

Оптические свойства термотропных гидрогелей (обзор)

© В.А. Майоров

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,
173003 Великий Новгород, Россия

e-mail: Vitaly.Mayorov@novsu.ru

Поступила в редакцию 05.11.2019 г.

В окончательной редакции 05.11.2019 г.

Принята к публикации 15.11.2019 г.

В термотропных гидрогелях при увеличении температуры выше температуры объемного фазового перехода формируются плотные микрочастицы, что вызывает переход гидрогеля из прозрачного в молочно-белое светорассеивающее состояние. Выполнен анализ экспериментальных и аналитических данных по светорассеивающим свойствам термотропных гидрогелей. Размер плотных частиц гидрогеля оказывает определяющее влияние на характер пропускания и рассеяния солнечного излучения. При диаметре микрочастиц более 200 nm значительная часть солнечного излучения рассеивается в обратном направлении, что позволяет использовать такие гидрогели для целей контроля поступления солнечного излучения. Добавление в гидрогель диспергированных плазмонных наночастиц позволяет настроить его переход из прозрачного в светорассеивающее состояние при фиксированной интенсивности солнечного излучения.

Ключевые слова: термотропные гидрогели, рассеяние света.

DOI: 10.21883/OS.2020.03.49066.298-19

Введение

Темпы развития индустрии светопрозрачных конструкций в настоящее время можно сравнить с темпами развития таких современных отраслей деятельности человека, как компьютерная техника, информационные технологии и средства коммуникаций. Причина — желание обеспечить комфортные условия в помещениях и сократить потери энергии через окна, которые составляют ~ 40% от общих затрат энергии на содержание зданий. На содержание зданий (отопление, кондиционирование, вентиляция и освещение) затрачивается 30–40% всей энергии, потребляемой человечеством.

Особый интерес вызывают динамические окна, свойства которых могут изменяться в соответствии с изменением погодных условий. Другие названия этих окон — интеллектуальные, переключаемые или умные (smart windows). В настоящее время на коммерческой основе выпускаются активно регулируемые электрически переключаемые электрохромные стекла и ламинированные стекла с двумя видами полимерных пленок — пленки с диспергированными в полимере микрокаплями жидких кристаллов (PDLC — polymer dispersed liquid crystals) и пленки с диспергированными в полимере микрокаплями жидкости с взвешенными частицами (SPD — suspended particles devices) [1,2].

Для регулирования пропускания солнечного света в последнее время большое внимание привлекают термочувствительные материалы. Пассивно переключаемые термочувствительные устройства обладают рядом преимуществ перед электрически регулируемым активными:

- отсутствие дополнительного энергопотребления и электропитания;
- низкая стоимость и малые затраты на монтаж устройства;
- долговременная стабильность и отсутствие необходимости технического обслуживания.

Удивительно, что в термочувствительных устройствах сама солнечная энергия может быть использована для активации солнцезащитной функции.

Термочувствительные материалы изменяют оптические свойства при изменении температуры. В зависимости от вида эффекта, оказываемого на проходящее излучение, различают два типа материалов:

- термохромные материалы обратимо изменяют поглощательные свойства. Из таких материалов наиболее известны и исследованы тонкие пленки диоксида ванадия VO₂. Эти материалы при увеличении температуры изменяют свое состояние от полупроводникового, прозрачного для ближнего инфракрасного (БИК) излучения, к металлическому состоянию, отражающему БИК излучение [3]. Однако они обладают двумя недостатками, исключающими возможность их применения в окнах: температура фазового перехода ~ 68°C слишком велика; светопропускание пленки в прозрачном состоянии (~ 45%) и модуляция пропускания солнечной энергии при его изменении слишком малы [3];

- термотропные материалы при изменении температуры обратимо изменяют светорассеивающие свойства.

Термотропные материалы с разделением фаз (гидрогели, смеси полимеров) состоят из смеси двух компонентов с различающимися показателями преломления.

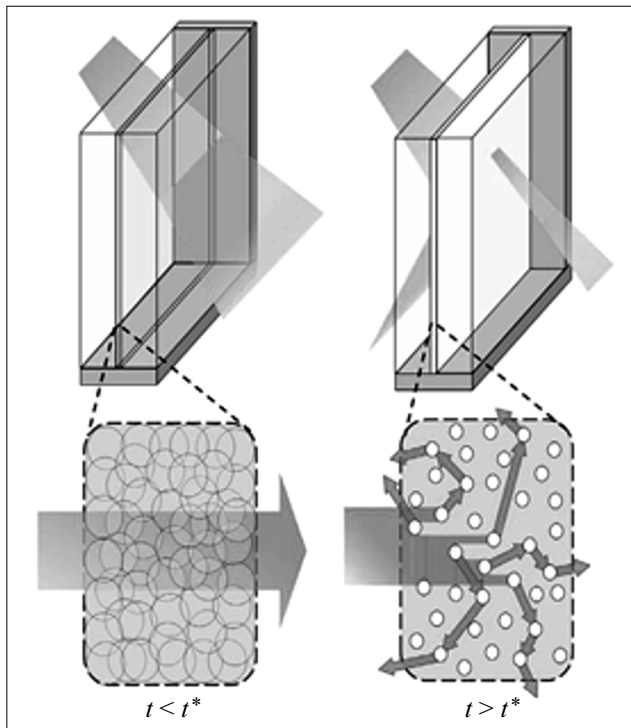


Рис. 1. Схема оптического переключения слоя из прозрачного в молочно-белое светорассеивающее состояние при фазовом превращении гидрогеля [4].

При температуре ниже температуры оптического переключения t^* компоненты равномерно перемешаны, показатель преломления смеси равен некоторому среднему значению. Материал прозрачен для солнечного излучения (рис. 1). При температуре выше t^* происходит разделение фаз с формированием частиц, состоящих преимущественно из одного компонента. Показатель преломления материала частицы отличается от аналогичной величины матрицы, свет рассеивается микроскопическими частицами, и слой переходит из прозрачного в светорассеивающее молочно-белое состояние.

Если в последнем состоянии значительная доля солнечного излучения рассеивается в обратном направлении, то такой материал подходит для контроля поступления солнечного излучения и энергии в период их высокой интенсивности.

В качестве примера термотропной системы, которая переходит из прозрачного состояния в светорассеивающее молочно-белое при понижении температуры, можно назвать туман, образующийся при понижении температуры влажного воздуха ниже точки росы.

Обобщение результатов исследований термотропных материалов из смесей полимеров для контроля поступления солнечной энергии выполнено в работах [5,6]. Анализ результатов начальных исследований по регулированию пропускания солнечного света с помощью термотропных гидрогелей приведен в обзорных работах [6–8].

Особенно интенсивное развитие исследований стекол с термотропным гидрогелем наблюдается в последнее десятилетие. Их результаты обобщаются и анализируются в настоящей работе.

В табл. 1 приведены характеристики исследованных термотропных устройств с гидрогелем.

Термотропные устройства изменяют пропускание солнечного излучения путем переключения из прозрачного в рассеивающее состояние при повышении температуры. Рассеивающее воздействие используется для контроля пропускания солнечного излучения и защиты от перегрева при высокой интенсивности излучения.

Для характеристики оптического взаимодействия слоя термотропного гидрогеля с падающим на его поверхность направленным солнечным излучением используют следующие показатели:

- коэффициент пропускания τ — величина, определяемая отношением прошедшего потока излучения к падающему потоку излучения;

- коэффициент направленного пропускания τ_r — величина, определяемая отношением потока излучения, прошедшего без рассеяния, к падающему потоку излучения;

- коэффициент отражения ρ — величина, определяемая отношением отраженного потока излучения к падающему потоку излучения;

- коэффициент зеркального отражения ρ_r — величина, определяемая отношением зеркально отраженного потока излучения к падающему потоку излучения;

- коэффициент поглощения $\alpha = 1 - \tau - \rho$ — величина, определяемая отношением поглощенного потока излучения к падающему потоку излучения.

Помимо указанных спектральных коэффициентов используют усредненные по диапазонам солнечного спектра коэффициенты, например средние коэффициенты пропускания видимого света τ_{vis} , БИК излучения τ_{NIR} и всего солнечного излучения τ_{sol} . Между спектральными и средними коэффициентами выполняется соотношение $\tau + \rho + \alpha = 1$.

Наиболее важной характеристикой экранирования солнечного излучения термотропным слоем является его способность отражать и рассеивать в обратном направлении падающее излучение — коэффициент отражения ρ .

В большинстве указанных в табл. 1 исследований спектры пропускания гидрогелей приводятся без указания вида коэффициентов пропускания τ или τ_r . Поэтому принимаем τ_r в тех случаях, когда не указан вид коэффициента пропускания и не сказано об использовании интегрирующих сфер при выполнении спектрофотометрических измерений.

На основании приведенных в табл. 1 результатов можно выделить основные этапы развития исследований:

1-й начальный период до 1999 г. — используются разнообразные гидрогели;

2-й этап 2000–2009 гг. — разнообразные гидрогели, применение дополнительного электроподогрева;

Таблица 1. Совершенствование термотропных устройств с гидрогелем (данные приведены в хронологической последовательности)

| № п.п. | Гидрогель | | | | | | | Элек- тро- наг- рев | ДПНЧ | N | Год- месяц | Лите- рату- ра | |
|--------|---|----------|--------------|--------------|--------------|-----------------|------------------------|------------------------------|------|---------------------------------|---------------|----------------------|-----------------------|
| | Состав | C, % | d(20), nm | d(40), nm | δ, mm | t*, °C | Оптические свойства | | | | | | |
| | | | | | | | τ, τ _r | | | | | | Δτ _{vis} , % |
| 1 | TALD* ¹ | — | ~ 5, цепи | 2000 | 1.0 | 10.5, 15 | τ | — | — | — | 4000 | 1993 | [9] |
| 2 | „Cloud-Gel“* ² | — | — | — | 1.0 | 27.3, 34.2 | τ | — | — | — | — | 1995 | [10] |
| 3 | AIW* ³ | 33 | — | — | 0.25–1.0 | 30 | τ _r | ~ 75 | — | — | 200 | 1998 | [11] |
| 4 | Gel I; Gel II* ⁴ | — | — | — | 2.0, 3.0 | 29–31, 34–36 | τ _r | 62 | + | — | — | 2000 | [12] |
| 5 | PNIPAM* ⁵ | 7.5 | — | — | 1.5 | 35 | τ _r | — | + | — | — | 2003 | [13] |
| 6 | AIW | — | — | — | 1.0 | 30 | — | — | + | — | — | 2008 | [14] |
| 7 | EPE* ⁶ | 1.0 | — | — | 1.0 | 42–45 | τ _r | — | + | — | — | 2009 | [15] |
| 8 | PNIPAM | 8.0 | — | — | 0.026–0.200 | 30–35 | τ _r | 88 | — | — | — | 2014-6 | [16] |
| 9 | PNIPAM + glycerol | 2.5 | 490 | 230 | 2 | 18–32 | τ _r | 82 | — | — | 6 | 2014-11 | [17] |
| 10 | PNIPAM | 8.0 | — | — | 0.013–0.052 | 32 | τ _r | 39 | — | VO ₂ | 20 | 2015 | [18] |
| 11 | HPC + NaCl* ⁷ | 0.5 | 10000 | 2000 | 0.35–1.4 | 30–44 | τ _r | 65 | — | — | 10 | 2016-6 | [19] |
| 12 | EPE + PAM* ⁸ | 0.9 | 4 | 1050 | — | 25–30 | τ _r | 60 | + | — | — | 2016-7 | [20] |
| 13 | HPC | 2,4,6 | — | — | 0.5 | 40–44 | τ _r | 70 | — | — | — | 2016-11 | [21] |
| 14 | HPCA* ⁹ | 2.0 | — | — | 0.0125–0.050 | 52 | τ _r | 63 | — | W-VO ₂ | — | 2017-1 | [22] |
| 15 | PNIPAM | 8.0 | — | — | 0.080, 0.180 | 33 | τ _r | 59 | — | ATO | 15 | 2017-2 | [23] |
| 16 | PNIPAM + BOMA-16* ¹⁰ | 0.18 | 100 | 1030 | 10 | 32.5 | τ _r | 95 | — | — | — | 2017-4 | [24] |
| 17 | PU ionogels* ¹¹ | 40 | — | — | 1.7 | 35–45 | τ _r | 77 | + | ATO | — | 2017-7 | [25] |
| 18 | PNIPAM + Si/Al gel matrix* ¹² | — | — | ~ 10 | 0.4 | 32.5 | τ _r | 80 | + | — | — | 2018-1 | [26] |
| 19 | HPMC* ¹³ | 2.0 | — | — | 10 | 37 | τ _r | 85 | — | Au | 300 | 2018-2 | [27] |
| 20 | PNVCL* ¹⁴ | 1.0, 5.0 | 10, цепи | 5000 | 0.375 | 34 | τ _r | 80 | + | — | — | 2018-6 | [28] |
| 21 | EGP5* ¹⁵ | — | — | — | 0.15 | 25–30 | τ _r | 58 | + | ATO | 110 | 2018-9 | [29] |
| 22 | PNIPAM + PAM* ¹⁶ | 1.6 | 992 | 329 | 1.0 | 30 | τ _r | 33 | — | Cs _x WO ₃ | 100 | 2018-10 | [30] |
| 23 | PNIPAM + AEMA* ¹⁷ | 2.8 | 1388 | 546 | 0.24 | 32 | τ _r | 85 | — | — | 1000 | 2019-2 | [4] |
| 24 | HPC + glycerol | 0.5 | — | 122 | 2.0 | 30–50 | τ _r | 81 | — | — | 30 | 2019-3 | [31] |
| 25 | HBPS* ¹⁸ | 0.5 | — | — | 3.0 | 21, 32 | τ | 49 | — | W-VO ₂ | 8 | 2019-7 | [32] |
| 26 | PNIPAM | 14 | — | — | 0.075 | 32 | τ _r | 38 | — | Cu ₇ S ₄ | 10 | 2019-8 | [33] |
| 27 | PNIPAM + PAM | 3.0 | — | — | 0.1 | 32 | τ _r | 49 | — | W-VO ₂ | 40 | 2019-9 | [34] |

Примечание. C — концентрация полимера в растворе (по весу); d(20) — диаметр наночастиц гидрогеля при температуре 20°C; δ — толщина слоя; t* — температура фазового превращения (оптического переключения); Δτ_{vis} — модуляция направленного пропускания видимого света; ДПНЧ — диспергированные плазмонные наночастицы; N — число циклических переключений без изменения оптических свойств (светопропускания) устройства; ATO — Antimony doped Tin Oxide — легированный сурьмой оксид олова SnO₂:Sb.

