

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Бугаков Мирон Александрович

**ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ
ТРЕБЛОК-СОПОЛИМЕРЫ: СИНТЕЗ, ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ
И ФОТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

специальность 02.00.06 - высокомолекулярные соединения,
химические науки

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Н.И. Бойко

Москва – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Введение	5
2.	Обзор литературы.....	12
2.1.	Псевдоживая/контролируемая радикальная полимеризация	12
2.2.	Азобензолсодержащие полимеры	19
2.2.1.	Полимеры с ковалентно-присоединёнными азобензольными фрагментами	21
2.2.2.	Полимеры с нековалентно присоединёнными азобензольными группами.....	26
2.3.	Азобензолсодержащие блок-сополимеры	32
2.3.1.	Блок-сополимеры с ковалентно-связанными азобензольными группами .	33
2.3.2.	Блок-сополимеры с нековалентно-связанными азобензольными группами.....	45
3.	Экспериментальная часть.....	54
3.1.	Синтез анилинсодержащего мономера	54
3.2.	Синтез п-(6-Акрилоилоксиапроилоксифенил)-п-метоксибензоата	55
3.3.	Синтез 4-((4-нитрофенил)дiazенил)фенола	56
3.4.	Методики проведения полимеризации	56
3.4.1.	Доказательство протекания псевдоживого механизма.....	56
3.4.2.	Доказательство симметричности полиОПЦ-агентов.....	57
3.4.3.	Синтез полиОПЦ-агентов pA_n	58
3.4.4.	Синтез полиОПЦ-агентов pVP_n	58
3.4.5.	Синтез триблок-сополимеров pA_n -b- $pPhM_{80}$ -b- pA_n	59
3.4.6.	Синтез триблок-сополимеров pVP_n -b- $pPhM_{40}$ -b- pVP_n	59
3.4.7.	Синтез статистического сополимера $p(A_7$ -ran- $PhM_{30})$	60
3.4.8.	Методика проведения полимераналогичной реакции	61
3.4.9.	Методика получения полимеров с водородно-связанными азобензольными группами.....	61
3.5.	Физико-химические методы исследования	62
3.5.1.	Поляризационно-оптическая микроскопия	62
3.5.2.	Спектроскопические исследования	62

3.5.3.	Гельпроникающая хроматография.....	65
3.5.4.	Дифференциальная сканирующая калориметрия	66
3.5.5.	Рентгеноструктурный анализ.....	66
3.5.6.	Атомно-силовая микроскопия	66
3.5.7.	Просвечивающая электронная микроскопия.....	66
4.	Результаты и из обсуждение	68
4.1.	Синтез полимеров различной молекулярной архитектуры.....	68
4.1.1.	Триблок-сополимеры с ковалентно-присоединенными азобензольными группами.....	70
4.1.2.	Триблок-сополимеры с водородно-связанными азобензольными группами.....	85
4.2.	Фазовое поведение и морфология триблок-сополимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами	92
4.2.1.	Фазовое поведение образцов сравнения.....	93
4.2.2.	Фазовое поведение и морфология триблок-сополимеров.....	96
4.3.	Фазовое поведение и морфология триблок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами	102
4.3.1.	Фазовое поведение образцов сравнения.....	102
4.3.2.	Фазовое поведение и морфология триблок-сополимеров.....	103
4.4.	Фотохимические и фотооптические свойства полимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами	114
4.4.1.	Фотохимические свойства растворов полимеров	114
4.4.2.	Фотохимические свойства пленок синтезированных полимеров	119
4.4.3.	Фотоориентационные процессы в пленках полимеров	124
4.4.4.	Запись голографических дифракционных решеток в пленках полимеров	143
4.5.	Фотооптические свойства полимеров с водородно-связанными азобензольными группами.....	157
4.5.1.	Фотоориентация	157
4.5.2.	Фотопереориентация	171
4.5.3.	Отжиг фотоориентированных пленок	178

4.5.4. Особенности записи изображений на пленках триблок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами	181
5. Заключение.....	183
Выводы	184
Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.....	185
6. Список сокращений.....	187
7. Список литературы	189
Благодарности.....	205

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В последние десятилетия исследователи, работающие в области химии и физики высокомолекулярных соединений, уделяют повышенное внимание синтезу и изучению функционально-интегрированных полимеров с локально-регулируемой структурой и оптическими свойствами, что связано с поиском новых инновационных материалов для оптоэлектроники.

К числу таких «умных» материалов, несомненно, относятся фотохромные жидкокристаллические (ЖК) блок-сополимеры. Блочное строение таких соединений обеспечивает их способность к образованию микросегрегированных систем, способных к спонтанной самосборке, формируя целый набор периодических упорядоченных наноструктур, размер и морфология которых контролируется длиной, химической природой и взаимным расположением составляющих их блоков. Наличие мезогенных групп в макромолекулах определяет формирование определенного типа мезофаз, обеспечивая анизотропию физических свойств системы, а фотохромные группы предопределяют возможность управления оптическими свойствами и морфологией блок-сополимеров за счет фотоиндуцированных ориентационных процессов.

Исследование таких «гибридных» блок-сополимеров, проявляющих необычное конкурентное поведение, обусловленное сочетанием светуправляемой фазово-разделенной супрамолекулярной структуры, вызванной «несмешиваемостью» субблоков, и собственного, различного ЖК порядка внутри каждого блока, является актуальным с точки зрения расширения возможностей регулирования их физико-химических свойств, как за счет управления молекулярным строением, так и за счет светового воздействия.

Степень разработанности темы. На сегодняшний день наиболее изученными являются гребнеобразные фотохромные азобензолсодержащие блок-сополимеры, состоящие из аморфных блоков линейной структуры и гребнеобразных ЖК субблоков. Полученные результаты демонстрируют способность таких блок-сополимеров к перестроению своей супрамолекулярной структуры под воздействием электромагнитных полей, приводящих к изменению их физико-химических свойств, включая оптические характеристики. Однако, гребнеобразные фотохромные блок-сополимеры, построенные только из ЖК субблоков, содержащих различные по химической природе мезогенные боковые звенья,

до момента постановки данной работы были представлены в литературе лишь единичными работами, посвященными диблок-сополимерам.

Дизайн фотохромных блок-сополимеров, содержащих мезогенные группы с определенной функциональной нагрузкой в каждом субблоке, открывает перспективы для создания фотоуправляемых материалов с локально (на уровне субблоков) регулируемыми оптическими свойствами, супрамолекулярной структурой и морфологией. Такие полимеры могут представлять практический интерес в качестве новых функциональных материалов для фотоники и электрооптики.

Цель данной работы заключалась в разработке подходов к получению новых гребнеобразных фотохромных ЖК триблок-сополимеров, содержащих мезогенные группы в каждом субблоке, и установлении взаимосвязи между их химическим строением, типом структурной организации, морфологией и характером фотоориентационных процессов, происходящих в их тонких пленках под действием света, с целью получения информации о возможном раздельном или совместном управлении субблоками в процессе облучения.

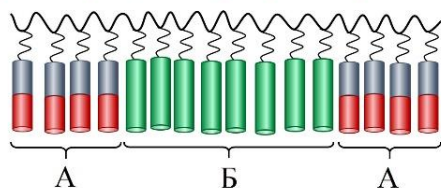
В качестве объектов исследования были выбраны симметричные гребнеобразные А-Б-А типа ЖК триблок-сополимеры различного состава и молекулярной массы, в которых мезогенные метоксифенилбензоатные (**PhM**) группы (Б-субблок) были ковалентно связаны с основной полимерной цепью, а мезогенные азобензолсодержащие группы (А-субблоки) присоединялись через ковалентную (**AzoA** фрагменты) или водородную (**Azo** фрагменты) связи (Рисунок 1).

Выбор мезогенных фенилбензоатных групп был обусловлен тем, что такие группы широко используются для получения ЖК полимеров. В тоже время, азобензолсодержащие фрагменты за счет анизометричной формы не только обеспечивают возможность формирования ЖК фазы, но и, являясь хромофорами, придают полимерам чувствительность к световому воздействию благодаря фотоиндуцированным процессам (обратимой *транс-цис* изомеризации и фотоориентации), протекающим в фотохромных группах. Для получения водородно-связанных ЖК полимеров, в качестве А-субблоков использовали поли-4-винилпиридин (**pVP**), легко образующий водородные связи с азобензолсодержащим фенолом (**AzoOH**, Рисунок 1).

Фотохромные ЖК триблок-сополимеры

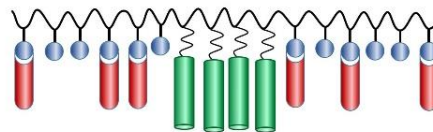
С ковалентно-связанными
фотохромными группами

$pAzoA_x-b-pPhM_{80}-b-pAzoA_x$ $x = 4, 10$



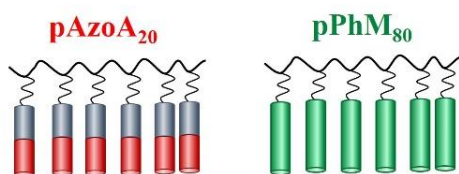
С водородно-связанными
фотохромными группами

$pVP_{n-m}Azo_m-b-pPhM_{40}-b-pVP_{n-m}Azo_m$ $n = 20, m = 10$
 $n = 60, m = 30$

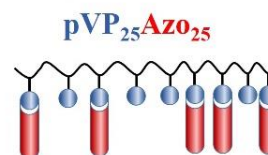


Образцы сравнения

Гомополимеры



Фотохромный сополимер



Статистический сополимер

$p(AzoA_7-ran-PhM_{30})$

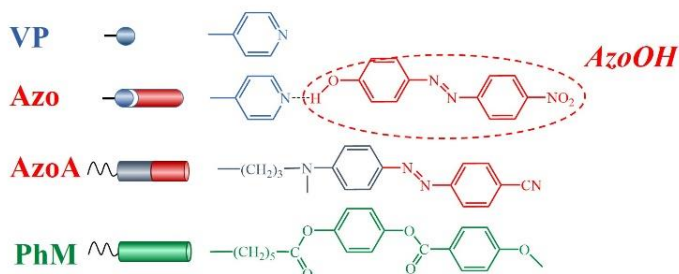
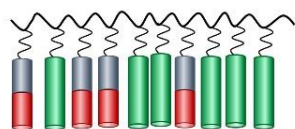


Рисунок 1. Схематическое изображение синтезированных в работе полимеров. Подстрочные индексы указывают на степень полимеризации субблоков.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие конкретные задачи:

1. Разработать методы получения и осуществить синтез новых симметричных фотохромных ЖК триблок-сополимеров, содержащих мезогенные группы в каждом субблоке, присоединенные к полимерной цепи через ковалентную или водородную связь.
2. Синтезировать гомополимеры, соответствующие индивидуальным субблокам триблок-сополимеров, а также статистические сополимеры, являющиеся модельными соединениями по отношению к триблок-сополимерам.
3. Изучить фазовое поведение, структуру мезофаз и морфологию всех синтезированных блок-сополимеров и модельных соединений.

4. Исследовать фотохимические и фотооптические свойства азобензолсодержащих блок-сополимеров, включая фотоориентационные процессы, проходящие в их тонких пленках под действием поляризованного излучения, а также влияние термической предыстории на данные процессы с целью получения информации о возможном раздельном или совместном управлении субблоками в процессе облучения. Провести сравнительный анализ фотооптических свойств в ряду гомополимер, статистический сополимер и блок-сополимер.
5. Изучить возможность записи голографических дифракционных решеток и латентной записи информации на пленках синтезированных азобензолсодержащих триблок-сополимеров.

Научная новизна.

- В работе впервые разработан подход к получению нового класса гребнеобразных фотохромных симметричных ЖК триблок-сополимеров акрилового ряда, содержащих мезогенные группы в каждом из субблоков. Он основан на получении методом радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи по механизму присоединение-фрагментация (ОПЦ-полимеризация) так называемых «базовых» блок-сополимеров, содержащих мезогенные фенилбензоатные группы и реакционно-способные анилиновые или пиридиновые группы, способные в дальнейшем вступать в реакцию азосочетания или образовывать водородную связь с низкомолекулярным фотохромным прекурсором, соответственно.
- Впервые синтезированы новые фотохромные ЖК триблок-сополимеры, содержащие мезогенные группы в каждом субблоке, при этом фотохромные азобензолсодержащие мезогенные группы присоединялись к полимерной цепи через ковалентную или водородную связи.
- Обнаружено формирование микрофазово-разделенных структур в полученных триблок-сополимерах, показаны критерии их образования и установлен характер распределения субблоков макромолекул в микросегрегированных структурах.
- Впервые продемонстрировано влияние природы связывания фотохромных групп в триблок-сополимерах (ковалентная или водородная связь) на характер их фотоориентации под действием линейно-поляризованного света. Облучение свежеприготовленных пленок триблок-сополимеров с ковалентно-связанными

азобензольными группами приводит к процессу ориентации только этих групп в то время как фенилбензоатные группы остаются разупорядоченными. В триблок-сополимерах с водородно-связанными азобензольными группами наблюдается кооперативный процесс фотоориентации фотохромных и нефотохромных групп.

- Впервые показано, что, используя последовательно стадии облучения линейно поляризованным светом и термического отжига пленок триблок-сополимера с ковалентно-связанными мезогенными азобензольными группами, можно получать образцы с взаимно перпендикулярной ориентацией мезогенных групп различной химической природы.
- Впервые проведено сравнительное исследование процесса записи голографических дифракционных решеток в ряду гомополимер – статистический сополимер – триблок-сополимер, и показано, что в случае триблок-сополимера возможна запись исключительно ориентационной дифракционной решетки при полном отсутствии изменений рельефа поверхности.

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что установлено влияние молекулярного строения фоточувствительных триблок-сополимеров (химическая структура мономерных звеньев субблоков, характер связи между полимерной цепью и фотохромной мезогенной группой, степень полимеризации субблоков) на их физико-химические свойства. Полученные результаты важны для развития представлений о характере фотоориентационных процессах, проходящих в пленках фотохромных ЖК блок-сополимеров под действием светового облучения, а также для разработки теоретических основ предсказания свойств таких блок-сополимеров в массе и тонких пленках.

Практическая значимость работы. Предложенные в работе подходы к получению симметричных фотохромных ЖК триблок-сополимеров, содержащих мезогенные группы в каждом субблоке, позволяют существенно расширить возможности синтеза фотохромных ЖК блок-сополимеров. Это открывает широкие перспективы для создания новых полимерных систем, способных к самопроизвольному образованию сложных периодически упорядоченных надмолекулярных структур, внутренняя организация которых регулируется с помощью света и термического отжига. Такие блок-сополимеры с управляемой модуляцией показателя преломления на нанометровом

масштабе могут служить основой для разработки нового поколения перспективных материалов, применяемых в фотооптике, фотонике, голографии.

Методология и методы исследования базировались на комплексном подходе к решению поставленных в диссертации задач, заключающемся в синтетическом дизайне фотохромных ЖК блок-сополимеров и использовании современных экспериментальных и теоретических методов исследования их физико-химических свойств, включая синтезированные модельные полимеры: гомополимеры и статистические сополимеры. В работе применяли следующие методы исследования: гель-проникающая хроматография (ГПХ), поляризационная оптическая микроскопия (ПОМ), рентгеноструктурный анализ (РСА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), поляризационная УФ-видимая спектроскопия, а так же ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

- Подход к синтезу новых фотохромных ЖК симметричных триблок-сополимеров, содержащих мезогенные группы в каждом субблоке и доказательство строения синтезированных блок-сополимеров
- Структурно-фазовые модели упаковки боковых мезогенных групп в синтезированных фотохромных ЖК триблок-сополимерах
- Влияние природы связывания фотохромных групп (ковалентная или водородная связь) с основной полимерной цепью на характер фотоориентационных процессов, протекающих в их пленках под действием поляризованного света.
- Раздельное управление мезогенными группами разной химической природы, расположенных в разных субблоках фотохромного ЖК триблок-сополимера путем облучения светом и отжигом
- Голографическая и латентная запись информации в пленках изученных триблок-сополимеров.

