

УДК 541(14+64)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ ЯДРО–ОБОЛОЧКА

© 2022 г. Н. Н. Шевченко^{а,*}, Б. М. Шабсельс^а, Д. И. Юрасова^а, Ю. О. Скуркис^а

^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: natali.shevchenko29@gmail.com

Поступила в редакцию 25.04.2022 г.

После доработки 23.05.2022 г.

Принята к публикации 06.06.2022 г.

В обзоре приведены последние достижения в области формирования фотонно-кристаллических структур на основе полимерных частиц со структурой ядро–оболочка. Синтез полимерных частиц, ядро которых сформировано на основе жестко сшитых полимеров, а оболочка на основе термопластичных полимеров или эластомеров, позволяет создавать так называемые стимул-чувствительные (или “умные”) фотонные кристаллы. Рассмотрены основные принципы самосборки полимерных частиц в периодические коллоидные структуры. Формирование эластичных 3D-структур большой площади возможно в процессе самоорганизации частиц ядро–оболочка за счет их сжатия при высоких температурах. Также показаны перспективы применения “умных” фотонно-кристаллических пленок.

DOI: 10.31857/S230811472270008X

ВВЕДЕНИЕ

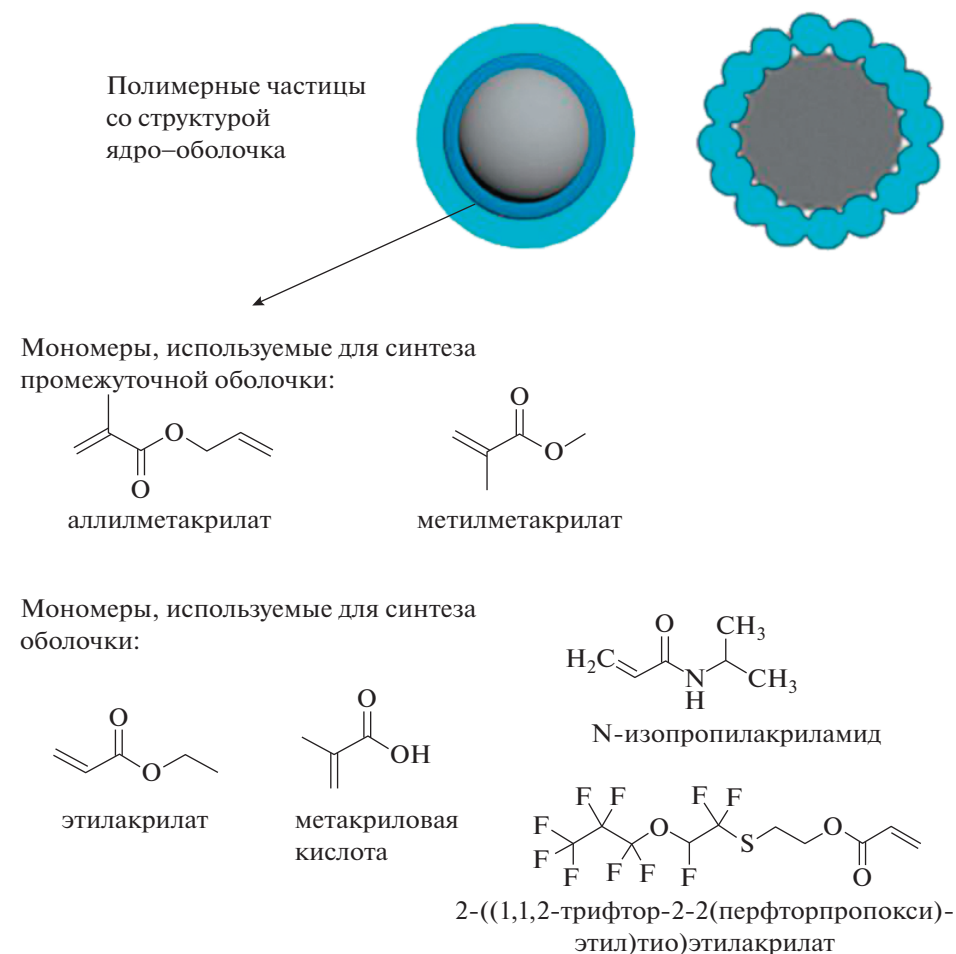
Бурное развитие нанотехнологии обусловлено потребностью в создании иерархических материалов с принципиально новыми физическими, физико-химическими и биологическими свойствами [1–5]. Одним из способов получения таких материалов является самосборка монодисперсных полимерных частиц. Хорошая сольватация поверхности и электростатическое отталкивание одноименно заряженных полимерных частиц позволяют избежать их агрегации при испарении дисперсионной среды и получить уже в дисперсии периодическую коллоидную структуру (рис. 1а), которая может быть сохранена при формировании твердотельных упорядоченных матриц. Такие матрицы проявляют свойства фотонных кристаллов (ФК) [6–11]. Принципиальное свойство ФК заключается в пространственно-периодическом изменении его диэлектрической проницаемости с периодом, сравнимым с длиной волны света (рис. 1б). Наличие периодичности в структуре ФК приводит к формированию фотонной запрещенной зоны – энергетической области, в пределах которой распространение света внутри кристалла подавлено в некоторых или во всех направлениях [12–14]. Структуры, в которых показатель преломления периодически изменяется в одном, двух или трех измерениях,

называют одномерными, двумерными или трехмерными ФК соответственно. Современные технологии микроэлектроники позволяют получать одномерные и двумерные ФК (материалы с одно- и двумерной модуляцией диэлектрических свойств). Недостаток таких структур – невозможность создания полной трехмерной запрещенной зоны, так как в них имеется по меньшей мере одно измерение, в котором спектр фотонов непрерывен. В связи с этим конечной целью для практических приложений ФК является создание трехмерных упорядоченных систем, которые позволят обеспечить высокую плотность структурных элементов и при определенных условиях реализовать полную фотонную запрещенную зону (рис. 1в). На основе фотонно-кристаллических пленок с полной фотонной запрещенной зоной могут быть получены материалы, перспективные в качестве новой элементной базы для технологий в оптоэлектронике [15–26]. С практической точки зрения интерес представляют трехмерные ФК с минимальным количеством дефектов в своей структуре. Низкая плотность монодисперсных полимерных частиц (например, на основе ПС или ПММА) дают возможность избежать образования дефектов при их седиментации, и в условиях близких к равновесным, сформировать трехмерные решетки высокой степени совершенства.

Следует отметить, что в процессе высыхания дисперсионной среды может формироваться полидоменная структура (рис. 1г). В результате в каждом домене образуется совершенный трехмерный ФК, однако ориентация частиц в соседних доменах может не совпадать (рис. 1д). Кроме того, наличие расстояния между доменами (трещин) не позволяет использовать такие пленки для дальнейшего их практического применения. Решени-

ем данной проблемы стало использование в качестве структурных элементов ФК монодисперсных полимерных частиц ядро/оболочка.

В обзоре приведены данные по синтезу полимерных частиц со структурой ядро–оболочка и формированию на их основе ФК [27–34]. Ниже показана структура полимерных частиц типа ядро–оболочка и основные мономеры, используемые при синтезе оболочки.



Варьирование природы полимера оболочки и ее толщины позволяет формировать так называемые стимул-чувствительные (или “умные”) трехмерно-упорядоченные структуры. В таких фотонно-кристаллических структурах положение фотонной запрещенной зоны будет определяться не только величиной диаметра ядра, но и физическими свойствами оболочки, которые могут меняться в зависимости от приложенного внешнего воздействия (давление, температура, pH и т.д.). Стимул-чувствительные трехмерно-упорядоченные структуры могут быть получены в процессе самосборки монодисперсных полимерных частиц ядро–оболочка за счет их сжатия при высоких температурах, в англоязычной литературе

этот метод называют “melt-shear organization technique”. При использовании такого метода реализуются условия, при которых жестко сшитые полимерные ядра формируют трехмерную кристаллическую структуру внутри сплошной матрицы полимера оболочки. Особый интерес представляют эластичные трехмерно-упорядоченные ФК. Поскольку даже незначительные деформации в пленке (например, растяжение), вызывают изменение оптических свойств из-за изменения расстояния между частицами, в результате появляется возможность создания перспективных метаматериалов с нелинейно-оптическими свойствами.

