиодом участки полимерных слоев ЖКМ ориентировался, начиная с некоторого порогового значения экспозиционной дозы, тем лучше, чем больше доза до достижения насыщения. Об этом свидетельствуют нарастающие двулучепреломление и параметр качества слоя отвержденного ЖКМ (рис. 2, кривые 2, 3). Направление оси анизотропии показателя преломления (направление ориентации ЖК молекул) для ориентантов С1, С2 и С3 одинаково

и совпадает с направлением натирания. Пороговые экспозиции и диапазон роста характеристик сшивания и ориентации для бензальдегидного полимера С1, как видно из рис. 2, соответствуют многократно большим экспозиционным дозам по сравнению с новыми полимерами С2 и С3. Очевидно, это связано в первую очередь с более интенсивным поглощением излучения светодиода в последнем случае и определяет выигрыш в фоточувствительности эффекта фотостимулированной ориентации на ~ 2 порядка в условиях эксперимента. Во всех трех случаях фотоконверсия продолжает развиваться и после выхода характеристик фотосшивания и фотостимулированной ориентации на насыщение (кривые 4). Наибольший порог насыщения (кривые 3) приходится на 30—40 %-ную конверсию.

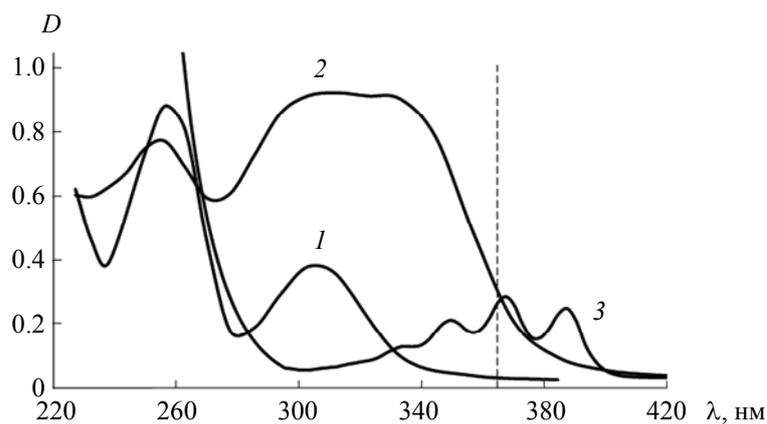


Рис. 1. Спектры электронного поглощения полимеров С1 (1), С2 (2), С3 (3); штриховая линия — длина волны излучения светодиода

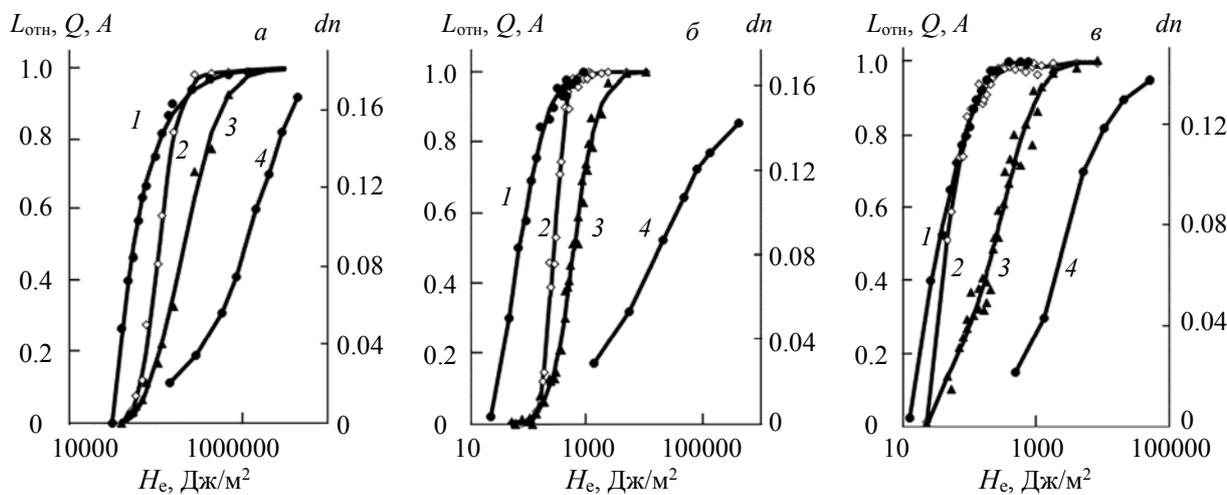


Рис. 2. Зависимости параметров $L_{\text{отн}}$ (1), Q (2), dn (3) и A (4) от экспозиционной дозы H_e для полимеров С1 (а), С2 (б) и С3 (в)

