УДК 541(64+14):535.3

А. С. Сонин, Н. А. Чурочкина

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫМИ СЕТКАМИ

LIQUID CRYSTALS STABILIZED BY A POLYMER NETWORK

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН 119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Обзор посвящен свойствам нового класса полимерных композитов – дисперсиям химических полимерных сеток в жидких кристаллах. При фотополимеризации различных бифункциональных мономеров в среде жидких кристаллов образуется полимерная сетка, которая стабилизирует структуру кристаллов. Рассмотрены способы получения таких композитов, их структура и морфология, а также оптические свойства. В заключении показаны области применения таких материалов.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, композиты, текстуры, УФ-полимеризация.

The review is dedicated to a new class of polymer composites – to the dispersions of chemical polymer network in liquid crystals. A polymer network, which stabilizes the crystalline structure, is being formed in the process of photopolymerization of different bifunctional monomer in the liquid crystalline medium. Fabrication methods for such composites, their structure and morphology, as well as their optical properties, are considered. Finally the application areas of such materials are shown.

Key word: liquid crystals, composites, textures, UV polymerization.

Введение

Хорошо известно, что жидкие кристаллы (ЖК) сейчас широко используются для создания устройств управления и отображения оптической информации в индикаторах, дисплеях (электронных часах, калькуляторах, компьютерах, телевизионных экранах) и пр. Однако использование ЖК наталкивается на большие трудности из-за того, что ЖК – это жидкости, вязкость которых немного больше вязкости воды. Поэтому они нуждаются в опорных стеклянных поверхностях, между которыми формируется слой мезофазы. Для создания заданной ориентации молекул ЖК необходимо предварительно провести специальную обработку опорных поверхностей.

Эти трудности стимулируют поиск новых материалов, которые обладали бы всеми оптическими свойствами ЖК, но не обладали их реологией. Такие материалы (они получили общее название ЖК-композиты) стали разрабатываться с середины 80-х годов прошлого века [1 – 3]. Первым типом ЖК-композитов были так называемые «Polymer Dispersed Liquid Crystal» (PDLC) – это дисперсии ЖК в полимерах. Они пред-

[©] Сонин А. С., Чурочкина Н. А., 2010

~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~

В последние годы наметился еще один путь модернизации ЖК-материалов, в которых ориентация плоских слоев ЖК и их стабилизация осуществляется с помощью химических полимерных сеток. Это так называемые дисперсии полимерной сетки в матрице ЖК. Такие материалы известны под разными названиями: «Liquid Crystal Dispersed Polymer» (LCDP), «Polymer Stabilized Liquid Crystal» (PSLC), «Polymer Network Liquid Crystal» (PNLC). По своим реологическим свойствам они являются физическими гелями. Поэтому дальше мы будем называть их ЖК-гелями (ЖКГ).

В этой статье мы рассмотрим основные свойства таких ЖКГ, причем главное внимание мы уделим их структуре и оптическим свойствам.

### Получение и структура ЖК-гелей

ЖКГ получают из смесей, состоящих из мономеров с бифункциональными группами, способных к полимеризации под действием УФ-излучения, низкомолекулярных ЖК-мономеров, не содержащих таких групп, и инициаторов полимеризации. В качестве бифункциональных мономеров чаще всего используют анизотропные или изотропные бисакрилаты, бисметакрилаты, бисэпоксиды и др., а в качестве ЖК – алкилцианобифенилы или фирменные коммерческие продукты.

Обычно ЖКГ получают в среде ЖК при концентрации бифункционального мономера 3 – 10 мас. % и концентрации фотоинициатора от 0,5 до 2 – 3 мас. % [4 – 10]. Ниже приведены структурные формулы наиболее часто использованных мономеров:



Образцы ЖКГ готовятся следующим образом – композиционная смесь бифункционального мономера, ЖК и фотоинициатора заправляется в плоский капилляр, где созданы граничные условия для заданной ориентации. Полученный образец освещается УФ-излучением с определенной плотностью мощности (обычно от 0,05 до 15 мВт/см<sup>2</sup>) в течение некоторого времени (от 1 до 4 часов) в зависимости от температуры полимеризации. Структура ЖКГ изучается рентгенографическим и нейтронографическим методами, а также с помощью оптической поляризационной микроскопии (ОПМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

На рис. 1, *а* и б приведены микрофотографии, полученные методам ОПМ и СЭМ, типичной структуры ЖКГ, на основе бисакрилата ВАВ6 и нематика ZLI4389 (продукт Merck) с гомогенной ориентацией [11]. Хорошо видно, что оптическая картина показывает гомогенное упорядочение ЖК и полимера (рис. 1, *a*), в то время как при большом увеличении (метод СЭМ) полимер в ЖКГ образует сетку, состоящую из переплетенных между собой фибрилл, (рис. 1,  $\delta$ ).