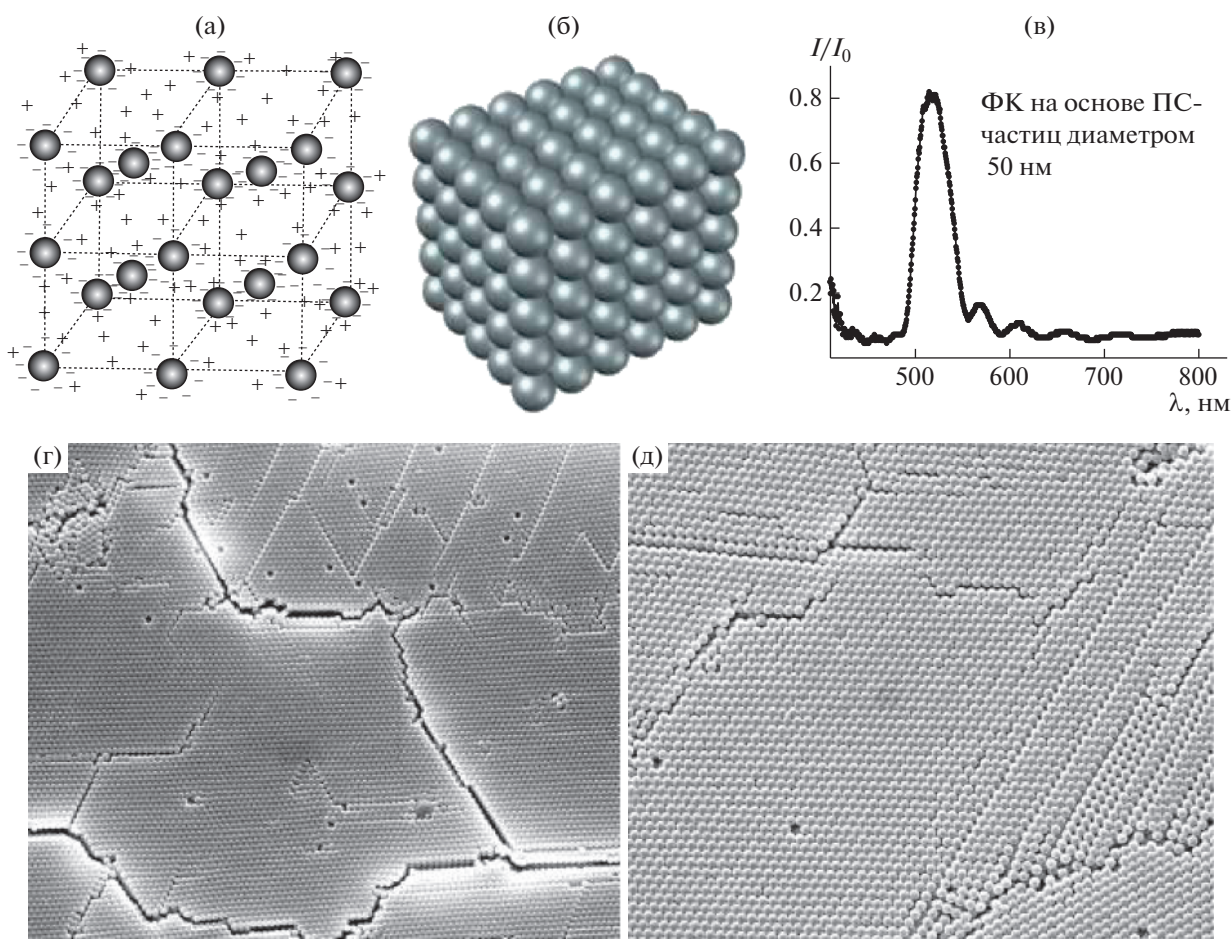


Рис. 1. Образование периодической коллоидной структуры в разбавленных дисперсиях латекса (а), модель трехмерного фотонного кристалла (б), спектр отражения тонкой пленки на основе полимерных ПС-частиц (в), наличие трещин в пленке полимерного ФК (г) и различная ориентация частиц в соседних доменах ФК (д). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ЯДРО–ОБОЛОЧКА

С целью получения стимул-чувствительных 3D-структур наиболее перспективными представляются полимерные частицы, ядро которых сформировано на основе жестко-сшитых полимерных цепей. При этом форма и размер частиц ядра не должны деформироваться в процессе приложенного давления или температуры. Напротив, полимер оболочки должен быть сформирован на основе термопластичных полимеров или эластомеров [35–37]. Для исключения диффузии полимерных цепей оболочки в процессе термического сжатия необходимо, чтобы они были ковалентно связаны с полимерными цепями локализованными на поверхности частиц ядра. Как правило, частицы ядро–оболочка получают методами гетерофазной полимеризации, такими как эмульсионная, дисперсионная или осадительная полимеризация, при этом наиболее часто используют метод двустадийной (или последовательной) эмульсионной полимеризации [38–41]. Более редким, трудоемким и дорогим способом формирования частиц ядро–оболочка является метод эмульсионной полимеризации с использованием микрофлюидных устройств [42–45]. Синтез полимерных микросфер с применением микрофлюидных устройств (микрофлюидных чипов) позволяет получать частицы с уникальными воспроизводимыми свойствами. В процессе формирования капель эмульсии и их полимеризации можно контролировать как диаметр капель эмульсии, так и их агрегативные свойства, что определяет функциональные и структурные свойства поверхностного слоя микросфер. Синтез полимерных микросфер с морфологией ядро–оболочка с применением микрофлюидных устройств предполагает не только понимание процесса стабилизации двухфазных (или много-

фазных) систем, но и возможность управления процессом стабилизации. В процессе формирования капель эмульсии и их полимеризации можно контролировать как диаметр капель эмульсии, так и их агрегативные свойства, что определяет функциональные и структурные свойства поверхностного слоя микросфер. Синтез полимерных микросфер с морфологией ядро–оболочка с применением микрофлюидных устройств предполагает не только понимание процесса стабилизации двухфазных (или много-

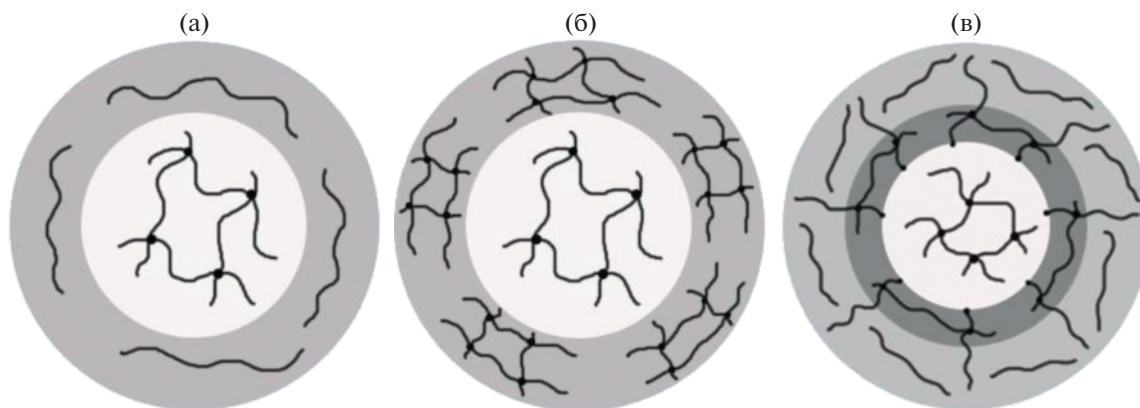


Рис. 2. Структура полимерных частиц типа ядро–оболочка: а – жестко сшитое ядро и не сшитая оболочка; б – жестко сшитое ядро и сшитая оболочка; в – жестко сшитое ядро, слабо сшитый промежуточный слой и не сшитая оболочка.

