

УДК 532.783

А. В. Казначеев, Н. А. Чурочкина, А. В. Голованов, А. С. Сонин

**РОЛЬ ПОЛИМЕРА В ЭЛЕКТРООПТИКЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ,
СОЗДАНЫХ НА ОСНОВЕ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ
И МАЛЫХ ДОБАВОК ПОЛИМЕРА**

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
ул. Вавилова, 28, 119991 Москва, Россия. E-mail: kazna@ineos.ac.ru

В работе исследуется электрооптика нематических жидких кристаллов, содержащих малые добавки полимера. К таким материалам относятся жидкие кристаллы, стабилизированные полимерными сетками, и жидкокристаллические гели. Для жидких кристаллов, стабилизированных полимерными сетками, изучены электрооптические свойства полученного материала и чистого жидкого кристалла. Экспериментальные результаты объяснены доменным строением нематика в полимерной сетке. Также исследованы электрооптические свойства жидкокристаллических гелей. Показано, что гелеобразователь сильно нарушает ориентацию жидкого кристалла. При этом возникают две системы его областей. Сделан вывод о том, что малые добавки полимера в обоих случаях разбивают жидкий кристалл на области (домены), размеры которых меньше толщины электрооптических ячеек, и позволяют управлять временами их включения и выключения.

Ключевые слова: полимерные сетки, жидкокристаллические гели, жидкие кристаллы, электрооптика.

DOI: 10.18083/LCAppl.2018.2.39

A. V. Kaznacheev, N. A. Churochkina, A. V. Golovanov, A. S. Sonin

**ON THE ROLE OF POLYMERS IN THE ELECTRO-OPTICS OF COMPOSITE MATERIALS
CREATED ON THE BASIS OF NEMATIC LIQUID CRYSTALS AND SMALL ADDITIONS
OF POLYMERS**

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
28 Vavilov St., Moscow, 119991, Russia. E-mail: kazna@ineos.ac.ru

The paper investigates the electro-optics of nematic liquid crystals containing small polymer additives. Such materials include liquid crystals stabilized by polymer networks and liquid crystalline gels. For liquid crystals stabilized by polymer network, the electro-optical properties of the obtained material and pure liquid crystal are studied. The experimental results are explained by the domain structure of the nematic in the polymer network. The electro-optical properties of liquid crystalline gels are also studied. It is shown that the gelling agent strongly violates the orientation of liquid crystal. Thus, there are two systems of its areas. It is concluded that the small polymer additions in both cases divide liquid crystal into regions (domains) whose dimensions are smaller than the thickness of electro-optical cells and allow controlling the on and off times.

Key words: polymer networks, liquid crystal gels, liquid crystals, electrooptics.

Введение

Сегодня хорошо известны композитные материалы, состоящие из жидких кристаллов (ЖК) и полимеров (ЖК-композиты) [1]. Целью их создания и исследования является управление электрооптическими свойствами ЖК. Такие материалы были разработаны в середине 80-х гг. прошлого века [1–3]. К первому типу ЖК-композитов можно отнести «Polymer Dispersed Liquid Crystal» (PDLC) – это дисперсии ЖК в полимерах. Они представляют собой полимерную пленку, поры которой заполнены ЖК. Поле директора в порах неоднородно, что приводит к сильному рассеянию света. Электрическое поле, приложенное к PDLC, влечет возникновение однородной ориентации директора n ЖК и подавление рассеяния. Электрооптический эффект для данного типа композитов основан на электроуправляемом светорассеянии. Обычно при создании PDLC соотношение компонентов ЖК и полимера составляет 1:1. Средние размеры капель ЖК в такой среде составляют порядка 1 мкм. При этом возникает наиболее сильно рассеивающая среда. В этом случае роль полимера состоит в создании оптически неоднородной дисперсной среды, индикатрисой рассеяния которой можно управлять электрическим полем.

В последние годы появился второй тип ЖК-композитов, где небольшие добавки полимера (порядка 1–5 мас. %) могут кардинально изменять их электрооптические свойства. Здесь следует различать два вида таких композитов. Первые известны под различными названиями: «Polymer Network liquid Crystal» (PNLC) или «Polymer Stabilized Liquid Crystal» (PSLC) [2–4]. Для этих композитов в ориентированные плоские слои нематических жидких кристаллов (НЖК) внедрены полимерные сетки, которые практически не нарушают ориентацию НЖК, и для достаточно тонких образцов рассеяние света мало. Эти материалы интенсивно изучаются, однако многие электрооптические их свойства исследованы недостаточно подробно, например, неясна роль полимера в электрооптике PNLC.

Вторые известны под названием ЖК-гелей. В этом случае ЖК стабилизированы физическими сетками [5]. Такие сетки в среде ЖК создаются органическими соединениями – гелеобразователями за счет водородных связей, π - π связей, донорно – акцепторных и Ван-дер-ваальсовых

связей. Указанные композиты являются термообратимыми физическими гелями. В них ЖК образуют структуры внутри физической сетки, причем сетка существенно влияет на ориентацию ЖК, что приводит к сильному рассеянию света. Электрооптические свойства ЖК-гелей изучались неоднократно. В работах [6–11], посвященных в основном созданию ЖК-гелей, изучению их фазовых диаграмм, роли химического строения гелеобразователя и ЖК, представлены также исследования электрооптических свойств гелей. Однако эти результаты носят качественный характер, так как в работах отсутствуют физические критерии порогового напряжения и времен релаксации, а также зависимости времен от напряжения.

Цель настоящей работы – изучить электрооптические свойства ЖК-композитов, содержащих малые добавки полимера, и выяснить роль полимера в их электрооптических свойствах.

Работа состоит из двух частей. В первой части экспериментально исследуются электрооптические свойства PNLC, содержащие НЖК (зависимостей порогового напряжения Фредерикса и времени выключения электрооптического эффекта от толщины ЖК-слоя). Проводится сравнение этих свойств для чистого НЖК и PNLC, в результате чего выясняется роль полимерной сетки в электрооптике PNLC. Вторая часть посвящена экспериментальному исследованию электрооптических свойств типичного ЖК-геля: измерение порогового напряжения и зависимости времен включения и выключения электрооптического эффекта от напряжения.

Часть I. Электрооптика PNLC

Эксперимент

Приготовление нематических слоев, стабилизированных полимерной сеткой

Для приготовления PNLC использована нематическая композиция ЖК-1277 (НИОПИК) с положительной диэлектрической анизотропией. В качестве мономера был выбран бисфенол-А-диметакрилат (фирмы *Aldrich*). Особенность этого мономера состоит в том, что он растворяется в ЖК и его молекула имеет жесткую сердцевину, подобную молекулам ЖК. Поэтому при растворении небольших количеств мономера ориентационный порядок ЖК сохраняется.

Молекулы мономера в роли «гостей» ориентируются ЖК. К смеси добавлялся фотоинициатор полимеризации бензоинметиловый эфир (*Aldrich*). Соотношение компонентов в исходной смеси: нематик – мономер – фотоинициатор = 94.3 : 5.2 : 0.5 мас. %.

Полученную смесь заправляли в плоский капилляр, состоящий из двух стекол, на внутренние поверхности которых были нанесены прозрачные ИТО электроды. Расстояние между стеклами фиксировали спейсерами. Толщина собранных ячеек контролировалась по измеренным значениям электрической емкости пустых ячеек.

