

УДК 535:537:539:546

## ФОТООРІЄНТАЦІЯ РЕАКТИВНОГО МЕЗОГЕНУ НА ПОЛІМЕРНІЙ ПОВЕРХНІ ЦЕЛЮЛОЗО-ЦИННАМАТУ

Ю.І. Курйоз

*Інститут фізики Національної академії наук України  
просп. Науки, 46, Київ, 03680, Україна*

*В роботі представлено високоякісну фотоорієнтацію реактивного мезогену (PM) RMS-013C на поверхні fotocутливого полімеру целюлозо-циннамату. Висока fotocутливість целюлозо-циннамату та значення параметра якості орієнтації реактивного мезогену дозволяє розглядати його як перспективний матеріал для виробництва двопротинезаломлюючих компенсаційних плівок при затосуванні в рулонних технологіях.*

### ВСТУП

В останнє десятиріччя рідкокристалічні (РК) дисплеї знаходять все більш широке застосування. Однак в процесі користування визначились їх певні недоліки, недостатній кут огляду РК дисплея. Щоб уникнути цієї вади, застосовують спеціальні компенсаційні плівки, які наносять на поверхню екрана РК дисплея [1–3].

Одним з видів таких плівок є реактивні мезогени (PM). Оптично анізотропні мезогенні матеріали являють собою низькомолекулярний РК-матеріал, хімічна структура якого містить одну або більше полімерних груп. Особливість технології полягає в тому, що полімеризація забезпечується в місцях нанесення структури під впливом поляризованого світла. В результаті утворюється дуже тонка анізотропна полімерна плівка. Таким чином створена анізотропна структура РК-матеріалу може бути зв'язана полімерними шарами. Реактивні мезогенні плівки можуть бути нанесені на гнучкі підкладки для формування шарів, фазокоректуючих і компенсуючих оптичні нелінійності структури РК дисплея.

Орієнтація таких плівок, як правило, виконується традиційним методом натирання [4] і має ряд недоліків, а саме: бруд та наявність електростатичного заряду, що виникає при контакті полімерної плівки з орієнтуючим приладом. Останнім часом для орієнтації PM плівок використовується метод т.зв. іонного травлення або йоннопроменевої орієнтація [5, 6]. Цей метод є безконтактним,

але вимагає значних енергетичних та часових витрат. Щоб уникнути цих вад, ми пропонуємо використовувати метод оптичної орієнтації плівок реактивного мезогену. Метод оптичної орієнтації рідких кристалів був розвинутий в 90-х роках минулого століття [7–11]. Його суть полягає в тому, що fotocутлива полімерна плівка наноситься на поверхню підкладки та опромінюється лінійно поляризованим світлом ультрафіолетового (УФ) діапазону і за рахунок фотохімічної реакції, що проходить в ній, стає анізотропною. Така анізотропна плівка, в свою чергу, може орієнтувати рідкий кристал взагалі і полімерний РК зокрема. Метод оптичної орієнтації є перспективним, бо є безконтактним, а оскільки напрямок анізотропії орієнтуючої плівки залежить від напрямку поляризації опромінюючого світла, то змінюючи напрямок поляризації при опроміненні, ми можемо змінювати напрямок вісі легкого орієнтування. Нарешті, через те, що енергія зчеплення рідкого кристалу з орієнтуючою підкладкою залежить від величини наведеної анізотропії [12], яка може легко контролюватися за допомогою зміни часу експозиції, інтенсивності світла, довжини світлової хвилі, то оптичний метод дозволяє ефективно контролювати величину енергії зчеплення.

Метою цієї роботи була орієнтація плівок реактивного мезогену RMS-013C на fotocутливій поверхні органічного орієнтуючого полімеру целюлозо-циннамату за допомогою методу оптичної орієнтації.

МАТЕРІАЛИ ТА ПРИГОТУВАННЯ  
ЗРАЗКІВ

Попередньо опубліковані результати показують багатообіцяюче майбутнє фоточутливого органічного полімеру, що складається з залишку коричної кислоти в боковому фрагменті і целюлозним головним ланцюгом [14]. Фотоорієнтаційні властивості цього матеріала обумовлені виникненням анізотропної димеризації фоточутливих бокових фрагментів при опроміненні поляризованим УФ світлом, а також можливою ізомеризацією фрагментів коричної кислоти. Було встановлено, що органічні полімери на основі целюлозо-циннамату мають чудові орієнтаційні властивості для рідких кристалів, наприклад, високу фоточутливість і якість орієнтації для промислових РК, навіть після опромінення УФ світлом з дозою  $\sim 0.1$  Дж/см<sup>2</sup>. В роботі використовувався целюлозо-циннамат (PG-1), хімічна формула якого представлена на рис. 1.

