

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И РЫНКА В ОБЛАСТИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ (ЖК) ПОЛИМЕРОВ И ЖК-КОМПОЗИТОВ. ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

© 2025 г. Член-корреспондент РАН В. П. Шибаев¹, С. Н. Павлов¹, Н. В. Баленко^{1,*}

Поступило 21.05.2025 г.
После доработки 02.07.2025 г.
Принято к публикации 14.07.2025 г.

Настоящая публикация представляет собой мини-обзор, посвященный жидкокристаллическим полимерам, и включает наши новые экспериментальные данные о холестерических жидкокристаллических композитах. Жидкокристаллические полимеры с мезогенными группами в основных цепях на основе ароматических полиэфиров используют как суперпрочные термостойкие конструкционные материалы в автомобильной, авиационной промышленности и космической технике. Жидкокристаллические полимеры с мезогенными группами в боковых ответвлениях используют в качестве функциональных материалов в оптике и микроэлектронике для записи и отображения информации, а также получения селективных и отражательных оптических фильтров. В обзоре представлены новые данные (за последние ~5 лет) о холестерических жидкокристаллических композитах, содержащих дисперсии капель смеси холестериков в полимерных матрицах поливинилового спирта и полиуретана. Показана возможность управления оптическими свойствами и цветом исследованных пленок жидкокристаллических композитов при действии ультрафиолетового облучения и механической деформации. Представлены модельные схемы, демонстрирующие изменение спектральной области цветовых изображений, а также возможности записи скрытой (латентной) информации с последующим проявлением (верификацией) за счет механической деформации пленок жидкокристаллических композитов. Эти пленки могут быть использованы при создании защиты от подделок и фальсификации этикеток и упаковок фармацевтической и алкогольной продукции, а также защиты ценных бумаг и документов.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, ЖК-полимеры, композиционные материалы, холестерическая мезофаза, полимеры

DOI: 10.7868/S3034511125040047

ВВЕДЕНИЕ

Среди многообразия полимерных соединений в последнее время большое внимание исследователей привлекают три типа жидкокристаллических полимеров, макромолекулы которых состоят из жидкокристаллических (ЖК) фрагментов (т.н. мезогенных групп), входящих в состав основных цепей полимеров или их боковых ответвлений (рис. 1) [1–4]. И, наконец, третий тип ЖК-полимеров соответствует композитам или смесям жидких кристаллов с обычными полимерами или с полимерами перечисленных групп.

В настоящее время ЖК-полимеры и ориентанты на основе ЖК-полимерных пленок являются

одними из важнейших материалов при производстве электронной, дисплейной и телекоммуникационной техники, а также применяются в авиационной, аэрокосмической и медицинской промышленности.

Согласно отчету [5], объем мирового рынка ЖК-полимеров в 2024 г. составлял около 1.7 млрд долл. США и по прогнозам к 2030 г. может достичь 2.5 млрд. Наибольший вклад в рыночную “копилку” принадлежит крупнотоннажным изделиям на основе ЖК-полимеров с мезогенными группами в составе основных цепей (рис. 1а,б). Такие термостойкие (350–400°C) супер-инженерные пластики на основе полностью ароматических полиэфиров обладают высокими механическими свойствами (прочность на разрыв 500 МПа, модуль упругости до 60 ГПа); примерами этих соединений являются уже ставшие классическими ЖК-полимеры типа Vectra и Xydar [1, 6] (рис. 2).

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

*E-mail: balenko.nik.msu@gmail.com

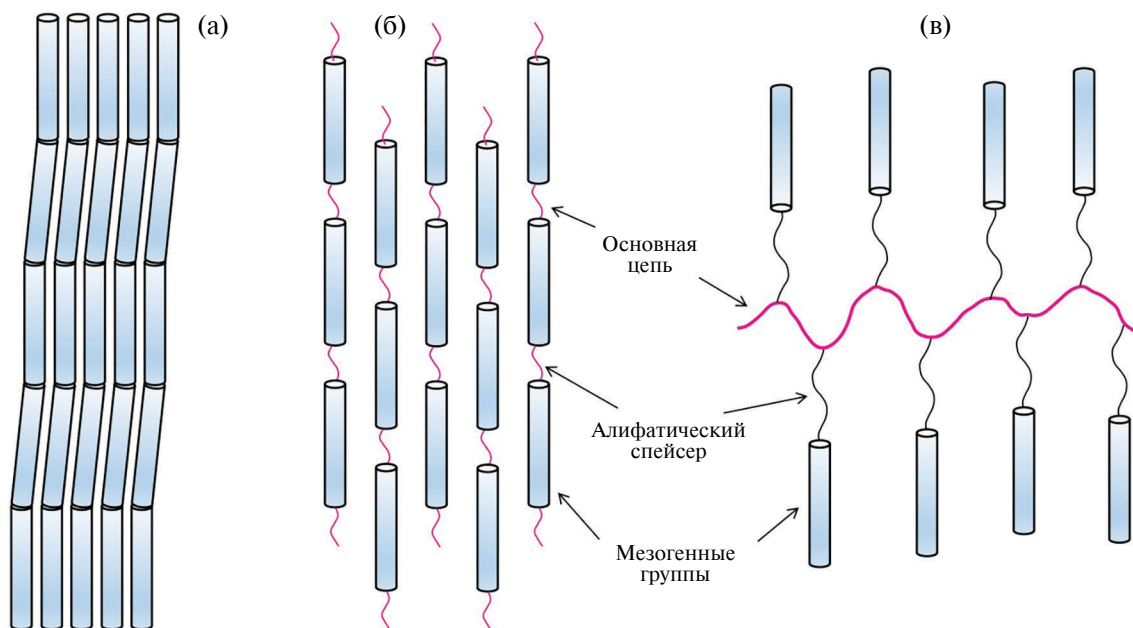


Рис. 1. Схемы строения ЖК-полимеров: (а) и (б) – разные типы ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи, ЖК-полимер с мезогенными боковыми группами (гребнеобразный полимер) (в).

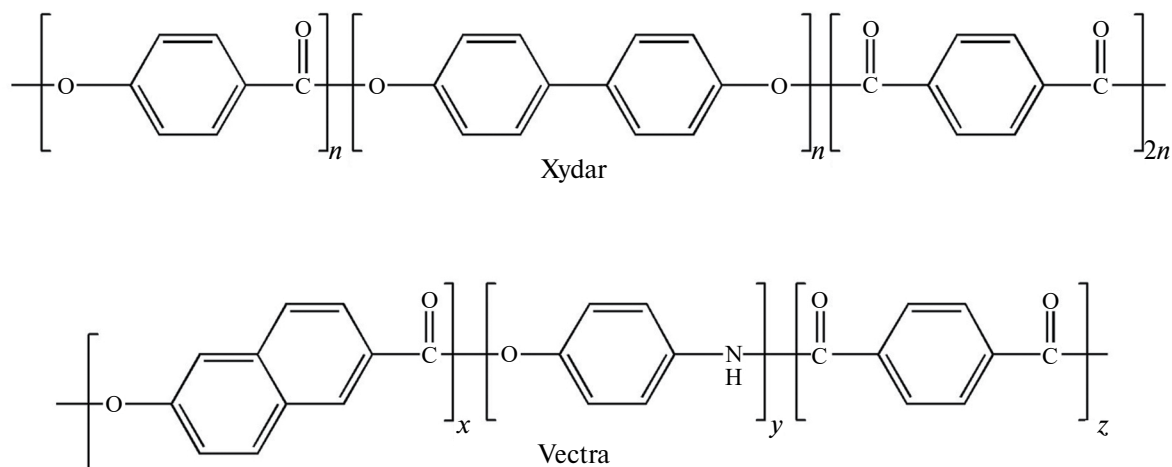


Рис. 2. Коммерческие ЖК-полимеры на основе полностью замещенных полиэфиров.