Исследуемые полимеры обладают общими структурными особенностями — основной метакрилатной цепью и боковыми бутилметакрилатными группами, но различаются видом боковых фоточувствительных фрагментов, а также типом их фотохимических реакций и молекулярной структурой сшивок-фотопродуктов. При облучении бензальдегидные группы полимера С1 образуют сшивки с анизотропией поляризуемости, большей, чем у исходных структур (рис. 3, а). Если активирующее излучение поляризовано линейно, то оси анизотропии сшивок направлены преимущественно вдоль электрического вектора. Это создает эффект параллельной фотоориентации [14]. Боковые халконо-вые группы С2 и антраценовые группы С3 образуют сшивки-фотопродукты с уменьшенной анизотропией поляризуемости [2] (рис. 3, б), т. е. анизотропные свойства поверхности слоев при фотоори-

ентации этими полимерами создаются непрореагировавшими fotocувствительными фрагментами, обладающими вращательной подвижностью. Последняя ведет к разрушению поверхностной анизотропии и делает фотоориентацию неустойчивой.

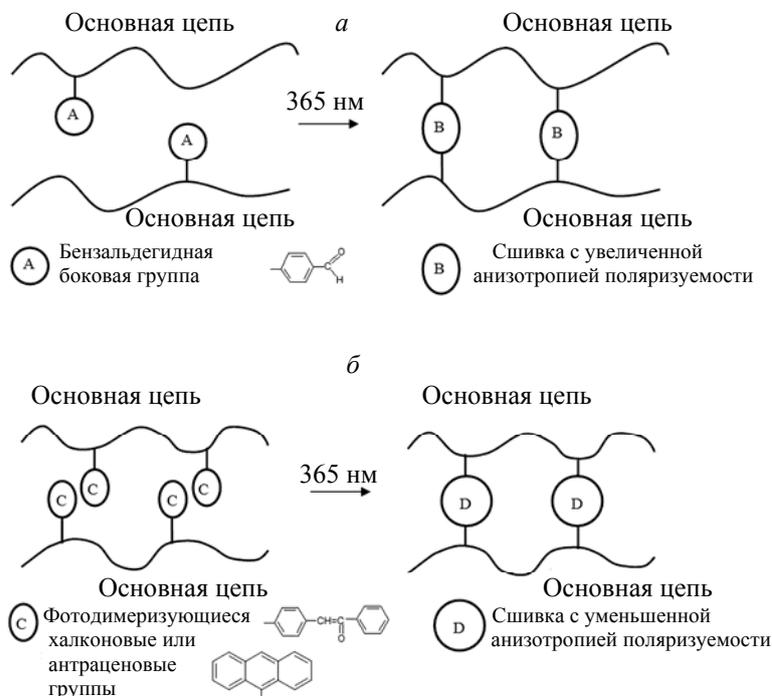


Рис. 3. Схема фотосшивания полимера С1 с бензальдегидными группами (а) и полимеров С2, С3 с фотодимеризующимися боковыми группами (б)

