УДК 544+532.783 + 544.252.22

### Г. М. Байрамов

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова, д. 23, AZ-1148 Баку, Азербайджан. E-mail: gazanfarb@mail.ru

В обзоре приведен анализ экспериментальных исследований по разработке композитов на основе нематических жидких кристаллов (НЖК) и малых твердых частиц (МТЧ). Выявлено, что путем варьирования типа и концентрации жидкого кристалла и МТЧ, а также режима смешивания и охлаждения системы можно разработать новые композиты, образующие пространственную сетку в нематической фазе ЖК. В современных исследованиях и разработках применяются разные методы для получения композитов на основе НЖК как с положительной, так и с отрицательной анизотропией диэлектрической проницаемости. В качестве МТЧ используются различные полимерные материалы. Для предотвращения агрегации частиц в составе композита добавляют подходящий стабилизирующий реагент. В ряде работ показано, что происходит образование пространственной сетки в определенных условиях в ЖК-фазе композита с использованием полимеров (в качестве МТЧ) при медленном охлаждении смеси ниже температуры плавления полимера и изотропно-нематического фазового перехода ЖК. Методами поляризационной микроскопии и малоуглового рассеяния лазерного излучения исследована кинетика образования пространственной сетки. Также проанализированы работы, в которых определены пороговые напряжения гомеотропно-планарного перехода и электрогидродинамической неустойчивости, времена включения и выключения этих эффектов и вольт-контрастные характеристики для указанных композитов.

**Ключевые слова:** нематические жидкие кристаллы, диэлектрическая анизотропия, композиты, малые твердые частицы, пространственная сетка.

**DOI**: 10.18083/LCAppl.2017.1.5

G. M. Bayramov

### PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF COMPOSITES BASED ON NEMATIC LIQUID CRYSTALS

Baku State University, 23 Z. Khalilov Street, Baku, AZ-1148, Azerbaijan. E-mail: gazanfarb@mail.ru

The review presents an analysis of experimental studies on development of composites based on nematic liquid crystals (NLC) and small solid particles (SSP). Varying a type and concentration of both liquid crystal (LC) and SSP and the mode of mixing and cooling systems makes the development of new composites forming a threedimensional network in the nematic phase possible. In modern studies different methods to fabricate the NLC based composites with both positive and negative anisotropy of the LC dielectric constant are used. Different polymeric materials are utilized as SSP. To prevent aggregation of the composite particles, an appropriate stabilizing agent is added. Several studies have shown that in certain positions in the LC phase of the composite

<sup>©</sup> Байрамов Г. М., 2017

systems using polymers (as SSP) one can achieve the formation of the spatial network by slowly cooling the mixture below the melting point of the polymer and the isotropic-nematic phase transition of the LC. Kinetics of the spatial grid is investigated by using polarization microscopy and small-angle laser light scattering. We also reviewed papers, which describe the results of measurements of the threshold voltage for homeotropic-planar transition and electro-hydrodynamic instability, switch times of the both effects, as well as voltage-contrast performances for these composites.

Key words: nematic liquid crystals, dielectric anisotropy, composite, small solid particles, spatial grid.

#### Введение

Диспергирование в жидких кристаллах (ЖК) малых твердых частиц (МТЧ) с целью изучения и улучшения их физико-химических и электрооптических свойств, необходимых для их практического применения, в последние годы интенсивно исследуется многими учеными [1–10].

Первые исследования коллоидно-жидкокристаллических композитов были выполнены Брошар и де Женом [11]. Они изучали суспензию магнитных зерен в нематической фазе И определяли поле директора вдали от частицы. Идея заключалась в том, чтобы воздействовать магнитным полем на однородно ориентированный кристалл жилкий co слабой магнитной анизотропией, благодаря связям между молекулами жидкого кристалла и магнитными зернами. Она была реализована экспериментально двумя группами [12, 13]. Однако даже в сильно разбавленных системах зерна образуют кластеры. Расширяя работу Брошар и де Жена, Брюлов и Рейкер изучали ориентацию удлиненной частицы в нематической фазе [14]. Возникающие цепи и пузыри использовались для визуализации поля кристалла директора жидкого вблизи его поверхности [15, 16]. Бистабильный жидкокристаллический дисплей, основанный на скоплении диспергированных шаровидных частиц кремнезема в нематической матрице, был предложен несколькими группами [17–19]. Пулен, Рагунатан и др. наблюдали цепи и кластеры латексных частиц в лиотропном жидком кристалле [20-22]. Радиусы частиц были 60 и 120 нм. Поэтому детали поля директора не могли быть определены с помощью поляризационного микроскопа.

Терентьев и др. начали исследовать поле директора вокруг сферы как аналитическим, так и численным методами, в первую очередь концентрируясь на «сатурноподобных» кольцах и поверхностно-кольцевой конфигурации [23–26]. Эксперименты Пулена и сотрудников над инвертированными нематическими эмульсиями ясно демонстрируют существование биполярной структуры, образованной водной каплей [27-30]. Подобное наблюдение было сделано также Р. Б. Мейером [31]. Позже Пулену, Мондэн-Монвалу с соавторами удалось идентифицировать двухполюсную структуру в суспензии латексных частиц [32, 33] и они могли наблюдать экваториально-кольцевую конфигурацию в нематических эмульсиях со слабым сцеплением. Лубенски, Старк и коллеги представили полный аналитический И численный анализ поля директора вокруг сферической частицы [27, 34-35]. Рамасвами [36], Рувандл и Терентьев [37] квадрупольное определили взаимодействие частиц, окруженных кольцевой дисклинацией, в то время как Лубенски обратился как к биполярным, так и квадрупольным силам [34]. Лев и Томчук изучили скопление частиц исходя ИЗ предположения о слабом сцеплении [38]. Работа по стоксовому сопротивлению сферического объекта, погруженного в однородно упорядоченный нематик, была выполнена Диого [39], Романом и Терентьевым [40], а также Хеуером, Кнеппе и Шнейдером [41, 42]. Вычисления были сатурноподобной обобщены для кольцевой конфигурации Рувандлом и Терентьевым [43]. Старк и Стельцер [44] в численной форме исследовали многокомпонентные нематические эмульсии [27] посредством конечных элементов. Интересно отметить, что биполярные конфигурации также появляются в двумерных системах. включая свободно полвешенные смектические пленки [45], где циркулярная область с дополнительным слоем играет роль сферической частицы. В холестерических жидких кристаллах при добавлении частиц было обнаружено состояние дефектного геля [46], и ученые начинают исследовать дисперсию частиц в смектической фазе [47]. Проведенные исследования близкодействующих сил между сферическими объектами аналитическими методами проанализированы в работах [48, 49]. Такие силы могут

вызвать образование комочков коллоидных частиц выше нематико-изотропного перехода [50, 51].

