

УДК 541(64+14+183)

А. Ю. Бобровский, Н. В. Баленко, В. П. Шибаев

ЖК-КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АМОРФНЫХ ЭЛАСТИЧНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ, НАПОЛНЕННЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ХОЛЕСТЕРИКАМИ

Московский государственный университет, химический факультет,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991 Москва, Россия
E-mail: bbrvsky@yahoo.com

Создание композиционных материалов, состоящих из аморфных полимерных эластичных матриц и диспергированных в них жидких кристаллов, представляет значительный научный интерес и служит основой для разработки новых фото- и механо-чувствительных композитов с управляемыми оптическими свойствами. В таких системах реализовано сочетание механических свойств эластомеров и уникальных оптических свойств низкомолекулярных жидких кристаллов. В данной работе впервые получены жидкокристаллические (ЖК) композиты на основе пленок аморфного эластомера – смешанного полисилоксана с диспергированными в нем каплями холестерических жидких кристаллов. Обнаружено, что под действием механического воздействия (растяжения) происходит изменение спектральных свойств пленок – сдвиг пика селективного отражения света в коротковолновую область спектра. Полученные полимерные композиты являются перспективными для разработки нового поколения оптомеханических сенсоров растяжения и деформации.

Ключевые слова: ЖК-композиты, полисилоксаны, холестерическая фаза, селективное отражение света.

DOI: 10.18083/LCAppl.2020.1.27

A. Yu. Bobrovsky, N. V. Balenko, V. P. Shibaev

LIQUID CRYSTALLINE COMPOSITES BASED ON AMORPHOUS ELASTIC POLYSILOXANES FILLED WITH LOW-MOLECULAR-MASS CHOLESTERICS

Department of Chemistry of Moscow State University,
Leninskiye gory, 1, str. 3, Moscow, 119991, Russia
E-mail: bbrvsky@yahoo.com

Composite materials consisting of amorphous polymer elastic matrixes with liquid crystals dispersed in them are of considerable scientific interest and serve the basis for the development of new photo- and mechanically sensitive composites with controllable optical properties. In such systems, a combination of mechanical properties of elastomers and unique optical properties of low molecular mass liquid crystals is implemented. In this work, for the first time, liquid crystalline composites representing the films of an amorphous cross-linked polysiloxane elastomer with dispersed droplets of a cholesteric liquid crystals were obtained. It was found that under the influence of mechanical action (stretching), spectral properties of the films are changed. The peak of selective light reflection into the short-wavelength region of the spectrum is shifted. The resulting polymer composites are promising for the development of a new generation of optomechanical stretching and deformation sensors.

Key words: LC composites, polysiloxanes, cholesteric phase, selective light reflection.

Введение

В настоящее время внимание исследователей привлекают создание и изучение так называемых «стимул-чувствительных умных материалов». К ним относятся ЖК-полимеры и ЖК полимерные композиты, в которых хорошие механические свойства полимерных систем, а также возможность получения пленок, волокон и покрытий сочетаются с уникальными оптическими свойствами жидких кристаллов, таких как двулучепреломление, селективное отражение света и т. д. [1, 2]. Одним из перспективных классов таких систем являются холестерические эластомеры [3–8], которые характеризуются оптомеханическим откликом, т. е. большими обратимыми деформациями, сопровождающимися сдвигом пика селективного отражения света в коротковолновую область спектра. Это позволяет, в частности, получать холестерические материалы с механо-управляемой длиной волны лазерной генерации [3, 8, 9], поскольку холестерические жидкие кристаллы можно рассматривать как фотонные кристаллы с запрещенной зоной в области селективного отражения света. В таких эластомерах хиральные и мезогенные группы ковалентно связаны с полимерной сеткой.