Для проведения электрооптических измерений использовали образцы PNLC, в которых молекулы ЖК образовывали однородно ориентированные планарные слои. Для этого внутренние поверхности стекол обрабатывали ориентантом ПАК – лаком и натирали в одном направлении с помощью натирочной машины. После этого за счет поверхностных сил в капилляры затягивалась смесь мономера, нематика и фотоинициатора. Наблюдение в поляризационном микроскопе приготовленных образцов показало, что они являются однородно ориентированными планарными слоями. Текстуры планарных слоев смеси не отличались от аналогичных текстур чистого ЖК-1277.

Для получения PNLC приготовленные образцы полимеризовали УФ-излучением, длина волны которого составляла 365 нм и величина интенсивности 0,04 мВт/см². Время процесса полимеризации составляло один час.

Полученные таким образом образцы PNLC обладали двулучепреломлением. Ориентация их оптической оси лежала в плоскости слоя и совпадала с первоначальной ориентацией директора исходной смеси. Они анизотропно рассеивали свет, т. е. величина интенсивности рассеянного света (при постоянной апертуре) зависела от угла между плоскостью поляризации падающего света и оптической осью образца (анализатор при этом отсутствовал). Наибольшая интенсивность рассеянного света достигалась при

совпадении оптической оси образцов с плоскостью поляризации падающего света.

Методика электрооптических измерений

Измерения электрооптических параметров планарных слоев PNLC и чистого ЖК-1277 проводились по стандартной схеме. Луч He-Ne-лазера проходил через исследуемый образец, находящийся между скрещенными поляроидами. Оптическая ось образца ориентировалась под углом 45° к оси поляризатора. В качестве фотоприемника использовался фотодиод ФД-24К. Сигнал с фотодиода регистрировался и сохранялся с использованием программы *LabVIEW* на компьютере.

К исследуемым образцам прикладывали импульсы синусоидального напряжения длительностью от 15 до 100 мс «набитые» переменным полем высокой ($\nu = 10$ кГц) частоты. Оптический отклик позволял измерять интенсивность прошедшего через образцы света, времена включения и выключения электрооптического эффекта в зависимости от величины подаваемого напряжения. На рис. 1 представлены зависимости интенсивности I света, прошедшего образцы толщиной 4,7 мкм от времени при приложении к ним импульсного напряжения величиной 1,7 В для слоя чистого ЖК-1277 (рис. 1, а) и 4 В для PNLC (рис. 1, б). Немонотонное изменение интенсивности в процессах включения и выключения импульсного напряжения связано с интерференцией поляризованного света, распространяющегося в оптически анизотропной среде.

Особенность PNLC (рис. 1, б) в том, что с течением времени изменяется величина максимальной и минимальной интенсивности. Это объясняется тем, что PNLC, в отличие от чистого ЖК, рассеивает свет. Тем не менее наличие максимумов и минимумов интенсивности на рис. 1, б свидетельствует о том, что природа электрооптического эффекта в рассматриваемом случае связана с двулучепреломлением.

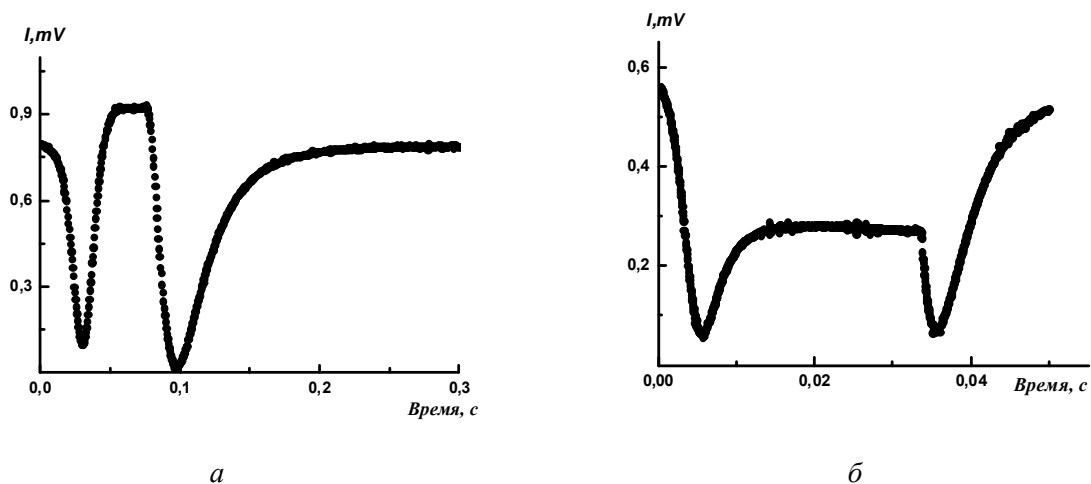


Рис. 1. Зависимости интенсивности I света, прошедшего через образцы, от времени для плоского слоя чистого ЖК (а) и PNLC (б). Для чистого ЖК и PNLC толщина слоя 4,7 мкм, величина приложенного к ним импульсного напряжения 1,7 и 4 В, длительность 80 и 33 мс соответственно

Fig. 1. Time dependences of the light intensity I transmitted through the samples for a planar layer of the pure liquid crystal (a) and the PNLC (b). Layer thickness of the pure liquid crystal and PNLC is 4,7 μm ; the applied pulse voltage is 1,7 and 4 V, and the duration is 80 and 33 ms, respectively

Обработка экспериментальных результатов

Используя экспериментальные результаты, далее рассчитали зависимости разности фаз $\Delta\Phi$ слоев ЖК-1277 и PNLC от времени. Для этого применили формулу Малюса [12]:

$$I = I_0 \sin^2 \frac{\Delta\Phi}{2}, \quad (1)$$

где I и I_0 – интенсивность прошедшего и падающего света соответственно. Если $I_0 = \text{Const}$, то монотонное изменение $\Delta\Phi$, согласно формуле (1), приводит к периодическому изменению интенсивности I с наибольшим значением I_0 . При переходе от максимального значения I к соседнему минимальному значению (и наоборот) разность фаз $\Delta\Phi$ обыкновенной и необыкновенной волн, распространяющихся в анизотропной среде, изменяется на величину π .

В экспериментах с ЖК-1277 величина I_0 постоянна. В экспериментах с PNLC I_0 изменяется за счет рассеяния. Поэтому для учета такого эффекта использовали значение I_0 , равное разности интенсивностей, соответствующих соседним максимумам и минимумам кривой пропускания (рис. 1, б). Описанную процедуру применяли к каждому интервалу времени, границы которого соответствовали соседним максимумам и минимумам интенсивности регистрируемого сигнала.

На рисунке 2 представлен результат расчета зависимости разности фаз $\Delta\Phi$ от времени для PNLC при действии электрического импульса длительностью 33 мс и амплитудой 4 В, полученные с помощью формулы (1).

