УДК 541.64: 539.2

А. С. Сонин, Н. А. Чурочкина

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ГЕЛИ

LIQUID-CRYSTALLINE GELS

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН 199991 Москва, В-334, ул. Вавилова, 28. E-mail: son@ineos.ac.ru

Обзор посвящен свойствам нового класса жидкокристаллических гелей (ЖК-гелей) с нековалентными сетками. Они получаются при добавлении к жидким кристаллам (ЖК) некоторых сравнительно низкомолекулярных органических соединений (гелаторов), содержащих различные функциональные группы, способных в среде ЖК образовывать гели с физическими сетками. Рассмотрены структура ЖК-гелей, их морфология, оптические и электрооптические свойства, а также показаны некоторые области применения таких материалов.

Ключевые слова: жидкокристаллический гель, физический гель, водородные связи, самособирающиеся ансамбли, электрооптические свойства.

This review is devoted to the characteristics of a new class of liquid-crystalline gels (LC-gels) with non-covalent networks. They are obtained by the addition to liquid crystals (LC) of some relatively lowmolecular weight organic compounds (gelators) containing various functional groups which are able to form gels with physical networks in the LC media. The LC-gel structures, their morphology, optical and electrooptical properties are examined and some areas of practical application of such materials are described.

Key words: liquid-crystalline gel, physical gel, hydrogen bonds, self-assembly, electro-optical properties.

Введение

Несмотря на блестящие технические достижения с использованием жидких кристаллов (ЖК), не прекращается поиск их замены. Такой заменой могут быть ЖКкомпозиты [1 - 4].Сейчас большое внимание привлекают ЖК-композиты, так называемые ЖК-гели с трехмерными физическими сетками. Они создаются низкомолекулярными или олигомерными органическими соединениями – гелаторами. Гелаторы – это весьма специфические по химической структуре соединения. В их молекулах содержатся гидроксильные, карбоксильные, простые эфирные, амидные, сложноэфирные и др. функциональные группы. Эти группы гелаторов в весьма мягких условиях под влиянием температуры способствуют ассоциации их молекул за счет водородных связей (Н-связей), донорно-акцепторных, Ван-дер-Ваальсовых и др. нековалентных межмолекулярных взаимодействий, превращая среду, в которой они находятся, в гель – трехмерную физическую сетку [5 – 14].

Если в качестве растворителей для гелаторов использовать термотропные ЖК, то процесс ассоциации молекул гелатора в них приводит к созданию систем, в которых может происходить как самоорганизация молекул гелатора, так и упорядочение молекул ЖК. Эти ЖК-гели кажутся сейчас весьма перспективными для практического использования из-за простоты их получения и способности нековалентных связей созда-

[©] Сонин А. С., Чурочкина Н. А., 2012

вать очень динамичные супрамолекулярные системы. Кроме того, структура, морфология и оптические свойства этих ЖК-гелей представляют самостоятельный научный интерес в плане влияния физических сеток на процесс ориентации и переориентации ЖК под действием электрического поля.

Настоящий обзор посвящен подробному рассмотрению структуры, морфологии и оптических свойств ЖК-гелей на основе гелаторов и ЖК.

Получение и структура ЖК-гелей

ЖК-гели получают из смесей гелаторов и термотропных ЖК при концентрации гелаторов менее 9 мол. % и чаще не выше 0,5 – 2 мол. %. В ряде случаев, когда гелаторы плохо совмещаются с ЖК, в них добавляют небольшое количество летучих растворителей, например, хлороформа, тетрагидрофурана и т. п.

ЖК-гели получали, например, при смешивании гелатора *транс*-1,2-(додеканоиламино)-циклогексана (I)



при 100 – 120 °C с ЖК 4-*н*-пентил-4'-цианобифенил (5-ЦБ), 4-метоксибензилиден-4'бутиланилин (МББА) и Е7 – продукт «Merck» [15, 16]. ЖК являются нематиками соответственно при 24° – 35°, 22° – 47° и 22° – 60 °C. ДСК-термограммы композиционных смесей гелатора I с этими ЖК показали, что при 100 – 120 °C – это гомогенные жидкости. При их охлаждении образуются золи, которые при 74 – 76 °C превращаются в изотропные гели. При дальнейшем охлаждении изотропные гели становятся анизотропными. Для смесей гелатора I с нематиками 5-ЦБ, МББА и Е7 этот переход совершается соответственно при 35°, 47° и 60 °C, т. е. при температурах фазовых переходов соответствующих нематиков в изотроп, и не зависит от химической структуры ЖК. Свидетельством образования гелей с межмолекулярными H-связями служит наличие в их ИК-спектрах полос поглощения для CO- и NH-групп амида соответственно при 1637 см⁻¹ и 3278 см⁻¹. Свободные от H-связей амидные группы имеют полосы поглощения в более низкочастотной области спектра соответственно при 1671 см⁻¹ и 3400 см⁻¹ [15, 16].

Приведенные в качестве примера ЖК-гели характерны тем, что их температуры переходов золь-гель T_{3-r} выше температур переходов изотропная жидкость – жидкий кристалл – $T_{и-жк}$. Такие ЖК-гели относят к типу **I**, но существуют ЖК-гели, в которых $T_{3-r} < T_{и-жк}$. Такие ЖК-гели относят к типу **II**.

ЖК-гели I и II типов существенно отличаются друг от друга по структуре, морфологии и оптическим свойствам.

Для ЖК-геля типа I (рис. 1, *a*) характерны следующие переходы [17]. Композиционная смесь выше Т_{3-г} является изотропной жидкостью и в ней нет физической сетки. При охлаждении ниже Т_{3-г} композиционная жидкость превращается в гель, в котором ЖК находится в изотропном состоянии. Такая смесь является изотропным гелем. При охлаждении ниже Т_{и-жк} образуется ЖК-гель, в котором физическая сетка неупорядочена, а ЖК упорядочен.



Рис. 1. Схематическое изображение структурных изменений ЖК-геля: *а* – температура золь-гель перехода выше температуры перехода жидкого кристалла в изотроп, *б* – температура перехода жидкого кристалла в изотроп выше температуры перехода золь-гель

Для ЖК-геля типа II (рис. 1, δ) характерны следующие переходы. При температуре выше T_{3-r} композиционная смесь находится в неупорядоченном состоянии – физической сетки нет, а ЖК находится в изотропной фазе. При температуре ниже T_{3-r} образуется упорядоченная сетка, а ЖК становится упорядоченным. В этом случае образуется высокоупорядоченная система.

Принадлежность ЖК-гелей к типу I или II зависит от множества факторов, и, прежде всего, от химической структуры гелатора и ЖК и концентрации гелатора в среде ЖК.

Что же представляет собой физическая сетка? На рис. 2 представлена микрофотография полученная методом СЭМ изотропного ЖК-геля после удаления жидкого кристалла. Хорошо видна физическая сетка, состоящая из перепутанных фибрилл (диаметром от 2 до 10 мкм) и их агрегатов. Как будет показано ниже, при температурах ниже Т_{и-жк} упорядочение ЖК влияет на упорядочение сетки геля.



Рис. 2. Фибриллярной структуры изотропного ЖК-геля после удаления жидкого кристалла. Микрофотография полученная методом СЭМ

Поскольку структура, морфология и оптические свойства ЖК-гелей сильно зависят от типа ЖК, представляется удобным рассмотреть их отдельно для ЖК-гелей, образованных в среде нематиков, хиральных нематиков и хиральных гелаторов, смектиков и дискотиков.

