

УДК 532.783

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОГЛИНОЙ

В. И. ЛАПАНИК¹⁾, А. П. ЛУГОВСКИЙ¹⁾, С. Н. ТИМОФЕЕВ¹⁾

¹⁾Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ,
ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь

Объектом исследования являются нематические и смектические (сегнетоэлектрические) жидкие кристаллы, содержащие химически модифицированную наноразмерную глину на основе монтмориллонита. Цель работы – получение новых композиционных материалов с улучшенными физико-химическими и электрооптическими свойствами. В ходе исследования были разработаны методы химического модифицирования поверхности наноглины, изучены мезоморфные, диэлектрические и электрооптические свойства нематических и сегнетоэлектрических композиций, допированных наноглиной с модифицированной поверхностью. На основе экспериментальных данных установлены закономерности влияния притягиваемых на поверхность наноглины функциональных групп на мезоморфные, диэлектрические и электрооптические свойства нематических и сегнетоэлектрических композиций. Экспериментально показано, что добавление небольшого количества наноглины в нематический и сегнетоэлектрический жидкокристаллический материал позволяет существенно улучшить время электрооптического отклика, уменьшить значения порогового напряжения и напряжения насыщения. Для сегнетоэлектрических жидких кристаллов добавление наноглины приводит к увеличению угла наклона в слое и повышению спонтанной поляризации.

Ключевые слова: жидкокристаллические нанокомпозиты; диэлектрическая проницаемость; электрооптические параметры; химически модифицированная наноглина; межфазное взаимодействие.

PHYSICO-CHEMICAL AND ELECTRO-OPTICAL PROPERTIES OF LIQUID CRYSTALS DOPED WITH CHEMICALLY MODIFIED NANOCLINE MINERALS

V. I. LAPANIK^a, A. P. LUGOVSKY^a, S. N. TIMOFEEV^a

^aA. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University,
7 Kurčatava Street, Minsk 220045, Belarus

Corresponding author: V. I. Lapanik (lapanik@bsu.by; vlapanik@yahoo.com)

The object of study is nematic and smectic (ferroelectric) liquid crystals containing chemically modified nanoclay based on montmorillonite. The aim of the work is to develop new composite materials with improved physico-chemical and electro-optical properties. During the study, chemical methods were developed for modification of the surface of

Образец цитирования:

Лапаник ВИ, Луговский АП, Тимофеев СН. Физико-химические и электрооптические свойства жидких кристаллов, допированных химически модифицированной наноглиной. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2020;3:76–88.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-3-76-88>

For citation:

Lapanik VI, Lugovsky AP, Timofeev SN. Physico-chemical and electro-optical properties of liquid crystals doped with chemically modified nanocline minerals. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2020;3:76–88. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-3-76-88>

Авторы:

Валерий Иванович Лапаник – заведующий лабораторией оптики конденсированных сред.

Анатолий Петрович Луговский – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории спектроскопии.

Сергей Николаевич Тимофеев – старший научный сотрудник лаборатории оптики конденсированных сред.

Authors:

Valeri I. Lapanik, head of the laboratory of condensed matter optics.

Anatoly P. Lugovsky, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of spectroscopy.

Sergei N. Timofeev, senior researcher at the laboratory of condensed matter optics.

timofeev@bsu.by

nanoclay; the mesomorphic, dielectric, and electro-optical properties of nematic and ferroelectric compositions doped with a nanoclay with a modified surface are studied. On the basis of experimental data, the regularities of the influence of functional groups grafted onto the surface of nanoclay on the mesomorphic, dielectric and electro-optical properties of nematic and ferroelectric compositions are established. It has been shown experimentally that the addition of a small amount of nanoclay to a nematic and ferroelectric liquid crystal material can significantly improve the electro-optical response time and reduce the threshold and saturation voltage values. For ferroelectric liquid crystals, the addition of nanoclay leads to an increase in the tilt angle in the layer and an increase in spontaneous polarization.

Keywords: liquid crystal nanocomposites; dielectric permeability; electro-optical parameters; chemically modified nanoclay; interphase interaction.

Введение

Жидкие кристаллы (ЖК) – это органические, неорганические или металлоорганические, анизотропные по форме молекул вещества, находящиеся в состоянии, промежуточном между твердым кристаллическим и изотропным жидким. Сохраняя основные свойства жидкости, например текучесть, ЖК обладают характерной особенностью твердых кристаллов – анизотропией свойств [1].

В основном ЖК известны своим использованием в жидкокристаллических дисплеях, тем не менее другие сферы применения ЖК тоже важны и многочисленны [2]. Потенциально они могут быть использованы в качестве новых функциональных материалов для электронной, ионной и молекулярной транспортировки, а также сенсорных, каталитических, оптических и биоактивных материалов [3]. Относительно недавно были продемонстрированы возможности их биомедицинских применений, таких как контролируемая доставка лекарств, связывание белка, фосфолипидная маркировка и обнаружение микробов [4].

В последнее время ЖК играют очень важную роль в нанотехнологиях [5–8]. Как известно, наноразмерные частицы (НЧ) не вызывают значительных искажений в ЖК. Поэтому для улучшения физических и электрооптических свойств в ЖК были диспергированы различные наноматериалы [9–13]. Исследованы суспензии ЖК с металлическими, диэлектрическими, полупроводниковыми [8; 14; 15], а также сегнетоэлектрическими [16–18] наночастицами. В частности, сообщалось, что допирование нематиков сегнетоэлектрическими НЧ увеличивает диэлектрическую и оптическую анизотропию, улучшает электрооптический отклик. Суспензии пара- и ферромагнитных частиц в нематиках являются перспективными материалами для создания магнитоупорядочиваемых структур, допирование сегнетоэлектрических ЖК металлическими наночастицами и наночастицами диоксида кремния позволяет увеличить спонтанную поляризацию и диэлектрическую проницаемость и уменьшить времена переключения [16; 18; 19]. Металлические НЧ также использовались для расширения температурного диапазона существования голубой фазы ЖК [20]. Наконец, распределение полупроводниковых квантовых точек в смектических ЖК-полимерах позволяет достичь позиционного упорядочения наночастиц [21; 22].

Растущий интерес к углеродсодержащим материалам связан с их эффективным применением в различных областях. В этом отношении особое значение имеет сочетание ЖК и синтетических аллотропных модификаций углерода, таких как углеродные нанотрубки (УНТ), детонационные нанодиамазды [23] и недавно описанный графен [24–26]. Диспергирование УНТ в нематических и сегнетоэлектрических ЖК [27] является одной из возможностей модификации и улучшения физических, химических и электрооптических свойств ЖК. Было показано, что введение УНТ в нематические ЖК в качестве примеси может уменьшить нежелательный ионный заряд [28–31] и одновременно вращательную вязкость [32] ЖК-матрицы и, как следствие, улучшить время отклика, подавить эффект обратного потока и снизить порог электрооптического эффекта [33]. Но при этом сообщалось и о повышении вязкости за счет увеличения количества УНТ для определенной композиции сегнетоэлектрического ЖК [34].