Отличные физико-механические свойства указанных полимеров уже обеспечили их широкое использование в виде конструкционных и армирующих материалов в автомобильной и авиационной промышленности, космической технике и ракетостроении. Мировые производственные мощности по выпуску ЖК-полимеров этого типа оценивают примерно в 30 тыс. т в год и более [7]. Основными производителями здесь выступают японские и американские фирмы, такие как “Sumitomo Chemicals”, “Toray”, “Celanese” и др.

Преимущество подобных полимеров – удобство переработки под давлением, экструзия и

возможность формования крупногабаритных изделий. Важной характеристикой этих полимеров является низкий коэффициент термического расширения ($\beta = 10^{-6}$ град $^{-1}$), что позволяет использовать их в качестве деталей электро- и радио-телекоммуникационной аппаратуры, к термостабильности которых предъявляются исключительно высокие технические требования. Указанные значения β сопоставимы с аналогичными данными неорганических стекол ($\beta = 5 \times 10^{-7}$ град $^{-1}$) и намного меньше, чем у обычных не ЖК-полимеров (10^{-4} град $^{-1}$) [8].

Несколько меньший сегмент рынка ЖК занимают т.н. полимер-диспергированные жидкие

кристаллы (PDLC, *Polymer-Dispersed Liquid Crystals*), представляющие собой низкомолекулярные нематические жидкие кристаллы, диспергированные в пленках обычных полимеров (поливиниловом спирте, сополимерах акрилатов и др.) [9]. Обычно полимерная смесь с жидкими кристаллами помещается между токопроводящими стеклянными или полимерными подложками, образуя сэндвичевую конструкцию, и управляется приложением небольшого электрического поля (5–10 В): меняя величину подаваемого напряжения, легко удастся контролировать прозрачность материала, что легло в основу создания так называемых “умных окон”, ЖК-стеклянных панелей в сферах здравоохранения (операционные и палаты интенсивной терапии), контроля конфиденциальности в банковских переговорных помещениях, а также в рекламных целях, включая места установки временных проекционных экранов в конференц-залах.

Объем рынка PDLC в медицинской сфере, коммерческой промышленности, автомобилестроении, электронике в виде ламинированных и самоклеящихся пленок к 2037 г. может превысить 6.35 млрд долл., при этом среднегодовой темп роста может составлять более 15.6% [10]!

Вышеприведенные данные, несомненно, дают все основания рассматривать ЖК-полимеры и PDLC как весьма перспективные материалы. Они обладают огромным потенциалом для их модификации и дальнейшей коммерциализации

с учетом потребностей рынка в широком спектре областей промышленного производства.

В последние годы наметились новые подходы, значительно расширяющие возможности применения. Речь идет о ЖК-полимерах на основе смесевых композиций особого класса холестерических жидких кристаллов, внедренных в виде дисперсий в состав эластичных полимеров (эластомеров). Подобные ЖК-системы в некотором отношении напоминают уже известные PDLC. Однако, в отличие от последних, они содержат не нематические, а холестерические жидкие кристаллы [11, 12].

Полимеры на основе холестерических ЖК образуются только хиральными молекулами, что определяет их уникальную способность самопроизвольно формировать так называемую супрамолекулярную спиральную структуру (рис. 3а). Наличие хиральных ассиметричных центров молекул или введение в нематическую фазу небольших количеств хиральных фрагментов (отмечены красным цветом на рис. 3а) заставляют хиральные молекулы поворачиваться относительно друг друга на небольшой угол α (рис. 3б). Таким образом, формируется закрученная спиральная супрамолекулярная структура с шагом спирали P :

$$P = 2\pi d / \alpha, \quad (1)$$

где d — период изменения оптических свойств, α — угол закручивания спирали.

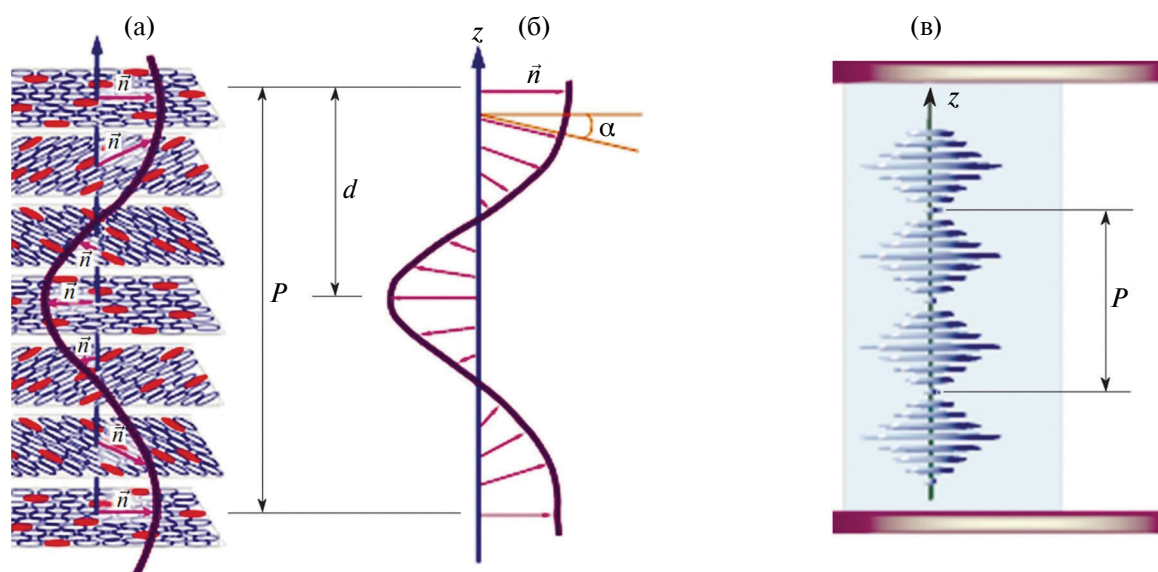


Рис. 3. Изображение упаковки стержнеобразных молекул в холестериках (а), схема спирального расположения директора $\vec{n}$ (б) и планарная ориентация холестерического жидкого кристалла (в): z — ось спирали, P — шаг спиральной структуры, d — период изменения оптических свойств, α — угол закручивания спирали; направление директора $\vec{n}$ описывает спираль [1].