Результатом структурных исследований [11, 12, 13, 14] явилась модель строения ЖКГ (рис. 2), в соответствии с которой сотни переплетенных между собой фибрилл вместе с частью молекул ЖК, жестко связанных с фибриллами, образуют пучки с диаметром несколько сотен нанометров. Пучки фибрилл, отстоящие друг от друга на несколько тысяч нанометров, образуют ячейки, которые заполнены молекулами ЖК.

Таким образом, в ЖКГ меньшая часть молекул ЖК сильно связана с фибриллами в пучках, а большая часть, находящаяся в пустотах сетки, слабо с ней связана. Это существенно влияет на электрооптические свойства ЖКГ (см. подробнее ниже).



*Puc. 1.* Структура полимерной сетки в ЖКГ на основе бисакрилата ВАВ6 (2,7 мас. %) в гомогенной нематической фазе ZLI4389:
*a* – ОПМ (пунктирной стрелкой обозначено направление ориентации ЖК между скрещенными поляризаторами), *б* – СЭМ



*Рис. 2.* Схематическое изображение модели полимерной сетки, образованной в нематическом ЖК

Структура ЖКГ с холестериками с планарной ориентацией отличается от рассмотренных выше структур с нематиками [15 – 18]. Полимерная сетка не только не мешает образованию спиральной структуры, но, более того, она сама также закручивается. Это видно из рис. 3, на которой приведена фотография структуры ЖКГ на основе мезогенного бисакрилата RM206 в среде холестерика (нематик E48 с хиральной добавкой R1011), полученная методом конфокальной микроскопии, который позволяет различать на изображении и ЖК, и полимерную сетку.



*Рис. 3.* Структура ЖКГ с холестериком на основе бисакрилата RM206 (4 мас. %), наблюдаемая методом конфокальной микроскопии при фокусировке на глубину 4 (*a*), 5 (*б*) и 6 мкм (*в*)

Микроскоп последовательно фокусировался на глубину 4, 5 и 6 мкм от покровного стекла ячейки, сканируя тем самым структуру соответствующих слоев образца. Светлые участки – это молекулы ЖК, темные – полимерная сетка. Хорошо видно, что как молекулы ЖК, так и фибриллы полимерной сетки по мере удаления от верхней поверхности поворачиваются на угол 35°, что точно соответствует шагу спирали 10 мкм. Таким образом, полимерная сетка отражает спиральное строение молекул ЖК.

Исследованию морфологии полимерных гелей, полученных в среде ЖК-смектиков, посвящено немного работ [19, 20, 21]. На рис. 4 приведены микрофотографии сеток (данные ОПМ), полученных фотополимеризацией бисакрилата С6М в мезофазах А и С\* фирменной смеси W82+W7. Видно, что при температуре 27 °C в смектической С\* фазе (рис. 4, *a*) фибрилл сетки мало, но они в основном упорядочены. В смектической A фазе (рис. 4,  $\delta$ ) при 55 °C видны гомеотропные домены, рост которых, повидимому, контролируется сеткой.



*Рис. 4.* Структуры ЖКГ на основе бисакрилата C6M (6,3 мас. %) и смектика W82 W7, наблюдаемые методом оптической микроскопии (200х). Температура полимеризации: *a* – 27 °C, *б* – 55 °C

При этом было показано, что смектические слои ЖК ориентированы перпендикулярно фибриллам сетки. Однако угол наклона молекул смектика С\* в сетке отличается от его угла наклона без сетки (26°). С ростом концентрации бисакрилата он уменьшается и при концентрации, равной 20 мас. %, составляет 22°. Кроме того, в процессе фотополимеризации происходит деформация и самих смектических слоев ЖК [21].

# Жидкокристаллические гели с нематиками

# Оптические свойства

Влияние полимерной сетки на оптические свойства ЖКГ проявляется прежде всего в том, что они обладают меньшим, чем сами ЖК, двупреломлением. Кроме того, ЖКГ сохраняют двупреломление и при температурах выше перехода нематика в изотропную фазу. Это хорошо видно на рис. 5, где приведены эти зависимости для ЖКГ на основе бисакрилата С6М разной концентрации и нематика 5СВ.



*Рис. 5.* Температурная зависимость двупреломления ЖКГ на основе ВАВ6 и нематика Е48 при разной концентрации полимера

Хорошо видно, что с ростом концентрации С6М величина двупреломления растет. Это обусловлено в первую очередь тем, что благодаря связи с полимерной сеткой, молекулы нематика сохраняют упорядочение и в изотропной фазе. Кроме того, сама сетка в широком температурном интервале (от 40 до 120 °C) является до некоторой степени упорядоченной – ее фибриллы ориентированы преимущественно в направлении директора нематика [4]. Это подтверждается тем, что образцы ЖКГ, в которых нематик заменен изотропным хлорбензолом, обладают заметным двупреломлением (от 0,01 до 0,04), которое не зависит от температуры [12].