Однако существенным недостатком вышеуказанных систем является сложность получения таких пленок, особенно в случае эластомеров, разработанных в группе Финкельманна с соавт. [3, 4]. Вторым недостатком сшитых холестерических эластомеров является отсутствие возможности управлять шагом спирали под действием света, например, за счет введения в сшитый сополимер хирально-фотохромных групп [1]. Это связано с тем, что такие ковалентно-сшитые системы чувствительны в основном к механическому воздействию, а раскрутка спирали требует свободной молекулярной диффузии мезогенных и хиральных групп.

Избежать вышеуказанных недостатков можно, вводя в эластичную полимерную матрицу низкомолекулярный холестерик, как это реализовано в «классических» полимер-диспергированных жидкких кристаллах (PDLC) [2]. Так, давно известны термохромные пленочные материалы на основе холестериков, диспергированных в поливиниловом

спирте [2]. Однако получение эластичных холестерических образцов полимеров, обратимо деформирующихся под действием механического поля с изменением цветовых характеристик, пока в литературе не описано.

В связи с этим в данной работе представлены предварительные результаты, относящиеся к разработке нового подхода к получению механо-чувствительных холестерических композитов, основанных на введении низкомолекулярных холестериков в аморфную эластичную матрицу. В качестве полимерной матрицы был выбран сшитый *полидиметилсилоксан*, полученный с использованием коммерчески доступных компонентов **A** и **B** (рис. 1, *a*). Взаимодействие компонентов **A** и **B** протекает как реакция гидросилирования и сопровождается появлением межмолекулярных связей, концентрацию которых можно регулировать, задавая определенные соотношения компонентов **A** и **B**, а также регулируя концентрацию катализатора.

Холестерическую смесь готовили смешением нематика **MLC6816** (смесь производных *бисциклогексана*, рис. 1, *b*) или **E7** (смесь производных *цианобифенила*) с хиральными допантами на основе *изосорбida* – *HexSorb* и *ButSorb*.

Наиболее важной проблемой для получения подобной хорошо ориентированной планарной текстуры холестерика в полимерной матрице является разработка наиболее приемлемого и удобного метода ее создания. Различные варианты расположения холестерической структуры в каплях холестерика, диспергированных в аморфной полимерной матрице, изображены на рис. 2. В случае тенденции к планарной ориентации на границе раздела фаз реализуется вариант с тангенциальным расположением молекул жидкких кристаллов и холестерических «слоев» (рис. 2, *a*), т. е. оси спиралей ориентированы вдоль радиусов капель. В нашем случае низкая смачиваемость полимерной матрицы ЖК-смесями указывает на предрасположенность к гомеотропной ориентации, что приводит к расположению «слоев», показанному на рис. 2, *b*. Растижение таких пленок этих ЖК-композитов может привести к формированию текстуры, близкой к планарной (рис. 2, *c*).