Личное участие автора являлось основополагающим и заключалось в непосредственном участии во всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления полученных результатов.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждена тем, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных подходов и методов: ГПХ, УФ-видимая и ИК спектроскопия, ПОМ, ПЭМ, АСМ, РСА, ДСК. Результаты работы были представлены на Первой всероссийской конференции по жидким кристаллам (Иваново, 17-21 сентября, 2012), Международной конференции аспирантов и студентов «Ломоносов-2013» (Москва, 8-13 апреля, 2013), Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры-2014» и «Полимеры-2017» (Москва, 27-31 января, 2014 и 13-17 июня, 2017), XII Международной конференции по наноструктурированным материалам NANO 2014 (Москва, 13-18 июля, 2014), 6-й Международной Коллоидной Конференции (Берлин, 19-22 июня, 2016). X Международной конференции молодых ученых по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017» (Санкт-Петербург, 4-7 апреля 2017). 14-й Европейской конференции по жидким кристаллам (Москва, 25-30 июня, 2017).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, включая 3 оригинальные статьи, из которых 1 статья опубликована в рецензируемом научном журнале из списка, определенного Минобрнауки РФ, входящим в международные базы данных, 2 статьи опубликованы в рецензируемых научных журналах, индексируемых по базе Web of Science, а также 7 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы (160 наименований). Работа изложена на 204 страницах, содержит 111 рисунков, 18 таблиц.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

2.1. Псевдоживая/контролируемая радикальная полимеризация

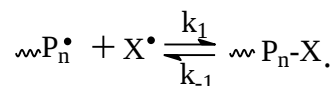
Классическая радикальная полимеризация вследствие протекания необратимого бимолекулярного обрыва, не позволяет осуществить точный контроль над строением синтезируемых макромолекул. Для осуществления контроля молекулярно-массовых характеристик полимеров и проведения направленного синтеза полимеров с регулируемым строением цепи в настоящее время широкое распространение получили методы псевдоживой/контролируемой радикальной полимеризации.

По существу, любой метод контролируемой радикальной полимеризации основан на равновесии между растущими и «спящими» цепями, причем равновесие сдвинуто в сторону «спящих» цепей. Все цепи периодически «пробуждаются», «подрастают» на некоторое количество звеньев и опять деактивируются. Такой обмен между активными и неактивными цепями позволяет осуществить медленный, но одновременный рост всех цепей, сохраняя при этом концентрацию макрорадикалов достаточно низкой, чтобы минимизировать бимолекулярный обрыв растущих цепей. Другим важным условием реализации псевдоживого механизма является достаточно быстрое инициирование всех растущих цепей. Количественно это выражается заметно большей скоростью расхода инициатора (агента передачи цепи) по сравнению с скоростью расхода мономера.

В идеальном случае при синтезе методом контролируемой радикальной полимеризаций должен получаться полимер со степенью полимеризации $P_n = [M]_0 \cdot q/[I]_0$ (где $[M]_0$ и $[I]_0$ – начальные концентрации мономера и инициатора (агента передачи цепи) и с полидисперсностью, близкой к распределению Пуассона $P_w/P_n = 1 + 1/P_n$. Так же в ходе процесса должны сохраняться концевые функциональные группы в каждой макромолекуле. Проверка выполнимости этих условий в системе реализуется, как правило, путем анализа кинетических зависимостей полимеризации, а также зависимостей степени полимеризации и полидисперсности от конверсии [1].

К настоящему времени описано несколько механизмов контролируемой радикальной полимеризации. Среди них можно выделить два основных типа механизма «оживления» макрорадикалов.

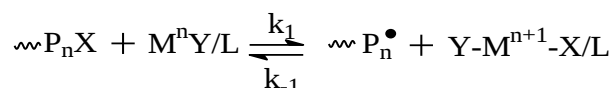
Первый из них – это механизм обратимого ингибирования. В основе данного механизма лежит равновесие:



В результате такой реакции образуется аддукт $\sim P_n-X$ с лабильной концевой связью, которая может разрываться в ходе процесса. При разрыве лабильной связи образуется радикал роста $\sim P_n^\bullet$ и радикал $X^\bullet$. В качестве $X^\bullet$ широко используются радикалы нитроксидов, который вследствие стерических затруднений не могут взаимодействовать друг с другом [2, 3]. Данный метод успешно используется для контролируемой полимеризации преимущественно стирола и его производных, но редко применим для мономеров других типов.

Другим механизмом, по которому может протекать псевдоживая радикальная полимеризация, является механизм обратной передачи цепи. Известно два вида контролируемой полимеризации, которые протекают по такому механизму: полимеризация с вырожденной передачей цепи и полимеризация с обратимой реакцией передачи цепи по механизму присоединения-фрагментация (ОПЦ полимеризация).

Полимеризация с вырожденной передачей цепи получила активное развитие в середине 90-х годов в работах Matyjaszewski [4, 5]. Продолжением этих работ стало развитие метода ATRP (*atom-transfer radical polymerization*) – полимеризации с переносом атома галогена [6, 7]. В такой системе устанавливается следующее динамическое равновесие между «живыми» и «спящими» цепями:



Здесь $\sim P_n-X$ – спящая макромолекула, $\sim P_n^\bullet$ – активный макрорадикал, M^nY/L – металлокомплексный катализатор. В качестве металлокомплексов обычно используют бипиридилные и другие хелатные комплексы Cu (I), трифенилфосфин Ru (II), карбонилы Fe (II) или Ni (II).

Теперь рассмотрим более подробно метод ОПЦ-полимеризации. В настоящее время число соединений, способных выполнять роль агента обратной передачи цепи по механизму присоединение-фрагментация (далее ОПЦ-агенты) чрезвычайно велико, но, как правило, это органические серосодержащие соединения с двойной связью углерод-серы. К ним относятся различные дитиоэфиры (Рисунок 2а), тритиокарбонаты (Рисунок

2б), дитиокарбаматы (Рисунок 2в), ксантаты (Рисунок 2г). Ксантаты и дитиокарбаматы обычно используются с мономерами, у которых растущая цепь является достаточно плохой уходящей группой, такие как винилацетат, *N*-винилпирролидон и аналогичные виниловые мономеры[8]. ОПЦ-агенты данного типа не подходят для контролируемого синтеза полимером акрилового и метакрилового рядов и поэтому не будут рассматриваться в дальнейшем.

Наиболее активными ОПЦ-агентами для полимеризации акриловых, метакриловых, стирольных мономеров являются дитиобензоаты. Активность дитиобензоатов существенно зависит от природы уходящей группы [9–11]. С другой стороны, применение дитиобензоатов приводит к значительному замедлению полимеризации при полимеризации мономеров с большой константой роста k_p (акрилаты, акриламиды)[12].



Рисунок 2. Основные типы ОПЦ-агентов: дитиоэфиры (а), тритиокарбонаты (б), дитиокарбаматы (в), ксантаты (г).

Кроме того, дитиобензоаты более чувствительны к гидролизу и более легко разлагаются при взаимодействии с кислотами Льюиса, чем остальные ОПЦ-агенты. На практике дитиобензоаты обычно используют для полимеризации метакрилатов.

Например, в статье [13] использован 2-цианопроп-2-илдитиобензоат (Рисунок 3) для получения полностью ЖК диблок-сополимеров метакрилового ряда, содержащих боковые цианобифенильные и азобензольные мезогенные группы (Рисунок 4).

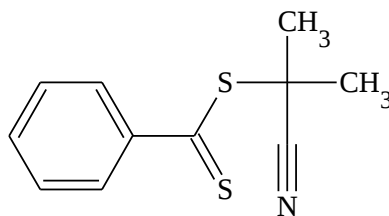


Рисунок 3. 2-цианопроп-2-илдитиобензоат.

Изучение процесса полимеризации показало, что в ходе синтеза высокомолекулярных ОПЦ-агентов и блок-сополимеров средняя молекулярная масса продуктов линейно увеличивалась с конверсией мономера, а полидисперсность полученных образцов оказывалась невысокой и не превышала 1.25, что говорит о контролируемом характере процесса. Однако, высокие мольные соотношения начальных концентраций инициатора и агента ОПЦ (1:3) вызывают ряд сомнений. В частности, встаёт вопрос о содержании «мёртвых» цепей, образованных за счёт квадратичного обрыва радикалов роста, неспособных участвовать в образовании блок-сополимера. Хотя авторы и не обсуждают этого вопроса, достаточно высокое соотношение $[I]_0:[\text{ОПЦ}]$ может послужить причиной образования значительного числа этих неактивных макромолекул.

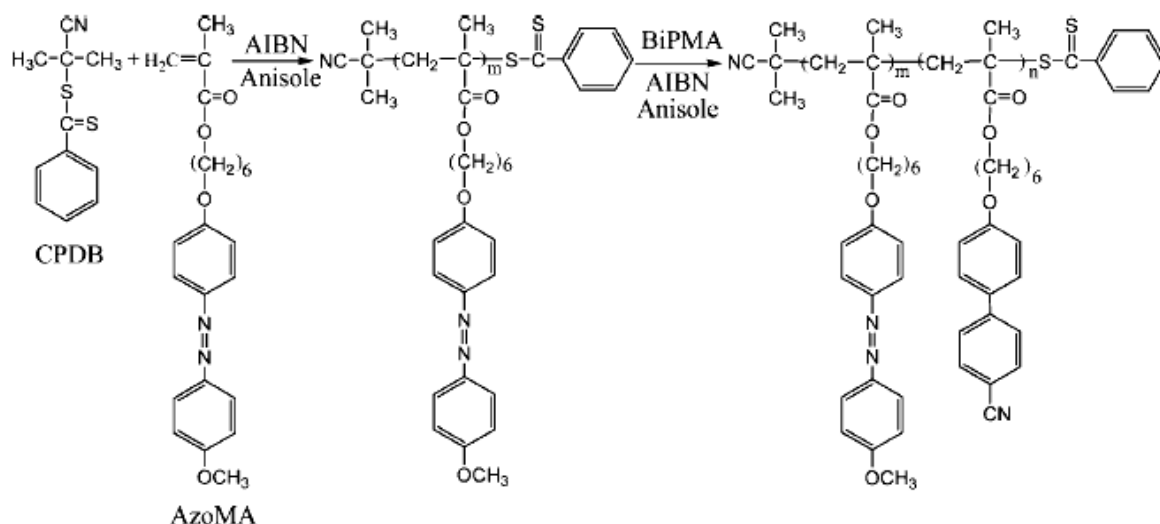


Рисунок 4. Схема синтеза жидкокристаллического гребнеобразного диблок-сополимера, содержащего азобензольные и цианобифенильные мезогенные группы [13].

Аналогичный ОПЦ-агент использован в работе [14] для получения ЖК диблок-сополимеров метакрилового ряда, содержащих холестериновые и фоточувствительные азобензольные группы (Рисунок 5).

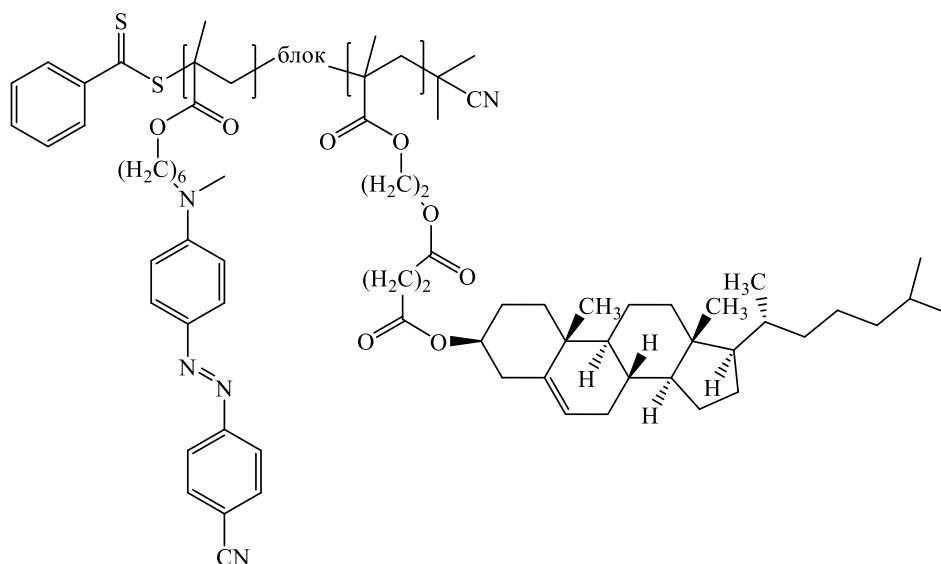


Рисунок 5. ЖК гребнеобразный диблок-сополимер, синтезированный в работе [14].

Авторы отмечают, что наличие азобензольного фрагмент отрицательно сказывается на процессе радикальной полимеризации, объясняя это замедлением радикальной полимеризации в присутствии азобензольного фрагмента, а также плохой растворимостью мономеров, содержащих такие группы в большинстве известных растворителей. По этой причине синтез диблок-сополимера был начат с получения полиОПЦ-агента на основе холестеринсодержащего мономера, который значительно лучше ведет себя при радикальной полимеризации. Полученный полиОПЦ-агент имел параметр полидисперстности равный 1.15. Однако, полидисперстность блок-сополимеров оказывается несколько выше (1.2 – 1.3), чем полиОПЦ-агента. Более того, полидисперстность увеличивается с увеличением доли азобензолсодержащего мономера в реакционной смеси.

В последние годы возрос интерес к ОПЦ-агентам с тритиокарбонатной группой. Тритиокарбонаты менее активны, чем дитиобензоаты и другие дитиоэфиры, но они практически не вызывают замедления полимеризации, более устойчивы к гидролизу и более доступны. Тритиокарбонаты могут быть симметричными и не симметричными, что следует из их структурной формулы. Использование несимметричных тритиокарбонатов, в которых один из заместителей является первичным алкильным радикалом, не способным выполнять роль уходящей группы, позволяет получить макромолекулы с концевой тритиокарбонатной группой. Если оба заместителя являются хорошими уходящими группами, то тритиокарбонатная группа может быть как концевой (метакрилаты), так и располагаться в центре макромолекулы (акрилаты) [15].

Использование ОПЦ-агентов с несколькими тритиокарбонатными группами позволяет получать полимеры с более сложной молекулярной архитектурой [8].

Так в работе [16] ОПЦ-агент СТА-РЕО-СТА (Рисунок 6) использован для получения триблок-сополимеров, содержащих холестериновые звенья и цепочку полиэтиленгликоля. Данный полиОПЦ-агент содержит две тритиокарбонатные группы разделенные цепью полиэтиленоксида, что позволяет получать симметричные триблок-сополимеры даже в случае метакриловых мономеров.

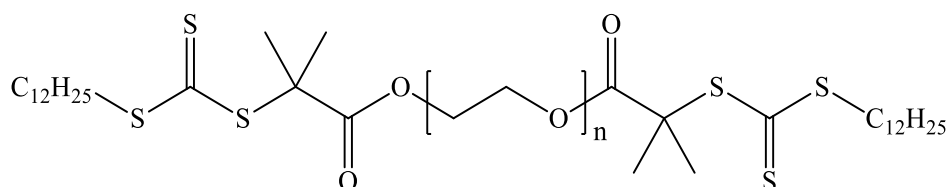


Рисунок 6. ОПЦ-агент СТА-РЕО-СТА, использованного в работе [16].

В работе установлено, что исходный полиОПЦ-агент полностью расходуется в ходе блок-сополимеризации и получаемые блок-сополимеры имеют невысокую полидисперсность. Однако, надо обратить внимание, что полидисперсность увеличивается с увеличением доли холестеринсодержащего мономера, причем это увеличение выражается в появлении низкомолекулярного «шлейфа» на кривой ГПХ. Это может быть связано с накоплением т.н. «мертвых цепей» в ходе протекания процесса полимеризации. Образование мертвых цепей в свою очередь вероятно вызвано достаточно низким соотношением [полиОПЦ-агент]:[инициатор], которое в данном случае равно 4.5.

На данный момент полностью ЖК симметричные триблок-сополимеры акрилового ряда (Рисунок 7) синтезированы и исследованы только в работе [17]. Для их синтеза использован симметричный тритиокарбонат с *трет*-бутильными уходящими группами. В ходе протекания процесса полимеризации наблюдается линейный рост степени полимеризации с ростом конверсии.

