

УДК 532.62

Г. И. Максимочкин, С. В. Пасечник

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ЭМУЛЬСИЯХ ПО ДАННЫМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**
**PHASE TRANSITIONS IN LIQUID CRYSTAL EMULSIONS ACCORDING
TO ULTRASONIC SPECTROSCOPY DATA**

Московский государственный университет приборостроения и информатики
107996 Москва, ул. Стромынка, д. 20. E-mail: maksgi2@mail.ru

Исследованы скорость распространения и коэффициент поглощения ультразвука на частотах в диапазоне 0,6..150 МГц в ряде жидкокристаллических эмульсий вблизи перехода из нематической фазы в изотропную жидкость в образцах с размерами компонентов дисперсной фазы в диапазоне 100...5000 нм. Параметры дисперсности эмульсий контролировались методами поляризационной микроскопии и динамического рассеяния света. Установлены особенности в температурных зависимостях акустических параметров эмульсий, связанные со структурными превращениями в субмикронных элементах жидкокристаллических эмульсий.

Ключевые слова: жидкокристаллические эмульсии, фазовые переходы, ультразвуковая спектроскопия.

The velocity of propagation and the coefficient of ultrasonic absorption in liquid crystal emulsions in the vicinity of the phase transition from a nematic phase to the isotropic liquid have been studied in the samples with sizes of emulsion components in a range from 100 nm to 5000 nm using ultrasonic technique in the frequency range from 0,6 MHz to 150 MHz. Dispersion parameters of emulsions were supervised by polarizing microscopy and the dynamic light scattering methods. The peculiarities of the temperature dependences of emulsion acoustic parameters connected with structural transformations in sub-micron components of liquid crystal emulsions were established.

Key words: liquid crystal emulsions, phase transitions, ultrasonic spectroscopy.

Жидкокристаллические эмульсии (ЖКЭ) и коллоиды (ЖКД) представляют собой дисперсные системы, содержащие как жидкокристаллические (ЖК), так и немезогенные жидкие компоненты, с ограниченной взаимной растворимостью [1]. Они широко распространены в живой природе, являются компонентами различных материалов, используются при разработках различных электрооптических устройств, таких как оптические переключатели, окна с управляемой прозрачностью, отражающие дисплеи [2]. Жидкокристаллические эмульсии представляют собой удобный объект для исследования динамики структурных превращений и фазовых переходов, ввиду их высокой чувствительности к внешним воздействиям. Известно, что акустический метод оказался весьма полезным при исследовании фазовых переходов в объемных образцах жидких кристаллов [3, 4], однако, опыт его применения при исследованиях жидкокристалличе-

ских дисперсий крайне незначителен [5]. В данной публикации обобщаются результаты выполненных авторами экспериментальных исследований [6 – 9] акустических характеристик эмульсий и коллоидов с дисперсными и дисперсионными жидкокристаллическими фазами.

Экспериментальная часть

Для приготовления образцов ЖК-эмульсий использовались жидкие кристаллы, акустические свойства которых в объемных образцах подробно изучены: 1) 4-*n*-пентил-4'-цианобифенил (5ЦБ); $T_{NI} = 308$ К; 2) 4-*n*-октил-4'-цианобифенил (8ЦБ); $T_{NA} = 305,8$ К; $T_{NI} = 313,2$ К; 3) *n*-*n*-метоксибензилиден-*n*-бутиланилин (МББА); $T_{NI} = 313$ К; 4) смесь (ЖК-440), содержащая: 1 часть *n*-*n*-бутил-*n*-гептаноилоксиазоксибензола и 2 части *n*-*n*-бутил-*n*-метоксиазоксибензола; $T_{NI} = 344,4$ К и 5) смесь (Н-96), содержащая компоненты: а) *n*-*n*-бутил-*n*-гексилоксиазоксибензол, б) *n*-*n*-бутил-*n*-метоксиазоксибензол, в) *n*-бутил-*n*-(*n*-гексилоксифеноксикарбонил)фенилкарбонат и г) *n*-бутил-*n*-(*n*-этоксифеноксикарбонил)фенилкарбонат); $T_{NI} = 347$ К. В качестве жидкой компоненты использовались: дистиллированная вода и полиметилсилоксан (ПМС5). Для стабилизации жидкокристаллических эмульсий, в отдельных случаях использовался олеат натрия. Жидкий кристалл и жидкость нагревались в течение 1 – 2 часа при температуре на 20 К выше температуры исследуемого фазового перехода. Затем смесь подвергали воздействию ультразвуком, используя аппарат УРСК-7Н-22 (Россия, частота 22 кГц, мощность 400 Вт) в течение 3 мин.