Нематические ЖК-гели

Как мы уже говорили выше, в качестве нематиков обычно используют нематики класса цианобифенилов – 5-ЦБ, 8-ЦБ, 7-ОЦБ, МББА и др., а также фирменные смеси Е7, Е63, TL213, BL006 (продукты «Merck») и др.

В качестве гелаторов используют самые разнообразные по химической структуре органические соединения, содержащие большие или меньшие количества функциональных групп, необходимых для образования ЖК-гелей, быстро реагирующих на внешние воздействия.

Рассмотрим сначала ЖК-гели с нематиками типа I. Типичным примером таких гелей являются ЖК-гели, полученные из гелаторов II, III, IV и V с нематиком 5-ЦБ и из гелатора II с нематиком 4-ЦГБН [18 – 20]. Температуры фазовых переходов жидких кристаллов из нематика в изотроп для 5-ЦБ и 4-ЦБГ составляют соответственно 34° и 55 °C.



Эти гелаторы отличаются друг от друга разным содержанием аминокислотных звеньев, способных образовывать H-связи. Больше всего их в гелаторе V. Было показано [18, 20], что минимальная концентрация гелаторов II, III, IV и V для образования гелей равна соответственно 0,5; 1,0 и 0,2 и 0,15 мол. %. Было показано также, что с ростом концентрации гелатора II в ЖК 5-ЦБ с 0,25 до 1,0 мол. % уменьшается прозрачность геля и возрастает критическое напряжение. Оказалось, что самым низким критическим напряжением обладают ЖК-гели с содержанием 0,25 мол. % гелатора II. Оно составляет 0,8 B, а время включения эффекта 6 мс. При содержании 0,5 мол. % гелатора II критическое напряжение возрастает до 1,7 B, а время включения до 7 мс. Для нематика 5-ЦБ без геля критическое напряжение равно 1 B, а время включения 12 мс.

На рис. З показана зависимость относительного пропускания света от напряжения для ЖК-гелей из гелатора II и ЖК 4-ЦБНГ в твистовых TN-90° образцах с разной концентрацией гелатора и для ЖК без гелатора [19]. Видно, что с уменьшением концентрации гелатора II, реакция ЖК в геле на электрическое поле приближается к реакции чистого ЖК. Однако ЖК-гели с гелатором V не проявляют ни TN-упорядочения, ни электрического отклика, что можно объяснить сильным взаимодействием между толстыми агрегатами гелатора и ЖК.



Рис. 3. Зависимость относительного пропускания света Т от напряжения V для нематика 4-ЦГБН (а) и для ЖК-гелей из гелатора **II** и этого нематика. Концентрация гелатора 0,25 (б), 0,33 (в) и 0,5 мол. % (г)

Сравнение методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) морфологии гелей из гелаторов II, III и IV (1 мас. %) с нематиком 5-ЦБ при охлаждении от

150 °С до комнатной температуры показало (рис. 4, *a*, *b*), что в результате фазового разделения физические сетки ЖК-гелей с гелаторами **II** и **IV** образуются структуры с порами небольших размеров, а с гелатором **III** – с крупными порами (рис. 4, δ). Размер ЖК-доменов в гелях **IV** и **II** равны 1 – 2 мкм и 10 мкм, соответственно, а диаметр их фибриллярных агрегатов, соответственно, равен 30 нм и 100 нм,. Для ЖК-геля с гелатором **III** диаметр фибриллярных агрегатов равен от 5 до 20 мкм. По этой причине ЖКгели с гелаторами **III** и **IV** слабо рассеивают свет.



Электрооптические свойства ЖК-гелей из гелатора IV и нематика 5-ЦБ были исследованы в переменном электрическом поле на частоте 300 Гц. Результаты приведены на рис. 5. Видно, что с ростом концентрации гелатора от 0,2 до 1 мас. % критическое напряжение просветления увеличивается, и контраст растет, а пропускание света в выключенном состоянии уменьшается.





Некоторые ЖК-гели в зависимости от концентрации гелатора в среде нематика могут быть гелями типа I или типа II. К ним относятся ЖК-гели, полученные из гелатора VI

CH₃(CH₂)₅CH(OH)(CH₂)₁₀COOH VI

и нематика TL213 с температурой фазового перехода 87 °С [21].

Изучение текстур композиционных смесей, содержащих 1 мас. % гелатора VI (рис. 6), показало, что в них нет микрофазового расслоения, они оптически однородны и в анизотропном (рис. 6, *a*), и в изотропном состоянии (рис. 6, *б*). Но при концентрации гелатора выше 3 - 4 мас. % происходит микрофазовое расслоение на фазы более богатые или гелатором, или ЖК TL213. Особенно хорошо это представлено на рис. 6, *в* для композита с концентрацией гелатора 7,5 мас. %.



Рис. 6. Микрофотографии смеси гелатора VI (1 мас. %) и нематика TL213, полученные при охлаждении ниже температуры перехода нематик – изотроп (*a*), при температуре золь – гель перехода (б) и при комнатной температуре для смеси гелатора VI (7,5 мас. %) и TL213 (*b*), полученные методом ПОМ

Интересно, что ЖК-гели, содержащие менее 3 мас. % гелатора VI, переходят из нематического в изотропное состояние при температуре, значительно превышающей температуру золь-гель перехода [21]. Таким образом, этот ЖК-гель при концентрации гелатора более 3 мас. % является ЖК-гелем типа I, а при концентрации менее 3 мас. % ЖК-гелем типа II. Это находит отражение в его электрооптических свойствах последнего, в частности, в данных по скоростям переключения электрооптического эффекта. Так, например, времена включения электрооптического эффекта не зависят от концентрации гелатора VI в геле, т. е. τ_{on} одинаковы и для геля, и для чистого ЖК. Но времена выключения τ_{off} значительно меньше для ЖК-геля, чем для нематика без геля. По мне-

нию авторов, благодаря наличию сетки в гелях, отсутствует обратное течение нематика, что ускоряет процесс переориентации.

В работах Т. Като [17, 22, 23] показано, что образование ЖК-гелей типов I или II зависит не только от концентрации гелатора в среде ЖК, как было показано выше, но и от химической структуры ЖК. Были получены гели из гелатора VII

$$\begin{array}{c} \mathsf{CH}_{3}(\mathsf{CH}_{2})_{17} & -\mathsf{CONH} & -\mathsf{CH}_{-} \\ \mathsf{CH}_{2})_{4} & -\mathsf{NHCO} & -\mathsf{(CH}_{2})_{10}\mathsf{CH}_{3} \\ \mathsf{CH}_{2})_{4} & -\mathsf{NHCO} & -\mathsf{(CH}_{2})_{10}\mathsf{CH}_{3} \end{array}$$

и нематиков 5-ЦБ, 4-ЦБНГ, МББА и Е63. Температуры фазовых переходов 5-ЦБ, 4-ЦГБН, МББА и Е63 равны соответственно 35, 55, 47 и 87 °С. Изучение фазовых переходов в композиционных смесях, содержащих от 0,5 до 5 мол. % гелатора, с 5-ЦБ при охлаждении от 80 до 20 °С показало, что для них $T_{3-\Gamma} > T_{H-\mu}$ (тип I). При охлаждении изотропного геля в TN-ячейке образуются разные структуры неупорядоченных сетчатых агрегатов гелатора.