Наночастицы слоистых минеральных силикатов обладают весьма специфическими оптическими, электрическими и поверхностными свойствами, что может привести к разработке качественно новых композиционных материалов. Подкласс слоистых силикатов включает ряд минералов: сапонит, монтмориллонит, бентонит. Наибольшее применение получил слоистый алюмосиликат монтмориллонит, который входит в состав глины группы смектитов (бентониты, бейделлиты и др.). Монтмориллонит, или наноглина (НГ), – это гидратизированный диоктаэдр-трехслойный силикат. Его кристаллы имеют зерна размером менее 1–2 мкм и ввиду сложной структуры характеризуются наличием отрицательных и положительных зарядов, вследствие чего монтмориллонит может связывать на себя как катионитное,

так и анионитное вещество. Помимо этого, НГ обладает способностью связывать своей поверхностной площадью и пространством между слоями кристалла различные вещества в большом количестве. Она является очень перспективным материалом для создания жидкокристаллических нанокмозитов из-за высокой катионообменной емкости, очень малого размера пластин и большой площади поверхности. Кроме того, химическая природа и пористая структура поверхности НГ, определяющие прочность сцепления с молекулами ЖК, могут быть легко модифицированы, что позволяет повысить стабильность суспензий ЖК.

Одной из важнейших задач при использовании наноматериалов является обеспечение их равномерного распределения в матрице композита. Отличительная особенность НГ – возможность модификации ее поверхности путем присоединения различных функциональных групп, в том числе ЖК-подобных. Такая функционализация, на наш взгляд, позволит предотвратить образование беспорядочных агрегатов наноматериалов за счет обеспечения более сильного взаимодействия между молекулами наноматериала и ЖК и тем самым будет способствовать более однородному распределению наноматериалов в жидкокристаллической среде.

Цель настоящей работы – улучшить физико-химические и электрооптические свойства жидкокристаллических материалов с помощью химически модифицированных нанопластин монтмориллонитовой глины.

Для достижения этой цели требовалось решить следующие задачи:

- разработать методы химического модифицирования поверхности НГ и с их помощью модифицировать поверхность НГ;
- исследовать физические свойства жидкокристаллических композиций, допированных НГ с модифицированной поверхностью;
- установить закономерности влияния привитых на поверхность НГ функциональных групп на мезоморфные, диэлектрические и электрооптические свойства нематических и сегнетоэлектрических нанокмозитов, оптимизировать состав композиций;
- разработать и изготовить экспериментальные образцы быстродействующих индикаторов (модуляторов), исследовать их электрооптические параметры и провести испытания.

Материалы и методы исследования

Измерение температур фазовых переходов ЖК-соединений проводилось методом политермической микроскопии. Для этого ЖК-материал помещался между предметным и покровным стеклами в термокамере Linkam LTS350 (*Linkam Scientific Instruments*, Великобритания). В ходе нагревания или охлаждения определялись температуры фазовых переходов, а по текстуре образца, наблюдаемой в поляризационном микроскопе Meiji ML9430 (*Meiji Techno*, Япония), устанавливался тип мезофазы. При измерении температур фазовых переходов использовалась скорость нагрева (охлаждения) 2 °С/мин с точностью до 0,1 °С.

Для проведения электрооптических измерений были изготовлены тестовые ячейки с толщиной зазора около 5 мкм для нематических ЖК-материалов и 2,5–3,0 мкм для сегнетоэлектрических ЖК. Для создания ориентирующего слоя использовался раствор полиамида Nylon-6, который наносился на стеклянные подложки с предварительно напыленным токопроводящим покрытием ИТО (оксид индия и олова) методом центрифугирования со скоростью вращения 3000 об/мин. Ориентирующие пленки получали в ходе дополнительной обработки подложек при температуре 200 °С в течение 60 мин. Подложки натирали и склеивали с использованием спейсеров. Определение толщины тестовых ЖК-ячеек проводилось интерферометрическим методом с помощью спектрометра, разработанного в лаборатории и обеспечивающего измерения в диапазоне от 0,25 до 15,0 мкм с точностью до ±2 %. Качество ориентации и морфология образцов определялись наблюдениями в поляризационный микроскоп Meiji ML9400 (*Meiji Techno*, Япония) в проходящем белом свете со скрещенными поляризаторами. Диэлектрические измерения осуществлялись с помощью анализатора импеданса Hewlett-Packard 4192A (*Hewlett-Packard*, США). Все измерения проводились при комнатной температуре (20 °С).

Спонтанная поляризация сегнетоэлектрических композиций P_s измерялась путем интегрирования временной зависимости тока переполаризации i_p [35]:

$$P_s = \frac{1}{2S} \int i_p(t) dt,$$

где S – площадь поверхности ячейки, ограниченная проводящими электродами.

Электрооптические характеристики композиций были исследованы с использованием автоматизированной установки для комплексного изучения электрооптических и поляризационных свойств ЖК.

Особенностью этой установки является возможность одновременной регистрации электрооптического отклика, тока переполаризации и интеграла от тока переполаризации. Для регистрации электрооптического отклика ячейка помещалась на поворотный столик между скрещенными поляризаторами. Поворот ячейки позволял определять еще и угол наклона молекул в смектических слоях, как это изложено в работе [36]. В ходе экспериментов измерялись два напряжения: пороговое напряжение V_{10} и напряжение насыщения V_{90} (соответствующие 10 и 90 % от максимальной интенсивности). Для определения этих напряжений зарегистрированные данные зависимости интенсивности света, прошедшего через ячейку, от приложенного напряжения нормировались. Уровни 0 и 100 % выбираются следующим образом: уровень 0 % всегда соответствует неактивному (выключенному) состоянию, и в зависимости от режима контрастности дисплея (положительный или отрицательный) уровень 100 % задается максимальным либо минимальным значением интенсивности, регистрируемым при увеличении напряжения от 0 В до максимального значения управляющего напряжения. Под временем включения понимается время, необходимое для изменения пропускания ячейки от 10 до 90 %, а под временем выключения – от 90 до 10 %.

В качестве компонента для создания органофильных наноструктур был использован природный алюмосиликат со слоистой структурой – монтмориллонит. В своем основном состоянии он имеет двухслойную структуру, состоящую из пластинок с поперечными размерами 70–150 нм и толщиной 1 нм. Изоморфное замещение внутри слоев (Mg^{2+} замещает Al^{3+} в октаэдрической или Al^{3+} замещает Si^{4+} в тетраэдрической структурах) генерирует отрицательные заряды, которые электростатически уравновешиваются катионами щелочных или щелочноземельных металлов, расположенных в промежуточных слоях.

Положительно заряженные четвертичные аммонийные соли (ЧАС) взаимодействуют с отрицательно заряженной поверхностью алюмосиликата, вытесняя внутрислоевые катионы щелочных и щелочноземельных металлов, увеличивая расстояние между силикатными пластинами в несколько раз (до 3–4 нм). Движущая сила данного процесса – электростатическое взаимодействие между положительно заряженными органическими ионами и отрицательно заряженными местами на алюмосиликатных пластинах. Органомодификация обеспечивает совмещение бентонитов с органическими молекулами, облегчает доступ молекул внутрь силикатных слоев за счет увеличения расстояния между силикатными пластинами, создает непосредственно органофильные слои на поверхности алюмосиликата, делая материал термодинамически совместимым с ЖК. Даже несущие положительный заряд ароматические полимеры и олигомеры [37] интеркалируют в межслоевые промежутки глины, раздвигая силикатные пластины лишь на несколько десятых нанометра, располагаясь параллельно алюмосиликатным слоям. Следует ожидать, что для ЖК-материалов этот эффект будет усиливаться благодаря их более высокой самоорганизации.