фазных) эмульсий, но и разработку более сложных капиллярных диспергаторов и их последовательностей в таких аппаратах [45, 46]. Основным существенным недостатком этого метода на сегодняшний день является нерешенная задача синтеза полимерных дисперсий большого объема.

По своей структуре полимерные частицы типа ядро/оболочка делятся на два вида. В первом случае оболочка состоит из сплошного равномерного слоя полимера (термопластичного или эластомерного), во втором оболочка частиц имеет “малиноподобную” форму. Форма и толщина оболочки будет зависеть от того, насколько термодинамически совместимы мономер оболочки и полимер ядра [29]. Ряд авторов отмечают, что для исключения формирования частиц “малиноподобной” структуры необходимо, чтобы между ядром и оболочкой существовал промежуточный полимерный слой. Так, O.L. Pursiainen с соавторами синтезировали в качестве ядра частицы на основе ПС, а в качестве промежуточного полимерного слоя – оболочку на основе ПММА. При этом эластомерную оболочку формировали на основе поли(этилакрилата) (ПЭА) [47]. В работе [48] ядром служили частицы, полученные полимеризацией этоксиполиэтиленгликоль метакрилата. Оболочку формировали на основе сополимера метоксиполи(этиленгликоль) метакрилата и акриловой кислоты. Авторы отмечают, что поскольку мономер ядра и мономер оболочки близки по своей гидрофобности, можно избежать образования промежуточного слоя между ядром и оболочкой. J. Kredel с соавторами описали синтез монодисперсных частиц ядро–оболочка, при этом в качестве функциональных сомономеров оболочки использовали этилакрилат и (2-((1,1,2-трифтор-2-(перфторпропокси)этил)тио)этилакрилат), в качестве мономера ядра – бензилакрилат, а мономеров промежуточного слоя – смесь стирола с аллил метакрилатом [49]. Они показа-

ли, что увеличение толщины промежуточного слоя позволяет варьировать оптические и механические свойства фотонно-кристаллических структур. Так, увеличение толщины промежуточного слоя приводит к более длительной релаксации пленки после снятия приложенного давления. Кроме того, вызванное давлением изменение цвета может быть необратимо зафиксировано под действием УФ-облучения (для этого в состав промежуточной полимерной оболочки нужно предварительно ввести УФ-инициатор (например, бензофенон).

Необходимость существования промежуточного полимерного слоя у частиц между ядром и оболочкой также описана в работе [50]. Показано, что если и ядро и оболочка полимерных частиц состоят из не сшитых полимерных цепей, то форма ядра частиц при формировании ФК зависит от силы приложенного давления. В результате в процессе формирования 3D-структур под давлением при температуре более 150°C форма ядер частиц из сферической становится эллипсоидальной, а степень деформации ядер вблизи поверхности подложек максимальна. Такие неравномерные деформации ядер приводят к появлению дефектов в 3D-структурах и существенному ухудшению их нелинейно-оптических свойств. В случае полимерных частиц, ядро которых сформировано на основе жестко сшитых полимерных цепей, а оболочка – на основе не сшитых полимерных цепей (рис. 2а), в процессе сжатия при увеличении температуры существенно возрастает вероятность формирования неоднородных полимерных пленок. Это обусловлено тем, что с повышением температуры несшитые полимерные цепи оболочки могут диффундировать, в результате полимерная пленка становится неоднородной по толщине и нарушается упорядоченное расположение ядер. Однако если оболочка частиц будет состоять из полностью сшитых полимерных це-

пей (рис. 2б), то получить стимул-чувствительные трехмерно-упорядоченные структуры не представляется возможным. М. Gallei подчеркивает, что наиболее совершенные “умные” ФК на основе частиц ядро–оболочка могут быть получены, только если между жестко сшитым ядром и не сшитой оболочкой будет существовать промежуточный слой, состоящий из слабо сшитых полимерных цепей оболочки (рис. 2в). Наиболее распространенным способом формирования таких частиц является многостадийная эмульсионная полимеризация [51–55].

Таким образом, исследования в области синтеза частиц ядро–оболочка, перспективных для получения стимул-чувствительных ФК, сводятся к формированию сшитого ядра, промежуточного полимерного слоя и оболочки на основе термопластичных или эластомерных полимеров.

ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ ЯДРО–ОБОЛОЧКА

Исследования последних десятилетий показали, что в процессе седиментации полимерных частиц из дисперсии образуются фотонные кристаллы с гранецентрированной кубической решеткой различной степени совершенства [56–62]. Первоначально полагали, что для получения идеальных трехмерных ФК нужно, чтобы частицы сначала образовывали периодические коллоидные структуры в дисперсионной среде. Т. Okubo отмечает, что необходимыми условиями для процесса самосборки частиц в дисперсии является баланс сил притяжения и отталкивания между частицами [63]. Для этого одноименно заряженные частицы должны электростатически отталкиваться и одновременно притягиваться к облаку противоионов в межчастичном пространстве. Другой подход состоял в том, что для формирования периодических коллоидных структур нужно, чтобы поверхностный слой частиц состоял из гидрофильных полимерных цепей. А.Н. Cardoso с соавторами [64] отмечают, что субмикронные частицы с таким гидрофильным поверхностным слоем “чувствуют” друг друга на расстоянии более 40 нм. Теория Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека не объясняет такие дальнедействующие силы [65]. Однако методами динамического светорассеяния было показано, что локализованные в поверхностном слое частиц гидрофильные цепи способны вытягиваться в дисперсионную среду и тем самым увеличивать гидродинамический диаметр на 50 нм. Разработанная Y. Terada с сотрудниками “динамическая” модель описывает процесс самосборки частиц в периодические коллоидные структуры через образование одномерных периодических структур [66]. Однако, несмотря на то, что исследователи детально изучили процесс

формирования периодических коллоидных структур и твердотельных структур на их основе [67–72], нерешенной осталась задача, как избежать образования полидоменной структуры в твердотельной пленке после испарения дисперсионной среды.

Первые попытки решить данную проблему были предприняты группой ученых под руководством Е. Kumacheva [73, 74]. Было показано, что в процессе спекания пленок ФК на основе частиц ядро–оболочка формируются трехмерные структуры толщиной до 200 мкм (рис. 3), в которых отсутствуют какие-либо трещины. Авторы утверждают, что для того, чтобы процесс спекания проходил без разрушения ФК-структуры, мономеры, выбранные для синтеза полимеров ядра и оболочки, должны удовлетворять двум важным требованиям. Во-первых, температура стеклования полимера, образующего ядро, и полимера, образующего оболочку, должны быть такими, чтобы при отжиге полимер оболочки переходил в вязкотекучее состояние, а полимер ядра остался бы твердым. Во-вторых, полимер, образующий оболочку, должен иметь температуру стеклования значительно выше 25°C. При этом разница в температуре стеклования полимера ядра и полимера оболочки должна составлять более 30°C. Так, было установлено, что для синтезированных частиц ядро–оболочка ПММА/П(ММА-ДМЭГ)/П(ММА-БА), где ДМЭГ – диметакрилат этиленгликоля, БА – бутилакрилат, температура стеклования оболочки зависит от соотношения звеньев метилметакрилата и бутил акрилата в составе полимерных цепей оболочки. Оказалось, что при концентрации бутилакрилата более 30 мас. %, температура стеклования полимера оболочки находится в диапазоне от 50 до 70°C, что является оптимальным при формировании ФК в процессе спекания. Кроме того, авторы показали, что толщина полимерной оболочки должна быть более 200 нм, чтобы полностью заполнить межчастичное пространство 3D-структур (рис. 3б).

