

УДК 541(64+14+183)

Н. В. Баленко, А. Ю. Бобровский, Е. С. Втюрина, В. П. Шibaев

**МЕХАНОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ
НА ОСНОВЕ ХОЛЕСТЕРИКОВ, ДИСПЕРГИРОВАННЫХ В ПЛЕНКАХ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991 Москва, Россия.
E-mail: fullerene92@mail.ru

Получены и исследованы новые жидкокристаллические композиты на основе пленок поливинилового спирта, пластифицированного глицерином с диспергированными в нем каплями холестерического жидкого кристалла. Изучены механооптические свойства полученных композитов и показано, что под действием растяжения происходит сдвиг пика селективного отражения света в коротковолновую область спектра. Амплитуда сдвига зависит от степени растяжения и достигает 100 нм. Полученные полимерные композиты перспективны для создания оптомеханических сенсоров деформации.

Ключевые слова: ЖК-композиты, поливиниловый спирт, холестерическая мезофаза, селективное отражение света.

DOI: 10.18083/LCAppl.2021.3.26

N. V. Balenko, A. Yu. Bobrovsky, E. S. Vtyurina, V. P. Shibaev

**MECHANOSENSITIVE LIQUID CRYSTALLINE COMPOSITES BASED
ON CHOLESTERIC DISPERSED IN POLYVINYL ALCOHOL FILMS**

Lomonosov Moscow State University, Chemistry Faculty,
1 Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russia.
E-mail: fullerene92@mail.ru

New liquid crystalline composites based on polyvinyl alcohol films plasticized by glycerol with the dispersed droplets of cholesteric liquid crystal have been obtained and investigated. The mechano-optical properties of the obtained composites have been studied. It is shown that under the stretching the peak of selective light reflection shifts to the short-wavelength region of the spectrum. The amplitude of the shift depends on the stretching degree and reaches 100 nm. The obtained polymer composites are promising for creating optomechanical tensile and deformation sensors.

Key words: LC composites, polyvinyl alcohol, cholesteric phase, selective reflection of light.

Введение

Создание механочувствительных материалов является одним из актуальных направлений современной науки о полимерах. Интерес к такого рода системам обусловлен, прежде всего, большими возможностями их применения для создания различных датчиков и сенсоров деформации. Существует ряд подходов к созданию полимеров, обладающих механооптическим откликом. В частности, реализация такого отклика возможна при введении в полимерную матрицу механочувствительных хромофоров [1] или люминофоров [2]. Механическое воздействие на пленки таких полимеров вызывает значительное изменение спектров поглощения или люминесценции, что позволяет оценивать степень деформации, анализируя соответствующий оптический сигнал.

Другим подходом к реализации механооптического отклика в полимерных системах является синтез жидкокристаллических (ЖК) эластомеров, образующих холестерическую фазу. В них боковые мезогенные и хиральные группы ковалентно связаны с основной полисилоксановой [3–7] или полиакрилатной [8–10] полимерной цепью. Одно- или двусное растяжение пленок таких эластомеров перпендикулярно осям холестерической спирали, приводит к механоиндуцированному уменьшению шага спирали и, как следствие, к сдвигу пика селективного отражения света в коротковолновую область спектра. Холестерическая фаза представляет собой, по сути, одномерный фотонный кристалл с запрещенной зоной в области селективного отражения света – это позволяет получать пленки с механоправляемой длиной волны лазерной генерации [4, 11].

Несмотря на неоспоримые достоинства таких ЖК-эластомеров, существенным их недостатком является сложный двухстадийный способ синтеза [3–7], а также отсутствие возможности плавного управления шагом холестерической спирали под действием света и внешних полей. Это связано с тем, что плавная раскрутка спирали требует свободной молекулярной диффузии мезогенных и хиральных групп, которая исключена в сшитой полимерной пленке.