Модификация монтмориллонита осуществляется множеством ЧАС общей формулы $R_1R_2R_3NCH_3$. В зависимости от строения амина в значительной степени изменяется межплоскостное расстояние слоев. Так, в случае $R_1 = R_2 =$ алифатический $C_{16} - C_{18}$ -радикал, $R_3 = CH_3$, $PhCH_2$ эта величина превышает 3 нм и молекула амина располагается в основном перпендикулярно к плоскости слоев с частичным образованием бимолекулярного слоя. Иная картина наблюдается в случае $R_1 =$ алифатический $C_{16} - C_{18}$ -радикал, $R_2 = R_3 = CH_3$, $PhCH_2$: межплоскостное расстояние находится в области 2 нм, а молекулы аминов расположены параллельно плоскости слоев минерала [38]. Модификации монтмориллонита ЧАС посвящено большое количество работ, причем значительная их часть связана с технологией получения органоглины. Основное количество производимой органоглины используется при создании композиционных материалов на основе различных полимеров. Улучшение механофизических свойств данных композитов достигается за счет применения органоглины с высокими значениями межплоскостных расстояний, при этом размерность частиц может достигать до 1 мкм. Эти требования удешевляют ее массовое производство. Напротив, при использовании органоглины в качестве добавки в ЖК-матрицу размер частиц должен быть на порядок меньше, а межплоскостное расстояние в частице – не таким высоким ввиду значительно меньших размеров молекул ЖК по сравнению с полимерами. В противном случае из-за перпендикулярно расположенных слоев ЧАС ухудшится самоорганизация ЖК.

Формула ЧАС, использованной в качестве модификатора НГ, приведена на рис. 1.

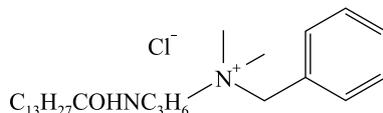


Рис. 1. Четвертичная аммонийная соль,

использованная для модификации монтмориллонита

Fig. 1. Quaternary ammonium salt used to modify montmorillonite

Выбор такой структуры обусловлен необходимостью создания монослоев с параллельным расположением этих молекул в минерале. Следует отметить, что для данного соединения ожидается дополнительное вандерваальсово взаимодействие с плоскостями монтмориллонита за счет полярной амидной группы.

В качестве исходного минерала использована глина из расположенного в Турции месторождения с содержанием монтмориллонита 85–92 %. Водную суспензию минерала с концентрацией 1 % обрабатывали карбонатом натрия для замещения щелочноземельных ионов кальция и магния на натрий с последующим добавлением ЧАС. В результате реакции замещения происходит всплытие образующей органоглины, а кварцевый песок и иловые отложения осаждаются на дно. Проведение замещения в более концентрированной дисперсии [39] не приводит к флотации органоглины, что затрудняет отделение ее от примесей и значительно повышает содержание агломератов. Использование сильно разбавленной суспензии позволяет разбить агломераты монтмориллонита до элементарных частиц минерала.

Экспериментальная часть

К 1000 мл 1 % водной суспензии природного кальциево-магниевого бентанита (Турция) с содержанием 85–92 % монтмориллонита добавляли 10 мл 10 % водного раствора карбоната натрия и оставляли при комнатной температуре на 5 ч. Затем в нагретую до 40–45 °С суспензию добавляли соответствующую ЧАС из расчета 3 г на активное вещество и перемешивали 2 ч при этой температуре. После стояния в течение 6 ч при комнатной температуре верхний слой отделяли, дважды промывали водой и после отжима сухого остатка сушили при 100–110 °С. Полученный продукт дополнительно измельчали на вибрационной мельнице.

Для экспериментальных исследований были приготовлены базовые нематическая (НЖК) и сегнетоэлектрическая (СЖК) смеси. Составы смесей приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Состав базовой нематической смеси

Table 1

The composition of the basic nematic mixture

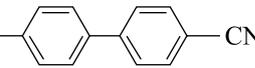
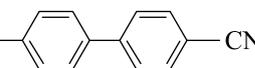
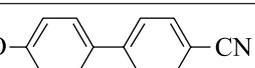
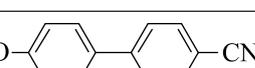
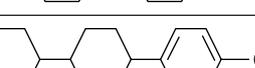
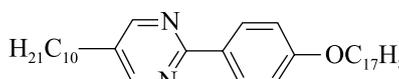
Соединение	Содержание в смеси, вес. %
C_5H_{11} —  —CN	37
C_8H_{17} —  —CN	31
C_3H_7O —  —CN	5
$C_3H_{11}O$ —  —CN	15
C_5H_{11} —  —CN	12

Таблица 2

Состав базовой сегнетоэлектрической смеси

Table 2

The composition of the basic ferroelectric mixture

Соединение	Содержание в смеси, вес. %
$H_{21}C_{10}$ —  — $OC_{17}H_8$	32,4

Окончание табл. 2
Ending table 2

Соединение	Содержание в смеси, вес. %
	17,6
	25,0
	25,0

Для приготовления композитов небольшое количество порошка модифицированной НГ (от 0,1 до 2,2 % по весу) сначала диспергировали в пропанол и перемешивали с помощью микрогомогенизатора диаметром 5 мм при 35 000 об/мин в течение 2 ч с последующей обработкой ультразвуком в ультразвуковом очистителе Emmi-20 (*EMAG Technologies*, Германия) на протяжении 1,5 ч. Этот процесс снижает тенденцию к агрегации нанослоев глины, создавая однородную смесь НГ и пропанола. Далее к этой смеси добавляли базовую нематическую (сегнетоэлектрическую) композицию и перемешивали на вихревой мешалке в течение 0,5 ч при 2000 об/мин, после чего обрабатывали ультразвуком на протяжении 1,5 ч. Затем медленно выпаривали пропанол при повышенной температуре (70 °С) и дегазировали в вакууме (1–3 мбар) в течение 1 ч. Для сравнения: «чистые» ЖК-композиции обрабатывали таким же образом, в частности растворяли в пропанол с последующим медленным выпариванием и дегазацией.

Перед проведением измерений ЖК-композиции, допированные НГ, исследовали с использованием поляризационного оптического микроскопа. Наблюдения в поляризационный микроскоп показали однородные нематические (смектические) текстуры, что указывает на однородное поле директора. Никаких признаков разделения фаз или агрегатов обнаружено не было. Таким образом, структура нанослоев глины является достаточно малой для того, чтобы они существенно не нарушали поле директора из-за их низкой концентрации и равномерного распределения. Можно предположить, что в целях уменьшения упругих искажений в нематической матрице нанослой глины ориентируются таким образом, что плоскость слоя оказывается параллельной директору НЖК.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведена зависимость порогового напряжения и напряжения насыщения от концентрации НГ. Значения порогового напряжения были получены с помощью измерения зависимостей пропускания от приложенного напряжения. Увеличение концентрации НГ приводит к уменьшению порогового напряжения и напряжения насыщения.

Для *S*-эффекта пороговое напряжение $V_{\text{пор}}$, времена включения $t_{\text{вкл}}$ и выключения $t_{\text{выкл}}$ определяются по формуле

$$V_{\text{пор}} = \pi \sqrt{\frac{K_{11}}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}}, \quad t_{\text{вкл}} = \frac{\gamma_1 d^2}{\Delta \epsilon \epsilon_0 V^2 - K_{11} \pi^2}, \quad t_{\text{выкл}} = \frac{\gamma_1 d^2}{K_{11} \pi^2}, \quad (1)$$

где K_{11} – константа упругости поперечного изгиба; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; $\Delta \epsilon$ – диэлектрическая анизотропия смеси; γ_1 – вращательная вязкость; d – толщина ячейки; V – приложенное напряжение.

