

Юлия Громадская

СОЮЗ НЕСОЕДИНИМЫХ

Спор о том, кто изобрел радио, на слуху. Менее известна коллизия между учеными-химиками о пионерах в синтезе жидкокристаллических полимеров. И это притом что применяются они сегодня почти во всех сферах: при выпуске электротехники и электроники, в медицине, автомобиле- и роботостроении, аэрокосмической отрасли. Об истории, настоящем и будущем таких материалов рассказал член-корреспондент РАН, профессор кафедры высокомолекулярных соединений МГУ им. М.В. Ломоносова Валерий Шибяев.

Источник: thomas007/Getty Images



профессор кафедры высокомолекулярных соединений МГУ им. М.В. Ломоносова Валерий Шибяев.

Кто же был первым?

Первую публикацию (а обычно судят по ней) мы с коллегами с химического факультета МГУ Николаем Платэ и Яковом Фрейдзоном сделали в 1974 году. Она вышла в сборнике материалов III Всесоюзной конференции по жидким кристаллам. Но кто за границей читает такие издания? На английском языке информация появилась в 1976-м. Незадолго до этого о своем открытии заявили немецкие ученые.

Как появилась идея?

С начала научной деятельности мне хотелось синтезировать что-то необычное, сочетать несовместимое (например, органические и неорганические соединения). Может, повлияли идеи Ивана Мичурина, который создавал гибриды плодово-ягодных культур. Их аналог в химии – привитые сополимеры, то есть соединения, где к основной цепи крепятся цепочки другого типа. Но с ними сложно работать: ответвления распределены неравно-

мерно. В поисках регулярно построенных цепей мы с моим сотрудником Борисом Петрухиным синтезировали большой набор гребнеобразных полимеров. В них боковые алифатические группы расположены регулярно и симметрично. Возникает ориентационно упорядоченная структура, весьма напоминающая упаковку молекул жидких кристаллов (ЖКр).

Это как?

Боковые ответвления гребнеобразных полимеров стремятся к самоорганизации – то же наблюдается в ЖКр. Первый жидкий кристалл получен еще в 1888 году. Но десятки лет шли споры о том, что из себя представляют такие соединения. Традиционно физики говорят о трех агрегатных состояниях вещества: твердое, жидкое и газообразное. Еще выделяют плазму. Жидкокристаллическая (ЖК), или мезофаза, – промежуточное состояние между кристаллом и жидкостью. Оказалось, что в подобном состоянии существует много соединений. Отличительная особенность их молекул – асимметричное строение, что определяет тенденцию ЖКр к самоорганизации. Окончательно этот факт признан в конце 1950-х, после чего жидким кристаллам начали искать практическое применение. Так у нас родилась идея соединить несовместимое – полимеры и ЖКр.

Но как это сделать?

Если непосредственно присоединить «жесткие» стержнеобразные молекулы ЖКр – мезогены – к линейным цепочкам полимера, то ЖК-полимер не

образуется: основная цепь мешает ЖК-группам самоорганизоваться. Пришли на помощь гребнеобразные полимеры. Мы присоединили к гибким концевым цепям мезогенные группы, что обеспечило «свободу» самоорганизации.

Какое вещество получилось?

«Родился» ЖК-полимер, который мы и хотели получить, – материал с двойственной природой. Он обладал свойствами и полимеров (эластичностью, способностью образовывать пленки и покрытия), и ЖКр (при помощи магнитного, электрического и других видов внешнего воздействия можно было ориентировать мезогены). При этом резко менялись оптические свойства: полимер под действием поля становился абсолютно прозрачным.

Более того, меняя, например, напряженность электрического поля можно было управлять прозрачностью и светорассеянием. Главное – расплавить полимер, сделав его податливым.

А дальше?

Мы, как химики, сначала занимаемся дизайном соединений, фантазируем, придумываем пути синтеза новых необычных структур. Затем создаем вещества, доказываем, что это именно то, что хотели получить. Дальше исследуем свойства синтезированных систем и ищем возможности их применения. Наука – это своеобразное искусство. Если в сказках такие необычные существа, как кентавры, русалки, – плод воображения, то мы реально соединяем несоединимое.

Какими могут быть эти «кентавры»?

В нашей лаборатории создано множество вариантов. Мы встраивали фотохромные группы, которые под воздействием света меняют цвет, что может применяться в «умных» окнах и очках-хамелеонах. Под действием поляризованного лазерного излучения можно вызывать фотоориентацию ЖК-пленок, что используется для записи информации. Также можно включить в состав полимеров электрочувствительные группы, что дает возможность создавать поляроиды, фазовые пластины в виде пленочного материала. Использовали мы и различные функциональные группы, которые, например, дают возможность связывать ионы металлов. Это позволяет использовать ЖК-полимеры как сенсорные датчики.