Гидрогели: TALD*¹ — Temperatur-abhngige LichtDurchlassigkeit — water and a special polyether compound with ethylene oxide added to this mixture are carboxyvinyl copolymers groups — зависимое от температуры светопропускание — вода и полиэфирное соединение с группами оксида этилена с добавкой сополимера карбоксивинила; „Cloud-Gel“*² — solved in water poly(methyl vinyl ether) and crosslinked with methylenebisacrylamide — водный раствор полиметилвинилового эфира, сшитого метиленбисакриламидом; AIW*³ — Affinity Intelligent Window — hydrogel consist of a hydroxypropylcellulose (5 parts), amphipathic molecule poly (oxy propylene-2-ether-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol) (1 parts), and 5% NaCl aqueous solution (9 parts) — аналог умного окна — гидрогель состоит из гидроксипропилцеллюлозы (5 частей), амфипатической молекулы поли (оксипропилен-2-эфир-2-гидроксиметил-1,3-пропандиол) (1 часть) и 5% водного раствора NaCl (9 частей); Gel II*⁴ — propylene oxide 87% and the ethyl oxide proportion 13% — смесь оксида пропилена (87%) и оксида этила (13%) с добавкой хлористого натрия; PNIPAM*⁵ — poly(N-isopropylacrylamide) — поли-N-изопропилакриламид (ПНИПАМ); EPE*⁶ — triblock copolymer poly (ethylene oxide) — poly (propylene oxide)?poly (ethylene oxide) — трехблочный сополимер полиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксид; HPC + NaCl*⁷ — hydroxypropylcellulose + 5% NaCl — гидроксипропилцеллюлоза + 5% NaCl; EPE + PAM*⁸ — triblock-copolymer (EPE) into the pores of poly(acrylamide) (PAM) matrix — частицы EPE микрогеля в матрице гидрогеля полиакриламида (ПАМ) с размером ячеек ~ 10 μm; HPCA*⁹ — сополимер гидроксипропилцеллюлозы (HPC) с акриловой кислотой (AA) в соотношении 3:1; PNIPAM + BOMA-16*¹⁰ — PNIPAM nanogels (≤ 0.18 wt%) into a benzyl methacrylate-cooctadecyl methacrylate-co-methacrylic acid (BOMA-16) polymer matrix (2,3 wt%) — ПНИПАМ наногель в матрице гидрогеля полимера (BOMA-16); PU ionogels*¹¹ — cross-linking poly(propylene oxide) in the presence imidazolium ionic liquids — полиуретанеовые ионогель — поперечно сшитый полиоксид пропилена в присутствии имидазолиевых ионных жидкостей; PNIPAM microgel+Si/Al-based gel matrix*¹² — PNIPAM microparticles within a water-rich Si/Al-based gel matrix — ПНИПАМ микрогель в матрице гидрогеля на основе Si/Al; HPMC*¹³ — hydroxypropyl methylcellulose HPMC:NaCl:H₂O = 2:5:100 — гидроксипропилметилцеллюлоза состава (по весу) HPMC:NaCl:H₂O = 2:5:100; PNVCL*¹⁴ — poly(N-vinylcaprolactam) — поли-N-винилкапролактам; EGP5*¹⁵ — ethylene glycol- modified pillar[5]arene — модифицированный этиленгликолем пилла[5]арен; PNIPAM + PAM*¹⁶ — PNIPAM nanogels into the pores of polymer acrylamide (PAM) matrix — частицы ПНИПАМ наногеля в матрице полиакриламида (ПАМ) с размером ячеек ~ 1.15 μm; PNIPAM + AEMA*¹⁷ — PNIPAM + 2-Aminoethylmethacrylate hydrochloride 232:1 — ПНИПАМ + гидрохлорид 2-аминоэтилметакрилата в соотношении 232:1; HBPS*¹⁸ — 2-hydroxy-3-butoxypropyl starch — 2-гидрокси-3-бутоксипропилкрахмал.

3-й этап 2010–2016 гг. — преимущественное применение гидрогеля поли-*N*-изопропилакриламида (*PNIPAM*) — *poly(N-isopropylacrylamide)*;

4-й этап с 2017 г. — преимущественное применение гидрогеля *PNIPAM* и использование диспергированных плазмонных наночастиц (ДПНЧ).

Термотропные гидрогели

В последние два-три десятилетия в различных областях деятельности человека широкое распространение получил новый класс материалов — реагирующие на внешние стимулы „умные“ гидрогели [35–39].

Гидрогели — полимерные трехмерные сшитые сети, которые набухают в водной среде и могут удерживать большое количество воды по отношению к массе полимера, но нерастворимы в воде.

Умные гидрогели проявляют драматические изменения в способности набухания, в структуре сети, проницаемости и механической прочности в ответ на внешние стимулы, включая температуру, pH, электрические или магнитные поля.

Особое распространение получили умные гидрогели на основе чувствительного к pH и температуре *PNIPAM* [35,40–42]. Гидрогели на основе *PNIPAM* находят применение в таких областях, как физика и астрономия, экология и энергетика, и особенно в биомедицине. С начала 1990-х годов наблюдается экспоненциальный рост числа публикаций с результатами исследований этих гидрогелей, которое превысило 500 статей в год [40,42].

Усиленный интерес к гидрогелю *PNIPAM* обусловлен его уникальными свойствами. Он принадлежит к классу термочувствительных полимеров, растворимость которых в органических растворителях уменьшается при нагревании — свойство, противоположное поведению большинства полимеров. При повышении температуры гидрогели таких полимеров сокращаются, вытесняют растворитель, выпадают в осадок и становятся молочно-белыми вследствие рассеяния видимого света — явление объемного фазового перехода. Температура фазового перехода гидрогеля t^* зависит от его концентрации, $t^* = t^*(C)$. Эта зависимость имеет *U*-образный вид, минимальное значение t^{**} которой называют нижней критической температурой растворения (гидратации, разделения фаз) (*LCST*) — температурой, ниже которой ни при какой концентрации полимера в смеси не наблюдается разделение компонентов. Поскольку химически сшитые гели не растворяются в воде, то эту температуру называют также температурой объемного фазового перехода.

При температуре $t < t^*$ гидрогель набухает, находится в гидратированном состоянии и прозрачен. При $t > t^*$ гидрогель обезвоживается, сжимается, выпадает в осадок и становится молочно-белым вследствие рассеяния

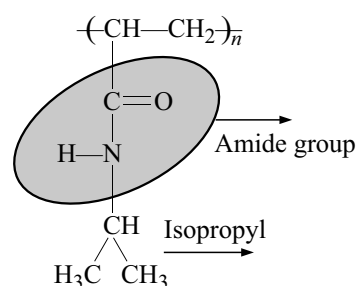


Рис. 2. Структурная формула полимера *PNIPAM*.

видимого света — происходит оптическое переключение гидрогеля. Далее наряду с термином „температура фазового перехода“ величину t^* будем называть также температурой оптического переключения гидрогеля.

Свойства *PNIPAM*, благодаря которым он стал золотым стандартом термочувствительных гидрогелей:

- величина *LCST* $t^{**} \sim 32^\circ\text{C}$ находится в интервале между комнатной температурой и температурой тела человека. Точное значение t^{**} в диапазоне от 30 до 35°C зависит от детальной микроструктуры макромолекулы полимера [41];

- резкий обратимый переход из набухшего гидратированного состояния в обезвоженное сжатое в узком температурном диапазоне около t^* сопровождается драматическим изменением (примерно на 90%) объема гидрогеля;

- простота синтеза-полимеризации из коммерчески доступных исходных прекурсоров и возможность добавления сополимеров, например акриловой кислоты.

Температура t^* оптического переключения гидрогеля в окнах должна быть равна или близка к комфортной температуре $\sim 25^\circ\text{C}$ внутри помещения. Из приведенных в табл. 1 данных следует, что из всех гидрогелей именно t^* *PNIPAM* наиболее близка к оптимальной для термотропных стекол величине 25°C .

PNIPAM синтезируют методом радикальной полимеризации из коммерчески доступного *N*-изопропилакриламида с использованием радикальных инициаторов. Химическая формула полимера $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, структурная формула изображена на рис. 2. В боковых ветвях он содержит гидрофильные амидные группы и гидрофобные изопропильные группы. Трехмерный гидрогель получают при сшивании связующими компонентами. Химическое сшивание повышает стабильность геля благодаря образованию ковалентных связей между полимерными цепями, выдерживающими различные внешние воздействия. Плотность сшивки и ее распределение оказывают значительное влияние на механические и другие свойства гидрогеля.

Механизм процессов гидратации-обезвоживания гидрогеля *PNIPAM* изображен на рис. 3. Гидрогель набухает в воде при комнатной температуре в результате упорядочения молекул воды вокруг амидной группы

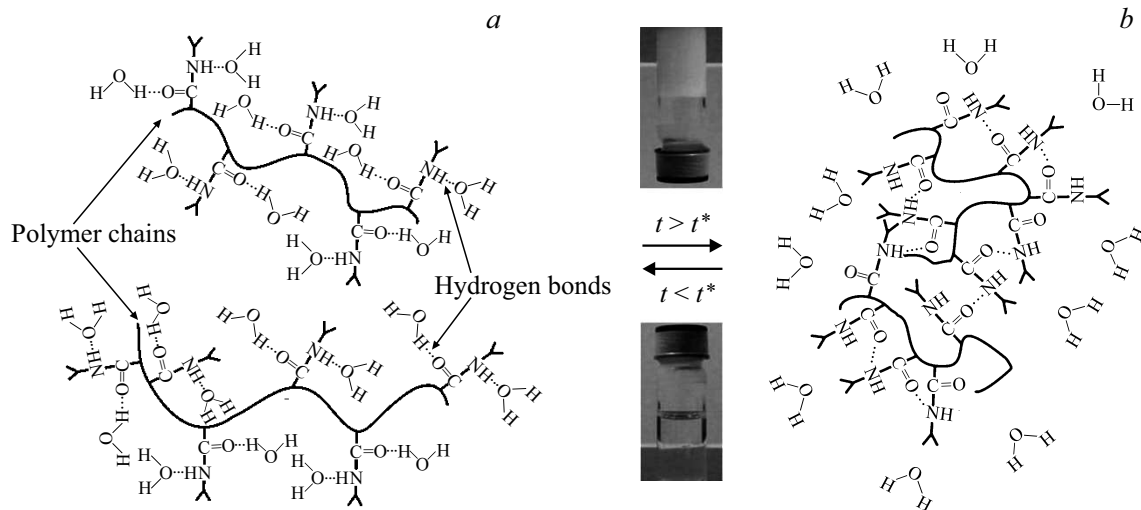


Рис. 3. Схематическое изображение структуры гидрогеля *PNIPAM* в гидратированном прозрачном состоянии при температуре ниже температуры фазового превращения t^* (a) и в обезвоженном плотном состоянии при температуре выше t^* (b) [42].

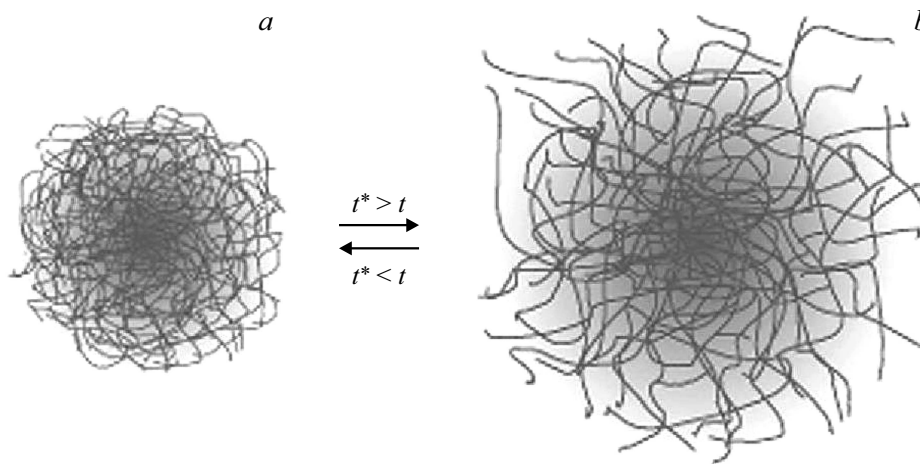


Рис. 4. Структура микрочастицы гидрогеля *PNIPAM* в обезвоженном плотном (a) и в гидратированном разбухшем (b) состояниях.

посредством водородных связей. При повышении температуры выше t^* интенсивность движения молекул возрастает и водородные связи ослабевают, что приводит к разрушению локальной структуры воды вокруг цепей *PNIPAM*. Это запускает гидрофобное притяжение среди изопропильных групп, что вызывает вытеснение молекул воды из полимерной структуры. Полимерные цепи стягиваются в плотный, почти сплошной клубок. *LCST* в основном зависит от водородной связи между молекулами воды и структуры функциональных звеньев полимера *PNIPAM*, т. е. N–H- и C=O-связей. Включение гидрофильных блоков обычно увеличивает температуру объемного фазового перехода, тогда как добавление гидрофобных блоков оказывает противоположный эффект.

При комнатной температуре микрогели имеют малую разницу показателя преломления с водой из-за высокого содержания воды. Напротив, при повышенных температурах объем частиц примерно на порядок меньше, а по-

казатель преломления микрочастиц полимера $n_{SD} = 1.46$ заметно отличается от аналогичной характеристики воды $n_M = 1.33$ [4,43].

Гидрогель классифицируют по их размеру как макрогели или микрогели. Характеристикой размера микрогелей является гидродинамический диаметр, измеряемый методом динамического рассеяния света. Монолитные объемные сети обычно определяются как макрогели размером в сотни μm или более. Микрочастицы гидрогелей в диапазоне от десятков до сотен μm также можно считать своего рода макрогелями. Микро- и наногели — это частицы гидрогеля с сшитыми трехмерными сетями и характерным размером в диапазоне от десятков nm до нескольких μm .

Для типичных условий реакции синтеза размер микрочастиц ограничивается диаметром значительно менее $1 \mu\text{m}$. В результате полимеризации получают сферические микрочастицы в обезвоженном состоянии с

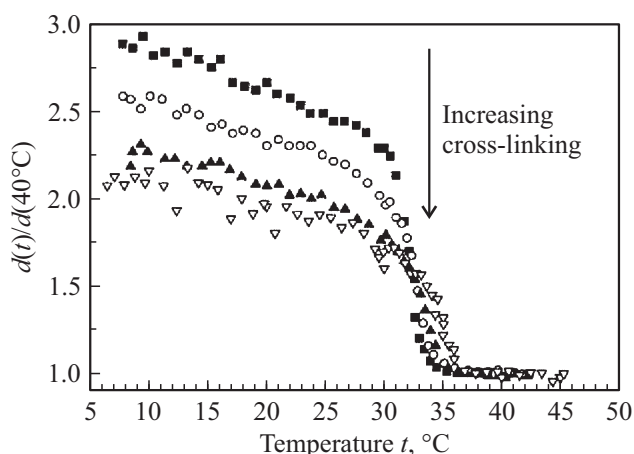


Рис. 5. Влияние концентрации сшивателя на изменение гидравлического диаметра микрогеля *PNIPAM* в результате обезвоживания при повышении температуры. Стрелка показывает направление увеличения концентрации сшивателя [36].