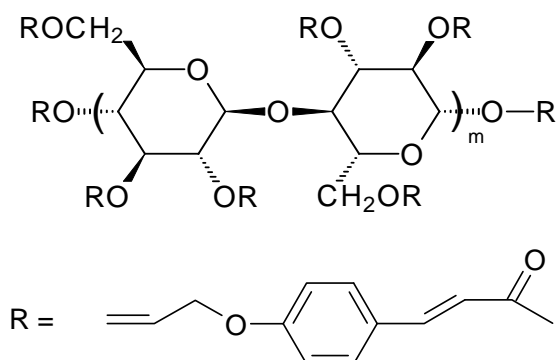


Рис. 1. Хімічна формула целюлозо-циннамату

Розчин фоточутливого полімеру PG-1 в діхлоретані (CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl) в концентрації 10 масових процентів наносився поливом на скляну підкладку, яка оберталась 5 с зі швидкістю 7000 обертів на хвилину. Отримані таким чином плівки разом з підкладками висушувались протягом однієї години при температурі 60 °С. Товщина отриманих плівок складала  $\sim 0.2$  мкм. Далі плівки опромінювались поляризованим УФ світлом від ртутної лампи високого тиску (ДРШ-500) крізь інфрачервоний фільтр (максимум спектра поглинання PG-1  $\sim 315$  нм). Однорідність пучка УФ світла з інтенсивністю  $I = 2.5$  мВт/см<sup>2</sup> забезпечувалась за допомогою кварцової конденсорної

лінзи та поляризаційної призми Глана-Томпсона. Час експозиції складав від 1 до 120 с.

Використовувалась також суміш РК мезогену RMS-013С, виробництва фірми Мерк, (в 1-метокси-2-пропанол ацетаті С<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>) в концентрації 15 масових процентів. Розчин наносився на опромінені перед цим підкладки з орієнтуючим полімером PG-1 зі швидкістю 500 обертів на хвилину протягом 10 с. Після нанесення плівки прогрівались 20 с при 80 °С, що приводило до покращення їх орієнтації при спостереженні в схрещених поляризаторах. Після проведення такого відпалювання плівки РМ полімеризувались для закріплення орієнтації за допомогою неполяризованого УФ світла при  $I = 20$  мВт/см<sup>2</sup> протягом 60 с. Товщина плівок, виміряна за допомогою інтерферометра Лінника, складала  $\sim 3$  мкм.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Для характеристики якості орієнтації отриманих плівок використовувалась методика, описана в [14, 15]. Зразок розташовувався між схрещеними поляризаторами так, щоб інтенсивність тестуючого світла від He-Ne лазера з довжиною хвилі  $\lambda = 0.638$  мкм була мінімальна. Інтенсивність виміряного за допомогою фотодіода світла за аналізатором позначимо  $I_{\perp}$ . Потім зразок обертався на 90 ° відносно початкового положення і вимірювалось значення максимального пропускання світла  $I_{\parallel}$ .

Використовуючи співвідношення:

$$\alpha = ((I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})) * 100\%$$

визначався параметр якості орієнтації  $\alpha$ , який у випадку відсутності орієнтації дорівнює нулю, а у випадку однорідної орієнтації  $\sim 100\%$ .

З рис. 2 видно, що при  $t_{\text{exp}} \approx 60$  с (або дозі,  $D_{\text{exp}} = I_{\text{exp}} = 150$  мДж/см<sup>2</sup>) параметр  $\alpha \approx 99\%$ , що наближається до ідеальної орієнтації.

На основі експериментально встановлених доз опромінення було приготовано зразок, який наглядно характеризує отриману якість орієнтації (рис. 3).

