

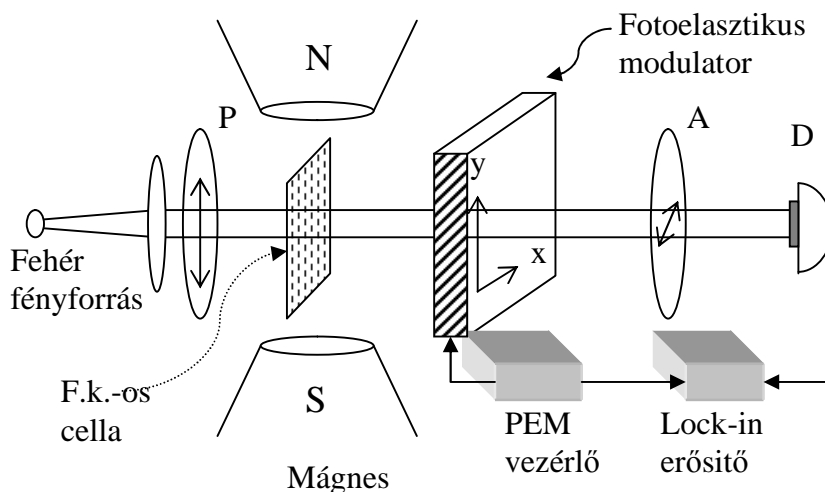
Zárójelentés a „Folyadékkristályok és polimerek kölcsönhatása” c. OTKA pályázathoz

A pályázat során elvégzett munkák elsősorban az előre megadott témakörhöz kapcsolódtak. Emellett néhány olyan vizsgálatot is végeztünk, amelyek nem szerepeltek az előzetes tervben, ezekre nemzetközi együttműködés keretében került sor.

Módszer az azimutális kötési energia mérésére [1]

Polimer felületeken a folyadékkristály beáll valamilyen, a polimer szerkezete által meghatározott irányba. Mágneses analógia alapján ezt az irányt „könnyű tengely”-nek (easy axis) nevezik. Amennyiben a folyadékkristályt tér hatásának tesszük ki, a direktortér a minta belsejében erősen deformálódik. Számos esetben feltételezzük, hogy folyadékkristály felületi orientációja eközben nem változik. Ez a feltevés azonban csak közelítőleg igaz, valójában a felületen is elfordul a direktor a könnyű tengelytől. Ennek az elfordulásnak a mérésére dolgoztunk ki igen érzékeny módszert.

A kísérleti elrendezést az 1. ábra mutatja. A berendezés fő eleme egy fotoelasztikus modulátor (PEM), amelynek segítségével a rajta keresztülhaladó fény polarizációs állapotát lehet nagy pontossággal analizálni. Megmutattuk, hogy fehér fényforrást alkalmazva, a PEM által modulált fény intenzitásának második harmonikus komponense zérussá válik, amikor a PEM főtengelye párhuzamos a folyadékkristályos cella kilépő felületén elhelyezkedő direktorral. A mintát mágneses térbe helyeztük és detektáltuk a második harmonikus jelet a tér függvényében. A módszerrel kb. 2°-es elfordulásokat lehetett mérni. Az adatokból az azimutális kötési energia meghatározható.



1. ábra

A mérések során a kereskedelemben kapható poliimiddel bevont, mechanikailag kezelt (megdörzsölt) rétegeket használtunk. Megállapítottuk, hogy ezek a rétegek nagy szórás mutatnak celláról cellára az azimutális kötési energia tekintetében. Még egy cellán belül is 20-30%-os ingadozást észleltünk.

Memória-effektus poliimid rétegekben [2]

Ismert, hogy dörzsületlen poliimid rétegeken is kialakul azimutális rendezettség. A rendezettség irányát a folyadékkristállal való első érintkezés határozza meg. Nem volt ismeretes azonban, hogy mekkora kötési energia alakul ki ilyenkor. A fent leírt módszerrel kísérleteket végeztünk ennek megállapítására.