Какое направление сейчас главное?

Основной упор в наших исследованиях – свето- или фотоуправляемые ЖК-полимеры.

Для этого в состав макромолекул вводят фотохромные группы, которые под действием поляризованного облучения меняют форму, заставля боковые ответвления ориентироваться в определенном направлении. Если провести облучение через трафарет, можно записать любое изображение, оно получится монохромным. Считать его можно при помощи специальных фильтров – скрещенных поляроидов. Метод пригоден для создания скрытых изображений, защищающих ценные бумаги, акцизные и денежные знаки, например.

А цветное изображение получить можно?

Да, в этом случае мы используем так называемые ЖК-полимерные холестерики, в состав которых включены оптически

В Boeing 787 Dreamliner используются электрохромные окна, которые заменяют заслонки иллюминаторов самолета

активные молекулы. Это, пожалуй, самый сложный класс ЖК-соединений, но и наиболее привлекательный. Молекулы в них расположены спиральным образом. Эти соединения – прекрасные светофильтры и отражатели.

Самое интересное свойство ЖК-холестериков – управление их структурой с помощью тепла и света. Под действием внешних полей спиральная структура ЖК-полимера подобно пружине может раскручиваться или закручиваться, меняя окраску. Это открывает широкие возможности для применения. Например, можно получать «цветограммы». Если положить руку на полимерную пленку,

содержащую низкомолекулярные холестерики, она покажет распределение температуры на ладони. Используются эти материалы для неразрушающего контроля, дефектоскопии. Есть пленки для медицинского применения – диагностики процессов, протекающих с повышением температуры.

Что делают из ваших ЖК-полимеров?

Это сложный вопрос. Мы много работали с фирмами и из России, и из других стран. И всегда, когда заключается договор, стоит условие, что задача ученых – синтетическая часть, фактическое использование – коммерческая тайна. Кроме того, мы постоянно публикуем подробную информацию об исследованиях, фактически открываем ворота для пользователей. Поэтому понимание того, где используются ЖК-полимеры, безусловно, есть, но точно сказать, что это именно наша разработка, сложно.

Один из реальных примеров внедрения мне известен, например, в области гребнеобразных полимеров. На их основе были созданы добавки полиуглеводородов разветвленного типа, гасящие турбулентность при перекачке нефти и углеводородов на сотни километров. Поток становится ламинарным, что дает экономии электроэнергии до 30%. Концентрация присадки не превышает 3–5%. Внедрение оказалось возможным, так как исследователь был моим аспирантом, сам разрабатывал эти присадки.

Есть ли возможность заниматься и наукой, и производством?

Для этого нужны немалые средства: технически сложно ориентировать ЖКр на больших поверхностях. Если речь идет об ориентации низкомолекулярных ЖКр в дисплейной технологии, то это делается с помощью специальных машин методом механиче-

ГДЕ ИХ НАЙТИ?

ЖК-соединения применяются сегодня почти во всех сферах: при производстве электроники, в медицине, автомобиле- и роботостроении, аэрокосмической отрасли, строительстве, при выпуске промышленного оборудования, оптических и осветительных устройств и многого другого.

В январе агентство Research Nester выпустило отчет «Рынок жидкокристаллических полимеров: глобальный исторический рост и перспективы». В нем говорится, что наиболее заметными сферами использования таких соединений являются высокочувствительные камеры, дисплеи, проводящие пены, а также тепловые карты. Можно надеяться, что ЖК-полимеры в скором времени с успехом найдут и свои особенные новые сферы применения.



НА ГРЕБНЕ ПОЛИМЕРА

ИСТОРИЯ ЗНАЕТ НЕМАЛО ПРИМЕРОВ, КОГДА ТО ИЛИ ИНОЕ ОТКРЫТИЕ СДЕЛАНО В РАЗНЫХ УГОЛКАХ МИРА ЧУТЬ ЛИ НЕ ОДНОВРЕМЕННО. ОДНА ИЗ ПРИЧИН В ТОМ, ЧТО ИДЕЯ БУКВАЛЬНО ВИТАЕТ В ВОЗДУХЕ, ЯВЛЯЯСЬ ЛОГИЧНЫМ ПРОДОЛЖЕНИЕМ ПРЕДЫДУЩИХ ИССЛЕДОВАНИЙ. ЖК-ПОЛИМЕРЫ – ОДНО ИЗ ПОДТВЕРЖДЕНИЙ ЭТОЙ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ.