Дисперсный состав ЖК-эмульсий и коллоидов контролировался с помощью поляризационного микроскопа МС-400А (Micros, Австрия) и фотонного корреляционного спектрометра Potocor Complex (Photocor Instruments, US) с программным обеспечением DynaLC (Alango, US), основанном на анализе характеристик динамического рассеяния света [10]. Определялись гистограммы распределений: числа капель (N_i) и их совокупной массы (M_i) по гидродинамическим радиусам капель (R_i) в зависимости от температуры и времени. Измерялась также интенсивность (I_m) рассеянного света. Для повышения стабильности ЖК-эмульсий, при необходимости, использовались поверхностно-активные добавки [11].

Измерение акустических параметров. Скорость (c) и коэффициент поглощения ультразвука (α) в слабопоглощающих эмульсиях типа ЖК/вода измерялись в камере с постоянной акустической базой ($L=100$ мм) на частотах в диапазоне 1,3...2,7 МГц методом перекрывающихся импульсов [12]. В образец излучали когерентные импульсы длительностью $\tau_e \gg L/c$ с частотным заполнением f . Анализировались: амплитудно-частотная характеристика системы образец – камера (рис. 1, а) и огибающая сигнала на выходе акустической камеры в состоянии резонанса (рис. 1, б).

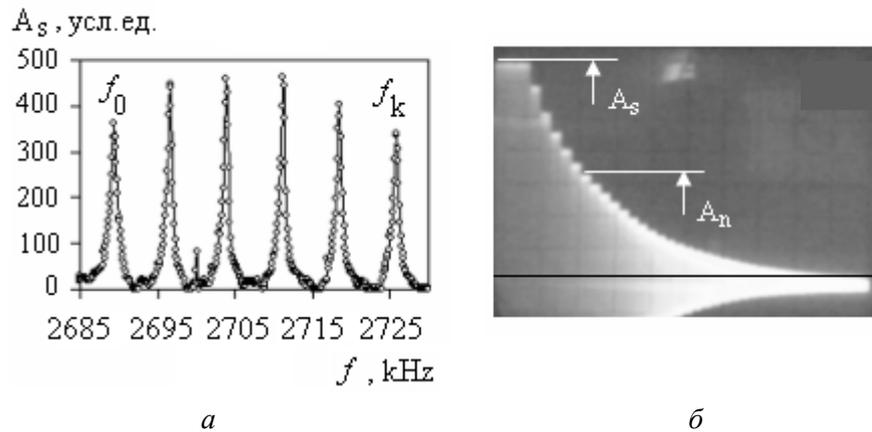


Рис. 1. Вид анализируемых акустических сигналов в методе «длительных импульсов»: а – амплитудно-частотная характеристика системы образец – камера, б – огибающая сигнала на выходе акустической камеры

Значения c и α вычислялись по формулам: $\tilde{n} = 2L(f_k - f_o) / k$, $A_n = A_s \exp(-\alpha_s 2L n)$, $\alpha = \alpha_s - \alpha_k$, где α_k – параметр, учитывающий собственные потери камеры (определялся градуировкой). Погрешность измерений α и c не превышала 5 и 0,05 % соответственно. Качественная оценка относительных изменений акустических параметров осуществлялась по формулам: $c/c_o = F/F_o(1 + b(T - T_o))$ и $\alpha(T)/\alpha_o(T_o) \approx A_{so}(T_o)/A_s(T)$. При исследованиях эмульсий типа (Ж/ЖК), на частотах 0,6 – 2,7 МГц, применялся резонаторный метод [13]. Использовалась ячейка с внутренним объемом $0,15 \text{ нл}^3$ с плоско-выпуклыми преобразователями, с акустической базой 2 мм. На более высоких частотах, 30 – 150 МГц, использовался метод брэгговской акустооптической дифракции [14]. Ошибки измерения температуры не превышали 0,1 К. Точность поддержания температуры в измерительных ячейках $\pm 0,01$ К. Подробности экспериментальной техники изложены также в работах [6 – 9].