Результаты измерений (см. рис. 2–4) ясно показывают, что допирование нематических ЖК монтмориллонитом снижает пороговое напряжение и значительно улучшает времена оптического отклика (как включения, так и выключения). Из данных, представленных на рис. 4, видно, что время выключения ЖК-ячейки, допированной НГ с концентрацией 1 %, уменьшается почти в 4 раза в сравнении с «чистым» ЖК.

Исходя из результатов измерений пороговых напряжений, представленных на рис. 2, и формулы (1) для порогового напряжения, можно вычислить величину константы упругости K_{11} для «чистых» смесей и смесей, допированных НГ. Расчеты показывают, что добавление НГ в НЖК приводит к значительному снижению константы упругости. Например, для «чистой» смеси НЖК и смеси с добавлением 1 % НГ значения констант упругости K_{11} составляют $4,31 \cdot 10^{-11}$ Н и $2,83 \cdot 10^{-11}$ Н соответственно.

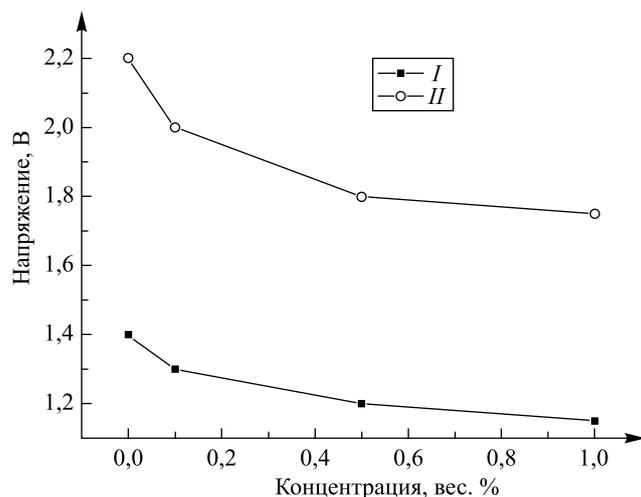


Рис. 2. Зависимость порогового напряжения (V_{10}) и напряжения насыщения (V_{90}) НЖК-смеси от концентрации НГ в композите: I – V_{10} ; II – V_{90}

Fig. 2. Dependence of threshold voltage (V_{10}) and saturation voltage (V_{90}) of the NLC mixture on the concentration of NC in the composite: I – V_{10} ; II – V_{90}

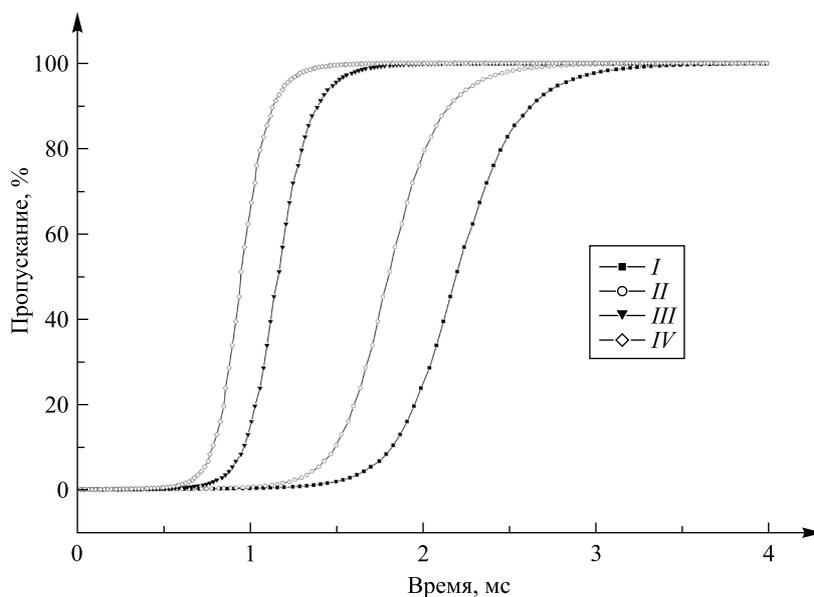


Рис. 3. Времена включения ЖК-ячеек с разной концентрацией НГ: I – НЖК ($t_{\text{вкл}} = 0,79$ мс); II – НЖК + 0,1 % НГ ($t_{\text{вкл}} = 0,65$ мс); III – НЖК + 0,5 % НГ ($t_{\text{вкл}} = 0,42$ мс); IV – НЖК + 1 % НГ ($t_{\text{вкл}} = 0,34$ мс)

Fig. 3. Turn-on times of LC cells with different NC concentrations: I – NLC ($t_{\text{on}} = 0.79$ ms); II – NLC + 0.1 % NC ($t_{\text{on}} = 0.65$ ms); III – NLC + 0.5 % NC ($t_{\text{on}} = 0.42$ ms); IV – NLC + 1 % NC ($t_{\text{on}} = 0.34$ ms)

Из формулы (1) следует, что для постоянных значений величины зазора d и приложенного напряжения V времена переключения будут уменьшаться при снижении вращательной вязкости γ_1 , а также при увеличении константы упругости K_{11} и диэлектрической анизотропии смеси $\Delta\epsilon$.

Результаты измерений частотной зависимости компонент диэлектрической проницаемости для смесей НЖК и НЖК + НГ приведены на рис. 5. Полученные данные показывают, что добавление 1 % образца НГ в НЖК практически не влияет на величину диэлектрической анизотропии смеси $\Delta\epsilon$.

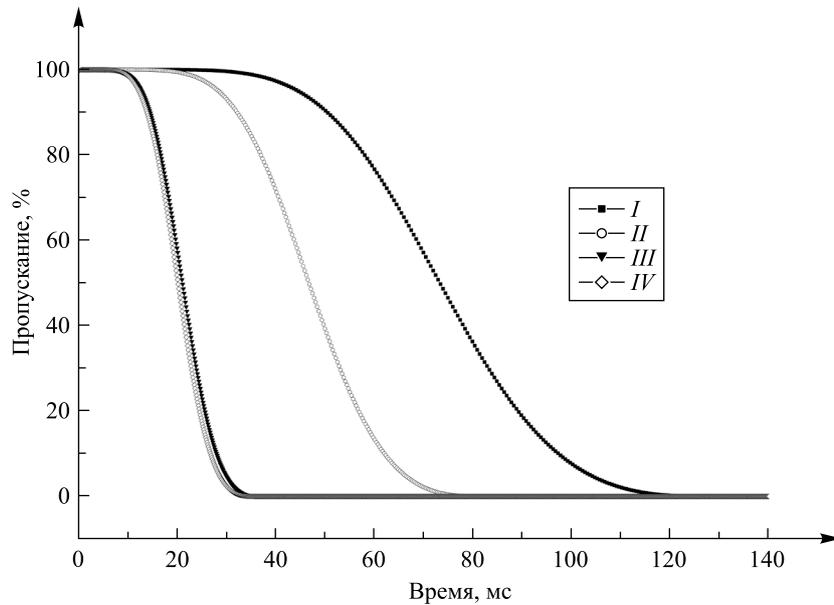


Рис. 4. Времена выключения ЖК-ячеек с разной концентрацией НГ:
I – НЖК ($t_{\text{выкл}} = 46,8$ мс); II – НЖК + 0,1 % НГ ($t_{\text{выкл}} = 30,3$ мс);
III – НЖК + 0,5 % НГ ($t_{\text{выкл}} = 13,4$ мс); IV – НЖК + 1 % НГ ($t_{\text{выкл}} = 12,8$ мс)

Fig. 4. Turn-off times of LC cells with different NC concentrations:
I – NLC ($t_{\text{off}} = 46.8$ ms); II – NLC + 0.1 % NC ($t_{\text{off}} = 30.3$ ms);
III – NLC + 0.5 % NC ($t_{\text{off}} = 13.4$ ms); IV – NLC + 1 % NC ($t_{\text{off}} = 12.8$ ms)

Таким образом, снижение порогового напряжения при добавлении НГ напрямую связано с уменьшением константы упругости K_{11} . Но уменьшение константы упругости приводит к увеличению времен переключения (согласно формуле (1)).

