

УДК: 538.911

М. В. Ермакова¹, В. И. Мащенко¹, О. В. Чausova², А. С. Соломатин³, Н. И. Волосникова¹, Д. Н. Чausov^{1,4}

ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОСТРУКТУР 4-ЦИАНО-4-ОКТИЛОКСИДИФЕНИЛА В БОРОСИЛОКСАНОВЫХ ГЕЛЯХ

¹Московский государственный областной университет (МГОУ),
ул. Веры Волошиной, д. 24, 141014 Мытищи, Московская область, Россия

²Технологический университет,
ул. Гагарина, д. 42, 141070 Королев, Московская область, Россия

³Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Миусская площадь, д. 9, 125047 Москва, Россия

⁴Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Ленинский пр-т, д. 4, 119049 Москва, Россия
E-mail: mashchenko@genebee.msu.su

Получены и исследованы жидкокристаллические композиты (ЖК-композиты) на основе 4-циано-4-октилоксидифенила (8OCB) и боросилоксановых (БС) гелей, полученных в результате поликонденсации полидиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами (ПДМС) с борной кислотой при комнатной температуре. Кинетика образования БС-геля исследована методом ротационной вискозиметрии. Вязкость системы при переходе из ПДМС в БС-гель нарастает в течение 24 часов по S-образному закону, увеличиваясь от ~ 3000 до 550000 мПа·с. При растягивании полученный ЖК-композит ведет себя подобно полимерной пленке. После снятия внешнего напряжения композит пластично релаксирует, как вязкая жидкость. Методом оптической поляризационной микроскопии показано, что неориентированные композиты на основе ПДМС и БС-геля в ЖК-фазе имеют микроструктуру типа «швейцарского сыра» – микрокапли 8OCB, диспергированные в силоксане. Эффект вытягивания ЖК-фазы в виде микронитей наблюдается при одноосном растяжении композитов ЖК – БС-гель. Охлаждение ориентированных композитов ниже температуры плавления ЖК приводит к кристаллизации ЖК-фазы внутри микроцилиндров и к долговременному фиксированию полученных микроструктур.

Ключевые слова: жидкокристаллические композиты, 4-циано-4-октилоксидифенил (8OCB), боросилоксановые гели, жидкокристаллические композиты.

DOI: 10.18083/LCAppl.2019.4.61

M. V. Ermakova¹, V. I. Mashchenko¹, O. V. Chausova², A. S. Solomatin³, N. I. Volosnikova¹, D. N. Chausov^{1,4}

FORMATION OF ORDERED CRYSTALLINE MICROSTRUCTURES OF 4-CYANO-4-OCTYLOXYDIPHENYL IN BOROSILOXANE GELS

¹Moscow Region State University, 24 Vera Voloshina St., Mytishchi, 141014, Russia

²University of Technology, 42 Gagarina St., Korolev, 141070, Moscow Region, Russia

³D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9 Miusskaya Square, Moscow, 125047, Russia

⁴National University of Science and Technology «MISIS», 4 Leninsky Ave., Moscow, 119049, Russia
E-mail: mashchenko@genebee.msu.su

Liquid crystalline composites (LC composites) based on 4-cyano-4-octyloxydiphenyl (8OCB) and borosiloxane (BS) gels were studied. The gels were prepared at room temperature by polycondensation of polydimethylsiloxane with terminal hydroxyl groups (PDMS) and boric acid. The kinetics of the formation of BS-gel was studied by the rotational viscometry method. The viscosity of the system during the transition from PDMS

to BS-gel increases within 24 hours according to the S-shaped law, increasing from ~ 3000 to 550,000 mPa·s. When stretched, the resulting LC composite behaves like a polymer film. After removal of external stress, the composite relaxes plastically, like a viscous liquid. As it was shown by polarization optical microscopy, the non-oriented composites based on PDMS and BS-gel in the LC phase have the “Swiss cheese” type microstructure consisting of 8OCB microdroplets dispersed in siloxane. The stretching effect of the LC phase in the form of microfilaments is observed under uniaxial tension of the LC – BS-gel composites. Cooling of oriented composites below the melting temperature of the liquid crystal leads to crystallization of the liquid crystal phase inside microcylinders and to a long-term fixation of the obtained microstructures.