На двох підкладках розміром 2×3 см з шаром фоточутливого полімеру було опромінено дві рівні за площею області з взаємно перпендикулярним напрямком поляризації (рис. 3 а). На таких підкладках було

зорієнтовано плівки реактивного мезогену і складено їх разом за схемою, що представлена на рис. 3 б. Таким чином сформувався 4-домений зразок, в 2 областях якого напрямок анізотропії співпадає, а в двох взаємно перпендикулярний. Фото такого зразка в схрещених поляризаторах представлено на рис. 3 в.

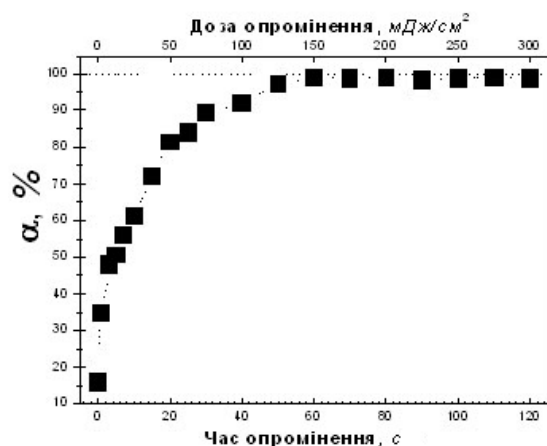


Рис. 2. Залежність параметра якості орієнтації  $\alpha$  від часу та дози опромінення

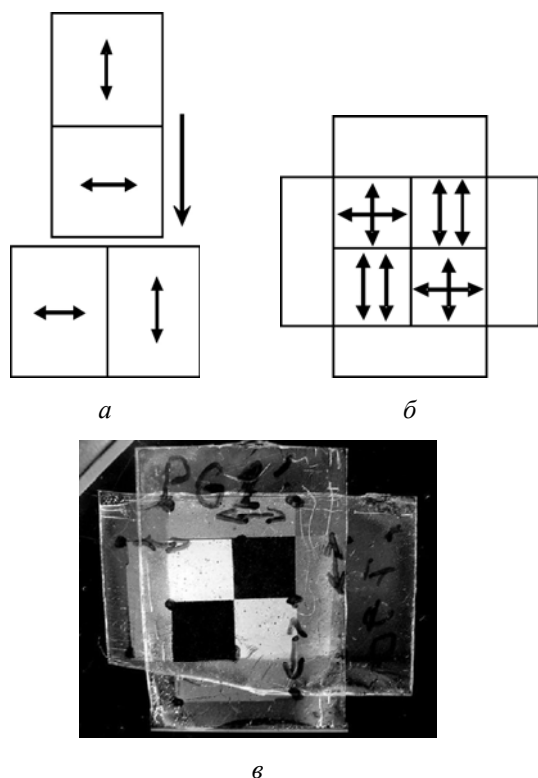


Рис. 3. Фото та схема складання орієнтованих плівок RMS-013C: напрямок поляризації УФ світла при опроміненні підкладок (а); схема розташування підкладок при складанні (б); фотографія підкладок в схрещених поляризаторах (в)

## ВИСНОВКИ

Запропоновано та продемонстровано великий потенціал можливостей для фотоорієнтації реактивного мезогену RMS-013C на поверхні фоточутливого органічного полімеру целюлозо-циннамату. Виміряно залежність параметра якості орієнтації плівок реактивного мезогену від часу та дози опромінення поляризованим УФ світлом орієнтуючої плівки полімеру PG-1. Продемонстровано непогану якість орієнтації плівок РМ на прикладі чотиридоменної комірки. Висока фоточутливість цього полімеру та якість орієнтації реактивного мезогена дозволяє розглядати його як перспективний матеріал для виробництва двопронезаломлюючих компенсаційних плівок при застосуванні в дисплейних технологіях.