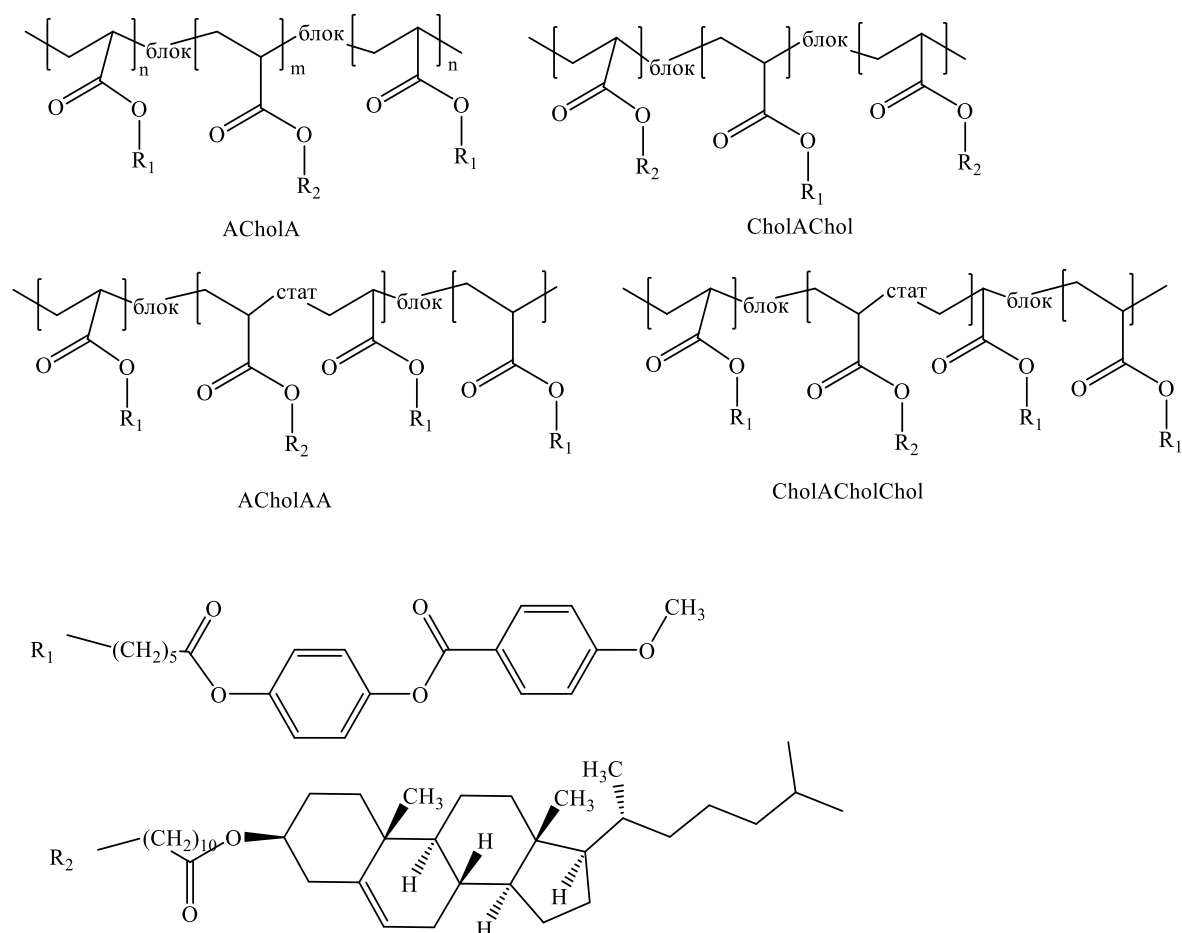


Рисунок 7. Химическая структура полностью ЖК триблок-сополимеров, синтезированных в работе [17].

При этом коэффициенты полидисперсности оказываются достаточно низкими (1.2-1.4) а полученные полиОПЦ-агенты – активными при синтезе блок-сополимеров. Это свидетельствует о протекании в системе псевдоживого механизма. Авторами установлено, что наиболее оптимальные концентрации мономера и инициатора равны 1.2 М и 10⁻³ М соответственно. Высокая концентрация мономера является необходимым условием успешного протекания псевдоживого механизма, а низкая концентрация инициатора минимизирует количество «мертвых» цепей. Стоит отметить, что дальнейшее повышение концентрации мономера оказывается невозможным ввиду его ограниченной растворимости в используемом растворителе (анизоле), а меньшие концентрации инициатора не позволяют инициировать полимеризацию.

2.2. Азобензолсодержащие полимеры

Азобензол и его производные обладают фотохромными свойствами. В общем случае фотохромизм — это обратимое, вызванное светом (УФ, видимым, ИК) превращение соединения А в соединение В, отличающимся от А спектром поглощения и внутренней энергией: $A \xrightleftharpoons[h\nu_2]{h\nu_1} B$ [18]. Введение фотохромных азобензольных групп в макромолекулы полимеров позволяет получать материалы, которые являются фоточувствительными как в растворе, так и в конденсированной фазе. В основе фотохромизма азобензольных производных лежит реакция *E-Z* изомеризации или *транс-цис* фотоизомеризации (Рисунок 8).

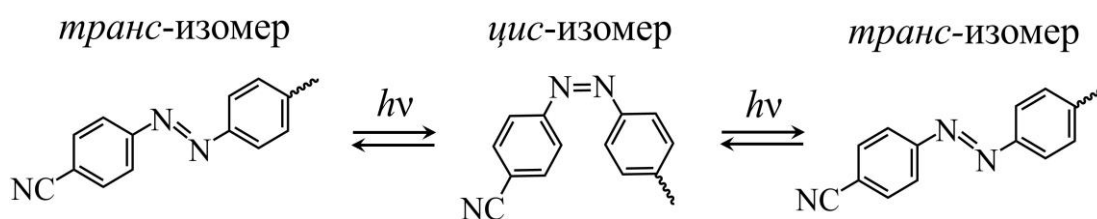


Рисунок 8. Схема протекания фотоизомеризации азобензольных фрагментов.

Изомеризация азобензольных групп фото и термически обратима и может осуществляться многократно без протекания побочных процессов. Благодаря циклическому процессу *транс-цис-транс* изомеризации в азобензолсодержащих материалах возможно наблюдение более сложных процессов, таких как фотоселекция, фотоориентация, массоперенос и т.д.

Строение полимерной цепи существенным образом влияет на фото- и термохромизм хромофоров в полимерной матрице. Однако, подробно данный вопрос изучен только для азохромофоров, ковалентно-присоединенных к полимерной цепи [19–21]. Так при температурах выше температуры стеклования, как и в случае растворов азобензолсодержащих полимеров термическая *цис-транс* изомеризация может быть описана как реакция первого порядка. В то же время при температуре ниже температуры стеклования термическая *цис-транс* изомеризация протекает, как правило, быстрее, чем в растворе: наблюдаются два независимых друг от друга процесса *цис-транс* изомеризации, кажущиеся энергии активации которых соответствуют поступательному или вращательному движению сегментов цепи полимера. Тем самым энергии активации

цис-транс изомеризации определяются механизмами релаксации полимера, а не изомеризацией по связи $N=N$ [20]. При этом для части азобензольных групп *цис-транс* изомеризация протекает примерно на порядок быстрее, чем в растворе, тогда как оставшаяся доля хромофоров характеризуется константой скорости сопоставимой с аналогичной величиной для раствора фоточувствительного полимера. Подобные процессы мало изучены в случае полимеров с нековалентно присоединенными азобензольными группами, но и там наблюдается похожая ситуация с разделением азобензольных групп на «быстрые» и «медленные» [22].

Ниже температуры стеклования полимерная матрица также влияет и на соотношение концентраций *цис*- и *транс*-изомеров в фотостационарном состоянии: даже при непрерывном облучении образцов светом с длиной волны максимума $\pi-\pi^*$ перехода концентрация *цис*-изомера азобензольных групп редко превышает 70-75%. [23, 24] Для низкомолекулярных аналогов и полимерных образцов при температуре выше температуры стеклования это значение может достигать 90%. [20] Такое различие объясняется ограничением сегментальной подвижности в полимерных образцах ниже температуры стеклования.

Следует также отметить, что в *транс*-форме азобензольные группы, обладая определенной жесткостью, планарностью и имея анизометричную форму, являются мезогенными. Такая особенность строения данных групп часто предопределяет образование ими нематических и смектических ЖК мезофаз. В отличие от *транс*-изомера, *цис*-изомер имеет изогнутую форму, что не позволяет ему образовывать ЖК фазы. Различие в геометрической форме изомеров азобензольного фрагмента позволяет осуществить переход из ЖК в изотропную фазу фотохимически, при условии достижения значительной концентрации *цис*-изомера в образце [25].

Как уже поминалось, азобензольные группы могут присоединяться к полимерной цепи либо через ковалентную связь, либо через один из типов нековалентных взаимодействий (водородная или галогеновая связь, ионная связь и т.д.). Рассмотрим свойства фоточувствительных полимеров, полученных с помощью каждого из этих подходов по отдельности.

2.2.1. Полимеры с ковалентно-присоединёнными азобензольными фрагментами

В работе [26] синтезированы азобензолсодержащие полимеры метакрилового ряда, образующие нематическую ЖК мезофазу; их строение показано на рисунке 9:

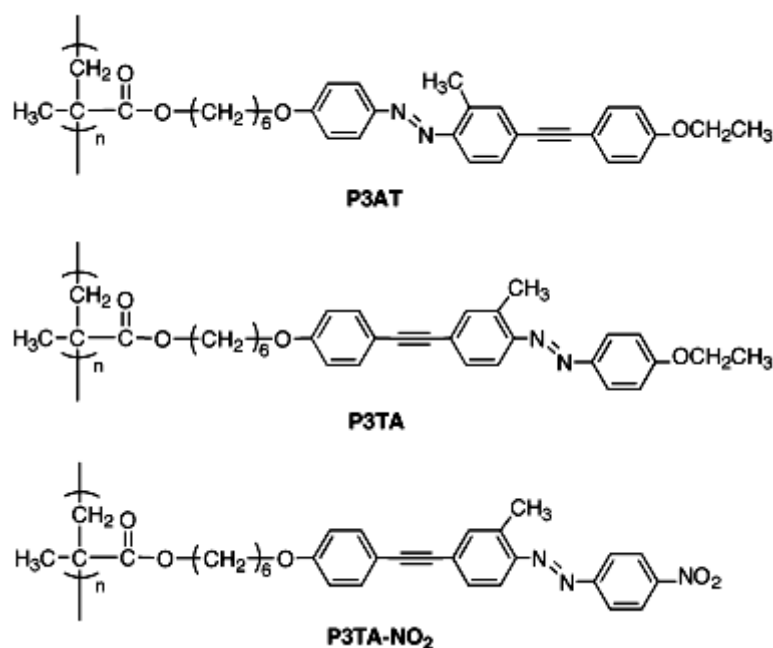


Рисунок 9. Строение азобензолсодержащих полимеров [26].

Азобензольные группы всех данных полимеров претерпевают обратимую *транс-цис* фотоизомеризацию и термическую *цис-транс* изомеризацию. Однако наличие пары донорного и акцепторного заместителей для полимера P3TA-NO₂ приводит к значительному сдвигу максимума поглощения в более длинноволновую область спектра и дестабилизации *цис*-формы для этого полимера. В фотостационарном состоянии при облучении образцов светом с длиной волны максимума π - π^* перехода полимер P3TA-NO₂ содержит только 7% *цис*-изомера, в то время как для других полимеров P3AT и P3TA содержание *цис*-формы было около 65%. В тоже время константы скорости термической *цис-транс* изомеризации для полимера P3TA-NO₂ при любой температуре имеют большее значение, чем для двух других полимеров.

Интересно отметить, что для силоксанового полимера с гибкой основной полимерной цепью не наблюдается отклонение кинетики процесса изомеризации от первого порядка даже ниже температуры стеклования [27].

Облучение азобензолсодержащих полимеров линейно-поляризованным светом приводит к появлению фотоиндуцированного дихроизма. На начальных стадиях данное явление обусловлено фотоселекцией, которая приводит к зависимости доли *цис*-изомера от угла между плоскостью поляризации падающего света и выбранным направлением. (Рисунок 10). При дальнейшем облучении наблюдается процесс фотоориентации, который заключается в ориентации длинных осей фотохромных групп перпендикулярно плоскости поляризации падающего света (Рисунок 10). В основе механизма данного процесса лежит сочетание циклически протекающей *транс-цис-транс* изомеризации и вращательной диффузии [28]. В случае азобензолсодержащих сополимеров облучение линейно-поляризованным светом приводит к ориентации как фотохромных так и мезогенных групп, что свидетельствует о кооперативном характере данного процесса. На рисунке 10 изображена схема данного процесса для аморфизованных пленок ЖК сополимеров. В данном случае фотохромные и мезогенные группы также ориентируются перпендикулярно по отношению к плоскости поляризации светам[29].

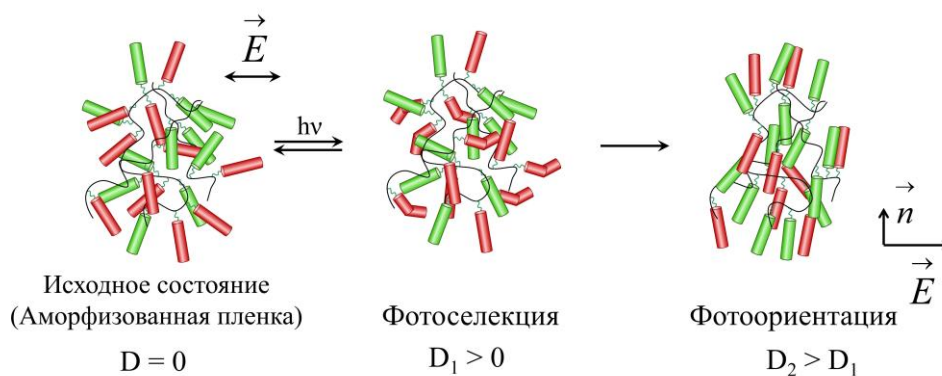
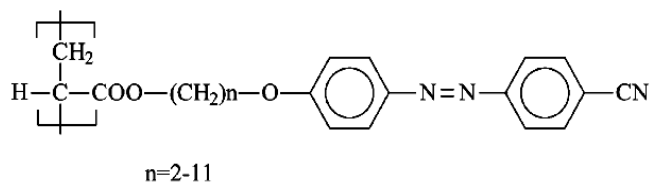


Рисунок 10. Схематическое представление процесса ориентации мезогенных нефотохромных (зеленые цилиндры) и мезогенных фотохромных (красные цилиндры) групп в аморфизованной пленке полимера.

Фотоиндуцированная ориентация сопровождается появлением фотоиндуцированного двулучепреломления Δn_{ind} , что приводит к резкому изменению оптических свойств пленок азобензолсодержащих полимеров. Обнаружено, что отжиг пленки после ее фотоориентации при температуре выше температуры стеклования часто приводит к увеличению оптической анизотропии [30]. Так, например, в работе[31] для гомополимера



параметр порядка S ($S = (A_{\parallel} - A_{\perp}) / (A_{\parallel} + 2A_{\perp})$, где $A_{\parallel}$ и $A_{\perp}$ - поглощение света с направлением поляризации, параллельным и перпендикулярным по отношению к направлению поляризации света при облучении) в течение отжига увеличивался с 0.14 до 0.34.

Введение в азобензолсодержащие полимеры нефоточувствительных звеньев приводит к получению сополимеров, свойства которых заметным образом отличаются от свойств гомополимеров. Так в работе [32] проведено сравнительное исследование статистического сополимера, содержащего холестериновый и азобензольный фрагменты, и азобензолсодержащего гомополимера (Рисунок 11).

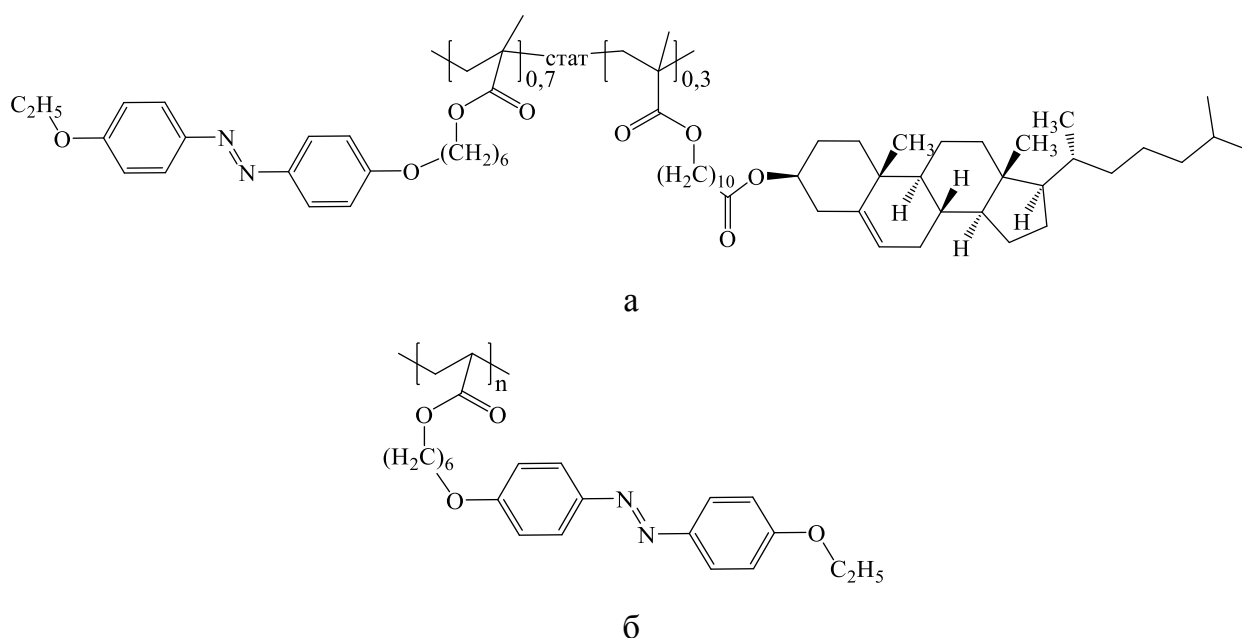


Рисунок 11. Химическая структура статистического сополимера (а) и гомополимера (б), исследованных в работе [32].