Key words: liquid crystals, 4-cyano-4-octyloxydiphenyl (8OCB), borosiloxane gels, liquid crystalline composites.

Введение

Нематические жидкие кристаллы (ЖК) находят широкое применение в электронных устройствах, где необходимо управление оптическими свойствами под воздействием приложения полей различной природы с низким энергопотреблением [1–5]. Высокая подвижность ЖК обусловлена тем, что они обладают текучестью и не высокой вязкостью, что, в том числе, обуславливает их способность принимать форму сосуда, в который они помещены. Таким образом, для использования ЖК в устройствах необходимо заключить их в некоторые ограничивающие формы, например, в плоские капилляры между твердыми упругими подложками, как в ЖК-дисплеях или в микрокапли, как в смарт-стеклах на базе PDLC (ЖК диспергированные в полимере от англ. *polymer dispersed liquid crystals*) и т. д. [6].

Вне ограничивающих поверхностей ЖК текут под воздействием силы тяжести, что делает невозможным применение их в неограниченном состоянии в большинстве устройств. Приповерхностные эффекты [7–11], подобно электрическим и магнитным полям, оказывают радикальное воздействие на свойства ЖК, что широко используется в оптических устройствах, например в твист-ячейках, для придания требуемой ориентации молекулам ЖК [12]. Оказывает влияние на свойства ЖК и кривизна ограничивающей поверхности [13]. Управляя формой, ее кривизной и приповерхностными эффектами, можно достичь требуемых характеристик ЖК в устройстве. Таким образом, важной задачей в конструировании новых устройств является придание ЖК необходимой для использования формы. В предыдущих работах [14, 15] был представлен способ придания различных микроструктур ЖК-1282 в боросилоксане (БС). Благодаря уникальным

неньютоновским свойствам БС – упругость при приложении механического напряжения и текучесть при отсутствии нагрузки – удалось микроструктурировать ЖК в боросилоксановых матрицах с получением микроформ различной геометрии (микрокапель, микро-цилиндров и т. д.).

Целью данной работы является исследования ЖК-композитов на основе специально сформированных боросилоксановых гелей (БС-гелей), одноосно вытянутых с использованием оригинальной методики, основанной на эффекте образования рэлеевских мостов жидкости.

Эксперимент

БС-гель синтезировали механическим перемешиванием в стеклянном стакане полидиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами (ПДМС), марки СКТН А (молекулярная масса ~ 20 000 г/моль) с измельченной борной кислотой (БК), марки ХЧ, взятой в количестве 4,75 мас. %.

Процесс получения БС-геля охарактеризован с помощью ротационной вискозиметрии на вискозиметре *Viscotester E* («Thermo scientific», Германия) при комнатной температуре. Для этого сразу после перемешивания ПДМС с БК в образец в химическом стакане помещали шпиндель ротационного вискозиметра и измеряли вязкость в зависимости от времени. По мере увеличения вязкости производили замену шпинделей от L2 до L4, что позволило производить измерения в диапазоне от $1,5 \cdot 10^2$ до $6 \cdot 10^6$ мПа·с.

Введение жидкокристаллического 4-циано-4-октилоксидифенила (8OCB) в БС-гель осуществляли путем механического перемешивания при комнатной температуре. ЖК вводили в БС в состоянии мезофазы в концентрации 5 мас. %. Из полученных ЖК-композитов формировали образцы в виде пленок.

Результаты и их обсуждение

Следует отметить, что БС обычно получают нагреванием полиоргансилоксанов с кислородными соединениями бора, такими как БК, бура и др. [16], в то время как БС-гели можно получить при комнатной температуре из ПДМС и БК.

В данной работе использован полидиметилсилоксан с концевыми гидроксильными группами, представляющий собой вязкую прозрачную жидкость и мелкодисперсная порошкообразная борная кислота (рис. 1, б). Через сутки после смешения данных соединений вязкость смеси возрастила на несколько порядков от ~ 3000 до 550000 мПа·с.

