

УДК 541.64:535.5

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЖК-КОМПОЗИТЫ

© 1993 г. Г. М. Жаркова*, А. С. Сонин**

*Институт теоретической и прикладной механики Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, Институтская, 4/1

**Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей
103787 Москва, Б. Садовая ул., 1(4)

Поступила в редакцию 16.12.92 г.

Дан обзор современного состояния проблемы ЖК-композитов – полимерных материалов, в микропорах (капсулах) которых находятся нематические жидкые кристаллы. Такие материалы в исходном состоянии рассеивают свет, а при приложении электрического напряжения становятся прозрачными. Описаны методы получения ЖК-композитов, рассмотрена структура материалов и ее изменение под действием электрического поля. Подробно проанализированы данные об оптических и электрооптических свойствах ЖК-композитов. Приведены данные о величине критических полей, времен включения и выключения и их зависимости от ряда параметров ЖК-композитов. Также рассмотрены важнейшие области практического применения ЖК-композитов. Описаны конкретные оптические устройства и дан прогноз на будущее.

ВВЕДЕНИЕ

В 70-е годы широкое развитие получили работы по созданию и исследованию ЖК-композитов для термооптического применения [1 - 3]. Они представляли собой полимерные материалы, в микропоры (капсулы) которых тем или иным способом были введены холестерические жидкие кристаллы (холестерики). При нагревании ЖК-композиты меняли свой цвет вследствие сильной температурной зависимости шага спирали холестерика, действующего как дифракционная решетка. Термооптические ЖК-композиты использовали для создания бытовых и медицинских термометров, для медицинской термодиагностики, неразрушающего контроля, регистрации ИК- и СВЧ-излучений.

Эти работы привели к попыткам получить аналогичные материалы, содержащие нематические жидкие кристаллы (нематики) для того, чтобы использовать их электрооптические свойства. Первые такие ЖК-композиты были описаны в 1982 г. [4]. Они представляли собой полимерные фильтры из эфиров целлюлозы, поры которых были заполнены нематиком. Затем появились и ЖК-композиты, полученные по так называемой капсулированной и псевдокапсулированной технологиям¹[5 - 7].

Как уже упоминалось, эти полимерные ЖК-композиты были предназначены в основном для электрооптических применений, поэтому в дальнейшем будем называть их электрооптическими

ЖК-композитами. Принцип их действия основан на согласовании показателя преломления полимера n_p и обычного показателя преломления нематика n_o с положительной диэлектрической анизотропией ($\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} > 0$, где ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} – диэлектрические проницаемости вдоль и перпендикулярно директору).

Принцип работы электрооптического ЖК-композита иллюстрирует рис. 1. В исходном состоянии (в отсутствие электрического поля) вследствие произвольной ориентации директора в каждой из капсул ЖК-композит сильно рассеивает падающий на него свет и кажется молочно-белым. Рассеяние происходит на границах капсул, так как средний показатель преломления нематика в направлении распространения света $n > n_p$. При приложении электрического поля молекулы нематика ориентируются вдоль поля ($\epsilon_a > 0$) и для света, распространяющегося в том же направлении, градиент показателя преломления на границах капсул равен нулю ($n_o = n_p$). Свет проходит через образец без рассеяния – ЖК-композит становится прозрачным. При снятии электрического напряжения образец возвратится в первоначальное рассеивающее состояние.

Такие ЖК-композиты сейчас изучаются и используются для построения различных электрооптических устройств. Их преимущества перед обычными электрооптическими жидкокристаллическими материалами очевидны: неограниченные размеры и любая форма, отсутствие поляризаторов и герметика, небольшие времена включения и выключения.

¹ Эти системы также называют дисперсиями жидких кристаллов в полимерных матрицах (Polymer Dispersed Liquid Crystals (PDLC)).

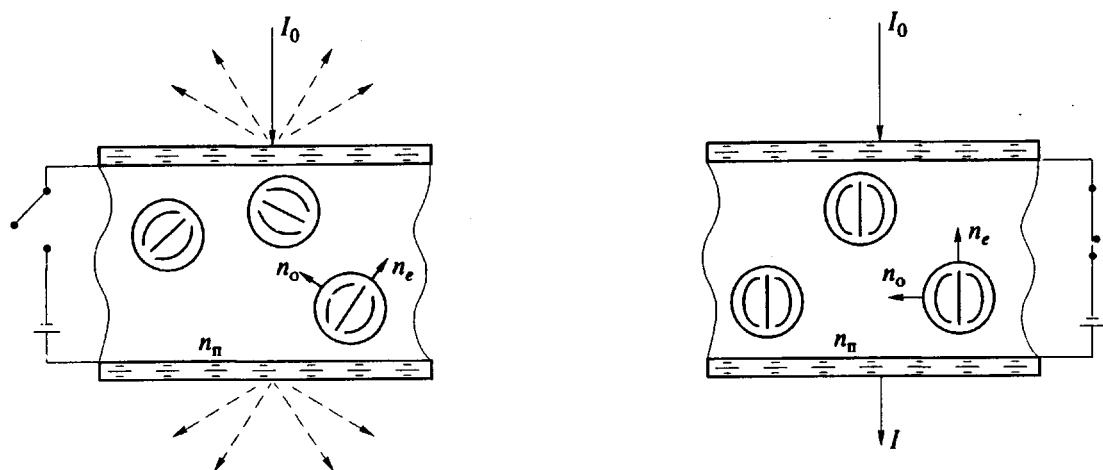


Рис. 1. Принцип работы электрооптического полимерного ЖК-композита.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Основное требование к ЖК-композитам (полимеру и нематику) – их взаимная нерастворимость. Только в этом случае полимер и нематик существуют как раздельные фазы и возможно образование капсул.

Разделение фаз полимера и нематика в процессе получения ЖК-композита может быть достигнуто с помощью двух принципиально разных способов. Первый процесс основан на получении эмульсии нематика [3 - 9] в водном растворе полимера, когда не растворимый в воде нематик смешивается при нагревании с водорастворенным полимером. Далее полученную эмульсию выливают на подложку и высушивают.

В качестве полимера чаще всего используют ПВС или желатину. Обычное соотношение полимер : нематик = 0.5 : 1 или 1 : 1. Превышение этого соотношения в сторону нематика приводит к его "выпотеванию" на поверхность образца. Эмульгирование чаще всего осуществляется перемешиванием с помощью мешалки (скорость 1000 - 3000 об/мин) или с помощью коллоидной мельницы.

В основе второго метода [10, 11] лежат процессы фазового разделения гомогенных растворов нематика с полимером, форполимером или мономером, вступающим в полимеризацию. В зависимости от характера фазового разделения выделяют три типа процессов, инициируемых полимеризацией (PIPS – polymerization induced phase separation), изменением температуры (TIPS – thermally induced phase separation) и испарением растворителя (SIPS – solvent induced phase separation). Поскольку во всех трех случаях результатом является получение твердого композита, эти процессы часто называют отверждением.

В процессе PIPS мономеры или олигомеры полимеризуются (или сшиваются) нагреванием,

облучением УФ-светом или с помощью химических реагентов. Общая особенность всех этих процессов состоит в получении исходного гомогенного раствора мономера (олигомера) и нематика. Затем в процессе полимеризации ММ полимера увеличивается, что приводит к уменьшению взаимной растворимости нематика и матрицы, разделению фаз и образованию капсул.

В качестве полимеров в процессе PIPS чаще всего использовали эпоксидные смолы [12 - 15], такие, как Epon 828 и 812 или Devcon 5A, в качестве отвердителей брали полиамины и меркаптановый отвердитель. Иногда добавляли ускорители полимеризации в концентрации до 1%. В качестве нематика использовали коммерческие смеси алкил- и алcoxипроизводных цианобифенилов². Условия получения ЖК-композитов существенно влияют на их конечные свойства.

ЖК-композит готовили растворением нематика в смеси смолы с отвердителем. Полученный раствор энергично перемешивали и оставляли отверждаться. Такая технология позволяет получать ЖК-композиты с капсулами, размеры которых различаются на порядок (0.1 - 1.3 мкм). Размер капсул и их морфология определяются скоростью отверждения, относительной концентрацией нематик-полимер, типом используемых нематика и полимера, вязкостью, скоростью диффузии и растворимостью нематика в полимере. С увеличением времени отверждения размеры капсул резко растут. Влияние температуры более сложно, что следует из рис. 2, где приведены две кривые, одна для 52°C, другая для температур >77°C.

Аналогичную технологию использовали для получения ЖК-композитов на основе полиуретанов [16, 17], которые оказались более чувстви-

² В дальнейшем изложении эти смеси для краткости мы будем называть смесями цианобифенилов.

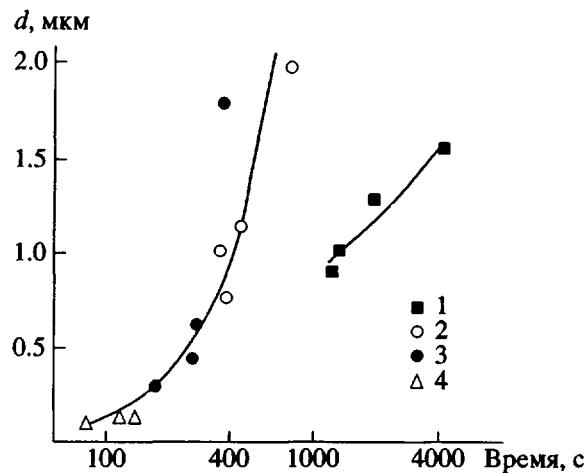


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра капсул d от времени отверждения (процесс PIPS) при 52 (1), 77 (2), 89 (3) и 102°C (4). Полимер – эпоксидная смола, нематик – смесь цианобифенилов [13].

