



VALENTINA DOMENICI

SMS LAB, SOFT MATTER SPECTROSCOPY LABORATORY

DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE, UNIVERSITÀ DI PISA

VALENTINA.DOMENICI@UNIFI.IT

ORDINE, DISORDINE E... LA COMPLESSITÀ DEL MONDO PARZIALMENTE ORDINATO TRA ASPETTI CHIMICO-FISICI E APPLICAZIONI TECNOLOGICHE

Tra i materiali parzialmente ordinati che rientrano nella cosiddetta "soft matter", i cristalli liquidi continuano a stimolare la ricerca nel campo dei nuovi materiali. È il caso degli elastomeri liquido-cristallini, noti per la proprietà di modificare la forma, in modo reversibile, quando sottoposti a stimoli esterni.

I cristalli liquidi, scoperti per caso dal botanico austriaco Friedrich Reinitzer nel 1888 studiando alcuni derivati del colesterolo, sono un classico esempio di materiali parzialmente ordinati [1], ovvero sistemi molecolari che possono avere vari tipi di ordine (orientazionale e posizionale) e diversi gradi di ordine (mono- e bi-dimensionale), intermedi tra quelli delle fasi disordinate, come la fase liquida, e quelli delle fasi ordinate, come la fase solida cristallina. Oltre ad aver rappresentato una grande sfida per la comprensione profonda delle proprietà della materia che ci circonda ed aver offerto lo spunto per lo sviluppo di modelli e teorie sulla struttura e sull'organizzazione molecolare nei diversi stati della materia, i cristalli liquidi permeano la nostra vita quotidiana [2]. Dai termometri a scala di colore formati dai cristalli liquidi colesterici, ai diffusissimi schermi a cristalli liquidi (LCD), dai sensori elettro-ottici e altri dispositivi fotonici fino alle più recenti lenti adattative e ai lettori Braille, i cristalli liquidi sono alla base di molte applicazioni tecnologiche. Questi sistemi parzialmente ordinati sono presenti anche in Natura, basti pensare alle membrane cellulari e al DNA in soluzione,

e potrebbero essere stati fondamentali per l'origine della vita sulla Terra [1, 2]. Chi si avvicina a questo ambito di ricerca non può non rimanere affascinato dalle proprietà ottiche dei cristalli liquidi, legate alla loro birifrangenza, su cui si basa una delle principali tecniche di riconoscimento dei cristalli liquidi, la microscopia ottica in luce polarizzata. Le immagini che si ottengono osservando questi materiali al microscopio, così come affascinarono il primo studioso che identificò e classificò questi materiali, il fisico tedesco Otto Lehmann, oggi incuriosiscono grandi e piccoli ai Festival della Scienza e agli Open day, come raccontato recentemente dal fisico Ingo Dierking [3].

Sono proprio le immagini ottenute con questa tecnica che permettono di apprezzare meglio il lavoro pubblicato da poco dal professor Jan Lagerwall dell'Università del Lussemburgo [4-6], che è riuscito a creare delle microsfele di elastomeri liquido-cristallini, con un parametro d'ordine orientazionale negativo, in grado di modificare la forma cambiando la temperatura (Fig. 1).

Ma vediamo da vicino come sono fatte le microsfele e quali sono gli aspetti interessanti dal punto di