Наблюдаемое нами в экспериментах значительное снижение времен переключения, очевидно, обусловлено существенным уменьшением вращательной вязкости смеси НЖК при добавлении в нее НГ. Вращательная вязкость ориентированного ЖК относится к трению директора ЖК во время процесса вращения в неподвижной жидкости. Величина вращательной вязкости зависит от молекулярной структуры, межмолекулярных взаимодействий, температуры и наличия свободных ионов в смеси. Так как низкая концентрация НГ не сильно влияет на величину $\Delta\epsilon$, можно предположить, что межмолекулярные взаимодействия в НЖК существенно не изменяются. В научной литературе есть несколько сообщений о том, что уменьшение количества свободных ионов в смеси имеет тенденцию к снижению вращательной вязкости ЖК [40–42]. Пористая структура НГ может эффективно захватывать подвижные ионы, находящиеся в жидкокристаллической среде. Наличие меньшего количества свободных ионов снижает внутреннее трение (и, следовательно, γ_1 среды ЖК), позволяя молекулам ЖК вращаться быстрее.

Сами слои НГ при этом являются внешними добавками в ЖК и могут увеличить внутреннее трение. Поэтому, с одной стороны, уменьшение количества свободных ионов способствует снижению вращательной вязкости, а с другой стороны, слои НГ ее увеличивают. Поскольку концентрация нанослоев глины очень мала, их присутствие не может превышать эффект уменьшения количества ионов. Поэтому найти количественную связь между снижением концентрации свободных ионов и вращательной вязкостью γ_1 в этой сложной системе будет трудно.

Еще более интересным является влияние модифицированной НГ на свойства сегнетоэлектрических ЖК.

Результаты измерений, приведенные на рис. 6, ясно показывают, что ячейка, заполненная композицией СЖК + НГ, переключается намного быстрее, чем ячейка, заполненная «чистым» СЖК.

Время оптического отклика сегнетоэлектрического жидкокристаллического материала пропорционально вращательной вязкости и обратно пропорционально спонтанной поляризации:

$$\tau = \frac{\gamma_1}{P_s E},$$

где E – приложенное электрическое поле.

Согласно этой формуле увеличение спонтанной поляризации P_s и уменьшение вращательной вязкости γ_1 приведет к более быстрому отклику при неизменном приложенном напряжении E . По этой причине мы провели эксперименты по измерению спонтанной поляризации P_s «чистых» смесей СЖК и смесей СЖК + НГ. Результаты этих измерений представлены в табл. 3.

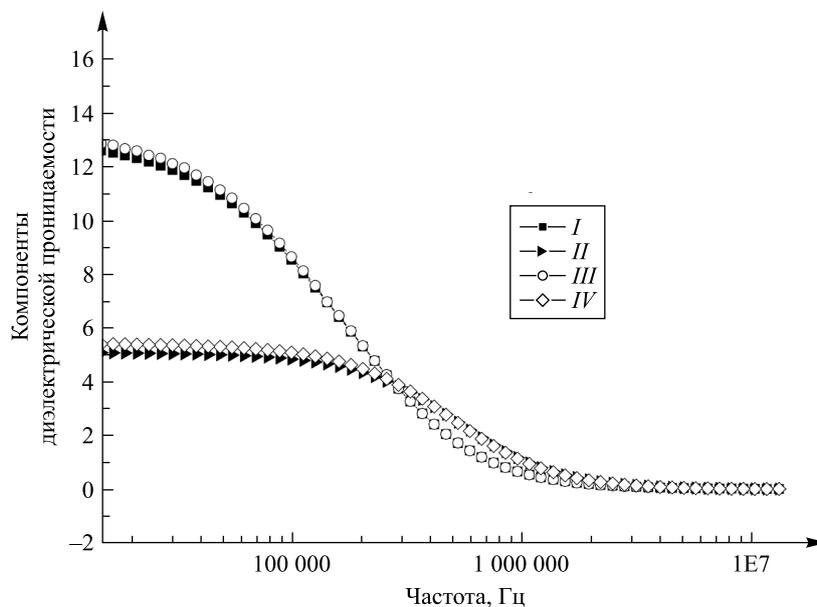


Рис. 5. Спектр диэлектрической проницаемости «чистого» НЖК и НЖК + НГ (1 % по весу):
 $I - \epsilon_{\parallel}$ (НЖК); $II - \epsilon_{\perp}$ (НЖК); $III - \epsilon_{\parallel}$ (НЖК + НГ); $IV - \epsilon_{\perp}$ (НЖК + НГ)

Fig. 5. Dielectric permeability spectrum of «pure» NLC and NLC + NC (1 % by weight):
 $I - \epsilon_{\parallel}$ (NLC); $II - \epsilon_{\perp}$ (NLC); $III - \epsilon_{\parallel}$ (NLC + NC); $IV - \epsilon_{\perp}$ (NLC + NC)

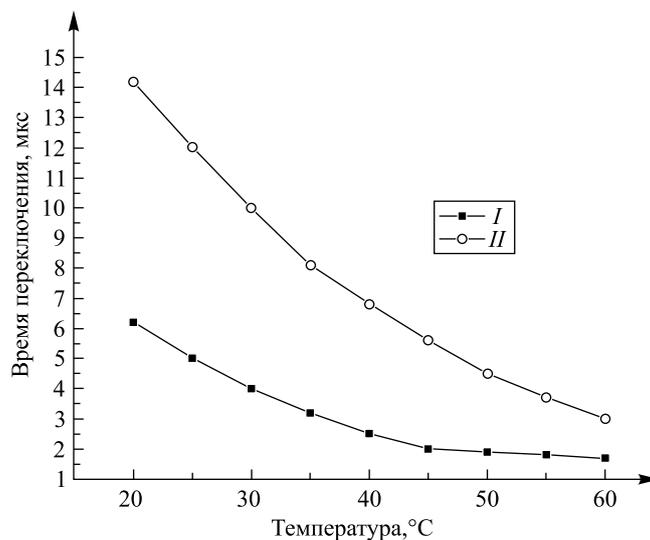


Рис. 6. Время переключения тестовых ячеек:
 $I -$ СЖК + НГ (ячейка с сегнетоэлектрическим ЖК, допированным НГ);
 $II -$ СЖК (ячейка с сегнетоэлектрическим ЖК)

Fig. 6. Test cell switching time:
 $I -$ FLC + NC (cell with ferroelectric LC doped with NC);
 $II -$ FLC (cell with ferroelectric LC)

Физические и электрооптические свойства сегнетоэлектрических композиций

Physical and electro-optical properties of ferroelectric compositions

Композиция	Содержание НГ, вес. %	Температура фазового перехода $S_{mC}^* - S_{mA}$, °C	Спонтанная поляризация, нК/см ²	Угол наклона в слое, град	Время переключения, мкс
СЖК	0	61,0	27	26,0	12,8
СЖК + НГ	0,2	61,6	28	26,5	10,0
СЖК + НГ	0,7	62,3	30	28,0	7,2
СЖК + НГ	1,2	62,8	31	28,5	6,6
СЖК + НГ	1,7	63,1	32	29,0	6,2
СЖК + НГ	2,2	63,1	32	29,0	6,2

Образцы смектических ЖК, допированных НГ, характеризуются большими величинами спонтанной поляризации P_s по сравнению с «чистым» СЖК. Этот результат указывает на структурную модификацию хиральной смектической фазы C вследствие добавления НГ. Так как в сегнетоэлектрических ЖК величина, пропорциональная спонтанной электрической поляризации кристалла, является параметром порядка, более высокое значение P_s доказывает улучшение упорядоченности в смектической C^* -фазе.