Обсуждение результатов

Установлены следующие особенности в поведении акустических параметров в жидкокристаллических эмульсиях. Эмульсии с дисперсной жидкокристаллической фазой. В эмульсиях с дисперсной жидкокристаллической фазой на частотах 0,6 – 2,7 МГц наблюдается возрастание коэффициента поглощения и уменьшение скорости ультразвука в области температур вблизи температуры нематик – изотропного перехода. Эффект наблюдается при концентрациях ЖК 0,02...0,2 % (для коэффициента поглощения) и порядка 8 % для скорости ультразвука (рис. 2 и рис. 3).

Характер температурных зависимостей c и α для объемных ЖК и для жидкокристаллических микро-эмульсий качественно подобны. Температурная зависимость параметра α/f^2 имеет асимметричный вид (рис. 2, с, рис. 3, а, б). Ветвь кривой поглощения при $T > T_{NI}$ идет более круто, чем при $T < T_{NI}$, что характерно и для объемных образцов ЖК. Указанная асимметрия объясняется существованием двух механизмов поглощения ультразвука в жидких кристаллах. Первого, связанного с критически-

ми флуктуациями параметра порядка, в изотропной и в нематической фазах. И второго, связанного с взаимодействием волны с параметром порядка S , только в нематической фазе [15]. В каплях микронных размеров в ЖК-эмульсиях, по-видимому, сохраняются оба указанных механизма. Это открывает возможность исследования акустическим методом фазовых переходов в жидких кристаллах в образцах микроскопических размеров.

Со стороны изотропной фазы наблюдается «скачок» в изменении поглощения ультразвука (рис. 2, кривая 1; рис. 3, кривые 2 и 3), указывающий на сохранение слабой «первородности» фазового перехода «нематик-изотропная жидкость» в каплях с радиусом порядка одного микрометра.

В эмульсиях с каплями субмикронных размеров наблюдается уменьшение указанных выше «асимметрии» и величины «скачка» (рис. 3, *a*). Это может указывать на процесс разрушения нематической упорядоченности в каплях ЖК с уменьшением их размеров.

Уменьшение параметра α / f^2 со времен в начальной фазе эксперимента (рис. 2, *a*) использовалась для контроля процесса формирования равновесного, «коллоидного», состояния эмульсии. Частотная зависимость α / f^2 (рис. 2, *b*) указывает на выполнение низкочастотного предела при исследованиях ЖК-эмульсий на частотах 0,6...2,7 МГц.