однородной плотностью по радиусу (рис. 4). После набухания частицы микрогеля обычно принимают форму мягкой „пушистой“ сферы. Основная объемная доля полимера содержится в центральной части сферы (в ядре), где плотность остается примерно постоянной, но значительно ниже, чем в обезвоженном состоянии. Затем в оболочке плотность быстро уменьшается, и формируется пушистая ворсистая структура по периферии [44].

Мера набухания микрогелей в основном контролируется эластичностью полимерной сети, которая зависит от концентрации сшивателя — данные на рис. 5. При нагреве от 20 до 40°C диаметр микрочастицы в результате обезвоживания уменьшается в 2–2.5 раза. Это изменение снижается по мере увеличения концентрации сшивателя, поскольку полимерная сеть становится более связанной — жесткой. Температура фазового перехода при этом практически не изменяется.

В настоящее время монодисперсные частицы *PNIPAM* микрогеля с равномерной плотностью сшивателя синтезируют с большим разнообразием диаметров от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров [43,45,46].

В одном варианте технологии частицы растут линейно со временем реакции, позволяя предсказуемо остановить реакцию после достижения желаемого размера частиц от 800 nm до 4 μm (в разбухшем состоянии). В течение первых 4 min после инициирования полимеризации образуются центры-зародыши цепей, затем цепи удлиняются по мере добавления сополимеров при постоянном числе центров роста [45].

В другом варианте микрогель с размером от 2.5 до 5 μm (в разбухшем состоянии) синтезируют в ходе плавного повышения температуры от 45 до 65°C в течение 40 min на стадии образования центров-зародышей полимеризации и последующей длительной выдержке при температуре 65°C до завершения синтеза [46].

Значительное достоинство *PNIPAM*-микрогеля (особенно для применения в окнах) заключается в возможности достаточно простого и контролируемого изменения *LCST*. Эта температура уменьшается при добавлении в гидрогель органических растворителей [40,42] или соли NaCl [47]. Явление, когда полимер, хорошо растворимый в двух разных растворителях, становится нерастворимым в их смеси, имеет загадочную природу и получило название со-нерастворимость (*co-nonsolvency*). Наиболее подробно это явление исследовано для смесей гидрогеля с метанолом [48,49] или с глицерином [17].

На рис. 6 приведен пример таких результатов. Особый интерес представляют начальные участки кривых. На этих участках температура t^* линейно снижается при увеличении концентрации метанола. Существенно отметить также, что зависимости для различных весовых концентраций полимера в диапазоне от 1 до 20% заметно не отличаются. Концентрация *PNIPAM* ограничена величиной 20% по массе вследствие сложности проведения измерений при высокой вязкости гидрогеля.

При фиксированной температуре 20°C *PNIPAM* легко растворяется как в чистой воде, так и в чистом метаноле, образуя оптически прозрачные растворы. Однако смешение этих растворов приводит к образованию осажденной фазы.

Температура замерзания гидрогеля *PNIPAM* понижается линейно при увеличении концентрации глицерина [17]. Причем эта зависимость располагается значительно ниже аналогичной характеристики для смеси вода—глицерин при одинаковых концентрациях глицерина. Так, в начальной ее точке при нулевой concentra-

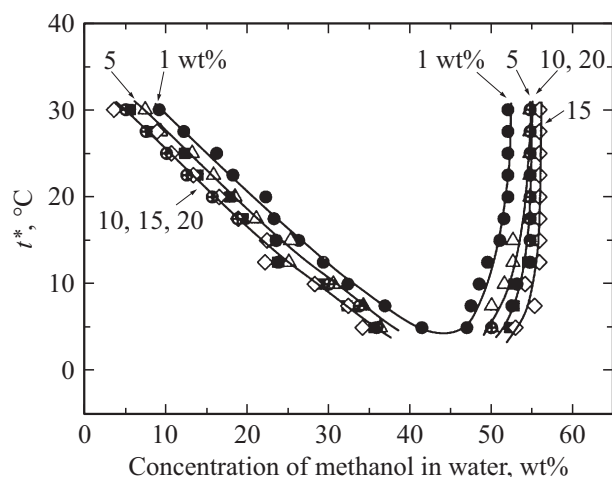


Рис. 6. Зависимость температуры фазового превращения t^* гидрогеля *PNIPAM* от концентрации тройной смеси *PNIPAM*/вода/метанол. Одинаковые значки и проведенные через них кривые отвечают температуре фазового превращения t^* при различном составе водно-метаноловой смеси и постоянной по весу концентрации полимера *PNIPAM* 1, 5, 10, 15 и 20% соответственно. Минимум t^* имеет место при весовой концентрации метанола ~ 45% для всех указанных концентраций полимера [48].

ции глицерина температура замерзания гидрогеля равна -18°C против 0°C для воды.

Понижение температуры фазового перехода гидрогеля достигается также при добавлении солей — увеличение концентрации NaCl от нуля до 0.60 М (примерно 3.6% по весу) понижает t^* гидрогеля *PNIPAM* от 33 до 25°C [47].

Оптические свойства термотропных гидрогелей

Рассеяние направленного излучения. При прохождении через слой прозрачной матрицы с внедренными в нее дискретными сферическими частицами интенсивность направленного солнечного излучения уменьшается вследствие его рассеяния. Для качественного анализа этого процесса предложено приближенное уравнение [6]:

$$I/I_0 = \tau_r \sim \exp[-3Vx(n_{SD}/n_M - 1)(d/\lambda)^3/32\lambda], \quad (1)$$

где I_0 , I — начальная и текущая интенсивности направленного излучения соответственно; V — объемная доля рассеивающих частиц, x — длина пути излучения в слое, d — диаметр частиц, λ — длина волны излучения, n_{SD} , n_M — показатели преломления материала частиц и прозрачной матрицы-среды соответственно.

Уравнение (1) имеет приближенный характер, однако позволяет выявить наиболее существенные особенности процесса. Например, увеличение параметров V , x , $(n_{SD}/n_M - 1)$ приводит к ослаблению интенсивности проходящего через слой направленного излучения вследствие его рассеяния. Однако преобладающее влияние на этот процесс оказывает относительный размер d/λ , поскольку он входит в показатель экспоненты в выражении (1) в третьей степени. При увеличении отношения d/λ в диапазоне с центром около значения $d/\lambda \sim 1$ происходит очень быстрое уменьшение величины τ_r .

Увеличение d/λ осуществляется двояко: как за счет увеличения d при постоянной λ , так и за счет уменьшения λ при постоянном d . В первом варианте увеличение диаметра частиц гидрогеля приводит к переходу от полного пропускания направленного излучения фиксированной длины волны к полному его рассеянию. Причем при постоянстве объемной доли частиц в слое их число в этом случае уменьшается обратно пропорционально d^3 . Во втором варианте в слое гидрогеля с фиксированным размером частиц аналогичный переход от полного пропускания направленного излучения к полному его рассеянию происходит при уменьшении длины волны излучения.

В подавляющем большинстве приведенных в табл. 1 данных основная оптическая характеристика гидрогелей — спектральный коэффициент направленного пропускания τ_r . Разнообразие видов и свойств использованных гидрогелей позволяет выявить их влияние на оптические свойства.

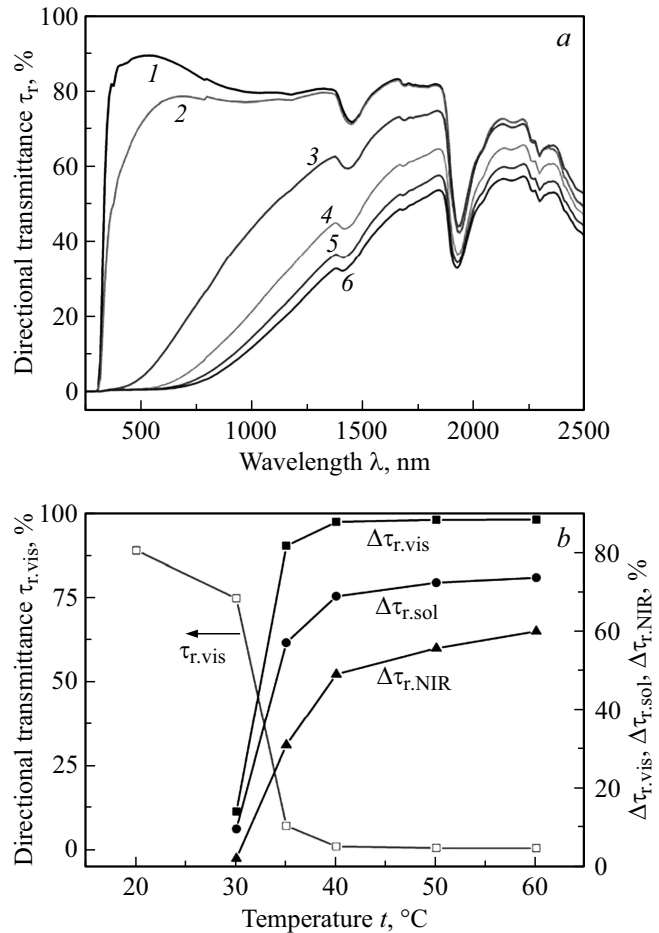


Рис. 7. (a-b) Влияние температуры на оптические свойства гидрогеля *PNIPAM*. Слой гидрогеля концентрацией 8% по весу и толщиной 0.2 mm находится между стеклами [16]. (a) Спектры направленного пропускания слоя гидрогеля при температурах: 20° (1), 30° (2), 35° (3), 40° (4), 50° (5), 60°C (6). (b) Коэффициент направленного пропускания видимого света $\tau_{r,vis}$ и модуляция направленного пропускания видимого света $\Delta\tau_{r,vis}$, БИК излучения $\Delta\tau_{r,NIR}$ и солнечного излучения $\Delta\tau_{r,sol}$.

Начнем с гидрогелей *PNIPAM*. В настоящее время большинство имеющихся технологий обеспечивают получение сферических микрочастиц *PNIPAM* диаметром в обезвоженном состоянии менее 100 nm.

Типичный пример изменения направленного пропускания солнечного излучения при повышении температуры слоя микрогеля *PNIPAM* приведен на рис. 7, a. При увеличении температуры гидрогеля вначале наблюдается быстрое снижение τ_r в левой части видимого спектра — при повышении температуры начинают формироваться наночастицы гидрогеля, далее они постепенно увеличиваются в размерах. Увеличение размера частиц приводит к постепенному снижению пропускания сначала коротковолнового излучения, затем, по мере роста частиц, это снижение распространяется вправо. Отмеченные закономерности — общие, они наблюдают-

ся у экспериментальных данных различных авторов для различных гидрогелей.

При температуре 40°C завершается формирование наночастиц. Следует отметить, что величина τ_r возрастает с увеличением λ как во всех промежуточных, так и в конечном состояниях — в слое гидрогеля с фиксированным размером частиц осуществляется переход от полного пропускания направленного излучения к полному его рассеянию при уменьшении длины волны излучения. Слой гидрогеля толщиной 200 μm при температуре 40°C практически полностью рассеивает видимый свет, но он значительно слабее рассеивает направленное БИК излучение с длиной волны больше 800 nm. При уменьшении толщины слоя рассеяние снижается, слой толщиной 78 μm при температуре 40°C пропускает 20%, а слой толщиной 52 μm пропускает 60% направленного видимого света [16].

Провалы коэффициентов направленного пропускания с центрами около 1450 и 1930 nm на рис. 7, а обусловлены наличием двух полос поглощения воды. Такие провалы наблюдаются на спектральных характеристиках всех гидрогелей.

Гидрогели *PNIPAM* отличаются резкостью оптического переключения — переход от прозрачного к молочно-белому состоянию осуществляется в узком температурном диапазоне (рис. 7, б). В диапазоне от 30 до 35°C происходит практически полное прекращение пропускания направленного видимого света — величина $\tau_{r,\text{vis}}$ снижается от 75 до 7.3%. Изменение направленного светопропускания (модуляция) при оптическом переключении от прозрачного к светорассеивающему состоянию составляет $\Delta\tau_{r,\text{vis}} = \tau_{r,\text{vis}}^+ - \tau_{r,\text{vis}}^- = 88.5\%$. При этом модуляции пропускания направленного БИК излучения значительно меньше $\Delta\tau_{r,\text{NIR}} = \tau_{r,\text{NIR}}^+ - \tau_{r,\text{NIR}}^- = 60\%$ вследствие неполного рассеяния БИК излучения в молочно-белом состоянии.

Ранее было отмечено, что повышение рассеяния БИК излучения достигается увеличением размера частиц микрогеля. В настоящее время монодисперсные частицы микрогеля *PNIPAM* синтезируют с диаметром от нескольких сотен nm до нескольких μm [43,45,46].

Увеличение рассеяния БИК излучения чрезвычайно важно для снижения его пропускания и повышения эффективности термотропных стекол. Решению этой задачи с помощью подбора частиц микрогеля соответствующего размера посвящено отдельное исследование [4], в котором использовали микрогель *PNIPAM* с двумя видами микрочастиц. В одном случае частицы микрогеля средним размером 287 nm изготовлены из *PNIPAM* без сополимера, во втором варианте — частицы размером 546 nm из *PNIPAM* с добавкой сополимера гидрохлорид 2-аминоэтилметакрилата (*AEMA*). Указанные диаметры частиц соответствуют их обезвоженному состоянию.

Влияние размера микрочастиц гидрогеля на спектральный коэффициент направленного пропускания τ_r отчетливо проявляется при сравнении результатов, приведенных на рис. 8,9, а. На рис. 9, а показаны также

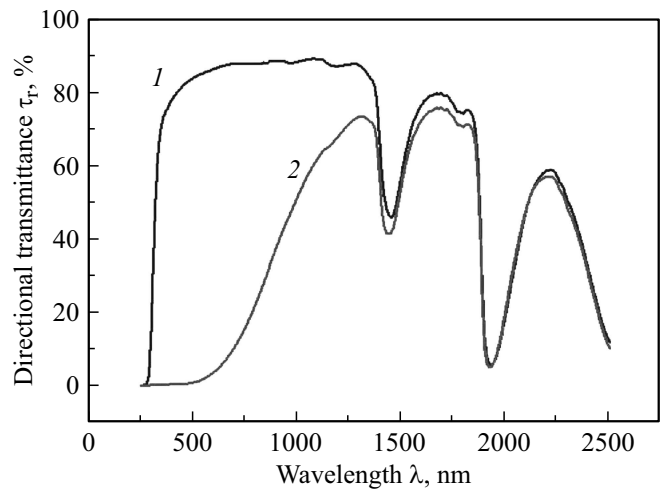


Рис. 8. Спектры направленного пропускания слоя гидрогеля *PNIPAM* толщиной 0.24 mm в прозрачном состоянии при температуре 25°C (1) и в молочно-белом состоянии при температуре 35°C (2). Средний размер сферических микрочастиц гидрогеля в плотном состоянии 287 nm [4].