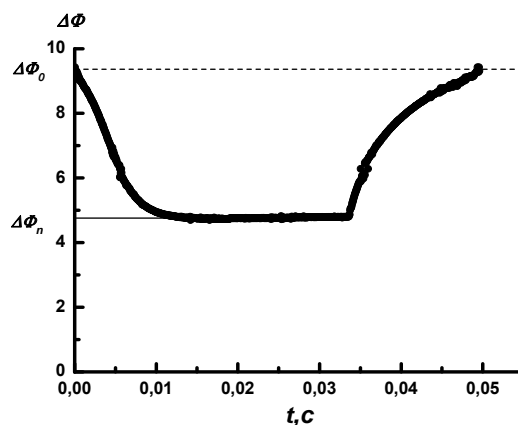


Рис. 2. Зависимость разности фаз $\Delta\Phi$ слоя PNLC толщиной 4,7 мкм от времени при действии на него электрического импульса длительностью 33 мс и амплитудой 4 В

Fig. 2. Time dependence of the phase difference $\Delta\Phi$ of the PNLC layer with a thickness of 4,7 μm under the action of an electric pulse with a duration of 33 ms and an amplitude of 4 V

Хорошо видно, что вначале разность фаз $\Delta\Phi$ образца уменьшается и далее выходит на насыщение, что свидетельствует о переориентации директора нематика. Теперь оптическая ось нематика направлена почти перпендикулярно плоскости слоя и разность фаз $\Delta\Phi$ существенно уменьшилась. После окончания действия импульса величина $\Delta\Phi$ начинает возрастать – образец возвращается в первоначальное состояние.

Нами получены зависимости минимально достигаемой разности фаз $\Delta\Phi_n$ от напряжения U при различной толщине образцов для ЖК-1277 и PNLC. Одна из таких зависимостей представлена на рис. 3. С ростом напряжения $\Delta\Phi_n$ уменьшается, так как при переориентации оптическая ось образца все ближе подходит к нормали к слою, вдоль которой распространяется свет и направлено электрическое поле. Экстраполяцией линейного участка зависимости $\Delta\Phi_n$ от напряжения к значению $\Delta\Phi_0$ – разности фаз планарного невозмущенного слоя, определялось пороговое напряжение Фредерикса U_{F1} . При этом напряжении начинается процесс переориентации директора в слое.

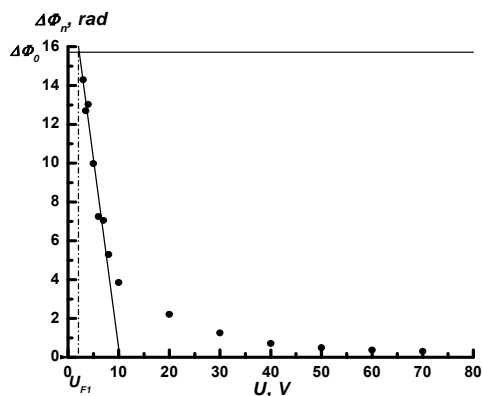


Рис. 3. Зависимость минимально достигаемой разности фаз $\Delta\Phi_n$ от напряжения U импульса для образца PNLC толщиной 7,5 мкм

Fig. 3. Dependence of minimum phase difference $\Delta\Phi_n$ on pulse voltage U for the PNLC sample with a thickness of 7,5 μm

Экспериментальные результаты, представленные на рис. 2, позволяют определить времена включения τ_{on} и выключения τ_{off} электрооптичес-

кого эффекта. Зависимости разности фаз $\Delta\Phi$ от времени t хорошо описываются следующими соотношениями:

$$\Delta\Phi = A + B \cdot e^{-t/\tau}, \quad (2)$$

где A и B – константы, τ – характерное время.

Время включения τ_{on} находится при сопоставлении функции (2) с экспериментальными результатами рис. 2, где показано уменьшение разности фаз за время действия импульса. Время выключения τ_{off} находится при сопоставлении функции (2) с экспериментальными данными по изменению разности фаз после действия импульса (рис. 2).

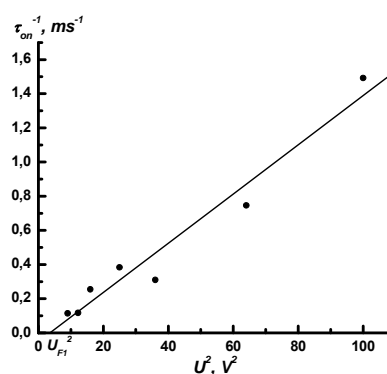


Рис. 4. Зависимость обратного времени включения τ_{on}^{-1} электрооптического эффекта от квадрата напряжения U^2 импульса для образца PNLC толщиной 7,5 мкм

Fig. 4. Dependence of the reciprocal turn-on time of the electro-optic effect, τ_{on}^{-1} , on squared pulse voltage U^2 for the PNLC sample with a thickness of 7,5 μm

Нами определены зависимости времени включения и выключения от напряжения при разной толщине образцов для ЖК-1277 и PNLC. Зависимость τ_{on}^{-1} от квадрата напряжения представлена на рис. 4. Из электрооптики ЖК известно [13], что

$$\tau_{on}^{-1} \sim (U^2 - U_{F1}^2),$$

т. е. функция $\tau_{on}^{-1}(U^2)$ является линейной. Поэтому, экстраполируя экспериментальные результаты, представленные на рис. 4, к нулю получаем значение U_{F1}^2 . Это позволяло независимым способом, изучая динамические процессы, получить значение порогового напряжения Фредерикса. Значения порогового напряжения, полученные обоими способами, были близки, и их разность находилась в пределах 0,3 В.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе мы проводили сравнение электрооптических свойств чистого ЖК-1277 и PNLC. Для этого были измерены зависимости порогового напряжения Фредерикса U_{F1} и времени выключения τ_{off} электрооптического эффекта от толщины слоя d . Важность этих измерений связана с тем, что в ЖК изучение зависимости тех или иных величин от толщины позволяет понять физическую природу явлений, происходящих в них под действием поля.

На рисунке 5 представлены зависимости порогового напряжения U_{F1} от толщины слоя для PNLC и ЖК-1277. Из этого рисунка следует что для чистого ЖК величина U_{F1} не зависит от толщины слоя и составляет 0,5 В. Это хорошо известный факт, установленный ранее экспериментально и описанный теоретически [13].

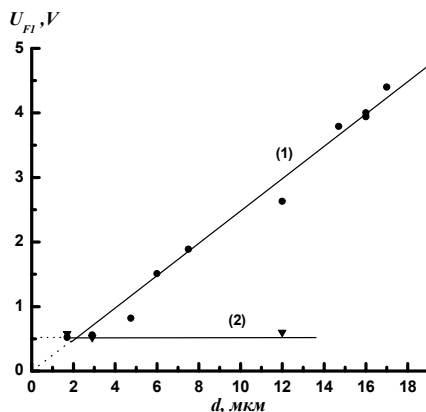


Рис. 5. Зависимость порогового напряжения Фредерикса U_{F1} от толщины слоя d для образцов PNLC (1) и чистого ЖК (2)

Fig. 5. Dependences of the Fredericksz threshold voltage U_{F1} on layer thickness d for samples of the PNLC (1) and pure liquid crystal (2)

На том же рисунке представленная зависимость порогового напряжения от толщины для PNLC имеет принципиально другой вид. Пороговое напряжение PNLC линейно увеличивается при увеличении толщины слоя. Этот экспериментальный факт является первым отличием электрооптики PNLC от чистого ЖК. Обработывая экспериментальные результаты по методу наименьших квадратов линейной функцией

$$U_{F1}^{(PNLC)} = C \cdot d, \quad (3)$$

получили значение коэффициента пропорциональности $C = 0.25$ В/мкм.