## ПОДЯКА

Автор висловлює щирю подяку І.І. Герусу за люб'язно наданий полімер PG-1, а також Ю.О. Резнікову за участь в обговоренні результатів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Namimori I., Oikawa T.* Viewing Angle Compensation Films for LCD Using Reactive Mesogens // *Liquid Crystals Book Series. – Cross-Linked Liquid Crystalline Systems-From Rigid Polymer Networks to Elastomers.* – Ed. by D.J. Broer, G.P. Crawford and S. Zumer. – 2011. – Ch. 4. – P. 91–118.
2. *Sergan T., Lavrentovich M., Kelly J., Kamayama T.* Application of commercially available liquid crystal polymer films for the improvement of color and viewing angle performance of twisted nematic devices // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2010. – V.49. – (9 pages) DOI: 10.1143/JJAP.49.061702.
3. *Lim Y.J., Jeong I.H., Kang H.-S. et al.* Reduction of the residual DC in the photoaligned twisted nematic liquid crystal display using polymerized reactive mesogen // *App. Phys. Exp.* – 2012. – V. 5. – (3 pages) DOI: 10.1143/APEX.5.081701.
4. *Chatelain P.* Orientation of Liquid Crystal // *Bull. Soc. Franc. Miner.* – 1943. – V. 66. – P. 105–109.
5. *Yaroshchuk O., Kiselev A., Kravchuk R.* Liquid-Crystal anchoring transitions on aligning

- substrates processed by a plasma beam // *Phys. Rev. E.* – 2008. – V. 77. – (10 pages), DOI: 10.1103/PhysRevE.77.031706.
6. Yaroshchuk O., Kravchuk R. and Parri O. Plasma beam alignment of reactive mesogens // *SID'07 Digest.* – 2007. – P. 694–697.
  7. Ichimura K., Suzuki Y., Seki T. et al. Light-driven motion of liquids on a photoresponsive surface // *Langmuir.* – 1988. – V. 4. – P. 1214–1216.
  8. Gibbons W.M., Shannon P.J., Sun S.T. et al. Surface-mediated alignment of nematic liquid crystals with polarized laser light // *Nature.* – 1991. – V. 351. – P. 49–50.
  9. Дядюша А.Г., Козенков В.М., Марусій Т.Я. и др. Светоиндуцированная планарная ориентация нематического жидкого кристалла на анизотропной поверхности без микрорельефа // *Укр. физ. журнал.* – 1991. – Т. 36, № 7. – С. 1059–1069.
  10. Dyadyusha A.G., Marusii T.Ya., Reshetnyak V.Yu. et al. Orientational effect due to a change in the anisotropy of the interaction between a liquid crystal and a bounding surface // *JETP Lett.* – 1992. – V. 56. – P. 17–21.
  11. Schadt M., Schmitt K., Kozenkov V. et al. Surface-induced parallel alignment of liquid crystals by linearly polymerized photopolymers // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1992. – V. 31, N 7. – P. 2155–2164.
  12. Yaroshchuk O., Reznikov Yu. Photoalignment of liquid crystals: basics and current trends // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 286–300.
  13. Andrienko D., Dyadyusha A., Iljin A. et al. Measurement of azimuthal anchoring energy of nematic liquid crystal on photoaligning polymer surface // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1998. – V. 321. – P. 271–281.
  14. Kurioz Yu., Reznikov Yu., Tereshchenko O. et al. Highly sensitive photoaligning materials on a base of cellulose-cinnamates // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2008. – V. 480. – P. 81–90.
  15. Kurioz Yu., Buhuy O., Gerus I. et al. Orientation of a reactive mesogen on photosensitive surface // *SID 07 Digest.* – 2007. – P. 688–690.

Надійшла 18.12.2012, прийнята 12.04.2013

### Фотоориентация реактивного мезогена на полимерной поверхности целлюлозо-циннамата

Ю.И. Курьез

*Институт физики Национальной академии наук Украины  
просп. Науки, 46, Киев, 03680, Украина, kurioz@hotmail.com*

*В работе представлена высококачественная фотоориентация реактивного мезогена RMS-013C на поверхности фоточувствительного полимера целлюлозо-циннамата. Высокая фоточувствительность целлюлозо-циннамата и значение параметра качества ориентации реактивного мезогена позволяет рассматривать его как многообещающий материал для производства двулучепреломляющих компенсационных пленок при применении в рулонных технологиях.*

### Photoorientation of reactive mesogen on polymer surface of cellulose-cinnamate

Yu.I. Kurioz

*Institute of Physics of National Academy of Sciences of Ukraine  
46 Nauky Pr., Kyiv, 03680, Ukraine, kurioz@hotmail.com*

*We report on high quality photoalignment of reactive mesogen RMS-013C on surfaces of cellulose-cinnamate polymer. Unique photosensitivity of cellulose-cinnamate and high quality photo-orientation of reactive mesogene in this polymer allow cellulose-cinnamate to be considered as promising material for producing thin birefringent polymer films by roll-to-roll technology.*