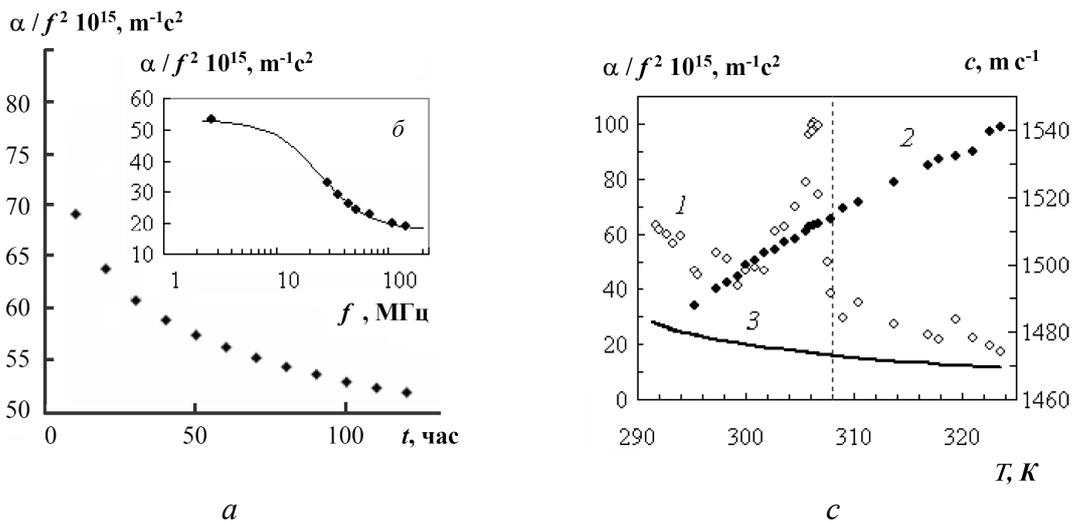


Рис. 2. Акустические свойства эмульсии 5ЦБ (0,01 мас. %) – вода (99,99 мас. %): временная зависимость (*a*) параметра α / f^2 , отражающая изменение характеристик дисперсной фазы от исходных значений ($X = 0,18$ %; $R_m = 2,5$ мкм) до значений ($X \approx 0,01$ %; $R_m < 1$ мкм); частотная (*b*) и температурная (*c*, кривая 1) зависимости параметра α / f^2 в субмикродисперсной эмульсии; (*c*, кривая 2) – температурная зависимость скорости ультразвука, (*c*, кривая 3) – коэффициент поглощения для воды

Снижение температуры фазовых переходов. Температура, соответствующая максимуму поглощения ультразвука в прямых и обратных ЖК-эмульсиях меньше температуры фазовых переходов в чистых (объемных) образцах ЖК на несколько градусов (рис. 2 и 3). Уменьшение температуры фазовых переходов в каплях ЖК с размерами меньше 100 нм связано с ростом поверхностной энергии и описывается феноменологическими теориями Ландау – де Жена и Ландау – Халатникова. Этот эффект наблюдался в других жидкокристаллических дисперсных системах: «ЖК в нанопорах стекла» [16].

Однако, в ЖК-эмульсиях наблюдается снижение температуры фазовых переходов относительно объемных ЖК не только в каплях субмикронных размеров, но и в микроскопических каплях. Это связано с тем, что в системах «жидкость – жидкий кристалл», нельзя пренебрегать взаимной растворимостью фаз. В них «капли ЖК» фактически представляют собой насыщенные растворы изотропной жидкости в жидком кристалле. Влияние немезогенного растворителя приводит к частичному разрушению нематической упорядоченности и к уменьшению температуры фазового перехода [17].

