

03;07;12

Стабилизация водной эмульсии жидкого кристалла методом последовательной адсорбции полиэлектролитов и наночастиц магнетита

© А.В. Садовой, Д.Н. Браташов, А.М. Яценко, Ю.И. Свенская,
Г.Б. Сухоруков, Д.А. Горин

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Россия, Саратов

Queen Mary University of London. E1 4NS, London, UK

Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Am Muehlenberg 1,
D-14424, Potsdam, Germany

Institute of Material Research and Engineering, 3 Research Link,
117602, Singapore

E-mail: avsadovoy@rambler.ru

Поступило в Редакцию 27 августа 2009 г.

Представлена методика модификации дисперсной фазы эмульсии жидкий кристалл/вода посредством последовательной адсорбции полиэлектролитов и наночастиц магнетита, таким образом, созданы заполненные жидким кристаллом нанокompозитные микрокапсулы. Полученные объекты исследованы методами оптической микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Продемонстрирована возможность перемещения заполненных ЖК нанокompозитных микрокапсул под действием постоянного магнитного поля.

Жидкокристаллические композитные материалы (ЖКМ) представляют собой ансамбль капель жидкого кристалла размером от сотен нанометров до десятков микрон в полимерной матрице [1,2]. Данные материалы находят широкое применение в приборах отображения и обработки информации [3] благодаря своим уникальным электрооптическим свойствам, которыми можно управлять внешними воздействиями (электрическое и магнитное поля, температура, деформация) [1,2]. Оптические свойства ЖКМ обусловлены ориентацией молекул жидкого кристалла (ЖК) на границе раздела ЖК–полимер. Ориентация молекул ЖК в значительной степени зависит от химического состава полимера

или границы раздела, что позволяет активно применять жидкие кристаллы в химических и биологических сенсорах [4]. Существует множество разнообразных методов изготовления ЖКМ, например метод фазового разделения исходной смеси ЖК/полимер на капли ЖК и полимерную матрицу [1,2]; также можно встретить метод заполнения жидким кристаллом пористых стекол полимеров, кремниевых пластинок и других материалов [2].

В последнее время получил развитие метод послойного нанесения полимера на твердые или жидкие ядра, в результате применения которого можно получить стабильные полимерные микрокапсулы [5,6]. Так, в работе [7] показано, что методом послойного нанесения полиэлектролитных слоев на эмульсию термотропного жидкого кристалла в воде получены стабильные полимерные микрокапсулы, содержащие жидкий кристалл, которые имеют биполярную ориентацию молекул ЖК внутри капсулы. Кроме того, в работах [8–10] предложен метод включения магнитных наночастиц в полиэлектролитную оболочку, что позволяет реализовать перемещение и концентрирование микрокапсул при помощи внешнего магнитного поля. В работах [11,12] показана возможность управления проницаемостью оболочек микрокапсул с помощью переменного магнитного поля.

В данной работе представлены экспериментальные результаты, связанные со стабилизацией водной эмульсии жидкого кристалла методом последовательной адсорбции полиэлектролитов и наночастиц магнетита. Образцы исследовали методами оптической микроскопии, спектроскопии и конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния. Для анализа экспериментальных данных проводился теоретический расчет спектров комбинационного рассеяния молекул жидкого кристалла.

Для создания эмульсии жидкого кристалла и ее последующей стабилизации использовали: нематический жидкий кристалл (НЖК) марки ЖК-807 (пятикомпонентная смесь R-окси-цианобифенилов, где R — метил, амил, пропил, гексил, гептил [13] (НИОПИК, Россия)); растворы молекул полистиролсульфат натрия (ПСС) и полиаллил-амингидрохлорида (ПАА) (Sigma-Aldrich Co.), водный золь наночастиц магнетита (Fe_3O_4), стабилизированный лимонной кислотой (Sigma-Aldrich Co). Изображение наночастиц, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии, представлено на рис. 1. Анализ ТЕМ показывает, что средний размер частиц находится в интервале от 10