1950

В 1950-х годах на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова синтезированы привитые полимеры, в которых к основной цепи крепились боковые цепи иного химического строения. Ответвления располагались вдоль цепи неравномерно, поэтому работать с такими сополимерами было сложно.

основная цепь
боковые цепи

1960

В 1960-х синтезирована серия гребнеобразных полимеров, содержащих боковые алифатические группы, располагающиеся регулярно вдоль основной цепи.

1970

В 1970-х созданы первые ЖК-полимеры. В них к гребнеобразным полимерам были прикреплены «жесткие» молекулы – ЖК-мезогены. За счет гибкости боковых алифатических групп (спейсеров) мезогены получили возможность беспрепятственно самоорганизовываться, образуя ЖК-фазу.

мезоген
спейсер
основная цепь

1980

В 1980-х в состав ЖК-полимеров методом сополимеризации начали вводиться (1) хиральные, или оптически активные, (2) фотохромные, (3) электроактивные (4) и реакционноспособные (5) функциональные группы, способные образовывать комплексы с металлами. Это дает возможность воздействовать на ЖК-полимеры при помощи внешних полей: механического, электрического или светового облучения. Одновременно можно вводить несколько групп веществ, что придает ЖК-полимерам многофункциональность. В любом случае ключевой элемент – мезогенные группы, иначе ЖКр не смогут проявлять свои свойства. Такие «умные» материалы отвечают требованиям современных технических устройств: обладают многофункциональностью, миниатюрностью, быстродействием, реверсивностью, имеют эффект памяти.

сополимеризация



«Умные» стекла применяются в больницах, банках, отелях, помещениях, где требуется особая секретность

ской натурки. Со стороны процесс напоминает работу чистящей уличной роторной техники. Добиться равномерности распределения ориентирующих поверхностей в этом случае непросто. Мы совместно с коллегой Алексеем Бобровским разработали иной способ: воздействовать светом на ЖК-полимеры с фотохромными группами. Эти работы проводились совместно с Samsung и LG и были запатентованы. Разработанные способы существенно упрощают задачу равномерного нанесения ЖК-полимерного ориентанта, так как свет – «чистый» агент. Но все

равно способы недешевые. Вдобавок работа идет в обеспыленных помещениях, некоторые исходные вещества стоят дорого. Да и сам процесс внедрения требует дополнительного финансирования.

В России нет полу-производственного звена между наукой и компаниями, кото-



Самые необычные варианты цвета автомобиля можно получить, используя лакокрасочные материалы с растворенными в них хлопьями ЖК-полимеров

рые могли бы на небольших пилотных установках проводить предварительные исследования. Большинству фирм нужен сразу материал, да еще произведенный в больших количествах. Но мы учебное заведение, возможности выпускать продукт килограммами нет. Была попытка сотрудничества с фирмой, где разрабатывались компоненты ЖК-полимера, но она закончилась безрезультатно.

Почему?

Мы попытались немного упростить получение ЖК-полимеров, создавая композиты из низкомолекулярных ЖКр с обычными полимерами. Это так называемые PDLC – полимер-диспергированные жидкие кристаллы. Мы разработали и синтезировали трехкомпонентный сополимер, в матрицу которого включены капли ЖКр. Такая структура сильно рассеивает свет. Если приложить электрическое поле, то капли ЖКр ориентируются, пленка становится прозрачной. Главное – подобрать жидкий кристалл и полимер с аналогичными показателями преломления света.

На основе этой разработки планировали делать очки для сварщиков, которые бы становились мутными в момент работы человека,

защищая глаза от ярких вспышек. Маски, производимые в России, оказались неудобными, встроить в них наши оптические элементы не удалось. Были и другие сложности, главным образом финансовые. Тем не менее за границей подобные «умные» стекла применяются.

Пробовали ли еще какие-то способы соединять полимеры и ЖК?

Одно из интересных направлений – создание фотоуправляемых ЖК-композитов, когда удается ввести жидкие кристаллы с фотохромными соединениями в пористые пленки. Мы использовали пористый полиэтилен. Его поры заполняли смесью ЖК-мономеров, а также добавляли сшиватель, способный к полимеризации. Если получившуюся пленку подвергнуть облучению поляризованным светом, происходит изомеризация фотохромных групп, сопровождаемая изменением их размеров. В результате пленка ЖК-композита изменяет форму. Под ультрафиолетовым облучением она начинает изгибаться, а при выключении света возвращается в исходное состояние. Подобные пленки – это микрофотоактюаторы (устройства, превращающие световую энергию в механическую работу). Они представляют собой модели роботизированных систем, действующих наподобие искусственных мышц.