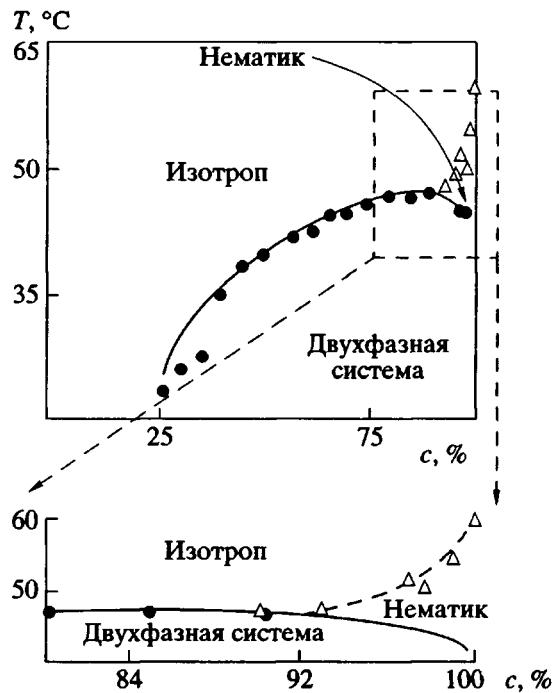


Рис. 3. Фазовая диаграмма, иллюстрирующая процесс разделения фаз (процесс TIPS). Полимер – эпоксидная смола с трет-бутиламином, нематик – смесь цианобифенилов [10]. c – концентрация нематика.

тельны к изменению своих основных параметров при изменении концентрации нематика.

Полимеризация, инициированная УФ-излучением, была осуществлена для получения ЖК-композитов с использованием тиоленов и синтетических смол на основе ненасыщенных олигоэфиров с виниловыми мономерами [18 - 20].

Главное преимущество этого метода – возможность довольно просто (меняя время и интенсивность облучения) в широких пределах варьировать характеристики образцов. Например, с ростом плотности мощности УФ-излучения средний диаметр капсул уменьшается. При плотности мощности 2 мВт/см² он составлял 5 мкм, а при 12 мВт/см² уменьшился до 1 мкм. Однако даже при условиях, обеспечивающих максимальную степень полимеризации, лишь 70% нематика оказывается в капсулах, а 30% жидкого кристалла растворяется в полимере. Это один из серьезных недостатков метода.

В процессе TIPS исходные соединения тщательно смешивают при комнатной температуре и нагревают в течение определенного времени. Полученный полимер нагревают до перехода в вязкую жидкость, к нему прибавляют при перемешивании до 30% нематика, а затем охлаждают. В качестве полимера использовали эпоксидную смолу в смеси с *трет*-бутиламином или гексамином [10, 21]. Эта смесь становилась жидкой при 100°C, и затем ее полимеризовали при 65°C.

На рис. 3 приведена фазовая диаграмма данной смеси. Хорошо видно, что температура фазового разделения зависит от концентрации нематика – с ее ростом температура фазового разделения увеличивается и лишь при больших концентрациях нематика немного снижается. Если сопоставить температуры фазового разделения с температурами перехода нематик–изотропная жидкость T_{NI} (вставка на рис. 3), то видно, что температура фазового разделения совпадает с T_{NI} лишь при умеренных концентрациях нематика.

При таком способе приготовления композита размер капсул определяется скоростью охлаждения расплава; быстрое охлаждение приводит к капсулам небольшого размера. Нематик не успевает выделиться в фазу, и большее его количество остается в полимере. При медленной скорости охлаждения образуются большие капсулы, и основное количество нематика сосредоточено в них.

Процесс SIPS хорошо иллюстрирует фазовая диаграмма полимер–растворитель–нематик (рис. 4) [10, 22]. Гомогенный раствор полимера и нематика показан на этой диаграмме точкой А. Испарение растворителя – это движение по линии АВ. При пересечении линии взаимной несмешиваемости в растворе образуются капли нематика, которые растут до затвердевания полимера. В конечной точке В нематик и полимер окончательно разделены.

В качестве полимеров в процессе SIPS используют, например, ПВА, хлорированный ПП, а также иные термопласти.

Преимущество такого способа получения пленок – возможность создания капсул небольшого

размера (до 0.1 мкм), а недостаток – длительность процесса испарения.

В исходном состоянии ЖК-композит должен сильно рассеивать свет. Это имеет место только в том случае, когда произошло достаточное разделение фаз. При этом морфология полученного композита определяется соотношением полимер–нематик. При небольшой концентрации нематика (<60%) образуются его капсулы. Такая морфология называется морфологией “швейцарского сыра” (рис. 5а). При большой концентрации нематика уже сам полимер собирается в виде малых твердых шариков (морфология “бейсбольных мячей” (рис. 5б)). Следует отметить, что обе структуры используют для электрооптических применений.

ЖК-композиты обычно используют в виде тонких (1 - 100 мкм) слоев между стеклами или пленками, на внутренние поверхности которых нанесены прозрачные электроды (окись олова и индия). Изготовление таких образцов требует большого искусства, так как необходимо точно угадать, когда слои ЖК-композита, нанесенные на каждую опорную поверхность, нужно наложить один на другой, при какой температуре выдерживать и с какой силой сжимать. Все это достигается долгим опытом. Важно заметить, что накладывать опорные поверхности друг на друга нужно тогда, когда слои еще не полностью отверждены. В процессе PIPS и TIPS это лучше всего делать при температуре немножко выше температуры фазового разделения, а в процессе SIPS – после испарения основной массы растворителя, когда композит в целом уже сформировался.

При УФ-отверждении ситуация упрощается. Тонкий капилляр (два стекла или пленки, разделенные прокладками) заполняют смесью мономера с нематиком и при точно выбранной температуре облучают УФ-светом.

СТРУКТУРА НЕМАТИКА В КАПСУЛАХ

Структура нематика в капсулах определяет все электрооптические свойства ЖК-композитов. Она зависит от энергии сцепления молекул нематика с внутренней поверхностью полимера, от формы и размера капсулы, материальных параметров нематика, от напряженности электрического поля.

Нематик в капсулах в целом образует те же типы структур, что и капли нематика, взвешенные в изотропных жидкых матрицах, таких, как глицерин и вода [23 - 26]. Если граничные условия нормальные, то наблюдается радиальная структура (типа “еж”) с точечной дисклинацией в центре (рис. 6а) или осесимметричная структура с экваториальной дисклинацией (рис. 6б). Последняя является неустойчивой и образуется только в



Рис. 4. Схематическая фазовая диаграмма, иллюстрирующая процесс фазового разделения при испарении растворителя (процесс SIPS) [22].

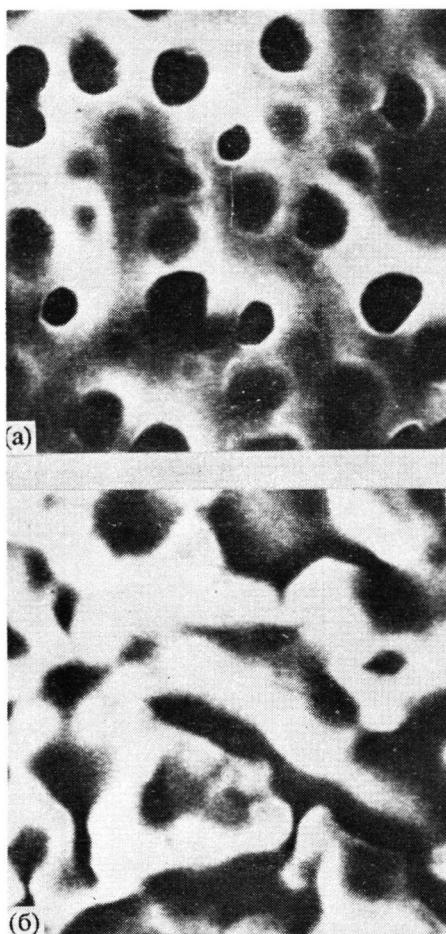


Рис. 5. Микрофотографии ЖК-композитов, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа: а – морфология “швейцарского сыра”, б – морфология “бейсбольных мячей” [16].

присутствии магнитного или электрического полей или при весьма специфических условиях.

При тангенциальных граничных условиях реализуются три структуры – биполярная с двумя то-

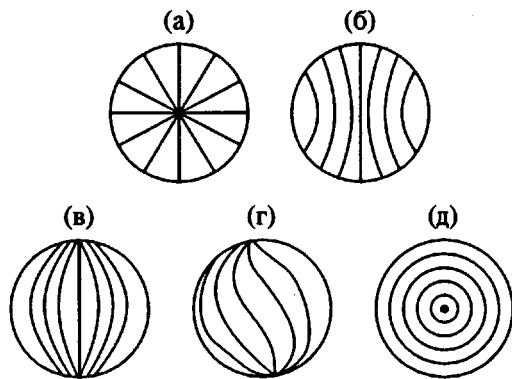


Рис. 6. Схематическое изображение сечений структур нематика в капсулах: а - радиальная, б - осесимметрическая, в - биполярная, г - закрученная биполярная, д - аксиальная.

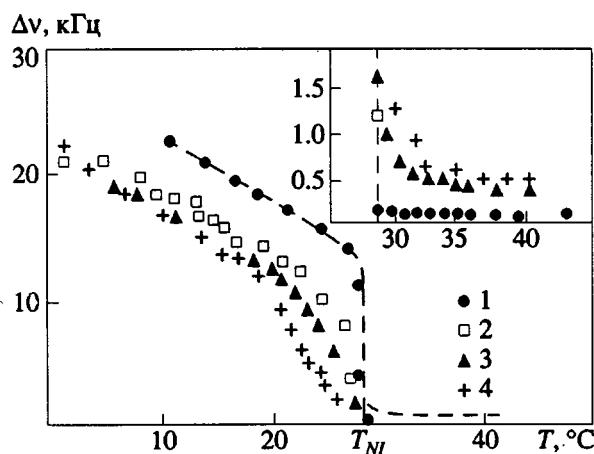


Рис. 7. Температурная зависимость ширины линии ЯМР Δv для ЖК-композита с диаметром капсул 0.35 (1); 0.035 (2); 0.020 (3) и меньше 0.02 мкм (4). На врезке в увеличенном масштабе показана зависимость Δv в области паранематика. Полимер - эпоксидная смола, нематик - пентацианобифенил [35].

чечными дисклинациями на полюсах ("бужум") (рис. 6в), закрученная биполярная структура (рис. 6г) и аксиальная с линейной дисклинацией, соединяющей полюса и проходящей по диаметру капсулы (рис. 6д).