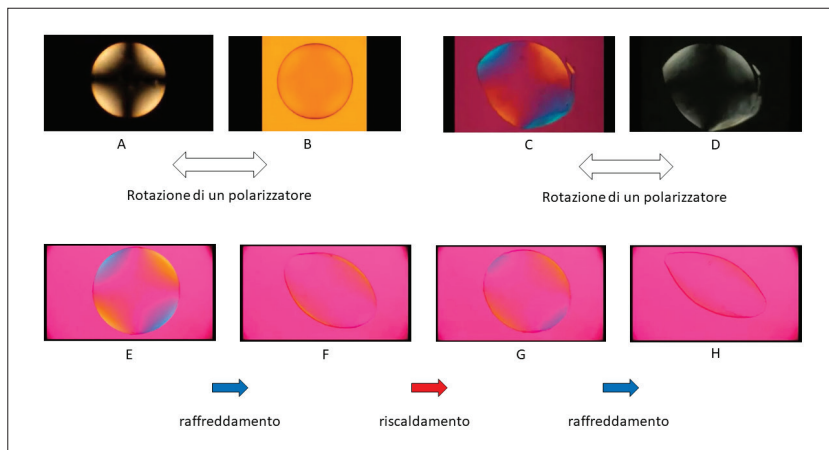


Fig. 1 - Alcune immagini ottenute al microscopio ottico in luce polarizzata di microsfele di elastomeri liquido-cristallini. Le immagini mostrano sia la birifrangenza delle microsfele ruotando uno dei polarizzatori (coppie A-B e C-D) sia il cambiamento di forma di una microsfera passando dallo stato liquido 'disordinato' (forma sferica) allo stato liquido-cristallino 'parzialmente ordinato' (forma allungata) (da E a H). Fonte: <https://www.youtube.com/watch?v=DO9OGHASM3k&feature=youtu.be>

vista chimico-fisico. Il gruppo di Langerwall ha sviluppato negli anni vari metodi basati sulla microfluidica per produrre oggetti di forme particolari nella scala dei micron e, in questo lavoro, ha utilizzato questi metodi per generare delle microsfele, letteralmente dei gusci di elastomeri liquido-cristallini (*liquid crystal elastomer shell*), sintetizzati a partire da precursori a base di acrilati e tioli, variamente sostituiti, reticolati in una fase successiva utilizzando un fotoiniziatore. A differenza delle ricerche svolte finora, queste microsfele hanno una particolarità: le unità liquido-cristalline, ovvero i monomeri legati alla catena polimerica principale, sono distribuiti parallelamente alla superficie delle microsfele o, in altre parole, sono perpendicolari al raggio delle microsfele. Questo significa che, per come sono preparate le microsfele, esse possiedono un parametro d'ordine orientazionale negativo. Il parametro d'ordine orientazionale di una fase, indicato con P_2 , dal polinomio di Legendre di secondo grado, indica infatti l'allineamento medio delle molecole rispetto all'asse principale della fase, che è chiamato *direttore*. Come si può vedere in Fig. 2, nel caso che le molecole liquido-cristalline siano allineate perfettamente lungo il direttore, evidenziato in figura con una freccia spessa, il parametro d'ordine assume il suo valore massimo ($P_2=1$), mentre nel caso in cui le molecole si dispongano tutte

perpendicolarmente, assume il suo valore minimo ($P_2=-0,5$). Nel caso di una fase liquida, ovvero di un sistema completamente disordinato, P_2 è nullo, mentre nelle fasi liquido-cristalline, parzialmente ordinate, tipicamente il parametro d'ordine è positivo e assume valori compresi tra 0,5 e 0,8. Le microsfele del gruppo di Langerwall, di cui sono disponibili alcuni video molto istruttivi [4, 5], hanno un'altra peculiarità. Essendo costituite da elastomeri liquido-cristallini funzionano come "attuatori", ovvero possono modificare la loro forma in modo reversibile, passando dalla fase liquido-cristallina, ovvero parzialmente ordinata, a quella liquida, ovvero disordinata (vedi Fig. 2).

Generalmente, gli elastomeri liquido-cristallini vengono anche definiti termo-attuatori, perché il cambiamento di forma avviene cambiando la temperatura. D'altra parte, negli ultimi vent'anni, la ricerca in questo campo ha fatto numerosi passi avanti, per far sì che questa proprietà, tipica dei materiali a memoria di forma (*shape memory materials*), sia utilizzabile per applicazioni tecnologiche più disparate, dai muscoli artificiali ai micro-attuatori per la micro-biorobotica, dagli elettrodi flessibili ai sensori ottici e ai lettori bio-mimetici (Fig.