Полимерная сетка влияет и на характер фазового перехода нематик – изотропная фаза [22]. Известно, что чистые нематики испытывают фазовый переход 1-го рода. В ЖКГ (рис. 5) с ростом концентрации полимера начальное двупреломление уменьшается, температура перехода сдвигается в сторону низких температур, а сам фазовый переход приобретает черты перехода 2-го рода.

#### Электрооптические свойства

Электрооптический эффект в ЖКГ исследован во многих работах [7, 14, 23–28]. На рис. 6 приведены кривые пропускания ЖКГ на основе бисфенил – А – диметакрилата с нематиком Е48 с положительной диэлектрической анизотропией при разной концентрации мономера [7, 23, 24].



*Рис. 6.* Зависимость пропускания от электрического напряжения для ЖКГ на основе ВРНАМ в среде нематика Е48 при разной концентрации полимера. Толщина образца 10,5 мкм

Хорошо видно, что с ростом концентрации бифункционального мономера критическое напряжение увеличивается. Это обусловлено влиянием полимерной сетки – с ростом концентрации полимера плотность сетки повышается, как это видно из рис. 7, и поэтому увеличивается доля молекул нематика сильно сцепленных с фибриллами, которые препятствуют их ориентации по полю.

Критическое напряжение уменьшается с ростом температуры полимеризации [24], так как при повышении температуры полимеризации, пучки фибрилл полимерной сетки и ее ячейки становятся более крупными. Укрупнение ячеек приводит к образованию больших агрегатов (доменов) нематика, которые меньше подвержены влиянию сетки и поэтому переориентируются при более низком напряжении.



*Рис.* 7. Влияние концентрации полимера на структуру ЖКГ с бисакрилатом RM206 и нематиком ZLI4469 при разной концентрации полимера

При увеличении интенсивности УФ облучения критическое напряжение увеличивается. Так, для ЖКГ, полученного из бисакрилата RM206 и нематика ZLI4469-100 при интенсивности 0,04 и 12 мВт/см<sup>2</sup>, критическое напряжение равно 2,1 и 3,8 В, соответственно [14]. Это обусловлено тем, что, при низкой интенсивности УФ излучения образуется менее плотная полимерная сетка, которая не влияет на свободу ориентации нематика. При высокой интенсивности облучения сетка становится плотной, что затрудняет ориентацию ЖК молекул.

Большое значение имеют динамические характеристики электрооптического эффекта в ЖКГ. Типичные результаты исследования времен включения и выключения получены для ЖКГ на основе ВРНАМ в среде нематика 1277 (продукт НИОПИК) и показаны на рис. 8 [27, 28]. Найдено, что время включения электрооптического эффекта  $\tau_{on}$  с увеличением электрического напряжения резко падает с 8 мс при напряжении 3 В до 1 мс при 10 В. В тоже время выключения  $\tau_{off}$  не зависит от напряжения и равно примерно 8 мс.



*Рис.* 8. Зависимость времени включения электрооптического эффекта в ЖКГ на основе бисакрила RM206 и нематика ZLI4469 от электрического напряжения

#### Рассеяние света

Образцы ЖКГ толщиной 6 – 10 мкм прозрачны только примерно на 50 – 60 % [29]. Это обусловлено тем, что ЖКГ по-разному рассеивают свет разной поляризации. Данный эффект хорошо демонстрирует рис. 9, на котором приведена зависимость интенсивности света, рассеянного образцом ЖКГ из бисакрилата С6Н (аналог C6M, но без боковой CH<sub>3</sub>-группы) в ЖК Е7 (95 мас. %), от угла  $\Omega$  между направлением плоскости поляризации и направлением директора Е7 планарного образца геля при напряжении 40 В.



Рис. 9. Зависимость интенсивности рассеянного света I<sub>S</sub> от угла Ω между направлением плоскости поляризации и направлением директора ЖК для планарного образца ЖКГ( бисакрилат С6Н и 95 мас. % ЖК Е7) при напряжении 40 В

Видно, что максимальное рассеяние наблюдается при  $\Omega = 0$  и 180°, а минимальное рассеяние при  $\Omega = 90°$ . По-видимому, при приложении электрического напряжения длинные оси молекул изменяют свою ориентацию и становятся под углом к направлению электрического поля. В такой ситуации обыкновенный показатель преломления n<sub>o</sub> не будет зависеть от угла между падающим светом и директором нематика. В то же время эффективный необыкновенный показатель преломления (n<sub>e</sub>)<sub>eff</sub> зависит от данного угла. Поэтому для света, поляризованного в горизонтальном направлении, n<sub>o</sub> остается тем же самым на всем пути прохождения света через образец, и свет не будет рассеиваться. Для света, поляризованного в вертикальном направлении, (n<sub>e</sub>)<sub>eff</sub> будет меняться, и свет будет рассеиваться. Таким образом, рассеяние должно быть тем больше, чем больше необыкновенный показатель преломления нематика.

Для подтверждения этой точки зрения [29] были приготовлены ЖКГ одного и того же состава, но с различными нематиками, которые имели примерно одну и ту же величину  $n_o$ , но разные  $n_e$ , т. е. разное двупреломление. Оказалось, что чем больше двупреломление (т. е.  $n_e$ ), тем больше интенсивность рассеяния света.