Однако, для смесей содержащих 0,25 мол. % этого гелатора с нематиком 4-ЦБГ, $T_{H-\mu}$ равна 52 °C и выше $T_{3-\Gamma}$ на 4 °C (тип II). В этом случае при охлаждении композиционной смеси от $T_{H-\mu}$ до $T_{3-\Gamma}$ ЖК-гель растворяет гелатор и его фибриллярная агрегация происходит в нематической фазе. По данным атомно-силовой микроскопии (ACM) в ячейках с параллельным микрорельефом фибриллярные агрегаты VII расположены в направлении директора ЖК параллельно его длинным осям.

Гели из гелатора VII и ЖК 5-ЦБ и 4-ЦГБН были исследованы в TN-ячейках методами ПОМ и ACM. Гель I типа с нематиком 5-ЦБ, который по данным ACM (рис. 7, *a*) образует неупорядоченные сетчатые фибриллы, по данным ПОМ в скрещенных поляроидах частично рассеивает свет и имеет слабую контрастность. Гель II типа с нематиком 4-ЦГБН, который по данным ACM (рис. 7, δ) имеет упорядоченные анизотропные фибриллярные агрегаты, по данным ПОМ отличается высокой контрастностью. Следует подчеркнуть, что высокая контрастность гелей II типа достигается при содержании всего 0,17 мол. % гелатора и составляет 88 % от таковой в TN-ячейке без геля.

Исследование электрооптических свойств неупорядоченного ЖК-геля из гелатора VII и 5-ЦБ и чистого 5-ЦБ показало, что времена включения τ_{on} составляют, соответственно, 12 и 5 мс, а критические напряжения $V_c = 1,0$ В и 0,9 В, соответственно. Аналогичные данные получены и для чистого 4-ЦГБН и упорядоченного геля: τ_{on} равно 17 и 7 мс, соответственно, а V_c равно 1,7 и 0,7 В.

ЖК-гели только II типа были получены из гелатора VII и смеси 20 мас. % МББА и 80 мас. % ЭББА [22]. Изучение электрооптического поведения этих гелей проводили для гомеотропной структуры. Для этого композиционную смесь помещали в ячейку, стекла которой с прозрачными электродами были покрыты специальным ориентантом для гомеотропной ориентации нематика. В таких ячейках фибриллы гелатора, концентрация которого в композиционной смеси составляла 0,25; 0,5; 1,0 и 2 мас. %, выстраивались также гомеотропно. Такой образец без электрического поля прозрачен. При приложении к образцу переменного поля 1 кГц образец затемняется. Это происходит потому, что молекулы нематика с отрицательной диэлектрической анизотропией стремятся ориентироваться перпендикулярно приложенному полю. При этом возникает неупорядоченная структура нематика, которая сильно рассеивает свет, что приводит к уменьшению прозрачности образца при сохранении гомеотропного упорядочения фибрилл гелатора.



Рис. 7. Микрофотографии фибриллярных агрегатов гелатора VII в среде нематиков 5-ЦБ (а) и VII (б), полученные методом АСМ

Результаты измерений прозрачности образцов гелей в зависимости от напряжения представлены на рис. 8. Хорошо видно, что с ростом концентрации гелатора от 0,2 до 2,0 мас. % начальное пропускание света уменьшается. Так пропускание света для гелей с концентрацией гелатора 0,2 и 1,0 мас. % составляет соответственно 91 и 60 % (рис. 8, *a*, *в*). С увеличением напряжения пропускание света уменьшается, причем, чем больше концентрация гелатора, тем слабее влияние напряжения. При этом критическое напряжение растет. Так, для геля с содержанием 0,2 мас. % гелатора V_c равно 31 B, а для чистого ЖК V_c = 30 B. Напомним, что для гомогенного образца с 0,2 мас. % гелатора было получено критическое напряжение равное 37 B [20].

Для геля с 0,2 мас. % гелатора VII времена включения τ_{on} электрооптического эффекта и его выключения τ_{off} составляют соответственно 2,3 и 35 мс. С повышением концентрации гелатора τ_{on} растет, а τ_{off} уменьшается. Так, например, для геля с 1 мас. % гелатора в нематической смеси МББА с ЭББА τ_{on} и τ_{off} равно соответственно 5 и 12 мс. Для чистого ЖК эти времена значительно больше и составляют соответственно 70 и 145 мс, что дает ЖК-гелям большое преимущество перед нематиками в плане практического использования.

Как мы видели выше, электрооптический эффект в ЖК-гелях проявляется поразному – некоторые образцы сильно рассеивают падающий свет и под действием электрического напряжения становятся прозрачными, а прозрачные гомеотропные образцы при приложении напряжения сильно рассеивают свет и становятся непрозрачными.



Рис. 8. Зависимость пропускания света Т от напряжения V для ЖК-гелей из гелатора VII и нематика МББА+ЭББА. Концентрация VII 0,2 (а), 0,5 (б), 1,0 (в) и 2,0 мас. % (г)

Однако, как показано в работе Т. Като [23], комбинация термической переориентации фибриллярных агрегатов гелатора и электрического поля позволяет на одном образце геля получать оба макроскопических проявления электрооптического эффекта. Схематически это показано на рис. 9. При температурах выше $T_{H-и}$ и T_{3-r} нематик находится в изотропной фазе и физической сетки нет (рис. 9, *a*). При охлаждении ниже температуры T_{H-u} , но выше T_{3-r} при приложении электрического поля формируется гомеотропная структура нематика (рис. 9, *б*). После снятия поля и охлаждения образца ниже температуры T_{3-r} эта структура сохраняется, и фибриллы гелатора под влиянием гомеотропной структуры нематика также выстраиваются перпендикулярно опорным стеклам ячейки (рис. 9, *г*). Такая текстура прозрачна для видимого света.



Рис. 9. Схематическое изображение бистабильной фиксации ЖК-упорядочения за счет процессов самоорганизации в ЖК и гелаторах

Проследим второе направление процесса. При охлаждении исходного изотропного образца ниже T_{H-H} без поля образуется неупорядоченная нематическая структура (рис. 9, *в*). При дальнейшем охлаждении ниже T_{3-r} хода возникает неупорядоченная структура нематика в гелаторе. Такая структура сильно рассеивает свет (рис. 9, *д*). Если же к образцу приложить электрическое поле, то рассеивание исчезает, и образец будет прозрачным (рис. 9, *е*). Обратный процесс, т. е. нагревание выше T_{H-H} и T_{3-r} после снятия электрического поля переводит образцы в исходное состояние – изотропную фазу. Экспериментальное исследование этих превращений было проведено с композитом на основе гелатора **VII** и нематика E63.

Хиральные ЖК-гели

Эти ЖК-гели образуются разными способами. Они могут получаться в том случае, когда сам ЖК является хиральным и тогда, когда сам гелатор является хиральным. Рассмотрим вначале ЖК-гели с хиральными гелаторами. Таким является гелатор VIII

$$\underbrace{ -N=N-}_{CONH-CH-CONH-(CH_2)_{17}CH_3} \underbrace{ CH(CH_3)_2 } VIII$$

В качестве нематика использовалась коммерческая смесь BL006 с высокой температурой (115 °C) перехода из нематика в изотроп [24].