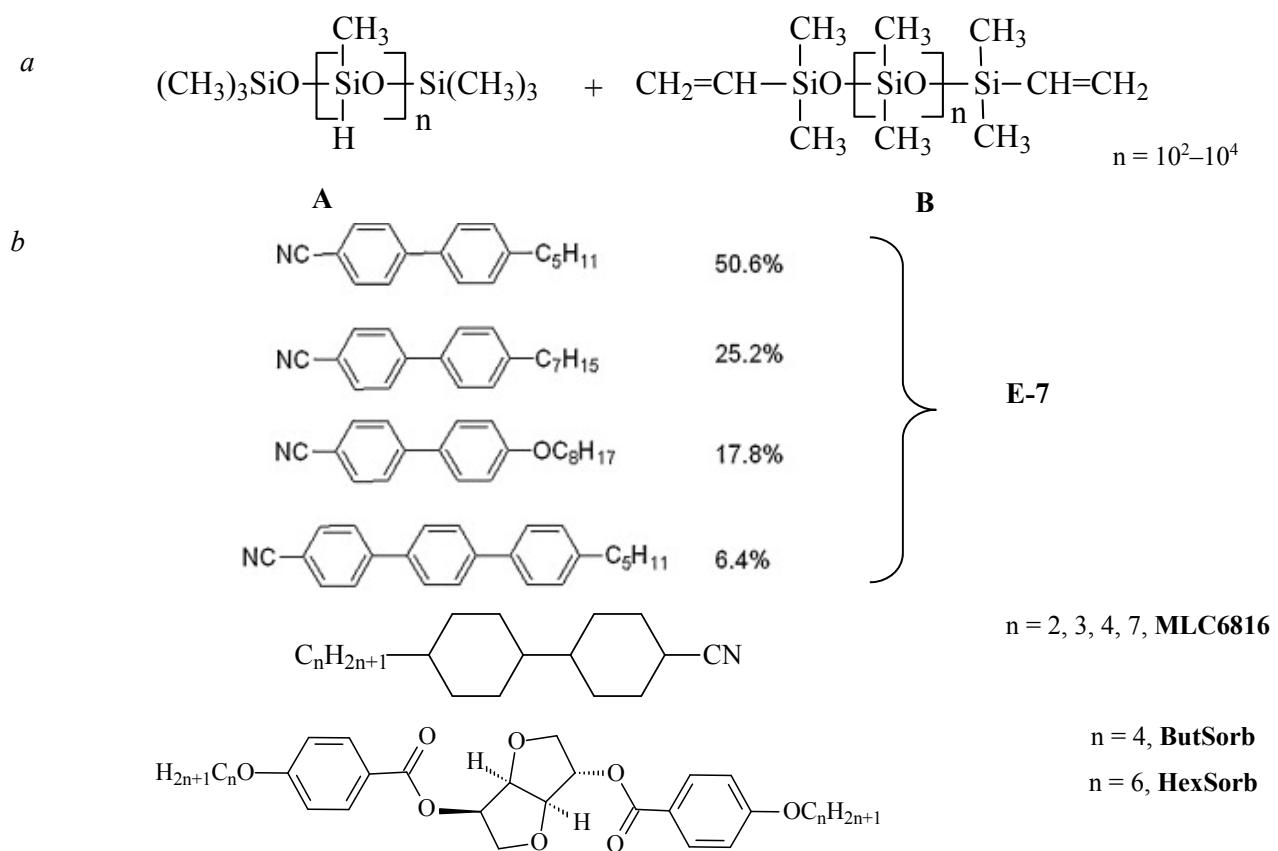


Рис. 1. Структурные формулы компонентов для синтеза полидиметилсилоксановой полимерной матрицы (*a*) и приготовления холестерических смесей (*b*)

Fig. 1. Structural formulas of components for the synthesis of polydimethylsiloxane polymer matrix (*a*) and preparation of cholesteric mixtures (*b*)

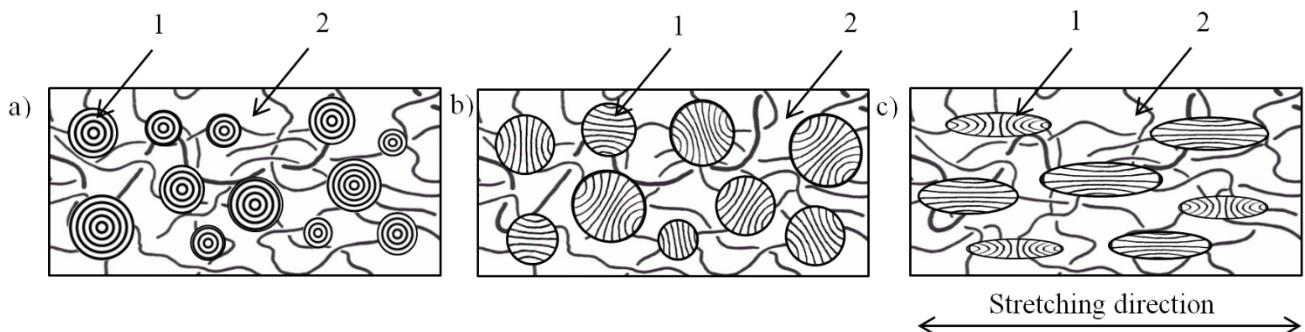


Рис. 2. Идеализированное представление композитов с разной ориентацией ЖК-директора в каплях холестерила с различными граничными условиями: *a* – Frank-Pryce текстура в случае тангенциальных граничных условий ориентации [10], *b* – случай с гомеотропными или радиальными граничными условиями [11], *c* – случай, изображенный на *b* – в условиях одноосного растяжения. 1 – капля жидкого кристалла с холестерическими «слоями», 2 – полимерная сшитая матрица