Как показано в [3, 18], фотостимулированная ориентация ЖК после натирания слоев бензальдегидных полимеров, к которым относится С1, обязана своим появлением “вытягиванию” основных полимерных цепей вдоль направления натирания. Фотосшивание предположительно фиксирует заданное натиранием направление сегментов основных полимерных цепей и, возможно, усиливает ориентационный порядок в их ансамбле за счет деформации анизотропного (перпендикулярно направлению ориентации сегментов) сжатия приповерхностного материала. Фотопродукты-сшивки, образованные бензальдегидными группами при линейно поляризованном облучении натертого полимера, вызывают фотоориентацию ЖК. Ее удастся наблюдать на фоне многократно ослабленной термическим отжигом до облучения фотостимулированной ориентации [18]. Это отражает независимость двух механизмов формирования ориентационного эффекта в бензальдегидных полимерах. Для С2 и С3 аналогичные эксперименты провести не удалось, так как в этом случае фотоориентация слаба и быстро релаксирует при комнатной температуре. Тем не менее данные рис. 2 свидетельствуют о высокой степени подобия экспозиционных зависимостей параметров ориентации (кривые 2, 3), их положения относительно характеристических кривых (кривые 1) и кривых конверсии fotocувствительных групп (кривые 4) для всех трех исследуемых полимеров. Вместе со сказанным выше это дает основания считать, что как в случае бензальдегидного полимера С1, так и в случае новых полимеров С2 и С3 после натирания и фотооблучения возникает фотостимулированная ориентация ЖК, основанная на созданном натиранием ориентированном ансамбле сегментов основных цепей макромолекул, анизотропная геометрия которого фиксируется и, возможно, усиливается фотосшиванием. Фиксирующую функцию фотосшивания подтверждает возникновение после оптического облучения устойчивости поверхностной анизотропии к термической активации движения макромолекул [18]. Другой присутствующий в экспериментах хаотизирующий фактор [18] — проникновение в ориентирующий слой растворителя ЖКМ. Набухание ориентанта, очевидно, также активует подвижность макромолекул. Используемый для растворения ЖКМ толуол хорошо растворяет сами полимеры, поэтому для демонстрации эффекта набухания применен петролейный эфир. На рис. 4 приведены экс-

позиционные зависимости dn при ориентации ЖКМ слоем полимера С2, выдержанным в петролейном эфире до облучения (кривые 2, 3), демонстрирующие падение эффективности ориентации в результате действия растворителя. Обработка растворителем облученного слоя не влияет на его ориентирующую способность (кривая 1).

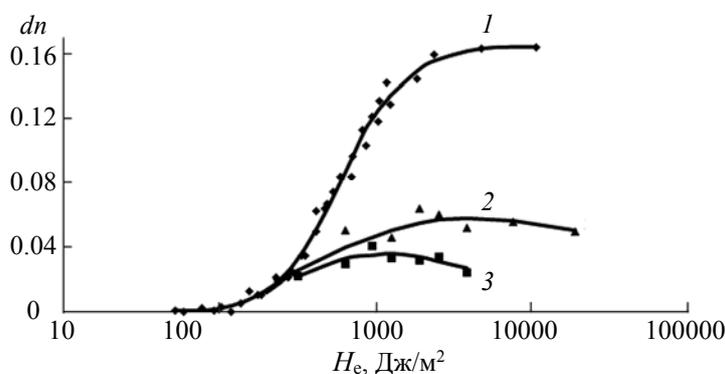


Рис. 4. Экспозиционные зависимости dn при ориентации ЖКМ слоями полимера С2, выдержанным в петролейном эфире после облучения (1) и до облучения (2, 3); время выдержки 30 (1, 3) и 10 мин (2)

Параметр качества Q слоя ЖКМ растет быстрее вслед за $L_{отн}$ по сравнению с двулучепреломлением dn (рис. 2, кривые 1—3). Такое различие естественно связать с более быстрым экспозиционным уменьшением дефектности слоя ЖКМ в результате роста энергии сцепления ЖК с ориентирующим слоем, которую параметр качества и отражает. В то же время параметр порядка увеличивается медленнее, что и демонстрирует некоторое запаздывание нарастания dn . Хотя Q достигает единицы во всех случаях, максимальные значения двулучепреломления заметно различаются (рис. 2, кривые 2, 3). Их сравнение позволяет сделать вывод о росте достижимой азимутальной энергии сцепления при фотостимулированной ориентации в ряду С3, С2, С1.

Заключение. Полученные экспериментальные результаты и их анализ распространяют представления о фотостимулированной ориентации жидких кристаллов на новые типы фотосшиваемых полимеров с метакрилатной основной цепью и подтверждают сделанные ранее предположения о механизме рассматриваемого явления. Показано, что способностью ориентировать жидкие кристаллы после натирания тканью и облучения неполяризованным излучением светодиода $\lambda_{max} = 365$ нм обладают не только известные полимеры с боковыми бензальдегидными группами, но и полимеры, фотосшивание которых происходит благодаря фотодимеризации халконовых и антраценовых боковых фрагментов. Последние характеризуются более длинноволновыми спектрами поглощения по сравнению с бензальдегидными группами, что увеличивает чувствительность при обработке излучением светодиода на ~ 2 порядка. Это дает возможность многократного увеличения производительности процесса формирования ориентирующих слоев, а также применения лазеров с $\lambda = 355$ нм для записи ориентирующих голограмм. Новые полимеры, очевидно, пригодны для создания слоев с многодоменной ориентацией жидких кристаллов [4], что расширяет диапазон их возможных применений при изготовлении оптических жидкокристаллических элементов.