A cellába izotróp állapotban töltöttük be az anyagot, majd mágneses térjelenlétében hűtöttük le nematikus fázisba. Ezután a cellát elforgatva a mágneses térhez képest megmértük az azimutális kötési energiát. Meglepően erős kötést tapasztaltunk, kb. Felét, egyharmadát a dörzöléssel kezelt poliimidnek. A kötési energia tovább növelhető volt, ha a folyadékkristályt szmektikus fázisba hűtöttük. Itt is erős szórást tapasztaltunk mintáról mintára.

A memóriaeffektust egyes feltevések szerint a folyadékkristály molekulák anizotróp adszorpciója okozza. Mi ezzel szemben feltételezzük, hogy magában a poliimid rétegben következik be szerkezeti változás a folyadékkristály anizotrop erőterének hatására. A felületen elhelyezkedő polimerláncok egy részében konfigurációs átmenetek következnek be oly módon, hogy a polimerben bizonyos mértékű rendezettség alakul ki a folyadékkristály rendezettségével párhuzamos irányban. Ezzel a mechanizmussal további jelenségek is magyarázhatóak, amire alább térünk ki.

Fotoorientáció kinetikájának függése a folyadékkristály fázistól [3]

A polimerekkel kapcsolatos vizsgálatok kiindulópontja a festékekkel adagolt poliimiden lezajló fotoorientáció jelensége volt. Az irodalomból ismert, hogy azo festékekkel doppolt poliimiddel érintkező folyadékkristály rendezettségének iránya poláros fényrel történő besugárzással megváltoztatható. Kimutattuk, hogy az átrendeződés kinetikája nagymértékben függ attól, hogy a besugárzást a folyadékkristály melyik fázisában végezzük. Izotróp fázisban a leggyorsabb az átrendeződés, míg szmektikus A fázisban alig történik átrendeződés. Nematikus fázisban a két határeset közötti kinetikát tapasztaltunk. (Az alapjelenséget már egy korábbi OTKA pályázat (*Lézerrel indukált jelenségek szmektikus folyadékkristályokban*) során leírtuk.) A megfigyelés értelmezését az [3] publikációban foglaltuk össze. Eszerint a folyadékkristály átrendeződése a polimerláncokban fény hatására bekövetkező konfigurációs változások következménye, ez utóbbi viszont a folyadékkristály anizotrop erőterében megy végbe, ami akadályozza a folyadékkristályos rendezettségre merőleges polimer konfigurációk kialakulását, így lelassítja a kinetikát. A folyadékkristály visszahatása a polimerre az izotróp fázisban nincs jelen; szmektikus fázisban viszont teljes mértékben érvényesül ez a hatás. Nematikus fázisban, ahol a direktor átrendeződése megengedett a két folyamat kölcsönhatása figyelhető meg, ami köztes kinetikát eredményez. A leírt értelmezést egyszerű számolással modelleztük, ami kielégítő egyezést mutatott a kísérleti adatokkal.

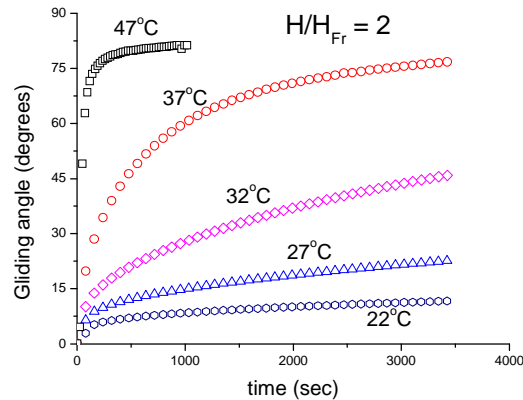
A direktor-csúszás jelenségének vizsgálata

A fenti gondolatmenetet alkalmaztuk az u.n. direktor-csúszás (gliding) értelmezésére [2,4-5]. A kijelzőtechnikában alkalmazott polimereken, mint pl. poliimiden, a nematikus

direktor rendezettségét külső terekkel elsősorban a réteg belsejében lehet megváltoztatni, a direktor átorientálása, a felületeken csak kismértékben megy végbe (lsd. 1. pont). Más polimereken megfigyelték, hogy terek hatására a határfelületen is bekövetkezett a direktor lassú, de nagymértékű elfordulása a tér irányába. A jelenség értelmezésére felvetették, hogy a felületen adszorbeált molekulák rendeződnek át.