Fig. 2. An idealized representation of composites with different orientations of the LC director in cholesteric droplets at different boundary conditions: *a* – Frank-Pryce texture in the case of tangential boundary conditions of orientation [10], *b* – the case with homeotropic or radial boundary conditions [11], *c* – the case shown in *b* – under uniaxial tension. 1 – LC droplets with cholesteric «layers», 2 – polymer cross-linked matrix (network)

Основная задача данной работы заключалась в разработке метода приготовления ЖК холестерических эластичных гибких композитов, проявляющих свойства селективного отражения света, а также исследование влияния механической деформации на их оптические свойства.

Эксперимент

Хиральные допанты **ButSorb** и **HexSorb** были синтезированы согласно методике, описанной в работе [12]. Нематические смеси **E7** (*Synthon*) и **MLC6816** (*Merck*), реагенты для синтеза полидиметилсилоксана (*Ecoflex™ 00-50*) и катализатор были использованы без специальной очистки.

Холестерические смеси готовили, растворяя компоненты в *хлороформе* с последующим удалением растворителя в сушильном шкафу при 65 °C и затем в вакууме. Было приготовлено две смеси. Смесь **1** содержит 94,9 вес. % **E7**, 2,5 вес. % **HexSorb**, 2,6 вес. % **ButSorb** ($\lambda_{\max} = 566$ нм); смесь **2** – 94,1 вес. % **MLC6816**, 3,0 вес. % **HexSorb**, 2,9 вес. % **ButSorb** ($\lambda_{\max} = 480$ нм).

Для создания композитов, состоящих из аморфной полимерной матрицы и диспергированных в ней капель жидкых кристаллов, необходимые количества компонента **B** (*Ecoflex™ 00-50*) и ЖК-смеси растворяли в минимальном количестве *толуола*. После тщательного перемешивания в раствор добавляли компонент **A**, содержащий платиновый катализатор, а также дополнительное количество катализатора для увеличения степени сшивки (экспериментально было обнаружено, что жидкие кристаллы частично ингибируют реакцию гидросилилирования). После тщательного перемешивания лопаткой в течение двух минут смесь выливали на целлофановую подложку, размещенную на ровной поверхности. Испарение растворителя и отверждение пленки осуществлялось в течение суток.

Получено 2 композита с низким и высоким содержанием ЖК-компонентов. Содержание жидкого кристалла в композите **1** на основе смеси **1** – около 4 вес. %, композите **2** на основе смеси **2** – около 30 вес. %. Толщину пленок измеряли при помощи микрометра.

Текстуры холестерических смесей и композитов наблюдали при помощи поляризационного микроскопа *Zeiss AxioVert 1*. Температуры просветления смесей, определенные при помощи микроскопа ЛОМО Р-112 с термоячейкой *Mettler TA-400*, лежали в интервале 67–72 °C.

Спектры отражения снимали при помощи спектрометра *Avaspec-2048 (Avantes)*.

Результаты и их обсуждение

Для изучения структуры и оптомеханических свойств полимерных композитов были выбраны два образца, содержащих разное количество холестерических смесей: композит **1** – 4 % ЖК, композит **2** – 30 % ЖК. Толщина пленок была примерно одинаковой и составляла около 600 мкм.

Получение полидиметилсилоксановой матрицы основано на реакции гидросилилирования, приводящей к образованию сшитого полимера.

На рисунке 3 представлен спектр планарной текстуры исходной холестерической смеси **2**, полученной сдвигом стеклянных пластин, между которыми был помещен холестерик. Наблюдается хорошо выраженный пик селективного отражения света в синей области спектра ($\lambda_{\max} = 480$ нм).