# Жидкокристаллические гели с холестериками

### Оптические свойства

Как хорошо известно, главной особенностью оптических свойств холестериков, обусловленной их слоистой спиральной структурой, является селективное отражение (пропускание) света. В работах [5, 30, 31] было изучено влияние полимерной сетки на селективное отражение ЖКГ. Образцы ЖКГ получали УФ полимеризацией 20 мас. % бисакрилата С6М в смеси СМ40 (СМ40 продукт Merck), состоящей из 60 мас. % нематика Е44 и 40 мас. % холестерика CB15. Найдено, что до полимеризации  $\lambda_m$  смеси смещено в сторону больших длин волн по сравнению с чистым холестериком (рис. 10).



*Рис. 10.* Селективное пропускания для ЖКГ на основе бисакрилата С6М (20 мас. %) и холестерика СМ40, чистого холестерика (1), смеси С6М-СМ40 до полимеризации (2) и после полимеризации (3)

Этот эффект частично связан с возрастанием показателя преломления смеси и частично с ростом шага спирали. После полимеризации в спектре пропускания ЖКГ видны два пика. Один пик (главный) расположен в том же диапазоне, что и для неполяризованной смеси, второй же пик – вблизи пика чистого холестерика. Появление второго пика указывает на фазовое расслоение в системе. Тот факт, что главный пик только немного смещен относительно его положения после полимеризации, говорит о том, что он соответствует первоначальной структуре, сохраненной в сетке. По-видимому, сетка, образованная 20 мас. % бисакрилата, дает главный пик, и она содержит большое количество молекул холестерика, которые химически не связаны с сеткой, но, тем не менее, сильно влияют на нее.

Электрическое поле тоже влияет на спектры селективного поглощения света. Как уже было сказано, в ЖКГ есть два сорта молекул холестерика – связанные с полимерной сеткой и относительно свободные. Первые ответственны за вторичный пик селективного поглощения, вторые – за главный пик. Эти два сорта молекул должны поразному реагировать на электрическое поле и, следовательно, на положение пиков селективного пропускания света. Были исследованы два ЖКГ, содержащих 5 и 10 мас. % бисакрилата С6М в среде холестерика СМ40 (с положительной диэлектрической анизотропией). Было показано, что переменное электрическое поле, приложенное по оси спирали, практически не влияет на положение пиков селективного поглощения ЖКГ с 10 мас. % С6М. По-видимому, сетка препятствует электрическому полю в ориентации свободных молекул холестерика (переход Фредерикса)<sup>°</sup>, и они остаются в планарной ориентации. Небольшие изменения в положении вторичного пика селективного поглощения света указывают на сильное влияние полимерной сетки.

#### Электрооптические свойства

Электрооптические эффекты в ЖКГ с холестериками связаны с текстурными превращениями под действием электрического поля. Различают два вида эффектов. Первый – это так называемая «нормальная мода», когда холестерик в исходном состоянии образует конфокальную текстуру, рассеивающую падающий свет, а при приложении электрического напряжения переходит в прозрачную планарную текстуру (рис. 11, *a*). Второй эффект – это так называемая «обратная мода», когда в исходном состоянии холестерик с гомогенной текстурой прозрачен, а под действием напряжения переходит в конфокальную непрозрачную текстуру (рис. 11,  $\sigma$ ).



*Рис. 11.* Схематическое представление текстурных превращений ЖКГ с холестериками под действием электрического напряжения: слева – «нормальная мода», справа – «обратная мода»

Для исследования электрооптических эффектов были получены ЖКГ на основе бисакрилатов ВАВ и аналога ВАВВ6, но без двух  $(CH_2)_6$ -групп в молекуле, в среде нематика Е48 с холестериком CB15 [32]. На рис. 12 приведена зависимость пропускания образцов ЖКГ с толщиной 10 мкм от напряжения в «нормальной» и «обратной» модах. В «нормальной моде» (рис. 12, *a*) в начальном состоянии образец практически непрозрачный (пропускание примерно 1 %), но при достижении критического напряжения 16 В пропускание резко возрастает до 80 %. При понижении напряжения явно виден гистерезис, причем ослабление пропускания света наблюдается при меньших значениях напряжения.

В «обратной моде» (рис. 12,  $\delta$ ) в исходном состоянии образец пропускает 82 %, и пропускание света не изменяется до достижения критического напряжения 13 В, когда образец переходит в конфокальную текстуру и становится непрозрачным. По достижении напряжения 20 В прозрачность падает до 4 %.



