А.В. Казначеев, А.С. Сонин. Отчет о научной работе за 2006-2009 гг.

I. Жидкокристаллические (ЖК) композиты

1. Дисперсии ЖК в полимерах – Polymer Dispersed Liquid Crystal (PDLC)











Типичные полимеры:

50:50 мас. %

Типичные ЖК:

Поливиниловый спирт [- CH₂ – CH(OH)-]_n

Поливинилацетат $[-CH_2 - CH(OCOCH_3)-]_n$

Фирменные смеси нематиков и холестериков

Основной метод получения: испарение растворителя

Основные области применения: пленочные термоиндикаторы, окна с управляемой прозрачностью, управляемые аттенюаторы

2. Дисперсии полимерной сетки в матрице ЖК – Polymer Network Liquid Crystal (PNLC)







Фирменные смеси нематиков и холестериков

Типичные ЖК:

Основной метод получения: УФ полимеризация

Основные области применения: линзы с управляемым фокусным расстоянием, управляемые аттенюаторы, управляемые дифракционные решетки II. Композиты с лиотропными жидкими кристаллами



Линейный полимер + бензопурпурин (3 мас.%) - вода

Был использован тройной сополимер метилметакрилата, гидроксиэтилметакрилата и октилметакрилата

Основной метод получения: испарение растворителя (хлороформа)





Соотношение полимер – нематик:

50 : 50 мас.%

10 : 90 мас.%

Сетчатый полимер + дисульфоиндантрон (6 мас.%) - вода

Был использован коммерческий предполимер NOA 65

Метод получения: УФ полимеризация





Соотношение полимер – нематик:

90 : 10 мас.%

50 : 50 мас.%

III. Электрооптика нематических жидких кристаллов стабилизированных полимерной сеткой (PNLC)

I. Получение жидкокристаллических гелей (PNLC)



- Рис. 1. Схема приготовления PNLC.
- ЖК 1277
- Мономер: Бисфенол А диметакрилат
- Фотоинициатор: Бензоин метиловый эфир

Ориентант - Паклак



Рис. 2. Текстура неориентированного PNLC.

ЖК : Мономер : Фотоинициатор = = 94.3 : 5.2 : 0.5 мас.%

Особенности полученных ориентированных PNLC.

- 1. Оптически анизотропны.
- 2. Рассеивают свет (мутные).
- 3. Наблюдается анизотропия рассеяния. (Интенсивность рассеянного света зависит от угла между плоскостью поляризации падающего света и направлением директора).

 $I = I_1 + I_2 \cdot \exp(-t/\tau), \quad au$ - время релаксации





Рис. 4. Зависимость коэффициента пропускания *К* ячейки от времени облучения УФ излучением.

100

120



<u>Рис. 5.</u> Зависимость времени релаксации *т* от толщины *d* ячейки.

<u>Цель работы.</u> Сравнить электрооптические свойства планарных слоев PNLC и чистого жидкого кристалла ЖК-1277. Выяснить роль полимера в PNLC.

II. Электрооптика жидкокристаллических гелей (PNLC)



<u>Рис. 6.</u> . Зависимости интенсивности / света прошедшего образец PNLC от времени *t* . Толщина слоя PNLC 4.7 мкм, величина приложенного к нему импульсного напряжения 4 В и длительность 33 мс.



•

Рис. 7. Зависимости разности фаз ∆Ф света прошедшего образец PNLC от времени *t*. Толщина слоя PNLC 4.7 мкм, величина приложенного к нему импульсного напряжения 4 В и длительность 33 мс.

$$\Delta \Phi_n(U), \quad \tau_{on}(U), \quad \tau_{off}) (U),$$



Рис. 8. Зависимость минимальной разности фаз *∆Ф_n* от напряжения *U* импульса для образца PNLC толщиной 7.5 мкм.



Рис. 9. Зависимость обратного времени включения электрооптического эффекта от квадрата напряжения *U* импульса для образца PNLC толщиной 7.5 мкм

Вывод Электрооптика планарных слоев PNLC подчиняется континуальной теории, разработанной для планарных слоев чистых НЖК.

В чем состоит отличие?!