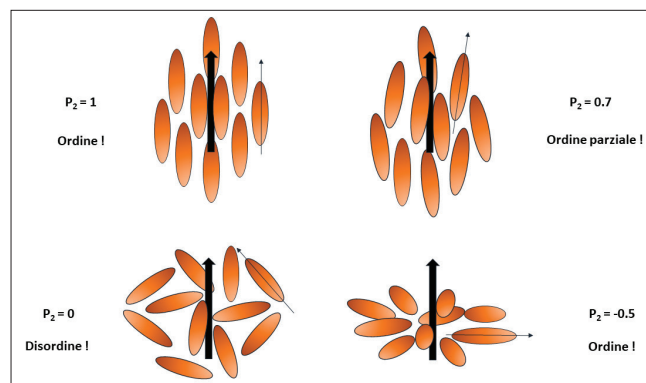


Fig. 2 - Schema della disposizione nello spazio di molecole liquido-cristalline (rappresentate come degli ellissoidi) in una fase ordinata (ideale) con le molecole allineate perfettamente lungo la direzione principale della fase ($P_2=1$) oppure perpendicolarmente ($P_2=-0,5$); in una fase totalmente disordinata, come la fase liquida ($P_2=0$) e in una fase "liquido-cristallina", parzialmente ordinata ($P_2=0,7$)

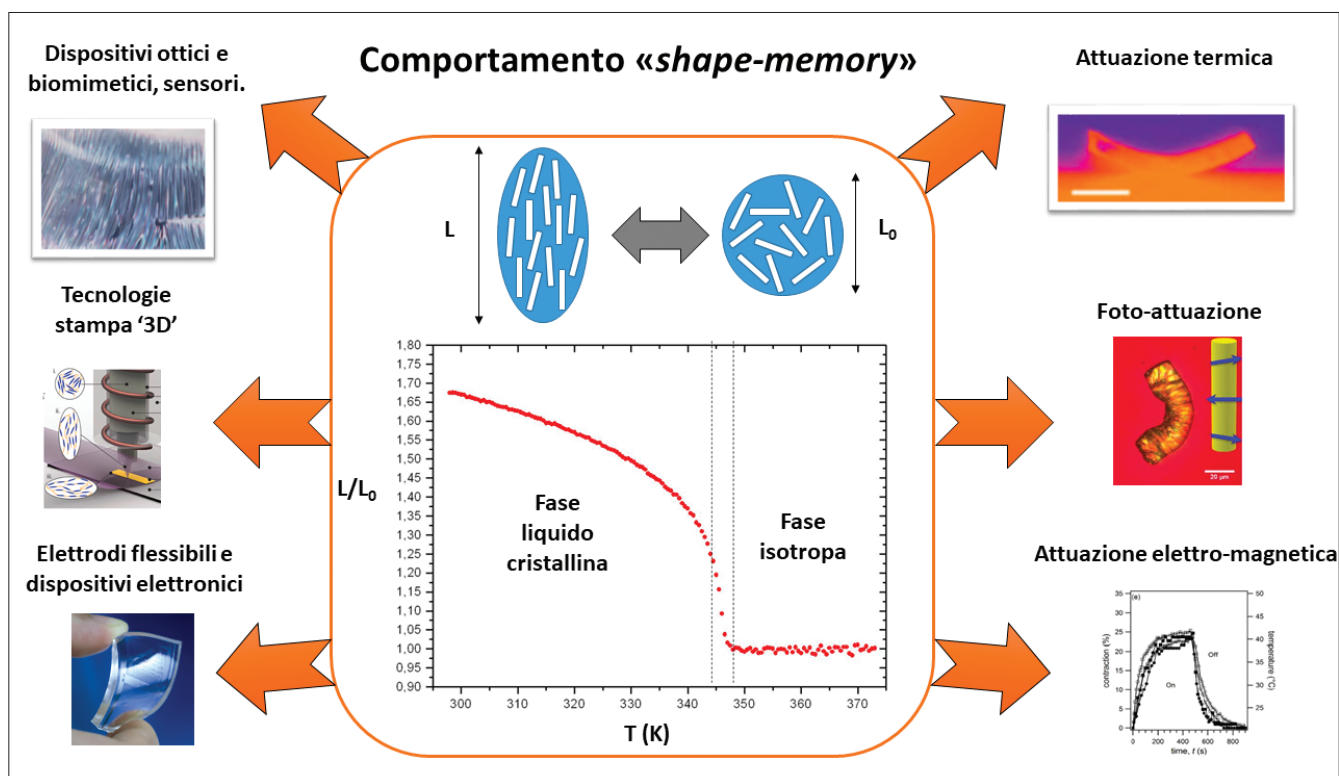


Fig. 3 - Schema delle diverse tipologie di attuazione e delle principali applicazioni derivanti dalla proprietà fondamentale degli elastomeri liquido-cristallini di modificare la forma, in modo reversibile (*shape memory*), passando dalla fase liquida (disordinata) alla fase liquido cristallina (parzialmente ordinata) e viceversa al variare della temperatura