Сопоставление изображений (а) и (б) (см. рис. 3) четко показывает, что направление директора $\vec{n}$ описывает спираль. Рисунок 3в демонстрирует т.н. планарную текстуру холестерика, в которой длинные оси молекул параллельны друг другу и опорной поверхности (планарная ячейка).

Если угол отражения фиксирован, то условия интерференции выполняются только для лучей одного цвета, и тогда пленка холестериков кажется окрашенной именно в этот цвет. Таким образом, возникает эффект селективного отражения света (SLR, *Selective Light Reflection*), максимум которого $\lambda_{\max}$ связан с шагом спирали P соотношением (2):

$$\lambda_{\max} = n_{\text{av}} P, \quad (2)$$

где n_{av} — средний показатель преломления холестерика.

Обычно величина $\lambda_{\max}$ выражается в нм и легко определяется спектральным методом, а планарная текстура проявляется яркой цветовой окраской в видимой области спектра при исследовании с помощью оптического микроскопа.

Из-за спиральной структуры холестерика величина показателя преломления n образца пленки периодически меняется, что приводит к появлению красивой многоцветной картины рассеяния цвета полимерного ЖК-композиата.

В нашей работе была использована смесь холестериков с левозакрученной спиральной структурой, и при падении света на образец пленки именно левый циркулярно-поляризованный свет отражается пленкой, а правовращающий циркулярно-поляризованный свет проходит через пленку.

Важным элементом характеристики хиральной добавки, то есть, собственно, холестерика (или введенного допанта) является т.н. закручивающая сила (ее часто называют силой индукции спирали (НТР, *Helical Twisting Power*)), которая, с учетом уравнения (1), выражается отношением производных шага спирали и концентрации (3):

$$\beta = dP^{-1}/dc_{\text{chir}} \quad (3)$$

при условии, что концентрация $c_{\text{chir}} < 1$. В результате выражение для β соответствует соотношению (4):

$$\beta = n(d\lambda_{\max}^{-1})/dc_{\text{chir}} \quad (4)$$

и определяется тангенсом угла наклона линейного участка зависимости $\lambda_{\max}^{-1}$ от c_{chir} .

Введение левовращающего хирально-фотохромного допанта в хиральный композит с левой спиралью способствует увеличению “хиральности” и дополнительной закрутке спиральной структуры (при этом шаг спирали уменьшается). Введение правовращающего допанта в ЖК-композит с левой спиралью вызывает раскрутку спирали ЖК-композита за счет частичной компенсации его положительного знака (в этом случае шаг спирали увеличивается).

УФ-облучение ЖК-композита приводит к абсолютно противоположным эффектам. В первом случае в силу понижения значения β спираль композита раскручивается. Во втором случае, после облучения пленки композита, холестерическая спираль закручивается, поскольку компенсационный эффект допанта (имеющего противоположный знак спирали по отношению к композиту) подавляется за счет понижения закручивающей силы β [12].

Таким образом, варьируя указанными способами величину закручивающей силы спирали холестерика, удается менять оптические свойства ЖК-полимерных композитов и их главную “цветовую” характеристику — селективное отражение света.

Как недавно было показано в серии наших [13–15] и зарубежных работ [16–20], использование механического растяжения пленок холестерических композитов также позволяет эффективно управлять их “цветовыми” оптическими свойствами, смещая область селективного отражения света $\lambda_{\max}$ к требуемой длине волны. В качестве примера на рис. 4 показан образец пленки полиуретана, полученной нами на



Рис. 4. Изменение цвета пленки ЖК-композиата полиуретана, содержащего дисперсию капель смеси холестерических жидких кристаллов, при растяжении.

основе холестерической смеси, диспергированной в полимере. Наглядно видно, как пленка, сильно рассеивающая свет (белая), при растяжении становится ярко-синей.

Более того, вводя в состав холестерической смеси молекулы фотохромных соединений и облучая такие композитные ЖК-пленки соответствующими лазерными лучами, удастся не только записывать цветную информацию (даже на цветном фоне), но и дистанционно осуществлять (через трафарет) запись латентной информации с ее последующей верификацией под действием механического растяжения [15]. Эти наблюдаемые эффекты оказались весьма полезными при их использовании для записи скрытых изображений и защиты документов.

Здесь особенно следует отметить, что значительные изменения в течение последних лет в политической, экономической и социальной сферах нашего общества привели к существенному обострению криминальной обстановки, террористическим актам и другим преступлениям, связанным с подделкой официальных документов. Именно использование поддельных документов делает доступным совершение серьезных правонарушений. Более того, не менее важным является защита от фальсификации продукции фармакологических препаратов, алкоголя и других дорогих товаров широкого потребления (ноутбуки, смартфоны, планшеты, современные гаджеты и т.д.). Увеличивающийся поток фальсифицированных товаров, ценных бумаг и документов приобретают все больший размах; поток фальсифицированных товаров к 2030 г. уже оценивается в 200 млрд долл., что, как мы видим, значительно

превышает по рыночной стоимости производство ЖК-материалов [5].

Цель и научная новизна настоящего исследования заключается в создании новых термо-, фото- и механически управляемых материалов для записи оптической информации и разработки защитных средств от фальсификации и подделок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе для получения ЖК-компози́тов в качестве полимерной матрицы были выбраны пластифицированный глицерином поливиниловый спирт (ПВС) и полиуретан (ПУ), а в качестве холестерика приготавливали три смеси на основе различных производных холестерина – **T1**, **T2** и **T3** (рис. 5). Состав смеси подбирали таким образом, чтобы ЖК-холестерическая фаза образовывалась при комнатной температуре, а пик селективного отражения света располагался в видимой или ближней ИК-области спектра.

В табл. 1 приведены характеристики ЖК-смесей производных холестерина **T1**, **T2** и **T3**, удовлетворяющие указанным условиям.

Таблица 1. Состав ЖК-смесей эфиров холестерина

Смесь	Состав, мас. %			$T_{iso}^d, ^\circ\text{C}$
	ХП ^a	ХОК ^b	ХБ ^c	
T1	54.4	36.2	9.4	62
T2	55.1	35.0	9.9	60
T3	57.4	32.5	10.1	67

^aХП – холестерилпеларгонат, ^bХОК – холестерил-олеил-карбонат, ^cХБ – холестерилбензоат; ^d T_{iso} – температура изотропизации.