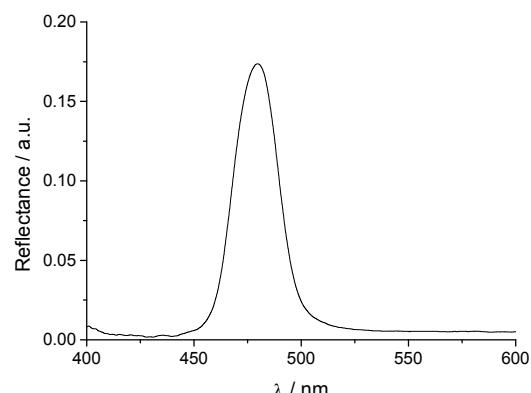
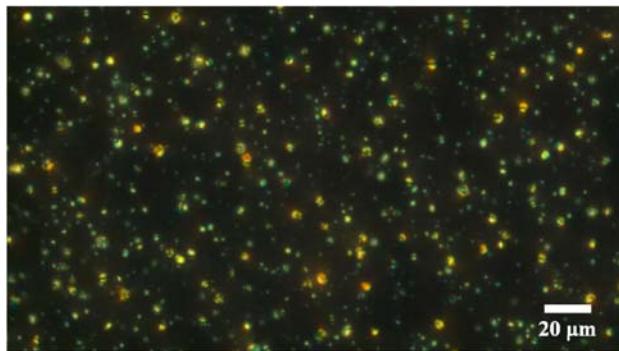


Рис. 3. Спектр селективного отражения света холестерической смеси **2**

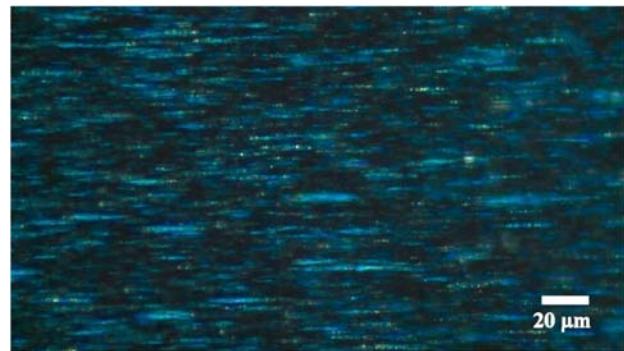
Fig. 3. Spectrum of selective light reflection of the cholesteric mixture **2**

Как уже было указано выше, введение холестерической смеси в полисилоксановую матрицу проводили на стадии растворения компонентов, после чего полученную жидкую смесь помещали на целлофановую подложку (также были использованы подложки из тефлона, полипропилена, стекла, полидиметилсилоксана и др.). После удаления растворителя и сшивания полимерной сетки за счет реакции гидросилилирования наблюдалось формирование капель холестерика. Полученные пленки нарезали полосками для изучения их оптических и опто-механических свойств.

С использованием метода поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ) была изучена морфология пленок полученных композитов. Рисунок 4 демонстрирует типичное ПОМ изображение пленки композита **1** с низким содержанием ЖК-компоненты до и после растяжения. Хорошо видно, что растяжение композита приводит к значительной деформации капель жидкого кристалла с изменением их цвета.