Заключение

Химическая модификация НГ приводит к увеличению сродства между молекулами ЖК и НГ, а также к улучшению электрооптических свойств композитов НЖК + НГ и СЖК + НГ.

Экспериментально показано, что добавление небольшого количества НГ в нематический и сегнетоэлектрический жидкокристаллический материал позволяет значительно улучшить время электрооптического отклика (до 4 раз в зависимости от концентрации). Также для НЖК уменьшаются значения порогового напряжения (на 18 %) и напряжения насыщения (на 20 %), что связано с сильным влиянием НГ на вязкоупругие свойства ЖК-композиций, особенно на вращательную вязкость. Очевидно, что значительное снижение вращательной вязкости связано с уменьшением количества свободных ионов в нанокompозите.

Для сегнетоэлектрических ЖК добавление НГ приводит к увеличению угла наклона в слое ЖК и повышению спонтанной поляризации, что связано с улучшением как позиционного, так и наклонного ориентационного упорядочения молекул в слоях ЖК вследствие более сильного взаимодействия между молекулами наноматериала и ЖК.

Библиографические ссылки

1. Goodby J, Collings P, Kato T, Tschierske C, Gleeson H, Raynes P, editors. *Handbook of liquid crystals. Volume set 8*. 2nd edition. [S. l.]: Wiley-VCH; 2014. 5240 p. DOI: 10.1002/9783527671403.
2. Минько А, Лапаник В, Последович М. Разработка новых ЖК-материалов и устройств на их основе. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2018;2:151–159.
3. Kato T, Mizoshita N, Kishimoto K. Functional liquid-crystalline assemblies: self-organized soft materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 2005;45(1):38–68. DOI: 10.1002/anie.200501384.
4. Woltman SJ, Jay GD, Crawford GP. Liquid-crystal materials find a new order in biomedical applications. *Nature Materials*. 2007; 6:929–938. DOI: 10.1038/nmat2010.
5. Kumar S. Discotic-functionalized nanomaterials. *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*. 2007;37:327–331. DOI: 10.1080/15533170701385754.
6. Hegmann T, Qi H, Marx VM. Nanoparticles in liquid crystals: synthesis, self-assembly, defect formation and potential applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2007;17:483–508. DOI: 10.1007/s10904-007-9140-5.
7. Cseh L, Mehl G. Structure-property relationships in nematic gold nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*. 2007;17(4): 311–315. DOI: 10.1039/B614046G.
8. Qi H, Hegman T. Impact of nanoscale particles and carbon nanotubes on current and future generations of liquid crystal displays. *Journal of Materials Chemistry*. 2008;18(28):3288–3294. DOI: 10.1039/B718920F.