При облучении аморфизованных пленок таких полимеров линейно-поляризованным УФ светом с длиной волны 365 нм наблюдалось лишь небольшое значение наведенного дихроизма D ($D = (A_{\parallel} - A_{\perp}) / (A_{\parallel} + A_{\perp})$), которое быстро уменьшалось при дальнейшем облучении (Рисунок 12а). Однако, при облучении светом видимого диапазона (436 нм) значение дихроизма оказалось заметно выше, причем наибольшее значение достигалось для сополимера. Такое поведение объясняется высоким

содержанием *цис*-изомера при облучении УФ светом т.к. молекула *цис*-изомера обладает низкой анизотрией, что приводит к разрушению ориентационного порядка. Также сополимер и гомополимер имели разную скорость роста параметра порядка (Рисунок 12б). Похожую зависимость величины наведенного дихроизма от длины волны облучаемого света наблюдалась и в работе [33], где также изучался азобензолсодержащий сополимер.

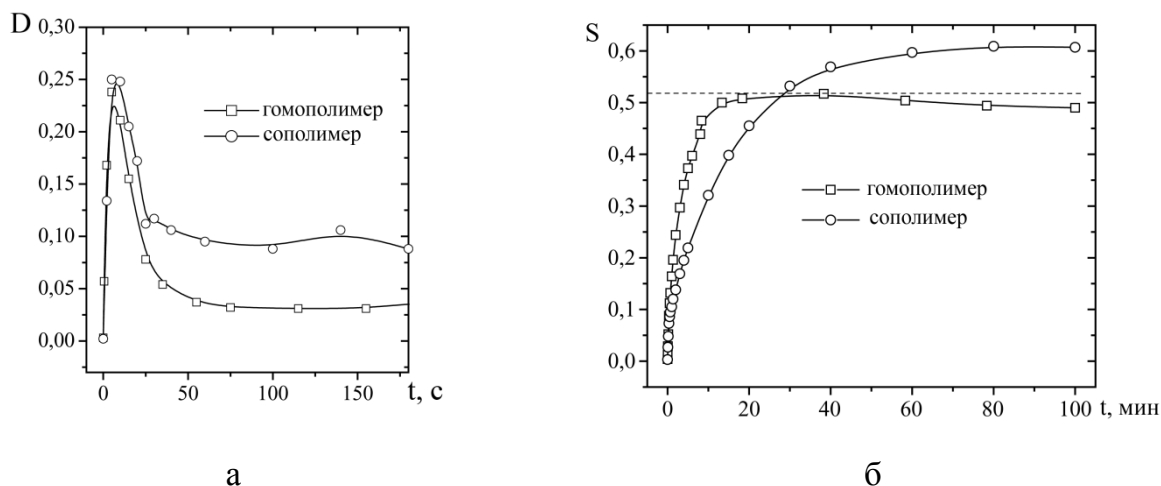


Рисунок 12. Изменение дихроизма (D) пленок полимеров во времени при облучении светом с длиной волны 365 нм (а) и изменение параметра порядка (S) пленок полимеров во времени при облучении светом с длиной волны 436 нм (б). [32]

Также авторы отмечают, что наличие холестериновых групп увеличивает тенденцию полимера образовывать гомеотропную ориентацию (т.е. выстраиваться перпендикулярно к плоскости подложки) при термической обработке, но одновременно уменьшает скорость фотоориентации хромофоров, по сравнению с гомополимером.

В работе [34] изучено наведение фотоиндуцированного двулучепреломления в гомеотропно ориентированных пленках статистических азобензолсодержащих сополимеров различного строения и состава (Рисунок 13). Обнаружено, что предельные значения двулучепреломления, а также динамика его роста в полимерах с одинаковым содержанием хромофоров зависит от молекулярного окружения фоточувствительных групп (Рисунок 14). Проведено сравнительное исследование процесса переориентации при комнатной температуре (в стеклообразном состоянии) и выше температуры стеклования (в ЖК фазе).

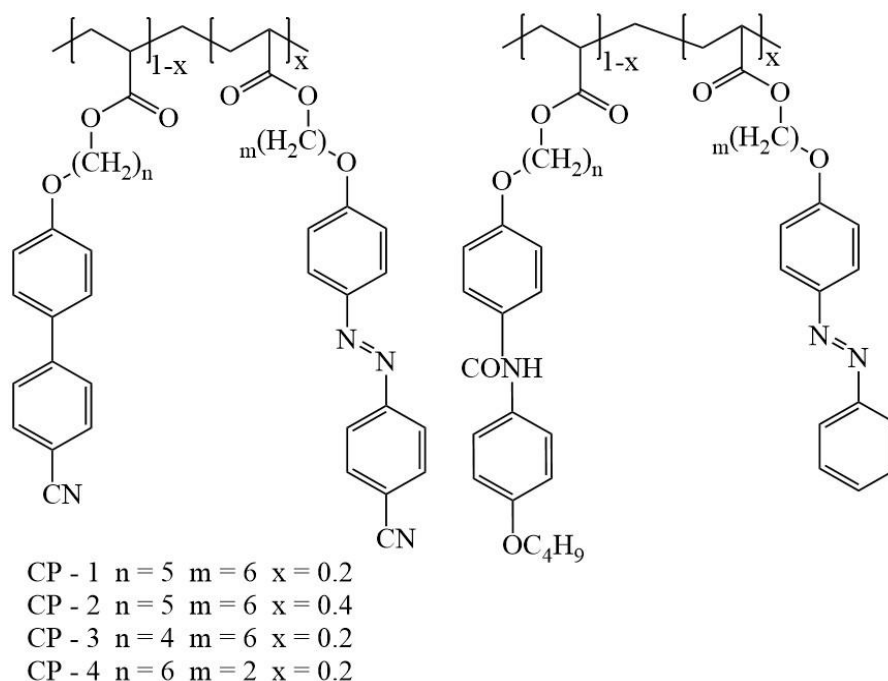


Рисунок 13. Химическая структура сополимеров, исследованных в работе [34].

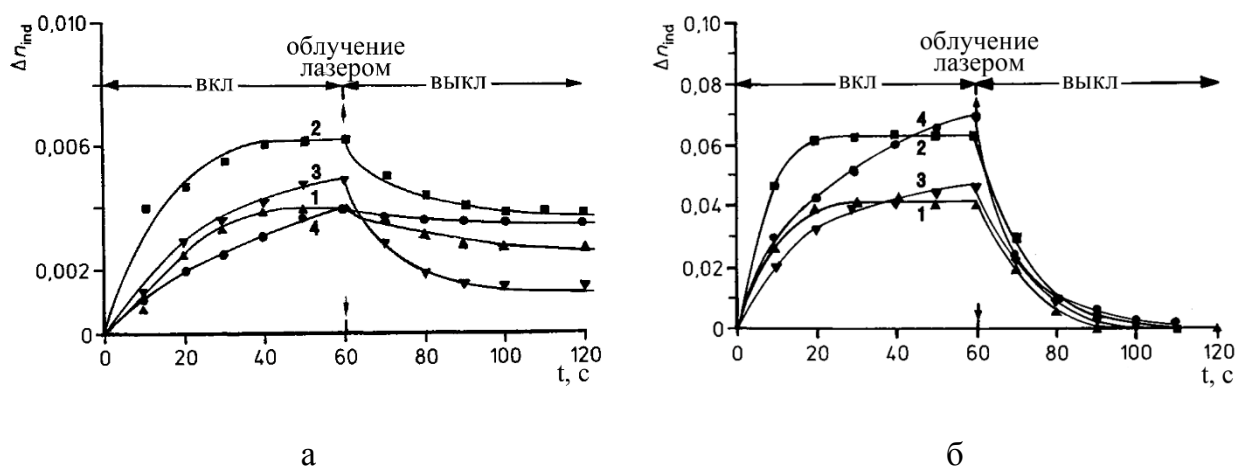


Рисунок 14. Зависимости двулучеприомления пленок полимеров от времени при облучении лазером и после его выключения при комнатной температуре (а) и выше температуры стеклования (б). [34]

Отмечается, что ориентация полимеров, образующих смектическую мезофазу, происходит значительно быстрее, чем полимеров, для которых характерно образование нематической мезофазы. Также показано, что для фотоориентации хромофоров требуется значительно больше времени (почти на два порядка) по сравнению с временем протекания фотохимического процесса *транс-цис* изомеризации.

2.2.2. Полимеры с нековалентно присоединёнными азобензольными группами

Использование нековалентных взаимодействий для присоединения хромофора к полимерной цепи имеет ряд преимуществ перед ковалентной связью, связанных в первую очередь с относительной легкостью синтеза фоточувствительного полимера, а также гибкостью в выборе строения фоточувствительных фрагментов [35–41]. С другой стороны, при составах близких к эквимольным между группами, образующими водородную связь, не всегда реализуется возможность для полного связывания низкомолекулярного компонента и появляется вероятность к образованию кристаллической фазы низкомолекулярным соединением [42, 43].

Наибольшее внимание на сегодняшний день среди полимеров с нековалентно присоединенными фоточувствительными группами уделяется полимерам с водородно-связанными азобензольными группами. С одной стороны, это обусловлено относительной стабильностью, доступностью и разнообразием компонентов, которые можно использовать для получения водородно-связанных полимерных систем, что обеспечивает широкие возможности для варьирования химического строения объекта исследования. С другой стороны, это связано с замечательными фотохимическими свойствами азобензольного фрагмента, которые были описаны в разделе 2.2. Среди всего многообразия пар функциональных групп, способных образовывать водородную связь наиболее удачным сочетанием для присоединения азобензольных фрагментов к полимерной цепи оказались фенольная группа и пиридиновый фрагмент, которые позволяют получать фоточувствительные полимеры практически с эквимольным соотношением компонентов, обеспечивая при этом, как показано ниже, полное связывание низкомолекулярного азобензольного производного.

Например, в работе [43] изучена серия фоточувствительных водородно-связанных полимеров с эквимольным соотношением между звеньями винилпиридина и азобензолсодержащего фенола (Рисунок 15а). Свежеприготовленные пленки изученных полимеров прозрачны и окрашены в оранжевый цвет, что характерно для азобензольных фрагментов. Однако, хранение при комнатной температуре приводит к помутнению образцов. Исследование методом SAXS показало наличие кристаллической фазы в таких мутных пленках, аналогичной кристаллической фазе, которую образуют индивидуальные

азобензолсодержащие фенолы. С другой стороны, для объемных образцов полимеров методами ПОМ, ДСК и малоуглового рентгеновского рассеяния установлено образование смектической ЖК фазы для всех изученных полимеров. Рентгеноструктурный анализ образцов был выполнен при температурах от температуры, превышающей температуру изотропизации на 15 °С до комнатной. Интересно отметить, что рефлексов, характерных для кристаллической фазы индивидуального азобензольного производного не наблюдалось при всех выбранных температурах. Вероятно, это обусловлено достаточно быстрой скоростью охлаждения (10°С/мин) и проведением измерений непосредственно во время охлаждения, что позволило подавить образование кристаллической фазы и обнаружить ЖК порядок в данных водородно-связанных системах. Все изученные полимеры характеризуются существенно более низкой температурой стеклования (от 34°С для производного с гексильным радикалом до 58°С для производного с децильным радикалом) по сравнению с исходных поли[винилпиридином], для которого она равна 150°С. Падение температуры стеклования авторы объясняют повышением мобильности полимерных цепей вследствие присутствия боковых азобензольных групп. Исходя из полученных данных, авторы предложили модель внутренней организации изученных система, которая характеризуется наличием ламеллярной микросегрегированной структуры, в которой цепи поли[винилпиридина] и азобензольные группы образуют слои (Рисунок 15б).

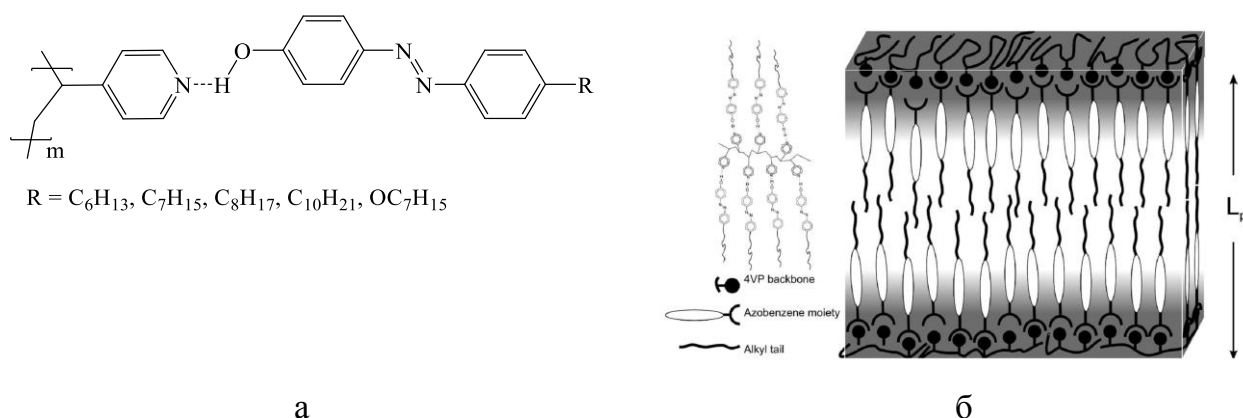


Рисунок 15. Химическая структура фоточувствительных полимеров с водородно-связанными азобензольными группами, изученных в работе [43] (а) и предполагаемая модель микросегрегированной структуры, образуемой ими (б).

В целом, заместитель, расположенный в *пара*-положении азобензольного ядра играет ключевую роль в фазовом поведении водородно-связанных полимеров с общей

химической структурой, изображенной на Рисунок 15а. Так в работе [44] проведено сравнительное исследование фазового поведения серии фоточувствительных полимеров с азобензольными фрагментами включающим в себя электродонорную ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), акцепторную ($-\text{CN}$) или нейтральную ($-\text{H}$) группу с соотношением между группами, образующими водородную связь от 0.05 до 1.0 (Рисунок 16а). В случае заместителей $-\text{H}$ и $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ при любых составах получаемые полимеры являются аморфными с температурой стеклования в диапазоне $60 - 100^\circ\text{C}$ в зависимости от состава. Напротив, в случае азобензольного фрагмента с нитрильной группой фоточувствительные полимеры характеризуются, по данным ПОМ, заметным двулучепреломлением в диапазоне составов от 0.35^1 до 1.0.

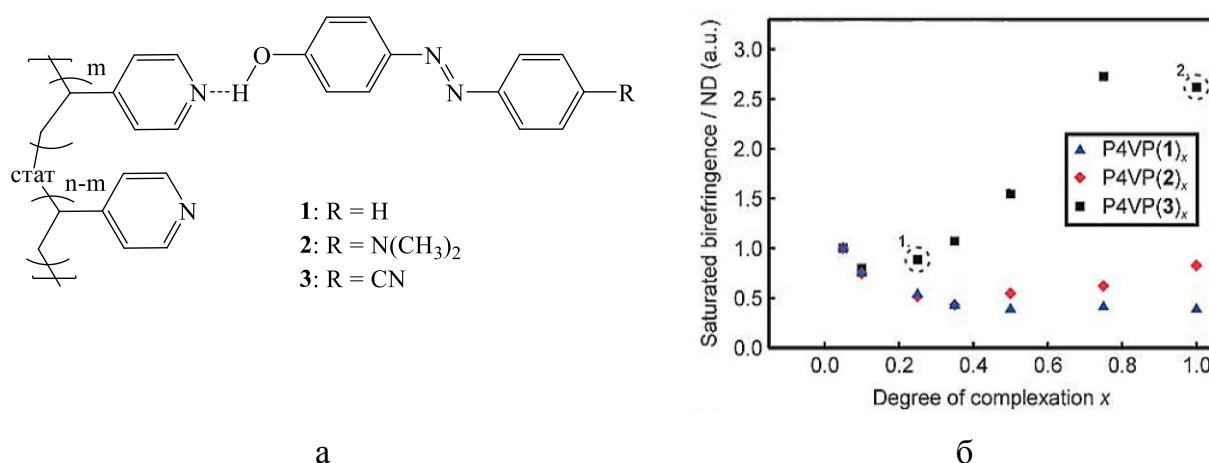


Рисунок 16. Химическая структура фоточувствительных полимеров (а) и зависимость предельного фотоиндуцированного двулучепреломления отнесенного к численной плотности азобензольных групп от состава для пленок этих полимеров (б). [44]

Причем, по мнению авторов, наблюдаемое дуолупреломление связано именно с образованием ЖК фазы в рассматриваемых полимерах, а образование кристаллической фазы низкомолекулярного азобензольного соединения не происходит. В качестве доказательства последнего, авторы ссылаются на отсутствие рефлексов, характерных для кристаллической фазы низкомолекулярного азобензольного производного, на рентгенограмме водородно-связанных полимеров вплоть до состава 1.0. Отсутствие ЖК фазы в случае заместителей $-\text{H}$ и $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ авторы связывают в первом случае с недостаточной анизометричностью азобензольного фрагмента, а во втором случае с

¹ Здесь и далее при указании составов полимеров с водородно-связанными азобензольными группами подразумевается, что указано мольное отношение азобензольных групп к пиридиновым звеньям.