Исследование методами ПОМ, СЭМ, ДСК, ИК-спектроскопии показало, что агрегация гелатора при охлаждении смесей может происходить как в нематической, так и в изотропной фазе ЖК. При этом хиральные молекулы гелатора индуцируют хиральнонематическую фазу ЖК-геля.

Так, по данным ПОМ (рис. 10) при концентрации гелатора в смеси 1 мас. % его молекулы начинают агрегировать только при 110 °C после перехода BL006 из изотропа в нематик. Выше этой температуры гель является изотропным и растворяется в ЖК. По этой причине хиральные молекулы гелатора индуцируют хирально-нематическую фазу ЖК BL006 до агрегации гелатора в нематической фазе. На рис. 10 при 110 °C появляется текстура «отпечатков пальцев». При концентрации гелатора 12 мас. % агрегация его молекул начинается при 123 °C в изотропной фазе ЖК (рис. 10). Агрегаты имеют вид очень крупных ярких звезд. Отсутствие фазы хирального нематика при высоких концентрациях гелатора авторы объясняют тем, что большая часть молекул гелатора образует агрегаты в изотропной фазе ЖК, и лишь меньшая часть их растворяется в нематической фазе BL006. По этой причине молекулы гелатора не в состоянии образовывать хирально-нематический гель.

По данным СЭМ (рис. 10) гели с 1 мас. % гелатора представляют собой длинные тонкие фибриллы с диаметром 100 – 200 нм. Гели с 12 мас. % гелатора состоят из фибрилл с диаметром 1 мкм. Таким образом, концентрация гелатора в композиционной смеси влияет как на размер фибрилл сетки, так и на наличие или отсутствие хиральности.



Рис. 10. Микрофотографии смесей нематика BL006 и гелатора VIII (1 мас. %) при 110° и 35 °C, нематика BL006 и гелатора VIII (12 мас. %) при 123° и 106 °C, полученные методом ПОМ, и их же микрофотографии при комнатной температуре, полученные методом СЭМ

Интересные результаты получены при изучении морфологии агрегатов гелатора в экспериментальных ячейках с микрорельефом, облегчающим ориентацию ЖК в геле. Так, по данным ПОМ (рис. 11) в текстуре с 1 мас. % гелатора, полученной при 45 °C в ячейке с гомогенным упорядочением молекул BL006, видны немногочисленные агрегаты гелатора, длинные оси которых направлены перпендикулярно к директору микрорельефа. Снижение температуры всего на 5 °C приводит к резкому изменению текстуры – образуется множество длинных агрегатов гелатора, оси которых параллельны директору микрорельефа, а при 25 °C бесконечное множество неупорядоченных агрегатов. При увеличении концентрации гелатора до 3 мас. % независимо от температуры наблюдается гомогенная текстура с редкими удлиненными агрегатами, оси которых перпендикулярны директору микрорельефа. Причем, при 40 и 45 °C агрегаты имеют примерно одинаковые размеры, а при 25 °C их размер резко увеличивается.

Гомеотропная текстура ЖК-гелей, содержащих 1 и 3 мас. % гелатора, также очень разная. Для гелей, содержащих 1 мас. % гелатора (рис. 11), снижение температуры от 45 до 25 °C приводит к резкому уменьшению числа агрегатов. ЖК-гели, содержащие 3 мас. % гелатора, при 25 °C имеют очень крупные агрегаты.



150 мкм

Рис. 11. Микрофотографии ЖК-гелей из нематика BL006 и гелатора VIII (1 мас. %) при 25, 40 и 45 °C в гомогенной и гомеотропной текстурах (направление микрорельефа указано стрелкой), полученные методом ПОМ

Электрооптический эффект в этих гелях исследовался при приложении к образцам переменного напряжения частотой 1 кГц. На рис. 12 приведены зависимости пропускания от напряжения для образцов ЖК-гелей (6 мас. %) с гомогенной, гомеотропной текстурой и текстурой «отпечатков пальцев». Здесь же приведены данные для нематика без композита. Хорошо видно, что в целом характер этих зависимостей для всех образцов примерно одинаков. Пропускание света для ЖК-гелей в зависимости от напряжения более пологое, чем для нематика без композита. Этим и объясняется пониженный контраст. Для этих образцов при уменьшении напряжения наблюдается небольшой гистерезис.

Для гелей, содержащих 1 мас. % гелатора VIII с гомогенной и гомеотропной текстурой нематика, наблюдается большое влияние морфологии агрегатов гелатора на пропускание света. Так, гель, полученный при 40 °C с гомогенной ориентацией нематика, состоит из удлиненных фибриллярных агрегатов, ориентированных в плоскости образца и перпендикулярно направлению микрорельефа (рис. 11). Молекулы ЖК, находясь как бы в ловушке агрегатов гелатора, теряют способность к ориентации в направлении поля. Это приводит к низкой интенсивности прошедшего света.



Рис. 12. Зависимость относительного пропускания света Т от напряжения V для нематика ВL006 и для ЖК-гелей из гелатора VIII (6 мас. %) и BL006 в планарной, гомеотропной текстурах и в текстуре «отпечатки пальцев»

В ЖК-гелях с гомеотропной текстурой фибриллы агрегатов гелатора упорядочены в направлении ориентации длинных осей молекул нематика и в плоскости образцов расположены изотропно. Поэтому нематик своими короткими осями слабо взаимодействует с фибриллами гелатора (рис. 11), что и приводит к более высокой интенсивности прошедшего света и большему контрасту.

Рассмотрим теперь ЖК-гели, в которых и гелатор, и нематик хиральны. Такие ЖК-гели образуют гелатор VIII и смесь нематика BL006 с хиральным допантом R811 (продукт «Merck») [25, 26]. Эти ЖК-гели имеют типичную нематическую текстуру. Физическая сетка состоит из фибриллярных агрегатов диаметром 100 нм, как показано на рис. 13, a, где приведена микрофотография, полученная методом СЭМ. Оптическая текстура, приведенная на рис. 13, δ , подтверждает нематическую структуру.

Но этот гелатор содержит фотохромную азобензольную группу, поэтому его гели обладают фотоактивностью, т.е. под действием УФ-облучения происходит реорганизация молекул гелатора. Это дало возможность использовать этот ЖК-гель для создания дифракционной решетки [25, 26].

После нагрева текстуры до температуры близкой к температуре плавления агрегатов (95 °C) и УФ-облучения с интенсивностью 100 мВт/см² через фотошаблон происходит транспорт агрегатов из облученной области в область, где облучения нет. В результате образуется дифракционная решетка (рис. 13, *в*, *г*). До облучения (рис. 13, *б*) сетка гомогенная и решетки нет, через 5 мин УФ-облучения появляется решетка (рис. 13, *в*), но агрегаты сетки начинают покидать область облучения. Через 10 мин УФ-облучения агрегаты сетки уже массово уходят из этой области, в результате чего плотность физической сетки возрастает в области, где нет облучения (рис. 13, *г*).