Впервые идея формирования бездефектных ФК большой площади в процессе самоорганизации частиц ядро–оболочка вследствие их сжатия при высоких температурах была предложена в 2001 г. группой под руководством Т. Ruhl [75, 76]. Основная схема реализации предложенного метода представлена на рис. 4а. Предварительно на подложке формируется пленка на основе полимерных частиц ядро–оболочка. Далее пленку накрывают второй подложкой, систему нагревают до температуры выше температуры стеклования полимера оболочки. Градиент давления при этом составляет от 1 до 50 Бар. Такой способ позволяет получать полимерные ФК толщиной от 0.1 до 0.3 мм и площадью более 10 см² [77–79]. Т. Ruhl для синтеза частиц ядро–оболочка в качестве мо-

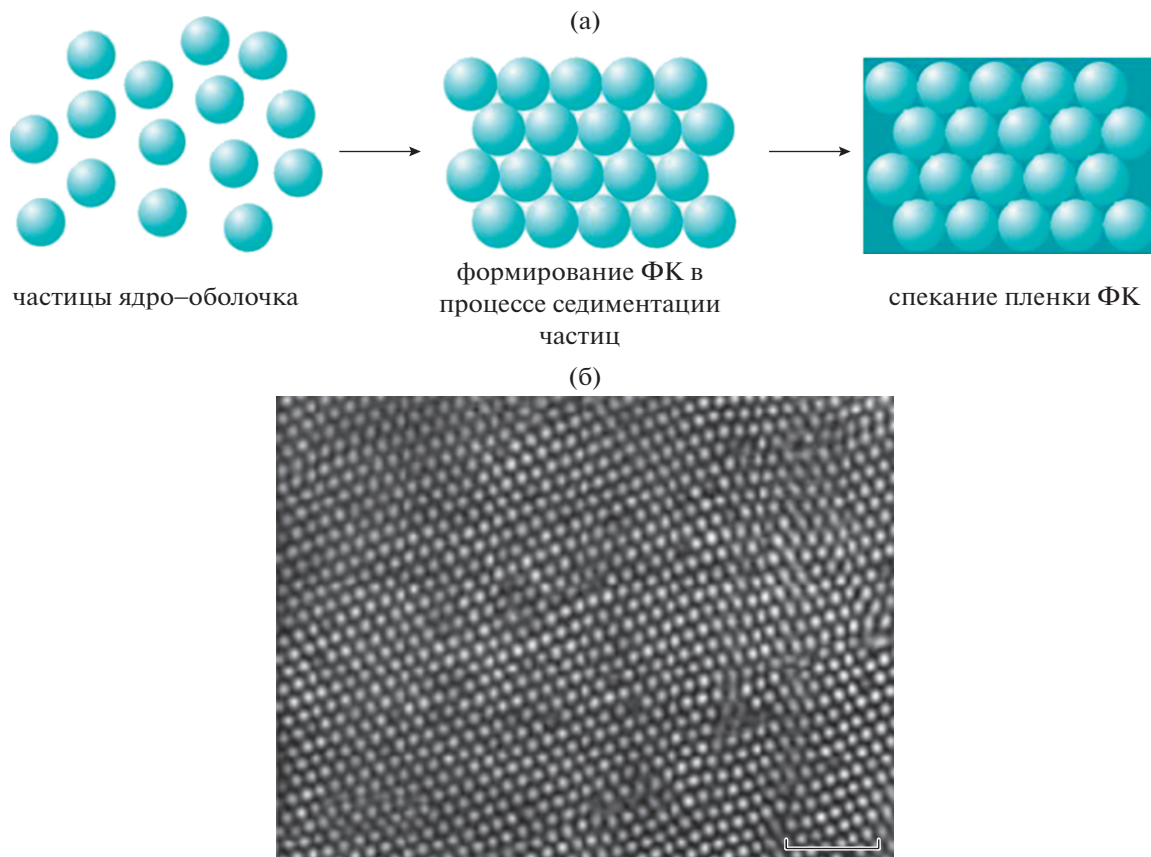


Рис. 3. Иллюстрация образования ФК в процессе седиментации и последующего спекания (а), конфокальная микроскопия среза ФК на основе полимерных частиц ПММА/П(ММА-ДМЭГ)/П(ММА-БА) (б). Напечатано с разрешения [60] © 1999 American Chemical Society.

номера ядра использовал стирол, мономера промежуточной оболочки — метилметакрилат, а мономера оболочки — этилакрилат. На основе синтезированных частиц ПС/ПММА/ПЭА при 170°C и давлении 5 Бар формируется пленка ФК, в которой отсутствуют разломы или трещины (рис. 4б). Оказалось, что такие “каучукообразные” ФК могут быть обратимо деформированы. При этом положение фотонной запрещенной зоны будет зависеть от приложенной силы. Сами авторы отмечают, что для исследованных ими фотонно-кристаллических пленок характерна разная степень упорядоченности. Так, ряд пленок толщиной 100 мкм имели фотонно-кристаллическую структуру толщиной от 25 до 40 мкм только у поверхности подложки. Однако внутренняя часть всех исследованных пленок была в меньшей степени или совсем неупорядоченной (рис. 4в). Несмотря на это, в спектрах отражения исследованных пленок наблюдается выраженный пик фотонной запрещенной зоны, который зависит от угла падения света.

В последние годы метод самоорганизации частиц ядро/оболочка путем их сжатия при высоких

температурах (melt-shear organization technique) был оптимизирован. В англоязычной литературе эта методика получила название BIOS (bending induced oscillatory shearing — изгиб вызванный колебанием при сдвиге). Схематично данный метод представлен на рис. 5. Для процесса BIOS полимерная пленка ФК на основе частиц ядро-оболочка толщиной 80 мкм помещается между двумя листами пленки ПЭТФ толщиной 120 мкм. В результате формируется ламинированная трехслойная структура ПЭТФ/ФК/ПЭТФ (рис. 5г) (сэндвич-пленка). Поскольку пленка ПЭТФ гораздо более жесткая по сравнению с пленкой ФК, при изгибе пленки ПЭТФ/ФК/ПЭТФ вокруг цилиндра внутри ФК возникает сильный сдвиг, строго параллельный поверхности пленки. После применения технологии BIOS частицы оказываются упакованными в гранецентрированную кубическую решетку. Оказалось, что правильное расположение частиц в узлах этой решетки зависит от скорости прохождения пленки ПЭТФ/ФК/ПЭТФ вокруг цилиндров и температуры [80–83]. Однако такой способ описан только для очень ограниченного ряда полимерных ча-