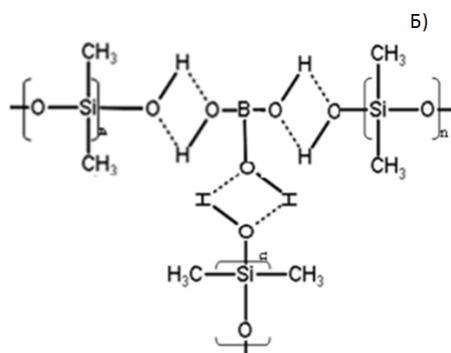
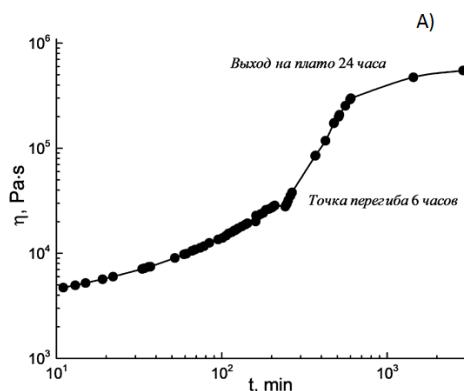


Рис. 1: а – Кинетика получения БС-геля: зависимость вязкости смеси ПДМС с борной кислотой от времени, прошедшего с момента смешения компонентов, б – Схема связывания молекул ПДМС борной кислотой с образованием водородных связей

Fig. 1: а – The kinetics of the borosiloxane gel formation: the dependence of the viscosity of the mixture of PDMS with boric acid on the elapsed time since the components were mixed,
б – Scheme of the hydrogen bond formation at binding PDMS molecules with boric acid

Предполагается, что такое возрастание вязкости обусловлено протеканием обратимой реакции поликонденсации с формированием водородных связей между гидроксильными группами ПДМС и БК (рис. 1). Таким образом, введение БК в ПДМС придает системе выраженные вязко-

упругие свойства, характерные для неильтоновских жидкостей.

Смешение ЖК с БС-гелем незначительно влияет на температуры и характер фазовых переходов ЖК, что было показано методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 2).

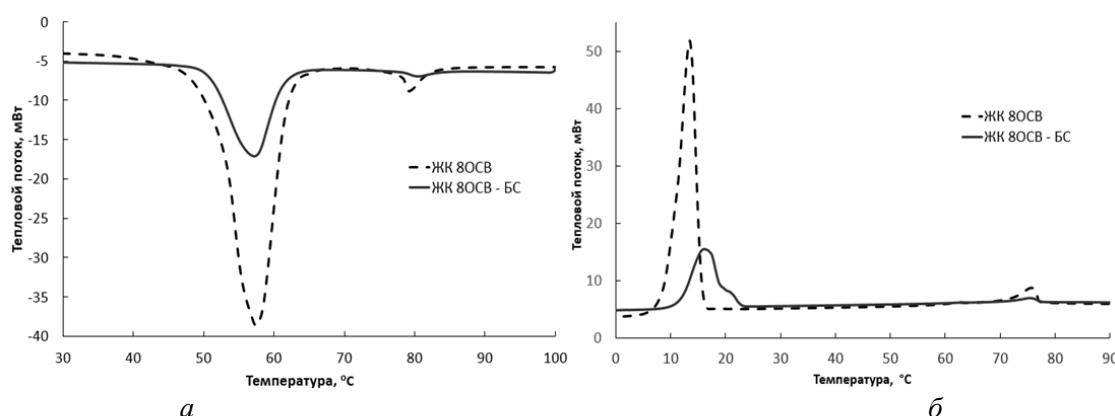


Рис. 2. Кривые нагревания (а) и охлаждения (б) 4-циано-4-октилоксидифенила и системы 4-циано-4-октилоксидифенила – БС-гель

Fig. 2. Heating (a) and cooling (b) curves of the liquid crystalline 4-cyano-4-octyloxydiphenyl (8OCB) and the 8OCB – BS system

Наблюдается некоторое незначительное уширение и смещение пика плавления ЖК в матрицах, что, по-видимому, связано с нахождением ЖК в ограниченных объемах микрокапель. Интересной особенностью 8ОЦБ является способность находиться при комнатной температуре в кристаллическом состоянии или в ЖК-фазе, в зависимости от предыстории термообработки образца.