Рис. 13. Микрофотографии фибриллярных агрегатов ЖК-гелей из гелатора VIII (1 мас. %) и нематика BL006 с хиральным допантом R811 (5 мас. %) до УФ-облучения, полученные методом СЭМ (*a*) и методом ПОМ (б), и их же микрофотографии через 5 мин (в) и 10 мин (г) облучения через фотошаблон, полученные методом ПОМ

Дифракция на этой решетке (период 40 мкм) управляется электрическим полем следующим образом. При приложении напряжения первое время дифракционная эффективность изменяется сложным образом: при 7 В она падает, а при 16 В растет. Чтобы понять этот эффект, надо отметить, что в необлученной области текстуры при нагревании до 90 °C и охлаждении до комнатной температуры образуется конфокальная текстура. При приложении поля к облученной области также образуется конфокальная текстура, что приводит к падению дифракционной эффективности. Когда напряжение возрастает до 16 В, конфокальная текстура разрушается, и образуется планарная текстура. В необлученной области это произойти не может, так как для этого нужны значительно большие напряжения.

Высокие порядки дифракции претерпевают небольшие изменения при напряжении примерно 30 В. При уменьшении напряжения дифракция первого порядка не возвращается, так как планарная текстура не может образовываться в облученной области. Переключение порядка дифракции возможно только тогда, когда конфокальная текстура превращается в планарную.

Динамика изменения дифракционной эффективности в электрическом поле для образца ЖК-геля представлена на рис. 14. Измерения проводились при подаче на образец прямоугольного импульсного напряжения 0-20 В, которое менялось каждые 10 сек. от включения до выключения поля (рис. 14, *a*). Видно, что переключение достаточно стабильное. Рис. 14, *б* показывает изменение дифракционной эффективности для им-

пульсной волны 200 мс. Видно также, что высокая дифракция при включении поля была достигнута за 65 мс, а при выключении поля за 50 мс.



Рис. 14. Переключение дифракционной эффективности D решетки ЖК-геля из гелатора VIII (1 мас. %) и нематика BL006 с хиральным допантом R811 (2 мас. %):
 а – между напряжением 0 В (выключение) и 20 В (включение) под действием прямоугольного импульса, б – динамическая чувствительность ЖК-геля к импульсам в течение 200 мс

Смектические ЖК-гели

Впервые ЖК-гели со смектиками получила и изучила в 1999 г. группа Т. Като [27]. Они использовали гелатор II и ЖК SCE8 (продукт Hoechst), который обладает тремя фазами: нематической (от 78 до 102 °C), смектической А (от 102 до 58 °C) и смектической С* сегнетоэлектрической фазой (ниже 58 °C). Изучались планарные образцы, в которых молекулы смектика располагались параллельно поверхности и в направлении ориентации. Содержание гелатора в образцах составляло 1 – 5 мас. %.

Для гелатора II переход золь-гель наблюдался в области существования смектической A фазы и поэтому изучалась композиционная смесь, содержащая именно эту фазу. На рис. 15 представлены результаты исследования образцов методами ПОМ и СЭМ. Хорошо видно (рис. 15, *a*), что ЖК-гель представляет собой упорядоченную структуру, в которой слои молекул ЖК перпендикулярны, а длинные оси молекул направлены вдоль микрорельефа ячейки (метод ПОМ). Направления фибрилл гелатора II, как видно из микрофотографии, полученной методом СЭМ (рис. 15, *б*), тоже практически перпендикулярны направлению микрорельефа.



Рис. 15. Микрофотография ЖК-геля из гелатора **II** (1 мас. %) и смектика SCE8 при 60 °C в ячейке с параллельным микрорельефом (*a*), полученная методом ПОМ, и его же микрофотография после удаления SCE8 экстракцией (б), полученная методом СЭМ

Упаковка молекул гелатора в фибриллах была изучена методом ИК-, Фурьсспектроскопии. Эти данные позволили построить схему, дающую представление об упаковке сетки гелатора II в смектическом-А ЖК (рис. 16). Хорошо видно, что для образования агрегатов молекулы гелатора должны тоже ориентироваться в направлении ориентации молекул ЖК, а фибриллярные агрегаты должны располагаться перпендикулярно его длинным осям между смектическими слоями.

ЖК-гели с сегнетоэлектриком подробно изучались группой Ч. Толксдорфа [28, 29]. Был использован гелатор **II** и фирменная сегнетоэлектрическая композиция. Сегнетоэлектрическая фаза наблюдалась в интервале температур 52 - 71 °C. Были получены ЖК-гели, содержащие от 1 до 3 мол. % гелатора [29]. Исследования показали, что температуры фазовых переходов для ЖК-гелей были одинаковы и практически не отличались от температур фазовых переходов для самого ЖК. Но для того чтобы ЖК без геля перешел при охлаждении из изотропной фазы в смектическую-C⁺ фазу, его следовало слегка переохладить. Когда же ЖК находится в геле, для перевода его в смектическую-C^{*} фазу гель следовало резко охладить до 36 °C. Таким образом, сегнетоэлектрик, находясь в физической сетке гелатора **II**, начинает кристаллизоваться при температуре ниже 36 °C, хотя без сетки он кристаллизуется при 52 °C. Это данные свидетельствуют



о том, что физическая сетка затрудняет кристаллизацию ЖК и стабилизирует его смектическую-С^{*} фазу.

Рис. 16. Схематическое изображение анизотропных агрегатов из гелатора **II** и смектика SCE8

По данным СЭМ ЖК-гель, содержащий 3 мол. % гелатора II, имеет смешанную структуру. Средний размер фибриллярных агрегатов сетки гелатора равен нескольким микрон. Размер агрегатов мезогенных молекул сегнетоэлектрика, которые находятся внутри физической сетки и стабилизируются ею, зацепившись за ее фибриллы, равен 2 - 3 нм. Это заставляет предполагать, что увеличение концентрации гелатора в ЖК-геле приводит к увеличению частоты сетки, которая влияет на ориентационный порядок молекул сегнетоэлектрика, а также на ее реверсивность в электрическом поле.

Образцы для исследований представляли собой ориентированную однородную физическую сетку, в которой ось спирали была направлена параллельно опорным поверхностям. Такая ориентация достигалась сдвигом верхнего покровного стекла и приложением электрического поля 15,2·10⁴ В/см.

Электрооптические свойства этих ЖК-гелей исследовались в статическом [28] и динамическом [29] режимах. В статическом режиме изучалась переполяризация ЖКгелей с содержанием 3 мас. % гелатора **II**. Изучались два образца, ориентированных при охлаждении в переменном и постоянном поле. К образцам прикладывалось импульсное поле амплитудой 5 – 50 В/10 мкм. Результаты представлены на рис. 17. Кривые переполяризации приведены на рис. 17, *a*: вверху – изменение со временем приложенного напряжения, внизу – оптический отклик. На рис. 17, б приведены построенные по этим данным кривые гистерезиса – слева для образца, охлажденного в постоянном поле, справа – в переменном поле. Эти данные показывают, что левая петля сильно асимметрична, и поэтому для переполяризации в этом случае требуется более высокое напряжение.



Рис. 17. Кривые переполяризации образцов ЖК-геля из гелатора I (3 мас. %) и сегнетоэлектрика в постоянном поле от 5 до 50 В/10 мкм (*a*), кривые гистерезиса образца, охлажденного в постоянном поле (б, слева) и того же образца охлажденного в переменным полем (б, справа)

Для образцов с разным содержанием гелатора время включения и выключения зависит от концентрации гелатора. Но есть серьезные отличия. Для образцов, охлажденных в постоянном поле, времена включения и выключения существенно разные, а для образцов, охлажденных в переменном поле, они практически равны. Кроме того, для всех образцов время включения и выключения сегнетоэлектрика без геля меньше, чем для ЖК-геля с 3 мас. % гелатора, но больше, чем для ЖК-гелей с 1 мас. % гелатора.