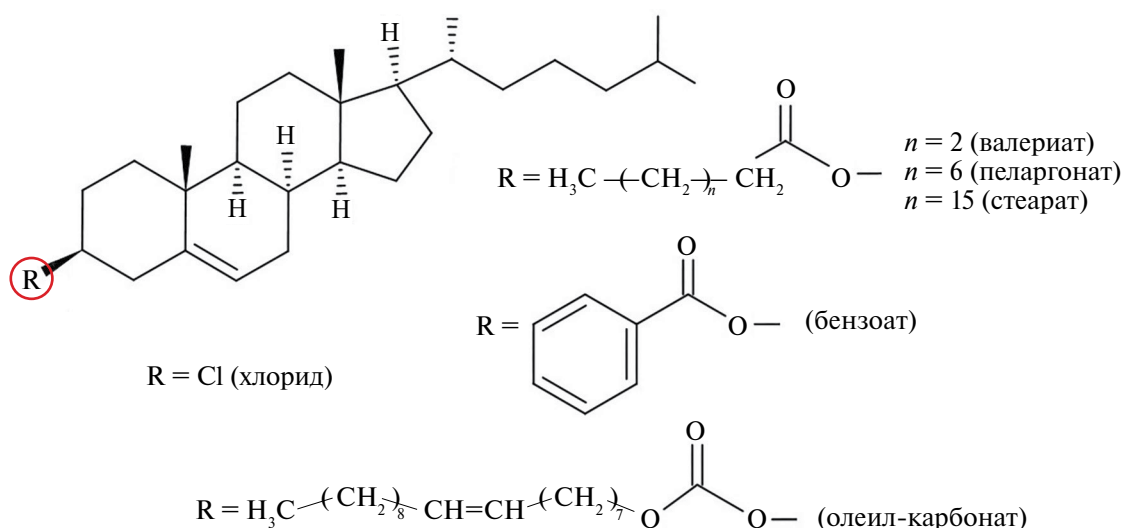


Рис. 5. Структурные формулы производных холестерина, использованных для создания холестерических ЖК-смесей.



Рис. 6. Пленка ЖК композита КТ1, наложенная на изображение МГУ.

Эластичные пленки ЖК-холестерических композитов получали диспергированием ЖК-смесей (Т1, Т2 и Т3) в водном растворе ПВС, смешанном с глицерином. Полученную эмульсию выливали на стеклянную подложку, после чего в течение суток происходило испарение воды с образованием пленки. Пленки ЖК-композитов были обозначены как КТ1, КТ2 и КТ3 в зависимости от использованной ЖК-смеси.

На рис. 6 показана одна из пленок хирального ЖК-композита на основе ПВС. Наложение этой пленки на изображение здания МГУ демонстрирует ее слабую опалесцирующую прозрачность, свойственную жидким кристаллам.

Одной из важнейших характеристик холестериков является зависимость шага спирали P от температуры. Этот так называемый термохромный эффект известен давно и имеет важное практическое значение в приборах медицинской диагностики, термоиндикаторах, при использовании в методах неразрушающего контроля в электронной промышленности, визуализаторах тепловых полей и др. [11].

Почти все эфиры холестерина характеризуются отрицательной температурной зависимостью шага спирали — $dP/dT < 0$. Эта зависимость четко проявляется на изученных нами смесях. На рис. 7 показаны спектральные данные для ЖК-смеси Т1, снятые при разных температурах, а рис. 8а демонстрирует температурную зависимость пика селективного отражения света для двух исследованных нами ЖК-смесей Т2 и Т3 и холестерических композитов на основе ПВС — КТ2 и КТ3.

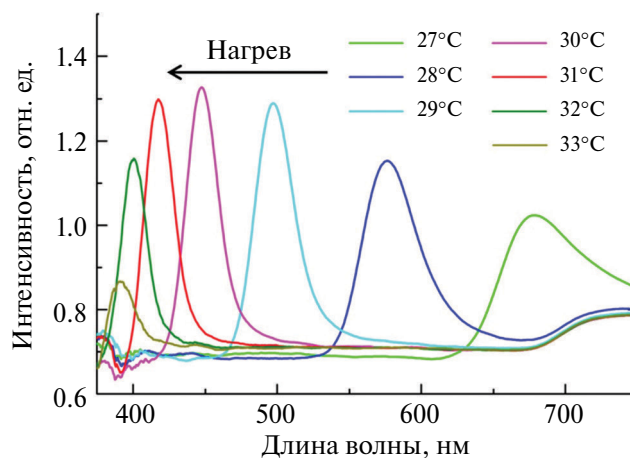


Рис. 7. Влияние температуры на спектры SLR для ЖК-смеси Т1.

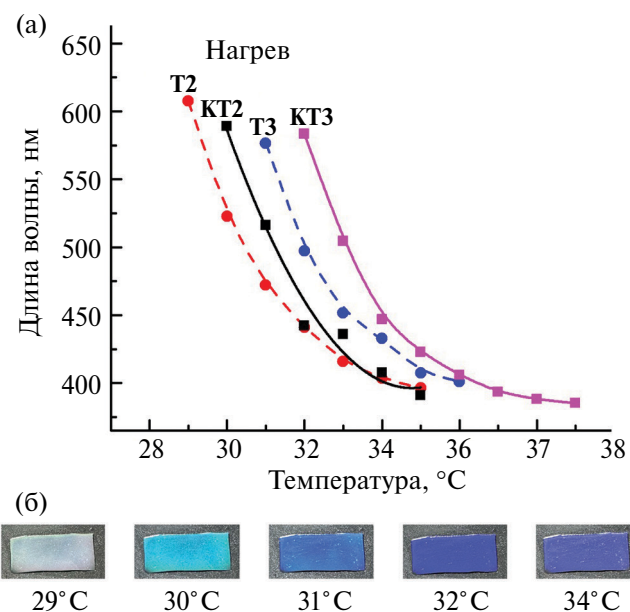


Рис. 8. Температурная зависимость максимума спектров селективного отражения света для ЖК-смесей Т2, Т3 и полученных на их основе ЖК-композитов КТ2 и КТ3 (а). Фотографии ПВС-пленки КТ2 при разной температуре (б).

Сопоставление кривых для ЖК-смесей и ЖК-композитов прежде всего наглядно показывает резкую температурную зависимость положения максимума SLR (рис. 8а), которая объясняется тем, что компоненты ЖК-смеси являются смектогенными, и при охлаждении образцов в области 32–33°C происходит постепенная раскрутка холестерической спиральной структуры и $\lambda_{\max}$ сдвигается в ИК-область спектра.

Важно отметить, что введение ЖК-смесей в полимерную матрицу очень мало сказывается

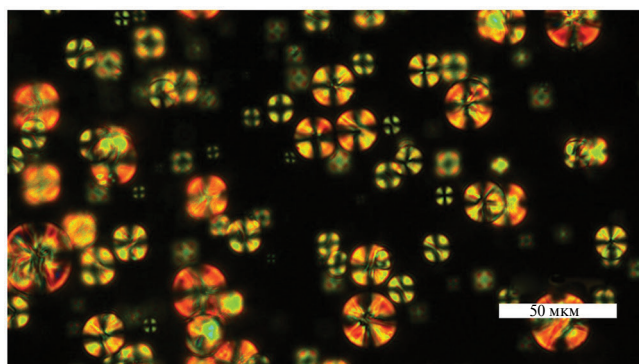


Рис. 9. Микрофотография ПВХ-компози́та с ЖК-смесью Т2.

на оптических свойствах ЖК-компози́тов. На рис. 8б отчетливо видно изменение цвета ПВХ-пленки, содержащей термочувствительную ЖК-смесь, в процессе нагревания. Тем не менее, полностью исключать влияние матрицы на ЖК-смесь не следует, особенно в области низких температур (рис. 8а).