Исследователи из Эдинбургского университета сообщили о необычном «мягком» твердом коллоидно-жидкокристаллической состоянии системы [52]. Эта система состояла из коллоидносферических частиц полиметилметакрилата (РММА) и НЖК – пентилцианобифенила (5СВ). Авторы обнаружили, что трехмерная пространственная сетка была сформирована при изотропночерез медленном охлаждении нематический переход. В этом случае наблюдался необычно большой модуль сдвига. Авторы работы [53] исследовали фазу упорядочения коллоидов, находящихся взвешенном состоянии во в нематическом жидком кристалле ниже фазового перехода Т<sub>I-N</sub>, и результирующую структуру. (150)Небольшие нм) частицы PMMA классической диспергированы В жидкокристаллической матрице 5CB или MBBA. С помощью конфокальной микроскопии ученые показали, что небольшие частицы коллоида плотно упаковываются на тонких границах, окружающих большие объемы чистой нематической жидкости, образуя открытую мицеллярную структуру. Последняя имеет характерный размер 10-100 мкм, который обратно пропорционален концентрации коллоида. Чтобы описать механизм формирования мицеллярную структуры, разработана простая теоретическая модель, основанная на приближении среднего поля Ландау. Формирование пространственной сетки различными экспериментальными методами было изучено в работе [54]. Реологические данные показали, что вопреки предварительному ожиданию формирование пространственной сетки возможно с частицами в широком по размерам диапазоне. Наблюдалась только незначительная зависимость от размера частиц. Данные ядерного магнитного резонанса указывают на присутствие значительной фракции изотропного материала вплоть до 10 К ниже фазового перехода чистого нематического жидкого кристалла. На основе калориметрических данных предположили присутствие небольшого они количества алкановых примесей, первоначально диспегированными внесенных частицами. Соответствующие молекулы действуют как второй растворитель. Они играют ключевую роль в протекании кинетики фазового разделения, что способствует формированию пространственной сетки, делая возможным двухфазную область и

смачивая частицы слоем изотропного материала. работы [55] Авторы исследуют кинетику формирования пространственной сетки в смеси кристалла 5СВ жидкого И почти твердых сфероидальных коллоидов (частицы PMMA). подвергшихся переходу ИЗ изотропной В нематическую фазу. В изотропной фазе частицы фракция (объемная < 0,2)распределены однородно. При охлаждении через изотропнопереход нематический фазовый частицы, вытесненные жидким кристаллом, формируют сетку с трехмерной структурой. Используя лазерную сканирующую конфокальную микроскопию, авторы впервые описали динамику формирования сетки в единичной твердой частице. В изотропной фазе частицы совершают броуновское движение, тогда как в сетке они замораживаются В определенных позициях. Авторы наблюдали широкое распределение по размерам жидкокристаллических областей, вплоть до ~50 мкм. При нагреве сетка распадается и кластеры вновь становятся частицами. Измерения методом дифференциальной сканирующей калориметрии показывают, что наличие частиц не изменяет величину Т<sub>N-I</sub> перехода, указывая на то, что они не влияют на объемные свойства ЖК. Эти наблюдения являются необходимой ступенью, характеризующей важные свойства этого нового материала. В работе [56] формирование сетки исследовано методами конфокальной микроскопии. Наблюдения подтверждают предположение, что алкановые примеси играют ключевую роль в замедлении скорости движения изотропнонематической границы. Это дает возможность растущим нематическим каплям «вытолкнуть» частицы в граничные области, в конечном счете, приводя к мицеллярной структуре [57]. В смесях жидких кристаллов со сферическими частицами РММА в процессе медленного охлаждения через изотропно-нематический переход формируются самоподдерживающиеся сетеобразные структуры. Чтобы охарактеризовать процесс формирования пространственной сетки в терминах морфологии, кинетики фазового преобразования и механических свойств авторы [57] объединили данные поляризационной И лазерной сканирующей микроскопии конфокальной с результатами калориметрических, ЯМР И реологических измерений. Их данные наводят на мысль, что в процессе фазового превращения в широком температурном и временном интервале доминирует механизм формирования сетки, а не размера частиц или их концентрации. О возможности использования этих соединений как переключающих элементов для фотоники сообщалось авторами в работе [58].

Аналогичные работы проводились также в Институте жидких кристаллов при Кентском университете [59, 60]. Исследователи изучали реологические и электрооптические свойства структурированных коллоидов. Они нашли, что механические свойства коллоида и стабильность их трехмерных структур могут управляться размерами частиц и их распределением.

#### Разработка технологии приготовления МТЧ ЖК-ячеек, с образованием сетки

Тестирование различных материалов (сера, окись магния, окись алюминия, окись кремния и другие) в качестве малых твердых частиц (МТЧ), внедренных в жидкий кристалл (ЖК) для получения пространственной сетки, показало, что необходимым условием для этого является близость плотностей материалов МТЧ и ЖК [61, 62]. С этой точки зрения наиболее приемлемыми оказались частицы полимеров. Описанные в работах [52–60] эксперименты с системой РММА – 5СВ были повторены и дали аналогичные результаты.

Для разработки новых композитов малые частицы – жидкий кристалл был использован метод фазового разделения. Путем варьирования типа и концентрации жидкого кристалла и полимера, а также режима смешивания и охлаждения создаются новые типы композитов.

Для разработки коллоидно-жидкокристаллических композитов (КЖКК) в работах [3–5, 61, 62] в качестве ЖК использованы:

1) 4,4'-пентилцианобифенил (5СВ) (Cryst 21 °C N 35,2 °C Iso)



2) *4-метоксибензилиден 4'-бутиланилин* (MBBA) (Cryst 21 °C N 47 °C Iso)

3) 4-этоксибензилиден 4'-бутиланилин (EBBA) (Cryst 36 °C N 77,5 °C Iso)



- 4) MBBA:EBBA в мольном соотношении 1:1 (коммерческая марка H-37) (Cryst 10 °C N 61 °C Iso)
- MBBA:EBBA в мольном соотношении 2:1 (коммерческая марка H-8) (Cryst 12 °C N 56 °C Iso).