большим объемом диметиламинного фрагмента, который препятствует образованию какой-либо упорядоченной фазы.

Помимо фазового поведения в работе проведено сравнение фотооптических свойств всех полимеров и установлено, что предельное значение фотоиндуцированного двулучепреломления отнесенное к численной плотности хромофоров² существенно зависит от заместителя в *пара*-положении азобензольного ядра (Рисунок 16б). Для полимеров, в которых азобензольные фрагменты либо не имеют заместителя в *пара*-положении, либо его роль выполняет группа $-N(CH_3)_2$ величина приведенного двулучепреломления максимальна при низких содержаниях азобензольного производного, что указывает на понижение мобильности fotocувствительных групп с ростом их концентрации. В случае же нитрильного заместителя рост концентрации хромофора приводит к почти трехкратному росту фотоиндуцированного двулучепреломления. Наблюдаемый эффект связан с кооперативными процессами, которые происходят наиболее выражено в последнем случае благодаря сильным межмолекулярным взаимодействиями между хромофорами. Также отмечается, что для всех аморфных образцов падение двулучепреломления после прекращения облучения достигает 50%, в тоже время для образцов, характеризующихся образованием ЖК фазы такого не наблюдается. Интересно отметить, что процесс записи голографической дифракционной решетки, также изученный в данной работе, наиболее эффективно протекает в случае полимера, содержащего азобензольный фрагмент с $-N(CH_3)_2$ группой. Таким образом, взаимодействия между хромофорами по-разному сказываются на процессах фотоориентации и голографической записи.

В работе [45] изучена серия азобензолсодержащих полимеров различного состава на основе поли[4-винилпиридина] и азобензолсодержащего фенола, содержащего нитрогруппу (Рисунок 17). В полученных fotocувствительных полимерах обеспечивается практически полное связывание низкомолекулярного азобензольного производного даже при эквимолярном соотношением между звеньями винилпиридина и фенольными группами. Все полученные полимеры аморфны с температурной

²Численная плотность хромофоров равна $\frac{d \cdot w(Azo)}{M(Azo)}$, где d – плотность сополимера, $w(Azo)$ – массовая

доля азобензольных групп в сополимере, $M(Azo)$ – молекулярная масса азобензольного звена. Рассмотрение такого параметра позволяет оценить вклад одиночного азобензольного фрагмента и обнаружить протекание кооперативных процессов в системе.

стеклования в интервале от 80 до 105°C в зависимости от состава (температура стеклования исходного поли[винилпиридина] была равна 150°C). Образование водородной связи и степень связывания доказывалось методом ИК спектроскопии.

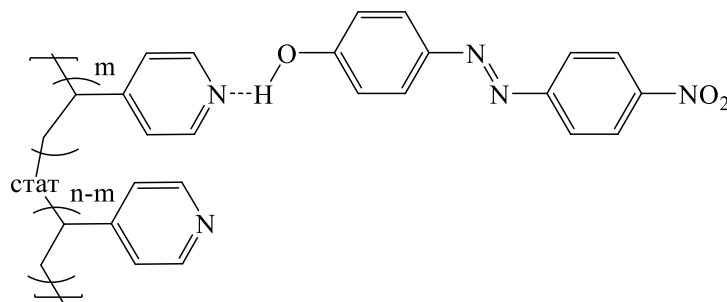


Рисунок 17. Общая химическая структура серии полимеров с водородно-связанными азобензольными группами, изученная в работе [45].

Изучение фотоориентационных свойств тонких пленок таких водородно-связанных азобензолсодержащих полимеров показало, что зависимость фотоиндуцированного двулучепреломления от содержания фотохромных групп полимеров линейна (Рисунок 18а).

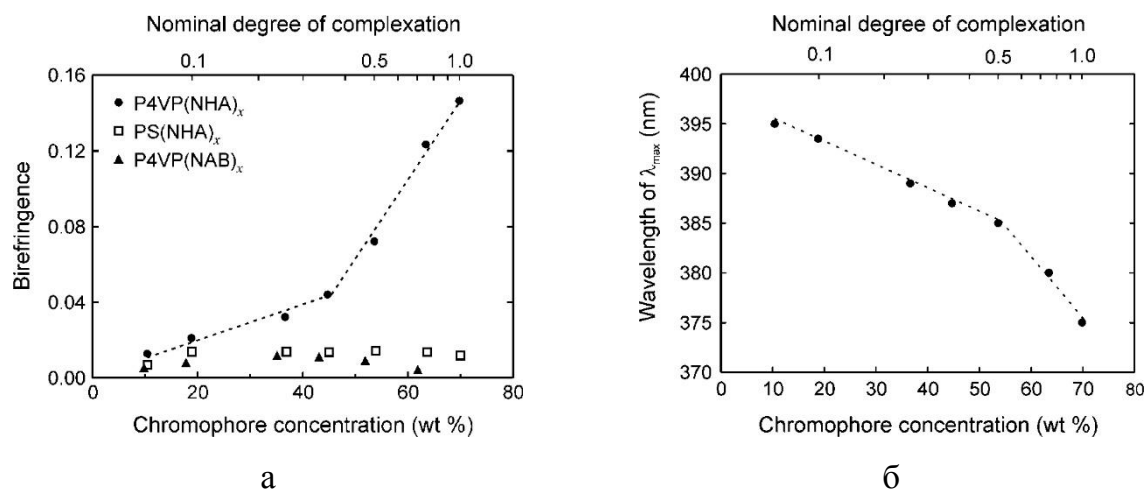


Рисунок 18. Зависимость фотоиндуцированного двулучепреломления (а) и максимума полосы поглощения азобензольных групп (б) от содержания хромофоров в водородно-связанных фоточувствительных полимерах, изученных в работе [45].

Однако в области состава равном 0.35 угол наклона прямой резко меняется. Авторы полагают, что превышение данной пороговой величины создает достаточную концентрацию хромофоров в образце для образования агрегатов азобензольных групп. Наличие агрегатов в свою очередь обеспечивает кооперативное поведение азобензольных групп при фотоориентации, что позволяет достигнуть более высоких значений

двулучепреломления. На образование агрегатов также указывает гипсохромный сдвиг положения максимума поглощения хромофоров, который увеличивает с ростом концентрации азобензолсодержащего фенола (Рисунок 18б). Кроме того, увеличение концентрации хромофоров повышает стабильность фотоиндуцированного двулучепреломления во времени, причем рост величины остаточного двулучепреломления начинается с содержания азобензольных групп равного 0.35, т.е. при меньших содержаниях хромофоров величина остаточного двулучепреломления не зависит от доли азобензольных групп.

Как и в случае фоточувствительных полимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами, для водородно-связанных азобензолсодержащих полимеров возможны процессы записи голографических дифракционных решеток. [22, 46–50]. Однако, наличие лабильной связи между хромофором и основной цепью приводит к некоторым особенностям в поведении таких фоточувствительных полимеров. Например, в работе [51] показано, что процессы записи голографических дифракционных решеток в водородно-связанных азобензолсодержащих полимерах могут протекать при экстремально низких содержаниях хромофоров (вплоть до состава 0.01). Другой особенностью является возможность удаления хромофора из записанной дифракционной решетки путем экстракции растворителем [49]. И хотя эта процедура приводит к падению дифракционной эффективности, она позволяет получить дифракционные решетки, работающие в широком диапазоне длин волн. Так же стоит отметить работу [52], в которой изучены процессы записи поляризационных голографических дифракционных решеток для полимера, изображенного на рисунке 19а. Обнаружено, что процесс записи приводит к образованию сложной модуляции поверхности пленки полимера (Рисунок 19б), которая, по существу, является наложением двух взаимно перпендикулярных дифракционных решеток значительно отличающихся периодом. Интересно, что такое явление наблюдается только для полимеров, полученных на основе поли[винилпиридина] с небольшой молекулярной массой ($M_w = 1000 - 5000$), в то время как для более высокомолекулярных образцов ($M_w = 7000 - 50000$) характерна запись обычной голографической дифракционной решетки.

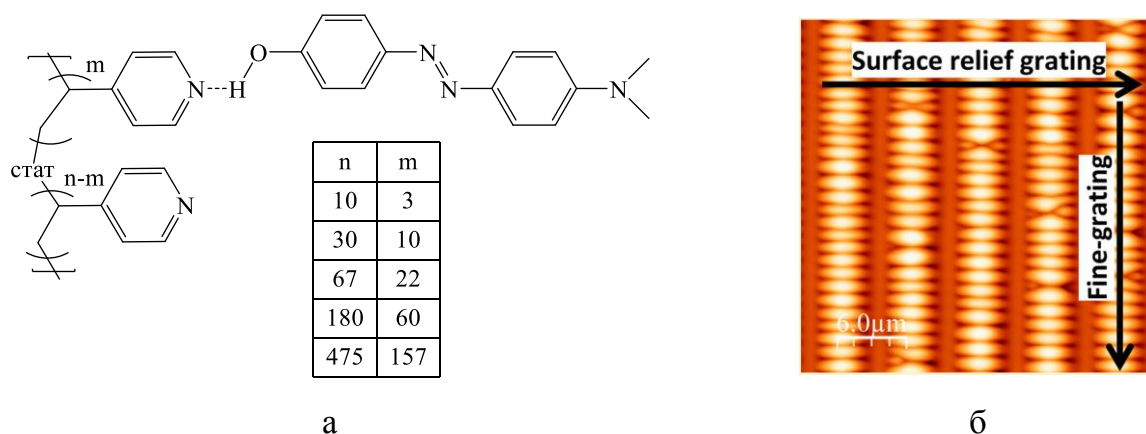


Рисунок 19. Химическая структура серии фоточувствительных полимеров (а) и топографическое изображение голографической дифракционной решетки, записанной на пленке полимера с $n = 30$, $m = 10$, полученное методом АСМ (б) [52].

Таким образом, результаты исследований фоточувствительных полимеров с водородно присоединенными азобензольными группами, описанные в мировой литературе, указывают, что, имея общие свойства с полимерами, содержащими ковалентно присоединенные хромофоры, данные системы имеют ряд особенностей, которые позволяют расширить область потенциального применения азобензолсодержащих полимеров, а также более детально понять фотооптические процессы, протекающие в пленках таких полимеров.

2.3. Азобензолсодержащие блок-сополимеры

Из-за чрезвычайно низкой энтропии смешения возможность растворения полимеров друг в друге определяется энергиями взаимодействия между мономерными звеньями полимеров. В большинстве случаев звеньям выгоднее контактировать с себе подобными, чем со звеньями другой химической природы. Это приводит к несмешиваемости гомополимеров и расслоению смеси на отдельные фазы [53]. Однако, иная ситуация наблюдается, если макромолекулы разной химической природы связаны между собой ковалентными связями, например, в случае блок-сополимеров. Здесь по-прежнему сохраняется тенденция каждой полимерной цепочки быть среди себе подобных, но расслоение на макроскопическом уровне становится не возможным. Из-за этого возникает микрофазовое разделение – явление самопроизвольного образования микрофаз, обогащенных индивидуальными компонентами. Это приводит к образованию

чрезвычайно разнообразных наноструктур [54–56]. Некоторые из них представлены на рисунке 20.

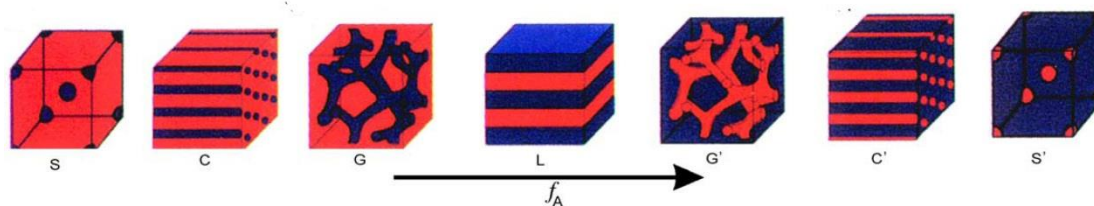


Рисунок 20. Некоторые типы микрофазового разделения, реализуемые в объеме диблок-сополимеров. Стрелкой указан рост объемной доли одного из звеньев. Обозначения структур: S – сферическая, C – цилиндрическая, G – гироидная, L – ламеллярная.

Особый интерес представляют блок-сополимеры, содержащие жидкокристаллические субблоки т.к. такие блок-сополимеры характеризуются с одной стороны, анизотропными свойствами жидких кристаллов, а с другой – характерными для блок-сополимеров свойствами образовывать микросегрегированные структуры на нанометровом масштабе. Присутствие в макромолекулах таких субблоков, содержащих фоточувствительные группы, позволяет управлять как состоянием мезофаз, так и микрофазово разделенной структурой. Из большого количества известных фоточувствительных групп для дизайна блок-сополимеров наиболее часто выбирают азобензольные фрагменты. Достоинства таких фотохромных групп заключаются в отсутствии побочных процессов при фотохимическом процессе *транс-цис* изомеризации, способности выступать в роли мезогенной группы, чрезвычайно большая разница в свойствах *цис*- и *транс*-изомеров. Дальнейшее рассмотрение посвящено исключительно азобензолсодержащим блок-сополимерам, в которых азобензольные фрагменты присоединены либо через ковалентную связь, либо через один из многочисленных типов нековалентных взаимодействий.

2.3.1. Блок-сополимеры с ковалентно-связанными азобензольными группами

Фазовое поведение и морфология

Наличие микрофазоворазделенной структуры в объеме блок-сополимера может определенным образом влиять на его фазовое поведение, создавая тем самым различие между термическим поведением субблоков, входящих в макромолекулу блок-

сополимера, и соответствующих гомополимеров аналогичной молекулярной массы. Такое различие наблюдалось в работе [57], где изучен блок-сополимер, содержащий цепочку полиэтиленгликоля и нематогенные азобензолсодержащие звенья (Рисунок 21).

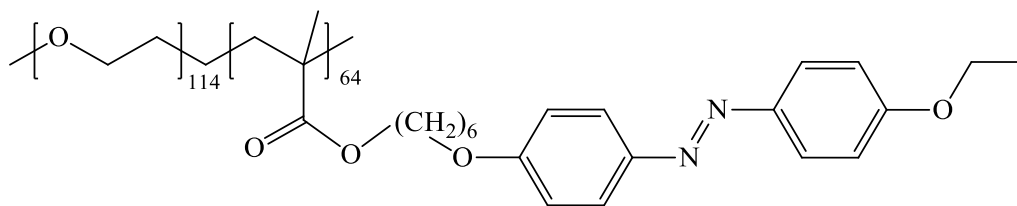


Рисунок 21. Химическая структура блок-сополимера, изученного в работе [57].

Исследование полимера методом ДСК показало, что при нагреве образца температуры переходов субблоков практически совпадают с соответствующими гомополимерами. Однако, при охлаждении расплава наблюдается некоторое уменьшение температуры изотропизации, что связано, по-видимому, с эффектом переохлаждения, и выраженное падение (-34°C вместо 43°C) температуры кристаллизации субблока ПЭГа. Затруднение кристаллизации субблока ПЭГа авторы связывают с наличием микрофазового разделения в пленке блок-сополимера. Аналогичный эффект наблюдался также в работе [58].

Исследование термически обработанных пленок блок-сополимера, изображенного на рисунке 21 методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) обнаружило наличие микрофазоворазделенной структуры, в которой цилиндры, образованные блоками ПЭГа диаметром порядка 6 нм, окружены ЖК матрицей, содержащей азобензольные группы (Рисунок 22, в). В тоже время в свежеприготовленной пленке отсутствуют какие-либо заметные структуры (Рисунок 22, а), что объясняется заторможенностью движения сегментов макромолекул при комнатной температуре.

Цилиндры в объеме блок-сополимера ориентированы перпендикулярно подложке, т.е. сонаправлены с мезогенными группами и образуют гексагональную упаковку. Такое поведение является результатом проявления т.н. надмолекулярного кооперативного эффекта. Это явление выражается в взаимодействии между процессами самоорганизации в блок-сополимере и микросегрегации не смешивающихся субблоков. Полученная трехмерная структура достаточно регулярна на весьма больших расстояниях (порядка 100 мкм). Подробное исследование механизма формирования цилиндрической структуры в структурно близком блок-сополимере, в котором этильная концевая группа

азобензольного фрагмента заменена на бутильную, проведено в работе [59]. Установлено, что начало образования гомеотропной ориентации в ходе отжига происходит на границе полимерная пленка – воздух. Авторы объясняют это гомеотропной ориентацией азобензольных групп, которая в свою очередь вызвана тем, что бутильным группам наиболее выгодно контактировать с воздухом, по сравнению с остальными молекулярными группировками блок-сополимера. Покрытие пленки блок-сополимера слоем поли[диметилсилоксана], который исключает контакт блок-сополимера с воздухом, и последующий отжиг приводит к ориентации мезогенных групп и цилиндрической структуры параллельно подложке. Подобное поведение наблюдается и для пленки соответствующего фоточувствительного гомополимера, покрытой слоем поли[диметилсилоксана]. Таким образом, управление ориентацией азобензольных групп с помощью поверхностных эффектов позволяет контролировать ориентацию микрофазово разделенной структуры вследствие проявления надмолекулярного кооперативного эффекта. Интересно также отметить, что при замене азобензольного фрагмента на структурно похожую мезогенную группу тенденция к гомеотропизации при отжиге пленок блок-сополимеров может исчезнуть, что продемонстрировано в работе [60].