Все эти структуры можно получить теоретически из условия минимума свободной энергии и в предположении сильного сцепления нематика с поверхностью полимера [27 - 31]. Биполярная и радиальная структуры легко находятся в одноконстантном приближении, другие же - при учете всех трех констант упругости. Так, закрученная биполярная структура реализуется только при условии $K_{11} \geq K_{22} + 0.431K_{33}$ [30], аксиальная - при условии $K_{33}/K_{11} < 1$ [26], где K_{11} , K_{22} и K_{33} - кон-

станты упругости деформаций поперечного изгиба, кручений и продольного изгиба соответственно.

Благодаря небольшим размерам капсул нематик в них находится в особом состоянии, при котором на его поведение существенно влияют граничные условия. При этом ограничивающая нематик твердая поверхность играет роль некоторого внешнего поля, изменяющего термодинамическое состояние вещества.

Такая ситуация была рассмотрена ранее [32 - 34] на примере очень тонких (~0.1 мкм) плоских образцов нематика. Было показано, что при уменьшении толщины образцов температура перехода нематик-изотроп (T_{NI}) повышается, а сам этот переход первого рода приобретает черты фазового перехода второго рода. Непрерывное изменение параметра порядка теперь далеко простирается за точку перехода в изотропную фазу - она становится упорядоченной. Часто эту фазу называют "паранематик", подчеркивая ее отличие от неупорядоченной изотропной фазы и родство с нематической мезофазой.

Нематик в капсule ЖК-композита ведет себя так же. Это хорошо видно из рис. 7, где приведена зависимость ширины линии ЯМР, пропорциональная параметру порядка, от температуры для ЖК-композита с капсулами разного диаметра [35]. При диаметре капсул 0.35 мкм имеет место фазовый переход первого рода, а ниже критического значения 0.1 мкм он приобретает все черты фазового перехода второго рода. В области паранематика, в противоположность нематической мезофазе, параметр порядка при фиксированной температуре возрастает с уменьшением диаметра капсулы.

Под действием электрического и магнитного полей структура нематика в капсулах изменяется. При заданном направлении поля ее можно найти [31] теоретически. В качестве параметра обычно используют отношение r/ξ , где r - радиус капсулы, ξ - когерентная длина³.

При нормальных граничных условиях приложении поля происходит переход в осесимметричную структуру. Этот переход наступает скачком при $r/\xi = 4$. При дальнейшем росте напряженности поля структура изменяется лишь вследствие упорядочения приповерхностных слоев.

При тангенциальных граничных условиях ситуация сложнее. В случае биполярной структуры приложении поля в направлении, отличном от направления ориентации директора, наблюдается перемещение "бужумов" по поверхности

³ В случае электрического поля когерентная длина $\xi = 1/E (K_{ii} \epsilon_0 \epsilon_a)^{1/2}$, где E - напряженность электрического поля, K_{ii} - константа упругости, ϵ_0 - электрическая постоянная.

капсулы до положения, в котором их ось оказывается повернутой по полю [36, 37].

Закрученная биполярная структура при достижении некоторого критического поля разрушается – молекулярные линии распрямляются и вытягиваются вдоль оси капсулы по полю.

Аксиальная структура под действием поля переходит в биполярную. Здесь особенность состоит в образовании твистовой дисклинации, линии которой, двигаясь навстречу друг другу, сжимаются и образуют полюса биполярной структуры.

Изменение структуры нематика в капсулах под действием электрического поля – переход Фредерикса, одним из следствий которого является существование критического поля [36]. Однако в этом случае критическое поле зависит не только от материальных констант нематика, диаметра капсул, но и от диэлектрических свойств полимера. Последние корректируют напряженность приложенного внешнего электрического поля в действующее.

Для нормальных граничных условий выражение для критического поля было получено [36] из условия минимума разности упругих энергий радиальной и осесимметричной структур и диэлектрической энергии. Это выражение имеет вид

$$E_{kp} = \frac{\kappa}{d} \left\{ K \left[\alpha \pi \left(1 + \ln \frac{Wd}{4K} \right) - 8 \right] (\epsilon_0 \epsilon_a)^{-1} \right\}^{1/2}, \quad (1)$$

где

$$\kappa = \left[\frac{(2\epsilon_n + \epsilon_{||})^2 (6\epsilon_n + \epsilon_{||} - 2\epsilon_{\perp})^2}{3\epsilon_{||}^2 (12\epsilon_n^2 - \epsilon_{||}^2 + 12\epsilon_n \epsilon_{||} + 2\epsilon_{||} \epsilon_{\perp} + 2\epsilon_{\perp}^2)} \right]^{-1} \quad (2)$$

и ϵ_n , $\epsilon_{||}$ и ϵ_{\perp} – диэлектрические проницаемости соответственно полимера и нематика, параллельно и перпендикулярно директору; W – поверхностная энергия; d – диаметр капсул; K – константа упругости нематика; α – безразмерный параметр, учитывающий наличие в капсule дополнительных деформаций, связанных с конечной кривизной ее поверхности.

Уравнение (1) хорошо согласуется с экспериментом (рис. 8). В области больших d зависимость E_{kp} от $1/d$ линейная, а в области малых d наклон прямой уменьшается. Это прямое влияние члена $\ln(Wd/4K)$ уравнения (1).

Для тангенциальных граничных условий изменение биполярной структуры под действием электрического поля можно легко описать как поворот "бужума" [36, 37]. Суммируя упругий и диэлектрический моменты, было найдено

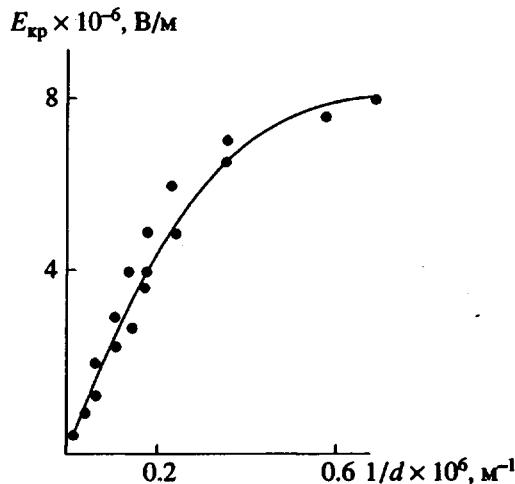


Рис. 8. Зависимость критического поля E_{kp} от обратного диаметра d капсул при нормальных граничных условиях для ЖК-композита на основе силиконового эластомера с нематиком ЖК-807. Теория – кривая, построенная по уравнению (1) при $K = 10^{-11} \text{ H}$, $W = 2 \times 10^{-9} \text{ H/m}$, $\epsilon_n = 3.6$, $\epsilon_{||} = 16$, $\epsilon_{\perp} = 6$, $d = 11.2$ [36].

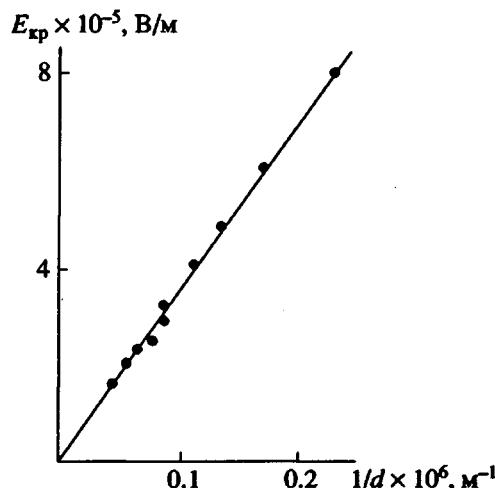


Рис. 9. Зависимость критического поля E_{kp} от обратного диаметра d капсул при тангенциальных граничных условиях для ЖК-композита на основе полиуретана с нематиком (смесь цианобифенилов). Теория – кривая, построенная по уравнению (3) при $K = 10^{-11} \text{ H}$, $\epsilon_a = \bar{\epsilon} = 10$, $\epsilon_n = 3$, $A = 6.3$ [36].

выражение для критического поля

$$E_{kp} = \frac{A (2\epsilon_n + \bar{\epsilon})}{3\epsilon_n d} \left(\frac{K}{\epsilon_0 \epsilon_a} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где A – параметр, зависящий от геометрии капсулы.

Эта формула также хорошо описывает экспериментальные данные (рис. 9). Здесь отклонения

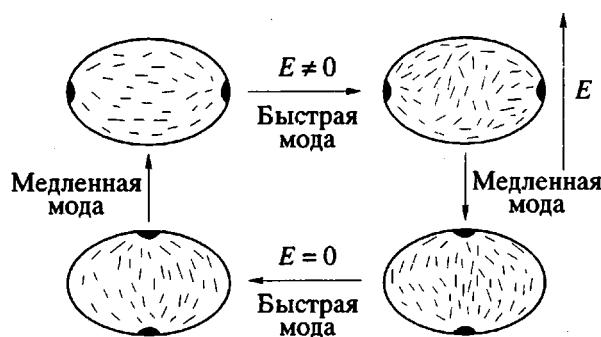


Рис. 10. Схема, поясняющая процесс переориентации биполярной структуры в нематических капсулах под действием электрического поля [38].

от линейной зависимости $E_{kp}^* - 1/d$ не предсказывает теория и не выявил эксперимент.

Если сравнить экспериментальные данные для нормальных и тангенциальных граничных условий, то видно, что при тех же диаметрах капсул критическое поле для нормальных граничных условий на порядок больше, чем для тангенциальных. Это понятно, поскольку в первом случае угол поворота директора по полю для значительной части нематика много больше, чем при тангенциальных граничных условиях.