В связи с этим в наших предыдущих работах был продемонстрирован новый подход к получе-

нию эластичных холестерических пленок композитов на основе полисилоксанов [12] и полиуретанов [13]. Он заключается в получении полимердиспергированных жидких кристаллов, в которых капли холестерика введены в эластичную полимерную матрицу. Одноосное растяжение пленок этих композитов приводит к значительному обратимому сдвигу пика селективного отражения света в коротковолновую область спектра. Однако, несмотря на хорошие механические свойства использованных полисилоксанов и полиуретанов, они обладают существенными недостатками. Так, было обнаружено, что производные цианбифенила, входящие в ЖК-смеси, снижают реакционную способность прекурсоров синтеза полисилоксанов, что не позволяет получать пленки с хорошими механическими свойствами, наполненными этими, пожалуй, самыми распространенными жидкими кристаллами. В случае композитов на основе полиуретанов проблема заключается в частичной растворимости цианбифенильных и цианобигексановых ЖК-производных, что также ограничивает круг жидких кристаллов для создания таких систем.

Вышеуказанных недостатков лишен поливиниловый спирт (ПВС), в котором абсолютно нерастворимы большинство жидких кристаллов и который хорошо зарекомендовал себя для получения термохромных холестерических композитов [14]. Кроме того, ПВС индуцирует планарную ориентацию жидких кристаллов на своей поверхности, что способствует интенсивной окраске полимерных ЖК-композитов [14, 15].

Основная цель данного исследования – получение механочувствительных композитов на основе пленок из ПВС с диспергированными в нем холестерическими жидкими кристаллами. Для придания эластичности ПВС пластифицировали глицерином, что позволило реализовать большие деформации при растяжении пленок этих композитов.

В качестве холестерических жидких кристаллов была использована смесь производных холестерина (рис. 1). Структура компонентов и их соотношение подбирали таким образом, чтобы получить стабильную холестерическую мезофазу при комнатной температуре с селективным отражением света в видимой области спектра.

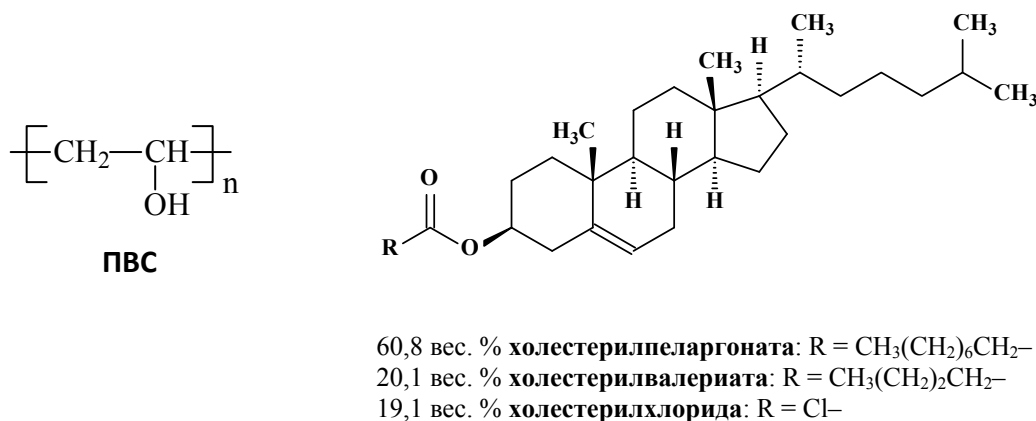


Рис. 1. Структурные формулы поливинилового спирта (ПВС) и компонентов холестерической смеси, а также ее состав

Fig. 1. Structural formula of polyvinyl alcohol (PVA), as well as the structural formula of components of the cholesteric mixture and its composition

Задача данной работы заключается в разработке метода приготовления ЖК холестерических эластичных гибких композитов на основе ПВС и изучение их оптических свойств (селективного отражения света). Особое внимание уделено изучению оптомеханического отклика, т.е. изучению сдвига пика селективного отражения света в ходе одноосного растяжения пленок композитов.

Эксперимент

ПВС (Реахим, $M_w \sim 220000$) и глицерин (*Carlo Erba*) использовали без предварительной очистки. Все производные холестерина (Реахим) очищали перекристаллизацией из этанола.

Холестерическую смесь готовили, растворяя компоненты в хлороформе с последующим удалением растворителя в сушильном шкафу при 65 °С и затем в вакууме. Состав смеси приведен на рис. 1.

Текстурные исследования проводили при помощи поляризационного микроскопа *Zeiss Axio-Vert1*. Температуру просветления холестерической смеси производных холестерина определяли при помощи микроскопа ЛОМО Р-112 с термоячейкой *Mettler TA-400*, она составила 71–72 °С. Длина

волны максимума селективного отражения света, определенная спектрофотометрически для планарно-ориентированного образца, составляла 520 ± 2 нм.