Каковы перспективные направления?

В последние годы мы занимаемся все более сложными системами, когда в одну макромолекулу включаются разные группы веществ.

Создаем так называемые ди- и триблок-сополимеры, состоящие не из отдельных изолированных мономерных звеньев, а из блоков макромолекул. Это позволяет сочетать свойства больших фрагментов макромолекул, состоящих, например, из фотохромных и хиральных блоков. Получаются блочные «поликентавры» – многофункциональные ЖК-полимеры – типичный пример смарт-материалов. Уже попробовали ввести в состав таких макромолекул квантовые точки, которые в зависимости от их размера меняют цветовую гамму, а также люминесцентные красители для создания флуоресцентных материалов (это может помочь усилить яркость экранов).

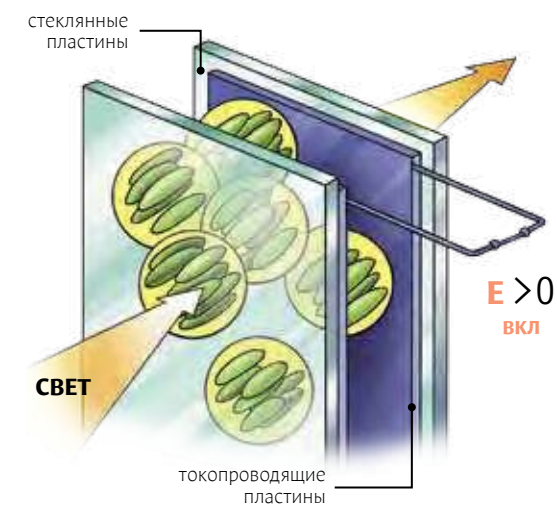
Другое направление – фото- и механоуправляемые ЖК-композиты, состоящие из эластомеров и жидких кристаллов. При растяжении эластичных полимерных пленок ЖКр в них ориентируются одним образом, при облучении – другим. Сейчас изучаем, что произойдет при одновременном воздействии. Кроме того, хотелось бы воспроизвести феномен лотоса – он не смачивается водой. По такому принципу можно было бы создавать самоочищающиеся пленки. Используя облучение ЖК-полимеров мощным лазером, можно локально менять поверхностную морфологию пленок, создавая кратеры и холмы. Они ответственны за поверхностные свойства пленок: их адгезию и каталитические свойства, адсорбцию лекарственных соединений. Первые опыты показали, что мы на верном пути.

НЕФТЕХИМИЯ

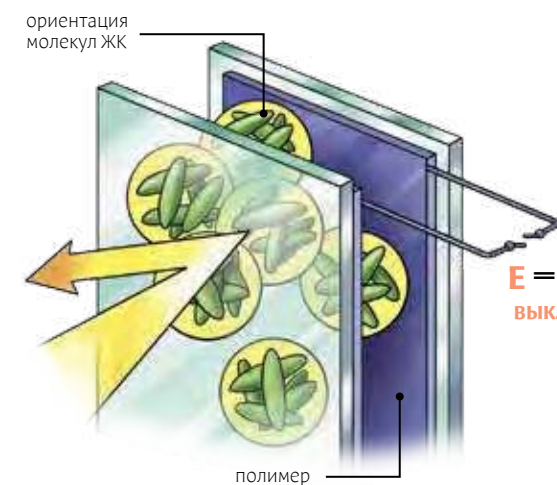
СТЕКЛО С СЕКРЕТОМ

Длинные коридоры, разгороженные прозрачными стеклами, – обычная картина для современного офиса или банка. Но что делать, если надо скрыться от посторонних глаз? Популярный способ – закрыть жалюзи. Но такие шторы не всегда плотно закрываются, со временем деформируются. Куда надежнее композиты из полимеров и жидких кристаллов.

Между двух стекол «стены» встраиваются токопроводящие пластины с PDLC (полимер-диспергированными жидкими кристаллами). Во включенном состоянии такая перегородка прозрачна, так как под воздействием электрического поля мезогены в каплях жидких кристаллов ориентируются, максимально пропуская свет.



Если прекратить подачу электричества, то жидкие кристаллы не ориентируются и стекло станет мутным.



«Умные» окна могут обеспечивать не только секретность и конфиденциальность, но и комфорт. Например, в панорамной крыше авто они защитят от солнца.