A jelenség szisztematikus vizsgálatához poli-metil-metakrilát és poli-etil-metakrilát rétegeket használtunk, amelyek üvegesedési hőmérséklete 54 °C ill. 110 °C. A határolólappal párhuzamos mágneses térben bekövetkező felületi átrendeződést vizsgáltuk. Kimutattuk, hogy a direktor csúszása nagymértékben felgyorsul ahogy az üvegesedési hőmérséklet felé haladunk. Ez a megfigyelés nem értelmezhető az adszorpciós modellel, viszont erős bizonyítékot ad a polimerláncok átrendeződésével kapcsolatos elképzelésnek. A direktor-csúszás jelensége eszerint a polimer könnyű tengelyének a folyadékkristály anizotróp erőterében történő elfordulása. A polimerláncok mozgékonyasága az üvegesedési hőmérséklet közelében néhány fokban tartományban nagyságrendeket változik, ezt tükrözi a direktor- csúszás sebességének nagymértékű növekedése a hőmérséklettel (2. ábra).

PI – PEMA 60 μm
Direktor-csúszás hőmérséklet függése



2. ábra

Kidolgoztuk a direktor-csúszás kvantitatív modelljét. A számolás alapja a felületi forgatónyomatékok egyensúlya; a felületet jellemző kötési energiából származó forgatónyomaték tart egyensúlyt a direktor csavardeformációjából adódó térfogati forgatónyomatékkal. Az elmélet figyelembe veszi mind a polimernek a folyadékkristályra gyakorolt rendező hatását, mind a folyadékkristály által okozott könnyű tengely forgást; így csatolt egyenletrendszert kapunk a felületi direktor és a könnyű tengely iránya között.

A kísérleti adatokkal akkor kapunk kielégítő egyezést, ha figyelembe vesszük, hogy a könnyű tengely elfordulása a direktor felé a relaxációs idők széles spektrumával írható le. A relaxációs idők széles eloszlása a polimerek jellemző tulajdonsága, különösen az üvegesedési hőmérséklet közelében (dielektromos relaxáció, mechanikai deformációk lecsengése). A kísérleti adatokkal történő illesztésnél nem sikerült szétválasztani az azimutális energiát a relaxációs időket jellemző paramétertől, az egyik paramétert tetszőlegesen lehetett megválasztani. Mint azt egy készülőben lévő publikációban megmutatjuk, ennek az az oka, hogy a mérési időnél rövidebb direktor-csúszási időkomponensek a kötési forgatónyomatékkal azonos kinetikával járulnak hozzá a direktor teljes elfordulásához. Az [5] publikációban sok másodpercenként vettünk fel adatokat. Egy újabb munkában megvizsgáltuk a direktor-csúszási folyamat elejét is az [1] közleményben leírt módszerrel. Ebben az esetben az időfelbontás határértékét a mágneses tér bekapcsolásának időtartama adja meg (kb. 0.2 sec). A kötési energia és a csúszás időtartamának szétválasztása ekkor sem sikerült, ami arra utal, hogy már tizedmásodperc alatt is jelentkezik a könnyű tengely elfordulása.

Megvizsgáltuk a direktor-csúszás függését a polimerláncok átlagos molekulásúlyától [6]. Három különböző molekulásúlyú poli-metil-metakrilátot használtunk. Azt tapasztaltuk, hogy a direktor felületi forgásának sebessége adott hőmérsékleten igen erősen növekedett csökkenő molekulásúllyal. Ez a tény szintén arra utal, hogy a polimer szerkezetének fontos szerepe van a csúszás létrejöttében.

Fénnyel indukált felületi direktorforgás festékekkel doppolt folyadékkristályokban

Azo festékekkel doppolt nematikus folyadékkristályok optikai átorientálásával az már említett korábbi OTKA pályázat során foglalkoztunk. Megmutattuk, hogy a festékek transz ill. cisz módosulata az optikai forgatónyomaték ellenkező előjelű erősítést eredményezik. Ezt az effektust a fény beesési szögétől való anomális függésén keresztül mutattuk meg. Jelen pályázat során más módszerrel is megerősítettük ezt az elképzelést [7]; a beesési szög helyett a fény intenzitását változtattuk, ami az átorientálási nemlinearitás előjelének változásához vezetett.