На рисунке 6 представлены зависимости времени выключения τ_{off} от квадрата толщины слоя для PNLC и ЖК-1277. Для чистого ЖК величина τ_{off} линейно увеличивается при увеличении квадрата толщины слоя. Это также хорошо известно для нематиков [13].

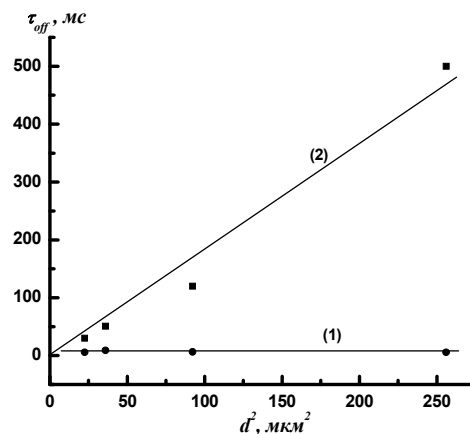


Рис. 6. Зависимость времени выключения τ_{off} электрооптического эффекта от квадрата толщины слоя d для образцов PNLC (1) и чистого ЖК (2)

Fig. 6. Dependences of the turn-off time of the electro-optic effect, τ_{off} , on squared layer thickness d for samples of the PNLC (1) and pure liquid crystal (2)

Обработывая экспериментальные результаты по методу наименьших квадратов функцией

$$\tau_{off} = D \cdot d^2, \quad (4)$$

получили значение коэффициента пропорциональности $D = 1,86$ мс/мкм².

На том же рисунке представленная зависимость времени выключения от квадрата толщины слоя для PNLC имеет другой вид. Время выключения не зависит от квадрата толщины слоя и составляет $\tau_{off} = 6,5$ мс. Этот экспериментальный факт является вторым отличием электрооптики PNLC от ЖК.

Оба полученных экспериментальных результата можно объяснить, предположив, что в результате процесса УФ полимеризации нематик разбивается на области (домены), разделенные тонкими перегородками, состоящими из молекул полимера. Ориентация нематика при этом не нару-

шается. По-видимому, это связано с особенностями строения мономера, имеющего жесткую палочкообразную сердцевину, подобную молекулам НЖК. На рис. 7 представлена модель

электрооптической ячейки содержащей PNLC. На этом рисунке характерный размер ЖК-домена обозначен d_c .

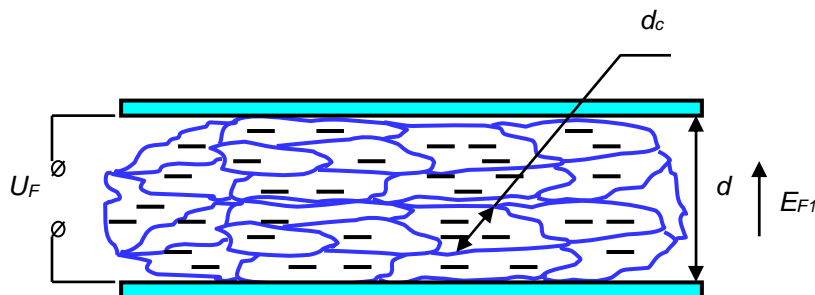


Рис. 7. Модель электрооптической ячейки, содержащей PNLC. Горизонтальными черточками обозначена ориентация директора в доменах. d – толщина электрооптической ячейки, d_c – характерный размер доменов

Fig. 7. Model of an electro-optic cell containing a PNLC. The horizontal bars denote the orientation of the director in the domains, d is the electro-optic-cell thickness, and d_c is the characteristic size of the domains

Экспериментальные результаты, полученные в работе, позволяют определить характерный размер доменов двумя способами.

Первый способ основан на изучении зависимости порогового напряжения Фредерикса от толщины. Известно, что для планарных слоев чистых ЖК величина порогового напряжения определяется формулой [13]:

$$U_{F1}^{(LC)} = \pi \left(\frac{4\pi K_1}{\epsilon_a} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где K_1 – константа упругости поперечного изгиба $\epsilon_a > 0$ – анизотропия диэлектрической проницаемости. Согласно этой формуле пороговое напряжение не зависит от толщины слоя. На основе предлагаемой нами модели электрооптического слоя PNLC пороговое напряжение $U_{F1}^{(PNLC)}$ можно записать в виде

$$U_{F1}^{(PNLC)} = E_{F1}^{(LC)} \cdot d = U_{F1}^{(LC)} \frac{d}{d_c}, \quad (6)$$

где $E_{F1}^{(LC)}$ – напряженность порогового поля Фредерикса чистого нематика, находящегося в домене. Формула (6) является линейной функцией порогового напряжения Фредерикса PNLC от толщины слоя. Это согласуется с полученными экспериментальными результатами. Сравнение формул (3) и (6) позволяет определить характерный размер домена

$$d_c = U_{F1}^{(LC)} / C \approx 2 \text{ мкм}.$$

Второй способ определения d_c основан на изучении зависимости времени выключения τ_{off} от толщины. Известно, что в планарных слоях чистых ЖК величина $\tau_{off}^{(LC)}$ определяется формулой [13]:

$$\tau_{off}^{(LC)} = \frac{\gamma^* d^2}{\pi^2 K_1}, \quad (7)$$

где γ^* – перенормированный коэффициент вращательной вязкости. Согласно этой формуле время выключения пропорционально квадрату толщины слоя, что согласуется с полученными экспериментальными результатами (рис. 6). Время выключения электрооптического эффекта PNLC не зависит от толщины слоя (рис. 6). Это также согласуется с предлагаемой нами моделью, так как τ_{off} PNLC определяется не толщиной слоя d , а характерным размером доменов d_c . Поэтому аналогично формуле (7) можно записать

$$\tau_{off}^{(PNLC)} = \frac{\gamma^* d_c^2}{\pi^2 K_1}. \quad (8)$$

Формулы (4), (7) и (8) позволяют определить характерный размер доменов

$$d_c = \left(\tau_{off}^{(PNLC)} / D \right)^{1/2} \approx 1,9 \text{ мкм}.$$

Таким образом, можно заключить, что «доменная» модель PNLC позволяет объяснить необычное экспериментальное поведение порогового напряжения Фредерикса и времени выключо-

чения электрооптического эффекта от толщины слоя и оценить размеры доменных областей, полученные двумя независимыми способами.