3). Ad esempio, alcuni gruppi di ricerca hanno utilizzato monomeri fotosensibili per produrre elastomeri liquido-cristallini in grado di passare dallo stato disordinato allo stato parzialmente ordinato, e viceversa, se sottoposti a radiazioni di particolari lunghezze d'onda, dall'ultravioletto, al visibile fino all'infrarosso [7]. Altri gruppi hanno pensato di preparare materiali compositi introducendo nella matrice elastomerica micro- e nanoparticelle a base di materiali conduttori o aventi proprietà magnetiche, per ottenere sistemi attuatori sensibili a stimoli elettrici o magnetici [8-10].

La versatilità e le potenzialità degli elastomeri liquido-cristallini è legata alla composizione chimica dei reagenti di partenza, e, in particolare, alle caratteristiche strutturali dei monomeri liquido-cristallini, ma anche alle tecniche di preparazione, che sono fondamentali per ottenere un elevato grado di allineamento delle molecole liquido-cristalline, e quindi un alto parametro d'ordine. Un nuovo approccio di preparazione è stato messo a punto per allineare queste molecole in presenza di campi magnetici esterni [11] e ottenere così sistemi

compositi in grado di modificare la forma in modo reversibile, con diverse geometrie rispetto alla più classica geometria uniaassiale (Fig. 4). Questi attuatori, sviluppati nell'ambito di una collaborazione tra l'Università di Pisa e il Josef Stefan Institute di Lubiana (Slovenia), sono materiali compositi costituiti da una matrice polimerica, generalmente a base di polisilossani, e micro-particelle di elastomeri liquido-cristallini [12-16].

Una delle particolarità di questi materiali, denominati PDLCE, da *Polymer-Dispersed Liquid Crystal Elastomer* (Fig. 4), consiste nella possibilità di produrre materiali di varie dimensioni e forme a partire da una miscela di precursori e utilizzando una preparazione relativamente semplice, aprendo così a nuove applicazioni dei materiali liquido-cristallini, ad esempio nel campo della stampa 3D [11, 12].

Come intuibile da questi pochi esempi di lavori recenti nel settore dei cristalli liquidi, dal punto di vista chimico-fisico, gli elastomeri liquido-cristallini offrono un campo molto stimolante per comprendere meglio le complesse relazioni tra le proprietà macroscopiche dei materiali e quelle molecolari,