 $U_{F_1}(d), \quad \tau_{off}(d),$



<u>Рис. 10.</u> Зависимость порогового напряжения Фредерикса *U_F* от толщины слоя *d* для образцов PNLC и чистого ЖК. Рис. 11. Зависимость времени выключения τ_{off} от квадрата толщины слоя *d* для образцов PNLC и чистого ЖК.

III. Обсуждения и выводы



- 1. Пороговое поле Фредерикса.
- PNLC: $U_F^{(1)} = C_F d$, $C_F \approx 0.25 B/мкм$ LC - 1277: $U_F^{(2)} \approx 0.57 B = Const$



2. Время релаксации.

PNLC: $\tau_{off}^{(1)} \approx 6.6 \text{ mc} = \text{Const}$ LC - 1277: $\tau_{off}^{(2)} \approx C_{\tau} d^2$, $C_{\tau} \approx 1.87 \text{ mc/mkm}^2$

$$\tau_{off}^{(1)} = C_{\tau} d_c^2 \Longrightarrow \quad \underline{d_c} = \left(\tau_{off}^{(1)} / C_{\tau}\right)^{1/2} \approx 1.9 \text{ MKM}$$

Вывод Доменная модель PNLC позволяет объяснить необычное экспериментальное поведение порогового напряжения Фредерикса и времени выключения электрооптического эффекта от толщины и оценить размеры доменных областей, полученные двумя независимыми способами.

IV. Раскрутка холестерической спирали граничными поверхностями (работа по проекту с ITRI (Тайвань), 2008 г.)



Рис.1. Геометрия задачи

Условия задачи

1. Ось холестерической спирали совпадает с осью Х.

2. Энергия сцепления директора с границами (z = ±d/2) бесконечно велика. Директор на границах ориентирован вдоль оси Z.

Постановка задачи

$$\mathcal{F} = \frac{K}{2} \int_{-d/2}^{d/2} dz \int_{0}^{p/2} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} - q_0 \right)^2 \right] \cdot dx$$

 $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \widetilde{z}^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \widetilde{z}^2} = 0$ - уравнение равновесия

$$\frac{\sin 2\varphi = 0 \quad npu}{\partial \varphi} z = \pm \pi/2$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{x}} \bigg|_{\tilde{x} = \pi p/2d} = \frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{x}} \bigg|_{\tilde{x} = -\pi p/2d}$$
-граничные условия

где
$$\widetilde{x} = \pi x / d, \quad \widetilde{z} = \pi z / d$$

Зависимость шага спирали от толщины слоя:



где $\xi = \pi p / p_0$ - безразмерный шаг спирали, $\gamma = d / p_0$ - безразмерная толщина слоя. $\xi = \pi p/p_0$ 6 $d_{cr} = \frac{\pi^2}{16} p_0$ 5.5 5 4.5 4 3.5 3 **ξ**_∞^{2.5} $\frac{1}{8} \gamma = d/p_0$ 4 6 2 γcr

<u>Рис.2.</u> График зависимости безразмерного шага ξ холестерической спирали от безразмерной толщины слоя γ



<u>Рис.3.</u> Зависимость критического поля раскрутки спирали *E_{cr}* от толщины слоя *d*.

Основные результаты

1. В плоском слое холестерика, с осью спирали расположенной в его плоскости, при сильном сцеплении директора с границами возможна раскрутка спирали. Это происходит при критической толщине слоя

$$d_{cr} = \frac{\pi^2}{32} \left(1 + \frac{K_3}{K_2} \right) p_0$$
, где K₃ и K₂ – константы упругости, р₀ – равновесный шаг спирали

При $K_3 = 3K_2$ величина $d_{cr} \approx 1.2 p_0$.

2. При воздействии на холестерическую спираль электрического поля происходит ее раскрутка. В отличие от бесконечной спирали, взаимодействие с границами приводит к тому, что критическое поле раскрутки спирали зависит от толщины слоя. При критической толщине слоя критическое поле обращается в нуль. При больших толщинах критическое поле увеличивается линейно с увеличением толщины слоя.

Список публикаций

1. Сонин А.С., Чурочкина Н.А., Казначеев А.В. Жидкокристаллические гели для устройств управления оптическим излучением // Жидкие кристаллы и их практическое использование 2006. Вып.1-2 (15-16) С. 15 – 20.