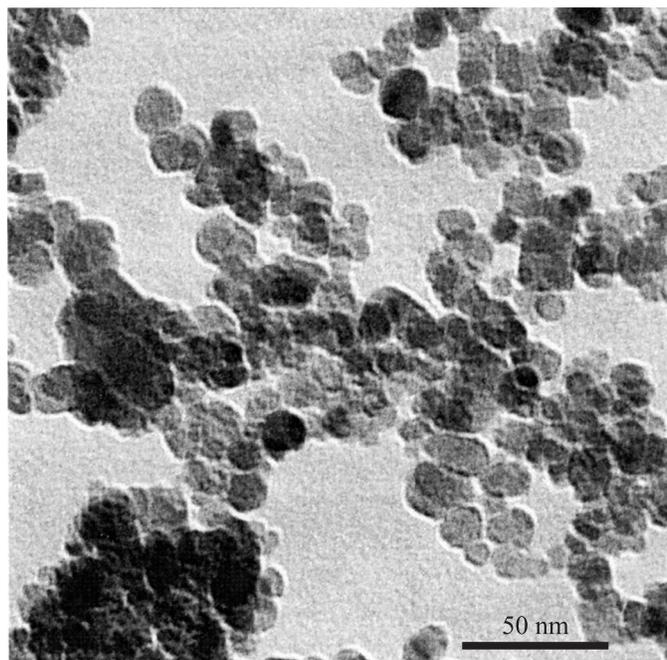


Рис. 1. Изображение наночастиц магнетита, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии.

до 20 nm, при этом видно существование агрегатов, характерное для наночастиц магнетита.

Капсуляция эмульсии НЖК в воде осуществлялась по методике, предложенной в работе [7], с использованием растворов анионного полиэлектролита полистиролсульфоната натрия и катионного — полиаллиламингидрохлорида.

Для получения эмульсий смешивали 0.2 ml исходного НЖК и 0.8 ml водного раствора ПСС (4 mg/ml). Полученную смесь подвергали ультразвуковой обработке, используя установку УРСК N070 (Россия), в течение 1 min (частота 27 kHz, плотность мощности $3.5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$). После этого к полученной смеси приливали 1 ml водно-солевого раствора полиаллиламиногидрохлорида (концентрация NaCl 0.5 M,

Структура и состав оболочек образцов эмульсии НЖК стабилизированных полиэлектролитными и нанокompозитными слоями

№ образца	Структура оболочки	Общее число слоев
1	(ПАА/ППС) ₃	6
2	(ПАА/ПСС) ₂ (ПАА/Fe ₃ O ₄)(ПАА/ПСС)	8
3	(ПАА/ПСС) ₃ (ПАА/Fe ₃ O ₄)	8

концентрация полиэлектролита 2 mg/ml) и осуществляли адсорбцию в течение 15 min. Далее проводили промывку в деионизованной воде для удаления избыточного полиэлектролита. Экспериментально было установлено, что формирование полиэлектролитного бислоя ПСС/ПАА является главным условием стабилизации эмульсии НЖК. Молекулы ПАА адсорбируются на границе раздела фаз НЖК/водный раствор, взаимодействуя с молекулам ПСС, которые расположены на поверхности сферических капель НЖК, с образованием полиэлектролитного комплекса. Наблюдение за состоянием эмульсии без адсорбированного слоя ПАА с течением времени показало, что происходило разделение смеси на две фазы. Такое явление указывает на то, что наличие одного слоя ПСС недостаточно для стабилизации эмульсии.

Дальнейшее формирование полиэлектролитной оболочки на ядрах жидкого кристалла осуществляли методом последовательной адсорбции. Для этого проводили последовательную адсорбцию из водно-солевых растворов молекул полиэлектролитов ПАА и ПСС (концентрация NaCl 0.5 M, концентрация полиэлектролита 2 mg/ml). Время инкубации в растворе полиэлектролита составляло 15 min, после каждого акта адсорбции промывали эмульсию в деионизованной воде три раза. Для создания нанокompозитных покрытий на поверхности капель НЖК использовали водный золь магнетита (Fe₃O₄). Поскольку для стабилизации наночастиц использовалась лимонная кислота, их поверхность заряжена отрицательно. Наночастицы адсорбировали на поверхность капель НЖК после формирования катионного полиэлектролита (ПАА). Структуры наноразмерных оболочек, сформированных на поверхности НЖК, представлены в таблице.