В качестве МТЧ выбраны частицы полимеров:

Поли-(2-метил-5-винилпиридин) (РМVР) с молекулярной массой 30000 и точкой плавления выше 180 °С



Полиэтиленгликоль (PEG) с молекулярной массой 6000 и точкой плавления T<sub>m</sub> = 54 °C

$$HO - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - OH$$

Поливиниловый спирт (PVA) с точкой плавления  $T_m = 220$  °C



Стабилизирующим агентом служит мезогенное вещество *4-н-гептилоксибензойная кислота* (HOBA):



Среди полученных систем степени по стабильности выделяются композиты, в состав которых входит полимер РМVР. В других композитах для уменьшения размера И стабилизации полимерных частиц требуется сильное перемешивание с привлечением ультразвукового вибратора и большого количества добавки НОВА. В частности, в композит H-8 + PEG-6000 (7:1) требуется ввести НОВА в количестве 4 %.

На примере композитов H-37 + PMVP + HOBA и 5CB + PEG + HOBA, где матрица первого композита имеет отрицательную анизотропию диэлектрической проницаемости, а второго – положительную, методами поляризационной микроскопии и малоуглового рассеяния лазерного излучения исследована кинетика образования пространственной сетки. Для получения первого композита твердые частицы РМVР внедрялись в изотропную фазу H-37, система перемешивалась в течение 4 часов, затем выдерживалась в течение недели при соответствующей фазе. Под действием броуновского движения частицы равномерно распределялись в изотропной фазе ЖК. При медленном охлаждении композита через изотропно-нематический переход  $T_{NI}$  частицы замораживались в определенных позициях в ЖК-фазе H-37, образуя пространственную сетку.

Отметим, что пространственная сетка в системе H-37 + PMVP + HOBA образуется выше некоторой критической концентрации полимера, которая составляет  $x_c \approx 7\%$ .

На рис. 1 [10] показаны текстурные изменения системы H-37 + PMVP + HOBA (87 % + 12 % + 1 %) при медленном охлаждении из изотропной фазы через изотропно-нематический переход T<sub>NI</sub>. Надо отметить, что температура изотропнонематического перехода уменьшается на 12 °С по сравнению с чистым H-37 и достигает 49 °C. Как следует из рисунка, при охлаждении через T<sub>NI</sub> возникают ЖК-области, окруженные темными участками. По мере уменьшения температуры эти области растут, и при 45 °C образуется четкая мицеллярная структура. При температуре 41°С ЖК-области сливаются большие В капли. окруженные полимерными стенками.



*Puc. 1.* Образование пространственной сетки по мере охлаждения КЖКК H-37 + PMVP + HOBA (87 %+12 %+1 %) из изотропной фазы: *a* – T = T<sub>NI</sub> – 0,6 °C; *b* – T = T<sub>NI</sub> – 1,5 °C; *c* – T = T<sub>NI</sub> – 3,7 °C; *d* – T = T<sub>NI</sub> – 8 °C

*Fig. 1.* Network formation at cooling of colloid-liquid crystalline composite N-37 + PMVP + HOBA (87 %+12 %+1 %) from the isotropic phase:  $a - T = T_{NI} - 0.6$  °C;  $b - T = T_{NI} - 1.5$  °C;  $c - T = T_{NI} - 3.7$  °C;  $d - T = T_{NI} - 8$  °C

На рис. 2 показаны текстурные изменения композита H-37 + PMVP + HOBA (87 % + 12 % + 1 %) при медленном нагреве. Увеличение микроскопа составляло 400 раз. Температура изотропно-нематического перехода при нагреве и при охлаждении составляет 49 С. Как видно, ЖК-области уменьшаются в размерах, приобретая сферическую форму. При этом наблюдается характерная текстура мальтийского креста.



*Рис. 2.* Текстурные изменения композита H-37 + PMVP + HOBA (87 % + 12 % + 1 %) при скорости нагреве 2 °С/мин:  $a - T = T_{NI} - 4$  °C;  $b - T = T_{NI} - 2,5$  °C;  $c - T = T_{NI} - 1,6$  °C;  $d - T = T_{NI} - 0,7$  °C;  $e - T = T_{NI} - 0,4$  °C

*Fig. 2.* Textural changes of the composite N-37 + PMVP + HOBA (87 % + 12 % + 1 %) at rate of heating of 2 °C/min:  $a - T = T_{NI} - 4$  °C;  $b - T = T_{NI} - 2,5$  °C;  $c - T = T_{NI} - 1,6$  °C;  $d - T = T_{NI} - 0,7$  °C;  $e - T = T_{NI} - 0,4$  °C

На рис. 3 показаны текстурные изменения системы H-37 + PMVP + HOBA (88 % + 10,5 % + 1,5 %) при скорости нагрева 2 °С/мин. Наблюдается интересная картина образования кольцеобразных структур. Из-за экранировки объема структуры частицами полимера, внутри этих колец переход жидкокристаллической фазы в изотропную происходит раньше, чем в самих кольцах.



*Рис. 3.* Текстурные изменения композита H-37 + PMVP + HOBA (88 % + 10,5 % + 1,5 %) при скорости нагрева 2 °С/мин

*Fig. 3.* Textural changes of the composite N-37 + PMVP + HOBA (88 % + 10,5 % + 1,5 %) at heating rate of 2 °C/min

# Оптические исследования композитов с применением лазерного излучения

Для количественного описания изменений в композите проведено измерение интенсивности интегрального малоуглового рассеяния. Рассеянное излучение детектировалось в диапазоне углов от 0,5° до 4,0°. На рис. 4 [10] показаны зависимости интенсивностей малоуглового рассеяния композита H-37 + PMVP + HOBA (87 % + 12 % + 1 %) от температуры в режиме охлаждения со скоростями 30 °С/час и 6 °С/час. Как следует из рисунка, при температуре 49 °С возникает сильное рассеяние, которое связано с формированием ЖКфазы Н-37 и соответствует наблюдениям с помощью поляризационного микроскопа. Вблизи температуры 40 °С наблюдается пик рассеяния, связанный с ростом ЖК-доменов и формирополимерных Дальнейшее ванием стенок. понижение температуры при неизменной скорости охлаждения монотонно увеличивает рассеяние, которое вблизи 21 °C достигает максимума. Возможным объяснением данного факта является фазовое разделение между компонентами Н-37 и независимым проявлением свойств компонента МББА, который имеет нематико-кристаллический переход вблизи этой температуры. Надо отметить, уменьшении скорости охлаждения что при интенсивность рассеяния уменьшается. Повидимому, это связано с более равномерным распределением полимерных частиц в матрице. Последнее также подтверждается уменьшением

интенсивности рассеяния при стабилизации температуры, что сопровождается минимумами на кривой зависимости интенсивности рассеяния от температуры.