Диспергирование ЖК-капель холестериков в образцах ПВХ или полиуретана приводит к формированию эластичных пленок, структура которых характеризуется селективным отражением света, демонстрируя типично холестерический тип мезофазы (для неориентированных образцов). На рис. 9 показана оптическая микрофотография пленки компози́та ПВХ, содержащего ЖК-смесь холестериков Т2. Наличие “мальтийских крестов” указывает на планарную ориентацию ЖК-молекул в каплях.

На рис. 10 схематично изображено строение пленки полимера, содержащей дисперсии капель

жидких кристаллов и величины шага спирали P_1 в исходном недеформированном состоянии и после растяжения пленки (шаг спирали P_2).

Полученные результаты открывают новые интересные возможности сохранения в компози́тах планарной текстуры с исходно-заданным цветом и ее изменением за счет механической деформации полимерной пленки. Эти эффекты представляют несомненный интерес для создания цвето-управляемых пленок, покрытий и других опто(цвето)-механически управляемых сенсоров. Важно подчеркнуть, что в случае ЖК-полимерных компози́тов ключевым моментом служат два фактора. Первый — сохранение холестерической фазы в виде планарной текстуры, которая, по-видимому, дополнительно улучшается благодаря растяжению эластичной полимерной матрицы. В этом случае макромолекулы как бы выполняют роль своеобразного ориентанта для ЖК-молекул. Второй важный элемент — “настройка” и “податливость” холестерической фазы на воздействие механического растяжения полимерной матрицы, что и приводит к сжатию спиральной структуры и уменьшению шага спирали. В данном случае воздействие механического поля можно во многом сравнить с ролью триггера, запускающего весь процесс перестроения супрамолекулярной структуры холестерика.

Еще большие возможности для манипулирования оптическими свойствами ЖК-компози́тов открываются при введении в их состав фотохромных соединений, испытывающих под действием света сильные конформационные изменения.

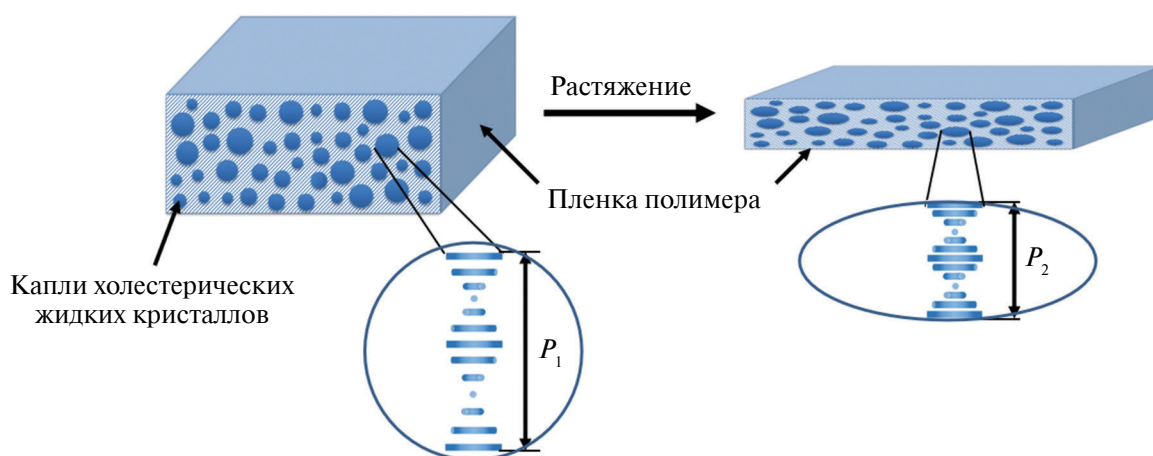


Рис. 10. Схематическое изображение строения полимерной пленки с диспергированными в ней каплями жидких кристаллов до деформации (слева) и после растяжения (справа). Под изображением пленки показано строение и шаг спиральной структуры холестерика до (P_1) и после растяжения (P_2).

Таблица 2. Состав фоточувствительных ЖК-смесей, содержащих фотохромный допант КС, и λ_{max} до и после УФ-облучения

Смесь	Состав, мас. %					λ_{max} , нм	
	ХП	ХВ ^a	ХХ ^b	ХС ^c	КС	До облучения	После облучения
Ф1	47.0	24.9	20.7	2.4	5.0	645	575
Ф2	40.7	21.6	31.4	1.7	4.6	906	767

^aХВ – холестерилвалериат, ^bХХ – холестерилхлорид, ^cХС – холестерилстеарат.

В табл. 2 приведен состав смесей **Ф1** и **Ф2**, содержащих, помимо хиральной ЖК-смеси, молекулы фотохромного допанта на основе коричной кислоты и изосорбида (**КС**), который под действием УФ-излучения претерпевает процесс *цис-транс*-изомеризации (рис. 11).

Наличие фоточувствительных молекул в составе ЖК-композиов позволяет использовать

источники УФ-излучения для управления их оптическими свойствами. Симметричная, палочковидная молекула *транс*-изомера КС под действием УФ-излучения (365 нм) превращается на первом этапе в изогнутый *цис-транс*-изомер, а затем в *цис-цис*-изомер, снижая тем самым его закручивающую силу β (рис. 11). Так как КС является правовращающим хиральным допантом, помещенным в левозакрученную спираль, уменьшение его закручивающей силы приводит к увеличению закрутки спирали (см. раздел ВВЕДЕНИЕ). Это в конечном итоге вызывает достаточно сильное изменение положения пика SLR, который смещается в коротковолновую область спектра (рис. 12).

Таким образом, для обеих смесей **Ф1** и **Ф2** характерна фоточувствительность, которая также сохраняется и в соответствующих ПВС-композиатах **КФ1** и **КФ2**, содержащих эти ЖК-смеси. При этом пленка **КФ1** слабо окрашена в