Часть II. Электрооптика ЖК-гелей

Эксперимент

Приготовление ЖК-гелей

Для приготовления композитов использовали НЖК 5ЦБ (производства научно-исследовательского института органических полупродуктов и красителей) с положительной диэлектрической анизотропией. В качестве гелеобразователя была выбрана 12-гидроксиоктадекановая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHON}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ фирмы «Aldrich». НЖК и кислоту смешивали в массовом соотношении 99:1. При комнатной температуре кислота не растворялась в НЖК и выпадала в виде осадка. При нагревании до $100\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдали растворение кислоты и возникновение прозрачного однородного изотропного раствора. Полученный раствор вводили при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в плоский капилляр, состоящий из двух стекол, на внутренние поверхности которых были нанесены прозрачные ИТО-электроды. Перед сборкой ячеек

стекла очищали в спирте и ацетоне. Расстояние между стеклами фиксировали тефлоновыми прокладками. Толщину собранных пустых ячеек контролировали интерференционным методом. После охлаждения заполненных ячеек до $23\text{ }^\circ\text{C}$ они становились мутными. Это связано с возникновением неоднородной текстуры ЖК при его переходе в нематическую фазу. По-видимому, причиной нарушения ориентации ЖК является гелеобразователь. Обнаружено, что плотность рассеивающих областей, имеющих вид «звезд», зависит от толщины ячеек. На рис. 8, *а* представлена текстура композита толщиной 10 мкм, наблюдаемая в скрещенных поляроидах. Темное поле между рассеивающими областями соответствует НЖК, у которого ориентация директора перпендикулярна плоскости ячейки (гомеотропная ориентация). При приложении электрического поля перпендикулярно плоскости ячейки размеры рассеивающих областей уменьшаются и возникает однородная гомеотропная ориентация НЖК (рис. 8, *б*). Это связано с тем, что анизотропия диэлектрической проницаемости 5ЦБ положительна и электрическое поле стремится ориентировать директор по своему направлению.

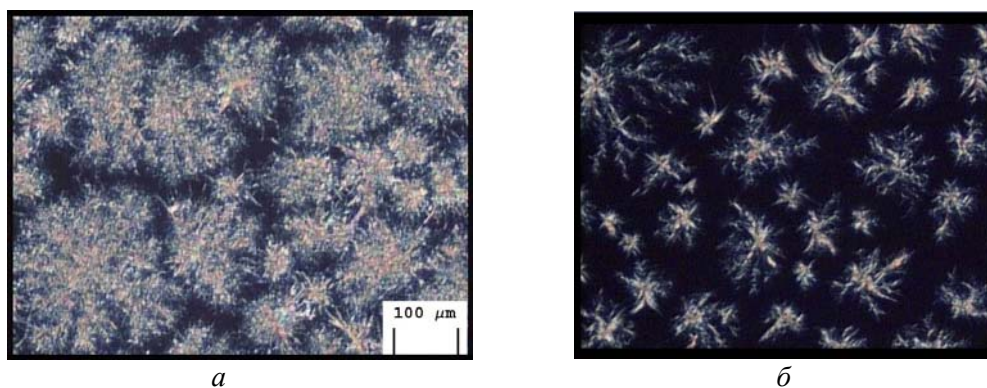


Рис. 8. Текстура композита в скрещенных поляроидах без напряжения (*а*) и при приложении напряжения $U = 15\text{ В}$ (*б*). Концентрация гелеобразователя 1 мас. %. Толщина образца 10 мкм

Fig. 8. Texture of the composite between crossed polarizers without voltage (*a*) and at applied voltage of $U = 15\text{ V}$ (*b*). The gelling agent concentration is 1 wt. %; the sample thickness is 10 μm

Электрооптические измерения

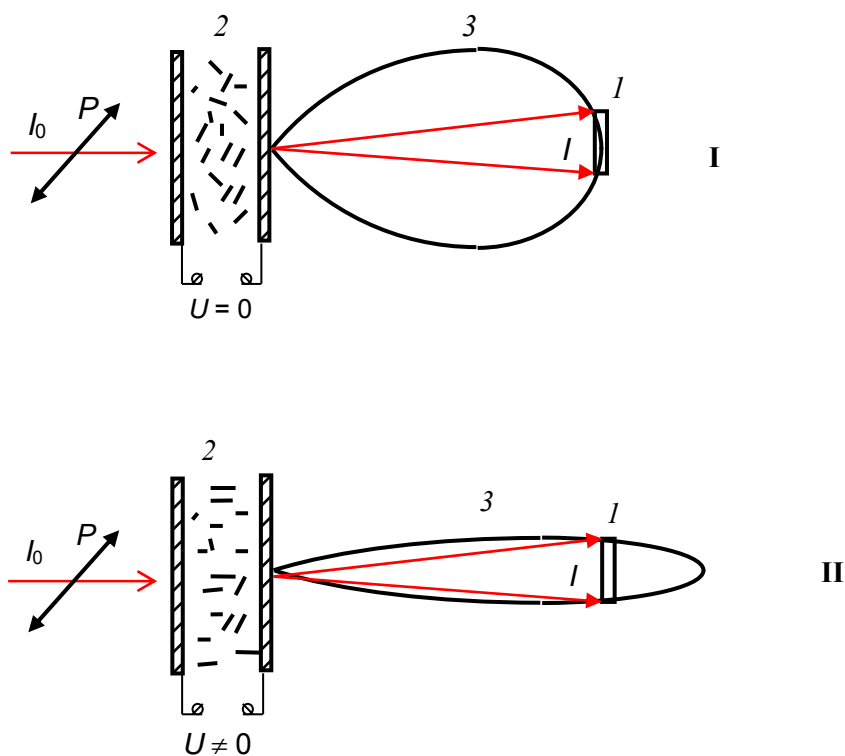
Измерения электрооптических параметров композита, находящегося в ячейке толщиной 49 мкм, проводили по стандартной схеме. Луч лазера He–Ne проходил через исследуемый образец. Фотоприемником служил фотодиод

ФД-24К. Сигнал с фотодиода регистрировали и сохраняли с использованием программы «LabVIEW» на компьютере.

К исследуемым образцам прикладывали импульсы синусоидального напряжения длительностью от 30 до 50 мс и частотой $\nu = 10\text{ кГц}$.

Длительность переднего и заднего фронтов импульсов составляла 0,2 мс. Оптический отклик позволял измерять интенсивность прошедшего через образцы света и время включения и выключения электрооптического эффекта в зависимости от величины подаваемого напряжения.

Далее представлены блок-схемы эксперимента при выключенном напряжении $U = 0$ (I) и при приложении напряжения к ЖК-композиту (II). Электрическое поле ориентирует директор 2 по своему направлению.



В результате индикатриса рассеяния 3 изменяется и интенсивность I света, регистрируемая фотодиодом 1 увеличивается. I_0 – интенсивность падающего света, P – поляризатор. При выключенном напряжении ЖК-композит за счет неоднородностей текстуры сильно рассеивает свет и интенсивность, регистрируемая фотодиодом, мала. При приложении напряжения к композиту электрическое поле ориентирует директор по своему направлению. При этом области неоднородности поля директора уменьшаются,

индикатриса рассеяния изменяется и интенсивность света, регистрируемая фотодиодом, увеличивается. На рис. 9 приведена типичная зависимость интенсивности I света, прошедшего через ЖК-композит, от времени t при приложении к композиту импульса напряжения. Измерение подобных зависимостей позволило исследовать пропускание, время включения и выключения электрооптического эффекта при различной толщине образцов и напряжениях.