Рис. 4. Температурная зависимость интегрального малоуглового рассеяния лазерного излучения от H-37 + PMVP + HOBA (87 % + 12 % + 1 %) в режиме охлаждения при различных скоростях охлаждения: а − 30 °С/час; b − 6 °С/час

*Fig. 4.* Temperature dependence of integrated intensity of small-angle scattering of laser radiation from N-37 + PMVP + HOBA (87 % + 12 % + 1 %) in the cooling regime at various cooling rates: a - 30 °C/min; b - 6 °C/min

Чтобы получить композит 5CB + PEG + НОВА, смесь полимера и жидкого кристалла нагревалась выше температур плавления T<sub>m</sub> полимера и изотропно-нематического перехода T<sub>NI</sub> жидкого кристалл 5СВ. При этом оба компонента находились в состоянии прозрачной жидкости. При перемешивании с частотой порядка 1000 об./мин образуются капли полимера в изотропной ЖК-среде. При медленном охлаждении смеси ниже T<sub>m</sub> эти капли превращаются в твердые шарики. При дальнейшем охлаждении смеси ниже температуры T<sub>NI</sub> происходит образова-

ние пространственной сетки. Надо отметить, что пространственная сетка В ЭТОМ композите образуется критической концентрации при полимера, которая составляет 9 %. При этом температура перехода изотропной фазы в жидкокристаллическую такая же, как и у чистого 5СВ. Композит 5CB + PEG + НОВА не является термообратимым, т. е. при нагреве и последующем охлаждении исходная текстура не восстанавливается. При нагреве ЖК-участки переходят в изотропное состояние, в то время как полимерные стенки остаются без изменения (рис. 5).



*Рис.* 5. Текстурные изменения при нагревании коллоидно-жидкокристаллического композита 5CB + PEG + HOBA (84 % + 12 % + 4 %):  $a - T = T_{NI} - 5,8$  °C;  $b - T = T_{NI} - 2,4$  °C;  $c - T = T_{NI} - 0,5$  °C;  $d - T = T_{NI} + 0,5$  °C. Скорость нагрева 1 °C/мин

*Fig.* 5. Textural changes of the colloid-liquid crystalline composite 5CB + PEG + HOBA (84 % + 12 % + 4 %) at heating with rate of 1 °C/min:  $a - T = T_{NI} - 5,8$  °C;  $b - T = T_{NI} - 2,4$  °C;  $c - T = T_{NI} - 0,5$  °C;  $d - T = T_{NI} + 0,5$  °C

Для количественного описания изменений в композите также проведено измерение интенсивности интегрального малоуглового На рис. 6 показана зависимость рассеяния. интенсивности малоуглового рассеяния композита 5CB + PEG + HOBA (84 % + 12 % + 4 %) от температуры при различных скоростях охлаждения. Как следует из рисунка, в окрестности температуры плавления полимера Т<sub>т</sub> возникает сильное рассеяние, которое связано с формированием инородных частиц в изотропной фазе 5СВ. Очевидно, что последние представляют собой частицы полимера, которые имеют сферическую форму из-за сил поверхностного натяжения. Дальнейшее понижение температуры при неизменной скорости охлаждения не изменяет величину интенсивности рассеяния вплоть до температуры изотропно-нематического перехода жидкого кристалла. Только вблизи Т<sub>NI</sub> рассеяние увеличивается, оставаясь сравнительно высоким. Это связано с предпереходными явлениями в ЖК и образованием пространственной сетки.



Рис. 6. Температурная зависимость интегральной интенсивности малоуглового рассеяния лазерного излучения от 5CB+PEG+HOBA (84 % + 12 % + 4 %) в режиме охлаждения при различных скоростях охлаждения: a - 30 °C/час; b - 6 °C/час

*Fig. 6.* Temperature dependence of integrated intensity of small-angle scattering of laser radiation in 5CB + PEG + HOBA (84 % + 12 % + 4 %) in cooling regime at different rate of cooling: a - 30 °C/hour; b - 6 °C/hour

Для определения размеров полимерных изотропной фазе ЖК проведена частиц в регистрация малоугловой индикатрисы рассеяния лазерного излучения в образцах 5CB + PEG + HOBA при различных концентрациях компонентов. Результаты измерений при температуре, соответствующей изотропной фазе ЖК, показаны на рис. 7.



*Рис.* 7. Малоугловые индикатрисы рассеяния излучения лазера на образцах 5СВ + РЕG + НОВА при температуре 40 °C: a - (80 % + 16 % + 4 %); b - (84 % + 12 % + 4%); c - (86 % + 10 % + 4 %)

*Fig.* 7. Indicatrices of small-angle scattering of laser radiation from the 5CB + PEG + HOBA samples at temperature of 40 °C: a - (80% + 16% + 4%); b - (84% + 12% + 4%); c - (86% + 10% + 4%)

Индикатрисы, соответствующие концентрациям полимера 12 % и 10 %, практически совпадают, а интенсивность для концентрации полимера 16 % немного ниже (см. рис. 7). Очевидно, что анализ надо производить как можно при меньших концентрациях полимера, чтобы исключить взаимодействие между частицами. Функция распределения по размерам частиц восстановлена по методу, предложенному Бахреном и Гофманом [63]. Как следует из рис. 8, размеры частиц различны, но наибольшее их количество имеет размеры около 2,4 мкм.



*Рис. 8.* Функция распределения частиц полимера по размерам композита: 5CB + PEG + HOBA (84 % + 12 % + 4 %) при температуре 40 °C

*Fig. 8.* Distribution function of polymeric particles on sizes of the composite 5CB + PEG + HOBA (84 % + 12 % + 4 %) at temperature of 40 °C

# Электрооптическое исследование композитов при эффекте Фредерикса

Электрооптические характеристики ячеек с КЖКК и чистым ЖК отличаются друг от друга при равных поверхностных условиях. Отдельно рассмотрим электрооптические эффекты в ЖК и КЖКК с положительной и отрицательной анизотропией диэлектрической проницаемости.