В реальных образцах ЖК-композитов капсулы не обязательно имеют сферическую форму. Более того, в большинстве случаев (если не применять специальных предосторожностей) форма капсул эллиптическая. Она обусловлена формой образцов (как правило, это тонкие пленки) и спецификой отверждения. В результате эллиптические капсулы ориентируются в образцах таким образом, что их длинные оси располагаются в плоскости пленок. Эллиптичность капсул влияет на величину критического поля [22]. Если a и b – длинная и короткая полуоси капсул, $a = l = a/b$, то при тангенциальных граничных условиях

$$E_{kp}^* = \frac{1}{a} \left[\frac{K(l^2 - 1)}{\epsilon_0 \epsilon_a} \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где E_{kp}^* – действующее поле. Выражая его через диэлектрические проницаемости или сопротивление среды, получим

$$E_{kp} = \frac{(l^2 - 1)^{1/2}}{a} \frac{(2\epsilon_n + \bar{\epsilon})}{3\epsilon_n} \left(\frac{K}{\epsilon_0 \epsilon_a} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

$$E_{kp} = \frac{h(l^2 - 1)^{1/2}}{a} \left(\frac{\rho_n + 2\bar{\rho}}{3\bar{\rho}} \right) \left(\frac{K}{\epsilon_a} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

В уравнении (6) h – толщина образца, ρ_n – сопротивление полимера, $\bar{\rho}$ – среднее сопротивление жидкого кристалла.

Сравнивая уравнения (3) и (4), получим, что

$$A = \frac{h(l^2 - 1)}{a}. \quad (7)$$

Из уравнений (3) и (5) видно, что отступление от сферической формы капсул приводит к повышению величины критического поля. Эксперимент хорошо подтверждает эти выводы [12, 18, 38].

Несферичность капсул играет важную роль и в динамических процессах [22, 37, 39, 40], которые описываются временами включения $\tau_{вкл}$ и выключения $\tau_{выкл}$ эффекта. Первое время – это время ориентации нематика по полю, второе – время релаксации к исходному состоянию после снятия поля.

При тангенциальных граничных условиях $\tau_{вкл}$ легко находится из баланса упругого и диэлектрического моментов и имеет вид

$$\tau_{вкл} = \frac{1}{\gamma_1} \left[\epsilon_0 \epsilon_a E^2 - \frac{K(l^2 - 1)}{a^2} \right]^{-1}, \quad (8)$$

где γ_1 – вращательная вязкость.

Полагая в уравнении баланса моментов внешнее поле равным нулю, получают выражения для $\tau_{выкл}$:

$$\tau_{выкл} = \frac{\gamma_1 a^2}{K(l^2 - 1)}. \quad (9)$$

Динамика процесса переориентации биполярной структуры весьма интересна [38]. Он идет в два этапа – быстрая мода включает в себя переориентацию основной массы нематика, медленная мода – ориентацию приповерхностных слоев, приводящих к перемещению “бужумов” в направлении поля (рис. 10). Те же процессы происходят и при снятии поля. Быстрая мода ($\tau_{вкл}$) имеет порядок десятых миллисекунды, медленная мода – на 3 - 4 порядка больше. В процессе релаксации ($\tau_{выкл}$) быстрая мода укладывается в 1 - 10 мс, а медленная – в 10 - 50 мс. Такой двустадийный процесс экспериментально подтверждается ростом $\tau_{выкл}$ с увеличением длительности приложенного импульсного поля. Действительно, короткий импульс включает только быструю моду, и процесс релаксации будет тоже идти быстро. Длинный импульс захватывает и медленную моду, и обратный процесс проходит тоже медленно.

Для нормальных граничных условий ситуация сложнее [41]. Переориентация “ежа” в осесимметричную структуру осуществляется за счет дисклинационного кольца. Поэтому в выражение

для $\tau_{вкл}$ входит член, зависящий от радиуса R ядра дефекта:

$$\tau_{вкл} = \frac{8r^2\gamma}{3\epsilon_0\epsilon_a E^2 r^2 - 3\pi K \ln(r/R)}, \quad (10)$$

где γ – средняя вязкость.

Оценки и эксперимент показывают, что во всех случаях $\tau_{вкл} < \tau_{выкл}$. Типичные значения $\tau_{вкл}$ для биполярной структуры (5 - 10 мс) больше, чем для радиальной (2 - 5 мс). Времена $\tau_{выкл}$ лежат в тех же пределах.

Вернемся к роли эллиптичности капсул. Из уравнений (8) и (9) видно, что наличие эллиптичности уменьшает $\tau_{вкл}$ и $\tau_{выкл}$. Это хорошо согласуется с экспериментом (рис. 11), причем особенно заметно уменьшение $\tau_{выкл}$. Интересно отметить также, что температурная зависимость времен, довольно резкая для сферических капсул, почти совершенно нивелируется для эллипсовидных капсул.

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Отношение интенсивности света, прошедшего через образец ЖК-композита в выключенном состоянии, к интенсивности прошедшего света во включенном состоянии характеризует один из основных эксплуатационных параметров электрооптических материалов – контраст. Для получения большего контраста необходимо иметь ЖК-композит, максимально рассеивающий свет в исходном состоянии и максимально прозрачный при наложении на него электрического поля.

Как уже было указано выше, соотношение между показателями преломления нематика и полимера определяют интенсивность рассеяния света ЖК-композита в исходном состоянии и его прозрачность под действием электрического поля. Для достижения максимального пропускания должно выполняться условие – показатели преломления нематика n и перпендикулярно направлению поля и полимера n_p должны быть равными. Но оба показателя преломления зависят от длины волны света и температуры, а показатель преломления нематика, кроме того, зависит от направления распространения света. Поэтому согласование показателей преломления оказалось непростой задачей.

Влияние анизотропии показателя преломления нематика на согласование его с n_p хорошо иллюстрирует рис. 12. В принципе возможны два варианта. Первый вариант – в качестве матрицы выбран полимер с $n_p = n_o$ (точка А на рис. 12 их общая точка). Тогда ЖК-композит, находящийся под действием электрического поля, будет прозрачен только для света, падающего нормально к поверхности образца (проходящего через

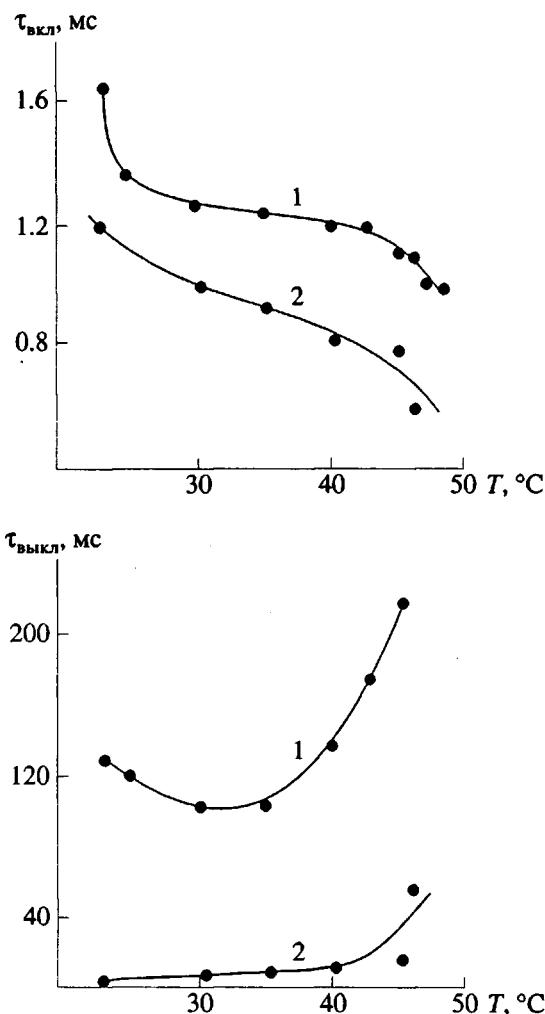


Рис. 11. Температурные зависимости времени ориентации $\tau_{вкл}$ и времени релаксации $\tau_{выкл}$ для ЖК-композита со сферическими (1) и эллиптическими (2) капсулами. ЖК-композит на основе эпоксидной смолы, нематик – смесь цианобифенилов. Эллиптичность капсул $l = 1.1$ [40].

точку А). Но при наблюдении под другими углами образец будет непрозрачен, так как для других направлений $n > n_p$.

Второй вариант – в качестве матрицы выбран полимер с $n_p > n_o$. Тогда ЖК-композит будет прозрачен при рассмотрении его под углами α и $-\alpha$ (точки В на рис. 12), а для других углов наблюдения, в том числе и нормально к поверхности, он будет непрозрачен.

Какой из двух вариантов выбрать, зависит от конкретной задачи, которую “решает” ЖК-композит.

Для получения максимального пропускания дисперсионные характеристики полимера и нематика в идеале должны быть идентичны. Практически этого, конечно, нет. Однако сейчас разработаны [42, 43] способы подбора полимера и

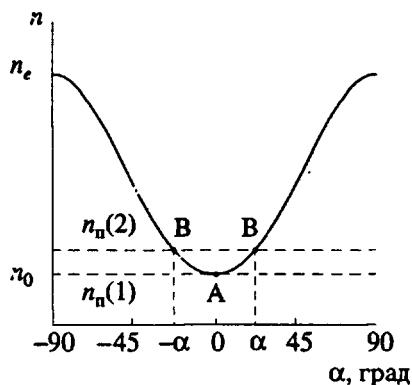


Рис. 12. Схема, иллюстрирующая угловые зависимости показателей преломления нематика и двух полимеров.

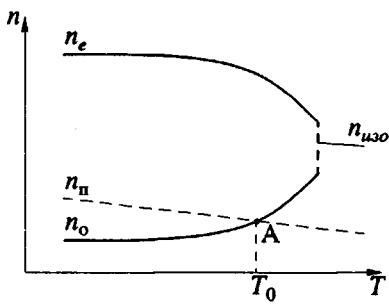


Рис. 13. Схема, иллюстрирующая температурные зависимости показателей преломления нематика и полимера.

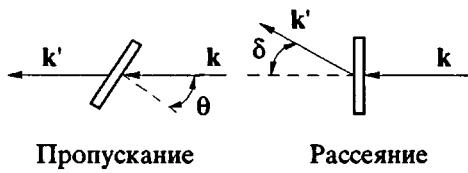


Рис. 14. Геометрия пропускания и рассеяния [45].

нематика, позволяющие минимизировать рассогласование показателей преломления, обусловленное их дисперсионными зависимостями.