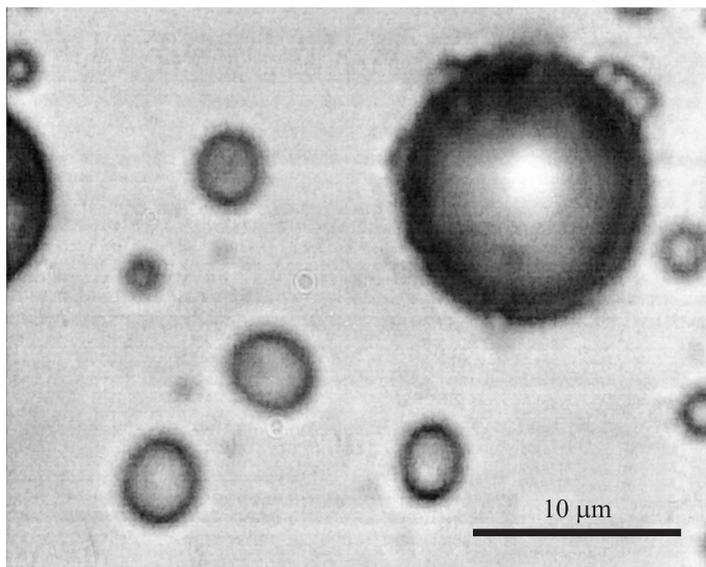


Рис. 2. Изображение эмульсий НЖК, стабилизированных нанокompозитными покрытиями.

Образцы эмульсий НЖК исследовались методом оптической микроскопии (Olympus IX71, Japan), изображение представлено на рис. 2. Диаметр микрокапсул составил от 2 до 15 μm , разброс размеров капсул объясняется изначальной полидисперсностью полученной эмульсии НЖК в водном растворе ПСС.

Для анализа химического состава эмульсии использовали методы спектроскопии и конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния (NTEGRA Spectra, NT-MDT, Россия). Спектр рассеяния НЖК в составе эмульсии, полученный при возбуждении лазером с длиной волны 473 nm, мощностью 35 mW при времени накопления сигнала 1 s, представлен на рис. 3, *a* (сплошная линия 1).

Для анализа полученных данных проводился теоретический расчет спектра комбинационного рассеяния для пентоксицианобифенила в пакете PCGAMESS/Firefly [14], с последующей его визуализацией в

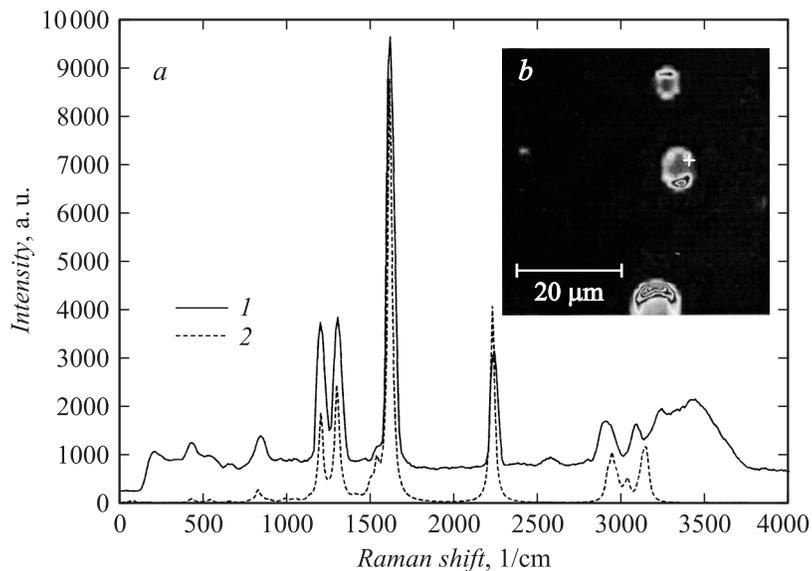


Рис. 3. Характеризация эмульсий НЖК методом микроскопии комбинационного рассеяния: *a* — спектр комбинационного рассеяния НЖК (*1* — экспериментальные данные; *2* — теоретически рассчитанный спектр); *b* — изображение конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния эмульсий НЖК; чередованием белого и черного кодируется яркость линии 1600 м^{-1} ; крестом обозначена точка снятия спектра для рис. 3, *a*.