Динамические измерения проводились при подаче на образцы импульсного прямоугольного поля частотой 4 кГц и напряженностью $15,2\cdot10^4$ В/см [29]. Оптический отклик измерялся на тех же длинах волн, которые позволяли судить об ориентации разных групп (CO, CH₃, NO₂) в молекуле сегнетоэлектрика. Было найдено, что эти группы одинаковым образом реагируют на переполяризацию, и если для них вычислять времена включения и выключения, как это принято в макроскопических экспериментах, то

они окажутся одинаковыми. Эти же данные хорошо иллюстрируют зависимость динамических характеристик от напряженности электрического поля. Примером могут служить результаты, приведенные на рис. 18, где показана зависимость поглощения света образцами геля на длине волны 1614 см⁻¹, соответствующей ароматической C=C-связи, от времени действия электрического импульса при разных напряженностях электрического поля в импульсе. Хорошо видно, что с ростом амплитуды импульса времена включения и выключения становятся короче.





До сих пор речь шла о ЖК-гелях, в которых гелаторы не обладали хиральностью, что не позволяло им полностью встраиваться в хиральную структуру сегнетоэлектрика. Для получения ЖК-гелей, в которых гелатор был бы полностью встроен в хиральную структуру сегнетоэлектрика, использовался [30] хиральный гелатор **IX**



и сегнетоэлектрическую композицию (продукт Chisso Corporation), которая обладает сегнетоэлектрической фазой C^{*} в интервале температур 12 – 60 °C, смектической А-фазой между 60 и 85 °C и хирально-нематической фазой N⁺ между 85 и 97 °C. Шаг спирали N⁺ равен 37 мкм, а фазы C^{*} – 3 мкм.

Содержание гелатора IX в ЖК-геле не превышало 3 мас. %. Агрегацию гелатора IX изучали методом ПОМ. Начало его агрегации фиксировали по появлению в образце двупреломления. Гели, обладающие хиральной смектической фазой, образуются при концентрации гелатора ниже 0,5 мас. %. При этой концентрации агрегация гелатора начинается в смектической- C^* фазе. Авторы считают, что в этом случае происходит гомогенное упорядочение сегнетоэлектрика еще в нематической фазе N^+ , которое обеспечивает массовое упорядочение его молекул в смектической фазе C^* . По мнению авторов [30] это обусловлено тем, что хиральный гелатор **IX** встраивается в структуру хиральной фазы N^+ , что способствует упорядочению в смектических фазах.

Для ЖК-гелей, содержащих 1 - 2 мас. % гелатора IX, и сегнетоэлектрика без геля планарная текстура наблюдается при температуре близкой к температуре перехода из изотропной фазы в нематическую фазу N⁺. В электрическом поле (10 В) спиральная структура дестабилизируется, и планарная текстура трансформируется в текстуру «отпечатки пальцев», в которой оси спирали расположены в плоскости образца. Эта текстура геля имеет гораздо большие области «отпечатков пальцев», чем в смектике C⁺ без гелатора, что указывает на больший шаг спирали и позволяет предположить, что хиральный гелатор своей спиралью компенсирует шаг спирали в фазе N⁺. Анализ текстуры с «отпечатками пальцев», возникающей под действием электрического поля, позволил измерить полушаг спирали нескольких гелей с разной концентрацией гелатора. Оказалось, что у всех изученных гелей шаг спирали больше, чем у ЖК без геля (4 мкм). Но при этом он максимален для геля с концентрацией гелатора 0,5 мас. % (32 мкм).

Таким образом, хиральный гелатор, действуя как хиральный допант в фазе N^+ , может изменять знак спирали сегнетоэлектрика или вовсе компенсировать его. Компенсаторный эффект максимален при концентрации гелатора XI 0,5 мас. %, и результирующий эффект (шаг спирали 32 мкм) ниже фазового перехода изотропная фазанематическая фаза N^+ . При концентрации гелатора больше 0,5 мас. % шаг спирали уменьшается, что может указывать на подстройку спирали гелатором.

Когда концентрация гелатора IX составляет 1 - 2 мас. %, то агрегация наблюдается уже в фазе N⁺. В этом случае свободное упорядочение фибриллярных агрегатов разрушает текстуру «отпечатков пальцев», и шаг спирали уже нельзя измерить. Но в небольших областях, где эта текстура еще сохраняется, можно видеть, что шаг спирали стал много меньше, чем в ЖК без гелатора. Это позволяет предположить, что большинство молекул гелатора не связаны с молекулами ЖК.

По данным СЭМ при охлаждении образцов ЖК-гелей, содержащих 0,5 мас. % гелатора IX, из изотропного состояния до смектической C^* фазы происходит самосборка агрегатов гелатора с образованием нитевидных фибрилл диаметром 100 мкм, которые упорядочиваются и локализуются между смектическими слоями ЖК. В то же время после достижения массового упорядочения его молекул в смектической C^* фазе происходит сильное расслоение между фибриллярными агрегатами гелатора и молекулами ЖК. Это приводит к тому, что гелатор утрачивает способность хирального допанта для ЖК, что приводит к снижению упорядочения ЖК и ухудшению электрооптических свойств ЖК-гелей.

Электрооптический эффект исследованных ЖК-гелей изучался с помощью петель гистерезиса. На образцы подавались треугольные импульсы частотой 100 Гц и пиковым напряжением 16 В, и измерялось пропускание света. На рис. 19 показаны петли гистерезиса образцов гелей с содержанием гелатора **IX** 0,5 и 2 мас. % и сегнетоэлектрика без геля. Образец сегнетоэлектрика без геля (рис. 19, *a*) охлаждался очень медленно (0,1 ⁰/ мин), а образцы геля охлаждались с разной скоростью. Кривая δ (рис. 19) получена при 30 °С для образца с 0,5 мас. % гелатора, кривые *в* и *г* (рис. 19) при комнатной температуре для образцов с содержанием гелатора 0,5 и 2 мас. %, соответственно. Из рисунка видно, что пропускание света для гелей в максимуме немного меньше, чем у сегнетоэлектрика. Обращает на себя внимание и то, что петли гистерезиса гелей более узкие, чем у самого сегнетоэлектрика, что соответствует меньшим критическим напряжениям переполяризации.



Рис. 19. Электрооптический эффект в импульсном поле треугольной формы частотой 100 Гц и пиковым напряжением 16 В:

а) в сегнетоэлектрике при охлаждении до комнатной температуры со скоростью 0,1 °/мин,

б) в ЖК-геле из сегнетоэлектрика и гелатора IX (0,5 мас. %) при -30 °С,

в) в нем же при быстром охлаждении до комнатной температуры,

г) в ЖК-геле из сегнетоэлектрика и гелатора IX (2 мас. %) при быстром охлаждении до комнатной температуры

Образец с 2 мас. % гелатора показывает наклонную петлю гистерезиса. При быстром охлаждении в фазе C^* упорядочивается только часть сегнетоэлектрика, и возникает сильное рассеивание света. Это приводит к понижению пропускания света и оптического контраста и к большему критическому напряжению.