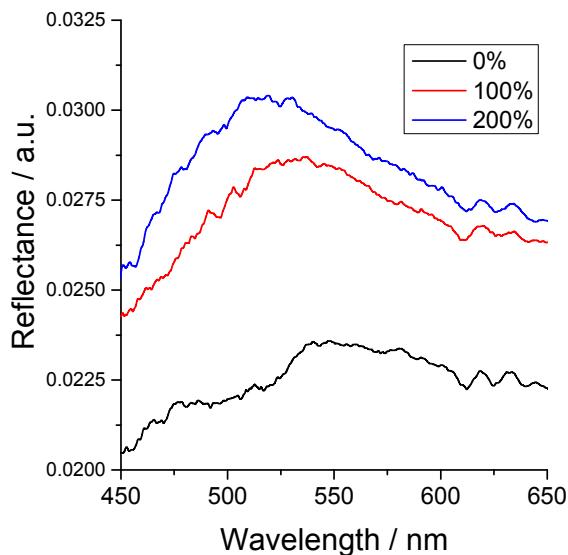
*a*

Для пленки композита **1** с низким содержанием ЖК-компоненты до и после растяжения селективного отражения наблюдать не удалось. Пик селективного отражения композита **2** с высоким содержанием ЖК-компонента выражен намного слабее по сравнению со спектром исходной холестерической смеси **2** (ср: рис. 2 и рис. 5 – нижняя кривая). Более того, пик селективного отражения света смещен в зеленую область спектра ($\lambda_{\max} = 550$ нм).

*b*

Rus. 4. Поляризационно-оптические микрофотографии образца пленки композита **1** до (*a*) и после растяжения на $\sim 100\%$ (*b*)

Fig. 4. Polarization-optical microphotographs of the composite **1** film before (*a*) and after stretching by $\sim 100\%$ (*b*)



Rus. 5. Спектр селективного отражения света пленки ЖК-композита **2** с разной степенью вытяжки

Fig. 5. Spectrum of selective light reflection of LC composite **2** film with different stretching degree

По-видимому, это связано со статистической ориентацией осей холестерической спирали в образце, далекой от планарной. Однако растяжение пленки приводит к тому, что пик селективного отражения становится более выраженным и смещается в коротковолновую область спектра примерно на 30 нм (рис. 6). Вероятно, одноосная деформация пленки приводит к возникновению элементов пла-

нтарной ориентации (рис. 3, а), что хорошо видно на рис. 6, демонстрирующем изменение окраски пленки в процессе одноосной деформации. При этом холестерическая структура деформируется, что приводит к уменьшению шага спирали подобно тому, как было описано в работе [13] для слоя холестерида на основе циклосилоксана на подложке из полидиметилсилоксана.

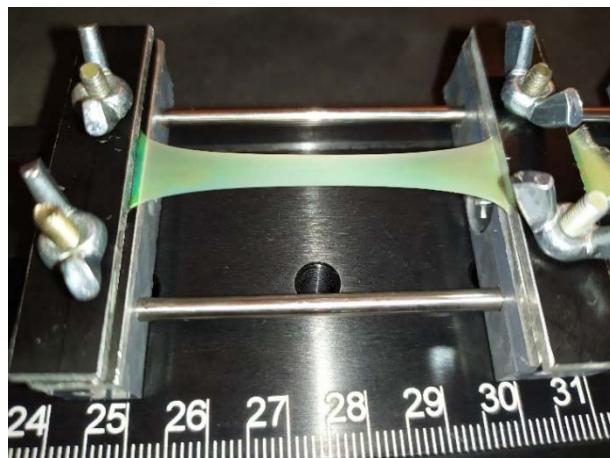


Рис. 6. Фотография образца пленки композита 2 со степенью растяжения 350 %

Fig. 6. Photo of the composite 2 film with stretching degree of 350 %

Выводы

Получены новые ЖК-композиты на основе сшитого полидиметилсилоксана с диспергированными в нем холестерическими жидкими кристаллами (~4 и ~30 вес. %). Изучены оптические свойства композитов и показано, что растяжение пленки приводит к деформации ЖК-капель и сдвигу пика селективного отражения света на ~30 нм в коротковолновую область спектра. Дальнейшая работа в данном направлении будет связана с изучением механических свойств пленок композитов, обратимости спектральных изменений, морфологии, а также оптимизации состава компонентов с целью увеличения интенсивности селективного отражения света.

Работа выполнена в рамках проекта «Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений» (госбюджет, номер АААА-А16-116031050014-6). Авторы благодарят канд. хим. наук Ф. Дроздова (ИСПМ РАН) за помощь в синтезе полисилоксанов.