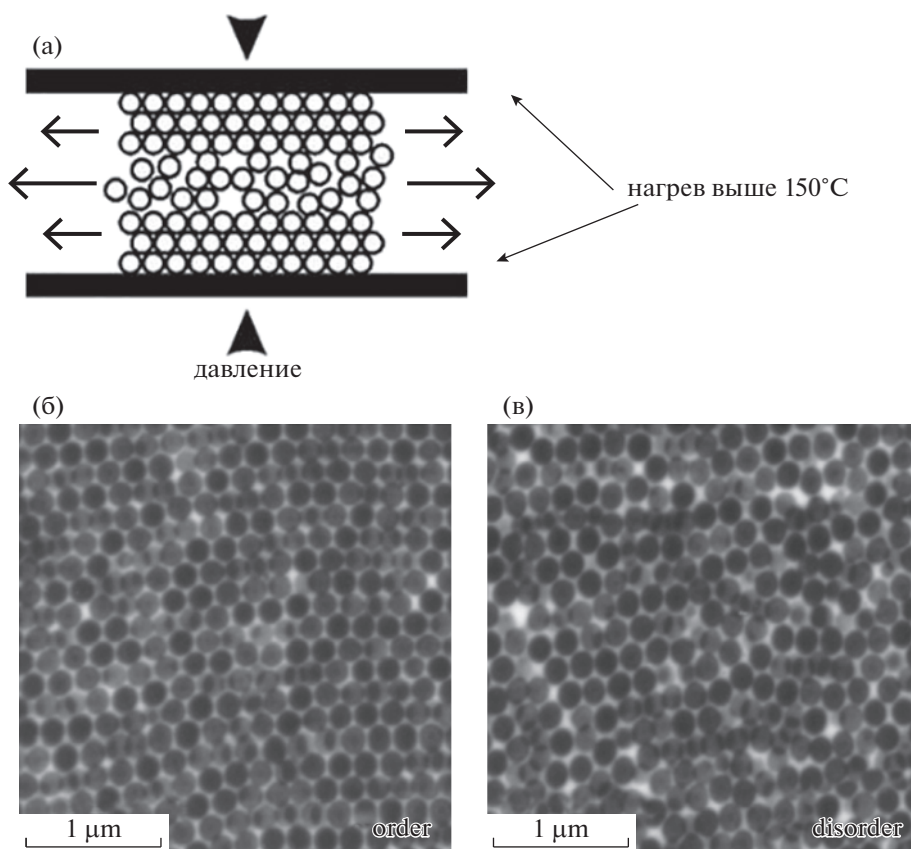


Рис. 4. Иллюстрация образования ФК в процессе самоорганизации частиц ядро–оболочка за счет их сжатия при высоких температурах и давлении (а), сканирующая электронная микроскопия среза ФК на основе полимерных частиц ПС/ПММА/ПЭА у края подложки (б) и в середине среза (в). Напечатано с разрешения [60] © 1999 American Chemical Society.

стиц типа ядро/оболочка. Так, в работе G.L. Li исследованы частицы, ядра которых состоят из жестко сшитых цепей ПС, далее синтезируется промежуточный слой на основе поли(этилакрилата), и оболочка на основе поли(2-этилгексил-акрилата) [82]. В исследовании группы Q. Zhao также изучали формирование полимерных ФК на основе частиц ядро–оболочка ПС/ПММА/ПЭА [84, 85]. Оказалось, что если смешать частицы трех разных размеров 92, 110 и 130 нм, то использование технологии BIOS позволяет сформировать полимерные ФК–структуры с уникальными свойствами. Цвет таких ФК зависит от соотношения частиц с различным диаметром, поскольку положение фотонной запрещенной зоны определяется соотношением и количеством частиц разного диаметра, расположенных в гранцентрированной кубической решетке. При этом пики брегговского отражения пленок ФК на основе частиц ядро–оболочка с тремя различными диаметрами лишь незначительно уширяются по сравнению с пиками брегговского отражения пленок ФК, полученными на основе частиц одного диаметра.

По мере увеличения числа цилиндров, по которым происходит изгибание пленки ПЭТФ/ФК/ПЭТФ, расположение частиц постепенно становится более регулярным, ширина пика брегговского отражения уменьшается, а интенсивность пика возрастает.

Таким образом, по сравнению с другими методами формирования пленок ФК, например метод центрифугирования [86], метод Ленгмюра–Блодже [87], метод самоорганизации частиц ядро–оболочка путем их сжатия при высоких температурах [88] с использованием технологии BIOS позволяет формировать ФК–пленки большой площади.

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ ЯДРО–ОБОЛОЧКА

Разработка селективных и чувствительных, а вместе с тем достаточно дешевых и компактных датчиков для быстрого определения токсичных веществ — одна из важных задач современной аналитической химии. Использование фотонных кристаллов в качестве основы для таких аналити-

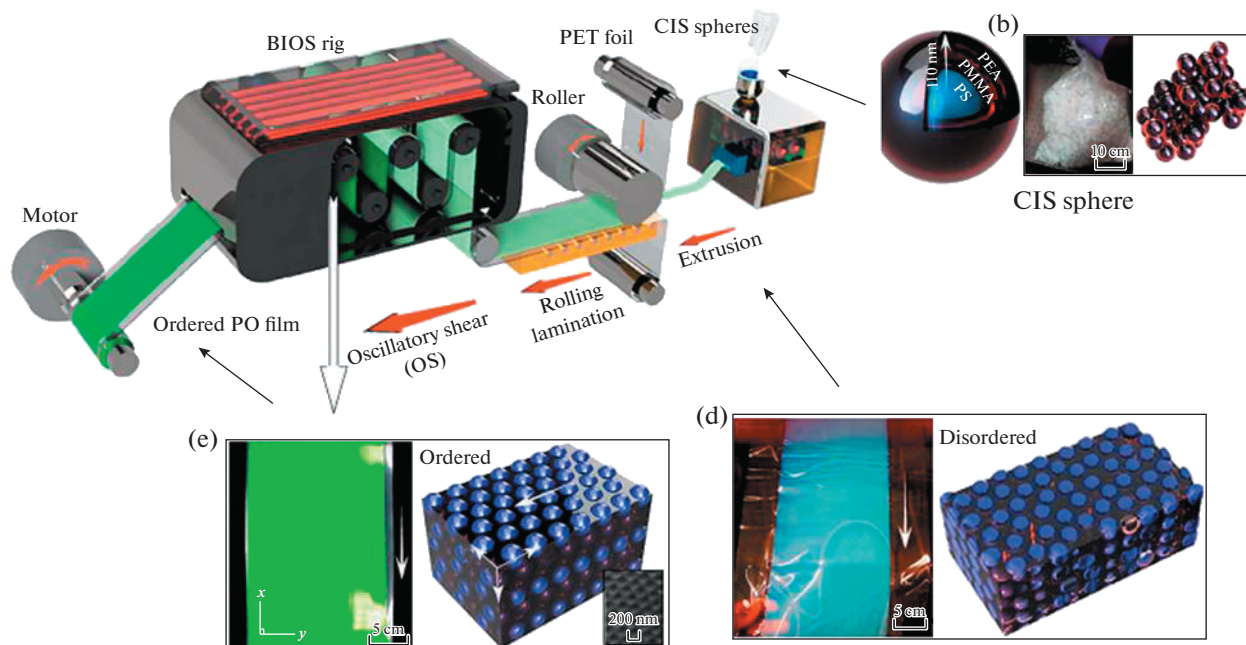


Рис. 5. Иллюстрация линии по производству ФК-пленки большой площади в процессе применения технологии BIOS: b – справа показаны частицы ядро–оболочка ПС/ПММА/ПЭА (CIS – core/interlayer/shell sphere) весом в 1 кг при комнатной температуре после сушки; частицы представляют собой порошок, состоящий из слипшихся неупорядоченных частиц; d – пленка ПЭТФ/ФК/ПЭТФ после прокатки–ламинирования (слева); стрелка указывает направление прохождения пленки через цилиндр; частицы упакованы случайным образом (справа); e – пленка ФК после BIOS (слева) с упаковкой частиц в ГЦК–решетку (справа); стрелка указывает направление сдвига; приведено изображение СЭМ, показывающее 3D–упаковку частиц. Напечатано с разрешения [83] © 2016 Springer Nature Limited.

ческих датчиков представляется весьма перспективным [89].