*Рис. 12.* Пропускание образцов ЖКГ на основе бисакрилата ВАВ в среде холестерика (нематика E48 с хиральной добавкой CB15) как функция электрического напряжения

Динамическая чувствительность показана на рис. 13. На образец подавалось синусоидальное напряжение с амплитудой 40 В длительностью 50 или 100 мс. Из этих измерений найдено, что время включения в режиме «нормальная мода» составляет примерно 40 мс, а время выключения 15 мс (рис. 13, *a*). Динамические характеристики «обратной моды» гораздо лучше – время включения и выключения при 30 В составляют около 5 мс (рис. 13,  $\delta$ ).



*Рис. 13.* Динамическая чувствительность пропускания света образцов того же ЖКГ, что и на рис. 12

Как было показано выше, электрооптический эффект в режиме «обратной моды» обладает характеристиками, которые делают его перспективным для практического использования при построении элементов управления оптическим излучением и отображения информации. В связи с этим данный эффект изучался более подробно. Были получены очень интересные результаты [16–18, 33, 34] при изучении свойств ЖКГ, синтезированных из бисакрилатов RM206 в среде холестерика, который представлял собой коммерческую композицию нематика E48 и хиральной добавки R1011. Последние при смешении давали холестерик с шагом спирали 10 мкм.

При изучении зависимости рассеяния света от электрического напряжения для ЖКГ на основе RM206 было показано, что с ростом концентрации RM206 рассеяние уменьшается. При этом обнаружен интересный эффект, который ярко проявляется при концентрации RM206 4 мас. %. В результате переориентации молекул ЖК происходит двухстадийное изменение текстуры из гомогенной в конфокальную (рис. 14).



Рис. 14. Динамика изменения интенсивности пропускания образцов ЖКГ на основе бисакрилата RM206 и холестерика (нематик E48 с хиральной добавкой R1011) при приложении электрического импульсного напряжения. Концентрация RM206 4 и 8 мас.%

Первая – быстрая стадия при низких напряжениях имеет место в узком диапазоне напряжений, вторая – при больших напряжениях происходит в широком диапазоне напряжений. При возрастании концентрации полимера первый процесс исчезает, и переориентация определяется только вторым процессом.

Первая стадия обусловлена переориентацией молекул холестерика, слабо связанных с полимерной сеткой. Вторая стадия – молекулами холестерика, сильно связанными с полимерной сеткой, которые переориентируются только при больших напряжениях. При повышении концентрации полимера все молекулы холестерика сильно связываются с полимерной сеткой, поэтому процесс переориентации становится одностадийным и наблюдается только при большом критическом напряжении. При этом с увеличением напряжения пропускание остается постоянным.

Такая особенность переполяризации обусловлена морфологией ЖКГ. На рис. 15 показаны фотографии СЭМ ЖКГ на основе RM206, синтезированных при разной концентрации RM206. Хорошо видно, что в образцах ЖКГ, полученных при концентрации бисакрилата 4 мас.%, полимерная сетка имеет ячейки большого размера, и такие образцы обладают двух стадийной переориентацией. При более высоких концентрациях RM206 структура сетки более плотная, большие ячейки отсутствуют, молекулы холестерика сильно связаны с фибриллами сетки, и такие образцы переориентируются в одну стадию.



*Рис. 15.* Структура ЖКГ, полученных при разных концентрациях бисакрилата RM206: 4 (*a*) и 8 мас. % (б)

Еще одним интересным эффектом в ЖКГ с холестериками является так называемый флексоэлектрический эффект [35, 36]. В исходном состоянии ЖКГ образует однородно упорядоченную текстуру, где ось спирали холестерика расположена параллельно опорным поверхностям. При приложении электрического напряжения молекулы холестерика ориентируются по полю, а после снятия напряжения возвращаются в исходное упорядоченное состояние. Заметим, что в холестериках без сетки после снятия электрического поля образец не возвращается в исходную структуру, а переходит в конфокальную структуру. Таким образом, наличие полимерной сетки стабилизирует исходную однородную упорядоченную структуру.

Электрооптические свойства ЖКГ с холестериками, обусловленные флексоэлектрическим эффектом, определяются зависимостью угла наклона молекул холестерика к оси спирали от напряжения электрического поля. Угол наклона линейно растет с увеличением напряжения. Интересно, что эта зависимость одинакова для образцов до и после полимеризации.

Время включения электрооптического эффекта практически не зависит от электрического напряжения и при 24 °C равно примерно 100 мс. Однако с ростом температуры время включения уменьшается. Так, в поле с напряженностью 5 В/мкм при 10 °C оно равно 450 мс, а при 40 °C уже 100 мс.

# Жидкокристаллические гели со смектиками

### Электрооптические свойства

Электрооптические свойства ЖКГ с сегнетоэлектрическими смектиками изучены довольно подробно [37–40]. Первая особенность таких ЖКГ – бистабильная переориентация, которая приводит к гистерезисной зависимости пропускания света от электрического напряжения. Такая зависимость наблюдается в образцах с планарной ориентацией в скрещенных поляризаторах. Типичная зависимость пропускания от напряжения приведена на рис. 16.