спектр и диапазоны солнечного излучения. Слой частиц размером 287 nm при температуре 35°C полностью рассеивает видимый свет и практически полностью пропускает направленное БИК излучение. Слой частиц средним диаметром 546 nm при температуре 34°C практически полностью рассеивает не только видимый свет, но также и БИК излучение.

На основании приведенных на рис. 9, б данных было сделано заключение о том, что слой гидрогеля *PNIPAM + AEMA* при повышении температуры от 25 до 34°C практически полностью блокирует БИК излучение, создавая беспрецедентно большую модуляцию направленного БИК излучения $\Delta\tau_{r,\text{NIR}} = \tau_{r,\text{NIR}}^+ - \tau_{r,\text{NIR}}^- = 75.6\%$ при оптическом переключении. Но такое заявление весьма опростетливо, поскольку здесь приведены данные по коэффициенту направленного пропускания τ_r . Дело в том, что слой гидрогеля блокирует только направленное БИК излучение, которое составляет малую долю проходящего через слой суммарного направленного и рассеянного БИК излучения.

Гидрогели на основе других полимеров, например гидроксипропилцеллюлозы (*НРС*), имеют волокнистую структуру и при фазовом переходе формируют сеть из продолговатых частиц длиной около 4–5 μm и диаметром около 1 μm . Гидрогели с частицами такого размера достаточно хорошо рассеивают БИК излучение. На рис. 10, 11 приведены два образца таких результатов. По сравнению с гидрогелем *PNIPAM* в обоих вариантах уменьшение пропускания направленного излучения с повышением температуры происходит в более широком температурном диапазоне. В конечном состоянии гидрогель на рис. 10 полностью рассеивает излучение во всем диапазоне солнечного спектра, в то время как гидрогель

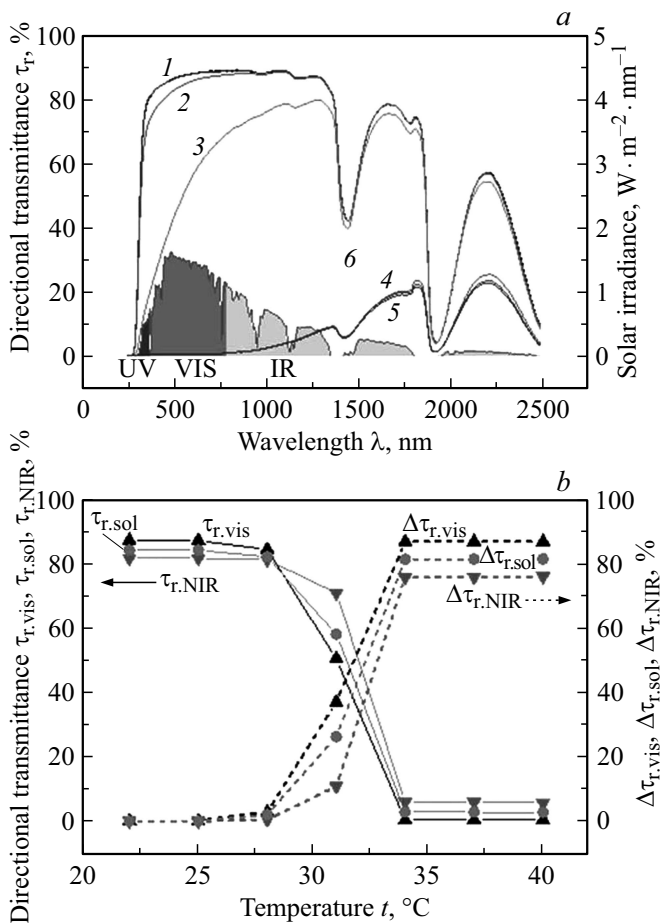


Рис. 9. (a, b) Влияние температуры на оптические свойства слоя гидрогеля *PNIPAM + AEMA* толщиной 0.24 mm [4]. Средний размер сферических микрочастиц гидрогеля в плотном состоянии 546 nm. (a) Спектры направленного пропускания слоя гидрогеля при температурах: 22° (1), 28° (2), 31° (3), 34° (4), 40°С (5). (b) Коэффициенты направленного пропускания видимого света $\tau_{r,vis}$, БИК излучения $\tau_{r,NIR}$, солнечного излучения $\tau_{r,sol}$ и модуляция этих величин $\Delta\tau_{r,vis}$, $\Delta\tau_{r,NIR}$, $\Delta\tau_{r,sol}$. На вставке изображен спектр солнечного излучения и его диапазоны.

на рис. 11 частично пропускает направленное излучение, доля которого уменьшается по мере утолщения слоя.

Из данных на рис. 7–10 следует, что для обеспечения полного рассеяния солнечного излучения достаточно слоя гидрогеля толщиной ~ 0.25 mm. Толщину слоя можно дополнительно снизить за счет увеличения концентрации гидрогеля. С увеличением концентрации возрастает вязкость гидрогеля. Предельная величина концентрации гидрогеля *PNIPAM* около 25% по весу [48], при которой он становится очень вязким.

Пропускание и отражение излучения. Величина коэффициента направленного пропускания τ_r очень важная характеристика. Однако приближение коэффициента τ_r к нулевому значению свидетельствует только о полном рассеянии направленного излучения — при этом

значительная часть рассеянного излучения проходит сквозь слой гидрогеля вперед (в прямом направлении).

Интенсивность и пространственное распределение рассеянного излучения зависят от соотношения между длиной волны λ падающего излучения и размером частиц d . Различают следующие диапазоны.

Рассеяние Релея (для частиц малых размеров по сравнению с длиной волны $d < \lambda/15$). Угловое распределение рассеянного излучения симметрично — количество направленного вперед излучения равно количеству направленного назад (рис. 12).

Рассеяние Ми (для частиц размером $d > \lambda/15$). Теория Ми описывает рассеяние света частицами при любом соотношении между d и λ . Она учитывает эффекты преломления, интерференцию и дифракцию волн. Для малых частиц теория Ми согласуется с теорией Релея. Первоначально теория Ми относилась только к сферическим частицам, но термин „рассеяние Ми“ используется и для частиц неправильной формы. Причем характеристики рассеяния сферическими частицами являются достаточно хорошей аппроксимацией и для продолговатых частиц, если отношение их длины к диаметру не очень велико.

При увеличении размеров наночастиц индикатриса рассеяния принимает сложный вид, преобладающим становится рассеяние вперед.

Теоретический анализ оптических характеристик слоя микрогеля фиксированной толщины с заданными свойствами микрочастиц (размеры, состав и суммарная объемная доля) на основе теории Лоренца-Ми выполнен методом Монте-Карло в работе [50].

На рис. 13 приведены результаты расчета спектрального коэффициента пропускания слоя гидрогеля. При

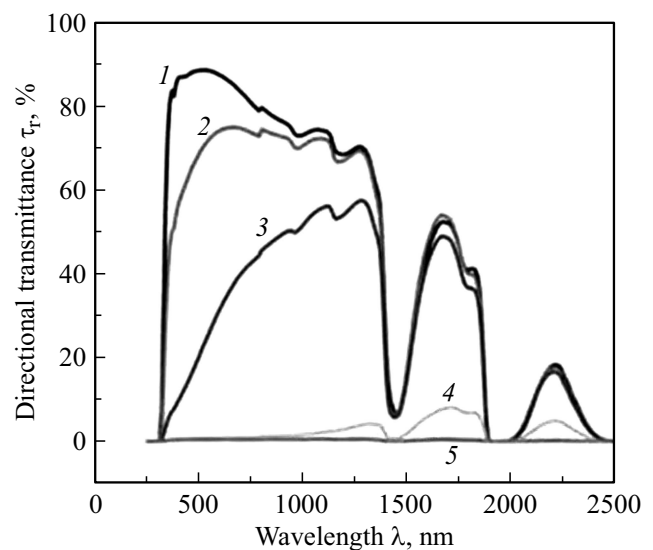


Рис. 10. Спектры направленного пропускания слоя гидрогеля гидроксипропилцеллюлозы (*HPC*) толщиной 0.35 mm при температурах: 20° (1), 42° (2), 44° (3), 50° (4), 60°С (5). Частицы микрогеля в плотном состоянии имеют форму волокон диаметром $\sim 2 \mu m$ [19].

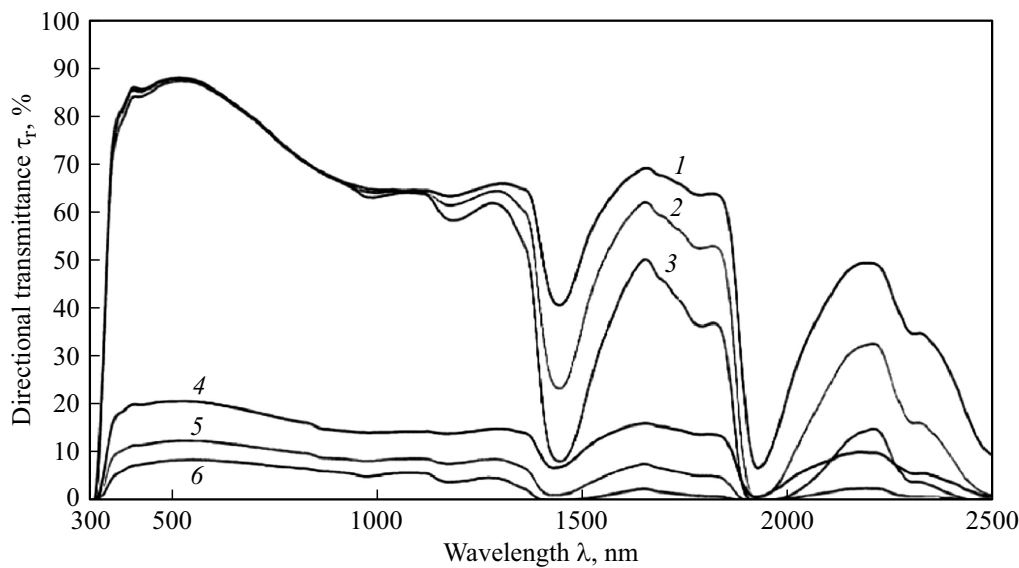


Рис. 11. Спектры направленного пропускания гидрогеля *A/W* в прозрачном (1–3) и в светорассеивающем (4–6) состояниях [11]. Толщина слоя гидрогеля 0.25 (1, 4), 0.5 (2, 5), 1.0 mm (3, 6). Гидрогель находится между стеклами толщиной 3 mm.

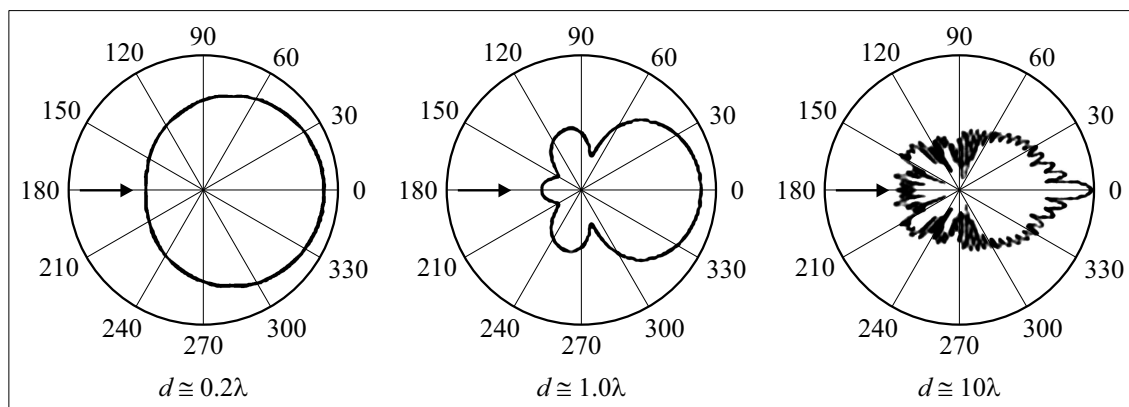


Рис. 12. Индикатрисы рассеяния Ми сферическими частицами с различным отношением d/λ .

этом каждому значению диаметра отвечает совокупность частиц с логарифмическим нормальным распределением со средним диаметром указанной величины. Учтено поглощение слоя водной матрицы — два провала в диапазоне БИК излучения. С увеличением среднего диаметра наночастиц до 150 nm пропускание слоем солнечного излучения снижается вследствие увеличения рассеяния в обратном направлении, причем более интенсивно в диапазоне видимого света. При дальнейшем увеличении размера частиц пропускание рассеянного видимого света стабилизируется, но снижается пропускание БИК излучения вследствие его рассеяния в обратном направлении. При $d > 400$ nm БИК излучение практически полностью рассеивается в обратном направлении, что совпадает с экспериментальными данными на рис. 9, а.

На рис. 14 приведены результаты расчета усредненных по всему солнечному спектру коэффициентов в зави-

симости от диаметра частиц для тех же условий, для которых получены данные на предыдущем рис. 13.

С увеличением среднего размера частиц доля рассеянного назад солнечного излучения быстро возрастает и достигает отчетливо выраженного максимума при среднем диаметре частиц около 300 nm. Коэффициент отражения имеет отчетливый максимум при некотором размере частиц, при котором реализуется оптимальное обратное рассеяние излучения всего солнечного спектра. Расположение этого максимума зависит также от толщины слоя и концентрации гидрогеля.

