

07

## **Пропускание и малоугловое рассеяние света композитом нематический жидкий кристалл—диацетат целлюлозы с эффектом самоорганизации структуры**

© А.В. Садовой, А.Б. Шиповская

Institute of Material Research and Engineering, Agency for Science,  
Technology and Research,  
117602 Singapore, 3 Research Link  
E-mail: sadovoyav@imre.a-star.edu.sg  
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
Россия

Поступило в Редакцию 21 июля 2010 г.

Приведены результаты исследования электрооптических свойств пленочного композита нематический жидкий кристалл—диацетат целлюлозы (НЖК—ДЦ) с эффектом самоорганизации структуры. При получении композита варьировали угол наклона подложки и скорость формования образца. Выявлено, что наилучшим контрастом обладает композит, полученный при угле наклона подложки  $\psi = 45^\circ$ . Зависимости малоуглового рассеяния света от величины управляющего электрического поля для композита НЖК—ДЦ отличны от аналогичных зависимостей для традиционных полимер-диспергированными жидкими кристаллами композиционных материалов. Установлено, что классическая теория малоуглового рассеяния света не подходит для описания структурных характеристик композита НЖК—ДЦ с эффектом самоорганизации.

Согласно современной терминологии, жидкокристаллический (ЖК) композитный материал представляет собой изотропную полимерную матрицу с диспергированными включениями молекул жидкого кристалла [1]. Конфигурация и размер доменов жидкого кристалла зависят от технологии изготовления композита и свойств исходных материалов. Наиболее распространенными формами ЖК-доменов являются сферическая и эллипсоидная. Форма и размер доменов оказывают значительное влияние на электрооптические характеристики композитного материала, поскольку в основе работы ЖК-композитов лежит

зависимость ориентации ЖК-молекул внутри доменов от управляющего электрического или магнитного поля. Как правило (для нематических жидких кристаллов с положительной диэлектрической анизотропией), в отсутствие внешнего поля ЖК-композит рассеивает свет, а под действием поля — пропускает. Необходимо отметить, что степень упорядоченности доменов значительно влияет и на оптические свойства материала в целом. Такие ЖК-композиты, сочетающие полезные качества обоих компонентов, являются весьма перспективным материалом для создания электрооптических элементов, обладающих новыми электрооптическими и механическими свойствами [1–4].

Ранее нами описан способ получения ЖК-композита нового типа на основе нематического жидкого кристалла (НЖК) и полимера диацетата целлюлозы (ДЦ) [5]. В отличие от классических (полимер-диспергированных жидких кристаллов) ЖК-композитов тонкие пленки НЖК–ДЦ характеризуются устойчивым эффектом спонтанной самоорганизации структуры. Последний проявляется во взаимной упорядоченности ансамблей ЖК-доменов в своеобразную периодическую текстуру в виде „решетки“.

В данном сообщении в продолжение анализа электрооптических характеристик композита НЖК–ДЦ с эффектом самоорганизации структуры представлены результаты экспериментальных исследований зависимости пропускания и малоуглового рассеяния света от величины управляющего электрического поля.

Для получения композитных пленок использовали НЖК типа ЖК-807 (НИОПИК, Россия) и ДЦ с содержанием связанной уксусной кислоты 55.2%, средневязкостной молекулярной массой  $7.0 \cdot 10^4$  и насыпной плотностью  $1.3 \text{ g/cm}^3$  (ОАО „Химволокно“, Россия, г. Энгельс). Показатель преломления ДЦ  $n_p = 1.46$ . Показатели преломления необыкновенного и обыкновенного лучей ЖК-807  $n_e = 1.72$  и  $n_o = 1.5$  соответственно.

Композиции НЖК–ДЦ готовили методом фазового разделения из раствора при испарении единого для обоих компонентов растворителя — ацетона [5]. Соотношение НЖК–ДЦ в исходной системе составило 2:1 (по весу). Полученный изотропный раствор наносили на стеклянную подложку с прозрачным проводящим покрытием ( $\text{SnO}_2$ ), расположенную под углом  $\psi = 15^\circ, 30, 45$  и  $60^\circ$  к горизонту. Формирование пленочных композитов осуществляли при температуре  $\approx 22 \pm 2^\circ\text{C}$  и разной скорости испарения растворителя:

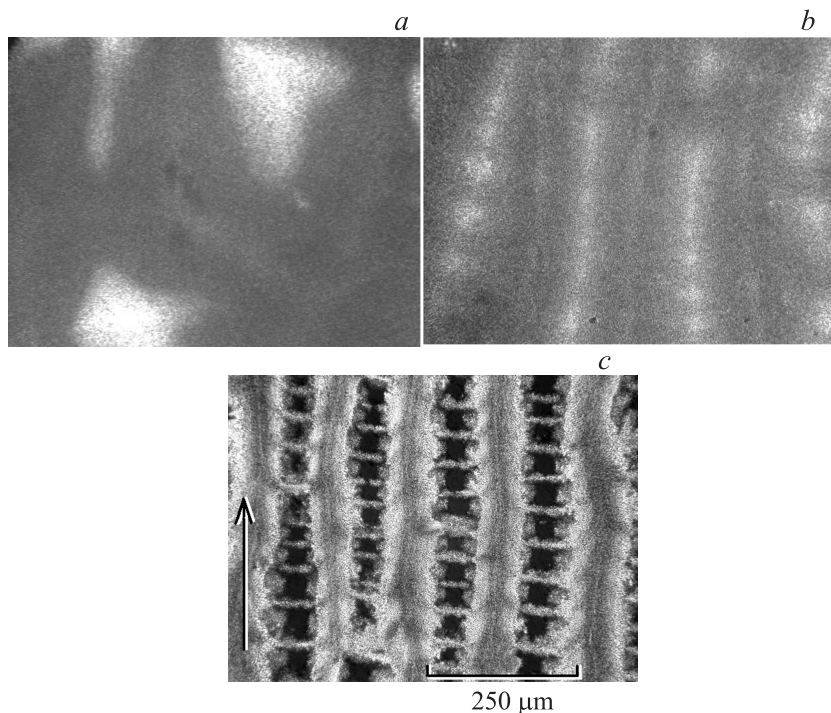
в открытой системе при контакте с воздухом и в закрытой камере с насыщенными парами ацетона. После испарения растворителя свободную поверхность композита НЖК–ДЦ накрывали стеклом с покрытием  $\text{SnO}_2$ . Предварительно, для обеспечения контакта композита с покровным стеклом, на поверхность пленки наносили тонкий слой НЖК. Расстояние между стеклянной подложкой и покровным стеклом задавалось фторопластовыми прокладками толщиной  $40 \mu\text{m}$ . Микрофотографии в поляризованном свете образцов композитной пленки НЖК–ДЦ, полученной при  $\psi = 0, 15$  и  $45^\circ$ , приведены на рис. 1.

Пропускание когерентного излучения с длиной волны  $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$  композитными пленками НЖК–ДЦ в зависимости от величины управляющего электрического поля измеряли при параллельном расположении поляризатора и анализатора [5]. На образец подавали синусоидальное электрическое напряжение с частотой  $f = 1 \text{ kHz}$ . Полученные результаты представлены на рис. 2.

Пленки, полученные в открытой системе на воздухе при угле формирования  $\psi = 45^\circ$ , обладают самым высоким контрастом  $C(45^\circ) = 0.88$ , который рассчитывали по формуле  $C = (I_{\text{max}} - I_{\text{min}})/(I_{\text{max}} + I_{\text{min}})$ . Для образцов, полученных в тех же условиях, но при других углах формирования, контраст составил:  $C(15^\circ) = 0.82$ ,  $C(30^\circ) = 0.77$ ,  $C(60^\circ) = 0.86$ .

Сравнивая зависимости пропускания излучения от величины управляющего напряжения для образцов, полученных при испарении растворителя в открытой системе при контакте с воздухом и в закрытой камере с насыщенными парами ацетона, видно, что варьирование скорости испарения растворителя приводит и к изменению электрооптических характеристик. Например, вольт-контрастная характеристика образца, полученного при  $\psi = 45^\circ$  в воздушной атмосфере, при  $U_{\text{sample}} > 30 \text{ V}$  расположена выше по сравнению с таковой для пленки, полученной при  $\psi = 45^\circ$  в насыщенных парах ацетона. Однако для композитов, сформированных при  $\psi = 30^\circ$ , интенсивность излучения выше для образца, полученного в закрытой системе.

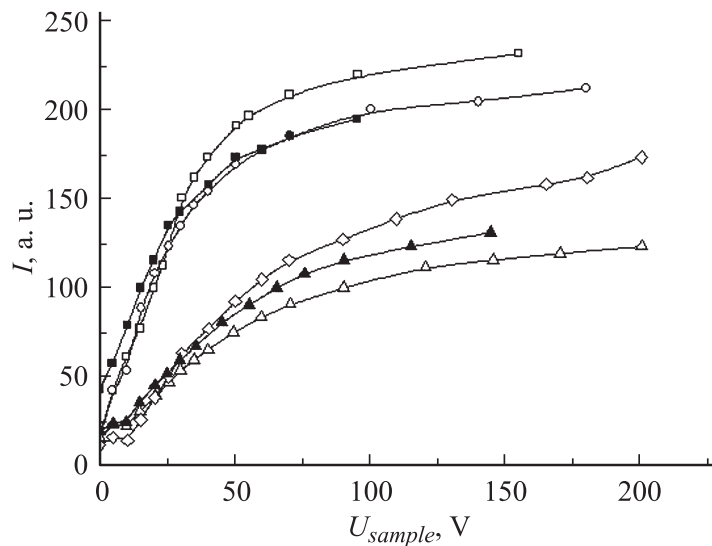
На вольт-контрастных характеристиках хорошо видны небольшие максимумы интенсивности излучения при напряжении  $U_{\text{sample}} = 5 \text{ V}$ , которые соответствуют переориентации сплошного слоя НЖК, использованного для достижения контакта между пленкой НЖК–ДЦ и покровным стеклом. Можно констатировать, что полученные электрооптические ячейки содержат два типа электроуправляемых сред:



**Рис. 1.** Микрофотографии в поляризованном свете при скрещенном расположении поляризатора и анализатора композитной пленки НЖК–ДЦ (соотношение компонентов 2:1), полученной при  $\psi = 0$  (a),  $15^\circ$  (b),  $45^\circ$  (c). Стрелкой показано направление растекания раствора на подложке при формировании ЖК-композита.

при сравнительно малых напряжениях наблюдается работа сплошного слоя НЖК, а при их превышении — композита НЖК–ДЦ. Для достижения максимального контраста пленок наиболее оптимальным представляется формирование композита НЖК–ДЦ при  $\psi = 45^\circ$ .

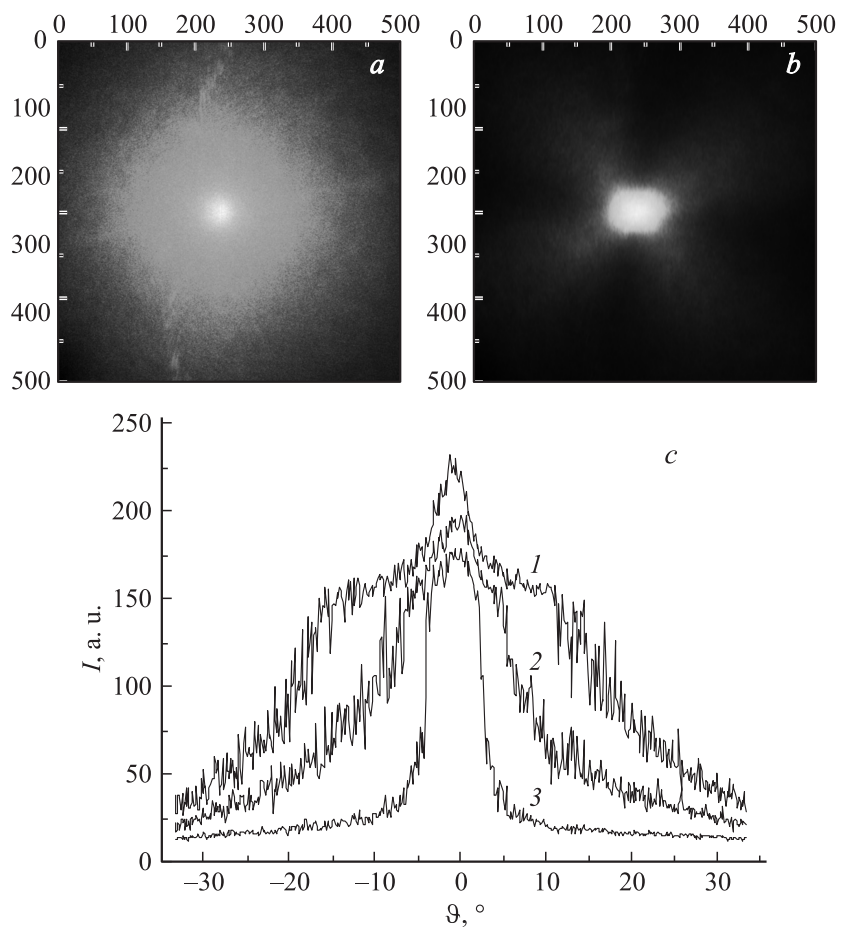
Далее представлены результаты исследования малоуглового рассеяния излучения композитом НЖК–ДЦ, полученным при  $\psi = 45^\circ$ . Методика проведения эксперимента аналогична методике измерения пропускания излучения в ЖК-композитах при скрещенных поляриза-



**Рис. 2.** Зависимость пропускания когерентного излучения ( $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$ ) от величины управляющего напряжения при параллельном расположении поляризатора и анализатора для композитных пленок НЖК–ДЦ, полученных при угле наклона подложки  $\psi = 15^\circ$  ( $\diamond$ ),  $30^\circ$  ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ),  $45^\circ$  ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ) и  $60^\circ$  ( $\circ$ ) в открытой системе при контакте с воздухом (светлые маркеры) и в закрытой камере с насыщенными парами ацетона (темные маркеры).