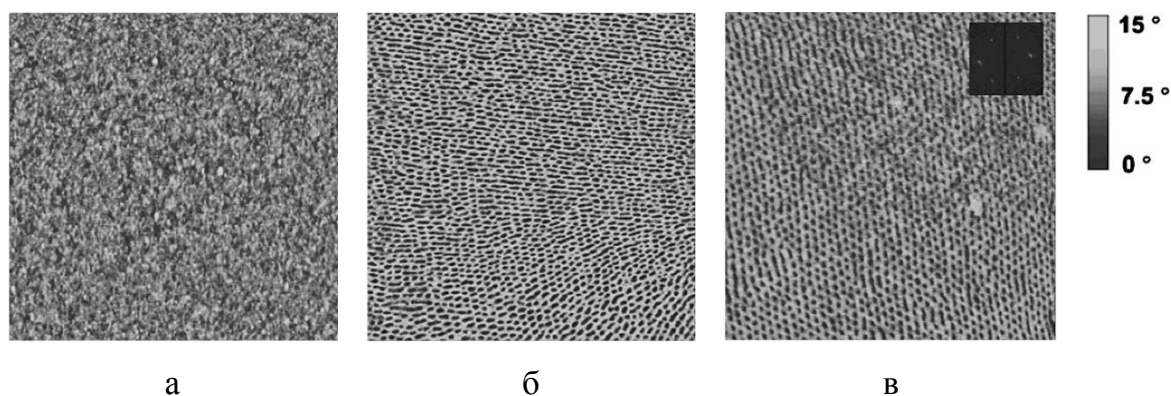


Рисунок 22. АСМ изображение, полученное в режиме фазового контраста, пленок полимеров с различной предысторией: свежеприготовленная пленка (а), пленка отожженная при 160°C в течение 4 часов (б) и 6 часов (в). Размер кадра 1 × 1 мкм [57].

Заметное влияние надмолекулярной структуры на фазовое поведение показано в работе [61], в которой исследованы серия триблок-сополимеров различного состава и диблок-сополимер (Рисунок 23).

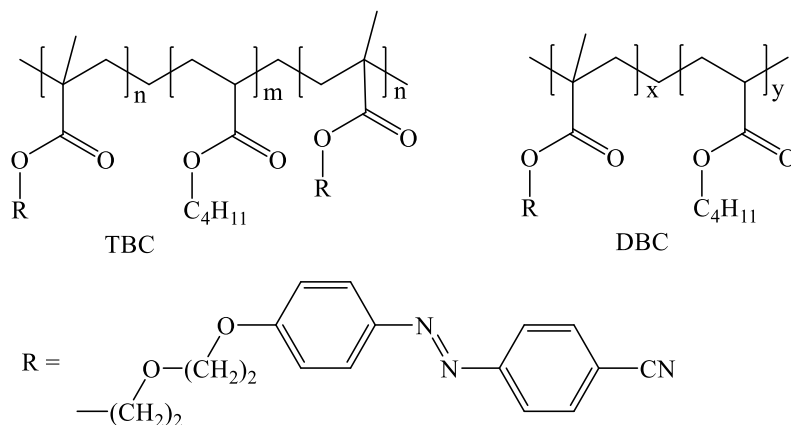


Рисунок 23. Блок-сополимеры, исследованные в работе [61].

В работе отмечается, что блок-сополимеры образуют смектическую и нематическую мезофазу по аналогии с азобензолсодержащим гомополимером. Однако, температуры перехода смектик (Sm) – нематик (N) для серии триблок-сополимеров сопоставимы с аналогичной величиной для гомополимера, а температуры перехода нематик (N) – изотропный расплав (I) заметно ниже, чем в гомополимере. При этом степень полимеризации ЖК субблоков в несколько раз выше, чем степень полимеризации гомополимера. И поскольку известно, что с ростом степени полимеризации температуры плавления ЖК фаз не уменьшаются, то данные эффекты связаны либо с блочным строением, либо с надмолекулярной структурой. В случае диблок-сополимера, по сравнению с гомополимером, наблюдается рост температуры перехода N – I, а температуру перехода Sm – I, по словам авторов, определить не удалось. В данном случае степень полимеризации ЖК субблока заметно ниже, чем в гомополимере. Стоит отметить, что триблок-сополимеры и диблок-сополимер имели разный состав, что несколько затрудняет количественное сравнение полученных данных. Несколько иная ситуация обнаружена в работе [62], где изучено фазовое поведение симметричных триблок-сополимеров центральный субблок которых состоит из звеньев стирола, а периферийные акриловые субблоки содержат мезогенные азобензольные фрагменты. В данном случае температура плавления ЖК фазы в триблок-сополимерах всегда была выше по сравнению с ЖК гомополимером независимо от того больше и меньше степень полимеризации ЖК субблока по сравнению с гомополимером.

Также в данной работе методом АСМ проведено изучение зависимости характера надмолекулярной структуры пленок триблок-сополимеров от способа приготовления и используемого растворителя. Пленки блок-сополимера, содержащего 38.7% ЖК звеньев,

приготовленные из раствора в хлороформе методом полива, имели надмолекулярную структуру, более близкую к ламеллярной, чем в случае использования ТГФ в роли растворителя. При использовании метода spin-coating характер микрофазового разделения изменился с ламеллярного на смесь сфер и цилиндров. Наблюдаемые эффекты авторы связывают с кинетикой удаления растворителя из пленки полимера. Процесс удаления растворителя протекает наиболее медленно при одновременном использовании хлороформа и метода полива, давая структуру наиболее близкую к ламеллярной. Интересно отметить, что для триблок-сополимера, содержащего 53.4% ЖК звеньев, не удалось получить четкого изображения микрофазово разделенной структуры.

Рассмотрим влияние микросегрегации на фазовое поведение в полностью ЖК блок-сополимерах. В работе [63] исследованы диблок-сополимеры различного состава с общей химической структурой, изображенной на рисунке 24

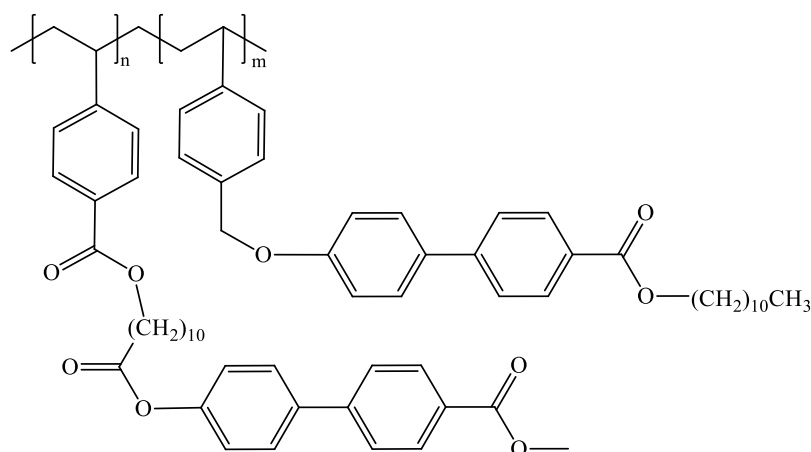


Рисунок 24. Общая химическая структура полимеров, исследованных в работе [63].

Приведенные в статье данные демонстрируют, что фазовое поведение субблока, содержащего мезогенную группу с тремя сложноэфирными группами, практически не отличается от поведения гомополимера в диапазоне содержания от 0.94 до 0.37 объемных долей. Изменение состава в указанном диапазоне приводит только к небольшому изменению температур переходов. При содержании мезогенной группы с тремя сложноэфирными равном и меньше 0.24 мольных долей фазовый набор обедняется. Для всех диблок-сополимеров в данной работе характерно образование ламеллярной надмолекулярной структуры и только для диблок-сополимера, в котором объемная доля мезогенной группы с тремя сложноэфирными группами (Рисунок 24) равна 0.96, характерно образование цилиндрической структуры.

Различное поведение гомополимеров и блок-сополимеров наблюдалось в работе [17], где синтезированы и изучено фазовое поведение симметричных триблок-сополимеров, содержащих фенилбензоатные и холестериновые группы (Рисунок 7). Температуры фазовых переходов для рассмотренных триблок-сополимеров оказываются выше, чем для соответствующих гомополимеров с молекулярной массой равной отдельным субблокам. Такая стабилизация ЖК фазы, как объясняют авторы, связана с большей молекулярной массой блок-сополимера, по сравнению с гомополимером, что в свою очередь уменьшает долю концевых групп, играющих роль дефектов. Помимо температур плавления ЖК фаз у гомополимеров и триблок-сополимеров различается и фазовый набор. Так для фенилбензоатного гомополимера характерно образование нематической мезофазы, а для холестеринсодержащего – смектической мезофазы, тогда как триблок-сополимеры ACholA и CholAChol образуют смектическую и холестерическую мезофазы. Интересно, что для триблок-сополимера ACholAA характерно образование только холестерической мезофазы, а для триблок-сополимера CholACholChol – смектической и холестерической. Авторы также отмечают, что положение пика селективного отражения при $T = 0.99T_{iso}$ для триблок-сополимеров с высоким содержанием холестерина отличается от положения пика для статистического сополимера того же состава, несмотря на смешение блоков при этой температуре. Такое необычное поведение, вероятно, связано с блочным распределением звеньев по цепи.

Что касается микрофазового разделения триблок-сополимеров, то авторы сообщают, что на их дифрактограммах присутствует малоугловой рефлекс, соответствующий периодичности порядка 9 нм. В фазовом изображении, полученном методом АСМ, авторы обнаружили нечеткую структуру с аналогичной периодичностью.

В работе [13] отмечается, что фазовое поведение блок-сополимеров (Рисунок 4) существенно отличается от фазового поведения исходных полиОПЦ-агентов даже в тех случаях, когда размер второго блока существенно меньше первого. Кроме того, фазовые переходы блок-сополимеров не могли быть сведены к линейной комбинации фазовых переходов соответствующих гомополимеров. Так, исследование методом ДСК показало, что переход Sm-N, характерный для азобензолсодержащего гомополимера, для всех блок-сополимеров оказывается гораздо менее выраженным и даже пропадает, однако более высокотемпературный переход N-I, относящийся к цианбифенильному гомополимеру, сдвигается вверх по температурной шкале. Данные поляризационной оптической

микроскопии показали существование двух ЖК фаз, причём при охлаждении из изотропного расплава сначала образуется фаза SmA, а затем в дополнение к ней происходит образование нематической мезофазы. Такое поведение нехарактерно для индивидуальных мезоморфных соединений: как правило, при охлаждении система последовательно переходит от менее упорядоченных фаз к более упорядоченным, т.е. в порядке изотропный расплав – нематик – смектик – кристалл. Следовательно, наблюдаемое поведение может говорить об образовании различными блоками собственных мезофаз. Однако сама правомерность выводов о характере фаз на основании текстур, наблюдаемых в поляризационный микроскоп, стоит под вопросом. По нашему мнению, представленные в статье фотографии текстур не дают достаточного основания для утверждения о сосуществовании нематической и смектической мезофазы.

Исследование методом АСМ пленок диблок-сополимеров показало, что блоки разной химической природы не смешиваются, образуя ярко выраженную ламеллярную микрофазово-разделенную структуру. Наблюдаемая периодичность оказалась равна ~70 нм, при этом длина вытянутой цепи (в *транс*-зигзаге) для исследуемых блок-сополимеров равна ~20 нм. Это весьма странно и, по нашему мнению, может быть связано либо с нетривиальным внутренним устройством исследуемой системы, либо с неверной обработкой и интерпретацией данных, полученных методом АСМ.

Отличается от выше перечисленных работа [64], в которой исследованы диблок-сополимеры различного состава (Рисунок 25). В данном случае все диблок-сополимеры характеризовались одной температурой стеклования, расположенной между температурами стеклования отдельных субблоков, температуры фазовых переходов заметно отличались от фазовых переходов гомополимеров. При этом исследование методом рентгенографии позволило обнаружить, что происходит смешение блоков и образуется единая ЖК фаза для обоих субблоков.

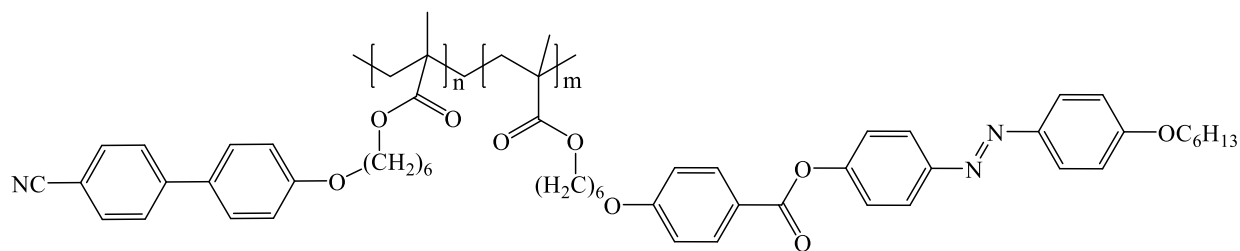
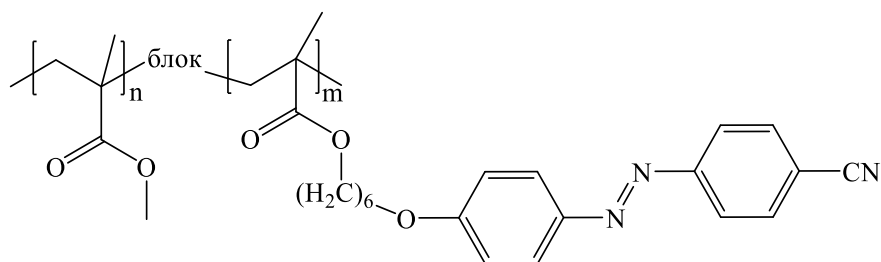


Рисунок 25. Общая химическая структура диблок-сополимеров из работы [64].

Исходя из представленных данных можно сделать вывод, что на фазовое поведение блок-сополимеров оказывает значительное влияние наличие микрофазового разделения. Причем, в зависимости от состава (степени полимеризации субблоков) это влияние может ограничиваться либо только сдвигом температур соответствующих переходов, либо изменением фазового набора. Выявление конкретных закономерностей, как правило, требует широкого набора («библиотеки») образцов блок-сополимеров, различающихся как по валовому составу, так и по степени полимеризации субблоков.

Фотохимические и фотоориентационные свойства

Введение в макромолекулы блок-сополимеров fotocувствительных групп позволяет управлять свойствами данных соединений путем облучения света с определенной длиной волны вследствие протекания фотохимических реакций. На сегодняшний день в литературе широко представлены блок-сополимеры, содержащие аморфный и азобензолсодержащий субблоки [16, 65–67]. Так, в работе [68] был синтезирован ряд азосодержащих метакриловых диблок-сополимеров, состоящих из ЖК и аморфного метилметакрилатного субблоков и различающихся массовой долей азосодержащих звеньев:



Показано, что при массовой доле азобензольных звеньев от 20% и выше блок-сополимер образует ламеллярную структуру, при этом оптические свойства (анизотропия коэффициента преломления, дихроизм) остаются на уровне, приемлемом для оптической записи информации (для полимеров, содержащих 52 и 20 масс. % азобензольных звеньев, максимально достижимые значения Δn равны 0.10 и 0.03 соответственно, значения дихроизма для обоих блок-сополимеров равно 0.52). Это резко отличает исследованные блок-сополимеры от статистических сополимеров такого же состава, в которых фотоиндуцированная оптическая анизотропия и дихроизм невысоки (Δn порядка 10^{-3} ,

дихроизм – 0.15). При этом время отклика на ориентирующее линейно-поляризованное излучение остается приблизительно одинаковым, как для статистических, так и для блок-сополимеров. Следовательно, строго заданная микрофазово разделенная структура блок-сополимеров не оказывает замедляющего воздействия на фотоориентационные процессы происходящие в ЖК субблоках. Важно отметить, что уменьшение содержания азобензольных групп в блок-сополимере позволяет использовать толстые плёнки (до 4 мкм) с относительно невысокой, в пределах единицы величины, оптической плотностью, что представляет интерес для объёмной голографической записи информации, и, как следствие, достигать более высокой плотности записи данных.