Оптимальный диаметр частиц для эффективного обратного рассеяния составляет примерно $1/2$ длины волны солнечного света. При $d < 200$ nm эффективность обратного рассеяния значительно снижается. Однако для частиц большего размера ($d \sim 400\text{--}1000$ nm) оптимальная ширина относительно широка. По этой причине только небольшие изменения в оптических свойствах

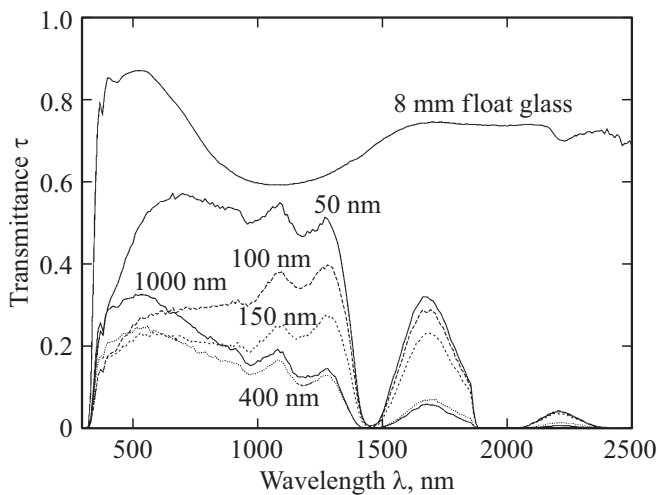


Рис. 13. Спектры пропускания слоя гидрогеля толщиной 0.8 mm, состоящего из сферических частиц различного среднего диаметра d [50]. Слой гидрогеля с объемным содержанием частиц 2.7% размещен между стеклами толщиной 4 mm.

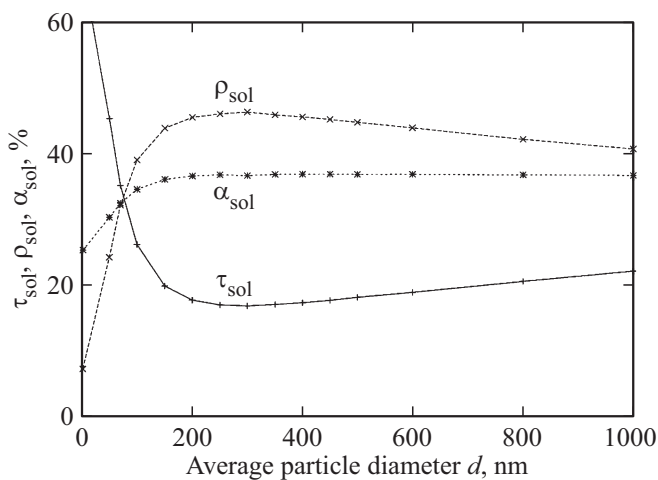


Рис. 14. Влияние среднего диаметра d сферических частиц на величину усредненных по всему солнечному спектру коэффициентов пропускания τ_{sol} , отражения ρ_{sol} и поглощения α_{sol} слоя гидрогеля [50]. Слой гидрогеля толщиной 0.8 mm находится между стеклами толщиной 4 mm, объемная доля частиц 2.7%.

можно ожидать для слоя частиц диаметром в диапазоне 200–1000 nm.

Необходимо отметить следующие особенности приведенных на рис. 14 результатов.

1. Несмотря на то, что для одиночных частиц диаметром больше 200 nm преобладает рассеяние вперед (рис. 12), в результате многократных изменений направления в слое частиц основная доля излучения ($\sim 45\%$) поворачивается и рассеивается в обратном направлении, что более чем в два раза превышает долю излучения ($\sim 20\%$), выходящего из слоя в переднем направлении.

2. Чрезмерно велика доля поглощения излучения ($\sim 36\%$) двумя полосами поглощения воды с центрами около 1450 и 1930 nm, тогда как на эти полосы приходится очень малая доля солнечного БИК излучения (рис. 9, a).

3. Результаты важны в том плане, что экспериментальные данные по коэффициентам пропускания τ и отражения ρ приводятся в очень малом числе исследований. Из всех имеющихся в табл. 1 данных только в трех работах [9,10,32] получены такие данные. Объясняется это тем, что получить результаты по коэффициентам пропускания τ и отражения ρ значительно сложнее, чем по коэффициенту направленного пропускания τ_r . Для этого нужен спектрофотометр с интегрирующей сферой и необходимо выполнить измерения при нескольких положениях образца относительно интегрирующей сферы.

Данных немного, но они чрезвычайно разнообразны.

На рис. 15 приведены результаты для двух образцов гидрогеля *TALD*. Образцы несколько отличаются составом и температурой фазового перехода. В прозрачном состоянии их оптические свойства одинаковы. В этом состоянии отражение происходит в основном на двух поверхностях раздела воздух–стекло, и поэтому коэффициент отражения $\rho^+ \sim 10\%$ практически не зависит от длины волны. В рассеивающем молочно-белом состоянии для 1-го образца величина коэффициента отражения в области видимого света возрастает до $\rho^- \sim 40\%$, а коэффициент пропускания снижается до $\tau^- \sim 50\%$. В гидрогеле отчетливо наблюдаются многочисленные рассеивающие свет микрочастицы размером около 2 μm . Для второго образца изменение светопропускания при переходе в молочно-белое состояние несколько меньше до $\tau^- \sim 60\%$. Спектры пропускания τ^- обоих образцов по форме близки к спектру слоя частиц диаметром 100 nm на рис. 13. Нужно отметить также, что в молочно-белом состоянии поглощение $\alpha^- = 1 - (\tau^- + \rho^-)$ в диапазоне видимого света и БИК излучения при $\lambda < 1400$ nm не превышает 10%.

На рис. 16 приведены результаты для двух образцов гидрогеля „*Cloud-Get*“. Образцы несколько отличаются составом и температурой оптического переключения. При температуре ниже t^* полимер имеет вид волокон, которые при повышении температуры коагулируют с образованием микроскопических глобул размером больше длины видимого света.

В прозрачном состоянии $\tau^+ \sim 90\%$ в диапазоне видимого света и БИК излучения при $\lambda < 1400$ nm. Практически постоянная величина коэффициента отражения $\rho^+ \sim 10\%$ обусловлена отражением на двух поверхностях воздух–полимерная пленка. В этом состоянии оптические свойства гидрогеля „*Cloud-Get*“ практически совпадают с приведенными на рис. 15 аналогичными характеристиками гидрогеля *TALD*. Но при переходе в молочно-белое состояние наблюдается резкое отличие оптических свойств. В диапазоне видимого света и БИК излучения при $\lambda < 1400$ nm коэффициент пропускания гидрогеля *CG1* снижается до $\tau^- \sim 10\%$, а гидрогеля

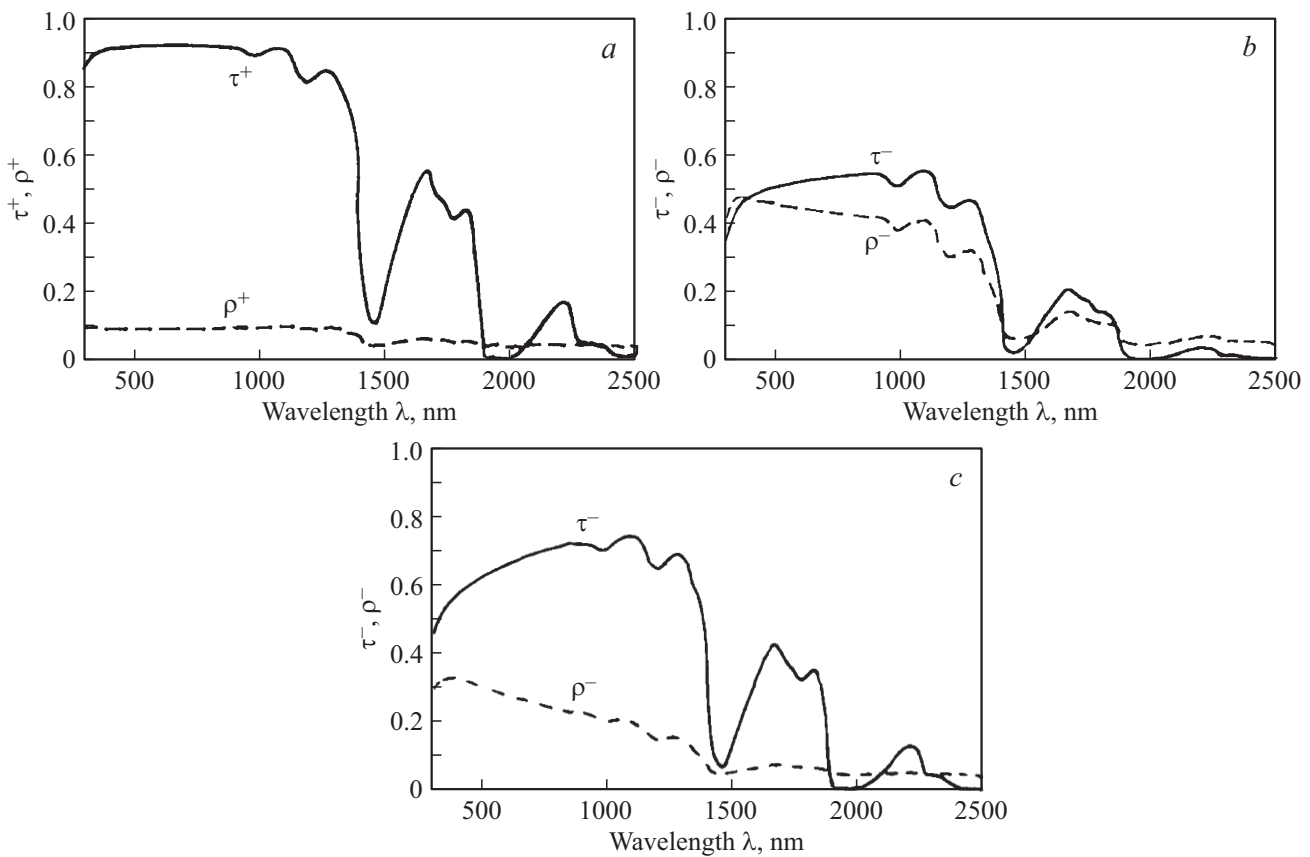


Рис. 15. Спектры пропускания и отражения в прозрачном (τ^+ , ρ^+) и молочно-белом светорассеивающем (τ^- , ρ^-) состояниях размещенного между стеклами слоя гидрогеля *TALD* толщиной 1 мм [9]. Размер микрочастиц в молочно-белом состоянии около 2 μm . *a*, *b* — гидрогель *TALD-I*, $t^* = 10.5^\circ\text{C}$; *c* — гидрогель *TALD-II*, $t^* = 15^\circ\text{C}$.

CG2 — до $\tau^- \sim 35\%$. Коэффициент отражения при этом возрастает до $\rho^- \sim 80\%$ (*CG1*) и $\rho^- \sim 65\%$ (*CG2*). Соответственно спектральный коэффициент поглощения $\alpha^- = 1 - (\tau^- + \rho^-)$ в этом диапазоне не превышает 10%. Следует отметить, что именно в диапазоне $\lambda < 1400\text{ nm}$ заключена основная доля ($\sim 75\%$) всего БИК излучения.

Соотношения между спектральными коэффициентами пропускания τ^- и отражения ρ^- гидрогелей *TALD* и „*Cloud-GeI*“ существенно различаются. Для обоих образцов *TALD* выполняется соотношение $\tau^- > \rho^-$, а для обоих образцов „*Cloud-GeI*“ выполняется обратное соотношение $\tau^- < \rho^-$ в диапазоне видимого света и БИК излучения при $\lambda < 1400\text{ nm}$. При этом слой гидрогеля „*Cloud-GeI*“ при нагреве из прозрачного состояния переходит фактически в состояние матового зеркала, отражающего больше половины (80 и 65%) падающего излучения. Но для всех четырех образцов спектральный коэффициент поглощения в этих состояниях $\alpha^- = 1 - (\tau^- + \rho^-)$ во всем диапазоне $\lambda < 1400\text{ nm}$ не превышает 10%, что существенно отличается от расчетных данных на рис. 14, где $\alpha_{\text{sol}} \sim 36\%$. Следует отметить также, что для слоя гидрогеля из сферических частиц соотношение между τ^- и ρ^- на рис. 14 зависит

от диаметра частиц, и для частиц диаметром больше 150 nm всегда $\tau_{\text{sol}} < \rho_{\text{sol}}$.

Для слоя гидрогеля *PNIPAM* экспериментальные данные по спектральным коэффициентам пропускания τ и отражения ρ отсутствуют.

Управление включением гидрогеля

Термотропный гидрогель — это пассивная система с оптическим переключением при фиксированной температуре t^* . Но предназначен гидрогель для защиты от избыточного солнечного излучения, и поэтому желательно, чтобы оптическое переключение происходило при некоторой фиксированной интенсивности I_0 падающего солнечного излучения. Существуют два способа реализации необходимого соответствия между температурой t^* переключения гидрогеля и интенсивностью падающего солнечного излучения.

Первый вариант — создание управляемой системы переключения за счет электроподогрева слоя гидрогеля до необходимой температуры.

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что исследование таких систем активно осуществляется начиная с 2000 г. Результаты приведены в работах [12–15, 20, 25, 26, 28, 29].

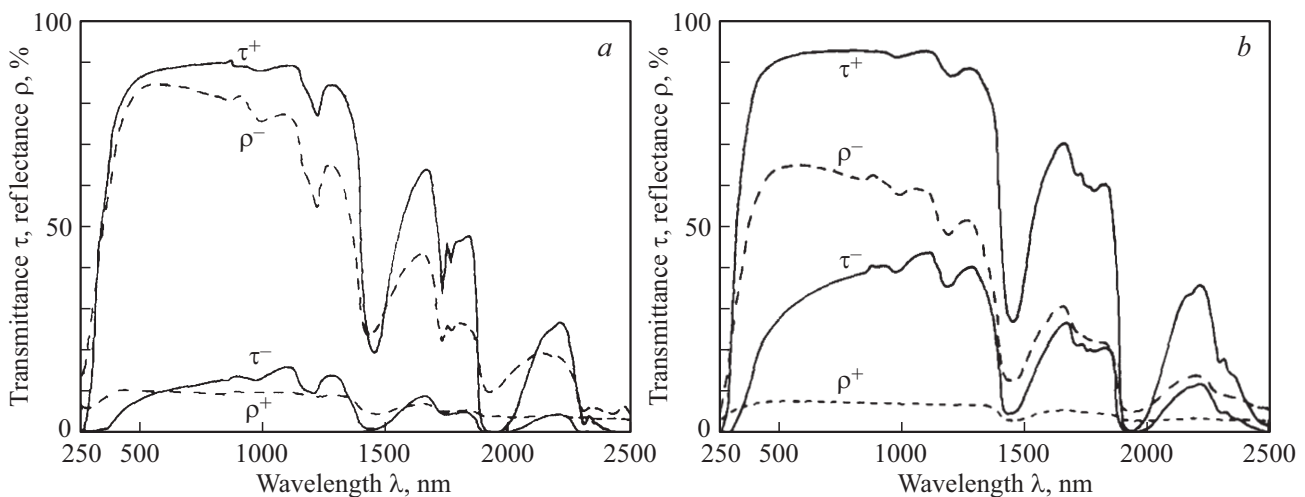


Рис. 16. Спектры пропускания и отражения в прозрачном (τ^+ , ρ^+) и молочно-белом светорассеивающем (τ^- , ρ^-) состояниях размещенного между полимерными пленками слоя гидрогеля толщиной 1 мм [10]. (a) Гидрогель *Cloud-gel CG1*, $t^* = 34.2^\circ\text{C}$; (b) Гидрогель *Cloud-gel CG2*, $t^* = 27.3^\circ\text{C}$.