Под воздействием внешних факторов могут быть изменены порядок расположения ядер частиц, а также показатель преломления межчастичного пространства. В результате положение фотонной запрещенной зоны смещается в коротковолновую (или длинноволновую) область видимого спектра. Благодаря этому эластичные опалоподобные фотонные кристаллы могут изменять свой цвет в течение нескольких минут или даже секунд, что открывает перспективы применения таких пленочных структур в качестве сенсорных материалов. По сравнению с электронными или электрохимическими датчиками на основе полимерных ФК не требуют дополнительного энергопотребления и просты в проведении анализа.

Так, С. Liu успешно апробировал датчик на основе полимерного ФК на основе частиц полистирол/поли(изопропилакриламида). Было показано, что при помещении пленок ФК в среды с различным рН, происходит существенное изменение цвета пленки [90]. На рис. 6а представлены спектры отражения, полученные при шести различных температурах (от 25 до 50°C) при фиксированном рН 4.0. Изменение температуры вызывало изменение положения запрещен-

ной зоны от 600 до 505 нм, при этом цвет полимерной ФК-пленки меняется с красного на зеленый. Кроме того, цвет полимерных ФК может изменяться в зависимости от температуры окружающей среды. На рис. 6б показаны рН-зависимые спектры отражения, полученные при постоянной температуре 35°C. Изменение рН от 8.0 до 2.0 вызывало смещение положения запрещенной зоны с 575 до 510 нм, при этом цвет полимерной ФК-пленки меняется с желтого на сине-зеленый.

В области полимеров, реагирующих на внешние воздействия, важное значение имеют ФК чувствительные к механическому воздействию. В частности, несколько лет назад С. G. Schäfer с сотрудниками исследовали синтез частиц ядро–оболочки, содержащих в ядре ПС, в промежуточном слое – цепи метилового эфира полиэтиленгликоль метакрилата, а в оболочке – поли(этилакрилат) [91–94]. Показано, что для пленки ФК шириной 1 см равномерное растяжение с помощью специального держателя с микрометрическим контролем приводит к смещению цвета отражения от красного к зеленому (рис. 7). Это обусловлено тем, что расстояние между частицами ядро–оболочка (параллельно направлению растяжения) увеличивается с ростом деформации под действием сил растяжения, что указывает на уменьшение шага решетки вдоль направления

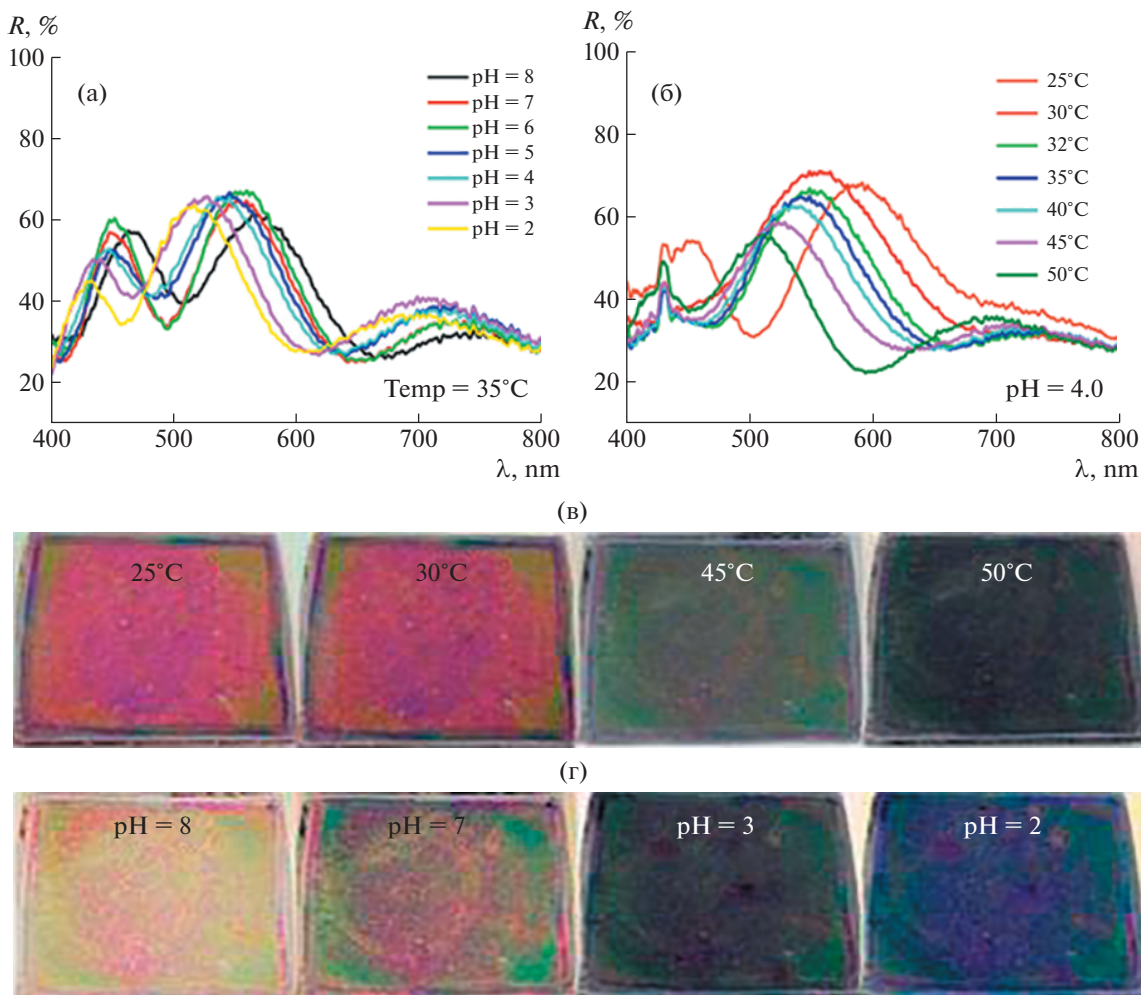


Рис. 6. а, б – Спектры отражения полимерных ФК на основе частиц ядро–оболочка полистирол/поли(изопропилакриламида) в зависимости от pH (а) и температуры (б); в, г – оптические фотографии пленок полимерных ФК на основе частиц ядро–оболочка, меняющих свой цвет под действием температуры (в) или pH (г). Напечатано с разрешения [90] © 2015 Elsevier.

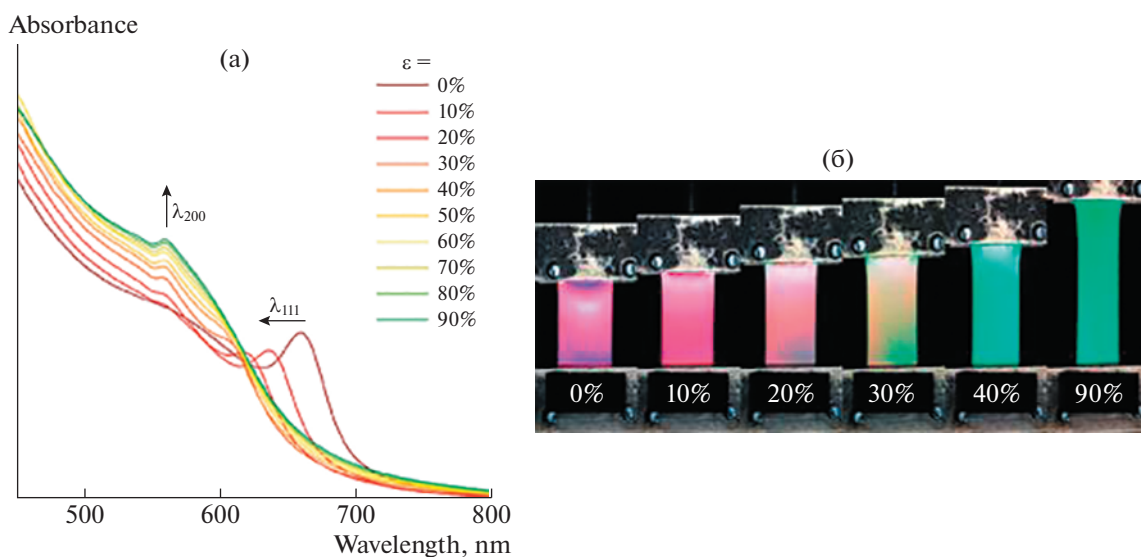


Рис. 7. а – Спектры отражения полимерных ФК на основе частиц ядро–оболочка в зависимости от силы растяжения; б – оптические фотографии полимерных ФК-пленок на основе частиц ядро–оболочка под действием сил растяжения. Напечатано с разрешения [94] © 2013, American Chemical Society.