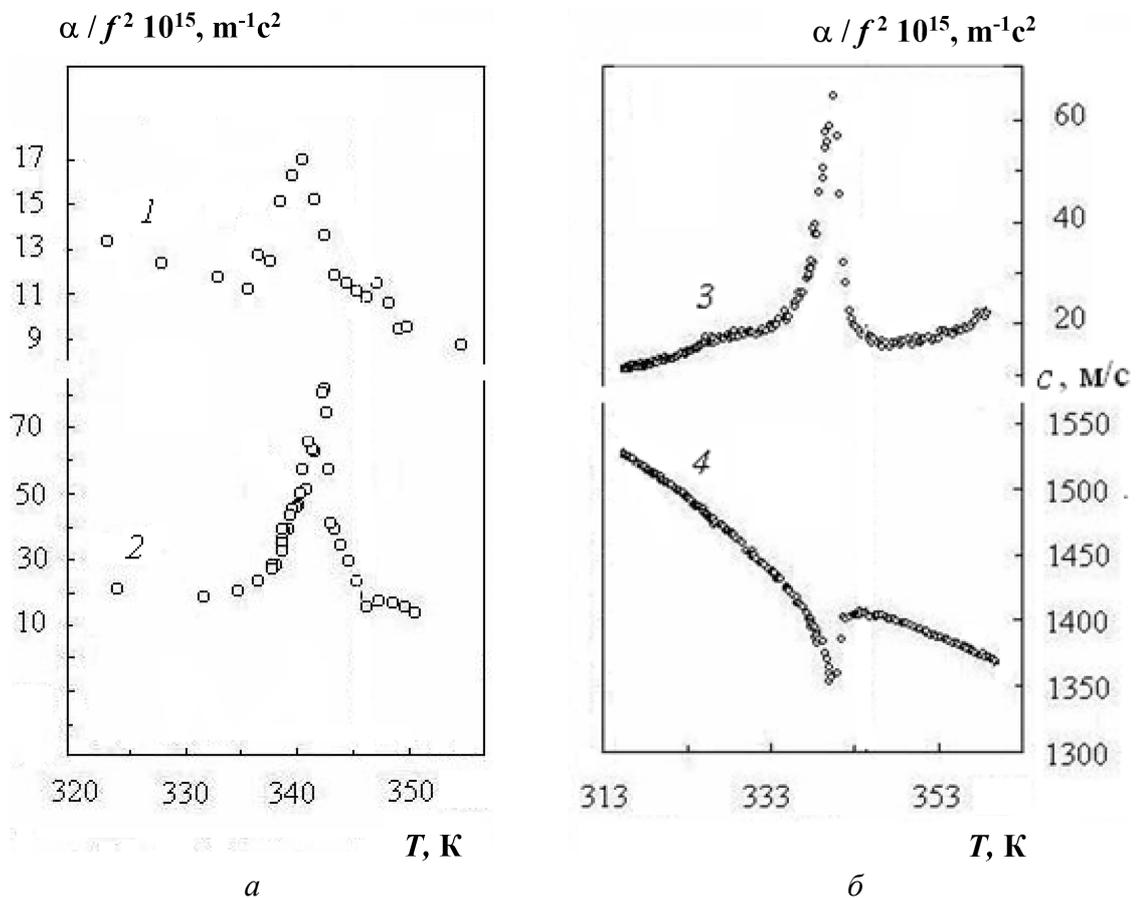


Рис. 3. Температурная зависимость акустических параметров для эмульсий:
 а – Н96 (0,2 мас. %) – вода (99,8 мас. %), на частоте 2,7 МГц;
 б – ЖК440 (8 мас. %) – ПМС5 (92 мас. %); 0,76 МГц;
 1 – 3 – коэффициент поглощения; 4 – скорости ультразвука в образцах с различными средними радиусами капель жидкого кристалла,
 кривая 1 – $R_m = 0,4$ мкм; кривые 2 – 4 – $R_m = 2,5$ мкм

Критические явления. Зависимость критического поглощения в ЖКЭ α'/f^2 от $(T^{**}-T)$ (рис. 4, а) и от $(T-T^*)$ (рис. 4, б) в области температур $|T-T_{NI}| > 1$ можно описать простым степенным законом с показателем, равным единице для нематической и изотропной фаз, соответственно. Здесь $T^{**} \approx T_{NI} + 0,1$ и $T^* \approx T_{NI} - 1$ температуры расходимости в изотропной и нематической фазах, соответственно. Раньше такое поведение поглощения было экспериментально установлено для объемных образцов ЖК. Оно качественно согласуется с выводами теории динамического скейлинга для низкочастотного предела [3, 4]. Полученный результат можно объяснить тем, что критическое поглощение ультразвука в ЖК-эмульсии вызывается релаксационными процессами в микрокаплях жидких кристаллов, а свойства последних близки к свойствам объемных образцов жидких кристаллов.

В нематической фазе, при температурах отстоящих от T_{NI} на величину менее 2 К, степенной показатель существенно уменьшается, что также соответствует свойствам объемных образцов ЖК.