пакетах *gaussum* [15] (общий вид спектра) и *wxMacMolPlt* [16] (моды колебаний молекулы, соответствующие отдельным линиям спектра). Задание начальной геометрии и предварительная оптимизация методами молекулярной механики (силовое поле *tripos 5.2*) производились в программе *ghemical* [17]. Расчет проводился методами теории функционала плотности (уровень теории *B3LYP/6-31G*). Теоретический спектр также представлен на рис. 3, *a* (пунктирная линия 2). Интенсивность теоретического спектра выравнивалась с экспериментальной по наиболее яркой линии, коэффициент для сдвига частоты теоретического спектра на графике 0.97. Наиболее интенсивные линии в

спектре соответствуют следующим колебательным модам молекулы: 1660 cm^{-1} — симметричное колебание атомов углерода в бензольном кольце; 2300 cm^{-1} — продольные колебания связи $\text{C}\equiv\text{N}$; 1300 cm^{-1} — продольные колебания связи $\text{C}-\text{C}$ между двумя бензольными кольцами; 1330 cm^{-1} — продольные колебания группы $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$.

Изображение эмульсии, полученное методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния, представлено на рис. 3, *b*. Чередованием белого и черного обозначена интенсивность наиболее яркой линии спектра — 1660 cm^{-1} . Изображение снималось при возбуждении рассеяния лазером мощностью 35 mW с длиной волны 473 nm ; число точек, в которых снимался спектр, 50×50 ; время накопления сигнала в каждой точке 0.1 s . На изображении хорошо видно, что внутри микрокапсулы находится НЖК.

В ходе экспериментов показано, что микрокапли НЖК с нанокomпозитными оболочками могут перемещаться вдоль линий магнитной индукции под действием внешнего постоянного магнитного поля.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что предложенную методику можно использовать для создания стабильных водных эмульсий нематического жидкого кристалла и модификации поверхности микрокапель НЖК наночастицами магнетита. Экспериментально установлено, что нанокomпозитные микрокапсулы можно перемещать внешним магнитным полем. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния исследован химический состав полученных микрокапсул.

Водные эмульсии НЖК, стабилизированные методом последовательной адсорбции полиэлектролитов и наночастиц магнетита, могут найти применение для создания биологических и химических сенсоров. Применение данных объектов в приборах обработки и отображения информации требует проведения дополнительных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-02-01467а и проект № 09-03-00245-а).

Авторы выражают благодарность сотруднику Max Planck Institute of Colloids and Interfaces (Потсдам, Германия) R. Pitschke за проведение измерений методом просвечивающей электронной микроскопии.

Список литературы

- [1] Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994. 216 с.
- [2] *Handbook of liquid crystal research* / Ed. Collings P.J., Patel J.S. Oxford university press, New York, Oxford. 1997. 591 p.
- [3] Chari K., Rankin C.M., Johnson D.M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 043502.
- [4] Tjpto E., Cadwell K.D., Quinn J.F. et al. // *Nano Letters.* 2006. V. 6. N 10. P. 2243.
- [5] Andreeva D.V., Gorin D.A., Moehwald H., Sukhorukov G.B. // *Langmuir.* 2007. V. 23. P. 9031.
- [6] Иноземцева О.А., Портнов С.А., Колесникова Т.А., Горин Д.А. // *Российские нанотехнологии.* 2007. Т. 2. С. 68.
- [7] Lockwood N.A., Cadwell K.D., Caruso F. et al. // *Adv. Mat.* 2006. V. 18. P. 850.
- [8] Andreeva B.M., Gorin D.A., Shchukin D.G., Sukhorukov G.B. // *Macromol. Rapid Commun.* 2006. V. 27. P. 931.
- [9] Shchukin D.G., Gorin D.A., Moehwald H. // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 7400.
- [10] Gorin D.A., Portnov S.A., Inozemtseva O.A. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. V. 10. P. 6899.
- [11] Hu S.-H., Tsai C.-H., Liao C.-F. et al. // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 11811.
- [12] Lu Z., Prouty M.D., Guo Z. et al. // *Langmuir.* 2005. V. 21. P. 2042.
- [13] Титов В.В., Севостьянов В.П., Кузьмин Н.Г., Семенов А.Н. Жидкокристаллические дисплеи: строение, синтез, свойства жидких кристаллов. Минск: Изд-во НПООО „Микровидеосистемы“, 1998. 238 с.
- [14] Granovsky A.A. PC GAMESS/Firefly version 7.1.C, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
- [15] O'Boyle N.M., Tenderholt A.L., Langner K.M. // *J. Comp. Chem.* 2008. V. 29. P. 839.
- [16] Bode B.M., Gordon M.S. // *J. Mol. Graphics Mod.* 1998. V. 16. P. 133.
- [17] Hasinen T., Peräkylä M. // *J. Comput Chem.* 2001. V. 22. P. 1229.