Примером первых систем является ЖК 5СВ и композит 5CB + PEG + HOBA (84 % + 12 % + 4 %). Поскольку анизотропия диэлектрической проницаемости ЖК 5CB положительна  $(\Delta \varepsilon \approx +11,7)$ , т. е. молекулы жидкого кристалла обладают продольным дипольным моментом, для эффекта осуществления электрооптического исходная ориентация ЖК и его композита должна быть планарной (рис. 9, *a*).



*Puc. 9. а* – планарно-ориентированный образец композита 5CB + PEG + HOBA (84 % + 12 % + 4 %); *b* – гомеотропно-ориентированный образец композита H-37 + PMVP + HOBA (87 % + 12 % + 1 %)

*Fig. 9. a* – Planar oriented sample of the composite 5CB + PEG + HOBA (84 % + 12 % + 4 %); *b* – homeotropic oriented sample of the composite N-37 + PMVP + HOBA (87 % + 12 % + 1 %)

Некоторые измеренные электрооптические характеристики чистого ЖК и КЖКК 5CB + PEG + HOBA (84 % + 12 % + 4 %) приведены в таблице 1. Как следует из табл. 1, временные характеристики КЖКК оказываются улучшенными по

сравнению с чистым ЖК, хотя пороговые и контрастные характеристики при этом ухудшаются. Следует отметить, что пороговое напряжение ЭГДН для обеих систем почти одинаково.

Таблица 1. Сравнение электрооптических характеристик чистого жидкого кристалла 5CB и коллоидножидкокристаллического композита 5CB + PEG + HOBA (84 % + 12 % + 4 %)

Table 1. Comparison of the electro-optical characteristics of a pure 5CB liquid crystal and a colloidal-liquid crystal composite 5CB + PEG + HOBA (84 % + 12 % + 4 %)

Состав	Пороговое напряже- ние планарно-гомеот- ропного перехода, В	Пороговое напряжение электрогидродинамичес- кой неустойчивости, В	Время включения при 6 В, с	Время выключения при 6 В, с	Контрастное отношение при 6 В
5CB	0,9 B	7,6	1,1	6,0	7:1
Композит	2,4 B	7,5	0,7	1,6	3:1

Для чистого ЖК пороговое напряжение планарно-гомеотропного перехода равен 0,9 В, а порог ЭГДН – 7,6 В. Время включения слабо уменьшается с ростом напряжения: в режиме гомеотропно-планарного перехода от 2,1 до 1,1 с, в режиме ЭГДН – от 1,1 до 0,8 с (рис. 10). В обоих режимах время выключения не зависит от поля и равно 6 с.

Малое значение порогового напряжения гомеотропно-планарного перехода обусловлено большим значением анизотропии диэлектрической проницаемости Δε:

$$U_{th} = \pi \sqrt{\frac{K_{11}}{\Delta \varepsilon \varepsilon_0}}, \qquad (1)$$

где  $K_{11}$  – упругая постоянная поперечного изгиба,  $\varepsilon_0 = 8,85 \, n\Phi / M$  – электрическая постоянная.

Зависимость времени включения от напряжения следующая:

$$t_{on} = \frac{4\pi\gamma_1 d}{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon (U^2 - U_{th}^2)},$$
 (2)

где *d* – толщина электрооптической ячейки,  $\gamma_1$  – вращательная вязкость.

Время выключения также не зависит от напряжения:

$$t_{off} = \frac{\gamma_1 d^2}{\pi^2 K_{11}}$$
(3)



*Рис.* 10. Зависимость времени включения и выключения чистого 5CB от приложенного напряжения *Fig.* 10. The dependence of switching-on time and switching-off time of the pure 5CB on applied voltage

Как показывает рис. 11, контрастное отношение растет от 4:1 до 7:1 в режиме планарногомеотропного перехода и не меняется в режиме ЭГДН, оставаясь равным 7:1.



*Рис.* 11. Зависимость контрастного отношения ячейки с 5СВ от напряжения

*Fig. 11.* The dependence of contrast ratio of the cell with 5CB on applied voltage

КЖКК 5CB + PEG + HOBA (84 % + 12 % + 4 %) показывает иные электрооптические свойства по сравнению с чистым 5CB. При той же толщине ячейки и поверхностной обработке пороговое напряжение гомеотропно-планарного перехода существенно растет (от 0,9 до 2,4 В), а пороговое напряжение ЭГДН остается почти таким же.

Временные характеристики (особенно время выключения) ячейки с ЖК-композитом оказываются существенно улучшенными по сравнению с ячейкой с чистым ЖК (рис. 12).



*Рис. 12.* Зависимость времени включения и выключения композита 5CB + PEG + HOBA (84 % + 12 % + 4 %) от приложенного напряжения

*Fig. 12.* The dependence of rise and decay times of the composite 5CB + PEG + HOBA (84 % + 12 % + 4 %) on applied voltage

Время включения показывает аномальное поведение и резко растет с ростом напряжения в режиме планарно-гомеотропного перехода, а в режиме ЭГДН этот рост носит почти линейный характер. Такая аномальная зависимость времени включения от напряжения связана с неполнотой (незавершенностью) перехода, который подтверждается монотонным ростом контрастного отношения с ростом напряжения (рис. 13).

Аномально ведет себя также время выключения: в режиме планарно-гомеотропного перехода оно резко уменьшается до 1 с, а в режиме ЭГДН растет с ростом напряжения.



*Рис. 13.* Зависимость контрастного отношения ячейки с композитом 5CB + PEG + HOBA (84 % + 12 % + 4 %) от напряжения

*Fig. 13.* The dependence of contrast ratio of the cell with the composite 5CB + PEG + HOBA (84 % + 12 % + 4 %) on applied voltage

Для наблюдения электрооптического эффекта в жидком кристалле H-37 (с  $\Delta \varepsilon \approx -0.6$ ) и его композите H-37 + PMVP + HOBA (87 % + 12 % + 1 %) исходная ориентация должна быть гомеотропной (рис. 9,  $\delta$ ), т. е. электрооптический эффект представляет собой гомеотропно-планарный переход. Основные электрооптические характеристики ячейки с чистым H-37 и его композитом приведены в табл. 2.