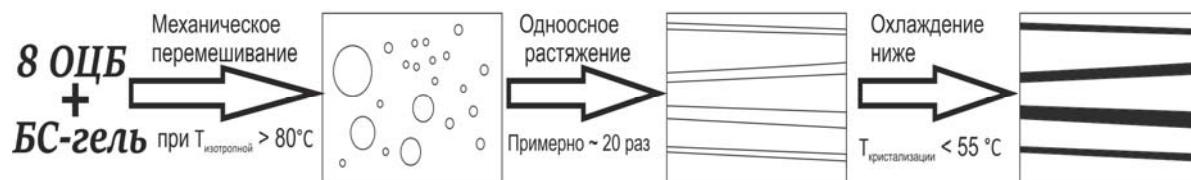


Рис. 3. Схема получения ЖК-композитов

Fig. 3. The preparation scheme of LC-composites

При одноосном растяжении полученные БС-гель и ЖК-композиты на его основе ведут себя подобно полимерной пленке. После снятия внешнего растягивающего напряжения композит проявляет свойства текучести, характерные для вязких жидкостей. Показано, что вытяжка композитов выше температуры плавления ЖК, как и в предыдущей

работе [14], приводит к получению микроцилиндрических структур, которые постепенно дробятся на капли. С использованием эффекта образования рэлеевских мостов жидкости, описанного в предыдущих работах [14, 15], разработан подход к получению ЖК-композитов на основе БС-геля путем одноосного вытягивания полученных ЖК-композитов при температурах выше температуры плавления ЖК с последующим резким охлаждением композита до температуры ниже температуры кристаллизации 8ОЦБ (рис. 3).

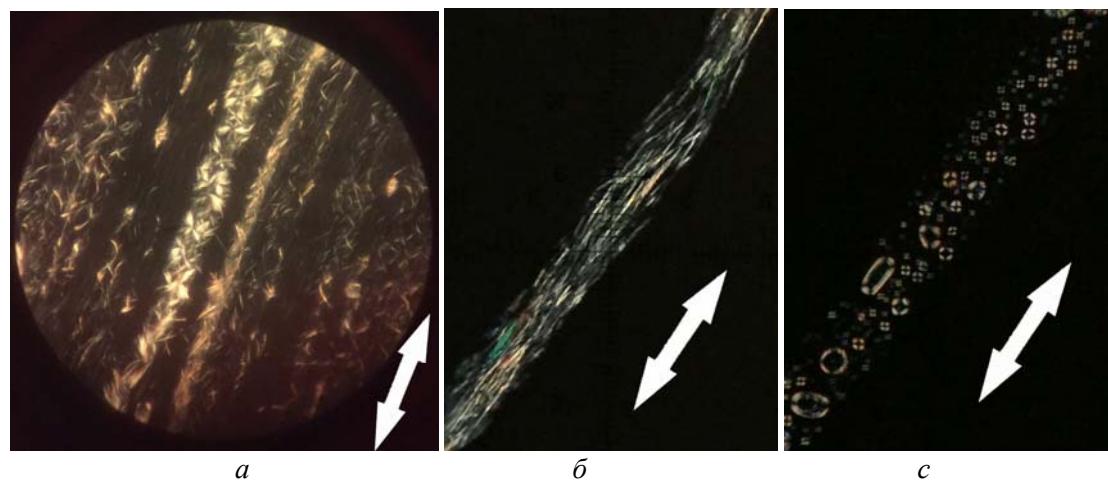


Рис. 4. Микрофотографии ЖК-композита в скрещенных поляризаторах:
 а – ориентированный ЖК-композит в «закаленном» состоянии с кратностью увеличения 100,
 б – ориентированный ЖК-композит в «закаленном» состоянии с кратностью увеличения 40,
 с – ЖК-композит из рис. 4, б после плавления ЖК. Стрелками показана ось ориентации

Fig. 4. Microphotographs of the LC-composite in crossed polarizers:
 a – oriented LC-composite in a «hardened» state, magnification $\times 100$,
 b – oriented LCD composite in a «hardened» state, magnification $\times 40$, c – the LC-composite shown in Fig. 4, b after melting of the LC. The arrows indicate the orientation axis