Рис. 16. Кривые гистерезиса пропускания образцов ЖКГ на основе бисакрилата 1,4-(фенилен)-бис[4(6-акрилоилоксигексилокси)бензоата] и сегнетоэлектрического смектика CS1026 при разной его концентрации и чистого смектика

Видно, что контрастное отношение для чистого сегнетоэлектрика CS-1026 (продукт Chisso Corporation) ниже, чем для ЖКГ, полученного из бисакрилата 1,4-(фенилен)бис[4(6-акрилоилоксигексилокси)бензоата] в среде CS-1026 [39]. При этом с ростом концентрации бисакрилата максимальное пропускание уменьшается и растет напряжение поля, при котором достигается это пропускание. Уменьшение максимального пропускания света может быть связано с изменением эффективного двупреломления или угла наклона молекул ЖК в ЖКГ. На рис. 16 показаны и временные характеристики эффекта переориентации.

Вторая особенность таких ЖКГ состоит в том, что образцы с планарной ориентацией можно получать в ячейках любой разумной толщины, тогда как чистые сегнетоэлектрики стабильную планарную ориентацию сохраняют только в ячейках тоньше 2 мкм. Кроме того, образцы ЖКГ сохраняют планарную ориентацию при нагревании до изотропной фазы и последующем охлаждении.

Особый интерес представляют электрооптические свойства компенсированных ЖКГ. Для их получения используют бисакрилаты, которые имеют хиральную нематическую фазу. В композиции их спирали компенсируют спирали сегнетоэлектриков, что

дает возможность получать однородно ориентированные гомогенные образцы. Так, для этой цели использовали смесь 1 мас. % хирального бисакрилата и 20 мас. % нехирального бисакрилата, образующих полимерную сетку при их фотосополимеризации в среде сегнетоэлектрика CS-2004 [38]. Было показано, что двупреломление образца ЖКГ уменьшается с ростом напряжения, а угол погасания (половина угла, на который нужно повернуть образец для его затемнения в скрещенных поляризаторах) растет. Здесь важно отметить, что максимальный угол погасания 22° составляет половину от угла 44°, измеренного для чистого сегнетоэлектрика. Это можно объяснить влиянием полимерной сетки – она мешает ориентироваться молекулам сегнетоэлектрика. Кроме того, можно предположить, что молекулы сегнетоэлектрика объединены в домены, в некоторых из которых молекулы поворачиваются на угол 44°, а в других – не поворачиваются вовсе.

При использовании подобных ЖКГ можно получить хороший контраст между максимальным затемнением и максимальным пропусканием образца. Кроме того, при напряжении 40 В двупреломление такого образца составляет всего 0,05, тогда как для чистого сегнетоэлектрика оно равно 0,15. По этой причине образец чистого сегнетоэлектрика будет цветным, а образец ЖКГ – неокрашенным, и это открывает большие перспективы для практического применения.

В заключение настоящего раздела остановимся на ЖКГ с антисегнетоэлектриками [41]. Напомним, что антисегнетоэлектрики – это слоистые смектики, в которых молекулы в двух соседних слоях наклонены на одинаковый угол по отношению к плоскости слоя смектика, но в противоположных направлениях. При приложении электрического поля такая структура переориентируется в сегнетоэлектрическую, т. е. молекулы смектика в соседних слоях приобретают одинаковый наклон, который зависит от знака поля.

ЖКГ был получен по стандартной технологии с использованием бисакрилата C6M и коммерческой смеси сегнетоэлектрика CS-4000, которая образует антисегнетоэлектрическую фазу в интервале температур 10 – 82 °C. Электрооптическое поведение антисегнетоэлектрического ЖКГ показано на рис. 17.



*Рис. 17.* Гистерезисные кривые пропускания для смектика CS 4000 и образцов ЖКГ на основе бисакрилата C6M и смектика CS 4000 с разным содержанием бисакрилата

В отсутствие электрического поля антисегнетоэлектрическая структура в скрещенных поляризаторах обладает небольшим пропусканием света. При приложении к ЖКГ электрического напряжения, образующаяся сегнетоэлектрическая структура показывают гистерезисную зависимость пропускания от напряжения.

Влияние полимерной сетки сказывается на оптических свойствах таких ЖКГ следующим образом – с ростом концентрации бифункционального мономера увеличивается критическое напряжение, разность между критическими напряжениями при увеличении и уменьшении напряжения уменьшается, наклон кривой пропускания становится меньше и контраст становится слабее. Так, контраст, в случае антисегнетоэлектрика без сетки, равен 6:1, а в ЖКГ на основе 8,2 мас. % фторированного аналога ВМВВ6 он уменьшается до 3:1. Однако пропускание в максимуме практически не зависит от концентрации ВМВВ6.

#### Заключение

Новый класс ЖК-композитов – ЖК, стабилизированные полимерными сетками, представляет большой научный интерес. Как было показано выше, они обладают практически всеми физико-химическими свойствами ЖК с небольшими количественными поправками на влияние полимерной сетки. Более того, некоторые свойства, например, динамические характеристики и рассеяние света под действием электрического поля выражены в этих материалах более ярко, чем в ЖК без сеток.