Полученную холестерическую смесь инкапсулировали в полимер (раствор ПВС) при помощи эмульгирования. ПВС растворяли в воде при температуре 90 °С; для пластификации полимера и придания ему эластичных свойств в раствор добавляли глицерин. Затем вводили холестерическую смесь и перемешивали до получения молочно-белой эмульсии (около 3 мин). Полученную эмульсию выливали на стеклянную подложку, испарение воды занимало около 2-х суток. Толщина пленок композитов составляла около 500 мкм (измеряли при помощи толщиномера *Asimeto*). Содержание компонентов в конечном композите: ЖК-смесь – 15 вес. %, ПВС – 20 вес. %, глицерин – 65 вес. %.

Механооптические свойства полученных пленок изучали в процессе растяжения композитов с использованием универсальной испытательной машины *Thümler 50H*, регистрируя спектры селективного отражения при помощи спектрометра *AvaSpec-2048 (Avantes)*.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 представлены фотографии образцов композита до и после растяжения, полученные методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ). Как видно на рисунках, холестерическая смесь образует сферические капли размером до ~50 мкм (рис. 2, *a*), которые при растяжении принимают форму эллипсоидов (рис. 2, *b*).

Полученные пленки композита обладают четко выраженным селективным отражением света

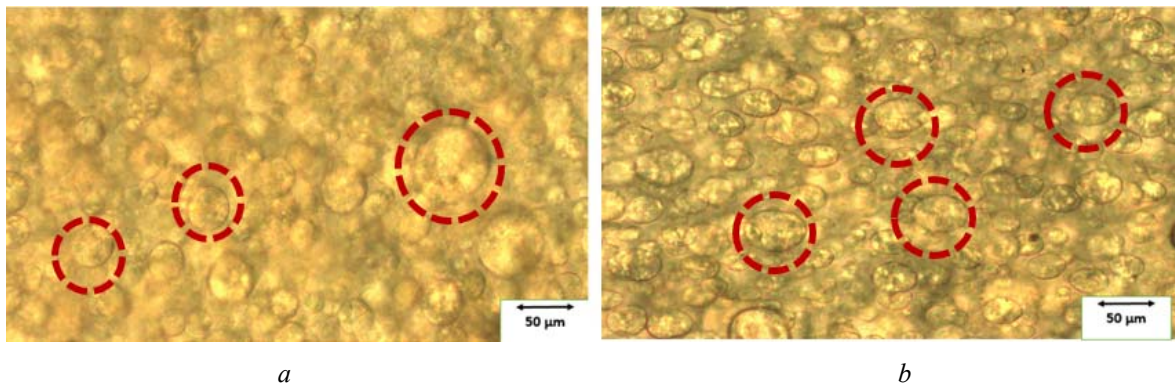


Рис. 2. ПОМ микрофотографии образца пленки композита до (*a*) и после растяжения на ~50 % (*b*)

Fig. 2. POM microphotographs of the composite film before (*a*) and after stretching by ~50% (*b*)

Наблюдаемый эффект связан с деформацией сферических капель вдоль направления растяжения, которая приводит к сжатию капель в перпендикулярном направлении. В результате этого холестерическая структура, ось которой расположена вдоль направления сжимающего напряжения, испытывает деформацию сжатия, что приводит к уменьшению шага спирали. Максимум длины волны отраженного света λ_{max} связан с шагом спирали холестерической структуры P соотношением:

$$\lambda_{\text{max}} = \bar{n} \times P,$$

где \bar{n} – средний показатель преломления. Поэтому уменьшение величины шага спирали приводит к смещению пика селективного отражения света в коротковолновую область.

На рисунке 3, *c* представлена зависимость положения максимума селективного отражения

в зеленой области спектра, что хорошо видно на фотографии пленки (рис. 3, *a*), а также на спектрах отражения (рис. 3, *b*). Растяжение пленки приводит к значительному сдвигу пика селективного отражения света в коротковолновую область спектра (рис. 3, *b*, *c*). Амплитуда этого сдвига, около 100 нм, в разы превышает величину сдвига, полученную нами ранее для полисилоксановых композитов [12], и сопоставима с полиуретановыми пленками [13].