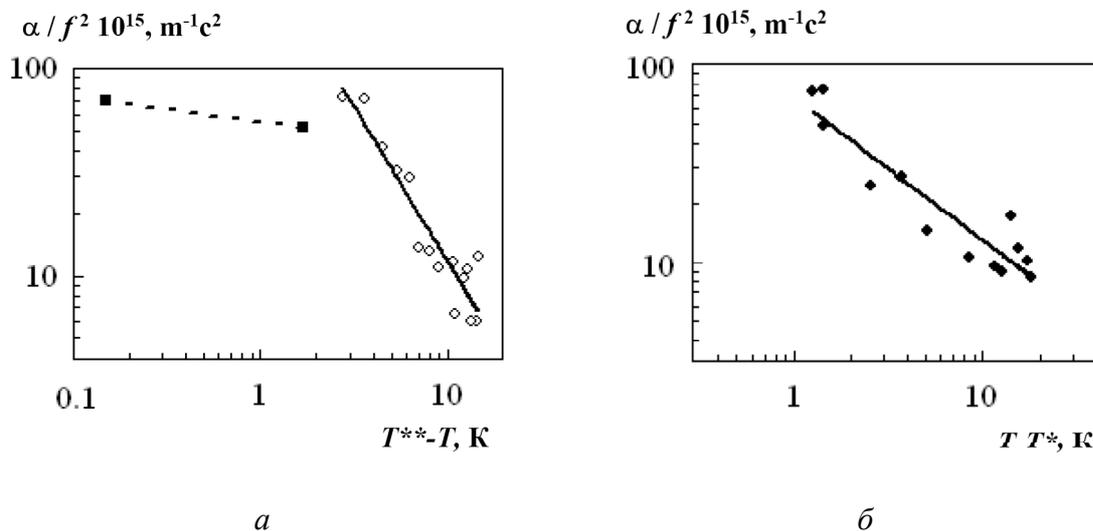


Рис. 4. Температурная зависимость критического вклада в поглощение ультразвука в нематической (а) и изотропной (б) фазах в эмульсии 5ЦБ (0,01 мас. %) – вода (99,99 мас. %)

«Обратные» жидкокристаллические эмульсии, типа Ж/ЖК, с дисперсионной жидкокристаллической фазой, с концентрацией дисперсной жидкой фазы порядка 3 – 8 %, также проявляли прохождение поглощения ультразвука через максимум, а скорости ультразвука – через минимум (рис. 5), при температурах на несколько градусов ниже температуры фазовых переходов в объемных образцах ЖК. Это может быть объяснено влиянием растворенной изотропной компоненты на свойства ЖК и структурированием дисперсионной жидкокристаллической фазы микрокаплями изотропной жидкости. Асимметрия в температурной зависимости коэффициента поглощения менее выражена, чем в эмульсии ЖК/Ж. С переходом к каплям субмикронных размеров T_{NI} дополнительно уменьшается на величину около 2 К. На свойства эмульсий с дисперсион-

ной жидкокристаллической фазой существенное влияние оказывают топологические дефекты, возникающие в окрестности изотропной капли жидкой дисперсной фазы [18], что необходимо учитывать при анализе результатов исследований.