торах. В эксперименте рассеянное излучение падало на экран, расположенный на расстоянии 37 mm от образца. Изображения интенсивности малоуглового рассеяния излучения для НЖК–ДЦ при двух значениях управляющего напряжения показаны на рис. 3, *a, b*. Зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния, полученная сечением интенсивности всего изображения по главной диагонали, представлена на рис. 3, *c*.

Из анализа данных рис. 3 вытекают следующие принципиальные отличия характеристик композитных пленок НЖК–ДЦ от традиционных ЖК-композитов [6,7]. Во-первых, максимум интенсивности соответствует  $\vartheta_m = 0^\circ$  и остается практически постоянным по величине и ширине для разных значений  $U_{sample}$  (рис. 3, *c*). Во-вторых, на угловой зави-



**Рис. 3.** Распределение интенсивности при малоугловом рассеянии излучения и величине управляющего напряжения  $U_{sample}$ :  $a$  — 0 V,  $b$  — 50 V;  $c$  — зависимость интенсивности малоуглового рассеяния излучения от угла рассеяния при  $U_{sample} = 0$  V (1), 30 V (2) и 100 V (3) для композитной пленки НЖК–ДЦ, полученной при  $\psi = 45^\circ$  ( $a$ – $c$ ).

симости наблюдается слабо спадающая ветвь („плечо“), которая при увеличении управляющего напряжения постепенно исчезает (рис. 3, *c*). В-третьих, текстурные картины с лепестками интенсивности, характерные для диспергированных в полимерной матрице биполярных капель, появляются лишь при высоких значениях управляющего напряжения (рис. 3, *b*).

Для классических ЖК-композитов размер рассеивающих ЖК-включений можно определить по формуле [7,8]:

$$\frac{4\pi\bar{R}}{\lambda_m} \sin \frac{\vartheta_m}{2} = U_m,$$

где  $\bar{R}$  — средний радиус ЖК-включений;  $\lambda_m$  — длина волны зондирующего излучения в полимерной матрице;  $\vartheta_m$  — угол расположения максимума интенсивности рассеянного излучения;  $U_m$  — безразмерный коэффициент, зависящий от длины волны зондирующего излучения  $\lambda_m$  и от угла рассеяния  $\vartheta$ , равный  $U_m \approx 4$  [7].

Однако, как было показано выше, данные структуры обладают ярко выраженным максимумом при  $\vartheta_m = 0^\circ$ , что делает данный способ определения среднего размера рассеивающих ЖК-включений не подходящим для композита НЖК–ДЦ со спонтанным эффектом самоорганизации. Данный факт, возможно, является следствием упорядоченного и планарного расположения ЖК-доменов в объеме полимера. Стало быть, теория малоуглового рассеяния излучения для ЖК-композитов, развитая в работах [6–8], неприменима для получения информации о структуре, конфигурации и размерах ЖК-включений в композитной пленке НЖК–ДЦ и требует иной интерпретации в дальнейшем.

Таким образом, исследование электрооптических параметров композита на основе НЖК и ДЦ показало, что наибольшим контрастным отношением обладают слои НЖК–ДЦ (2:1), полученные при угле наклона подложки  $\psi = 45^\circ$  в процессе формования в стандартных условиях. Полученные зависимости малоуглового рассеяния света для данного типа ЖК-композитов наблюдались впервые. Нам представляется, что композиты НЖК–ДЦ могут быть использованы для разработки элементов оптоэлектронных приборов с новыми функциональными качествами.

## Список литературы

- [1] *Жаркова Г.М., Сонин А.С.* Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: ВО „Наука“, 1994. 211 с.
- [2] *Liu Y.J., Sun X.W., Dai H.T.* // *Opt. Materials.* 2005. V. 27. P. 1451–1455.
- [3] *Ramanitra H., Chanclou P., Vinouze B.* et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2003. V. 404. P. 57–73.
- [4] *Chari K., Rankin Ch.M., Johnson D.M.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 043502.
- [5] *Садовой А.В., Шиповская А.Б., Названов В.Ф.* // *Письма в ЖТФ.* 2008. Т. 34. В. 23. С. 15–20.
- [6] *Huang Z., Chidichimo G., Nicoletta F.P.* et al. // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 80. N 11. P. 6155–6159.
- [7] *Ding J., Yang Y.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1994. V. 257. P. 63–87.
- [8] *Stein R.S., Rhodes M.B.* // *J. Appl. Phys.* 1960. V. 31. N 11. P. 1873–1874.