Список литературы / References

1. Шибаев В. П., Бобровский А. Ю. Жидкокристаллические полимеры: тенденции развития и фотоуправляемые материалы // Успехи химии. 2017. Т. 86, № 11. С. 1024–1072. DOI: 10.1070/RCR4747?locatt=label:RUSSIAN. [Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu. Liquid crystalline polymers: development trends and photocontrollable materials. Russ. Chem. Rev., 2017, **86** (11), 1024–1072. DOI: 10.1070/RCR4747].
2. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск : Наука, 1994. 214 с. [Zharikova G. M., Sonin A. S. Liquid crystal composites. Novosibirsk : Nauka, 1994. 214 p. (in Russ.)].
3. Finkelmann H., Kim S.T., Muñoz A., Palfy-Muhoray P., Taheri. B. Tunable Mirrorless Lasing in Cholesteric Liquid Crystalline Elastomers. *Advanced Materials*, 2001, **13** (14), 1069–1072. DOI: 10.1002/1521-4095 (200107)13:14<1069::AID-ADMA1069>3.0.CO;2-6.
4. Schmidtke J., Kriesel S., Finkelmann H. Probing the Photonic Properties of a Cholesteric Elastomer under Biaxial Stress. *Macromolecules*, 2005, **38** (4), 1357–1363. DOI: 10.1021/ma0487655.

5. Warner M., Terentjev E.M., Meyer R.B., Mao Y. Untwisting of a Cholesteric Elastomer by a Mechanical Field. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 2320–2323. **DOI:** 10.1103/PhysRevLett.85.2320.
6. Bourgerette C., Chen B., Finkelmann H., Mitov M., Schmidtko J., Stille W. Variation of the Network Anisotropy of Cholesteric Side Chain Elastomers. *Macromolecules*, 2006, **39**, 8163–8170. **DOI:** 10.1021/ma061065a.
7. Kizhakidathazhath R., Geng Y., Jampani V.S.R., Charri C., Sharma A., Lagerwall J.P.F. Facile Anisotropic Deswelling Method for Realizing Large-Area Cholesteric Liquid Crystal Elastomers with Uniform Structural Color and Broad-Range Mechanochromic Response. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **30** (7), 1909537. **DOI:** 10.1002/adfm.201909537.
8. Zhang P., Shi X., Schenning A.P.H.J., Zhou G., de Haan L.T. A Patterned Mechanochromic Photonic Polymer for Reversible Image Reveal, *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, **7** (3), 1901878. **DOI:** 10.1002/admi.201901878.
9. Varanytsia A., Nagai H., Urayama K., Palffy-Muhoray P. Tunable lasing in cholesteric liquid crystal elastomers with accurate measurements of strain. *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 17739. **DOI:** 10.1038/srep17739.
10. Bajc J., Crooker P.P., Zumer S. Chiral Nematic Liquid Crystal Droplets. *Liq. Cryst. Today*, 1997, **7** (3), 1–6. **DOI:** 10.1080/13583149708047675.
11. Krakhalev M., Gardymova A., Prishchepa O., Rudyak V., Emelyanenko A., Liu J., Zyryanov V. Bipolar configuration with twisted loop defect in chiral nematic droplets under homeotropic surface anchoring. *Scientific Reports*, 2017, **7**, 14582. **DOI:** 10.1038/s41598-017-15049-6.
12. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. New Chiral-Photochromic Dopant with Variable Helical Twisting Power and Its Use in Photosensitive Cholesteric Materials. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2001, **363** (1), 35–50. **DOI:** 10.1080/10587250108025256.
13. Shibaev P.V., Uhrlass R., Woodward S., Schlesier C., Ali M.R., Hanelt E. Mechanism of colour changes in stretchable cholesteric films. *Liq. Cryst.*, 2010, **37** (5), 587–592. **DOI:** 10.1080/02678291003710474.

Поступила 17.02.2020 г.

Received 17.02.2020

Принята 28.02.2020 г.

Accepted 28.02.2020