Сложнее обстоит дело с температурными зависимостями показателей преломления. Ситуация схематически показана на рис. 13. При нормальном падении света на образец условие $n_n = n_o$ (точка А на рис. 13) имеет место только при одной температуре T_0 . Эта температура должна быть эксплуатационной температурой ЖК-композита.

В связи с такой ситуацией важное значение имеет влияние ДЛП на пропускание света ЖК-композитом. Однако прежде чем рассмотреть этот вопрос, необходимо разобраться в условиях

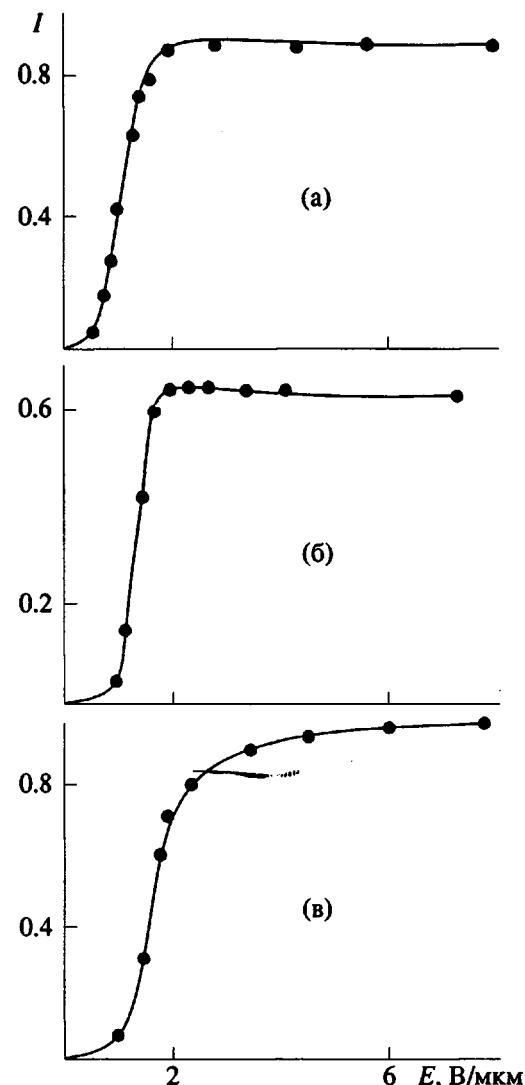


Рис. 15. Зависимость пропускания ЖК-композита при $n_p \sim n_o$ (а), $n_p > n_o$ (б) и $n_p < n_o$ (в) от напряженности электрического поля. Полимер – эпоксидная смола, нематик – смесь цианобифенилов [44].

измерения пропускания и рассеяния света. Геометрия измерения определяется взаимным расположением волновых векторов падающего \mathbf{k} и проходящего \mathbf{k}' света (рис. 14). Пропускание измеряется при фиксированном положении детектора (\mathbf{k}') и изменяющемся угле между нормалью к плоскости образца и \mathbf{k}' . При этом измеряют или H -компоненту прошедшего света, когда плоскость поляризации падающего света перпендикулярна плоскости ($\mathbf{k}\mathbf{k}'$), или V -компоненту, когда плоскость поляризации падающего света лежит в плоскости ($\mathbf{k}\mathbf{k}'$). Рассеяние измеряется при фиксированном положении источника света (\mathbf{k}) и изменяющемся угле δ между нормалью к плоскости образца и \mathbf{k}' .

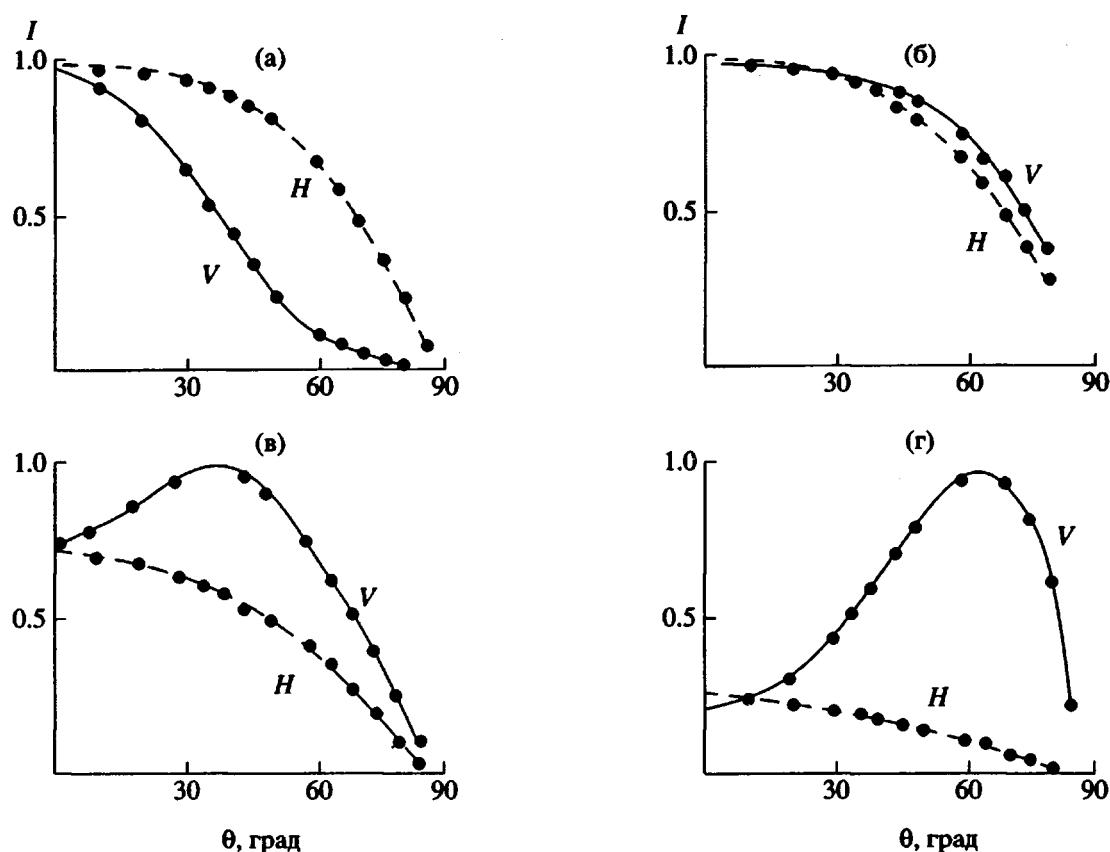


Рис. 16. Угловые зависимости пропускания ЖК-композита $n_n < n_o$ (а), $n_n = n_o$ (б) и $n_n > n_o$ (в, г) при приложении электрического поля 4×10^6 В/м. Полимер – эпоксидная смола, нематик – смесь цианобифенилов: $n_n/n_o = 0.993$ (а), 1.006 (б), 1.020 (в) и 1.046 (г) [44].

Пропускание ЖК-композитов исследовано довольно подробно [10 - 13, 18, 44 - 48]. На рис. 15 показаны зависимости пропускания от напряженности электрического поля для образцов с разным соотношением между n_o и n_n .

Классический случай, когда $n_o = n_n$. Хорошо видно критическое поле, при котором начинается пропускание, быстрое его возрастание и выход на насыщение при 2 В/мкм. При $n_n > n_o$ критическое поле выше, максимум пропускания наблюдается при 2.25 В/мкм (здесь $n_n = n_o$), затем следует небольшой спад – образец теряет свою прозрачность, поскольку при дальнейшем росте напряженности поля увеличивается n , которое становится больше n_n . И наконец, если $n_n < n_o$, то насыщение практически не достигается, так как с увеличением напряженности поля n может только возрастать.

Угловые зависимости пропускания приведены на рис. 16. Хорошо видно, что характер кривой пропускания зависит от соотношения n и n_n только для V -поляризации. Для H -поляризации плоскость поляризации падающего света перпендикулярна директору нематика в капсуле, поэтому угловая зависимость определяется только френ-

левским отражением и изменением оптической длины пути при повороте образца.

Для V -поляризации при $n_n < n_o$ пропускание наблюдается при нормальном падении света. При $n_n > n_o$ максимум имеет место при $\theta \neq 0$, причем с ростом отношения n_n/n_o максимум сдвигается в сторону больших углов.

Влияние формы капсул хорошо видно из рис. 17, на котором приведены угловые зависимости пропускания образца ЖК-композита, подвернутого механической деформации (сдвигу в плоскости образца). Для эллиптических капсул максимум пропускания в выключенном состоянии наблюдается при $\theta = 66^\circ$. При приложении электрического поля максимум сдвигался в сторону меньших углов, как это видно из рис. 17 [39].

Практически важно знать, как меняется пропускание света ЖК-композитов в импульсных электрических полях. На рис. 18 приведены осциллограммы оптического отклика (пропускание) образца ЖК-композита при $n_n > n_o$ на электрический импульс. Хорошо видно, как с ростом напряжения уменьшаются времена включения оптического отклика и при достижении критического напряжения передний фронт оптическо-

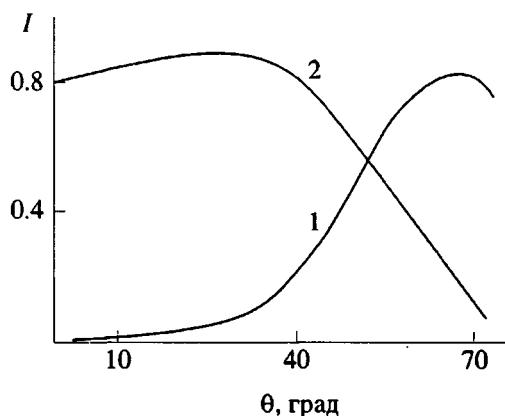


Рис. 17. Кривые пропускания ЖК-композита, подвергнутого механическому сдвигу во включенном и выключенном состояниях. Полимер – полиметилметакрилат, нематик – смесь цианобифенилов [39]. $V = 0$ (1) и 200 В (2).