Большие значения порогового напряжения и времени включения, т. е. слабая реакция на электрическое поле связана с малым значением

модуля диэлектрической анизотропии. Характеристика времени включения в режиме гомеотропно-планарного перехода (рис. 14) качественно согласуется с формулой (2). Время режиме ЭГДН определяется нарастания В следующим выражением [64-65]:

$$t_{on} = \frac{\beta \eta d^2}{U^2 - U_{th}^2},\tag{4}$$

где η – объемная вязкость жидкого кристалла, β – коэффициент, зависящий от материальных параметров жидкого кристалла. Выражение (4) лишь качественно объясняет поведение времени включения при больших напряжениях. Время спада не зависит от напряжения:

$$t_{off} = \frac{\eta d^2}{\pi^2 K_{33}}.$$
 (5)

В наших экспериментах время выключения слабо растет в режиме гомеотропно-планарного перехода, а в режиме ЭГДН почти не меняется. Аналогичным образом ведет себя и контрастное отношение (рис. 15).

Поскольку пороговое напряжение гомеотропно-планарного перехода композита для H-37 + PMVP + HOBA резко повышается (рис. 16), т. е. почти приближается пороговому к напряжению ЭГДН, то можно считать, что зависимости  $t_{in}(U)$ ,  $t_{off}(U)$  и K(U) относятся к режиму ЭГДН. Уменьшенное значение времени выключения по сравнению Н-37 обусловлено влиянием полимерных сеток, наличие которых ускоряет релаксацию.

Таблица 2. Сравнение электрооптических характеристик чистого жидкого кристалла H-37 и коллоидножидкокристаллического композита H-37 + PMVP + HOBA (87 % + 12 % + 1 %)

Table 2. Comparison of the electro-optical characteristics of a pure N-37 liquid crystal and a colloidal-liquid crystal composite N-37 + PMVP + HOBA (87 % + 12 % + 1 %)

	Пороговое напря-	Пороговое напря-	Время	Время	Контрастное
Состав	жение гомеотропно-	жение электро-	включения,	выключения,	отношение при
	планарного перехода,	гидродинамической	с	с	10 B
	В	неустойчивости, В			
H-37	1,9	8,5	5,6	5,4	9:1
				(при 6 В)	
Композит	8,7	9,4	6,0	2,5	2:1
			(при 10 В)	(при 10 В)	

Наличие полимерных сеток, рассеивающих свет при наличии участков с гомеотропно ориентированным ЖК (рис. 9,  $\delta$ ) приводит к уменьшению контрастного отношения (рис. 17).



*Рис.* 14. Зависимость времени включения (нижняя кривая) и выключения (верхняя кривая) чистого H-37 от приложенного напряжения

*Fig. 14.* The dependence of the rise time (lower curve) and the decay time (upper curve) on the applied voltage for the pure N-37

Максимум на кривой зависимости K(U) объясняется изменением размера области турбулентности, от которой зависит интенсивность рассеянного света.



*Рис.* 15. Зависимость контрастного отношения ячейки с H-37 от напряжения





*Рис. 16.* Зависимость времени включения и выключения (верхняя кривая) композита H-37 + PMVP + HOBA (87 % + 12 % + 1 %) от приложенного напряжения

*Fig. 16.* The dependence of the rise and delay times of the composite N-37 + PMVP + HOBA (87 % + 12 % + 1 %) on the applied voltage



*Рис.* 17. Зависимость контрастного отношения ячейки с композитом H-37 + PMVP + HOBA (87% + 12% + 1%) от напряжения

*Fig. 17.* The dependence of the contrast ratio of the cell with the composite N-37 + PMVP + HOBA (87 % + 12 % + 1 %) on the applied voltage

#### Заключение

Тестирование различных материалов для малых твердых частиц показало, что необходимым условием для получения пространственной сетки является близость плотностей материалов частиц и жидкого кристалла. Методом фазового разделения получена серия новых коллоидно-жидкокристаллических композитов на основе полимеров, образующих пространственную сетку.

На примере композитов 5CB + PEG + HOBA и H-37 + PMVP + HOBA, где матрица первого композита имеет положительную анизотропию диэлектрической проницаемости, а второго отрицательную, методами поляризационной микроскопии и малоуглового рассеяния лазерного излучения исследована кинетика образования пространственной сетки.

Показано, что пространственная сетка образуется при некоторой критической концентрации полимера: для системы H-37 + PMVP + HOBA она составляет 7 %, а для системы 5CB + PEG + HOBA – 9 %. При этом температура изотропно-нематического перехода в композите H-37 + PMVP + HOBA смещается к низким температурам, а в композите 5CB + PEG + HOBA не изменяется.

В композите H-37 + PMVP + HOBA пороговые напряжения гомеотропно-нематического перехода и электрогидродинамическая неустойчивость увеличиваются, контрастные отношения ухудшаются, время включения остается неизменным, в то время как время выключения уменьшается.

В композите 5CB + PEG + HOBA пороговое напряжение гомеотропно-нематического перехода увеличивается, электрогидродинамической неустойчивости не изменяется, контрастные отношения ухудшаются, времена включения и выключения уменьшаются.

Таким образом, в работе приведены основные электрооптические характеристики новых коллоидно-жидкокристаллических композитов, образующих пространственную сетку, что позволит применить их в качестве элементов фотонных приборов.

#### Список литературы / References

1. Bronnikov S., Kostromin S., Zuev V. Polymerdispersed liquid crystals: progress in preparation, investigation, and application. J. Macromol. Sci., Part B: Phys. 2013, **52**, 1718–1735.