Электроподогрев обычно реализуется при пропускании электрического тока через слой прозрачного электропроводящего покрытия *ITO* (*Indium Tin Oxide* — легированный оловом оксид индия $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), нанесенного на примыкающую к слою гидрогеля поверхность стекла.

На рис. 17 приведены результаты исследования такого устройства в натуральных условиях. Слой гидрогеля размещен между стеклами в однокамерном стеклопакете, который установлен в окне здания. Электроподогрев включается в 14 h 05 min, когда интенсивность солнечного излучения недостаточна для нагрева слоя гидрогеля до температуры оптического переключения $t^* = 30^\circ\text{C}$. В результате электроподогрева в течение 6 min температура слоя гидрогеля повышается выше t^* , и гидрогель переходит в молочно-белое состояние. Поглощение солнечного излучения слоем гидрогеля увеличивается, и выделяемой за счет этого теплоты достаточно для поддержания его температуры выше t^* . После этого электроподогрев в 14:11 отключается, а слой остается в поглощающем излучение молочно-белом состоянии в течение 90 min при интенсивности падающего солнечного излучения, недостаточной для перевода его из прозрачного в рассеивающее состояние. В 15:40 интенсивность солнечного излучения резко снижается и температура слоя падает ниже t^* . Поглощение слоем части излучения пониженной интенсивности не в состоянии поддержать его температуру выше t^* после последующих кратковременных включений электроподогрева на 3–5 min.

Активная система включения и управления термотропным слоем гидрогеля с помощью электроподогрева отличается значительной сложностью устройства и высокой стоимостью стекла со слоем электропроводящего прозрачного покрытия. Кроме того, необходимы весьма значительные затраты электроэнергии — например, для условий на рис. 17 они составили 480 W/m^2 , что

сопоставимо с плотностью потока падающего солнечного излучения 600 W/m^2 . Все это является серьезным препятствием на пути коммерческой реализации такой системы.

Второй вариант — использование ДПНЧ позволяет настроить включение светорассеивающего состояния слоя гидрогеля при заданной интенсивности падающего солнечного излучения с помощью самого солнечного излучения.

В первое десятилетие XXI века был разработан и получил коммерческое воплощение способ регулирования пропускания БИК излучения с помощью диспергированных плазмонных наночастиц [51]. После этого появились исследования по использованию ДПНЧ для этих целей и в термотропных устройствах с гидрогелем. В табл. 1 перечислены такие работы [18,22,23,25,27,29,30,32–34].

В металлах и в легированных металлами оксидах имеются свободные электроны, образующие электронный газ (облако) высокой плотности. В наночастицах таких материалов свободные электроны могут совершать коллективные колебания под воздействием внешнего электромагнитного поля.

Локализованный плазмон — коллективное возбуждение электронного газа и колебаний электромагнитного поля в наночастицах. Локализованный плазмон возможен только в наночастицах, размеры которых значительно меньше (не менее чем примерно в пять раз) длины волн λ падающего электромагнитного излучения. Такие наночастицы называют плазмонными.

Когда частота внешнего электромагнитного излучения приближается к частоте плазмона, наступает явление локализованного плазмонного резонанса. При резонансе происходит резкое увеличение поглощения энергии падающего излучения и преобразование ее в энергию колебаний электронного облака. Поглощенное излучение затем абсорбируется или рассеивается. Эти процессы

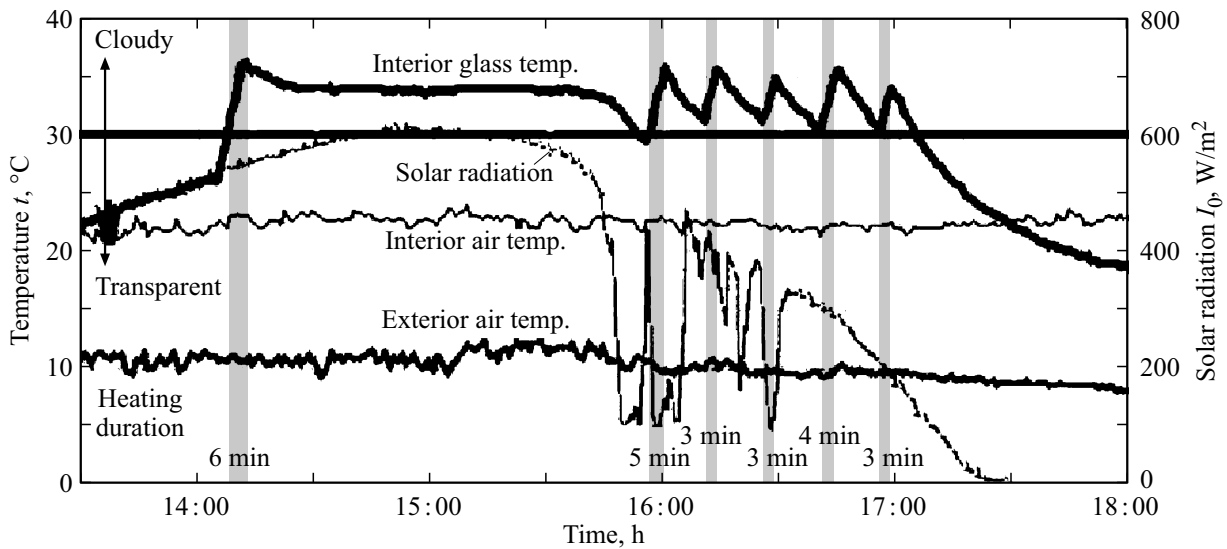


Рис. 17. Изменение температуры обращенной в помещение поверхности ламинированного стекла со слоем гидрогеля однокамерного стеклопакета в ходе исследования устройства с электрическим подогревом слоя гидрогеля [14].

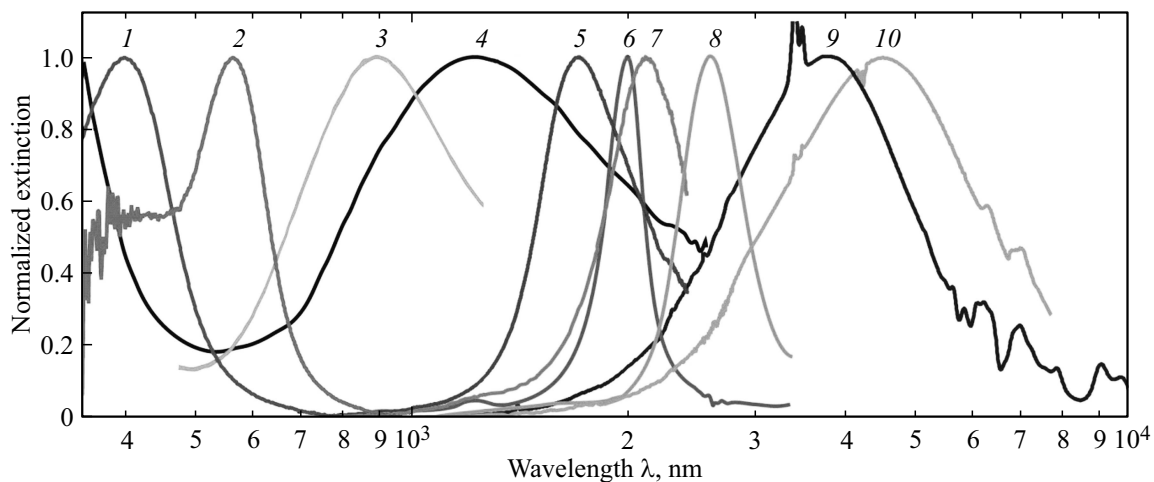


Рис. 18. Нормированные спектры оптического ослабления диспергированных плазмонных наночастиц в прозрачных растворах и полимерных пленках [51]: Ag (1), Au (2), $WO_{2.83}$ (3), Cs_xWO_3 (4), ITO (16.8% Sn) (5), ICO (Indium-doped Cadmium Oxide CdO:In (16.2% In)) (6), ITO (4.4% Sn) (7), ICO (1.5% In) (8), AZO (Aluminum doped Zinc Oxide — легированный алюминием оксид цинка — ZnO:Al (5.5% Al)) (9), AZO (3.5% Al) (10).

зависят от размеров и свойств частицы, длины волны излучения и свойств окружающей среды. За счет изменения концентрации легирующих добавок, размеров и формы наночастиц можно в широких пределах изменять интенсивность ослабления излучения, а также его положение в БИК диапазоне солнечного излучения.

На рис. 18 приведены нормированные спектры оптического ослабления наночастиц металлов и легированных оксидов металлов, диспергированных в прозрачных растворах и полимерных пленках. Диспергированные наночастицы ослабляют проходящее излучение в узком диапазоне около резонансной частоты. Положение максимума полосы ослабления соответствует резонансной частоте, в основном определяется концентрацией

свободных электронов и сдвигается влево по мере ее увеличения. Здесь следует отметить значительно превышающую остальные ширину полосы ослабления вольфрамовой оксидной бронзы Cs_xWO_3 и положение ее максимума.

На рис. 19 приведены спектральные характеристики дисперсий наночастиц основных материалов для применения в качестве фильтров БИК излучения.

Характеристики ДПНЧ ITO, ATO (Antimony doped Tin Oxide — легированный сурьмой оксид олова $SnO_2:Sb$) соответствуют оптимальному содержанию легирующих добавок. Для ATO это достигается при весовом содержании сурьмы $\sim 10\%$. Для ITO оптимальное содержание легирующего олова равно $\sim 10\%$. Оба эти материала

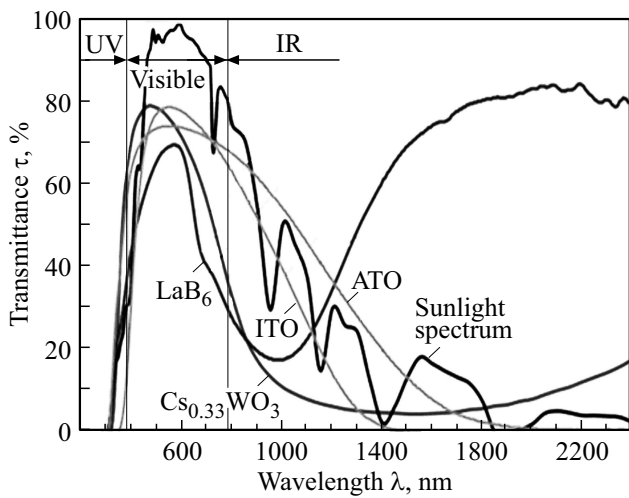


Рис. 19. Спектр солнечного излучения и спектры пропускания ДПНЧ различного состава [51].

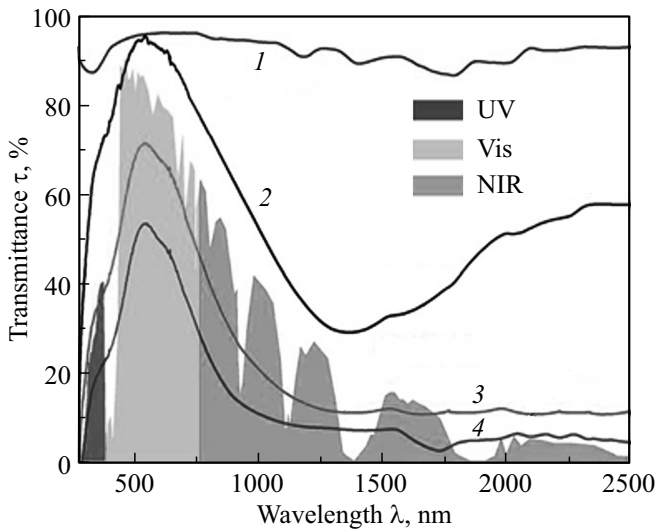


Рис. 20. Спектры пропускания пленки PDMS с ДПНЧ CuS различной концентрации [55]. Толщина пленки 0.8 nm. Концентрация ДПНЧ CuS (% по весу): 0.0 (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.20 (4). Теневой фон изображает относительный спектр и диапазоны солнечного излучения на уровне моря.

недостаточно хорошо поглощают БИК излучение в диапазоне 800–1200 nm.

ДПНЧ Cs_{0.33}WO₃ и LaB₆ обладают лучшими защитными свойствами от БИК излучения, что объясняется их высокой поглощательной способностью в диапазоне 800–1400 nm, на который приходится основная (более 75%) доля энергии солнечного БИК излучения. По массе ДПНЧ Cs_{0.33}WO₃ требуется примерно в десять раз меньше по сравнению с ДПНЧ ITO и ATO для достижения одинакового солнцезащитного эффекта.

Доля поглощаемого БИК излучения регулируется поверхностной плотностью ДПНЧ, которую можно изменять концентрацией ДПНЧ в слое или толщиной слоя.

Таблица 2. Средние значения коэффициентов пропускания пленки PDMS толщиной 0.8 mm с ДПНЧ CuS [55]

| Концентрация ДПНЧ | | τ_{UV} % | τ_{vis} % | τ_{NIR} % |
|-------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| % по весу | g/m ² | | | |
| 0.05 | 0.386 | 58.9 | 90.1 | 51.6 |
| 0.10 | 0.772 | 29.4 | 63.0 | 21.9 |
| 0.20 | 1.544 | 15.4 | 44.6 | 12.4 |

На рис. 20 приведены такие данные для диспергированных в пленке из полидиметилсилоксана (PDMS) наночастиц CuS. Частицы плоской формы размером 150–250 nm и толщиной 30 nm изготовлены по экономичной технологии. Локализованный плазмонный резонанс в диапазоне БИК излучения в ДПНЧ полупроводникового моносульфида меди CuS выявлен и исследован в последнее десятилетие [52–55]. Следует отметить, что CuS — первое выявленное соединение, в котором локализованный плазмонный резонанс обусловлен коллективным колебанием не свободных электронов, но электронных вакансий с положительным зарядом — дырок. С увеличением поверхностной концентрации ДПНЧ доля поглощаемого солнечного БИК излучения возрастает, при этом пленка обладает достаточным светопропусканием. В табл. 2 приведены усредненные значения коэффициентов пропускания пленки PDMS с ДПНЧ CuS. Эти данные позволяют оценить поверхностную плотность ДПНЧ, необходимую для заданного ослабления БИК излучения. В оптимальном варианте достаточно 0.77 g/m² ДПНЧ CuS для практически полного подавления пропускания БИК излучения ($\tau_{NIR} = 21.9\%$) при вполне допустимом светопропускании $\tau_{vis} = 63\%$. Для достижения такой же цели необходимы следующие количества ДПНЧ другого состава: Cs_{0.33}WO₃ ~ 0.5 g/m² [56], LaB₆ фракции 13 nm ~ 0.20 g/m² [57]. ДПНЧ LaB₆ требуется меньше всего, но они вызывают появление зеленого оттенка в пропускаемом свете, что объясняется значительным поглощением в правой части спектра видимого света (рис. 19).