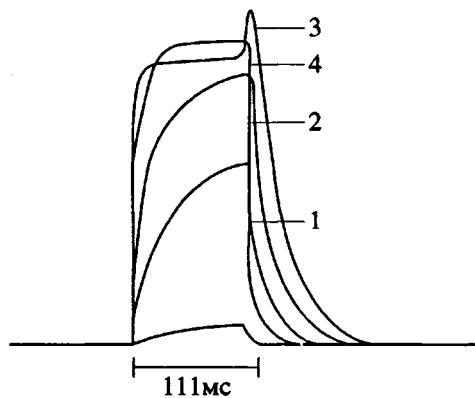


Рис. 18. Пропускание ЖК-композита под действием прямоугольного электрического импульса напряжением 36 (1); 40.8 (2); 51.2 (3) и 103.2 В (4). Полимер – эпоксидная смола, нематик – смесь цианобифенилов [44].

го отклика почти точно повторяет форму прямоугольного электрического импульса. Особенно интересен задний фронт оптического отклика. После снятия некоторого напряжения оптический отклик возрастает, как в случае, показанном на рис. 16б. Как и там, напряжение больше критического переводит нематик в состояние $n < n_n$, где пропускание света меньше, а снятие поля возвращает его в исходное, проходя состояние $n = n_n$ с большим пропусканием света.

И наконец, о влиянии эллиптичности капсул на оптический отклик как результат действия электрического прямоугольного импульса (рис. 19). Выше уже было указано на уменьшение времени релаксации $\tau_{выкл}$ для эллиптических капсул. Этот эффект наглядно проявляется в форме оптического отклика [40]. Если $\tau_{выкл}$ ЖК-компози-

та со сферическими капсулами больше 100 мс (пологий задний фронт), то для образцов с эллиптическими капсулами $\tau_{выкл} < 5$ мс (крупный задний фронт). Разница же в электрооптическом поведении образцов со сплюснутыми и вытянутыми капсулами практически незаметна.

Рассеяние света в ЖК-композитах очень сложно для теоретического описания. Пока разработаны два более или менее приемлемых приближения – в случае небольших капсул это модель Рэлея–Ганса (РГ) [31], в случае больших капсул – это модель аномальной дифракции (АД) [49].

Для количественной характеристики используемых приближений вводят два параметра – kr ($k = 2\pi n_a / \lambda$), который характеризует соотношение между размером капсул и длиной волны света, и $\psi = 2kr|m - 1|$ ($m = n/n_a$), характеризующий разность фаз между лучами, прошедшими капсулой и полимером.

Режим РГ реализуется в случае, когда $kr \leq 1$, а $\psi \ll 1$. Эти условия означают, что размеры капсул сравнимы с длиной волны света и максимальная разность фаз, вызванная прохождением света через капсулу, мала. Тогда внутреннее поле можно считать равным внешнему полю световой волны и каждая капсула действует как независимый рассеиватель.

Условия реализации режима АД следующие: $kr \gg 1$ и $|m - 1| \ll 1$. Они означают, что капсулы много больше длины волны света и отражениями от границ капсул можно пренебречь. Тогда режим можно трактовать как режим пропускания с последующей дифракцией.

Оба приближения предсказывают угловые зависимости интенсивности рассеянного света, однако эксперимент не во всем согласуется с этими предсказаниями. Дело в том, что в ЖК-композитах, как правило, присутствуют капсулы разного размера, рассеивающие в разных режимах. Кроме того, приближения РГ и АД не учитывают многократного рассеяния, а оно в объемных ЖК-композитах играет большую роль.

На рис. 20 показаны экспериментальные кривые рассеяния ЖК-композита в электрическом поле и без поля (включенное и выключенное состояния) [18]. Эти данные получены при апертуре приемного устройства 0.5° . Такая небольшая величина апертуры принципиально важна, поскольку при большой апертуре интенсивность собираемого рассеянного света во включенном и выключенном состояниях была бы одинаковой. На рисунке видны характерные особенности индикаторы рассеяния – резкий узкий максимум при $\delta = 0^\circ$, большие интенсивности во включенном состоянии. Среднее отношение интенсивностей рассеяния “вперед” и “назад” составляет 2.9 : 1 в выключенном состоянии и 11.7 : 1 – во включенном состоянии.

Обращают на себя внимание резкие минимумы рассеяния при $\delta = -90^\circ$ и 90° . Они обусловлены диффузной природой рассеяния ЖК-композитов. Как известно, для таких источников поток, испускаемый в данном направлении, пропорционален проекции площади источника в этом направлении. Естественно, что проекция площади образца при $\delta \rightarrow 90^\circ$ стремится к нулю.

Рассеяние зависит и от величины электрического поля, и от размеров капсул. Анализ этих зависимостей был проведен с помощью довольно простой схемы, в основе которой лежат следующие естественные предположения.

1. Мутность образца пропорциональна числу рассеивающих центров на пути света. Рассеяние, вызванное капсулами данного диаметра, пропорционально их числу, умноженному на поперечное сечение. Общее рассеяние вычисляется как сумма по области распределения, охватывающей все размеры капсул.

2. Капсулы имеют два независимых состояния. Ниже критического поля капсулы вносят вклад в рассеяние пропорционально их площади поверхности. Выше критического поля капсулы совсем не рассеивают. Критическое поле обратно пропорционально ее диаметру. При суммировании (уравнение (12)) капсулы, на которые действует поле выше критического, не учитываются.

3. В поле насыщения рассеяние не равно нулю. Уравнения нормируются, так что рассеяние изменяется от 100% мутности до мутности в поле насыщения.

4. Распределение капсул по размерам не изменяется в процессе затвердения эмульсии в пленку.

Последний пункт очень важен, так как именно на эмульсии экспериментально проводилось построение кривой распределения капсул по размерам. Всего было выбрано 14 типичных размеров от 1.0 до 20.2 мкм.

Используя условия 1 - 4 было получено уравнение, описывающее нормированное рассеяние:

$$H = \frac{S(1-R)}{S_0} + R, \quad (11)$$

где S – рассеяние при электрическом напряжении V , S_0 – рассеяние в отсутствие напряжения, R – экспериментально определенное рассеяние.

Рассеяние вычислялось с помощью следующей суммы:

$$S = \sum_{i=0}^{i=14} \frac{Mf}{d}. \quad (12)$$

Здесь M – объемная доля капсул с диаметром d в эмульсии, а f – ступенчатая функция, используемая для определения, является ли данная капсула рассеивающей или нет. Она изменяется от 1 до 0,

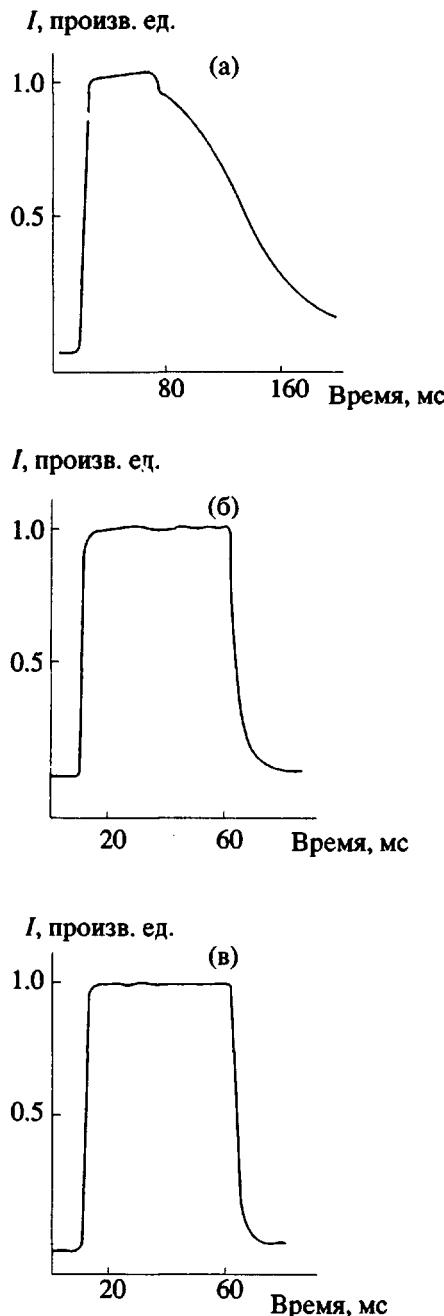


Рис. 19. Оптический отклик ЖК-композита на прямоугольный электрический импульс: а – сферические капсулы, б – сплюснутые эллиптические капсулы, в – вытянутые эллиптические капсулы. Полимер – эпоксидная смола, нематик – электротехническая смесь цианобифенилов и терфенилов [40].

когда приложенное напряжение достигает величины, требуемой для переориентации капсул диаметром d . Таким образом,

$$f = \begin{cases} 0, & \text{если } Vd/E_{kp}h > 1, \\ 1, & \text{если } Vd/E_{kp}h \leq 1. \end{cases} \quad (13)$$

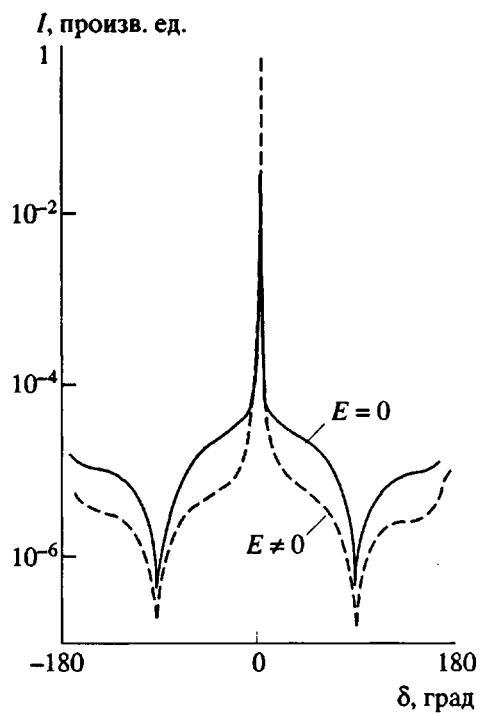


Рис. 20. Зависимость интенсивности I рассеянного ЖК-композитом света от угла рассеяния δ . Полимер — смесь trimетилпропана, три(2-меркаптопропаноата) и алкилсодержащего соединения, нематик — смесь цианобифенилов [18].