9. Qi H, Kinkead B, Hegmann T. Effects of functionalized metal and semiconductor nanoparticles in nematic liquid crystal phases. *Proceedings of SPIE*. 2008;6911:691106. DOI: 10.1117/12.759473.
10. Qi H, Hegmann T. Formation of periodic stripe patterns in nematic liquid crystals doped with functionalized gold nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*. 2006;16(43):4197–4205. DOI: 10.1039/B611501B.
11. Shiraiishi Y, Toshima N, Maeda K, Yoshikawa H, Xu J, Kobayashi S. Frequency modulation response of a liquid-crystal electro-optic device doped with nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 2002;81(15):2845–2847. DOI: 10.1063/1.1511282.
12. Kobayashi S, Toshima N. Nanoparticles and LCDs: it's a surprising world. *Information Display*. 2007;23:26–35.
13. Yoshida H, Kawamoto K, Kubo H, Tsuda A, Fujii A, Kuwabata S, et al. Nanoparticle-dispersed liquid crystals fabricated by sputter doping. *Advanced Materials*. 2010;22(5):622–626. DOI: 10.1002/adma.200902831.
14. Shivakumar U, Mirzaei J, Feng X, Sharma A, Moreira P, Hegmann T. Nanoparticles: complex and multifaceted additives for liquid crystals. *Liquid Crystals*. 2011;38(11–12):1495–1514. DOI: 10.1080/02678292.2011.605477.
15. Stamatoiu O, Mirzaei J, Feng X, Hegmann T. Nanoparticles in liquid crystals and liquid crystalline nanoparticles. In: Tschierske C, editor. *Liquid Crystals*. Berlin: Springer; 2012. p. 331–393. (Topics in Current Chemistry; volume 318). DOI: 10.1007/128_2011_233.
16. Reznikov Y, Buchnev O, Tereshchenko O, Reshetnyak V, Glushchenko A, West J. Ferroelectric nematic suspension. *Applied Physics Letters*. 2003;82(12):1917–1919. DOI: 10.1063/1.1560871.
17. Buchnev O, Cheon CI, Glushchenko A, Reznikov Yu, West JL. New non-synthetic method to modify properties of liquid crystals using micro- and nanoparticles. *Journal of the Society for Information Display*. 2005;13(9):749–754. DOI: 10.1889/1.2080512.
18. Li F, Buchnev O, Cheon C, Glushchenko A, Reshetnyak V, Reznikov Y, et al. Orientational coupling amplification in ferroelectric nematic colloids. *Physical Review Letters*. 2006;97(14):147801. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.147801.
19. Lopatina LM, Selinger JV. Theory of ferroelectric nanoparticles in nematic liquid crystals. *Physical Review Letters*. 2009;102(19):197802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.197802.
20. Yoshida H, Tanaka Y, Kawamoto H, Kubo K, Fujii A, Kuwabata S, et al. Nanoparticle-stabilized cholesteric blue phases. *Applied Physics Express*. 2009;2:121501. DOI: 10.1143/APEX.2.121501.
21. Shandryuk G, Matukhina E, Vasil'ev R, Rebrov A, Bondarenko G, Merekalov A, et al. Effect of H-bonded liquid crystal polymers on CdSe quantum dot alignment within nanocomposite. *Macromolecules*. 2008;41(6):2178–2185. DOI: 10.1021/ma701983y.
22. Tal'roze RV, Shandryuk GA, Merekalov AS, Shatalova AM, Otmakhova OA. Alignment of nanoparticles in polymer matrices. *Polymer Science Series A*. 2009;51(11):1194–1203. DOI: 10.1134/S0965545X09110030.
23. Lapanik V, Lugouskiy A, Timofeev S, Haase W. Influence of the size and the attached organic tail of modified detonation nanodiamond on the physical properties of liquid crystals. *Liquid Crystals*. 2014;41(9):1332–1338. DOI: 10.1080/02678292.2014.919673.
24. Zhang S, Kumar S. Carbon nanotubes as liquid crystals. *Small*. 2008;4(9):1270–1283. DOI: 10.1002/smll.200700082.
25. Bisoyi HK, Kumar S. Carbon-based liquid crystals: art and science. *Liquid Crystals*. 2011;38(11–12):1427–1449. DOI: 10.1080/02678292.2011.597882.
26. Lapanik V, Timofeev S, Haase W. Electro-optic properties of nematic and ferroelectric liquid crystalline nanocolloids doped with partially reduced graphene oxide. *Phase Transitions*. 2016;89(2):133–143. DOI: 10.1080/01411594.2015.1067703.
27. Arora P, Mikulko A, Podgornov F, Haase W. Dielectric and electro-optic properties of new ferroelectric liquid crystalline mixture doped with carbon nanotubes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2009;502(1):1–8. DOI: 10.1080/15421400902813592.
28. Lee W, Wang C-Yu, Shih Yu-C. Effects of carbon nanosolids on the electro-optical properties of a twisted nematic liquid-crystal host. *Applied Physics Letters*. 2004;85(4):513–515. DOI: 10.1063/1.1771799.
29. Rahman M, Lee W. Scientific duo of carbon nanotubes and nematic liquid crystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009;42(6):063001. DOI: 10.1088/0022-3727/42/6/063001.
30. Baik I-S, Jeon SY, Lee SH. Electrical-field effect on carbon nanotubes in a twisted nematic liquid crystal cell. *Applied Physics Letters*. 2005;87(26):263110. DOI: 10.1063/1.2158509.
31. Scalia G, Lagerwall JPF, Schymura S, Haluska M, Giesselmann F, Roth S. Carbon nanotubes in liquid crystals as versatile functional materials. *Physica Status Solidi (b)*. 2007;244(11):4212–4217. DOI: 10.1002/pssb.200776205.
32. Chen HYu, Lee W, Clark N. Faster electro-optical response characteristics of a carbon-nanotube-nematic suspension. *Applied Physics Letters*. 2007;90(3):033510. DOI: 10.1063/1.2432294.
33. Huang C-Y, Pan H-C, Hsieh C-T. Electrooptical properties of carbon-nanotube-doped twisted nematic liquid crystal cell. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2006;45(1-8A):6392–6394. DOI: 10.1143/JJAP.45.6392.
34. Yakemseva M, Dierking I, Kapernaum N, Usoltseva N, Giesselmann F. Dispersions of multi-wall carbon nanotubes in ferroelectric liquid crystals. *The European Physical Journal E*. 2014;37:7. DOI: 10.1140/epje/i2014-14007-4.
35. Miyasato K, Abe S, Takezoe H, Fukuda A, Kuzev E. Direct method with triangular waves for measuring spontaneous polarization in ferroelectric liquid crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1983;22(2–10):L661. DOI: 10.1143/JJAP.22.L661.
36. Baikalov VA, Beresnev LA, Blinov LM. Measures of the molecular tilt angle and optical anisotropy in ferroelectric liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1985;127(1):397. DOI: 10.1080/00268948508080854.
37. Okada A, Usuki A. Twenty years of polymer-clay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2006;291(12):1449–1476. DOI: 10.1002/mame.200600260.
38. Jawaid M, Quaiss Abou el Kacem K, Bouhfid R, editors. *Nanoclay reinforced polymer composites: natural fibre/nanoclay hybrid composites*. Singapore: Springer; 2016. 296 p. DOI: 10.1007/978-981-10-0950-1.
39. Бейдер ЭЯ, Петрова ГН, Покидько БВ, Битт ВВ, Скляревская НМ, авторы; Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, правообладатель. *Способ модифицирования наносиликатов*. Патент RU 2433954 С1. 11 мая 2010 г.
40. Basun SA, Cook G, Reshetnyak VYu, Glushchenko AV, Evans DR. Dipole moment and spontaneous polarization of ferroelectric nanoparticles in a nonpolar fluid suspension. *Physical Review B*. 2011;84(2):024105. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.024105.
41. Herrington MR, Buchnev O, Kaczmarek M, Nandhakumar I. The effect of the size of BaTiO₃ nanoparticles on the electro-optic properties of nematic liquid crystals. *Molecular Crystals Liquid Crystals*. 2010;527(1):72/[228]–79/[235]. DOI: 10.1080/15421406.2010.486362.
42. Basu R, Garvey A. Effects of ferroelectric nanoparticles on ion transport in a liquid crystal. *Applied Physics Letters*. 2014;105(15):151905. DOI: 10.1063/1.4898581.