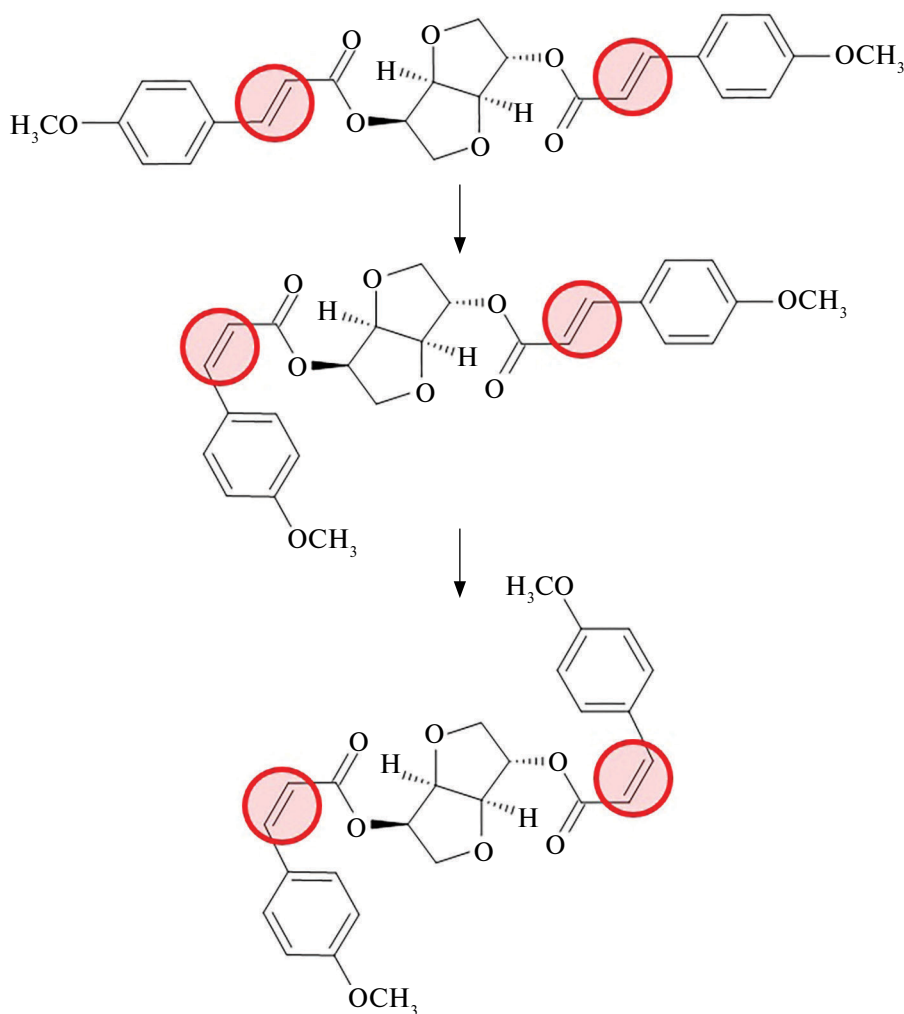


Рис. 11. Схема *цис-транс*-изомеризации хирального допанта КС под действием УФ-излучения.

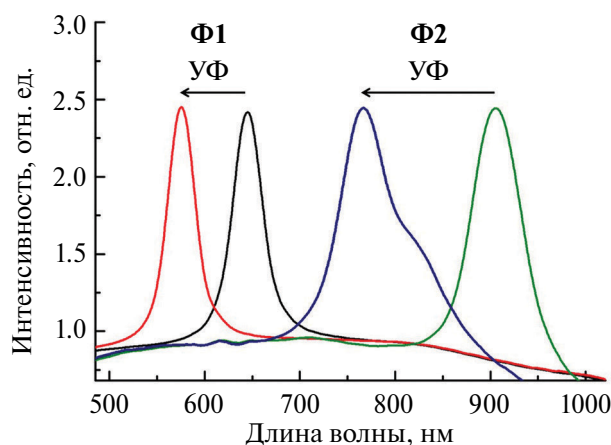


Рис. 12. Спектры отражения ЖК-смеси $\Phi 1$ и $\Phi 2$ до и после УФ-облучения (365 нм).

красный цвет, а после облучения через трафарет, облученная область приобретает красно-желтый цвет, отличающийся от цвета остальной пленки (рис. 13а). Таким образом удалось записать бесконтактно, только с помощью облучения через трафарет, изображение в видимой области спектра. За счет механически-индуцированного сжатия холестерической структуры в каплях при растяжении такой пленки надпись приобретает зеленый цвет и лучше считывается (рис. 13б).

Наблюдаемое нами антибатное поведение хиральных ЖК-композиов, содержащих фотохромные изомеризующиеся молекулы КС, позволяет использовать подобные пленки для записи скрытых изображений с их последующей верификацией. Для этого использовали пленку **КФ2**, которая практически бесцветная, т.к. ее пик SLR как до, так и после облучения УФ-светом лежит в ИК-области спектра (см. рис. 12).

Процесс записи и обнаружения изображения наглядно представлен на рис. 14. Исходная

пленка холестерического ЖК-композиата облучается УФ-светом с длиной волны 365 нм через трафарет. Для визуализации записанной информации пленка механически растягивается, вызывая деформацию (сжатие) холестерической спирали.

Схема на рис. 15 демонстрирует изменение спектра отражения пленки в процессе записи и верификации изображения. Изначально пик отражения пленки расположен далеко в ИК-области (кривая 1). Облучение пленки через трафарет сопровождается смещением величины SLR в более коротковолновую область спектра. Однако пик отражения как облученной (кривая 2), так и необлученной (кривая 1) частей пленки остается внутри ИК-диапазона. В результате деформации композита пик SLR необлученной области пленки смещается в сторону более коротких длин волн, не выходя за пределы ИК-диапазона спектра (кривая 3), а пик SLR облученной области пленки смещается в видимый диапазон спектра (кривая 4). В данном случае растяжение “проявляет” записанную информацию в красной спектральной области (красные буквы “МГУ”).

Таким образом, используя два разных механизма записи и проявления изображений или любой другой цветной буквенно-цифровой информации, возможно использование разработанных нами холестерических ЖК-композиов в таких областях, как фотоника, оптоэлектроника, а также для записи скрытой (латентной) информации для защиты от подделок и фальсификации.

В заключение предлагаем рассмотреть те возможные направления практического использования холестерических ЖК-композиов, полученных на основе разнообразных полимерных



(а)



(б)

Рис. 13. Пленка **КФ1** с нанесенной через трафарет с помощью УФ-излучения надписью “МГУ” до (а) и после (б) растяжения на ~50%.