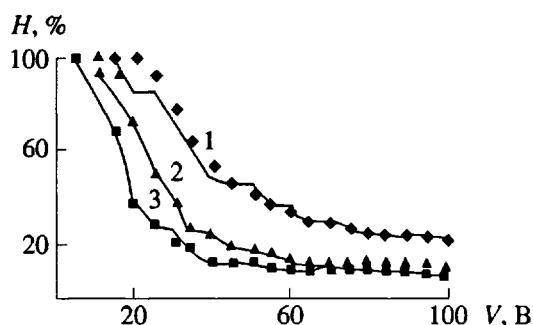


Рис. 21. Зависимость нормированной интенсивности рассеяния H от электрического напряжения для образцов ЖК-композита толщины 25 (1), 17 (2) и 11 мкм (3). Полимер — ПВС, нематик — коммерческая смесь [7].

В этом выражении h — толщина образца, а E_{kp} — критическое поле.

И наконец, $d = 2^{i/3}$ — эмпирическое соотношение, выведенное из кривой распределения капсул по размерам.

Уравнение (11), как оказалось, хорошо описывает экспериментальные данные. Это видно из рис. 21. С ростом напряжения рассеяние довольно

быстро падает, причем наибольшим рассеянием обладают более толстые образцы. Последнее понятно из общефизических соображений.

На рассеяние света ЖК-композитом существенное влияние оказывает введение в него красителей [50 - 52]. Даже если краситель имеет низкий параметр порядка (0.2) и его дихроичное число невелико (1.7), наблюдается большой эффект по сравнению с эффектом, наблюдаемым в дисплеях, работающих на эффекте "гость—хозяин" при введении красителей с высоким дихроичным числом (~7). Такое действие красителей объясняется увеличением поглощения за счет возрастания эффективного пути света, проходящего через ЖК-композит, из-за многократного его отражения от границ капсул в выключенном состоянии. Изменение концентрации красителя заметно не влияет на этот путь, а изменяет размер и плотность капсул и, следовательно, степень рассеяния света. В случае слабоупорядоченных красителей неважно, где растворен краситель — в полимере или в капсule. В случае же дихроичного красителя контраст будет больше, если его содержание в капсулах будет больше.

ПРИМЕНЕНИЕ ЖК-КОМПОЗИТОВ

Нельзя сказать, что ЖК-композиты уже сегодня находят широкое применение. Но их большие потенциальные возможности не оставляют сомнения в том, что вскоре они займут достойное место среди материалов оптоэлектроники [53 - 55].

Сейчас ЖК-композиты используются для построения различного рода устройств для отображения информации (дисплеев) [56, 57]. Такой дисплей представляет собой слой ЖК-композита между двумя стеклами или гибкими пленками, на которые нанесены прозрачные электроды в виде цифровых и буквенных символов. Эта топология ничем не отличается от той, что используют в ЖК-дисплеях [58].

Такие дисплеи изготавливаются в двух вариантах — просвечивающие и отражательные. В просвечивающем варианте заднее опорное стекло прозрачно и освещается флуоресцентной лампой. Макет такого дисплея при управляющем напряжении 60 В обеспечивал контраст 1 : (20 - 28). Если на переднее стекло накладывались синий, зеленый или красный фильтр, то контраст уменьшался до 1 : 11, 1 : 15 и 1 : 11 соответственно.

В отражательном варианте за задним опорным стеклом помещали металлическое зеркало. Контраст в этом случае понижался и составлял 1 : (10 - 26) при управляющем напряжении 30 В. Интервал в контрасте как в том, так и в другом варианте обусловлен его зависимостью от угла наблюдения.

Такие дисплеи могут оказать серьезную конкуренцию даже твистовым телевизионным экра-

нам при использовании для их управления матричной адресации [59]. В данном случае они существенно превосходят твистовые экраны как по контрасту, так и по скорости переключения.

Очень интересны попытки построения цветных дисплеев с использованием эффекта "гость–хозяин" [60, 61]. В таком случае электрическое поле управляет не только рассеянием, но и поглощением света. Поэтому такие дисплеи могут обладать большим цветовым контрастом и малой зависимостью от угла наблюдения. Схематическое изображение конструкции такого дисплея с сенсорным управлением, разработанного американской фирмой "Talig Corporation", показано на рис. 22. Этот дисплей работает на отражение. Отражателем служит зеркало, покрытое желтым фосфоресцирующим красителем. В ЖК-композит на основе полиуретанов введен черный дихроичный азокраситель. В выключенном состоянии дисплей черный вследствие хорошего поглощения света красителем. Во включенном состоянии пленка ЖК-композита пропускает свет, он отражается от заднего экрана, и дисплей становится желтым. Желтые символы на черном фоне (или наоборот) создают впечатление высокого цветового контраста.

Большое будущее имеют ЖК-композиты как среды, регулирующие световые потоки [62]. Уже сейчас они используются для создания световых аттенюаторов в автомашине, самолетах, жилых домах и офисах.

Эффект аттенюации может быть использован для создания простых модуляторов света. Макет такого модулятора был построен [63] в Саратовском университете. Он работал на удвоенной частоте, поскольку переход Фредерикса в нематиках не зависит от знака электрического поля. Однако если приложить к образцу постоянное смещающее поле, можно получить модуляцию и без удвоения частоты. В первом режиме коэффициент модуляции 0.5, во втором – 0.22. Частоты модуляции от 10 до 500 Гц при управляющих напряжениях составляют ~20 В.

В комбинации с фотопроводником такой модулятор может работать как оптически управляемый транспорант [64]. В качестве фотопроводника использовали поликристаллический ZnSe *n*-типа, в качестве ЖК-композита – ПВС с нематической смесью Д-205. Получена пороговая чувствительность 10^{-5} Вт/см², разрешающая способность 30 линий/мм, управляющее напряжение 50 В. Важным преимуществом таких управляемых транспортантов является быстродействие.

ЖК-композиты могут быть использованы как аттенюаторы и в проекционных системах [65, 66]. На рис. 23 показана схема цветного высокoeffективного проектора. Пучок белого света разделяется дихроичными зеркалами 1B, 1G и 1R на три компоненты – синюю, зеленую и красную.

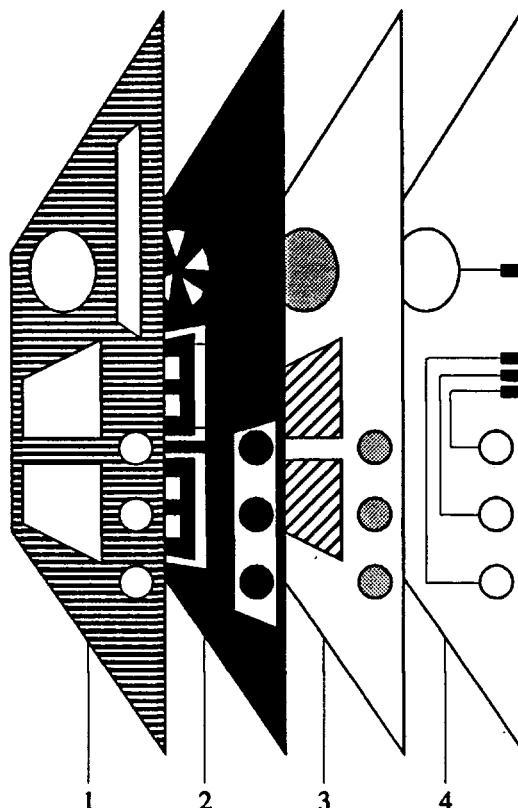


Рис. 22. Схема устройства отображения информации с сенсорным управлением с использованием ЖК-композита, работающего на эффекте "гость–хозяин": 1 – лицевая панель, 2 – пленка ЖК-композита, 3 – отражатель, 4 – сенсорная панель [51].

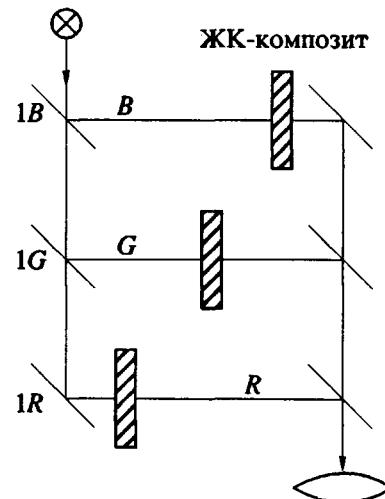


Рис. 23. Схема цветного проектора с использованием ЖК-композитов [65].

На пути этих лучей стоят три аттенюатора из ЖК-композитов, управляющих их интенсивностями. Затем все три луча сводятся в один и проецируются на экран. В этом макете использован

высокоэффективный ЖК-композит на основе эпоксидных смол со смесью цианобифенилов, обеспечивающий полностью включенное состояние при 20 В.

Даже этот далеко не полный перечень практических устройств, в которых используются ЖК-композиты, дает ясное представление о возможностях и перспективах этих материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрооптические полимерные ЖК-композиты – новый класс материалов для оптоэлектроники. Их эра только начинается, и у них блестящая перспектива.

Открытие ЖК-композитов сняло главную претензию инженеров к жидким кристаллам, обусловленную их агрегатным состоянием. Теперь это не жидкость, нуждающаяся в ориентации и герметизации, а твердый, легко формирующийся полимер, из которого можно изготавливать пленки любой формы и размеров. Что же касается их электрооптических свойств, то ими можно легко управлять, меняя структуру нематика в капсулах, их форму и размеры, а также используя в качестве рабочего вещества жидкие кристаллы других типов. Так, уже появились сообщения [67] об использовании ЖК-композита с хиральным нематиком для построения цветного индикатора. Здесь электрическое поле изменяет шаг спирали и, следовательно, длину волны селективно отраженного света, меняя тем самым цвет образца. Перспективным кажется использование в качестве рабочего вещества смектиков A и C, а также хиральных сегнетоэлектрических смектиков C*. В последнем случае оптическая бистабильность, обусловленная дипольной природой этого жидкого кристалла, позволяет управлять с помощью внешнего электрического поля поляризацией проходящего света. Кроме того, по-видимому, можно будет значительно уменьшить времена $\tau_{вкл}$ и $\tau_{выкл}$ [68].