- 2. Gorkunov M., Osipov M. Mean-field theory of a nematic liquid crystal doped with anisotropic nanoparticles. *Soft. Matter.*, 2011, 7, 4348–4356.
- Ibragimov T.D., Bayramov G.M., Imamaliyev A.R. Network formation and electro-optic parameters of the polymer-liquid crystalline composite based on poly-(methyl-vinyl-pyridine). *Optik*, 2015, **126** (19), 1848– 1850. **DOI**:10.1016/j.ijleo.2015.05.010.
- Ibragimov T.D., Imamaliyev A.R., Bayramov G.M. Influence of barium titanate particles on electro-optic characteristics of liquid crystalline mixture H-37. *Optik*, 2016, **127** (3), 1217–1220.
   **DOI**: 10.1016/j.ijleo.2015.10.225.
- Евразийский Патент № 016136 В1; МКИ С09К 5. 19/54; C09K 19/38; C08L 39|08; C07C 65/21. Коллоидно-жидкокристаллический композит для электрооптических устройств / Байрамов Г. М., Имамалиев А. Р., Ибрагимов Т. Д., Магеррамов А. М.; приор. 20.08.2008; опубл. 28.02.2012. [Eurasian Patent № 016136 B1. Int. Cl. C09K 19/54; C09K 19/38; C08L 39|08; C07C 65/21. Colloid-Liquid crystal composite for Electrooptical devices / Bayramov G.M., Imamaliyev A.R., Ibragimov T.D., A.M.; prior. 20.08.2008; Maharramov publ. 28.02.2012 (in Russ.)].
- Ibragimov T.D., Bayramov G.M. Novel type of tunable infrared filters based on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles – liquid crystal system. *Infrared Physics and Technology*, 2012, 55, 56–59.
- Faten Al-Hazmi, Ahmed A. Al-Ghamdi, Noruh Al-Senany, Fowzia Alnowaiser, Fahrettin Yakuphanoglu. Dielectric anisotropy properties of nanostructure metal oxide semiconductor and 4-4-n-pentylcyanobiphenyl based on nanonematic composite systems. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, **190**, 169–173.
- Ibragimov T.D., Imamaliyev A.R., Bayramov G.M. Electro-optic properties of the BaTiO<sub>3</sub> + liquid crystal 5CB colloid. *Optik*, 2016, **127** (4), 2278–2281.
   **DOI**: 10.1016/j.ijleo.2015.11.159.
- Ibragimov T.D., Imamaliyev A.R., Bayramov G.M. Formation of local electric fields in the ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> particles-liquid crystal colloids. *Ferroelectrics*, 2016, 495, 60–68.
- 10. Ibragimov T.D., Bayramov G.M., Imamaliyev A.R. Design and electro-optic behavior of novel polymerliquid crystalline composites. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, **221**, 1151–1154.
- 11. Brochard F., de Gennes P.G. Theory of magnetic suspensions in liquid crystals. J. Phys. (Paris), 1970, **31**, 691–708.
- Chen S.-H., Amer N.M. Observation of macroscopic. Collective behavior and new texture in magnetically doped liquid crystals. *Phys.Rev.Left.*, 1983, **51** (25), 2298–2301.

- Figueiredo Neto A.M., Saba M.M.F. Determination of the minimum concentration of the ferrofluid required to orient nematic liquid crystals. *Phys. Rev. A.*, 1986, 34 (4), 3483–3485.
- 14. Burylov S.V., Raikher Y.I. Orientation of a solid particle embedded in a monodomain nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E*, 1994, **50** (1), 358–367.
- 15. Rault J. Su rune methode nouvelle d'etude de l'orientation moleculaire a la surface d'un cholesterique. *C.R. Acad. Sci. Ser. B*, 1971, **272**, 1275–1276.
- 16. Cladis P.E., Kleman M., Pieranski P. Su rune nouvelle methode de decoration de la mesomorphe du p,n-methoxy-bezilidene p-butylaniline (MBBA). *C. R. Acad. Sci. Ser. B*, 1971, **273**, 275–277.
- Eidenscink R., de Jeu W.H. Static scattering in filled nematic: new liquid crystal display technique. *Electron. Lett.*, 1991, 27, 1195.
- 18. Kreuzer M., Tschudi, T., Eidenschink R. Erasable optical storage in bistable liquid crystal cell. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1992, **223**, 219–227.
- Glushchenko A., Kresse H., Reshetnyak V., Reznikov Yu., Yaroshchuk O. Memory effect in filled nematic liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 1997, 23 (2), 241–246.
- Poulin P., Raghunatan V.A., Richetti P., Roux D. On the dispersion of latex particles in a nematic solution. I. Experimental evidence and a simple model. *J. Phys. II* (*France*), 1994, 4 (9), 1557–1569.
   DOI: 10.1051/jp2:1994217.
- 21. Raghunathan V.A., Richetti P., Roux D. Dispersion of latex particles in a nematic solution.2. Phase diagram and elastic properties. *Langmuir*, 1996, **12** (16), 3789–3792.
- Raghunathan V.A., Richetti P., Roux D., Nallet F., Sood A. K. Colloidal dispersions in a liquid-crystalline medium. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1996, 288, 181–187.
- 23. Terentjev E.M. Disclination loops, standing alone and around solid particles, in nematic liquid crystals. *Phys. Rev. E*, 1995, **51** (2), 1330–1337.
- 24. Kuksenok O.V., Ruhwandl R.W., Shiyanovskii S.V., Terentjev E.M. Director structure around a colloid particle suspended in a nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E*, 1996, **54** (5), 5198–5203.
- 25. Ruhwandi R.W., Terentjev E.M. Monte Carlo simulation of topological defects in the nematic liquid crystal matrix around a spherical colloid particle. *Phys. Rev. E*, 1997, **56** (5), 5561–5565.
- Shiyanovskii S.V., Kuksenok O.V. Structural transitions in nematic filled with colloid particles. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1998, **321**, 45–56.
- Poulin P., Stark H., Lubensky T.C., Weitz D.A. Novel colloidal interactions in anisotropic fluids. *Science*, 1997, 275, 1770–1773.
- Poulin P., Cabuil V., Weitz D.A. Direct Measurement of Colloidal Forces in an Anisotropic Solvent. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 279 (24), 4862–4865.