В работе [31] для получения смектических ЖК-гелей был использован гелатор Х:



и ЖК 8-ЦБ, который является смектиком А при 32 °С и нематиком от 32 до 38 °С.

В композиционных смесях концентрация гелатора X варьировалась от 2 до 9,1 мол. %. Фазовая диаграмма показала, что изотропная смесь ЖК 8-ЦБ с 9,1 мол. % достигает смектической A-фазы ЖК при 42 °C и образует смектический гель при 17 °C. При этом по данным ПОМ смесь является гелем, и фибриллы геля, охлаждаясь в смектической A-фазе ЖК, становятся смектическим ЖК-гелем. Температуры золь-гель переходов для этих смесей ниже температуры фазового перехода ЖК 8-ЦБ из изотропа в нематик (тип II).

Авторы [31] показали, что фибриллы гелатора X располагаются анизотропно в упорядоченной смектической A-фазе ЖК. Смесь гелатора и ЖК 8-ЦБ в изотропном состоянии при 80 °C ориентирована параллельно микрорельефу ячейки. При 30 °C в ячейке образуется гомогенно упорядоченная смектическая A-фаза. При дальнейшем охлаждении фибриллы гелатора растут анизотропно. Так, например, смесь, содержащая 7,4 мол. % гелатора, образует при 42 °C упорядоченную смектическую А-фазу, а при 10 °C образуется смектический А-ЖК-гель. Фибриллы растут перпендикулярно к направлению микрорельефа.

Эти результаты указывают на то, что ароматические молекулы гелатора **X**, не связанные между собой межмолекулярными H-связями, могут образовывать самособирающиеся агрегаты ориентированных фибрилл в упорядоченной смектической среде. Авторы [31] полагают, что в этом процессе важная роль принадлежит π - π взаимодействиям антраценовых ядер в молекулах гелатора.

Дискотические ЖК-гели

Дискотические мезофазы в последнее время представляют большой научный и практический интерес. Их образуют как низкомолекулярные, так и полимерные соединения [32].

Для получения дискотических ЖК-гелей использовали [33 – 35] гелаторы II, V и XI:



а в качестве дискотиков – ряд 2,3,6,7,10,11-гексаалкокситрифениленов, формула которого приведена ниже

 $H_{2n+1}C_{n} - O - C_{n}H_{2n+1}$ $H_{2n+1}C_{n} - O - C_{n}H_{2n+1}$

Наиболее детально были исследованы ЖК-гели, в которых алкильные звенья дискотика содержат 5 и 6 атомов углерода. Эти ЖК обладают дискотической гексагональной колончатой фазой (симметрия D_h) в интервале температур 68 – 100 °С и являются полупроводниками с дырчатой проводимостью.

Если гелаторы II и V смешать с дискотиком n=6, нагреть до образования изотропной жидкости, а затем охладить, то дискотические ЖК-гели образуются при 76 °C [33]. Однако структура этих ЖК-гелей разная. На рис. 20, *a*, *в* представлены микрофотографии структур гелей при 76 °C, полученные методом ПОМ. Видно (рис. 20, *a*), что гели, полученные из гелатора V и дискотика, образуют очень мелкие агрегаты, а из гелатора II с тем же дискотиком – очень крупные конгломераты (рис. 20, *в*). По данным АСМ (рис. 20, *б*) ксерогель из гелатора V и дискотика представляет собой тонкие перепутанные фибриллы. По даны СЭМ (рис. 20, *в* – вставка) ксерогель из гелатора II и дискотика образует крупные петлеобразные ЖК-домены размером 30 мкм. Это обусловлено тем, что ЖК-фаза дискотика и изотропная жидкость гелатора не смешиваются между собой. В смеси же гелатора V с этим дискотиком образуются H-связанные агрегаты в его изотропной фазе при 133 °C. В такой смеси фибриллы гелатора способны образовывать тонкую физическую сетку (рис. 20, δ), в результате чего образуются ЖКдомены на субмикронном уровне (рис. 20, a).



Рис. 20. Микрофотография ЖК-геля из дискотика n = 6 и гелатора V при 76 °C, полученная методом ПОМ (*a*);
микрофотография этого ксерогеля, полученная методом СЭМ (*б*); микрофотография ксерогеля из дискотика n = 6 и гелатора II при 76 °C, полученная методом ПОМ (*в*), и его же микрофотография, полученная методом СЭМ (врезка)

Электрические свойства этих гелей оказались очень интересными. Была исследована температурная зависимость дырочной подвижности. Оказалось, что дырочная подвижность самого дискотика равна $4,5\cdot10^{-4}$ см²B⁻¹сек⁻¹ и не зависит от температуры. Что же касается ЖК-гелей, то их дырочная подвижность также не зависит от температуры, но у ЖК-геля с гелатором V

дырочная подвижность гораздо выше $-1,2\cdot10^{-2}$ см²B⁻¹сек⁻¹, что делает его перспективным для применения. Это позволяет думать [35], что в этом ЖК-геле гелатор подавляет флуктуации молекул дискотика и увеличивает молекулярное упорядочение колончатой структуры, что приводит к положительному эффекту в дырочной подвижности. В случае же ЖК-геля с гелатором **II** уменьшение дырочной подвижности объясняется наличием больших доменов.

Интересно использование фотохромного хирального гелатора XI. ЖК-гель на его основе с дискотиком n=5 приводит к большей мобильности в колончатой мезофазе [34]. Как мы отмечали выше, существуют два типа физических гелей с разной морфологией и электрооптическими свойствами, зависящими от соотношения температур золь-гель перехода и фазового перехода ЖК из нематика в изотроп. Если смесь гелатора *транс*-XI с дискотиком n=5 охлаждать из состояния изотропной жидкости (рис. 21, *a*), то агрегаты гелатора в среде изотропного дискотика образуют изотропный гель типа I (рис. 21, *б*). При дальнейшем охлаждении изотропного геля ниже T_{u-d} образуется ЖК-гель (рис. 21, *в*). Агрегация гелатора происходит в результате образования Н-связей между его амидными звеньями.



Рис. 21. Схематическое изображение структур при фазовых переходах композиционной смеси из дискотика n=5 и гелатора **XI** в процессе охлаждения

С другой стороны, если смесь гелатора с этим дискотиком охлаждать из изотропного состояния и подвергнуть УФ-облучению, то изотропный переход дискотика происходит до золь-гель перехода, что характерно для ЖК-гелей II типа. УФоблучение индуцирует *транс-цис*-фотоизомеризацию азобензольных звеньев гелатора. Гелатор *цис*-XI лучше растворяется в дискотике, чем гелатор *транс*-XI. Другими словами, *цис*-XI не обладает способностью образовывать гель (рис. 21, c). Под действием УФ-облучения температура золь-гель перехода снижается с увеличением концентрации *цис*-XI и с уменьшением концентрации *транс*-XI. Следовательно, золь-гель переход наблюдается в колончатой фазе (рис. 21, d). После завершения УФ-облучения происходит термическая *цис-транс*-изомеризация с образованием гелеподобных H-связанных агрегатов. Результаты указывают на то, что фотоизомеризация азобензольных звеньев в гелаторе XII индуцирует переход ЖК-гелей из типа I к типу II [34].