References

1. Goodby J, Collings P, Kato T, Tschierske C, Gleeson H, Raynes P, editors. *Handbook of liquid crystals. Volume set 8*. 2nd edition. [S. l.]: Wiley-VCH; 2014. 5240 p. DOI: 10.1002/9783527671403.
2. Minko A, Lapanik V, Pasliadovich M. Development of new liquid crystal materials and devices. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2018;2:151–159. Russian.
3. Kato T, Mizoshita N, Kishimoto K. Functional liquid-crystalline assemblies: self-organized soft materials. *Angewandte Chemie. International Edition*. 2005;45(1):38–68. DOI: 10.1002/anie.200501384.
4. Woltman SJ, Jay GD, Crawford GP. Liquid-crystal materials find a new order in biomedical applications. *Nature Materials*. 2007; 6:929–938. DOI: 10.1038/nmat2010.
5. Kumar S. Discotic-functionalized nanomaterials. *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*. 2007;37:327–331. DOI: 10.1080/15533170701385754.
6. Hegmann T, Qi H, Marx VM. Nanoparticles in liquid crystals: synthesis, self-assembly, defect formation and potential applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2007;17:483–508. DOI: 10.1007/s10904-007-9140-5.
7. Cseh L, Mehl G. Structure-property relationships in nematic gold nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*. 2007;17(4): 311–315. DOI: 10.1039/B614046G.
8. Qi H, Hegmann T. Impact of nanoscale particles and carbon nanotubes on current and future generations of liquid crystal displays. *Journal of Materials Chemistry*. 2008;18(28):3288–3294. DOI: 10.1039/B718920F.
9. Qi H, Kinkead B, Hegmann T. Effects of functionalized metal and semiconductor nanoparticles in nematic liquid crystal phases. *Proceedings of SPIE*. 2008;6911:691106. DOI: 10.1117/12.759473.
10. Qi H, Hegmann T. Formation of periodic stripe patterns in nematic liquid crystals doped with functionalized gold nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*. 2006;16(43):4197–4205. DOI: 10.1039/B611501B.
11. Shiraiishi Y, Toshima N, Maeda K, Yoshikawa H, Xu J, Kobayashi S. Frequency modulation response of a liquid-crystal electro-optic device doped with nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 2002;81(15):2845–2847. DOI: 10.1063/1.1511282.
12. Kobayashi S, Toshima N. Nanoparticles and LCDs: it's a surprising world. *Information Display*. 2007;23:26–35.
13. Yoshida H, Kawamoto K, Kubo H, Tsuda A, Fujii A, Kuwabata S, et al. Nanoparticle-dispersed liquid crystals fabricated by sputter doping. *Advanced Materials*. 2010;22(5):622–626. DOI: 10.1002/adma.200902831.
14. Shivakumar U, Mirzaei J, Feng X, Sharma A, Moreira P, Hegmann T. Nanoparticles: complex and multifaceted additives for liquid crystals. *Liquid Crystals*. 2011;38(11–12):1495–1514. DOI: 10.1080/02678292.2011.605477.
15. Stamatoiu O, Mirzaei J, Feng X, Hegmann T. Nanoparticles in liquid crystals and liquid crystalline nanoparticles. In: Tschierske C, editor. *Liquid Crystals*. Berlin: Springer; 2012. p. 331–393. (Topics in Current Chemistry; volume 318). DOI: 10.1007/128_2011_233.
16. Reznikov Y, Buchnev O, Tereshchenko O, Reshetnyak V, Glushchenko A, West J. Ferroelectric nematic suspension. *Applied Physics Letters*. 2003;82(12):1917–1919. DOI: 10.1063/1.1560871.
17. Buchnev O, Cheon CI, Glushchenko A, Reznikov Yu, West JL. New non-synthetic method to modify properties of liquid crystals using micro- and nanoparticles. *Journal of the Society for Information Display*. 2005;13(9):749–754. DOI: 10.1889/1.2080512.
18. Li F, Buchnev O, Cheon C, Glushchenko A, Reshetnyak V, Reznikov Y, et al. Orientational coupling amplification in ferroelectric nematic colloids. *Physical Review Letters*. 2006;97(14):147801. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.147801.
19. Lopatina LM, Selinger JV. Theory of ferroelectric nanoparticles in nematic liquid crystals. *Physical Review Letters*. 2009;102(19): 197802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.197802.
20. Yoshida H, Tanaka Y, Kawamoto H, Kubo K, Fujii A, Kuwabata S, et al. Nanoparticle-stabilized cholesteric blue phases. *Applied Physics Express*. 2009;2:121501. DOI: 10.1143/APEX.2.121501.
21. Shandryuk G, Matukhina E, Vasil'ev R, Rebrov A, Bondarenko G, Merekalov A, et al. Effect of H-bonded liquid crystal polymers on CdSe quantum dot alignment within nanocomposite. *Macromolecules*. 2008;41(6):2178–2185. DOI: 10.1021/ma701983y.
22. Tal'roze RV, Shandryuk GA, Merekalov AS, Shatalova AM, Otmakhova OA. Alignment of nanoparticles in polymer matrices. *Polymer Science Series A*. 2009;51(11):1194–1203. DOI: 10.1134/S0965545X09110030.
23. Lapanik V, Lugouskiy A, Timofeev S, Haase W. Influence of the size and the attached organic tail of modified detonation nanodiamond on the physical properties of liquid crystals. *Liquid Crystals*. 2014;41(9):1332–1338. DOI: 10.1080/02678292.2014.919673.
24. Zhang S, Kumar S. Carbon nanotubes as liquid crystals. *Small*. 2008;4(9):1270–1283. DOI: 10.1002/smll.200700082.
25. Bisoyi HK, Kumar S. Carbon-based liquid crystals: art and science. *Liquid Crystals*. 2011;38(11–12):1427–1449. DOI: 10.1080/02678292.2011.597882.
26. Lapanik V, Timofeev S, Haase W. Electro-optic properties of nematic and ferroelectric liquid crystalline nanocolloids doped with partially reduced graphene oxide. *Phase Transitions*. 2016;89(2):133–143. DOI: 10.1080/01411594.2015.1067703.
27. Arora P, Mikulko A, Podgornov F, Haase W. Dielectric and electro-optic properties of new ferroelectric liquid crystalline mixture doped with carbon nanotubes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2009;502(1):1–8. DOI: 10.1080/15421400902813592.
28. Lee W, Wang C-Yu, Shih Yu-C. Effects of carbon nanosolids on the electro-optical properties of a twisted nematic liquid-crystal host. *Applied Physics Letters*. 2004;85(4):513–515. DOI: 10.1063/1.1771799.
29. Rahman M, Lee W. Scientific duo of carbon nanotubes and nematic liquid crystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009;42(6):063001. DOI: 10.1088/0022-3727/42/6/063001.
30. Baik I-S, Jeon SY, Lee SH. Electrical-field effect on carbon nanotubes in a twisted nematic liquid crystal cell. *Applied Physics Letters*. 2005;87(26):263110. DOI: 10.1063/1.2158509.
31. Scalia G, Lagerwall JPF, Schymura S, Haluska M, Giesselmann F, Roth S. Carbon nanotubes in liquid crystals as versatile functional materials. *Physica Status Solidi (b)*. 2007;244(11):4212–4217. DOI: 10.1002/pssb.200776205.
32. Chen HYu, Lee W, Clark N. Faster electro-optical response characteristics of a carbon-nanotube-nematic suspension. *Applied Physics Letters*. 2007;90(3):033510. DOI: 10.1063/1.2432294.
33. Huang C-Y, Pan H-C, Hsieh C-T. Electrooptical properties of carbon-nanotube-doped twisted nematic liquid crystal cell. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2006;45(1-8A):6392–6394. DOI: 10.1143/JJAP.45.6392.
34. Yakemseva M, Dierking I, Kapernaum N, Usoltseva N, Giesselmann F. Dispersions of multi-wall carbon nanotubes in ferroelectric liquid crystals. *The European Physical Journal E*. 2014;37:7. DOI: 10.1140/epje/i2014-14007-4.

35. Miyasato K, Abe S, Takezoe H, Fukuda A, Kuzev E. Direct method with triangular waves for measuring spontaneous polarization in ferroelectric liquid crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1983;22(2–10):L661. DOI: 10.1143/JJAP.22.L661.
36. Baikalov VA, Beresnev LA, Blinov LM. Measures of the molecular tilt angle and optical anisotropy in ferroelectric liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1985;127(1):397. DOI: 10.1080/00268948508080854.
37. Okada A, Usuki A. Twenty years of polymer-clay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2006;291(12):1449–1476. DOI: 10.1002/mame.200600260.
38. Jawaid M, Qaiss Abou el Kacem K, Bouhfid R, editors. *Nanoclay reinforced polymer composites: natural fibre/nanoclay hybrid composites*. Singapore: Springer; 2016. 296 p. DOI: 10.1007/978-981-10-0950-1.
39. Bejder EJ, Petrova GN, Pokid'ko BV, Bitt VV, Skljarevskaja NM, inventors; Vserossiiskij nauchno-issledovatel'skij institut aviatsionnykh materialov, assignee. *Method of modifying nanosilicates*. Russian Federation patent RU 2433954 C1. 2010 May 11.
40. Basun SA, Cook G, Reshetnyak VYu, Glushchenko AV, Evans DR. Dipole moment and spontaneous polarization of ferroelectric nanoparticles in a nonpolar fluid suspension. *Physical Review B*. 2011;84(2):024105. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.024105.
41. Herrington MR, Buchnev O, Kaczmarek M, Nandhakumar I. The effect of the size of BaTiO₃ nanoparticles on the electro-optic properties of nematic liquid crystals. *Molecular Crystals Liquid Crystals*. 2010;527(1):72/[228]–79/[235]. DOI: 10.1080/15421406.2010.486362.
42. Basu R, Garvey A. Effects of ferroelectric nanoparticles on ion transport in a liquid crystal. *Applied Physics Letters*. 2014;105(15):151905. DOI: 10.1063/1.4898581.

Статья поступила в редакцию 07.07.2020.
Received by editorial board 07.07.2020.