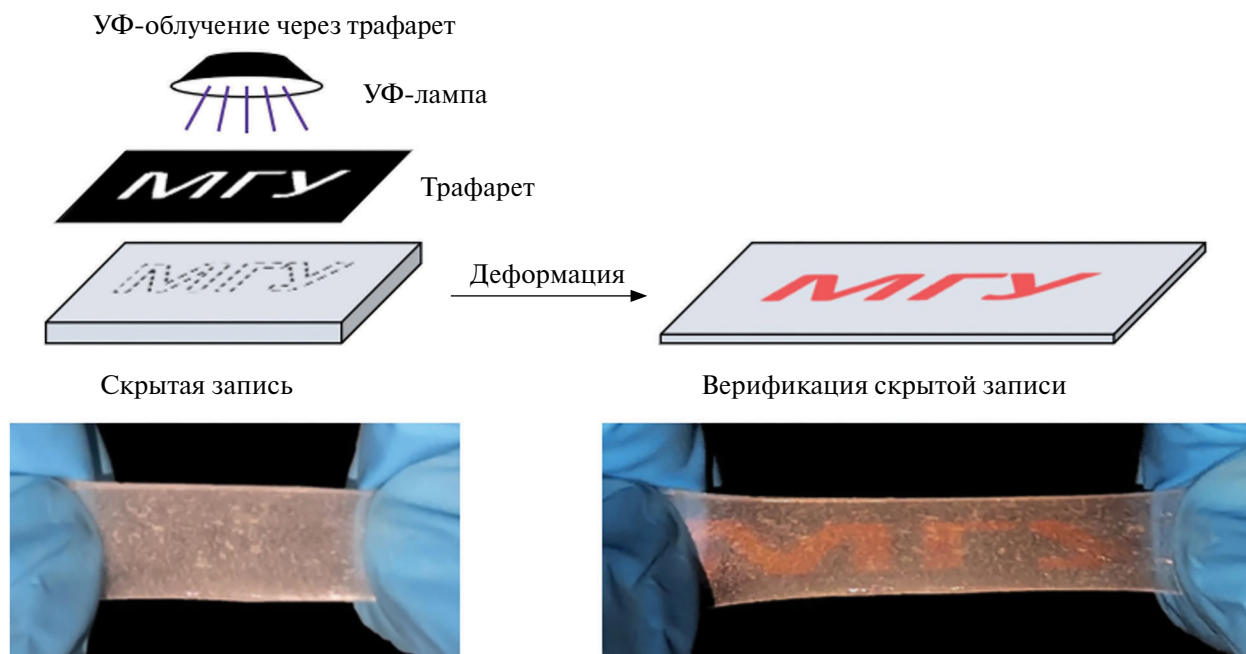


Рис. 14. Схематическое изображение записи скрытой информации при помощи УФ-облучения пленки ЖК-композиата **КФ2** (слева) и последующая верификация изображения при растяжении пленки (справа).

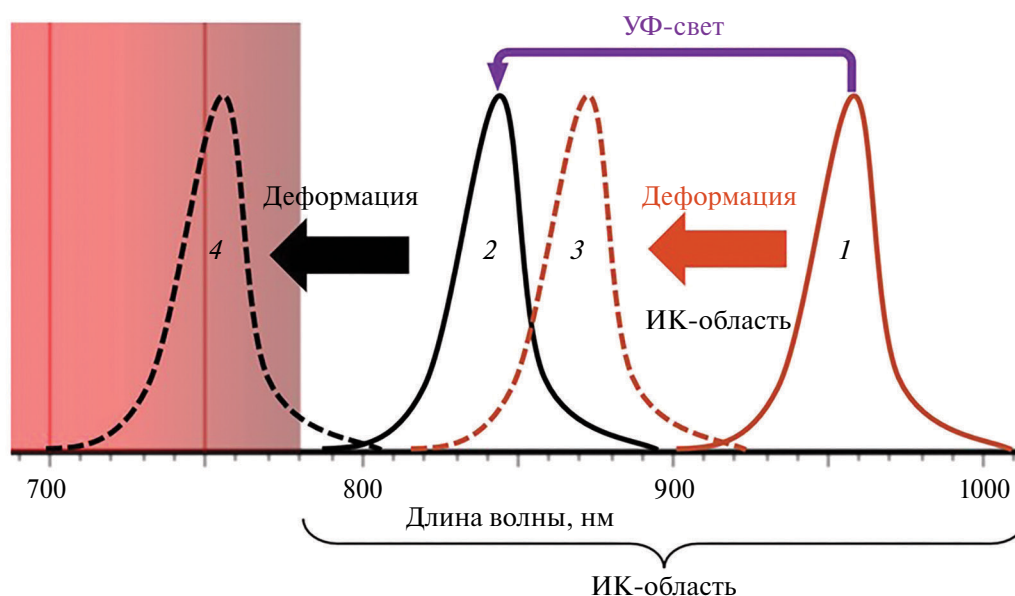


Рис. 15. Условная схема, демонстрирующая изменение положения спектра SLR при записи и верификации скрытого изображения.

матриц, которые не были затронуты в рамках этого мини-обзора.

На наш взгляд, наибольший успех в этой области безусловно принадлежит эластичным полимерным соединениям. Именно эластомеры, сочетающие обратимую деформацию матрицы и самоорганизацию спиральной структуры низкомолекулярных холестериков, определяют

основное значение, например, в таких областях, как адаптивная оптика, мягкая робототехника и биомиметическая кожа. В работе [20] приведены примеры создания механохромных и ионопроводящих холестерических ЖК эластомеров (на основе производных кремния) для биомеханического мониторинга процессов сгибания суставов человека. Авторы считают возможным



Рис. 16. Хамелеон в зарослях джунглей (иллюстрация из открытых источников).

создание так называемых биоинспирированных соматосенсорных материалов для применения в различных областях, таких как взаимодействие человека и машины, протезы и интеллектуальные роботы.

Не менее увлекательные задачи представлены в работе [21] по синтезу ионогенных гелей на основе полиэлектролитов, обладающих высокой оптической анизотропией и суперрастяжимостью образцов до 8000%, сохраняющих при этом высокую прочность на разрыв вплоть до 16.5 МПа. Подобные наногели могут найти применение для разработки гибких и носимых датчиков, используемых для обнаружения движений человека и других перемещающихся объектов.

Как уже указывалось в начале статьи, одной из актуальных проблем нашего времени является борьба с контрафактной фармацевтической,

алкогольной продукцией, а также с подделкой дорогих электронных гаджетов. Их производство и реализация оказывает значительный негативный эффект на экономику государства и легальных производителей, способствуя росту теневого товарооборота. Создание оригинальных упаковочных материалов в виде пленочных наклеек с записанной цветной информацией на основе изменяющих цвет при механическом воздействии холестерических ЖК-компози́тов, вероятно, могло бы помочь в решении этой злободневной проблемы.

И наконец, несколько слов о камуфляже, который часто просто называют маскировочной окраской, применяемой для уменьшения заметности людей, предметов или сооружений [22]. Особенно широко камуфляж применяется в военной области как маскировочный элемент одежды и защиты техники, также широко используется для спортивного и активного отдыха. Другой тип камуфляжа присущ многим животным и насекомым, защищающий их от нападения хищников. Хорошо известными примерами являются некоторые виды животных, например, хамелеон (рис. 16), некоторые виды рыб и насекомых, для которых защитная окраска, имитирующая цвет внешнего вида различных растений, листьев, камней, надежно обеспечивает их выживание.

В наших исследованиях мы демонстрируем использование холестерических ЖК-компози́тов в качестве внешних моделей камуфляжа. На рис. 17а представлена модель небольшой стеклянной рыбки на фоне многоцветной смеси холестериков. Рисунок 17б демонстрирует реального жука из Таиланда (похож на встречающуюся в наших широтах золотистую бронзовку) на фоне зеленой планарной текстуры одного из



(а)



(б)

Рис. 17. Стеклянная рыбка (а) и тайландский жук (б) на фоне холестериков.

наших холестериков. Наглядно видна близкая цветовая окраска оригинала и модельной пленки холестерического сополимера.

Интересные возможности камуфляжа, используемые в медицинских целях на примере холестериков, подробно описаны в работе [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В первой части данного мини-обзора описаны основные виды ЖК-полимеров, макромолекулы которых содержат мезогенные (ЖК) группы в составе основных цепей или боковых ответвлений. Многочисленные представители этого вида ЖК-полимеров уже давно вошли в число конструкционных материалов, из которых изготавливают крупногабаритные изделия, широко используемые в автомобильной, авиационной промышленности и ракетостроении. Большинство из них получают на основе ароматических полиэфиров, которые характеризуются высокой термостойкостью и хорошими механическими свойствами. Этот сегмент рынка ЖК-продуктов оценивается на сегодня около 2 млрд долл. США и по прогнозам может увеличиться до 3.325 млрд долл. США к 2037 г. [5]! Конечно, к указанным высоким показателям следует относиться достаточно осторожно, но тенденция развития исследований и возможности их практической реализации не вызывают сомнения.