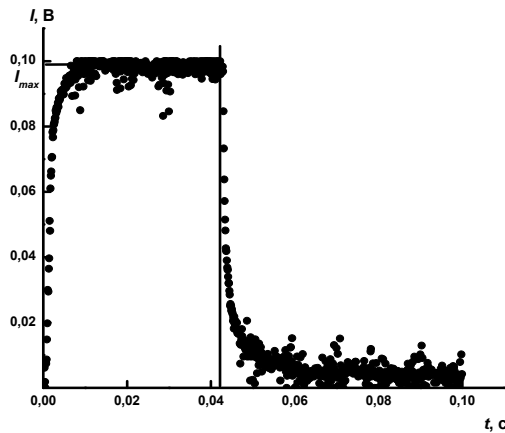


Рис. 9. Зависимость интенсивности света, прошедшего через ЖК-композит, от времени. Толщина ячейки 49 мкм, величина приложенного импульсного напряжения 50 В, длительность импульса 42 мс

Fig. 9. Time dependence of the intensity of the light transmitted through the LC composite. The cell thickness is 49 μm ; the applied pulse voltage, 50 V; the pulse length, 42 ms

Обработка экспериментальных результатов

Из экспериментальных результатов рассчитывали пропускание $T = I_{\text{max}}/I_0$, где I_{max} – максимальная интенсивность прошедшего света при заданном напряжении (рис. 9).

На рисунке 10 представлена зависимость интенсивности прошедшего света от времени при включении импульсного напряжения. Эта зависимость необычна тем, что на ней имеется точки перегиба. Известно [13], что если к планарному слою НЖК с положительной диэлектрической анизотропией $\epsilon_a > 0$ приложить электрическое поле (В-эффект), то разность фаз $\Delta\Phi$ обыкновенного и необыкновенного лучей будет зависеть от времени по закону

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_{\text{max}} e^{-t/\tau_{\text{on}}}, \quad (9)$$

где время включения

$$\tau_{\text{on}} = \frac{4\pi\gamma_1^* d^2}{\epsilon_a (U^2 - U_F^2)}, \quad (10)$$

здесь γ_1^* – эффективная вращательная вязкость, d – толщина ячейки, U_F – пороговое напряжение Фредерикса. Можно ожидать, что интенсивность рассеянного на композите света зависит от времени

подобно $\Delta\Phi$, т. е. по экспоненциальному закону. Однако данное ожидание не согласуется с экспериментальными результатами, представленными на рис. 10. Это создает определенные трудности при вычислении τ_{on} .

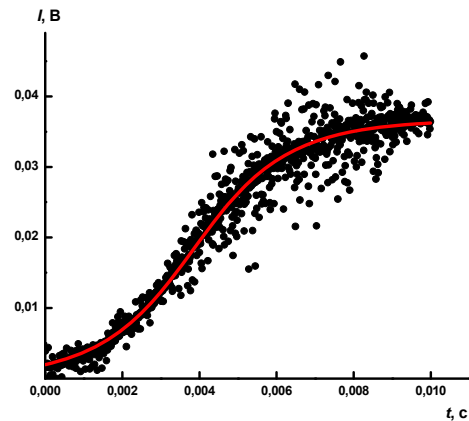


Рис. 10. Зависимость интенсивности света, прошедшего через ЖК-композит, от времени при включении импульсного напряжения. Толщина ячейки 49 мкм, концентрация гелеобразователя 1 мас. %. Величина приложенного импульсного напряжения $U = 25$ В, время включения $\tau_{\text{on},1} = 1,56$ мс. Сплошная кривая – расчет по формуле (14)

Fig. 10. Time dependence of the intensity of the light transmitted through the LC composite at a turn-on pulse voltage. The applied pulse voltages are $U = 25$ V; the turn-on times are $\tau_{\text{on},1} = 1,56$ ms. The cell thickness is 49 μm ; the gelling agent concentration is 1 wt. %. The solid curves denote the calculation according to Eq. (14)

При поиске функции $I(t)$, согласующейся с экспериментальными результатами, мы исходим из следующих соображений. Нарушенная ориентация НЖК приводит к тому, что директор может иметь некоторый начальный угол наклона α к плоскости ячейки (рис. 11). Тогда уравнение движения директора под действием электрического поля можно записать в виде

$$\gamma_1^* \frac{\partial\theta}{\partial t} = K \frac{\partial^2\theta}{\partial z^2} + \frac{\epsilon_a E^2}{8\pi} \sin 2(\alpha + \theta), \quad (11)$$

где θ – угол поворота директора, K – константа упругости НЖК (использовано одноконстантное приближение), E – напряженность электрического поля.

Если пренебречь взаимодействием НЖК с границами, то переориентация директора будет

происходить однородно, т. е. угол θ не будет зависеть от координаты z .

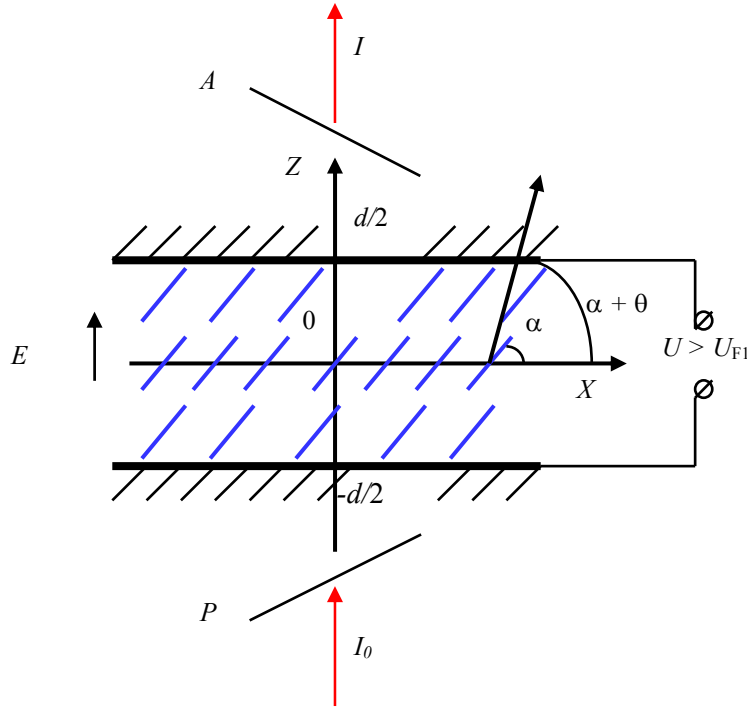


Рис. 11. Геометрия наклонного слоя директора НЖК и его переориентация под действием электрического поля

Fig. 11. Geometry of the inclined layer of the director of the NLC and its reorientation under the action of an electric field

Такое приближение выполняется тем лучше, чем меньше безразмерный параметр $\tilde{W} = dW / K$ (W – энергия сцепления), т. е. для тонких образцов. В этом случае уравнение (11) принимает более простой вид

$$\gamma_1^* \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\epsilon_a E^2}{8\pi} \sin 2(\alpha + \theta) \quad (12)$$

и может быть легко проинтегрировано. Учитывая начальное условие $\theta = 0$ при $t = 0$, получаем решение уравнения (12) в виде

$$\theta = \arctg(e^{t/\tau_{on}} \operatorname{tg} \alpha) - \alpha, \quad (13)$$

где $\tau_{on} = \frac{4\pi \gamma_1^* d^2}{\epsilon_a U^2}$ – время включения. Данное

время включения отличается от представленного выше тем, что в нем отсутствует пороговое напряжение Фредерикса, т. е. процесс переориентации директора является беспороговым. Кроме того, график функции (13) качественно согласуется с экспериментальными зависимостями

$I(t)$ (рис. 10), на которых наблюдаются точки перегиба.