- [1] V. G. Chigrinov, V. M. Kozenkov, H.-S. Kwok. Photoalignment of Liquid Crystalline Materials: Physics and Applications, Chichester, Wiley (2008) 7—156
 [2] O. Yaroshchuk, Y. Reznikov. J. Mater. Chem., **22**, N2 (2012) 286—300
 [3] U. V. Mahilny, A. I. Stankevich, A. V. Trofimova, A. A. Muravsky, A. A. Murausky. Phys. Proc., **73** (2015) 121—125
 [4] A. Muravsky, V. Agabekov, G. Zhavnerko, U. Mahilny, A. Stankevich. SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., **41** (2010) 1727—1730
 [5] Kai-Yu Yu, Chia-Rong Lee, Chi-Huang Lin, Chie-Tong Kuo. J. Phys. D: Appl. Phys., **46**, N 4 (2013) 045102

- [6] **V. S. Bezruchenko, A. A. Muravsky, A. A. Murauski, A. I. Stankevich, U. V. Mahilny.** *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **626**, N 1 (2016) 222—228
- [7] **Wei Ji, Bing-yan Wei, Peng Chen, Wei Hu, Yan-qing Lu.** *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **644**, N1 (2017) 3—11
- [8] **V. Bezruchenko, A. Muravsky, A. Murauski, A. Stankevich, U. Mahilny.** *J. SID*, **26**, N 9 (2018) 561—566
- [9] **В. С. Безрученко, В. В. Могильный, А. И. Станкевич, Ал. Ан. Муравский, Ан. Ал. Муравский.** *Журн. прикл. спектр.*, **85**, № 4 (2018) 652—657 [**V. S. Bezruchenko, U. V. Mahilny, A. I. Stankevich, Al. An. Muravsky, An. Al. Murauski.** *J. Appl. Spectr.*, **85**, N 4 (2018) 704—709]
- [10] **Xiao Xiang, Jihwan Kim, Michael J. Escuti.** *Crystals*, **7** (2017) 383
- [11] **R. Węglowski, A. Kozanecka-Szmigiel, W. Piecek, J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak.** *Opt. Commun.*, **400** (2017) 144—149
- [12] **U. V. Mahilny, A. I. Stankevich, A. A. Muravsky, A. A. Murauski.** *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, N 7 (2009) 075303
- [13] **U. V. Mahilny, A. V. Trofimova.** *J. Opt.*, **13**, N 10 (2011) 105601
- [14] **U. Mahilny, A. Trofimova, A. Stankevich, A. Tolstik, A. Murauski, A. Muravsky.** *Nonlinear Phenomena in Complex Systems*, **16**, N 1 (2013) 79—85
- [15] **A. Trofimova, U. Mahilny, A. Stankevich, A. Muravsky, A. Murauski.** *SID Sympos. Digest Technic. Papers*, P16.2 (2013) 258—261
- [16] **A. A. Muravsky, A. A. Murauski, V. E. Agabekov, U. V. Mahilny, A. I. Stankevich.** *31st Int. Conf. Display Res. (Eurodisplay 2011)*, 19—22 September, Bordeaux-Arcachon, France (2011) 36—37
- [17] **А. А. Муравский, А. А. Муравский, С. В. Данилович, Г. В. Козак, В. Е. Агабеков, В. В. Могильный, А. И. Станкевич.** *Сб. тр. XX междунар. симпоз. “Передовые дисплейные и световые технологии”*, 8—12 октября 2012 г., Ялта, Украина (2012) 24
- [18] **В. В. Могильный, А. И. Станкевич, А. В. Трофимова.** *Вестн. БГУ, Сер. 1*, № 2 (2014) 17—22