Высокая интенсивность и расположение максимума ЛПР ДПНЧ CuS в начале БИК диапазона, доступность исходных реагентов и достаточно простая технология синтеза кристаллических наночастиц, определяющие их низкую стоимость — все эти свойства обеспечивают значительное преимущество ДПНЧ CuS по сравнению с другими (Cs_{0.33}WO₃ и LaB₆) соединениями.

Необходимо отметить, что основную долю БИК излучения ДПНЧ не отражают, но поглощают с выделением теплоты, затрачиваемой на нагрев слоя. Таким образом, подбором вида ДПНЧ и их поверхностной концентрации в слое можно регулировать соотношение между долями пропускаемого и поглощаемого БИК излучения и величину выделяемой при поглощении теплоты, а следовательно, обеспечить необходимую тем-

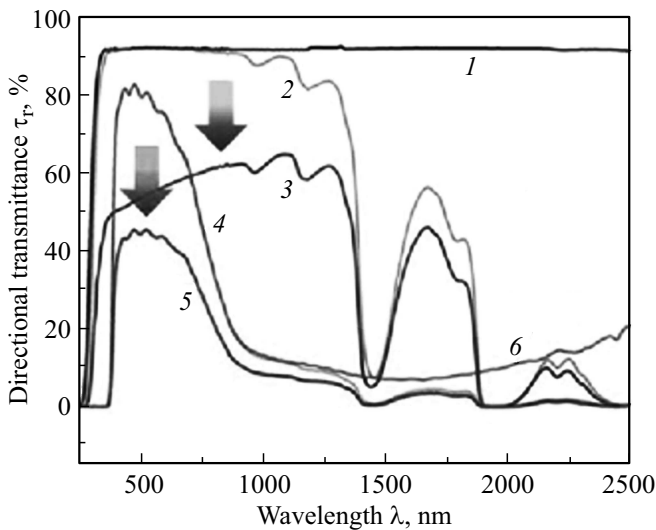


Рис. 21. Спектры направленного пропускания стекла (1), пленки Cs_xWO_3 (6), а также устройств $\text{PAM} + \text{PNIPAM}$ (2, 3) и $\text{Cs}_x\text{WO}_3/\text{PAM} + \text{PNIPAM}$ (4, 5) в прозрачном (2, 4) и молочно-белом (3, 5) состояниях [30].

температуру t^* оптического переключения гидрогеля при заданной интенсивности падающего солнечного излучения.

Диспергированные в гидрогеле наночастицы диоксида ванадия VO_2 проявляют плазмонные свойства по поглощению БИК излучения при температуре выше 68°C , слишком высокой для гидрогеля в окне [3]. Легирование VO_2 вольфрамом позволяет снизить эту температуру до $\sim 40^\circ\text{C}$ [3,32]. Но в любом случае эти наночастицы поглощают БИК излучение при температуре выше t^* , т.е. тогда, когда гидрогель уже рассеивает БИК излучение, причем частично в обратном направлении. Такие частицы не подогревают слой прозрачного гидрогеля. Незначительное снижение пропускания направленного БИК излучения при использовании наночастиц VO_2 отмечено при температуре гидрогеля 80°C [18]. При использовании легированных вольфрамом наночастиц W-VO_2 такой эффект зафиксирован при более низкой температуре 60°C [22]. При температуре 40°C наночастицы W-VO_2 ослабляют в основном светопропускание, но не БИК излучение [32,34].

Из списка приведенных в табл. 1 исследований термотропных гидрогелей с использованием ДПНЧ [18,22,23,25,27,29,30,32–34] лучшая эффективность поглощения и преобразования БИК излучения в тепло достигнута при применении ДПНЧ из Cs_xWO_3 [30]. Поэтому рассмотрим некоторые из полученных в этой работе результатов.

На рис. 21 приведены спектры направленного пропускания устройства. Слой гидрогеля толщиной 1 mm с микрочастицами PNIPAM средним размером 329 nm в плотном состоянии находится между стеклами. Гидрогель PNIPAM заключен в однородную ячеистую матрицу

гидрогеля полиакриламида (PAM) со средним размером ячеек $1.15 \mu\text{m}$. Температура $t^* = 30^\circ\text{C}$. Плазмонные наночастицы Cs_xWO_3 диспергированы в прозрачной полимерной пленке, которая наклеена на внешнюю поверхность стекла со стороны лучистого потока. Для сравнения использованы различные типы устройства: одинарное стекло; пленка с ДПНЧ Cs_xWO_3 ; слой гидрогеля $\text{PNIPAM} + \text{PAM}$ между стеклами; слой гидрогеля $\text{PNIPAM} + \text{PAM}$ между стеклами с пленкой с ДПНЧ Cs_xWO_3 на внешней поверхности.

Пленка с ДПНЧ Cs_xWO_3 практически полностью поглощает БИК излучение длиной волны более 800 nm. Следует отметить, что в молочно-белом состоянии слой $\text{PNIPAM} + \text{PAM}$ гидрогеля пропускает значительную часть направленного видимого света ($\tau_r = 45.3\%$ при $\lambda = 550 \text{ nm}$), что обусловлено низкой концентрацией гидрогеля. Но как в прозрачном, так и в молочно-белом состояниях устройство $\text{Cs}_x\text{WO}_3/\text{PNIPAM} + \text{PAM}$ практически не пропускает БИК излучение с длиной волны более 800 nm вследствие наличия пленки с ДПНЧ Cs_xWO_3 — величина $\tau_{r,\text{NIR}} \sim 3.8\%$.

Для оценки светозащитных свойств системы изготовлена модель помещения с окном различной конструкции. Окно подвергалось воздействию лучистого потока со спектром, близким к солнечному излучению. Температура окружающей среды 22°C . По мере нагрева измерены температура внешней поверхности стекла и температура воздуха внутри помещения. Результаты приведены на рис. 22–23.

На рис. 22, а показано изменение температуры внешней поверхности окна-стекла под действием лучистого потока плотностью 1000 W/m^2 . Эта величина соответствует плотности потока солнечного излучения у земной поверхности при наклоне солнечных лучей под углом 42° к горизонту. Поверхность стекла $\text{Cs}_x\text{WO}_3/\text{PNIPAM} + \text{PAM}$ достигает температуры оптического переключения $t^* = 30^\circ\text{C}$ в течение $\sim 2.5 \text{ min}$ после включения солнечного излучения, тогда как поверхность стекла $\text{PNIPAM} + \text{PAM}$ нагревается до такой температуры за $\sim 16 \text{ min}$.

При уменьшении интенсивности лучистого потока время нагрева стекла $\text{Cs}_x\text{WO}_3/\text{PNIPAM} + \text{PAM}$ до температуры t^* увеличивается (рис. 22, б). Под воздействием лучистого потока 400 W/m^2 оптический переход стекла $\text{Cs}_x\text{WO}_3/\text{PNIPAM} + \text{PAM}$ от прозрачного к молочно-белому состоянию происходит примерно через 20 min. Стекло $\text{PNIPAM} + \text{PAM}$ без пленки с ДПНЧ Cs_xWO_3 не нагревается до температуры t^* под воздействием вдвое большего по величине лучистого потока 800 W/m^2 даже по истечении 90 min.

Таким образом, при данных условиях наличие пленки с ДПНЧ Cs_xWO_3 позволяет примерно вдвое снизить пороговую интенсивность I_0 лучистого потока, необходимого для оптического включения слоя термотропного гидрогеля.

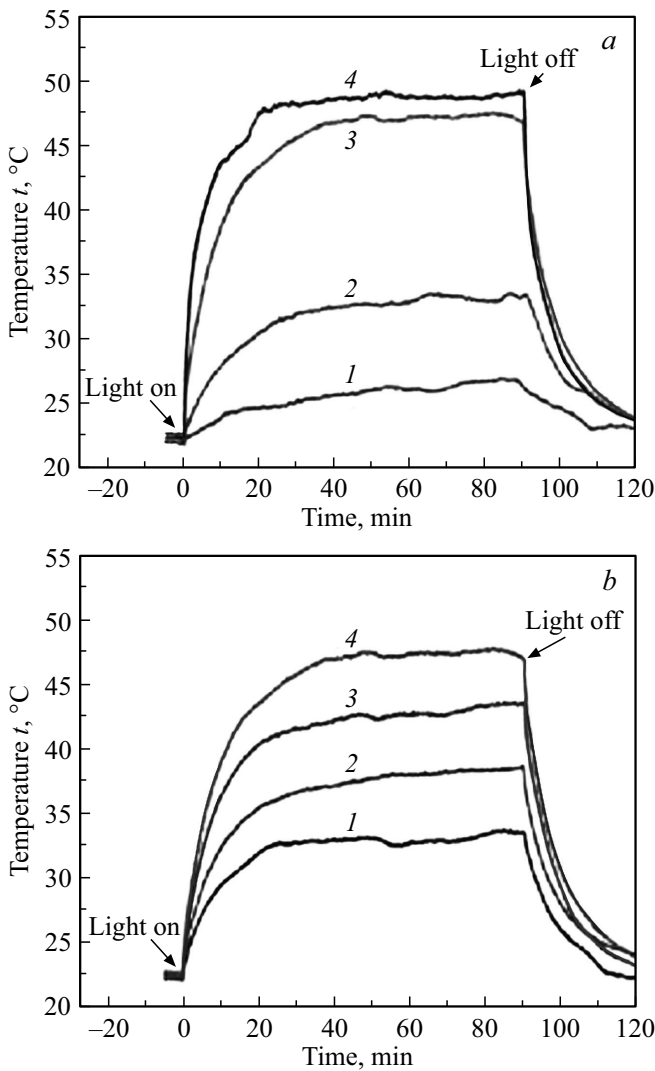


Рис. 22. Эффективность устройств с гидрогелем [30]: (a) изменение температуры внешних поверхностей стекла (1), устройств *PAM + PNIPAM* (2), *Cs_xWO₃/PAM + PNIPAM* (3) и *Cs_xWO₃/стекло* (4) под действием потока излучения плотностью 1000 W/m²; (b) изменение температуры внешней поверхности окна *Cs_xWO₃/PAM+PNIPAM* под действием излучения различной плотности: 1 — 400, 2 — 600, 3 — 800, 4 — 1000 W/m².

Под воздействием лучистого потока плотностью 1000 W/m² в течение 60 min в помещении устанавливается постоянная температура (рис. 23). При этом в помещении с окном из одинарного стекла ее величина равна ~46°C, с окнами из полимерной пленки с ДПНЧ *Cs_xWO₃* и стекла со слоем *PNIPAM + PAM* гидрогеля температуры примерно одинаковы ~31.5°C, а в помещении с окном из стекла *Cs_xWO₃/PNIPAM + PAM* устанавливается наиболее низкая температура ~24.5°C.

Такие результаты свидетельствуют о высокой эффективности защиты от солнечного излучения при совмест-

ном применении пленки с ДПНЧ *Cs_xWO₃* и стекла со слоем *PNIPAM + PAM* гидрогеля.

Но этого мало — задача сложнее и состоит в том, чтобы обеспечить оптическое переключение слоя гидрогеля при заданной плотности I_o падающего лучистого потока, т.е. чтобы при I_o температура гидрогеля t достигла температуры t^* оптического переключения: $t = t^*$. Температура t слоя гидрогеля в окне определяется равновесием между нагревом слоя при поглощении излучения и охлаждением за счет теплообмена с окружающей средой, частью которой и является помещение. Температура t^* является физическим свойством гидрогеля, и эту величину можно понижать и приближать к комфортной температуре воздуха в помещении 23–25°C за счет добавления спирта (метанол или глицерин) или соли NaCl.

Чем ближе t^* к комфортной температуре, тем при меньшей плотности I_o достигается выполнение равенства $t = t^*$. ДПНЧ в слое гидрогеля вызывают значительное повышение его температуры t за счет поглощения БИК излучения, причем величина поглощенного излучения, а следовательно, и температура слоя зависят от концентрации ДПНЧ (рис. 22, a). Изменением концентрации ДПНЧ можно установить соответствие между интенсивностью падающего излучения I_o и температурой слоя гидрогеля t при известных условиях теплообмена с окружающей средой (рис. 22, b). Таким способом можно подобрать концентрацию ДПНЧ, при которой температура t слоя гидрогеля достигает температуры t^* при заданной интенсивности I_o потока излучения. Для условий на рис. 22 гидрогель без ДПНЧ включается при $I_o \sim 800$ W/m², с ДПНЧ — при $I_o \sim 400$ W/m².

Использование ДПНЧ позволяет настроить включение светорассеивающего состояния слоя гидрогеля при

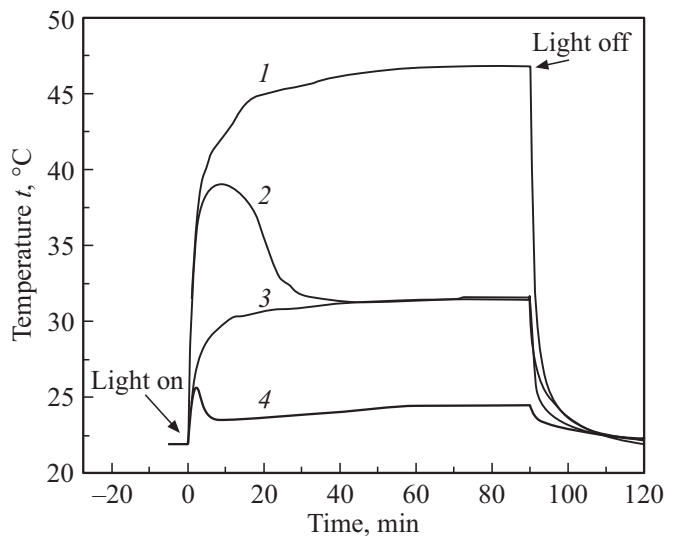


Рис. 23. Изменение температуры воздуха в модели помещения с различными окнами под действием потока излучения плотностью 1000 W/m²: 1 — стекло, 2 — *PAM+PNIPAM*, 3 — *Cs_xWO₃/стекло*, 4 — *Cs_xWO₃/PAM+PNIPAM* [30].

заданной интенсивности I_0 падающего солнечного излучения с помощью самого солнечного излучения.