- 29. Poulin P., Weitz D.A. Inverted and multiple emulsions. *Phys. Rev. E*, 1998, **57** (1), 626–637.
- Poulin P. Novel phases and colloidal assemblies in liquid crystals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1999, 4, 66–71.
- Meyer R.B. Point disclinations at a nematic-isotropic liquid interface. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1972, 16, 355–369.
- 32. Poulin P., Frances N., Mondain-Monval O. Suspension of spherical particles in nematic solutions of disks and rods. *Phys. Rev. E*, 1999, **59** (4), 4384–4387.
- Mondain-Monval O., Dediru J.C., Gulic-Krzywicki T., Poulin P. Weak surface energy in nematic dispersions: Saturn ring defects and quadrupolar interactions. *Eur. Phys. J. B*, 1999, **12**, 167–170.
- Lubensky T.C., Pettey D., Currier N., Stark H. Topological defects and interactions in nematic emulsions. *Phys. Rev. E*, 1998, 57 (1), 610–625.
- 35. Stark H. Director field configurations around a spherical particle in a nematic liquid crystal. *Eur. Phys. J. B*, 1999, **10**, 311–321.
- Ramaswamy S., Nityanada R., Raghunatan V.A., Prost J. Power-law forces between particles in a Nematic. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1996, 288, 175–180.
- 37. Ruhwandl R.W., Terentjev E.M. Long-range forces and aggregation of colloid particles in a nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E*, 1997, **55** (3), 2958–2961.
- 38. Lev B.I., Tomchuk P.M. Interaction of foreign macrodroplets in a nematic liquid crystal and induced supermolecular structures. *Phys. Rev. E*, 1999, **59** (1), 591– 602.
- Diogo A.C. Friction drag on a sphere moving in a nematic liquid crystal. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, 100, 153–165.
- 40. Kozachok M.V., Lev B.I. Analytical calculation on the Stokes drag of the spherical particle in a nematic liquid crystal. *Condensed Matter Physics*, 2014, **17** (1), 13601:1–8. **DOI**: 10.5488/CMP.17.13601.
- 41. Kneppe H., Schneider F., Schwesinger B. Axisymmetrical flow of a nematic liquid crystal around a Sphere. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, **205**, 9–28.
- 42. Heuer, H., Kneppe H., Schneider F. Flow of a nematic liquid crystal around a sphere. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1992, **214**, 43–61.
- 43. Ruhwandl R.W., Terentjev E.M. Friction drag on paticle moving in a nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E*, 1996, **54** (5), 5204–5210.
- 44. Stark H., Stelzer J., Bernhard R. Water droplets in a spherically confined nematic solvent: a numerical investigation. *Eur. Phys. J. B.*, 1999, **10**, 515–523.
- 45. Frang J., Teer E., Knobler C. M., Loh K.-K., Rudnick J. Boojums and the shapes of domains in monolayer films. *Phys. Rev. E*, 1997, **56** (2), 1859–1868.
- Zapotocky M., Ramos L., Poulin P., Lubensky T. C., Weitz D. A. Particle-stabilized defect gel in cholesteric liquid crystals. *Science*, 1999, 283, 209–212.

- Jakli A., Almasy L., Borboly S., Rosta L. Memory of silica aggregates dispersed in smectic liquid crystals: Effect of the interface properties. *Eur. Phys. J. B*, 1999, 10, 509–513.
- Borstnik A., Stark H., Zumer S. Interaction of spherical particles dispersed in liquid crystals above the nematicisotropic phase transition. *Phys. Rev. E*, 1999, **60** (4), 4210–4218.
- 49. Galatola P., Fournier J.B. Nematic-Wetted colloids in the isotropic phase. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1999, **330**, 535–539.
- Borstnik A., Stark H., Zumer S. Temperature-induced flocculation of colloidal particles immersed into the isotropic phase of a nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E*, 2000, **61** (3), 2831–2839.
- Borstnik A., Stark H., Zumer S. Temperature-induced flocculation of colloidal particles above the nematicisotropic phase transition, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 2000, 155, 353–356.
- Meeker S.P., Poon W.C.K., Crain J., Terentjev E. M. Colloid-liquid-crystal composites: an unusual soft solid. *Phys. Rev. E*, 2000, **61** (6), 6083–6086.
- Anderson V.J., Terentjev E.M., Meeker S.P., Crain J., Poon W.C.K. Cellular solid behaviour of liquid crystal colloids 1. Phase separation and morphology. *Eur. Phys. J. E*, 2001, 4, 11–20.
- Vollmer D., Hinze G., Poon W., Cleaver J., Gates M. The origin of network formation in colloid-liquid crystal composites. *J. Phys.: Condenser Matter.*, 2004, 16, L227–L233.
- Cleaver J., Vollmer D., Crain J., Poon W.C.K. Selfsupporting liquid crystal composite. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, 409, 59–68.
- Cleaver J., Poon W.C.K. Network formation in colloidliquid crystal mixtures studied by confocal microscopy. *Jour. Phys.: Condens. Matter.*, 2004, 16, S1901– S1909.
- 57. Vollmer D., Hinze G., Ullrich B., Poon W.C.K., Cates M., Schofield A.B. Formation of Self-Supporting

reversible cellular networks in suspentions of colloids and liquid crystals. *Langmuir*, 2005, **21**, 4921–4930.

- Nakamura H., Meeker S.P., Taira Y., Poon W.C.K., Crain J. Optical properties of colloid liquid crystal composites. *Mol. Crys. Liq. Crys.*, 2001, 368, 167–174.
- West J.L., Zhang Ke., Glushchenko A., Reznikov Y., Andrienko D. Drag of micro-particles by an extended nematic-isotropic interface. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, 422, 73–82.
- West J.L., Zhang Ke., Liao G., Glushchenko A., Reznikov Y., Andrienko D., Allen M. P. Mechanism of formation of three dimensional structures of particles a liquid crystal. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, **410**, 611– 621.
- 61. Ibragimov T.D., Aliyev A.A., Bayramov G.M., Imamaliyev A.R. Network formation and electrooptical effects in novel colloid-liquid crystalline composites. *Transactions Azerbaijan National Academy of Sciences. Series of physical-mathematical and technical science*, 2008, **28** (5), 19–36.
- Ibragimov T.D., Bayramov G.M., Imamaliyev A.R. Electro-optics of novel polymer-liquid crystalline composites. *Azerbaijan Journal of Physics*. (En), 2014, 3, 5–11.
- Bohren C.F., Huffmans D.R. Absorption and Scattering of light by small particles. John Wiley & Sons, Chichester, N.Y., 1983, 450 p.
  DOI: 10.1002/9783527618156.
- Блинов Л. М. Жидкие кристаллы: Структура и свойства. М. : Книжный дом «Либроком», 2013. 480 с. [Blinov L.M. Structure and Properties of Liquid Crystals. New York: Springer, 2011, 439 p.].
- 65. Blinov L.M., Chiginov V.G. Electrooptic effects in liquid crystal materials. Springer Verlag, 1994, 488 p.

Поступила в редакцию 3.02.2017 г. Received 3 February 2017