Интересна и морфология полимерных сеток в среде ЖК. Она зависит от условий полимеризации, типа ЖК и тем самым испытывает существенное влияние ЖК-среды. Полимерные сетки приобретают ориентационный порядок и даже спиральное закручивание в среде холестериков. Однако сами сетки весьма неоднородны. В зависимости от степени совместимости мономеров и полимера с ЖК процесс фотополимеризации может протекать в слабовязкой или гелеобразной среде или в геле с осадком. В результате этого образуются сетки, состоящие либо из тонких фибрилл, либо из толстых пучков фибрилл, либо из грубых глобулярных структур. Это приводит к неоднородному распределению молекул ЖК в ячейках сетки, что в конечном итоге влияет на оптические свойства ЖКГ.

В связи со сказанным одной из важных нерешенных задач физической химии ЖКГ является более детальное исследование особенностей структуры ЖК в полимерных сетках разной морфологии, изучение взаимодействия молекул ЖК с полимерными фибриллами и выяснение влияния этих факторов на оптические свойства.

Несмотря на ряд нерешенных проблем, ЖКГ уже находят разнообразные применения в устройствах управления оптическим излучением. Речь, естественно, не идет о промышленном производстве изделий на основе ЖКГ, а всего лишь о попытках, часто весьма удачных, использования ЖКГ в оптических устройствах. Здесь, прежде всего, надо отметить применение ЖКГ для модуляции и регулирования интенсивности света [42–49]. Как показано выше, пропусканием и рассеянием света в ЖКГ с нематиками, холестериками и смектиками легко управлять с помощью небольших электрических напряжений. С учетом этих свойств были сделаны попытки создать призмы и управляемые голографические решетки из ЖКГ [50–52]. И, наконец, ЖКГ уже реально применяются для построения оптических линз, фокусным расстоянием которых можно управлять с помощью электрического напряжения [53–59]. Оказалось, что можно получать образцы ЖКГ с нематиками с определенным профилем ориентации молекул, например, в виде линзы. Под действием электрического напряжения молекулы нематика

будут изменять ориентацию, что приведет к изменению показателя преломления образца и, следовательно, к изменению фокусного расстояния линзы. С помощью ЖКГ удалось даже построить на одном образце систему линз с переменными фокусными расстояниями.

Все сказанное открывает широкие перспективы применения таких материалов во многих областях оптической техники.

### Список литературы

- 1. *Жаркова Г. М., Сонин А. С.* Жидкокристаллические композиты. Новосибирск : Наука, 1994. 214 с.
- 2. Drzaic P. S. Liquid Crystal Dispersions. Singapore: World Scientific, 1995. 430 p.
- 3. Liquid Crystals in Complex Geometries / ed. by G. Grawford, S. Zumer. London: Taylor and Francis Publ. Ltd., 1996.
- 4. *Hikmet R. A. M.* // Liq. Cryst. 1991. Vol. 9. № 3. P. 405.
- 5. Hikmet R. A. M., Zwerver B. H. // Liq. Cryst. 1992. Vol. 12. № 2. P. 319.
- 6. Hikmet R. A. M., Howard R. // Phys. Rev. E. 1993. Vol. 48. P. 2752.
- 7. Hikmet R. A. M., Boots H. M. J. // Phys. Rev. E. 1994. Vol. 51. № 6. P. 5824.
- 8. Jakly A., Kim D. R., Chien L. -C., Saupe A. // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 72. № 7. P. 3161.
- 9. Jakly A., Bata L., Fodor-Csorba K. et al. // Liq. Cryst. 1994. Vol. 17. № 2. P. 227.
- 10. Jakly A., Rosta L., Noirez L. // Liq. Cryst. 1995. Vol. 18. № 4. P. 601.
- 11. Fung Y. K., Yang D. -K., Sun Y. et al. // Liq. Cryst. 1995. Vol. 19. № 6. P. 797.
- 12. Fung Y. K., Borstnic A., Zumer S. et al. // Phys. Rev. E. 1997. Vol. 55. № 2. P. 1637.
- 13. Fuh A. Y. -G., Tsai M. -S, Huang C. -Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. Vol. 35. № 7. P. 3960.
- 14. Ma R. -Q., Yang D. -K. // Phys. Rev. E. 2000. Vol. 61. № 2. P. 1567.
- 15. Held G. A., Kosbar L. L., Dierking J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 79. P. 3443.
- 16. Dierking J., Kosbar L. L., Afzali-Ardakani A. et al. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. P. 3007.
- 17. Dierking J., Kosbar L. L., Lowe A. C., Held A. // Liq. Cryst. 1998. Vol. 24. № 3. P. 387.
- 18. Dierking J., Kosbar L. L., Lowe A. C., Held A. // Liq. Cryst. 1998. Vol. 24. № 3. P. 397.
- 19. Guymon C. A., Dougan L. A., Martens P. J. et al. // Chem. Mater. 1998. Vol. 10. P. 2378.
- 20. Mitov M., Boudet A., Sopena P., Sixou P. // Liq. Cryst. 1997. Vol. 23. № 23. P. 903.
- 21. Fujikake H., Toyooka T., Murashige T. et al. // Liq. Cryst. 2002. Vol. 29. № 7. P. 881.
- 22. Kraig R. E., Taylor P. L. // Phys. Rev. E. 1998. Vol. 58. № 4. P. 4594.
- 23. Ren H., Wu S. -T. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. № 8. P. 1432.
- 24. Du F., Wu S. -T. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. № 7. P. 1310.
- 25. Сонин А. С., Чурочкина Н. А., Казначеев А. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 1/2. С. 15.
- 26. Сонин А. С., Чурочкина Н. А., Комарова Л. И., Казначеев А. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 3. С. 80.
- 27. Сонин А. С., Чурочкина Н. А., Казначеев А. В. // Высокомол. соед. Б. 2008. Т. 50. № 2. С. 342.
- 28. Казначеев А. В., Смирнова И. В., Сонин А. С. // ЖЭТФ (в печати).
- 29. Hikmet R. A. M. // Jour. Appl. Phys. 1990. Vol. 68. № 9. P. 4406.
- 30. Hikmet R. A. M., Zwerver B. H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991. Vol. 200. P. 197.
- 31. Hikmet R. A. M., Zwerver B. H. // Liq. Cryst. 1993. Vol. 13. № 4. P. 561.
- 32. Yang D. -K., Chien L. -C., Doane J. W. // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 60. № 25. P. 3102.
- 33. Dierking J. // Adv. Mater. 2000. Vol. 12. № 3. P. 167.