При последующем нагревании композитов выше температуры плавления 8ОЦБ цилиндрические структуры из ориентированных кристаллитов закономерно разрушаются, дробясь на микрокапли (рис. 4, б, с). Таким образом, с учетом перечисленных выше уникальных свойств БС-геля и 8ОЦБ удалось сначала сориентировать ЖК в матрицах, а затем зафиксировать ориентированное состояние при помощи кристаллизации ЖК. Данный эффект является оригинальным и не наблюдается в случае ориентации ЖК в ПДМС. Следует отметить, что процесс дробления на микрокапли цилиндрических структур протекает в течение достаточно длительного времени, поэтому охлаждением ниже температуры плавления в тот или иной момент можно добиться фиксирования различных форм ЖК-фазы (веретено, линза, овальная капля и т.д.), расположенных вдоль оси вытяжки. Размеры получающихся микроструктур могут варьироваться от долей до десятков микрон и могут регулироваться путем подбора условий вытяжки композитов. Предполагается, что данный способ ориентации ЖК в кристаллической фазе с помощью дилатантной силоксановой жидкости может быть использован для придания требуемых микроформ ЖК. Зафиксировать данные микроформы возможно с помощью трехмерной сшивки силоксановой матрицы путем дополнительного введения трехмерных сшивающих агентов, подобных тем, которые используются в силиконовых герметиках или же путем сшивания радиационным и другими методами.

Выводы

В работе получены новые композиты на основе БС-гелей и жидкого кристалла 8ОСВ. Методами ДСК и ПОМ показано, что ЖК существует в композитах в виде отдельной фазы и температуры и характер фазовых переходов незначительно отличаются от ЖК в свободном состоянии. Проведено микроструктурирование ЖК-компонентов по оригинальной методике с использованием эффекта образования рэлеевских мостов жидкости при одностороннем вытягивании композиционного материала. Методом оптической поляризационной микроскопии обнаружен эффект вытягивания ЖК-фазы в виде микронитей при растяжении ЖК-композитов. Показано, что в зависимости от температурных режимов ориентирования и термофиксации композитов могут быть получены различные микро-

структуры ЖК-фазы в БС-матрицах с размерами от долей до десятков микрон. Результаты данного исследования могут найти применение при разработке новых микроустройств на основе ЖК с формированием микрообъектов ЖК различной геометрии (капель, линз, цилиндров и др.) и их дальнейшим фиксированием путем трехмерного сшивания боросилоксановой матрицы химическим, радиационным или другими методами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 19-07-01005 А, 19-57-04002 Бел_мол_а, 18-57-05002 Арм_а и гранта Президента Российской Федерации МК-3767.2019.9.

Список литературы / References

1. Пикин С. А., Блинов Л. М. Жидкие кристаллы. М. : Наука, 1982. 208 с. [Pikin S.A., Blinov L.M. Liquid crystals. M. : Nauka, 1982, 208 p.].
2. Marfin Y.S., Vodyanova O.S., Usoltsev S.D., Kazak A.V., Rumyantsev E.V. Oxophosphoryl complexes of dipyrromethane: spectral and aggregation characteristics of solutions and thin films. *Crystallography Reports*, 2019, **64** (4), 644–648.
DOI: 10.1134/S1063774519040138.
3. Chausov D.N., Kurilov A.D., Kazak A.V., Smirnova A.I., Belyaev V.V., Gevorkyan E.V., Usol'tseva N.V. Conductivity and dielectric properties of cholesteryl tridecylate with nanosized fragments of fluorinated graphene. *Mol. Liq.*, 2019, **291**, 111259.
DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111259.
4. Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Kazak A.V., Giricheva N.I., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P., Bodnarchuk V.V., Yablonskii S.V., Mix-substituted phthalocyanine derivatives and their metal complexes as prospective nanostructured materials. *Opto-Electronics Rev.*, 2017, **25** (2), 127–136.
DOI: 10.1016/j.opelre.2017.03.003.
5. Kozenkov V.M., Spakhov A.A., Belyaev V.V., Chausov D.N. and Chigrinov V.G. Spectral Photosensitization of Optical Anisotropy in Solid Poly(Vinyl Cinnamate) Films. *Techn. Phys.*, 2018, **63**, 576.
6. US Patent 10,175,521. Optical composite layer structure with a built-in touch sensitive polymer dispersed liquid crystal structure / T.-F. Chan, F.-T. Ku, S.-M. Liu, Y.-Y. Chang, T.-L. Yu; Publ. 2019.
7. Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Bykova V.V., Semeikin A.S., Yudin S.G. Influence of meso-substituted porphyrins molecular structure on their self-organization in floating layers. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2011, **541** (1), 266–272.
DOI: 10.1080/15421406.2011.569529.