Где разместить ДПНЧ? При использовали ДПНЧ с целью поглощения БИК излучения в большинстве случаев [18,22,23,25,27,29,32–34] плазмонные наночастицы (ПНЧ) диспергировали непосредственно в гидрогеле. В работе [30] полимерную пленку с ДПНЧ приклеили на внешнюю поверхность стекла со стороны солнечного излучения (поверхность 1). Возникает вопрос, есть ли различие в эффективности применения ДПНЧ различными способами, и если есть, то который вариант лучше?

Вначале следует отметить следующее. Разместить слой гидрогеля непосредственно между стеклами оконного размера сложно и практически невозможно. Технологически реализуемый способ заключается в размещении гидрогеля между двумя полимерными пленками. Поэтому постановка вопроса несколько меняется: где эффективнее диспергировать ПНЧ — во внешней пленке 1, в слое гидрогеля 2 или во внутренней пленке 3?

В варианте 1 ДПНЧ поглощают как поступающее БИК излучение, так и рассеянное слоем гидрогеля в обратном направлении. В этом случае БИК излучение не рассеивается назад — вариант нежелательный. Все БИК излучение поглощается и преобразуется в теплоту или частично проходит в помещение. При высокой интенсивности солнечного излучения это приводит к перегреву слоя и его чрезмерно высокой температуре (рис. 22, *b*).

В вариантах 2 и 3 часть БИК излучения рассеивается в обратном направлении слоем включенного гидрогеля — желательный вариант. При высокой интенсивности лучистого потока температура слоя ниже, чем в предыдущем варианте 1.

Место размещения стекла со слоем гидрогеля в окне и в стеклопакете. Остекление с использованием ламинированных стекол с термотропным гидрогелем применимо для тех участков зданий, которые не требуют постоянной прозрачности, например верхние фонари, остекление в торговых центрах или промышленных зданиях.

В офисах и жилых помещениях наиболее подходящим участком для установки ламинированного стекла с термотропным гидрогелем является верхняя часть окна, которая рассеивает свет. Нижняя ее граница расположена выше глаз стоящего человека. Нижняя — смотровая часть — обеспечивает визуальный контакт с окружающей средой и содержит прозрачное стекло.

Где в стеклопакете разместить стекло с термотропным слоем? В результате тщательного натурного исследования [58] установлено, что оптимальная конструкция стеклопакета с термотропным гидрогелем содер-

жит наружное стекло с низкоэмиссионным покрытием, внутреннее ламинированное стекло — с термотропным гидрогелем. Такая конструкция наиболее полно отвечает условиям всех сезонов года и обеспечивает оптимальные результаты по энергосбережению в светорассеивающем состоянии.

Технология. Для коммерческой реализации термотропных стекол оконного размера нужно решить последнюю проблему — внедрить гидрогель между стеклами. Разместить слой гидрогеля непосредственно между стеклами оконного размера сложно и практически невозможно. Технологически реализуемый способ заключается в размещении гидрогеля между двумя полимерными пленками. Предварительно заготавливается дисперсия микрогеля *PNIPAM* (или с сополимером *AEMA*) с диаметром плотных частиц $d > 250$ nm и преполимером мономером акриламидом (*AM*). Гидрогель имеет высокую вязкость и консистенцию густой пасты. ПНЧ предварительно диспергируют в гидрогеле или используют готовую полимерную пленку из полиэтилентерефталата с ДПНЧ.

Раствор гидрогеля с преполимером *AM* распределяется тонким слоем между двумя пленками из полиэтилентерефталата. Все операции выполняются непрерывно по высокопроизводительной технологии при перематывании изделия с барабана на барабан [59]. В этом процессе преполимер *AM* фотополимеризуется при контролируемой температуре под воздействием ультрафиолетового излучения с образованием связанной ячеистой полимерной матрицы, которая удерживает гидрогель и стабилизирует размеры его частиц. Готовая пленка-сэндвич переключается при нагреве из прозрачного в молочно-белое светорассеивающее состояние и ее можно использовать как для ламинирования оконных стекол, так и в виде гибкой пленки, наклеиваемой на стекла произвольной формы и размера.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Casini M.* // *Renewable Energy*. 2018. V. 119. P. 923–934. doi 10.1016/j.renene.2017.12.049
- [2] *Ke Y., Chen J., Lin G., Wang S., Zhou, Yin J., Lee P.S., Long Y.* // *Adv. Energy Materials*. 2019. V. 9. 1902066. doi 10.1002/aenm.201902066
- [3] *Granqvist C.G., Niklasson G.A.* // *Buildings*. 2017. V. 7. P. 3. doi 10.3390/buildings7010003
- [4] *Li X.-H., Liu C., Feng S.-P., Fang N.X.* // *Joule*. 2019. V. 3. P. 290–302. doi 10.1016/j.joule.2018.10.019
- [5] *Resch K., Wallner G.M.* // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009. V. 93. P. 119–128. doi 10.1016/j.solmat.2008.09.004

- [6] Seeboth A., Ruhmann R., Mähling O. // *Materials*. 2010. V. 3. P. 5143–5168. doi 10.3390/ma3125143
- [7] Seeboth A., Schneider J., Patzak A. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2000. V. 60. P. 263–277. doi 10.1016/S0927-0248(99)00087-2
- [8] Nitz P., Hartwig H. // *Solar Energy*. 2005. V. 79. P. 573–582. doi 10.1016/j.solener.2004.12.009
- [9] Beck A., Hoffmann T., Körner W., Fricke J. // *Solar Energy*. 1993. V. 50. P. 407–414. doi 10.1016/0038-092X(93)90061-R
- [10] Beck A., Körner W., Scheller H., Fricke J., Platzer W.J., Wittwer V. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1995. V. 36. P. 339–347. doi 10.1016/0927-0248(94)00171-N
- [11] Watanabe H. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998. V. 54. P. 203–211. doi 10.1016/S0927-0248(98)00072-5
- [12] Fischer Th., Lange R., Seeboth A. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2000. V. 64. P. 321–331. doi 10.1016/S0927-0248(00)00217-8
- [13] Gyenes T., Szilágyi A., Lohonyai T., Zrtnyi M. // *Polymers for Advanced Technologies*. 2003. V. 14. P. 757–762. doi 10.1002/pat.391
- [14] Inoue T., Ichinose M., Ichikawa N. // *Energy and Buildings*. 2008. V. 40. P. 385–393. doi 10.1016/j.enbuild.2007.03.006
- [15] Gong X.Q., Li J.X., Chen S.Y., Wen W.J. // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. 251907. doi 10.1063/1.3276289
- [16] Zhou Y., Cai Y., Hu X., Long Y. // *J. Materials Chemistry. A*. 2014. V. 2. P. 13550–13555. doi 10.1039/C4TA02287D
- [17] Wang M., Gao Y., Cao C., Chen K., Wen Y., Fang D., Li L., Guo X. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 18462–18472. doi 10.1021/ie502828b
- [18] Zhou Y., Cai Y., Hu X., Long Y. // *J. Materials Chemistry A*. 2015. V. 3. P. 1121–1126. doi 10.1039/C4TA05035E
- [19] Yang Y.-S., Zhou Y., Chiang F.B.Y., Long Y. // *RSC Adv*. 2016. V. 6. P. 61449–61453. doi 10.1039/C6RA12454B
- [20] Feng Y., Zhang Q., Li H., Chen Y., Wang C. // *J. Nanomaterials*. 2016. Article ID: 9307913. doi 10.1155/2016/9307913
- [21] Connelly K., Wu Y., Chen J., Lei Y. // *Applied Energy*. 2016. V. 182. P. 331–339. doi 10.1016/j.apenergy.2016.07.125
- [22] Yang Y.-S., Zhou Y., Chiang F.B.Y., Long Y. // *RSC Adv*. 2017. V. 7. P. 7758–7762. doi 10.1039/C6RA24686A
- [23] Lee H.Y., Cai Y., Bi S., Liang Y.N., Song Y., Hu X.M. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. P. 6054–6063. doi 10.1021/acsami.6b15065
- [24] Owusu-Nkwantabisah S., Gillmor J., Switalski S., Mis M.R., Bennett G., Moody R., Antalek B., Gutierrez R., Slater G. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. P. 3671–3679. doi 10.1021/acs.macromol.7b00355
- [25] Lee H.Y., Cai Y., Velioglu S., Mu C., Chang C.J., Chen Y.L., Song Y., Chew J.W., Hu X.M. // *Chemistry of Materials*. 2017. V. 29. P. 6947–6955. doi 10.1021/acs.chemmater.7b02402
- [26] Zhou Y., Layani M., Wang S., Hu P., Ke Y., Magdassi S., Long Y. // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. 1705365. doi 10.1002/adfm.201705365
- [27] Cao D., Xu C., Lu W., Qin C., Cheng S. // *Solar RRL*. 2018. V. 2. 1700219. doi 10.1002/solr.201700219
- [28] Sala R.L., Gonçalves R.H., Camargo E.R., Leite E.R. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018. V. 186. P. 266–272. doi 10.1016/j.solmat.2018.06.037
- [29] Xu Z., Wang S., Hu X.-Y., Jiang J., Sun X., Wang L. // *Solar RRL*. 2018. V. 2. 1800204. doi 10.1002/solr.201800204
- [30] Wu M., Shi Y., Li R., Wang P. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. P. 39819–39827. doi 10.1021/acsami.8b15574
- [31] Nakamura C., Yamamoto T., Manabe K., Nakamura T., Einaga Y., Shiratori S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. N 16. P. 6424–6428. doi 10.1021/acs.iecr.9b00407
- [32] Wang Y., Zhao F., Wang J., Li L., Zhang K., Shi Y., Gao Y., Guo X. // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 970. doi 10.3390/nano9070970
- [33] Zhu H., Wang L. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2019. V. 202. P. 110109. doi 10.1016/j.solmat.2019.110109
- [34] He Q., Wang Y., Zhou Y., He M., Xu R., Hu S., Wu W., Wang R. // *Optical Materials*. 2019. V. 97. P. 109367. doi 10.1016/j.optmat.2019.109367
- [35] Pelton R. // *Adv. Colloid Interface Science*. 2000. V. 85. P. 1–33. doi 10.1016/S0001-8686(99)00023-8
- [36] Fernandez-Barbero A., Suarez I.J., Sierra-Martin B., Fernandez-Nieves A., Javier de las Nieves F., Marquez M., Rubio-Retama J., López-Cabarcos E. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 147–48. P. 88–108. doi 10.1016/j.cis.2008.12.004
- [37] Aseyev V., Tenhu H., Winnik F.M. // *Adv. Polymer Science*. 2011. V. 242. P. 29–89. doi 10.1007/12_2010_57
- [38] Koetting M.C., Peters J.T., Steichen S.D., Peppas N.A. // *Materials Science Engineering: R: Reports*. 2015. V. 93. P. 1–49. doi 10.1016/j.mser.2015.04.001
- [39] Echeverria C., Fernandes S., Godinho M., Borges J., Soares P. // *Gels*. 2018. V. 4. N 2. P. 54. doi 10.3390/gels4020054
- [40] Schild H.G. // *Progress in Polymer Science*. 1992. V. 17. P. 163–249. doi 10.1016/0079-6700(92)90023-R
- [41] Halperin A., Kröger M., Winnik F.M. // *Angewandte Chemie. Intern. Edition*. 2015. V. 54. P. 15342–15367. doi 10.1002/anie.201506663
- [42] Lanzalaco S., Armelin E. // *Gels*. 2017. V. 3. P. 36. doi 10.3390/gels3040036
- [43] Reufer M., Diaz-Leyva P., Lynch I., Scheffold F. // *Europ. Phys. J. E*. 2009. V. 28. P. 165–171. doi 10.1140/epje/i2008-10387-2
- [44] Sierra-Martin B., Retama J. R., Laurenti M., Barbero A.F., Cabarcos E.L. // *Adv. Colloid Interface Science*. 2014. V. 205. P. 113–123. doi 10.1016/j.cis.2013.11.001
- [45] Still T., Chen K., Alsayed A.M., Aptowicz K.B., Yodh A. // *J. Colloid Interface Science*. 2013. V. 405. P. 96–102. doi 10.1016/j.jcis.2013.05.042
- [46] Meng Z., Smith M.H., Lyon L.A. // *Colloid and Polymer Science*. 2009. V. 287. P. 277–285. doi 10.1007/s00396-008-1986-8
- [47] Xin F., Lu Q., Liu B., Yuan S., Zhang R., Wu Y., Yu Y. // *European Polymer J*. 2018. V. 99. P. 65–71. doi 10.1016/j.eurpolymj.2017.12.008
- [48] Fukai T., Shinyashiki N., Yagihara S., Kita R., Tanaka F. // *Langmuir*. 2018. V. 34. P. 3003–3009. doi 10.1021/acs.langmuir.7b03815
- [49] Scherzinger C., Schwarz A., Bardow A., Leonhard K., Richtering W. // *Curr. Opin. Colloid. Interface Science*. 2014. V. 19. P. 84–94. doi 10.1016/j.cocis.2014.03.011
- [50] Nitz P., Ferber J., Stangl R., Wilson H.R., Wittwer V. // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 1998. V. 54. P. 297–307. doi 10.1016/S0927-0248(98)00081-6
- [51] Майоров В.А. // *Опт. и спектр.* 2018. Т. 124. № 4. С. 559–573. doi 10.21883/OS.2018.04.45759.240-17
- [52] Zhao Y., Pan H., Lou Y., Qiu X., Zhu J.-J., Burda C. // *J. American Chemical Society*. 2009. V. 131. P. 4253–4261. doi 10.1021/ja805655b

- [53] *Liu Y, Liu M, Swihart M.T.* // *J. Physical Chemistry C*. 2017. V. 121. P. 13435–13447. doi 10.1021/acs.jpcc.7b00894
- [54] *Agrawal A, Cho S.H, Zandi O, Ghosh S, Johns R.W, Milliron D.J.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 3121–3207. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00613
- [55] *Zhong W, Yu N, Zhang L, Liu Z, Wang Z, Hua J, Chen Z.* // *RSC Advances*. 2016. V. 6. P. 18881–18890. doi 10.1039/c5ra22611b
- [56] *Guo C, Yin S, Yan M, Sato T.* // *J. Materials Chemistry*. 2011. V. 21. P. 5099–5105. doi 10.1039/C0JM04379F
- [57] *Adachi K, Miratsu M, Asahi T.* // *J. Materials Research*. 2010. V. 25. P. 510–521. doi 10.1557/JMR.2010.0075
- [58] *Inoue T.* // *Energy and Buildings*. 2003. V. 35. P. 463–471. doi 10.1016/S0378-7788(02)00143-3
- [59] *Chahroudi D.* Automatic light valves with polymeric layer containing network of bonds. Patent US 5404245. 1995.