Во второй части представлены наши последние разработки, полученные в лаборатории химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, основанные на близких идеях получения электроуправляемых PDLC, но в качестве управляющих драйверов мы предлагаем свет и механическую деформацию. Разработанные нами полимерные холестерические композиты, состоящие из дисперсий холестерических жидких кристаллов, включенных в состав полимерных эластичных матриц, таких как ПВХ или ПУ, превращают эти композиты в механически управляемые материалы за счет изменения шага спирали холестерической спиральной структуры, присущей холестерической фазе. Подобный “симбиоз” гибкой эластичной полимерной матрицы с механически управляемой холестерической фазой, меняющей свои оптические свойства и цвет при растяжении пленок композитов, по существу, заложили основы создания нового типа холестерических оптомеханических жидкокристаллических композитов. Включение в состав холестерической смеси фотохромных допантов превращает ЖК-композит

в фотохромный материал, структура которого может меняться под действием облучения, меняя тем самым закручивающую силу β холестерика и цвет полимерного образца. Полученные холестерические композиты следует рассматривать как новые термо-, фото- и механически активированные полимерные материалы.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер АААА-А21-121011990022-4 (“Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шибает В.П., Бобровский А.Ю. // Усп. хим. 2017. Т. 86. № 11. С. 1024–1072. <https://doi.org/10.1070/rcr4747>
2. Terentjev E.M. // *Macromolecules*. 2025. V. 58. № 6. P. 2792–2806.
3. Phillips A.T., Hoang J.D., White T.J. // *Soft Matter*. 2025. V. 21. P. 2160–2169. <https://doi.org/10.1039/D5SM00059A>
4. Шибает В.П., Бобровский А.Ю., Бойко Н.И. // ВМС. 2000. Т. 42. № 12. С. 2205–2234.
5. Global Industry Analysts, Inc. Liquid Crystalline Polymers (LCP) – Global Strategic Business Report. 2025. ID:6098746. 384 p. Available from: <https://www.researchandmarkets.com/reports/6098746/liquid-crystalline-polymers-lcp-global>
6. Donald A.M., Windle A.H., Hanna S. Liquid Crystalline Polymers. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 589 p.
7. Liquid Crystalline Polymers Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis, By Type, By Application, and Regional Forecast, 2022-2029. 2025. ID: FB1106581. 250 p. Available from: <https://www.fortunebusinessinsights.com/liquid-crystalline-polymers-market-106581>
8. Бабицев А.Н., Бабушкина Н.А. Физические величины. Справочник. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. (ред.). М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с. ISBN 5-283-04013-5
9. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука. 1994. С. 214.
10. Polymer Dispersed Liquid Crystals (PDLC) Market Size & Shape. 2025. ID:2931 Available from: <https://www.researchnester.com/reports/polymerdispersed-liquid-crystals-pdlcs-market/2931>
11. Беляев В.В., Чилая Г.С. Жидкие кристаллы в начале XXI века. М.: ИИУ МГОУ, 2017. С. 142. ISBN 978-5-7017-2785-2
12. Баленко Н.В., Павлов С.Н., Шибает В.П. // Оптический Журнал. 2025. Т. 92. № 3. С. 104–113. <https://doi.org/10.17586/1023-5086-2025-92-03-104-113>
13. Balenko N., Shibaev V., Bobrovsky A. // *J. Mol. Liq.* 2024. V. 401. 124637. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124637>

14. Bobrovsky A., Shibaev V., Bezborodov V., Mikhalyonok S., Arol A., Cigl M., Hamplová V., Bubnov A. // *J. Mol. Liq.* 2024. V. 400. 124560.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124560>
15. Balenko N., Shibaev V., Bobrovsky A. // *Polymer*. 2023. V. 281. 126119.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126119>
16. Zhang W., Nan Y., Wu Z., Shen Y., Luo D. // *Molecules*. 2022. V. 27. № 14. P. 4330.
<https://doi.org/10.3390/molecules27144330>
17. De Kastro L.D.C., Lub J., Oviveira O.N., Schenning A.P.H.J. // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2025. V. 64. № 1. e202413559.
<https://doi.org/10.1002/anie.202413559>
18. Bai Y., Brassart L. // *J. Mech. Phys. Solids*. 2025. V. 197. 106070.
<https://doi.org/10.1016/j.jmps.2025.106070>
19. Schlafmann K.R., Alahmed M.S., Pearl H.M., White T.J. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2024. V. 16. № 18. P. 23780–23787.
<https://doi.org/10.1021/acsami.3c18367>
20. Zhang X., Zeng S., Hu Z., Liang X., Sun Q., Huang J., Zu G. // *ACS Materials Lett.* 2022. V. 4. № 12. P. 2459–2468.
<https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.2c00798>
21. Zhang X., Yang Y., Xue P., Valenzuela C., Chen Y., Yang X., Wang L., Feng W. // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. № 42. e202211030.
<https://doi.org/10.1002/anie.202211030>
22. Li T., Liu F., Yang X., Hao S., Cheng Y., Li S., Zhu H., Song H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022. V. 14. № 25. P. 29261–29272.
<https://doi.org/10.1021/acsami.2c06662>

Dedicated to the jubilee of Anatolii L. Buchachenko, Academician of the RAS

TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF SCIENTIFIC RESEARCH AND THE MARKET IN THE FIELD OF LIQUID CRYSTALLINE (LC) POLYMERS AND LC COMPOSITES. REVIEW ARTICLE

Corresponding Member of the RAS V. P. Shibaev^a, S. N. Pavlov^a, N. V. Balenko^{a, #}

^a*Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: balenko.nik.msu@gmail.com*

This article is a mini-review dedicated to liquid crystal polymers including our new experimental data on cholesteric liquid crystal composites. Liquid crystal polymers with mesogenic groups in the main chains (main-chain polymers) based on aromatic polyesters are used as super-strong heat-resistant structural materials in the automotive, aviation, and space industries. Liquid crystal polymers with mesogenic groups in the side chains (side-chain or comb-shaped polymers) are used as functional materials in optics and microelectronics for information recording and developing selective and reflective optical filters. The review presents new data from the last few years on cholesteric liquid crystal composites containing dispersions of cholesteric droplets in polyvinyl alcohol and polyurethane polymer matrices. The possibility of controlling optical properties and color of the studied liquid crystal composite films under the action of ultraviolet irradiation and mechanical deformation is demonstrated. Model diagrams are presented demonstrating changes in the spectral range of color images, as well as the possibility of recording hidden (latent) information with its subsequent visualization (verification) by mechanical deformation of liquid crystal composite films. These films can be used to protect packaging of pharmaceutical and alcoholic products from counterfeiting and falsification, as well as to protect securities and documents.

Keywords: liquid crystals, LC polymers, composite materials, cholesteric mesophase, polymers