Важное следствие наличия фоточувствительных групп в макромолекуле блок-сополимера заключается в потенциальной возможности управлять надмолекулярной структурой таких полимеров. Примером может служить работа [65], в которой исследован блок-сополимер ПЭГа и азобензолсодержащего мономера (Рисунок 21). При облучении пленки такого полимера линейно-поляризованным светом происходит ориентация азобензольных хромофоров перпендикулярно плоскости поляризации света. На изображении такой пленки, полученном методом АСМ, видна слабовыраженная структура (Рисунок 26а), которая становится заметно более четкой и регулярной при отжиге вблизи температуры изотропизации (Рисунок 26б).

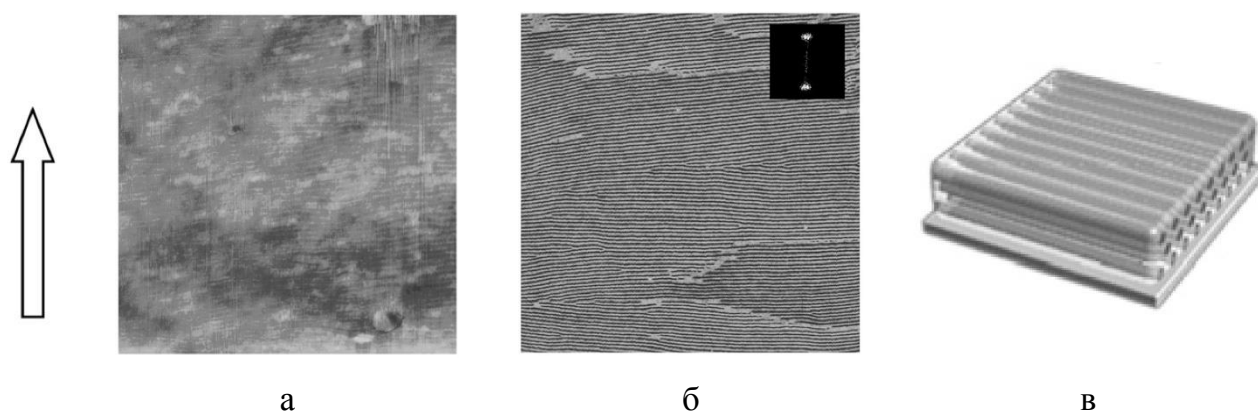
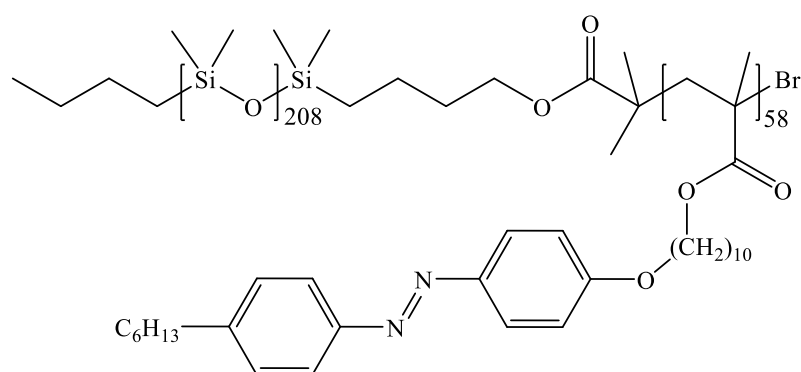


Рисунок 26. АСМ изображение до (а) и после отжига в течение 6 часов при 150°C (б), а также схема упаковки цилиндров в объеме блок-сополимера (в). [65]

Поскольку авторами установлено, что данный полимер образует структуру, состоящую из цилиндров ПЭГа в ЖК матрице, то полученные изображения свидетельствуют об ориентации цилиндров параллельно подложке. Процесс отжига в данном случае благоприятствует как процессу подстраивания хромофоров друг под друга

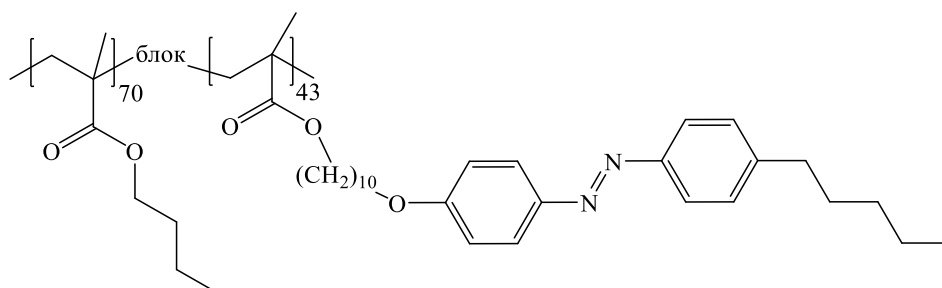
(кооперативный эффект), так и образованию микрофазового разделения вследствие уменьшения вязкости в системе при повышенной температуре. Наличие нематической фазы также оказывает положительное действие на надмолекулярное кооперативное движение. Полученная структура обладает высокой регулярностью, которая распространяется, на всю облученную область (круг диаметром около 2 мм).

Управление надмолекулярной структурой осуществлено в работе [69], где исследован блок-сополимер следующего строения:



В этом случае авторы продемонстрировали обратимое изменение ориентации ламеллярной структуры под действием света с различным направлением плоскости поляризации.

Изучение механизма описанных выше процессов ориентации микрофазово разделенной структуры под действием света было проведено в работе [70] на примере пленок блок-сополимера следующего химического строения:



Для данного блок-сополимера характерно образование цилиндрической микрофазово разделенной структуры, в которой субблоки поли[бутилметакрилата] находятся в цилиндрах, а азобензольные звенья образуют непрерывную ЖК матрицу. Предложенный механизм фотопереориентации микрофазово разделенной структуры включает три этапа (Рисунок 27).

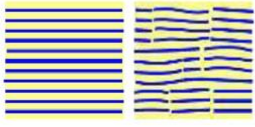
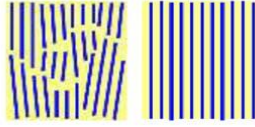
Структурный элемент	Стадия I	Стадия II	Стадия III
Азобензольный фрагмент (< 1 нм)	Транс-цис изомеризация	Фотостационарное состояние	Фотостационарное состояние
Смектические слои (≈ 3.4 нм)	Флуктуации	Сохранение структурного элемента	Сохранение структурного элемента
Цилиндры (≈ 25 нм)	Флуктуации	Сохранение структурного элемента	Сохранение структурного элемента
Домены (единицы мкм)	Флуктуации	Разрушение до субмикронных размеров	Слияние и рост доменов
Схематическое изображение микрофазово разделенной структуры			

Рисунок 27. Схема вероятного механизма фотопереориентации микрофазово разделенной структуры в пленке ЖК блок-сополимеров [70].

На первом этапе происходит накопление цис-изомера азобензольных групп и наблюдаются флуктуации степени упорядоченности на трех уровнях упорядочения: смектические слои, цилиндрическая структура, домены, содержащие материал с одинаково ориентированными цилиндрами полибутилметакрилата. На второй стадии достигается фотостационарное состояние для азобензольных фрагментов и наблюдается разрушение доменов на более мелкие, имеющих субмикронные размеры, и происходит изменение их ориентации. Методом рентгенографии и электронной микроскопии показано, что изменение ориентации доменов происходит постепенно т.е. наблюдается *вращение доменов*, что указывает на кооперативный характер процесса фотопереориентации. Более мелкие структурные элементы, такие как смектические слои и цилиндры полибутилметакрилата сохраняют свою целостность и переориентируются одновременно. Последняя стадия происходит слиянием мелких доменов в более крупные и образование микрофазово разделенной структуры, ориентированной на макроскопических масштабах.

Аналогичное исследование было проведено в работе [71] для похожего блок-сополимера, содержащего вместо бутилметакриловых гексилметакриловые звенья и образующего цилиндрическую структуру. Полученные данные указывают на такой же кооперативный механизм фотопереориентации микрофазово-разделенной структуры, как

и в предыдущей работе. Однако, время облучения необходимое для переориентации оказалось в несколько раз больше. Такое поведение авторы объясняют более упорядоченной микрофазово разделенной структурой блок-сополимера с гексильными радикалами по сравнению с аналогичной структурой блок-сополимера, содержащего бутильные группы. Склонность к образованию более упорядоченной структуры обосновывается низкой температурой стеклования субблока полигексилметакрилата.

Фотоориентационные свойства полностью ЖК блок-сополимеров изучались только в работе [13]. Несмотря на микрофазово-разделённую структуру блок-сополимеров (Рисунок 4), наблюдался эффект кооперативной фотоориентации азобензольных и цианбифенильных мезогенных групп. Образцы сополимеров облучали неполяризованным УФ-светом с длиной волны, соответствующей переходу π - π^* азобензольных групп и вызывающим их *транс-цис* изомеризацию. Затем сополимеры облучали поляризованным видимым светом, вызывающим обратную *цис-транс* изомеризацию азобензольных групп и их ориентацию перпендикулярно плоскости поляризации света. Измерение линейного дихроизма не только подтвердило ориентацию азобензольных групп, но и показало, что цианбифенильные группы также подверглись ориентации, возросшей после отжига образцов. Таким образом, можно сделать вывод, что взаимодействие на поверхности раздела микрофаз может быть достаточным для передачи ориентации от фоточувствительных групп одной микрофазы к мезогенным нефоточувствительным группам другой микрофазы.

Необычный эффект был обнаружен для упомянутого выше полностью ЖК диблок-сополимера в работе [72], где изучены ориентационные процессы, происходящие под действием механической вытяжки и последующего облучения линейно-поляризованным светом и проведен сравнительный анализ полученных данных с аналогичными результатами, полученными для фоточувствительного гомополимера. Для механической вытяжки использовали образец пленки ЖК полимера, нанесенный на подложку из поливинилового спирта. Для гомополимера направление ориентации мезогенных групп в ходе механической растяжения всегда было параллельно направлению вытяжки, если эксперимент проводили в нематической ЖК фазе, и перпендикулярно — если в смектической ЖК фазе. С другой стороны, для блок-сополимера, всегда наблюдалась перпендикулярная ориентация мезогенных групп относительно направления вытяжки от температуры стеклования до температуры изотропизации. Такое поведение авторы

связывают с образованием смектической мезофазы, характерной для нефоточувствительного субблока и проявлением надмолекулярного кооперативного эффекта. Облучение неполяризованным УФ светом механически ориентированных пленок гомополимера и блок-сополимера приводит к разупорядочиванию азобензольных фрагментов, но нефоточувствительные мезогенные группы блок-сополимера остаются ориентированы. Однако, последующее облучение линейно-поляризованным видимым светом при комнатной температуре в случае гомополимера приводит к ориентации азобензольных групп перпендикулярно плоскости поляризации света, а в случае блок-сополимера ориентация азобензольных фрагментов совпадает с направлением механической вытяжки независимо от ориентации плоскости поляризации света т.е. наблюдается эффект памяти. Авторы связывают такое поведение с влиянием микрофазово разделённой структуры и ориентации нефоточувствительных мезогенных групп, которая была задана в ходе механической вытяжки.

Этот факт обуславливает интерес к изучению взаимного влияния микрофаз в рамках иерархических структур с двухуровневой самоорганизацией, характерной для ЖК блок-сополимеров.

2.3.2. Блок-сополимеры с нековалентно-связанными азобензольными группами

Исследование блок-сополимеров, с нековалентно связанными низкомолекулярными соединениями, привлекает все большее внимание исследователей, работающих в различных областях науки и техники [73–75]. Такой интерес связан с широкими возможностями и относительной простотой дизайна и синтеза таких полимерных систем, т.к. использование водородной связи между полимерной цепью и функциональным низкомолекулярным компонентом сводит синтез целевого блок-сополимера к простому смешению реагентов, иногда сопровождающееся нагревом, перемешиванием и облучением раствора ультразвуком [76]. Данный подход позволяет использовать коммерчески доступные блок-сополимеры (например, на основе стирола и 4-винилпиридина) и низкомолекулярные компоненты. Однако, несмотря на простоту получения, такие объекты демонстрируют ряд весьма необычных свойств, выгодно отличающих их от других полимерных систем. Особенно перспективным типом

водородно-связанных блок-сополимеров являются блок-сополимеры, содержащие водородно-связанные fotocувствительные азобензольные группы. Это обусловлено как фотохимическими особенностями азобензольного молекулярного фрагмента, его анизотрией (что может обеспечить образование ЖК фазы) и доступностью таких соединений, так и тенденцией к образованию различных агрегатов и, что более важно, позволяет контролировать характер агрегации путем варьирования химической структуры заместителей в азобензольном ядре. Далее основное внимание будет уделяться блок-сополимерам с водородно-присоединенными азобензольными группами.

Наиболее подробно свойства блок-сополимеров с водородно-присоединенными азобензольными группами изучены в работах [76–78] на примере блок-сополимера и азобензольного производного (2-(4'-гидроксипиридилазо)бензойной кислоты, НАВА), изображенных на рисунке 28. Для исходного блок-сополимера характерно образование сферических микрофаз поли(винилпиридина), образующих объёмно-центрированную кубическую упаковку в матрице поли(стирола). Для водородно-связанных блок-сополимеров, полученных на его основе в зависимости от содержания НАВА наблюдается сферическая морфология с объёмно-центрированной кубической структурой (состав 0.25), цилиндрическая с гексагональной упаковкой (составы от 0.5 до 1.5) и цилиндрическая морфология с тетрагональной упаковкой (состав 2.0).

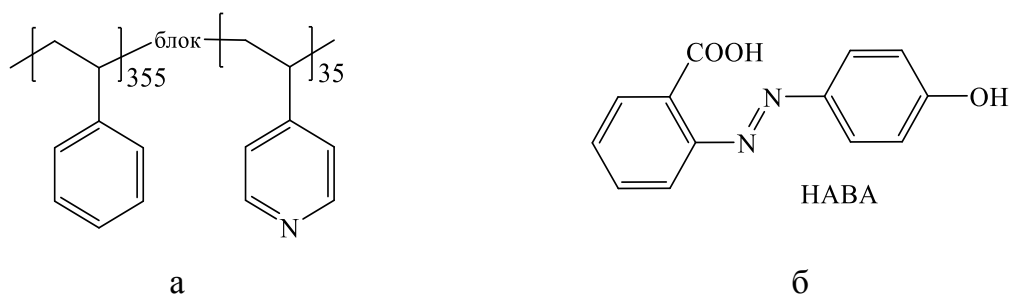
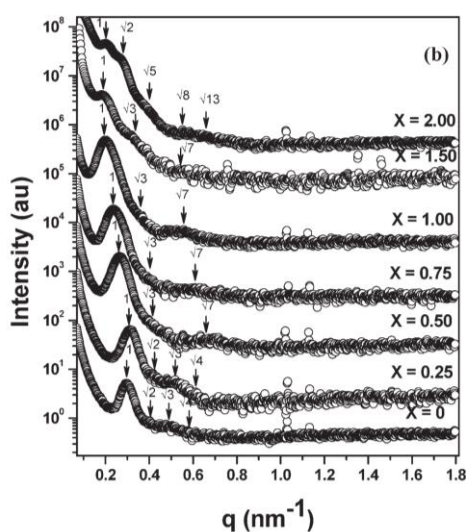


Рисунок 28. Химическая структура блок-сополимеров (а) и азобензольного производного (б), использованных для получения водородно-связанных блок-сополимеров в работе [77].

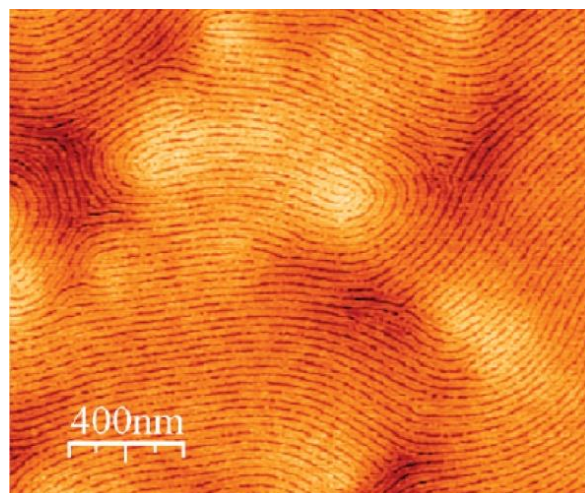
Соединение НАВА связывается только с субблоком, содержащим звенья поли(винилпиридина), поэтому его введение в блок-сополимер приводит к изменению соотношения объемных долей разных субблоков, что в свою очередь и вызывает изменение типа структуры в соответствии с фазовой диаграммой, которая хорошо известна для диблок-сополимеров. Однако, для состава 2.0, при котором НАВА присутствует в избытке по отношению к пиридиновым группам, при изучении объемного

образца методом ПЭМ наблюдается нетипичная для diblock-сополимеров цилиндрическая морфология с тетрагональной упаковкой. При переходе к пленке кубическая упаковка сменяется гексагональной. Авторы предполагают, что образование такой редкой для diblock-сополимеров структуры связано со способностью молекул НАВА образовывать различного рода агрегаты в том числе и водородно-связанные. Тем не менее это не единственный случай наблюдения такой морфологии в нековалентно-связанных блок-сополимерах [79, 80].