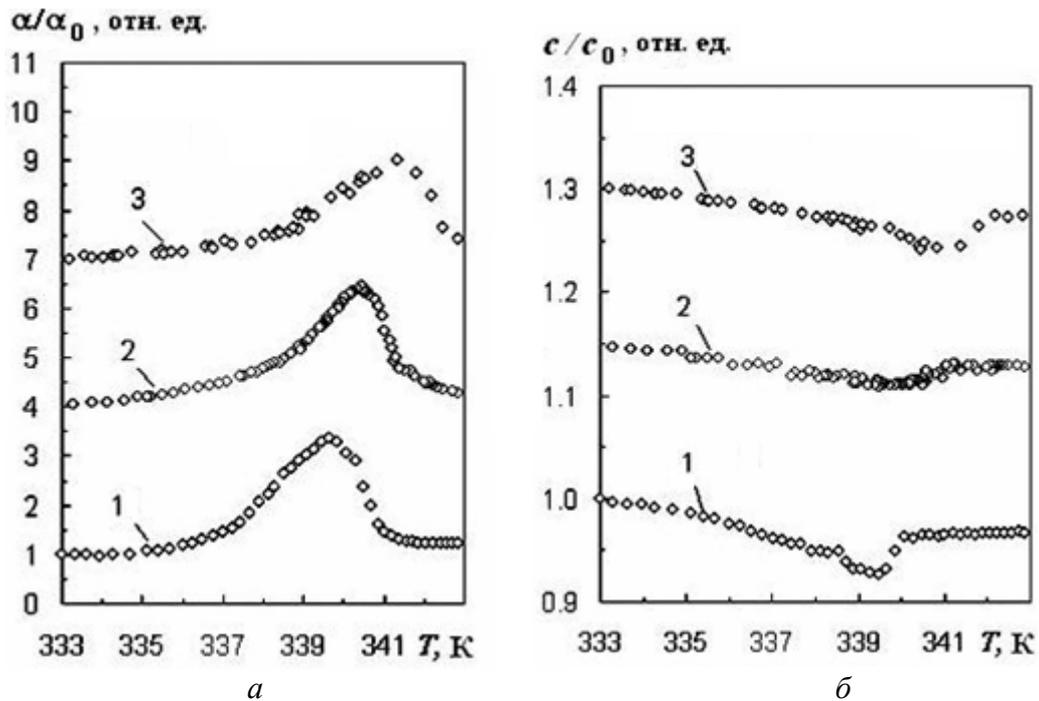


Рис. 5. Температурная зависимость акустических параметров для жидкокристаллической эмульсии ЖК440 (98,3 мас. %) – ПМС5 (1,8 мас. %): коэффициента поглощения (а) и скорости ультразвука (б) в образцах с различными средними радиусами капель ПМС5, 1 – $R_m = 0,4 \mu\text{м}$, 2 – $R_m = 2,5 \mu\text{м}$; 3 – данные для объемного образца ЖК440

«Сложные» жидкокристаллические эмульсии. В циклах нагрева и охлаждения в ЖК-эмульсиях возможно образование, особенно в присутствии поверхностно-активных добавок, обратных эмульсий в дисперсных элементах прямых эмульсий. Формирование сложной дисперсной системы «микроэмульсия в компонентах эмульсии», приводит к более значительному росту свободной энергии на границах раздела жидкий кристалл – жидкость, что может сопровождаться дополнительным уменьшением температур фазовых переходов. В сложной эмульсии МББА – ПАВ – вода, полученной ультразвуковым перемешиванием до капель с размерами несколько микрометров и подверженной дополнительно циклам нагрев – охлаждение для формирования субмикронной фракции капель ЖК получены два пика (рис. б) в температурной зависимости коэффициента поглощения ультразвука при температурах ниже нематик-изотропного перехода в объемном образце МББА.

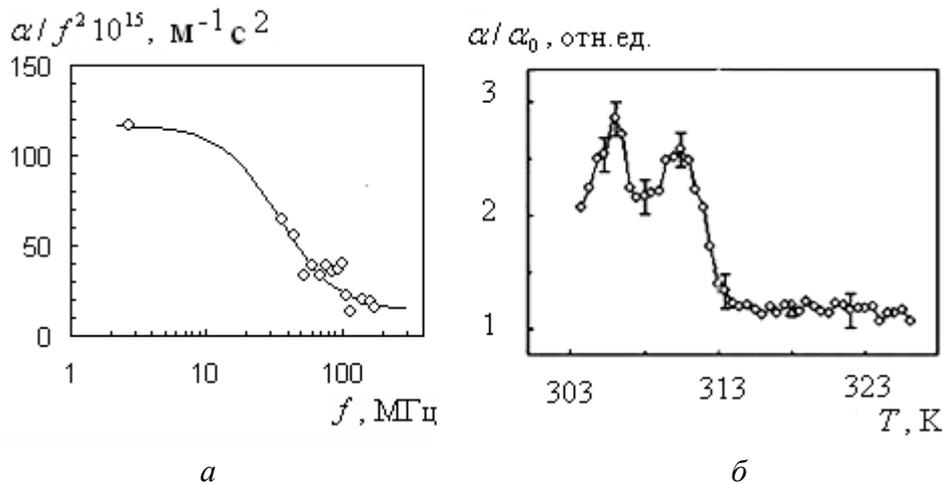


Рис. 6. Частотная (а) и температурная (б) зависимости коэффициента поглощения ультразвука в сложных дисперсных системах:

МББА (0,005 %) – олеат натрия (0,015 %) – вода (99,98 %)
и МББА (0,2 %) – олеат натрия (0,6 %) – вода (99,2 %)

Первый пик, при охлаждении, предположительно связан с фазовым переходом нематик – изотропная жидкость в каплях ЖК микронных размеров, второй – может быть связан с выделением из раствора новых нематических капель, дополнительно к уже существующим в эмульсии, при температурах ниже температуры нематик-изотропного перехода.