Задача об электроуправляемом светорассеянии композитных материалов очень сложна и в настоящее время не решена. Тем не менее представленные выше соображения позволяют подобрать функцию $I(t)$, которая может быть согласована с экспериментальными результатами. Учитывая формулы (9) и (13) в качестве такой функции, мы используем

$$I = C_1 \frac{2}{\pi} \arctg(C_2 \exp(t/\tau_{on,1})) + C_3 (1 - \exp(-t/\tau_{on,2})), \quad (14)$$

где C_1, C_2, C_3 – параметры, которые определяются при сопоставлении функции (14) и эксперимента; $\tau_{on,1}$ и $\tau_{on,2}$ – два времени включения. Оказалось, что при малых значениях напряжения наблюдается одно время включения $\tau_{on,1}$. При больших значениях напряжения существуют два времени включения. График функции (14) представлен на рис. 10 сплошной кривой.

Для определения времени выключения τ_{off} мы исследовали релаксационный процесс $I(t)$ после выключения импульса напряжения. Оказалось, что процесс релаксации описывается функцией

$$I = I_0 + I_1 \exp(-t/\tau_{off,1}) + I_2 \exp(-t/\tau_{off,2}) \quad (15)$$

с двумя временами выключения. В формуле (15) I_0 , I_1 и I_2 – параметры, которые определяются при сопоставлении (15) и эксперимента.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 12 показаны зависимости времени включения τ_{on} от приложенного напряжения U . На рисунке видно, что существуют два времени включения: малое – $\tau_{on,1}$ и большое – $\tau_{on,2}$.

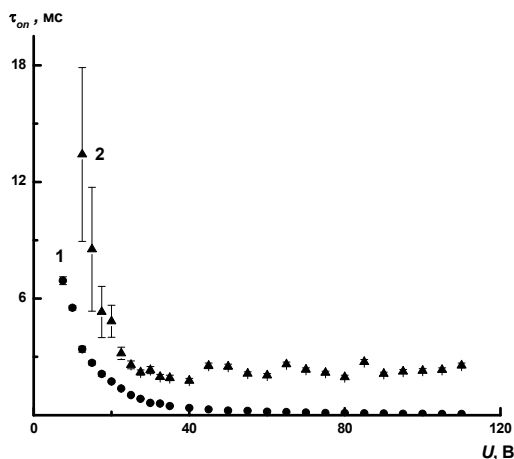


Рис. 12. Зависимость времени включения $\tau_{on,1}$ (1) и $\tau_{on,2}$ (2) от напряжения U . Толщина ячейки 40 мкм, концентрация гелеобразователя 0,7 мас. %

Fig. 12. Dependence of turn-on times $\tau_{on,1}$ (1) and $\tau_{on,2}$ (2) on voltage U . The cell thickness is 40 μm ; the gelling agent concentration is 0,7 wt. %

Оба времени уменьшаются при увеличении напряжения и затем выходят на насыщение. Кроме того, малое время появляется при больших значениях напряжения, чем большое. Это отчетливо видно на графиках зависимости обратного времени включения от квадрата напряжения, которые представлены на рис. 13.

Линейная зависимость $\tau_{on,1}^{-1}(U^2)$, проходящая через начало координат, характерна для бес-

пороговой переориентации директора чистого ЖК в электрическом поле. Данное обстоятельство согласуется с тем, что слагаемое, связанное с $\tau_{on,1}$ в формуле (14), следует из представлений о наклонной ориентации директора в ячейке, при которой пороговое напряжение Фредерикса равно нулю. На рис. 13, б линейная зависимость $\tau_{on,1}^{-1}(U^2)$ не проходит через начало координат и согласуется с формулой (10). Сопоставление экспериментальных результатов и формулы (10) приводит к пороговому напряжению $U_F = 6.2$ В и коэффициенту пропорциональности

$$\frac{\epsilon_a}{4\gamma_1^* \pi d^2} = 6.4 \times 10^{-4} \text{ мс}^{-1} \text{ В}^{-1}.$$

Если рассчитать этот коэффициент по характерным значениям параметров $\epsilon_a \sim 10$, $\gamma_1^* \sim 1$ г/см с и $d = 40$ мкм, то он оказывается равным $4.4 \times 10^{-4} \text{ мс}^{-1} \text{ В}^{-1}$. Учитывая оценочный характер расчетов, можно констатировать хорошее совпадение полученных результатов. Таким образом, при включении электрического поля наблюдаются два процесса – пороговый и беспороговый. По-видимому, в исследованном композите существуют две системы областей ЖК, одна из них ориентирована планарно, а другая имеет некоторый эффективный угол наклона с плоскостью ячейки, возникающий в результате присутствия гелеобразователя, нарушающего ориентацию ЖК.

При выключении импульса электрического поля также наблюдаются два релаксационных процесса: один быстрый, с временем выключения $\tau_{off,1}$, а другой – медленный, с временем $\tau_{off,2}$. На рис. 14 продемонстрирована зависимость времени выключения от напряжения импульса. Оба времени уменьшаются при увеличении напряжения и затем выходят на насыщение. $\tau_{off,2}$ при насыщении составляет порядка 4 мс, величина $\tau_{off,1}$ – порядка 0,5 мс.

Отметим, что время фронта прикладываемого напряжения составляет 0,2 мс, что в 2,5 раза меньше $\tau_{off,1}$. Данные значения времени достаточно близки друг к другу. Поэтому можно ожидать, что значение $\tau_{off,1} = 0,5$ мс является только оценкой. Тем не менее факт существования второго времени выключения не вызывает сомнений, так как при меньших значениях напряжения наблюдаются времена $\tau_{off,1}$ 2 мс и более (рис. 14), что на порядок превышает

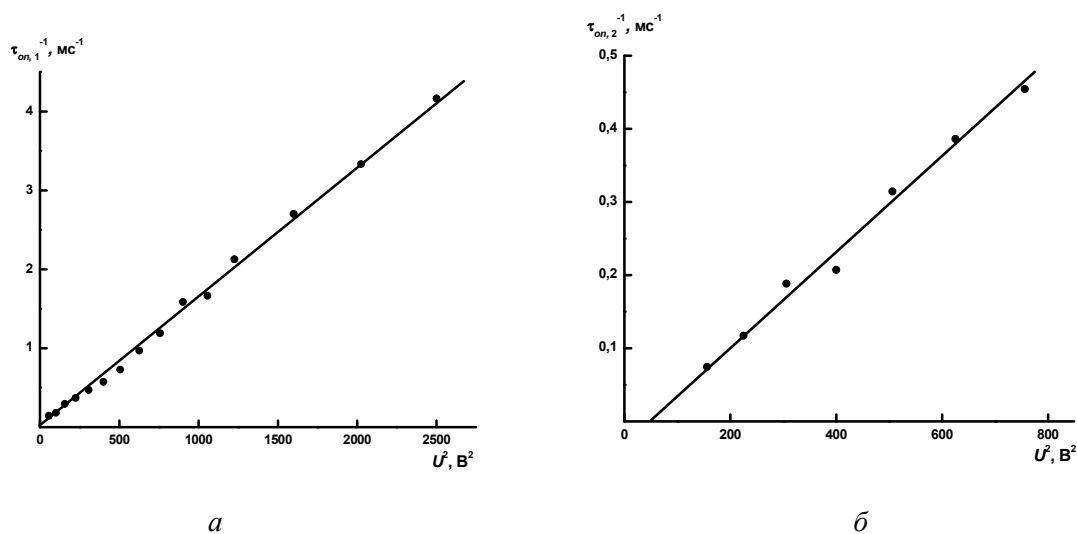


Рис. 13. Зависимость обратного времени включения $\tau_{on,1}^{-1}$ (а) и $\tau_{on,2}^{-1}$ (б) от квадрата напряжения U . Толщина ячейки 40 мкм, концентрация гелеобразователя 0,7 мас. %