- 34. Ren H., Wu S. -T. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92. № 2. P. 797.
- 35. Rudquist P., Komitov L., Lagerwall S. T. // Liq. Cryst. 1998. Vol. 24. № 3. P. 329.
- 36. Beckel E. R., Natarajan L. V., Tondiglia V. P. et al. // Liq. Cryst. 2007. Vol. 34. № 10. P. 1151.
- 37. Hikmet R. A. M., Boots H. M. J., Michielsen M. // Liq. Cryst. 1995. Vol. 19. № 1. P. 65.
- 38. Hikmet R. A. M, Michielsen M. // Adv. Mater. 1995. Vol. 7. № 3. P. 300.
- 39. Hikmet R. A. M., Boots H. M. J., Michielsen M. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79. № 10. P. 8098.
- 40. Guymon C. A., Hoggan E. N., Walba D. M. et al. // Liq. Cryst. 1995. Vol. 19. № 6. P. 719.
- 41. Strauss J., Kitzerow H. S. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69. № 6. P. 725.
- 42. Yang D. -K., West J. L., Chien L. -C., Doane J. W. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. № 2. P. 1331.
- 43. *Hasebe H., Takatatsu H., Iimura Y., Kobayashi S.* // Jap. Appl. Phys. 1994. Vol. 32. № 11. P. 6245.
- 44. Ren H., Wu S. -T. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. № 8. C. 1432.
- 45. Fan Y. -H., Lin Y. -H., Ren H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. № 8. C. 1233.
- 46. Ren H., Lin Y. -H., Fan Y. -H., Wu S. -T. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 96. № 7. P. 3609.
- 47. Fan Y. -H., Ren H., Liang X. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. № 13. C. 2451.
- 48. Lu Y. -G., Du F., Lin Y. -H., Wu S. -T. // Optics Express. 2004. Vol. 12. № 7. P. 1221.
- 49. Wu Y. -H., Lin Y. -H., Lu Y. -Q. et al. // Optics Express. 2004. Vol. 12. № 25. P. 6377.
- 50. Theich U., Zilker S. J., Pfeuffer T., Strohriegl P. // Adv. Mater. 2000. Vol. 12. № 22. P. 1698.
- 51. Ren H., Fan Y. -H., Wu S. -T. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. № 19. C. 3168.
- 52. Lin P. -T., Liang X., Ren H., Wu S. -T. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. № 7. C. 1131.
- 53. Ren H., Wu S. -T. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. № 1. C. 22.
- 54. Fan Y. -H., Ren H., Wu S. -T. // Optics Express. 2003. Vol. 11. № 11. P. 3080.
- 55. Ren H., Fan Y. -H., Gauza S., Wu S. -T. // Optics Comm. 2004. № 230. P. 267.
- 56. Ren H., Fan Y. -H., Wu S. -T. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2004. Vol. 37. P. 400.
- 57. Ren H., Fan Y. -H., Wu S. -T. // Optics Lett. 2004. Vol. 29. № 14. P. 1608.
- 58. Presnyakov V. V., Galstian T. V. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97. № 1. P. 97.
- 59. Невская Г. Е., Томилин М. Г. // Оптический журнал. 2008. Т. 75. С. 35.

Поступила в редакцию 9.11.2009 г.