толщины пленки. Соответствующие спектры отражения также свидетельствуют о смещении фотонной запрещенной зоны по мере того, как деформация возрастает от 0 до 90% (рис. 7а). Положение пиков изменяется почти линейно по мере увеличения деформации, что соответствует теоретическим предсказаниям [94].

Стимул-чувствительные полимерные ФК могут быть использованы в качестве датчиков, например, при формировании интеллектуальных этикеток, чувствительных к изменениям окружающей среды. Кроме того, такие пленки недороги, прочны и долговечны, что указывает на большой потенциал для их массового производства и практического применения. Помимо “умных” этикеток, позволяющих контролировать условия хранения продуктов, ФК-пленки с другими температурными переходами могут быть разработаны для контроля перегрева рабочих устройств, таких как батареи. Кроме того, идея механохромных и термохромных пленок ФК может сыграть важную роль в области защиты от подделок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные литературные данные свидетельствуют об определенных успехах, достигнутых в области получения монодисперсных полимерных частиц типа ядро–оболочка. Показано, что выбор состава мономерной смеси влияет на конечные характеристики получаемых ФК-структур (степень упорядоченности, наличие полидоменной структуры и т.д.).

Однако прогресс в создании полимерных ФК на основе частиц ядро–оболочка, описанный здесь, – это только первый шаг. Экспериментальные данные убедительно указывают на то, что реология частиц ядра определяется вязкоупругой природой матрицы оболочки, которую на данный момент получают только на основе этилакрилата или его производных. Разработка методов получения частиц ядро–оболочка с более сложным строением на основе других эластомеров является следующим шагом.

Работа выполнена в рамках госзадания № 122012000450-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Habibi P., Moradi G., Moradi A., Golbabaei F.* // Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 2021. V. 16. 100504.
2. *Fan J., Zhang L., Wei S., Zhang Z., Choi S.-K., Song B., Shi Y.* // Mater. Today. 2021. V. 50. P. 303.
3. *Wang, F., Meng Z., Xue F., Xue M., Lu W., Chen W., Wang Y.* // Trends Environ. Anal. Chem. 2014. V. 3–4. P. 1.
4. *Saraswati B., Joby J.* // Opt. Lett. 2016. V. 41. № 15. P. 3579.
5. *White E.M., Yatvin J., Grubbs J.B., Bilbrey J.A., Locklin J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2013. V. 51. № 14. P. 1084.
6. *Men'shikova A.Y., Shevchenko N.N., Evseeva T.G., Koshkin A.V., Pankova G.A., Shabsel's B.M., Faraonova V.V., Goikhman A.V., Yakimanskii A.V., Sazhnikov V.A., Alfimov M.V.* // Polymer Science B. 2012. V. 54. № 1–2. P. 21.
7. *Shevchenko N.N., Shabsels B.M., Menshikova A.Y., Pankova G.A.* // Nanotechnol. In Russ. 2012. V. 7. P. 188.
8. *Shevchenko N., Pankova G., Shabsel's B., Baigildin V., Koshkin A., Ukleev T., Sel'kin A.* // J. Dispersion Sci. Technol. 2019. V. 40. № 6. P. 802.
9. *Shevchenko N., Pankova G., Laishveikina S., Iakobson O., Koshkin A., Shabsels B.* // Colloids Surf. A. 2019. V. 562. P. 310.
10. *Ukleev T.A., Shevchenko N.N., Iurasova D.I., Sel'kin A.V.* // Phys. Solid State. 2018. V. 60. № 5. P. 916.
11. *Mukhopadhyay R., Al-Hanbali O., Pillai S., Hemmersam A.G.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 44. P. 13390.
12. *Tarhan I.I., Watson G.H.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. № 2. P. 315.
13. *Braun P.V., Rinne S.A., Garcia-Santamaria F.* // Adv. Mater. 2006. V. 18. № 20. P. 2665.
14. *Joannopoulos J.D., Villeneuve P.R., Fan S.* // Solid State Commun. 1997. V. 102. P. 165.
15. *Chernow V.F., Ng R.C., Peng S., Atwater H.A., Greer J.R.* // Nano Lett. 2021. V. 21. № 21. P. 9102.
16. *Lu Y., Yin Y., Li Z.-Y., Xia Y.* // Nano Lett. 2002. V. 2. № 7. P. 785.
17. *Jeong U., Kim J.-U., Xia Y., Li Z.-Y.* // Nano Lett. 2005. V. 5. № 5. P. 937.
18. *Luo W., Cui Q., Fang K., Chen K., Ma H., Guan J.* // Nano Lett. 2020. V. 20. № 2. P. 803.
19. *Zhang K., Jiang M., Chen D.* // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. № 3. P. 445.
20. *Bazin G., Zhu X.X.* // Prog. Polym. Sci. 2013. V. 38. № 2. P. 406.
21. *Mijangos C., Hernández R., Martín J.* // Prog. Polym. Sci. 2016. V. 54–55. P. 148.
22. *Gopalan A.-I., Komathi S., Muthuchamy N., Lee K.P., Whitcombe M.J., Lakshmi D.* // Prog. Polym. Sci. 2019. V. 88. P. 1.
23. *Zhang X., Xu Y., Zhang X., Wu H., Shen J., Chen R., Guo S.* // Prog. Polym. Sci. 2019. V. 89. P. 76.
24. *Li Z., Olah A., Baer E.* // Prog. Polym. Sci. 2020. V. 102. 101210.
25. *Su Z., Zhang R., Yan X., Guo Q., Huang J., Shan W., Cheng, S.Z.D.* // Prog. Polym. Sci. 2020. V. 103. 101230.
26. *Zhang Q., Zhang Y., Wan Y., Carvalho W., Hu L., Serpe M.J.* // Prog. Polym. Sci. 2021. V. 116. 101386.
27. *Goulis P., Kartsonakis I.A., Charitidis C.A.* // Fibers. 2020. V. 8. № 11. P. 71.
28. *Kumar K.S., Kumar V.B., Paik P.* // J. Nanopart. 2013. V. 2013. 672059.