8. Usol'tseva N.V., Bykova V.V., Zharnikova N.V., Alexandrov A.I., Semeikin A.S., Kazak A.V. Influence of meso-substituted porphyrins molecular structure on their mesogenicity. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2010, **525** (1), 184–193. DOI: 10.1080/15421401003799557.
9. Chausov D.N., Kurilov A.D., Kazak A.V., Smirnova A.I., Velichko V.K., Gevorkyan E.V., Rozhkova N.N., Usol'tseva N.V. Dielectric properties of liquid crystalline composites doped with nano-dimensional fragments of shungite carbon. *Liq. Cryst.*, 2019, **46** (9), 1345–1352. DOI: 10.1080/02678292.2019.1566503.
10. Чаусов Д. Н. Диэлектрическая релаксация в жидкокристаллической смеси на основе цианофенилпиридинов // Жидк. крист. и их практич. использ. 2018. Т. 18, № 3. С. 45–52. [Chausov D.N. Dielectric relaxation in liquid crystalline mixture based on cyanophenylpyridines. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2018, **18** (3), 45–52 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2018.3.45].
11. Chausov D.N. Interaction of dyes CD1 and SD1 with the surface of oligodimethylsiloxane. *Journal of Physics: Conf. Series*, 2018, **996**, 012019. DOI: 10.1088/1742-6596/996/1/012019.
12. Патент РФ № 2625121. Способ получения гомеотропно ориентированного слоя жидкого кристалла жидкокристаллического устройства / В. В. Беляев, А. С. Соломатин, Ю. П. Бобылев, В. М. Шошин, Д. Н. Чаусов, В. И. Машченко; Приоритет от 27.04.2015. [RF patent № 2625121. A method for producing a homeotropically oriented liquid crystal layer of a liquid crystal device / V.V. Belyaev, A.S. Solomatin, Yu.P. Bobylev, V.M. Shoshin, D.N. Chausov, V.I. Mashchenko; Priority 27.04.2015].
13. Соломатин А. С., Машченко В. И., Шашкова Ю. О., Беляев В. В. Особенности формирования микроструктуры и оптические свойства жидкокристаллических композитных твист-ячеек // Вестник Московского гос. обл. ун-та. Серия: Физика-математика. 2017. Т. 2. С. 53–63 [Solomatin A.S., Mashchenko V.I., Shashkova Yu.O., Belyaev V.V. Features of formation of the microstructure and optical properties of liquid crystal composite twist cells. *Bull. of the Moscow Region State University*, 2017, **2**, 53–63 (in Russ.). DOI: 10.18384/2310-7251-2017-2-53-63].
14. Машченко В. И., Шашкова Ю. О., Соломатин А. С., Беляев В. В. Особенности формирования микроструктуры жидкокристаллических композитов на основе боросилоксана // Вестник Московского гос. обл. ун-та. Серия: Физика-математика. 2017. Т. 2. С. 34–45. [Mashchenko V.I., Shashkova Yu.O., Solomatin A.S., Belyaev V.V. Peculiarities of the formation of a microstructure of borosiloxane liquid crystal composites. *Bull. of the Moscow Region State University*, 2017, **2**, 34–45 (in Russ.). DOI: 10.18384/2310-7251-2017-2-34-45].
15. Патент № 2607454. Способ получения смеси жидкого кристалла с полимером для дисплейной техники и оптоэлектроники / В. В. Беляев, В. И. Машченко, А. С. Соломатин, Д. Н. Чаусов; Приоритет от 27.04.2015 [RF patent 0002607454. A method of obtaining of a mixture of liquid crystal with a polymer for display technology and optoelectronics / V.V. Belyaev, V.I. Mashchenko, D.N. Chausov, A.S. Solomatin; Priority 27.04.2015].
16. Борисов М. Г., Воронков Э. Я., Лукевиц С. Н. Кремнеэлементоорганические соединения. Производные неорганогенов. Ленинград : Изд-во «Химия», 1966. 544 с. [Borisov M.G., Voronkov E.Ya. Lukevits S.N. Organoelement compounds. Derivatives of Inorganogens. Leningrad : Publishing House «Chemistry», 1966, 544 p. (in Russ.)].

Поступила в редакцию 11.11.2019 г.

Received 11 November 2019