Fig. 13. Dependences of reciprocal turn-on times $\tau_{on,1}^{-1}$ (a) and $\tau_{on,2}^{-1}$ (b) on squared voltage U . The cell thickness is 40 μm ; the gelling agent concentration is 0,7 wt. %

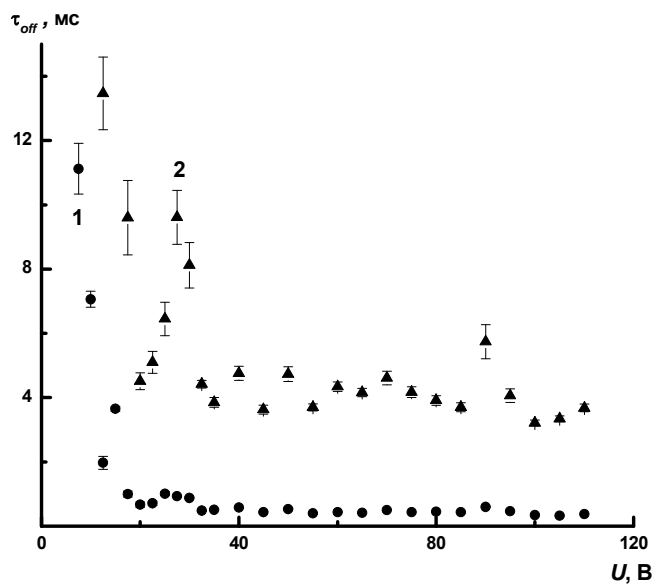


Рис. 14. Зависимость времени выключения $\tau_{off,1}$ (1) и $\tau_{off,2}$ (2) от напряжения U . Толщина ячейки 40 мкм, концентрация гелеобразователя 0,7 мас. %

Fig. 14. Dependences of turn-off times $\tau_{off,1}$ (1) and $\tau_{off,2}$ (2) on voltage U . The cell thickness is 40 μm ; the gelling agent concentration is 0,7 wt. %

время фронта прикладываемого напряжения. Хорошо известно, что время выключения для чистого ЖК не должно зависеть от напряжения и его можно оценить по формуле [13]

$$\tau_{off} = \frac{\gamma_1^* d^2}{\pi^2 K}. \quad (16)$$

Если использовать характерные значения $\gamma_1^* \sim 1$ г/см с, $K \sim 6,5 \times 10^{-7}$ дин и $d = 40$ мкм, то τ_{off} , рассчитанное по формуле (16), равно 2,5 с, что на три порядка больше экспериментальных результатов. Устранить это противоречие можно с помощью предположения о том, что гелеобразователь, нарушая ориентацию ЖК, создает в нем сильно дефектную структуру с характерным расстоянием между дефектами d_{eff} , которое должно фигурировать в формуле (16). В рамках данного предположения можно оценить d_{eff} для двух времен выключения. Расчет для $\tau_{off,1} \sim 0,5$ мс дает $d_{eff,1} \sim 0,6$ мкм, а для $\tau_{off,2} \sim 4$ мс – $d_{eff,2} \sim 1,6$ мкм.

На основании проведенных электрооптических исследований можно заключить, что влияние гелеобразователя на ЖК состоит в том, что он сильно нарушает его ориентацию. При этом возникают две системы областей ЖК. Одна из них имеет планарную ориентацию, другая наклонную. Эффективные размеры данных областей различны и существенно меньше толщины ячейки.

Выводы

В результате проведенных исследований можно сделать общий вывод. Малые добавки полимера как в случае PNLC, так и ЖК-гелей, разбивают ЖК на области (домены), размеры которых меньше толщины электрооптических ячеек. Размер этих областей уменьшает времена переключения электрооптического эффекта. Управление размерами этих областей может быть использовано для управления быстродействием исследованных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-29-14012-офи-м, 16-02-00441-а, 18-52-00041 Бел_а).

Список литературы / References

1. Zharkova G.M., Sonin A.S. Liquid Crystalline Composites. Novosibirsk, Science, 1994, 216 p. (in Russ.).
2. Drzaic P.S. Liquid Crystal Dispersions. Singapore, World Scientific, 1995, 429 p.
3. Liquid Crystals in Complex Geometries / ed. by G. Grawford and S. Zumer. London, Taylor and Francis, 1996, 505 p.
4. Sonin A.S., Churochkina N.A. Liquid crystals stabilized by polymer networks. *Polymer Science, Ser. A*, 2010, **52**, 463–482.
5. Sonin A.S., Churochkina N.A. Liquid crystals stabilized by physical networks. *Polymer Science, Ser. A*, 2013, **55**, 353–384.
6. Kato T., Kutsuna T., Hanabusa K., Ukon M. Gelation of Room-Temperature Liquid Crystals by the Association of a *trans*-1,2-bis(amino)cyclohexane Derivative. *Adv. Mater.*, 1998, **10** (8), 606–608.
7. Mizoshita N., Hanabusa K., Kato T. Self – Aggregation of an Amino Acid Derivative in a Liquid – Crystalline Gel – Faster Response to Electric Fields. *Adv. Mater.*, 1999, **11** (5), 392–394.
8. Kato T., Mizoshita N., Kanie K. Hydrogen bonded liquid crystalline materials: supramolecular polymeric assembly and the induction of dynamic function. *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 797–814.
9. Cirkel P., Kato T., Mizoshita N., Jagt H., Hanabusa K. STN-gels in fast passive matrix displays. *Liq. Cryst.*, 2004, **31** (12), 1649–1653.
10. Janssen R.H.C., Stumpflen V., Bastiaansen C.W.M., Broer D., Tervoort T.A., Smith P. Thermo-reversible liquid-crystal gels: towards a new processing route for twisted nematic displays. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**, 2721–2726.
11. Suzuki Y., Mizoshita N., Hanabusa K., Kato T. Homeotropically oriented nematic physical gels for electrooptical materials. *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 2870–2874.
12. Sirotin Yu.I., Shaskol'skaya M.P. Fundamentals of Crystal Physics. Moscow, Science, 1979, 640 p. (in Russ.).
13. Blinov L.M. Electro- and Magneto-optics of Liquid Crystals. Moscow, Science, 1978, 384 p. (in Russ.).

Поступила в редакцию 26.03.2018 г.
Received 26 March 2018