29. *Ramli R.A., Laftah W.A., Hashim S.* // RSC Adv. 2013. № 36. P. 15543.
30. *Ma J., Liu Y., Bao Y., Liu J., Zhang J.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2013. V. 197–198. P. 118.
31. *Chen S., Zhang J., Song S., Feng R., Ju Y., Xiong C., Dong L.* // Langmuir. 2016. V. 32. № 2. P. 611.
32. *Niu D., Jiang Y., He J., Jia X., Qin L., Hao J., Li Y.* // ACS Appl. Bio Mater. 2019. V. 2. № 12. P. 5707.
33. *Hu Y., Zhang C., Chen Y., Liu X., Lv M., Hu L.* // Mater. Lett. 2010. V. 64. № 19. P. 2091.
34. *Chen Z., Zhang Y., Duan L., Wang Z., Li Y., He P.* // J. Adhes. Sci. Technol. 2015. V. 29. № 19. P. 2117.
35. *Viel B., Ruhl T., Hellmann G.P.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 23. P. 5673.
36. *Shang S., Zhu P., Wang H., Li Y., Yang S.* // ACS Appl. Mater. Interfaces 2020. V. 12. № 45. P. 50844.
37. *Zou H., Wu S., Shen J.* // Langmuir. 2008. V. 24. № 18. P. 10453.
38. *Brandl F., Thünemann A.F., Beuermann S.* // Polym. Chem. 2018. V. 9. P. 5359.
39. *Peled A., Kotlyar V., Lellouche J.P.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 268.
40. *Smulders Wilfred, Monteiro Michael J.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 12. P. 4474.
41. *Li W.S.J., Ladmiral V., Takeshima H., Satoh K., Kamigaito M., Semsarilar M., Caillol S.* // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 23. P. 3116.
42. *Shevchenko N., Pankova G., Iakobson O., Abiev R., Svetlov S., Ilin N.* // J Microencapsulation. 2020. V. 37. P. 457.
43. *Nunes J.K., Tsai S.S., Wan J., Stone H.A.* // J. Phys. D. 2013. V. 46. P. 114002.
44. *Wang J.T., Wang J., Han J.J.* // Small. 2011. V. 7. P. 1728.
45. *Wang J., Li Y., Wang X., Wang J., Tian H., Zhao P., Wang C.* // Micromachines. 2017. V. 8. P. 22.
46. *Maeda K., Onoe H., Takinoue M., Takeuchi S.* // Adv. Mater. 2012. V. 10. P. 1340.
47. *Pursiainen O.L., Baumberg J.J., Winkler H., Viel B., Spahn P., Ruhl T.* // Adv. Mater. 2008. V. 20. № 8. P. 1484.
48. *Goh Ester C.C., Stöver Harald D.H.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 27. P. 9983.
49. *Kredel J., Gallei M.* // Polymers. 2019. V. 11. № 12. P. 2114.
50. *Gallei M.* // Macromol. Rapid Commun. 2017. V. 39. № 4.
51. *Waraporn W., Young-Gon K., Pramuan T.* // Polym. Chem. 2020. V. 11. P. 2119.
52. *Wing S.J.L., Ladmiral V., Takeshima H., Satoh K.* // Polym. Chem. 2019. V. 10. P. 3116.
53. *Bo Liu, Shiqiang Huang, Zushun Xu, Feng Gao* // New J. Chem. 2014. V. 38. P. 4996.
54. *Yinwen Li, Xiwen Zheng, Kun Wu, Mangeng Lu* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 2571.
55. *Jifu Mao, Ze Zhang* // J. Mater. Chem. B. 2016. V. 4. P. 5429.
56. *Avrutsky I., Li B., Zhao Y.* // J. Opt. Soc. Am. B. 2000. V. 17. № 6. P. 904.
57. *Ordering and phase transitions in charged colloids* / Ed. by *A.K. Arora, B.V.R. Tata*. New York: Wiley-VCH, 1996.
58. *Biswas R., Sigalas M.M., Subramania G., Soukoulis C.M., Ho K.M.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 7. P. 4549.
59. *Xia Y., Gates B., Yin Y., Lu Y.* // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 10. P. 562.
60. *Ise N., Okubo T., Ito K.* // Langmuir. 1985. V. 1. № 1. P. 176.
61. *Colloids and Colloid Assemblies* / Ed. by *F. Caruso*. Weinheim: Wiley, 2004.
62. *Dinsmore A.D., Crocker J.C., Yodh A.G.* // Curr. Opin Colloid Interface Sci. 1998. V. 3. № 1. P. 5.
63. *Okubo T.* // Acc. Chem. Res. 1988. V. 21. P. 281.
64. *Cardoso A.H., Leite C.A.P., Zaniquelli M.E.D., Galembeck F.* // Colloids Surf. A. 1998. V. 144. № 1–3. P. 207.
65. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
66. *Terada Y., Tokuyama M.* // Physica A. 2004. V. 334. № 3. P. 327.
67. *Texter J.* // Comptes Rendus Chimie. 2003. V. 6. № 11–12. P. 1425.
68. *Chen Y., Gautrot J.E., Zhu X.X.* // Langmuir. 2007. V. 23. № 3. P. 1047.
69. *Nguyen B.T., Gautrot J.E., Ji C., Brunner P.-L., Nguyen M.T., Zhu X.X.* // Langmuir. 2006. V. 22. № 10. P. 4799.
70. *Chen Y., Gautrot J.E., Li Z., Zhu X.X.* // Soft Matter. 2007. V. 3. P. 571.
71. *Colonne M., Chen Y., Wu K., Freiberg S., Giasson S., Zhu X.X.* // Bioconjugate Chem. 2007. V. 18. № 3. P. 999.
72. *Kruger C., Jonas U.* // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 252. № 2. P. 331.
73. *Kalinina O., Kumacheva E.A.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 4122.
74. *Gorelikov I., Kumacheva E.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 4122.
75. *Ruhl T., Spahn P., Hellmann G.P.* // Polymer. 2003. V. 44. № 25. P. 7625.
76. *Ruhl T., Spahn P., Winkler H., Hellmann G.P.* // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. № 10. P. 1385.
77. *Vowinkel S., Boehm A., Schäfer T., Gutmann T., Ionescu E., Gallei M.* // Mater. Des. 2018. V. 160. P. 926.
78. *Boehm A.K., Ionescu E., Koch M., Gallei M.* // Molecules. 2019. V. 24. № 19. P. 3553.
79. *Schlender A.M.-B., Gallei M.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 47. P. 44764.
80. *Vowinkel S., Schäfer C.G., Cherkashinin G., Fasel C., Roth F., Liu N., Dietz C., Ionescu E., Gallei M.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 18. P. 3976.
81. *Li G.L., Möhwald H., Shchukin D.G.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 8. P. 3628.
82. *Li G.L., Liu G., Kang E.T., Neoh K.G., Yang X.L.* // Langmuir. 2008. V. 24. № 16. P. 9050.
83. *Zhang Y., Wang J., Huang Y., Song Y., Jiang L.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 37. P. 14113.

84. Zhao Q., Finlayson C.E., Snoswell D.R.E., Haines A., Schäfer C., Spahn P., Hellmann G.P., Petukhov A.V. // Nature Communications. 2016. V. 7. P. 11661.
85. Zhao Q., Finlayson C.E., Schaefer C.G., Spahn P., Gallei M., Herrmann L., Petukhov A.V., Baumberg J.J. // Adv. Opt. Mater. 2016. V. 4. № 10. P. 1494.
86. Li J., Han Y. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 1885.
87. Goldenberg L.M., Wagner J., Stumpe J., Paulke B.R., Gornitz E. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 3319.
88. Stein A. // Microporous Mesoporous Mater. 2001. V. 44–45. P. 227.
89. Wang X., Yang Y., Yang Z. // Chin. Sci. Bull. 2010. V. 55. № 30. P. 3441.
90. Liu C., Yao C., Zhu Y., Ren J., Ge L. // Sensors Actuators B. 2015. V. 220. P. 227.
91. Schäfer C.G., Smolin D.A., Hellmann G.P., Gallei M. // Langmuir. 2013. V. 29. № 36. P. 11275.
92. Schäfer C.G., Viel B., Hellmann G.P., Rehahn M., Gallei M. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. P. 5. № 21. P. 10623.
93. Schäfer C.G., Gallei M., Zahn J.T., Engelhardt J., Hellmann G.P., Rehahn M. // Chem. Mater. 2013. V. 25. № 11. P. 2309.
94. Schäfer C.G., Winter T., Heidt S., Dietz C., Ding T., Baumberg J.J., Gallei M. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 10. P. 2204.