A mérés során igen kis intenzitásoknál is tapasztaltunk direktor átorientálást, ami nem volt magyarázható a szokásos térfogati optikai forgatónyomaték jelenlétével. Rámutattunk, hogy ezt a jelenséget a felületen adszorbeált festékmolekulák okozzák. A felületi direktor kihajlási szöge mintegy 0.1° - kal változott a besugárzó fény hatására.

Egy további, publikálás alatt álló kísérletben, polarizált fénnyel indukált reorientációt vizsgáltunk, planáris cellában, a fény merőleges beesése mellett. Doppolatlan folyadékkristályban nem tudtunk kimutatni semilyen direktor elfordulást az alkalmazott mérési eljárás rendkívüli érzékenysége ellenére sem. Azo festékekkel adagolt nematikusokban viszont, a fényt 45° -kal polarizálva a felületi orientációhoz képest, észleltünk direktor elfordulást. Az effektust mind poliimiden, mind alacsony üvegesedési polimeren kimutattuk. Az utóbbi esetben direktor-csúszásra emlékeztető kinetikát tapasztaltunk. Értelmezésünk szerint ezt az effektust a már vázolt fotoorientáció okozza azzal a különbséggel, hogy ezúttal nem a polimerbe, hanem a folyadékkristályba

kevertük a festéket. A festék a polimer felületi rétegeibe diffundál és így ugyanolyan hatást fejt ki mintha a polimerhez adagoltuk volna.

Megfigyeltük, hogy a fényindukált azimutális átrendeződés nagysága mérésről mérésre növekedett. Ezt a jelenséget oly módon is kimutattuk, hogy összehasonlítottuk az azimutális elfordulást egy előzőleg megvilágítatlan területen egy másik területtel, amelyet a mérés előtt besugároztunk cirkulárisan poláros fényvel (ami nem okoz átorientálást). Az utóbbi területen poli-etil-metakrilát rétegen, kb. hatszor nagyobb átorientálást mértünk mint a besugárzás nélküli folton. Az effektus magyarázata minden valószínűség szerint az azo festékek fényvel indukált adszorpciója a polimer rétegen.

Egyéb munkák

Ebben a részben az eredeti tervhez kevésbé (elég bé) szorosan kötődő munkákat ismertetjük. Ezek közös jellemzője, hogy fény hatására bekövetkező jelenségeket vizsgál.

Az üvegesedési hőmérséklet vizsgálatához kapcsolódik a nagy-viszkozitású, azo festékekkel doppel folyadékokban fényvel keltett kettőtörés és dikroizmus vizsgálata [8,9]. Glicerinen és glükozon végeztünk méréseket. Kimutattuk, hogy az indukált optikai anizotrópia erősen növekszik az üvegesedési hőmérsékletéhez közelítve, ugyanakkor néhány fok alatt több nagyságrenddel lelassul a folyamat sebessége. Glicerin esetében a kettőtörés és a dikroizmus kinetikájának összehasonlításából arra következtettünk, hogy a festékmolekulák maguk körül orientált szolvátburkot hoznak létre a glicerín molekulákból. Glükóz esetén (amely gömbszerű molekulákból áll) nem találtunk hasonló effektust.

Az azo vegyületek egy más tulajdonságát vizsgáltuk a [10] közleményben. Hajlított törzsű, azo csoportot tartalmazó folyadékkristályos molekulákat fényvel megvilágítva az u.n. B2-es fázisból izotróp fázis kialakulását figyeltük meg. A jelenséget fotoizomerizációnak tulajdonítottuk; a fényvel keltett cisz izomerek mintegy izotróp szennyezésként hatnak, ami általános tapasztalat szerint leviszi a fázisátmeneti hőmérsékleteket.