Заключение

Развит акустический метод исследования эмульсий с дисперсными и дисперсионными жидкокристаллическими фазами. Экспериментально показана возможность изучения динамики структурных изменений и фазовых переходов в дисперсных жидкокристаллических системах с микро- и наноструктурами путем анализа температурных зависимостей акустических параметров – скорости и коэффициента поглощения ультразвука. Выявлены закономерности в поведении акустических параметров жидкокристаллических эмульсий при структурных превращениях и фазовом переходе нематик – изотропная жидкость. Полученные результаты могут представлять интерес в связи с разработкой методов исследования свойств композиционных жидкокристаллических материалов с микро- и наноструктурами.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов: АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» 2.1.1/5873 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 гг.» НК-410П/77.

Список литературы

1. De Gennes P. G., Prost J. The Physics of Liquid Crystals. Oxford University Press, Oxford, 1993.
2. Drzaic P. S. Liquid crystal dispersions. Series on Liquid Crystals. Singapore, World Scientific, 1995. Vol. 1. 429 p.

- ~~~~~
3. Анисимов М. А., Воронов В. П., Гольбеништейн А. С. и др. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. С. 1969 – 1983.
 4. Пасечник С. В., Баландин В. А., Прокопьев В. И. и др. // ЖФХ. 1989. Т. 63. № 2. С. 471.
 5. *Sperkach V. S., Glushenko A. V., Yaroshchuk O. V.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. Vol. 367. P. 463 – 474.
 6. *Maksimochkin G. I., Pasechnik S. V.* // Proc. 13th Session Russian Acoust. Soc. Moscow, 2003. Vol.1. P. 178 – 181.
 7. *Maksimochkin G. I., Pasechnik S. V.* // Proc. 15th Session Russian Acoust. Soc. Nizhniy Novgorod, Russia, 2003. Vol. 1. P. 132.
 8. *Maksimochkin G. I., Maksimochkin G. I., Pasechnik S. V.* // Proc. 16th Session Russian Acoust. Soc. Moscow, 2005. Vol. 1. P. 30 – 33.
 9. *Maksimochkin G. I., Pasechnik S. V.* // Proc. 16th Session Russian Acoust. Soc. Moscow, 2005. Vol. 1. P. 34 – 37.
 10. Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry / eds. *H. Z. Cummins, E. R. Pike* N.Y., Plenum Press, 1977.
 11. *Tongher O., Sigel R., Landfester K.* // Langmuir, 2006. Vol. 22. P. 4504 – 4511.
 12. *Mason W. P.* Physical acoustics and properties of solids. N.Y. : Acad. press, 1964. 418 с.
 13. *Eggers F., Funk T.* // Rev. Sci. Instrum. 1973. Vol. 44. P. 969.
 14. Физическая акустика: пер. с англ. / под ред. У. Мэзона, Р. Терстона. М., 1974. Т. 7.
 15. *Ландау Л. Д., Халатников И. М.* // ДАН СССР. 1954. Т. 96. С. 469.
 16. *Kunjak Z., Kralj S., Lahajnar G., Zumer S.* // Rhys. Rev. E. 2003. Vol. 68. P. 021705-12.
 17. *Богданов Д. Л., Геворкян Э. В., Романов А. А., Шевчук М. В.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 5. С. 118 – 120.
 18. *Pora-Nita V., Kralj S.* // Phys. Rev. E. 2006. Vol. 73. P. 041705-1-8.

Поступила в редакцию 30.04.2010 г.