Картину фотоиндуцируемых структурных изменений наблюдали методом ПОМ. На рис. 22 показана поляризационная микрофотография образца, полученного после охлаждения до 65 °C при УФ-облучении смеси дискотика с n=5 с 3 мас. % гелатора XI через фотошаблон с шагом решетки 180 мкм. В области с УФ-облучением видны большие домены колончатой фазы и частичное гомеотропное упорядочение, а в области, где нет облучения, видны тонкие домены.



Рис. 22. Микрофотографии ЖК-геля из дискотика n=5 и гелатора XI (3 мас. %) после охлаждения до 65 °С с УФ-облучением через фотошаблон с шагом решетки 180 мкм, полученные методом ПОМ

Интересные результаты получены при сравнении электрических свойств ЖКгелей из гелатора V и дискотиков с разным количеством алкильных групп – от пентильных (n=5) до октильных (n=8). Оказалось [35], что с ростом длины алкильной цепи в молекуле дискотика дырочная подвижность ЖК-гелей, возрастает от 2 (для n=5) до 24 раз (для n=8). Причем этот показатель очень зависит от концентрации гелатора. При концентрации гелатора V менее 1 мас. % дырочная подвижность почти не зависит от длины алкильной цепи дискотика из-за очень малой плотности физической сетки. При концентрации же этого гелатора более 5 мас. % рост алкильной цепи от 5 до 8 атомов углерода приводит к увеличению размера петлеобразных фибрилл ЖК-доменов, что способствует проводимости в разных направлениях. Эти результаты подтверждают гипотезу, что дырочная подвижность в ЖК-геле обусловлена именно дискотиком.

Заключение

ЖК-гели с физическими сетками являются весьма перспективными высокотехнологичными функциональными материалами, представляющими большой научный и практический интерес. Хотя эти гели не отличаются твердостью и прочностью, присущей, например, металлам, керамике, инженерным пластикам, но благодаря своей «мягкой природе» они способны из-за наличия нековалентных связей к самоорганизации и созданию очень динамичных супрамолекулярных структур. Механизм взаимодействия элементов физической сетки с молекулами ЖК, который влияет на физические и, прежде всего, оптические и электрооптические свойства ЖК-гелей, очень сложен и неоднозначен. Во многом он зависит от подбора подходящих по химической структуре гелаторов и ЖК, их соотношения в ЖК-гелях и совместимости, приводящих в определенных условиях к микро- или макрофазовому разделению и созданию более или менее динамичных структур. В оптимальных вариантах, как следует из настоящего обзора, их влияние на оптические и электрооптические свойства весьма существенное. Оно выражается в понижении критических напряжений, уменьшении времен включения и выключения электрооптичесих эффектов. Кроме того, физическая сетка приводит к появлению в ЖК-гелях новых электрооптических эффектов, таких как управляемое рассеяние света. Кстати, именно этот эффект уже используется для создания дифракционных решеток, управляемых электрическим полем. Все сказанное открывает широкие возможности использования таких материалов во многих областях оптической техники и нанотехнологии.

Список использованной литературы

- 1. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск : Наука, 1994. 214 с.
- 2. Drzaik P. S. Liquid Crystal Dispersions. Singapore: World Scientific, 1995. Vol. 1. 429 p.
- 3. Liquid Crystals in Complex Geometries / ed. by G. Grawford, S. Zumer. London : Taylor and Francis Ltd., 1996. 505 p.
- 4. Rajaram C. V., Hudson S. D., Chien L. -C. // Chem. Mater. 1996. Vol. 8. № 12. P. 2451.
- 5. *Terech P., Weiss R. G.* // Chem. Rev. 1977. Vol. 97. № 8. P. 3133.
- 6. Terech P., Rodriguez V., Barnes J. D., McKenna G. B. // Langmuir 1994. Vol. 10. P. 3406.
- 7. Lin Y., Kachar B., Weiss R. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. № 15. P. 5542.
- 8. Brotin T., Utermohlen R., Fages F., Bouas-Laurent H., Desvergne J. P. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991. P. 416.
- 9. Hanabusa K., Tange J., Taguchi Y. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993. P. 390.
- 10. Murata K., Aoki M., Suzuki T. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. № 15. P. 6664.
- 11. Hanabusa K., Hiratsuka K., Kimura M., Shirai H. // Chem. Mater. 1999. Vol. 11. P. 649.
- 12. Abdallah D. J., Weiss R. G. // Adv. Mater. 2000. Vol. 12. № 17. P. 1237.
- 13. van Esch J. H., Feringa B. L. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. Vol. 39. № 13. P. 2263.
- 14. van Esch J. H., Feringa B. L. // Angew. Chem. 2000. Vol. 112. № 13. P. 2351.
- 15. Kato T., Kutsuna T., Hanabusa K., Ukon M. // Adv. Mater. 1998. Vol. 10. № 8. P. 606.
- 16. Kato T., Kutsuna T., Hanabusa K. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. Vol. 332. P. 377.
- 17. Mizoshita N., Hanabusa K., Kato T. // Adv. Funct. Mater. 2003. Vol. 13. № 4. P. 313.
- 18. Mizoshita N., Hanabusa K., Kato T. // Adv. Mater. 1999. Vol. 11. № 5. P. 392.
- 19. Kato T., Mizoshita N., Kanie K. // Macromol. Rapid Commun. 2001. Vol. 22. P. 797.
- 20. Mizoshita N., Suzuki Y., Kishimoto K. et al.// J. Mater. Chem. 2002. Vol. 12. P. 2197.
- Janssen R. H. C., Stumpflen V., Bastiaansen C. W. M. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. Vol. 39. P. 2721.
- 22. Suzuki Y., Mizoshita N., Hanabusa K., Kato T. // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 2870.
- 23. Mizoshita N., Suzuki Y., Hanabusa K., Kato T. // Adv. Mater. 2005. Vol. 17. № 6. P. 692.
- 24. Guan L., Zhao Y. // J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 1339.
- 25. Zhao Y., Tong X. // Adv. Mater. 2003. Vol. 15. № 17. P. 1431.
- 26. *Zhao Y.* // Pure Appl. Chem. 2004. Vol. 76. № 7 8. P. 1499.
- 27. Mizoshita N., Kutsuna T., Hanabusa K., Kato T. // Chem. Commun. 1999. P. 781.
- 28. Tolksdorf Ch., Zentel R. // Adv. Mater. 2001. Vol. 13. № 17. P. 1307.
- 29. Prigann J., Tolksdorf Ch., Skupin H. et al. // Macromolecules 2002. Vol. 35. P. 4150.
- 30. Zhao Y., Guan L. // Liq. Cryst. 2003. Vol. 30. № 1. P. 81.
- 31. Kato T., Kutsuna T., Yabuuchi K., Mizoshita N. // Langmuir 2002. Vol. 18. P. 7086.
- 32. Акопова О. Б., Усольцева Н. В. // Высокомол. соед. А. 2010. Т. 52. № 10. С. 1728.
- 33. Mizoshita N., Monobe H., Inoue M. et al. // Chem. Commun. 2002. P. 428.
- 34. Moriyama M., Mizoshita N., Kato T. // Polymer Journal 2004. Vol. 36. № 8. P. 661.
- 35. Hirai Y., Monobe H., Mizoshita N. et al. // Adv. Funct. Mater. 2008. Vol. 18. P. 1668.

Поступила в редакцию 18.09.2012 г.