Vizben oldott folyadékkristály cseppek cirkulárisan poláros fény hatására bekövetkező forgását vizsgáltuk a [11,12] közleményekben. Az alapkérdés az volt, hogy felgyorsul-e a forgás ha festékekkel doppeljük a folyadékkristályt? Azt találtuk, hogy annak ellenére, hogy a doppelés nagyságrendekkel megnöveli az optikai forgatónyomatékat, a forgás nem gyorsul fel. Ez a tény lényegében az impulzusnyomaték megmaradásának tételéből érthető meg. Fontos azonban, hogy a cseppek folyadékszerű mechanikai tulajdonságaik ellenére, merev testként forogjanak. Rámutattunk, hogy a merev forgás kialakulásában döntő szerepe van a folyadékkristály-oldószer határfelületi kölcsönhatásnak.

Összefoglalás

A folyadékkristály-polimer határfelületi kölcsönhatás vizsgálatában azt a fő gondolatot igyekeztünk követni, hogy a két rendszer valóban *kölcsönhat*. A folyadékkristály

nemcsak passzív szerepet játszik a folyamatban, hanem képes a felület közelében elhelyezkedő polimerláncok rendezésére is. Ezzel magyaráztuk a felületi rendezettség memóriaeffektusát, a fotoorientáció kinetikájának függését a folyadékkristályos fázistól és a direktor-csúszás felgyorsulását az üvegesedési hőmérséklet közelében. A kölcsönhatás modelljét legáltalánosabban az [5] publikációban adtuk meg.

A munkákban nagy szerepet kapott – talán a tervezettnél nagyobb – a fénnnyel keltett jelenségek tanulmányozása. Ezek az impuzusnyomaték megmaradásának következményeitől a fotoizomerizációval indukált fázisátmenet problémájáig terjedtek. Valamennyi ilyen munkát nemzetközi együttműködés keretében végeztük.

A publikációk száma nem kiemelkedően magas és az impakt faktor növelésére sem fordítottunk kellő gondot. Viszont minden fontos eredmény publikálásra került ismert nemzetközi folyóiratokban, ill. két esetben most készül a közlemény. Végül köszönetet mondunk az OTKA támogatásért, ami nélkül ezek a munkák nem születhettek volna meg.

Publikációk

- [1] I. Jánossy; High-precision measurement of azimuthal rotation of liquid crystals on solid substrates; *Journ.Appl.Phys.* **98**, 043523, 2005
- [2] I. Jánossy and K.L. Sandhya: Azimuthal anchoring and gliding of liquid crystals on polymer surfaces *SPIE Proceedings* in press
- [3] I. Jánossy: Photo-orientation at liquid crystal – polymer interfaces; *Pranama* **61**, 435, 2003
- [4] I. Jánossy and A. Vajda: Director gliding on soft polymer surfaces *20-th International Liquid Crystal Conference*, Ljubljana, Szlovénia, szóbeli előadás, 2004
- [5] I. Jánossy and T. Kósa; Gliding of liquid crystals on soft polymer surfaces; *Phys Rev* **E70**, 052701/4, 2004
- [6] I. Jánossy, A. Vajda and D. Statman: Influence of the molecular weight of a polymer on the gliding of nematic liquid crystals *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* in press
- [7] M. Becchi, I. Jánossy, S. Rao and D. Statman: Anomalous intensity dependence of optical reorientation in azo dye-doped nematic liquid crystals; *Phys.Rev.* **E69**, 051707/1-6, 2004
- [8] I. Jánossy and E. Benkler: Light-induced dichroism and birefringence in dye-doped glycerine; *Europhysics Lett.* **62**, 698, 2003
- [9] I. Jánossy and E. Benkler: Light-induced dichroism and birefringence in high-viscosity dye-doped liquids; *Optics of Liquid Crystals*, Assois, Franciaország, poszter, 2003
- [10] A. Jákli, V. Prasad, S. Rao, G. Liao, I. Jánossy; Light-induced changes of optical and electrical properties in bent-core azo compounds; *Phys. Rev.* **E 71**: 021709, 2005
- [11] C. Manzo, D. Paparo, L. Marrucci, and I. Jánossy: Light-induced rotation of dye-doped liquid crystal droplets *Phys. Rev. E* **73**, 051707, 2006
- [12] C. Manzo, D. Paparo, L. Marrucci, and I. Jánossy: Total Optical Torque and Angular Momentum Conservation in Dye-Doped Liquid Crystal Droplets Spun by Circularly Polarized Light *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **454**, 101, 2006