света от степени деформации. При степенях деформации до примерно 75 % происходит коротковолновый сдвиг пика, в то время как при деформациях 75 % и выше он сменяется незначительным сдвигом обратно в длинноволновую область. Такое необычное поведение связано с процессом релаксации шага спирали. Скорость релаксации холестерической структуры при высоких степенях растяжения начинает превышать скорость ее сжатия. Иными словами, скорость изменения относительной степени сжатия по мере растяжения пленки постепенно снижается, в то время как скорость процесса релаксации шага спирали, вероятно, остается практически неизменной. Это приводит к тому, что при степени растяжения 75 % и выше скорость релаксации шага спирали начинает доминировать и пик сдвигается обратно, в длинноволновую область спектра.

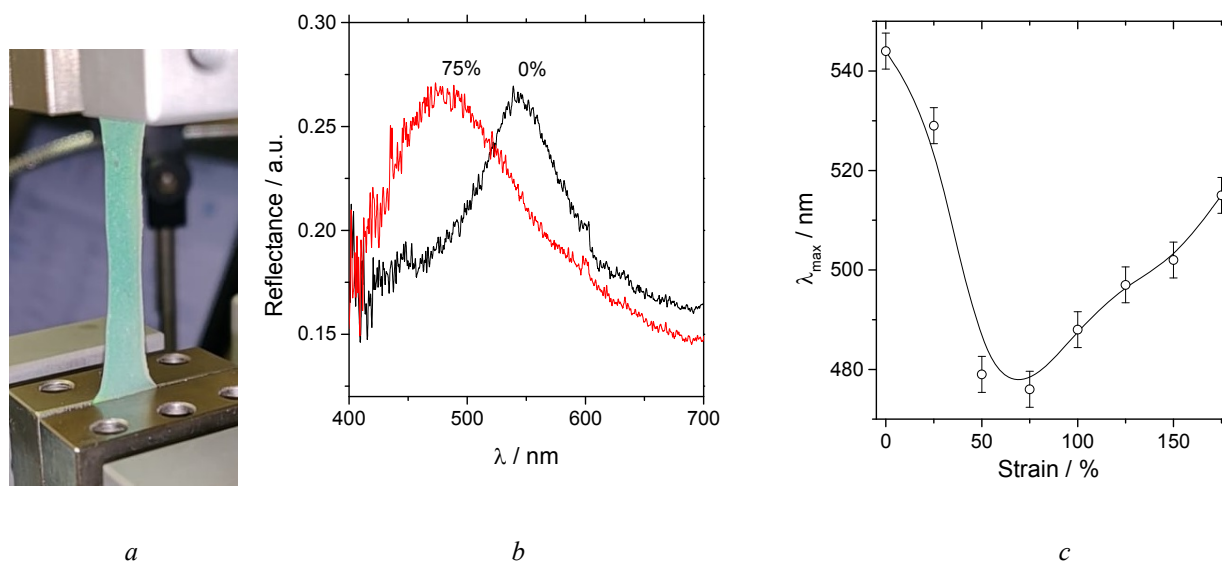


Рис. 3. Фотография растянутой пленки композита (а), пики селективного отражения света до и после одноосного растяжения на 75 % (b) и зависимость положения максимума селективного отражения света от степени растяжения (с)

Fig. 3. Photograph of the stretched composite film (a), the peaks of the selective light reflection before and after uniaxial stretching by 75 % (b), and the dependence of the maximum position of selective light reflection on the stretching degree (c)

Необходимо отметить, что полученные пленки испытывают пластическую, т.е. необратимую деформацию, так как полимерная матрица представляет собой линейный, несшитый полимер. Тем не менее, в дальнейшем не представляет большой сложности изготовить на основе полученных и исследованных в данной работе композитов сшитые пленки, способные к большим обратимым деформациям. Такая сшивка возможна, например, за счет введения в раствор ПВС глутаральдегида [16, 17].