Совсем недавно появилось сообщение [69] об использовании ЖК-композита с морфологией “бейсбольных мячей” (рис. 5б). Смесь нематика, холестерики и смектика C* с 10% полиметилметакрилата позволила получить образцы с $E_{kp} = 1.5 - 2$ В.

Эти новые возможности отнюдь не отодвигают на второй план совершенствование свойств ЖК-композитов с нематиками. Здесь главные перспективы видятся в дальнейшем использовании эффекта “гость–хозяин”. Необходимо решить основную проблему – подобрать такие полимеры, нематики и красители, чтобы последние не растворялись в полимерах. Тогда удастся значительно поднять цветовой контраст, а это откроет перед ЖК-композитами практически неограниченные области применения.

Благодарим С.Е. Беляева и В.П. Шибаева за плодотворные обсуждения многих аспектов химии и физики ЖК-композитов и многочисленные полезные советы и помощь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шевчук С.В., Махотило А.П., Тищенко В.Г. // Холестерические жидкие кристаллы. Новосибирск: Ин-т теор. и прикл. механики, 1976. С. 67.
- Свойства и применение жидкокристаллических термоиндикаторов / Под ред. Жарковой Г.М. Новосибирск: Ин-т теор. и прикл. механики, 1980.
- Сонин А.С. // I Всесоюз. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка: Отд. Ин-та химической физики, 1982. С. 14.
- Graighead H.C., Cheng J., Hackwood S. // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 40. No. 1. P. 22.
- Генералова Э.В., Сонин А.С., Шибаев И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 10. С. 744.
- Ferguson J.L. Pat. USA. 1984. No. 4. 435. 047.
- Drzaic P.S. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. No. 6. P. 2142.
- Drzaic P.S. // Liquid Cryst. 1988. V. 3. No. 11. P. 1543.
- Drzaic P.S. // Proc. SPIE. 1989. V. 1080. P. 11.
- West J.L. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1988. V. 157. P. 427.
- West J.L. // ACS Symp. Liquid Crystalline Polymers. New York: Chem. Soc. 1990. Ser. 435. P. 475.
- Vaz N.A., Smith G.W., Montgomery G.P. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1987. V. 146. P. 17.
- Smith G.W., Vaz N.A. // Liquid Cryst. 1988. V. 3. No. 5. P. 543.
- West J.L., Golemme A., Doane J.W. Pat. USA. 1987. No. 4. 673. 255.
- Doane J.W., Vaz N.A., Wu B.G., Žumer S. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. No. 4. P. 269.
- Smith G.W. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1990. V. 180B. P. 201.
- Курик М.В., Ковальчук А.В., Лаврентович О.Д., Серган В.В. // Укр. физ. журн. 1987. Т. 32. № 8. С. 1211.
- Vaz N.A., Smith G.W., Montgomery G.P. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1987. V. 146. P. 1.
- Lackner A.M., Margerum J.D., Miller L.J. // Japan Display 89. Proceeding of the 9th International Display Research Conference. 1989. P. 400.
- Mucha M., Kryszewski M. // Therm. Anal. 1988. V. 33. No. 12. P. 1177.
- Golemme A., Žumer S., Doane J.W. // Phys. Rev. A. 1988. V. 37. No. 2. P. 549.
- Doane J.W., Golemme A., West J.L., Whitehead J.B., Wu B.G. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1988. V. 165. P. 511.
- Le Roy P., Debeauvais F., Candau S. // Comp. Rend. B. 1972. Т. 274. No. 2. P. 419.
- Candau S., Le Rou P., Debeauvais F. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1973. V. 23. P. 283.
- Воловик Г.Е., Лаврентович О.Д. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1983. Т. 85. № 6. С. 1997.

26. Drzaic P. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1988. V. 154. P. 289.
27. Dubois-Violot E., Parody O. // J. de Phys. C-4. 1969. T. 30. No. 1. P. 57.
28. Press M.J., Arrot A.S. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. No. 3. P. 403.
29. Press M.J., Arrot A.S. // J. de Phys. C-4. 1975. T. 36. No. 2. P. 177.
30. Williams R.D. // J. Phys. A. 1986. V. 19. No. 12. P. 3211.
31. Žumer S., Doane J.W. // Phys. Rev. A. 1986. V. 34. No. 4. P. 3373.
32. Sheng P. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. No. 16. P. 1059.
33. Sheng P. // Phys. Rev. A. 1982. V. 26. No. 3. P. 1610.
34. Poniewierski A., Sluckin T.J. // Liquid Cryst. 1987. V. 2. No. 3. P. 281.
35. Golemme A., Žumer S., Alender D.W., Doane J.W. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. No. 26. P. 2937.
36. Ковальчук А.В., Курик М.В., Лаврентович О.Д., Серган В.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1988. Т. 94. № 5. С. 350.
37. Ковальчук А.В., Лаврентович О.Д., Серган В.В. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 3. С. 197.
38. Drzaic P.S. // Liquid Cryst. 1988. V. 3. No. 11. P. 1543.
39. Wu B.G., Erdmann J.H., Doane J.W. // Liquid Cryst. 1989. V. 5. No. 5. P. 1453.
40. Erdmann J.H., Doane J.W., Žumer S., Chidichimo G. // Proc. SPIE. 1989. V. 1080. P. 32.
41. Ковальчук А.В., Лаврентович О.Д., Серган В.В. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 13. С. 78.
42. Jubb R., Finkenzeller U. // 20 Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle. Freiburg, 1991. S. 1.
43. Vaz N.A., Montgomery G.P. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. No. 8. P. 3161.
44. Wu B.G., West J.L., Doane J.W. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. No. 9. P. 3921.
45. Zhujkov V.A., Shabanov V.F., Zharkova G.M., Vturin L.V. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1990. V. 192. P. 149.
46. Zhujkov V.A., Shabanov V.F., Zharkova G.M., Vladimirov V.M. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1990. V. 179. P. 377.
47. Zharkova G.M., Khachaturyan V.B., Pavlov A.A. // Summer European Liquid Crystals Conference. Abstracts. Vilnius: Vilnius Univ. Publ. Office. 1991. V. 1. P. 92.
48. Whitehead J.B., Žumer S., Doane J.W. // Proc. SPIE. 1989. V. 1080. P. 250.
49. Žumer S. // Phys. Rev. A. 1988. V. 37. No. 10. P. 4006.
50. West J.L., Tamura-Lis, Ondris R. // Proc. SPIE. 1989. V. 1080. P. 48.
51. Drzaic P.S., Wiley R.C., McCoy J. // Proc. SPIE. 1989. V. 1080. P. 41.
52. West J.L., Ondris R., Erdmann M., Doane J.W. // Proc. SPIE. 1990. V. 1257. P. 81.
53. Ковальчук А.В., Курик М.В., Лаврентович О.Д. // Зарубежная радиоэлектроника. 1989. № 5. С. 44.
54. Research Disclosure. 1989. August. P. 559.
55. Doane J.W. // Liquid Crystals: Applications and Uses / Ed. by Bahadur B. World Scientific Publishing Co. 1990.
56. Lackner A.M., Margerum J.D., Ramos E., Wu S.T., Lim K.S. // Proc. SPIE. 1988. V. 958. P. 73.
57. Drzaic P.S. // Eurodisplay 90. The 10th International Display Research Conference. Berlin, 1990.
58. Сухариев А.С. Жидкокристаллические индикаторы. М.: Радио и связь., 1991.
59. Macknik A.B., Jones P., White L. // Proc. SPIE. 1989. V. 1080. P. 169.
60. Drzaic P.S. // Displays. 1991. V. 12. No. 1. P. 2.
61. Konynenburg P., Wipfler R., Smith J.L. // Proc. SPIE. 1989. V. 1080. P. 62.
62. Montgomery G.P. // Proc. SPIE. 1989. V. 1080. P. 242.
63. Афонин О.А., Назанов В.Ф., Новиков А.В. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 15. № 6. С. 33.
64. Афонин О.А., Назанов В.Ф., Новиков А.В. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 2. С. 129.
65. Pisz J., Žumer S., Blinc R., Doane J.W., West J.L. // SID 88 Digest. 1988. V. 19. P. 227.
66. Pisz J., Obnik M., Marin B., Žumer S., Doane J.W. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. No. 8. P. 3826.
67. Crooker P.P., Jang D.K. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. No. 24. P. 2529.
68. Zyryanov V.Ya., Smorgon S.L., Shabanov V.F. // Summer European Liquid Crystals Conference. Abstracts. Vilnius: Vilnius Univ. Publ. Office. 1991. V. 1. P. 141.
69. Jiang P., Asada T. // Chem. Express. 1991. V. 6. No. 12. P. 1005.

Electrooptical Polymeric LC Composites

G. M. Zharkova* and A. S. Sonin**

*Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Institutskaya 4/1, Novosibirsk, 630090 Russia

**Research Institute of Organic Intermediaries and Dyestuffs,
B. Sadovaya ul. 1(4), Moscow, 103787 Russia

Abstract – The paper reviews the current state of the science of LC composites, which are polymeric materials containing nematic liquid crystals in their micropores (capsules). These materials are opaque. However, when an electric field is applied, they become transparent. Methods of LC composite preparation are described, as well as their structure, particularly, as affected by the electric field. Optical and electrooptical properties of the LC composites are discussed in detail. Data is compiled on the magnitude of the critical field and switching-on and switching-off times as affected by various parameters of the LC composites. The most significant applications of the LC composites are also discussed. Some optical devices are described. Some predictions concerning the development of this field are made.

Сдано в набор 25.06.93 г.	Подписано к печати 15.09.93	Формат бумаги 60 × 88 ^{1/8}
Офсетная печать	Усл. печ. л. 20.0	Уч.-изд. л. 21.8
Тираж 838 экз.	Усл. кр.-отт. 171 тыс.	Бум. л. 10.0

Заказ 214

Цена 77 р. 00 к.