2. Сонин А.С., Усольцева Н.В. К юбилею проф. В.П. Шибаева // Жидкие кристаллы и их практическое использование 2006. Вып.3 С. 7 – 12.

3. Сонин А.С., Чурочкина Н.А., Комарова Л.И., Казначеев А.В. Электрооптические жидкокристаллические композиты // Жидкие кристаллы и их практическое использование 2007. Вып.3 С. 80 – 91.

4. Сонин А.С., Чурочкина Н.А., Казначеев А.В. Полимерный жидкокристаллический композит для управления оптическим излучением // Высокомолек. соед. Серия Б. 2008. Т.50. №2. С. 342-348.

5. Сонин А.С. История открытия лиотропных жидких кристаллов // Сб. «Исследования по истории физики и механики» М. Наука 2008. С. 281 – 313.

6. Сонин А.С., Чурочкина Н.А., Голованов А.В. Композит с лиотропным жидким кристаллом // Жидкие кристаллы и их практическое использование 2009. Вып.2 С. 89 – 91.

7. Сонин А.С., Чурочкина Н.А. Жидкие кристаллы, стабилизированные полимерными сетками // Высокомолек. соед. Серия Б. 2009 (обзор, в печати).

<u>Совместные работы с группой мезоморфных</u> кремнийорганических соединений (рук. Н.Н. Макарова)

1. Макарова Н.Н., Зубавичус Я.В., Казначеев А.В., Петровский П.В., Бузин А.И., Власова Т.В. Самоорганизующиеся циклолинейные метилциклогексасилоксановые полимеры с реакционноспособными винильными группами // Высокомолек. соед. Серия А. 2007. Т.49. №11. С.1915-1926.

2. Макарова Н.Н., Казначеев А.В., Петровский П.В., Петрова И.М. Синтез и свойства жидкокристаллических метилциклогексасилоксановых полимеров с боковыми мезогенными цианобифенильными группами // Жидкие кристаллы и их практическое использование 2008. Вып. 3(25). С. 12 – 22.

3. Петрова И.М., Казначеев А.В., Петровский П.В., Макарова Н.Н Синтез и свойства жидкокристаллических метилциклотетрасилоксановых полимеров с боковыми мезогенными цианобифенильными группами // Жидкие кристаллы и их практическое использование 2008. Вып. 4(26). С. 15 – 25.

Участие в конференциях

1. Казначеев А.В., Сонин А.С. **Динамика электрооптического переключения PDLC в слабых и сильных** электрических полях // V/ Международная научная конференция по лиотропным жидким кристаллам. Иваново 2006. Тез. докладов С. 39.

2. Кувшинов Ю.А., Казначеев А.В. О причинах изломов формы нематических капель (тактоидов) в лиотропных жидких кристаллах // V/ Международная научная конференция по лиотропным жидким кристаллам. Иваново 2006. Тез. докладов С. 40.

3. Сонин А.С., Чурочкина Н.А., Казначеев А.В. Электрооптические свойства жидкокристаллических гелей // V/ Международная научная конференция по лиотропным жидким кристаллам. Иваново 2006. Тез. докладов С. 45.

4. Макарова Н.Н., Петрова И.М., Казначеев А.В., Чижова Н.В., Власова Т.В. Синтез новых стереорегулярных ЖК органоциклосилоксанов, циклолинейных полиорганосилоксанов и изучение влияния архитектуры силоксановой матрицы на полимезоморфизм и тип упаковки в ЖК состоянии // V/ Международная научная конференция по лиотропным жидким кристаллам. Иваново 2006. Тез. докладов С. 107.

5. Казначеев А.В., Смирнова И.Ю., Сонин А.С. Электрооптика нематических жидких кристаллов стабилизированных полимерной сеткой (PNLC) // V// Международная научная конференция по лиотропным жидким кристаллам и наноматериалам. Иваново 2009. Тез. докладов С. 68.

6. Макарова Н.Н., Петрова И.М., Казначеев А.В. Синтез новых гребнеобразных ЖК циклолинейных полиметилсилоксанов и изучение влияния архитектуры силоксановой матрицы на полморфизм и тип упаковки в ЖК состоянии // V// Международная научная конференция по лиотропным жидким кристаллам и наноматериалам. Иваново 2009. Тез. докладов С. 51.