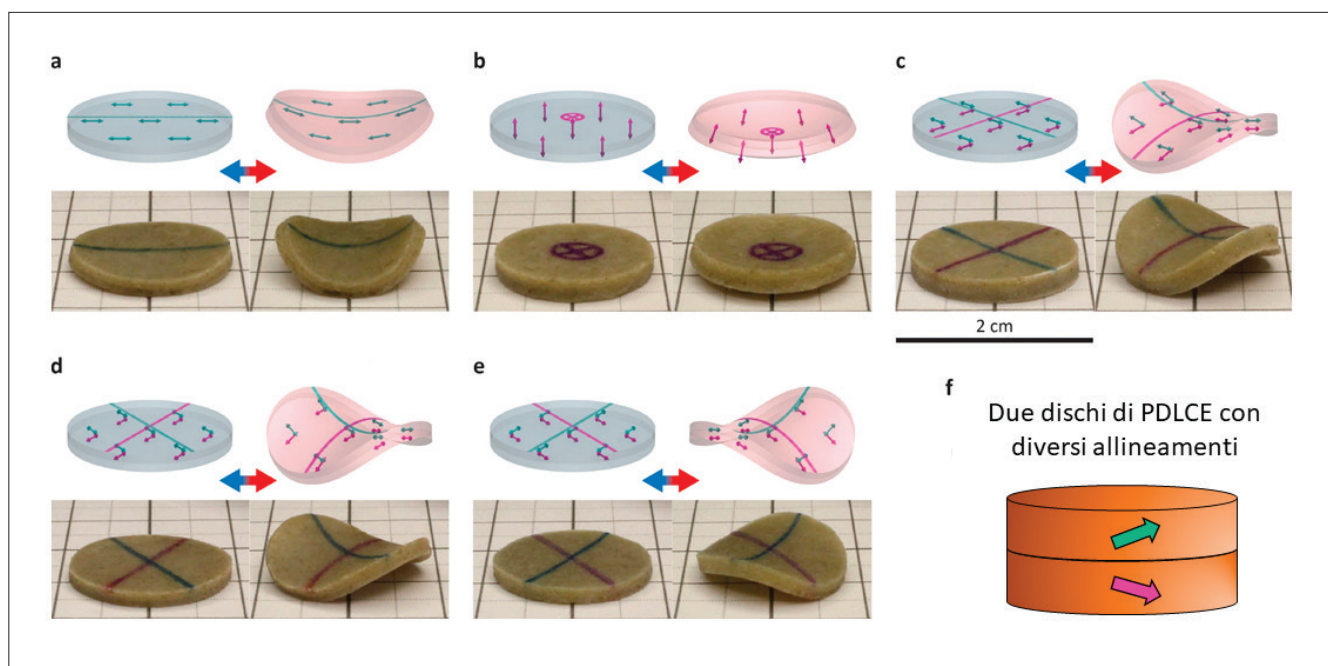


Fig. 4 - Differenti geometrie di attuazione, termica e reversibile, di sistemi costituiti da due dischi di materiale PDLCE con diversi allineamenti delle molecole liquido cristalline: a. "bending", b. deformazione centro-simmetrica, c. deformazione a sella, d. torsione destra ed e. torsione sinistra [11]

alla base di molte applicazioni tecnologiche.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Marchetti, V. Domenici, *La chimica nella scuola*, 2010, **3**, 131, <https://www.soc.chim.it/sites/default/files/cns/pdf/2010-3.pdf>
- [2] A. Marchetti, V. Domenici, *La chimica nella scuola*, 2011, **1**, **3**, <http://www.culturachimica.it/wp-content/uploads/universita/l-cristalli-liquidi.pdf>
- [3] V. Domenici, I. Dierking, *Liquid Crystals Today*, 2018, **27**, 2, DOI [10.1080/1358314X.2018.1438039](https://doi.org/10.1080/1358314X.2018.1438039)
- [4] <https://youtu.be/DO9OGHASM3k>
- [5] <http://www.janlagerwall.eu/>
- [6] V.S.R. Jampani, R.H. Volpe *et al.*, *Science Advances*, 2019, **5**, eaaw2476, DOI [10.1126/sciadv.aaw2476](https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw2476), <https://advances.science-mag.org/content/5/4/eaaw2476>
- [7] D.Y. Kim, K.U. Jeong, *Liquid Crystals Today*, 2019, **28**, 34, DOI [10.1080/1358314X.2019.1653588](https://doi.org/10.1080/1358314X.2019.1653588)
- [8] Z. Wang, Q. He *et al.*, *Soft Matter*, 2019, **15**, 2811, DOI [10.1039/C9SM00322C](https://doi.org/10.1039/C9SM00322C)
- [9] Y. Shang, J. Wang *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 3413, DOI [10.1039/C9TC00107G](https://doi.org/10.1039/C9TC00107G)
- [10] V. Cresta, G. Romano *et al.*, *Polymers*, 2018, **10**, 773; DOI [10.3390/polym10070773](https://doi.org/10.3390/polym10070773)
- [11] A. Resetic, J. Milavec *et al.*, *Nature Communications*, 2016, **7**, 13140, DOI [10.1038/ncomms13140](https://doi.org/10.1038/ncomms13140)
- [12] B. Verbeck, *Nature Physics*, 2016, **12**, 992, <https://www.nature.com/articles/nphys3959>
- [13] V. Domenici, *Liquid Crystals Today*, 2017, **26**, 2, DOI [10.1080/1358314X.2017.1279445](https://doi.org/10.1080/1358314X.2017.1279445).
- [14] <https://www.unipi.it/index.php/tutte-le-news/item/1534-cristalli-liquidi-per-costruire-muscoli-artificiali>
- [15] <http://smslab.dcci.unipi.it/>
- [16] <https://www.unipi.it/index.php/english-news/item/3496-four-new-research-projects-in-collaboration-with-mit-in-boston>

Order, Disorder... the Complex World of Liquid Crystalline Materials

Recent researches in the field of liquid crystals offered the opportunity to get better insights on the relationship between the orientational order and shape memory properties of liquid crystalline elastomer-based new materials.