Выводы

Получены новые ЖК-композиты на основе поливинилового спирта, пластифицированного глицерином с диспергированными в нем холестерическими жидкими кристаллами (15 вес. %). Исследование оптических свойства композитов, в частности, зависимости спектров отражения от степени вытяжки пленок композитов, показало, что их растяжение приводит к сдвигу пика селективного отражения света на ~100 нм в коротковолновую область спектра. Предложен механизм наблюдаемых спектральных изменений, рассмат-

ривающий деформацию ЖК-капель в ходе растяжения. Полученные композиты представляют интерес с точки зрения создания на их основе сенсоров деформации.

Работа выполнена в рамках проекта «Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений» (госбюджет, номер АААА-А21-121011990022-4).

Список литературы / References

1. Qian H., Purwanto N.S., Ivanoff D.G., Halmes A.J., Sottos N.R., Moore J.S. Fast, reversible mechanochromism of regioisomeric oxazine mechanophores: Developing in situ responsive force probes for polymeric materials. *Chem.*, 2021, **7**, 1080. DOI: 10.1016/j.chempr.2021.02.014.
2. Calvino C. Polymer-Based Mechanochromic Composite Material Using Encapsulated Systems. *Macromol. Rapid Commun.*, 2020, **42** (1), 2000549. DOI: 10.1002/marc.202000549.
3. Bourgerette C., Chen B., Finkelmann H., Mitov M., Schmidtke J., Stille W. Variation of the Network Anisotropy of Cholesteric Side Chain Elastomers. *Macromolecules*, 2006, **39**, 8163. DOI: 10.1021/ma061065a.

4. Finkelmann H., Kim S.T., Muñoz A., Palffy-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.
5. Schmidtke J., Kniesel S., Finkelmann H. Probing the Photonic Properties of a Cholesteric Elastomer under Biaxial Stress. *Macromolecules*, 2005, **38**, 1357–1363.
DOI: 10.1021/ma0487655.
6. 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.
7. Bourgerette C., Chen B., Finkelmann H., Mitov M., Schmidtke J., Stille W. Variation of the Network Anisotropy of Cholesteric Side Chain Elastomers. *Macromolecules*, 2006, **39**, 8163–8170.
DOI: 10.1021/ma061065a.
8. Kizhakhidathazhath R., Geng Y., Jampani V.S.R., Charni 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.
9. 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.
10. Moirangthem M., Engels T.A.P., Murphy J., Bastiaansen C.W.M., Schenning A.P.H.J. Photonic Shape Memory Polymer with Stable Multiple Colors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9** (37), 32161.
DOI: 10.1021/acsami.7b10198.
11. 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.
12. Бобровский А. Ю., Баленко Н. В., Шибяев В. П. ЖК-композиты на основе аморфных эластичных полисилоксанов, наполненных низкомолекулярными холестериками // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2020. Т. 20, № 1. С. 27–33. [Bobrovsky A.Yu., Balenko N.V., Shibaev V.P. Liquid crystalline composites based on amorphous elastic polysiloxanes filled with low-molecular-mass cholesterics. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, 20 (1), 27–33 (in Russ.).
DOI: 10.18083/lcappl.2020.1.27].
13. Balenko N.V., Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu. Mechano-optical response of novel polymer composites based on elastic polyurethane matrix filled with low-molar-mass cholesteric droplets. *Macromol. Mater. Eng.*, 2021, in press.
14. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск : Наука, 1994. 214 с. [Zharkova G.M., Sonin A.S. Liquid crystal composites. Novosibirsk : Nauka, 1994. 214 p. (in Russ.)].
15. Scarangella A., Soldan V., Mitov M., Biomimetic design of iridescent insect cuticles with tailored, self-organized cholesteric patterns. *Nature Comm.*, 2020, **11**, 4108. **DOI:** 10.1038/s41467-020-17884-0.
16. Peppas N.A., Benner R.E. Proposed method of intracordal injection and gelation of poly(vinyl alcohol) solution in vocal cords: polymer considerations. *Biomaterials*, 1980, **1** (3), 158.
DOI: 10.1016/0142-9612(80)90039-3.
17. Dai W.S., Barbari T.A. Hydrogel membranes with mesh size asymmetry based on the gradient crosslinking of poly(vinyl alcohol). *J. Membr. Sci.*, 1999, **156** (1), 67. **DOI:** 10.1016/S0376-7388(98)00330-5.

Поступила 12.07.2021 г.
Received 12.07.2021
Принята 10.08.2021 г.
Accepted 10.08.2021