Кроме того, интересно отметить, что несмотря на избыток низкомолекулярного вещества в данной системе не наблюдается макрофазового расслоения, что подтверждено рентгеноструктурным анализом. На полученных рентгенограммах для всех составов присутствуют рефлексы только от микрофазово-разделенной структуры (Рисунок 29а).



а



б

Рисунок 29. Рентгенограммы образцов блок-сополимеров PS-P4VP(НАВА)_x (а) и топографическое изображение пленки блок-сополимера PS-P4VP(НАВА) с эквимольным соотношением между пиридиновыми группами и НАВА после вдавливания низкомолекулярного компонента под действием метанола (б) [76–78].

Поскольку низкомолекулярное соединение НАВА связано нековалентно с полимерной цепью, то это позволяет удалить азобензольное производное из пленки блок-сополимера путем обработки образца подходящим растворителем. Таким растворителем оказался метанол, поскольку он является хорошим растворителем для поли(винилпиридина) и НАВА, но совершенно не растворяет поли(стирол). Азобензольное производное занимает ощутимый объем в пленке блок-сополимера, поэтому можно ожидать, что удаление НАВА будет приводить к образованию пор в

пленке. Действительно, как показано в работах [76–78] удаление НАВА приводит к образованию пористых структур, строение которых задается типом и ориентацией микрофазово-разделенной структуры водородно-связанного блок-сополимера. Такой результат позволил, во-первых, значительно повысить контраст изображений, получаемых методом АСМ. И во-вторых, полученные пористые пленки могут быть использованы в качестве шаблона для создания различного рода наноструктур из металлов [81–83], кремния [84], органических флуорофоров [85] и проводящих органических полимеров [86].

Другой интересной особенностью данной серии водородно-связанных блок-сополимер является зависимость ориентации микрофазово-разделенной структуры от растворителя, из которого приготовлена пленка. Так в работе [82] показано, что пленка, приготовленная из раствора в 1,4-диоксане, характеризуется цилиндрической структурой, ориентированной перпендикулярно плоскости подложки. В тоже время для пленок, приготовленных из раствора в хлороформе, наблюдается ориентация цилиндрической структуры параллельно плоскости подложки. Подобным образом себя ведут все блок-сополимеры с цилиндрической морфологией, полученные на основе веществ, изображенных на рисунке 28, независимо от материала подложки. Кроме того, ориентация микрофазово разделенной структуры может быть изменена путем отжига в парах определённого растворителя. Так отжиг в парах хлороформа приводит к цилиндрической структуре, ориентированной параллельно плоскости подложки, а отжиг в парах 1,4 - диоксана к перпендикулярной ориентации цилиндров относительно плоскости подложки (Рисунок 30а). В основе данного явления лежит различие в термодинамическом качестве выбранных растворителей по отношению к каждому из субблоков. Хлороформ является хорошим растворителем для обоих субблоков т.е. неселективным растворителем, что приводит к равномерному набуханию субблоков разной химической природы и образованию наиболее термодинамически выгодной ориентации микрофазово–разделенной структуры т.е. ориентированной параллельно подложке. Предполагаемый механизм включает в себя промежуточные состояния, в которых в образце реализуется сферическая морфология (Рисунок 30б).

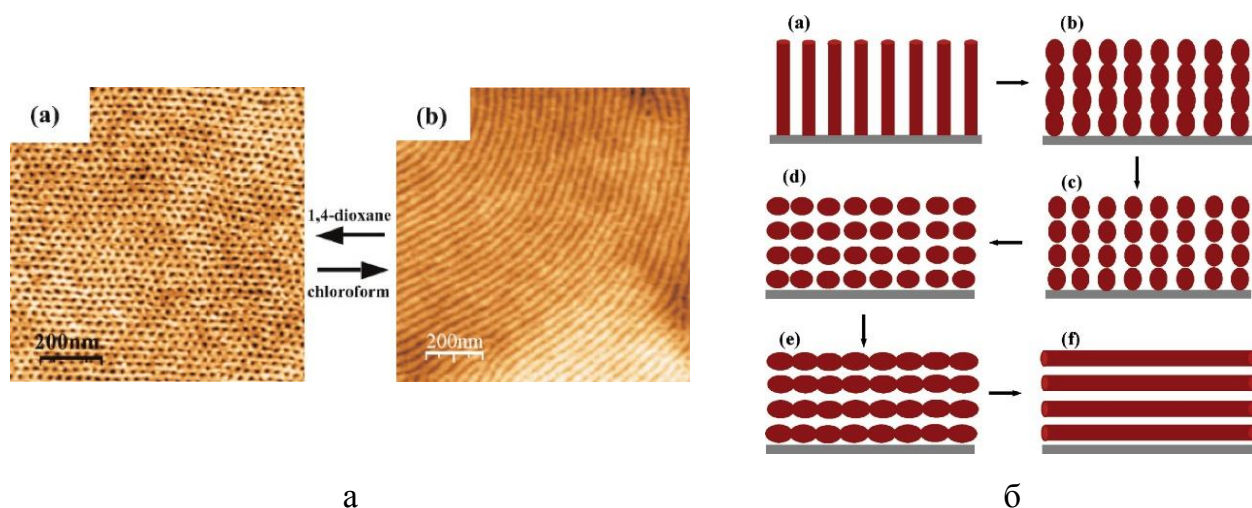
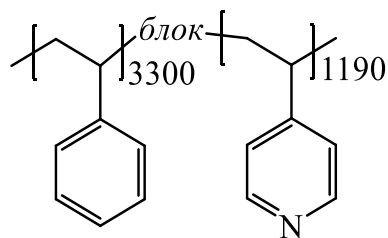


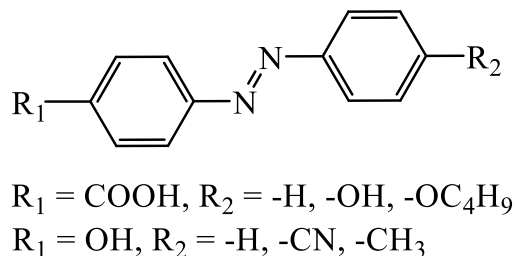
Рисунок 30. Изменение ориентации микрофазово-разделенной структуры блок-сополимера PS-P4VP(HABA) с эквимольным соотношением между пиридиновыми группами и HABA под действием отжига в парах растворителей (а) и предполагаемый механизм данного процесса (б).

С другой стороны, 1,4-диоксан представляет собой селективный растворитель, будучи хорошим растворителем только для поли(стирола) и плохим для поли(винилпиридина), и вызывает набухание только микрофаз поли(стирола). Такое ассиметричное набухание также приводит к изменению типа микрофазово-разделенной структуры на сферическую вследствие увеличения объемно доли только одной из микрофаз, а последующее удаление растворителя, которые происходит достаточно быстро, формирует цилиндрическую структуру из сферической вследствие коалесценции сфер поли(винилпиридина), которая в отличие от отжига в парах хлороформа происходит в направлении нормали к подложке. Описанный подход к управлению ориентацией микрофазово-разделенной структуры можно рассматривать как реализацию термодинамического и кинетического контроля.

Описанная методика отжига в парах различных растворителей широко используется для контроля над морфологией блок-сополимеров [87]. Однако, в случае блок-сополимеров с водородно-присоединенными азобензольными группами такое воздействие на полимерную пленку может приводить к макрофазовому расслоению в системе, как показано в работе [88]. Авторами изучено поведение при отжиге в парах 1,4-диоксана серии водородно-связанных блок-сополимеров (Рисунок 31) с составами от 0.1 до эквимольного.



а



б

Рисунок 31. Химическая структура блок-сополимера (а) и азобензольных производных (б) использованных для получения водородно-связанных блок-сополимеров в работе [88].

Установлено, что для азобензольных производных, содержащих карбоксильную группу, отжиг в парах 1,4-диоксана всегда приводит к макрофазовому расслоению системы, даже для состава 0.1. В тоже время для производных с фенольной группой макрофазовое расслоения наблюдается только для составов ≥ 0.75 . Такое поведение объясняется авторами тем, что ассоциаты карбоновых кислот, формируемые вследствие образования водородных связей между карбоксильными группами, при кристаллизации дают существенно больший выигрыш в энергии по сравнению с фенольными производными. И этот энергетический выигрыш оказывает больше выигрыша в энергии при образовании водородной связи между карбоксильной и пиридиновой группами, что делает макрофазовое расслоение термодинамически более выгодным. При высоких концентрациях низкомолекулярного азобензольного производного, по мнению авторов, существенным становится вклад от π - π стэкинга азобензольных ядер. Это провоцирует макрофазовое расслоение в случае фенольных производных для составов ≥ 0.75 .

Несмотря на большое внимание исследователей к фотохимическим и фотооптическим свойствам блок-сополимеров с ковалентно-присоединенными азобензольными группами, свойства аналогичных водородно-связанных блок-сополимеров описаны лишь в единичных публикациях. Например, работе [89] рассмотрено влияние облучения неполяризованным УФ светом в процессе приготовления пленок на тип морфологии образуемой водородно-связанным азобензолсодержащим блок-сополимером. Пленки получали методом dip-coating из раствора полимера в ТГФ с мольным соотношением азобензольных и пиридиновых групп равным 0.25. Химическая структура изученного блок-сополимера приведена на рисунке 32а. Соотношение азобензольных и пиридиновых групп в получаемых пленках без облучения УФ светом зависело от скорости движения подложки и варьировалось от 0.05 до 0.25 для скоростей

от 0.5 до 10 мм/мин, соответственно. При этом для составов меньше 0.1 наблюдалась сферическая структура, а при большем содержании азобензольного компонента – цилиндрическая. Такой переход обусловлен увеличением объемной доли субблока поли(винилпиридина) при увеличении содержания азобензольного производного.

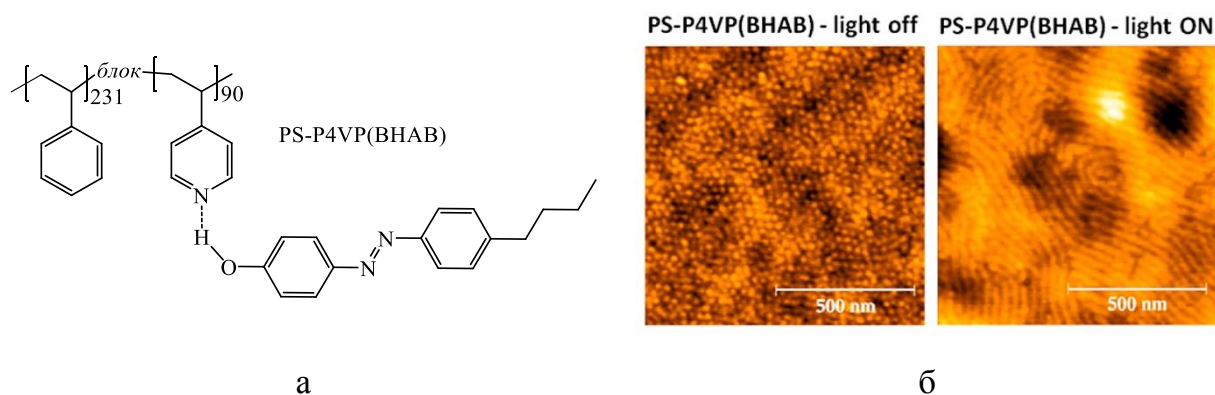


Рисунок 32. Химическая структура (а) и топографические изображения, полученные методом АСМ, поверхности пленки (с и без облучения УФ светом) (б) блок-сополимера с водородно-связанными азобензольными группами, изученного в работе [89].

Если приготовление пленок сопровождалось облучением УФ светом, то даже при скорости 0.5 мм/мин содержание азобензольного производного было больше 0.1 и образовывалась цилиндрическая микрофазово-разделенная структура. При облучении УФ светом раствора, рассматриваемого полимера, практически все азобензольные группы находятся в виде *цис*-изомера, дипольный момент которого существенно выше, чем для *транс*-изомера (2.03 Д против 4.72 Д согласно расчётам методом DFT). Исходя из этого, авторы полагают, что более полярный *цис*-изомер легче переходит из раствора в субблок поли[винилпиридина], чем *транс*-изомер, поскольку дипольный момент пиридиновых групп равен 2.70 Д а, ТГФ – 1.75 Д. Такое соотношение дипольных моментов, по всей видимости, и приводит к большему содержанию азобензольных групп в полимерной пленки, полученной из облучённого раствора, что в свою очередь обеспечивает фотоконтроль над морфологией блок-сополимера в ходе приготовления пленки.

Исследование фотоориентационных процессов в водородно-связанных азобензолсодержащих блок-сополимерах на момент написания данного обзора в мировой литературе представлено лишь одной публикацией [90]. В данной работе изучена серия блок-сополимеров с водородно-присоединённой алифатической азобензолсодержащей карбоновой кислотой (Рисунок 33).

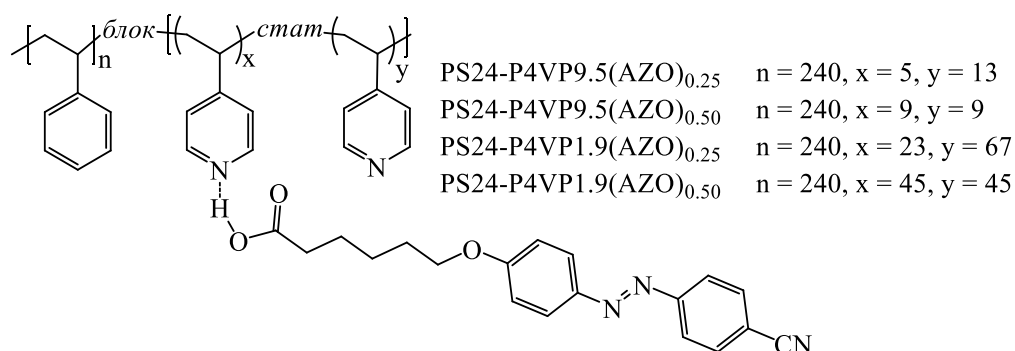


Рисунок 33. Химическая структура серии блок-сополимеров, изученных в работе [90].

Показано, что для составов с соотношением пиридиновых и карбоксильных групп равным 0.25 и 0.50 облучение пленок линейно-поляризованным светом приводит к ориентации азобензольных групп перпендикулярно плоскости поляризации света. Степень ориентации хромофоров оценивалась величиной двулучепреломления (Δn) отнесенной к весовой доли азобензольных групп в образце. Значения двулучепреломления, полученные для блок-сополимеров существенно ниже, чем аналогичные величины для полимеров, приготовленных на основе поли(винилпиридина) с тем же соотношением между азобензольными фрагментами и пиридиновыми группами. Так наибольшее значение двулучепреломления среди блок-сополимеров получено для блок-сополимера PS24-P4VP9.5(AZO)_{0.50} и равно 0.00077, а для полимера P4VP19(AZO)_{0.50} – 0.00166. Авторы считают, что причиной низких значений фотоиндуцированного двулучепреломления для блок-сополимеров является микрофазово-разделенная структура, которая затрудняет протекание фотоориентационных процессов азобензольных фрагментов. Это также согласуется с наблюдаемой зависимостью величины двулучепреломления от типа морфологии блок-сополимера. Для блок-сополимера PS24-P4VP1.9(AZO)_{0.50}, который образует сферическую микрофазово-разделенную структуру, величина двулучепреломления ниже (Δn равно 0.00054), чем для упомянутого выше блок-сополимера PS24-P4VP9.5(AZO)_{0.50}, для которого характерна ламеллярная морфология. С другой стороны, для серии полимеров с составом 0.25 величины фотоиндуцированного двулучепреломления примерно одинаковы независимо от типа морфологии и лежат в интервале 0.0005-0.0006. Такие небольшие значения обусловлены низкой концентрацией хромофоров, которая затрудняет протекание кооперативных процессов между отдельными азобензольными группами.

Таким образом, все исследования блок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами, описанные в мировой литературе, базируются на диблок-сополимерах, содержащих стирольный субблок и субблок поли(винилпиридина) с водородно-связанными азобензольными группами. Основное внимание в данных работах уделяется морфологическим особенностям блок-сополимеров. В тоже время фотохимические и фотоориентационные свойства таких соединений, который представляют значительный интерес, остаются практически не изученными.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Синтез анилинсодержащего мономера

Синтез 3-[метил(фенил)амино]пропилакрилата (мономер А) проводили в две стадии (Рисунок 34).

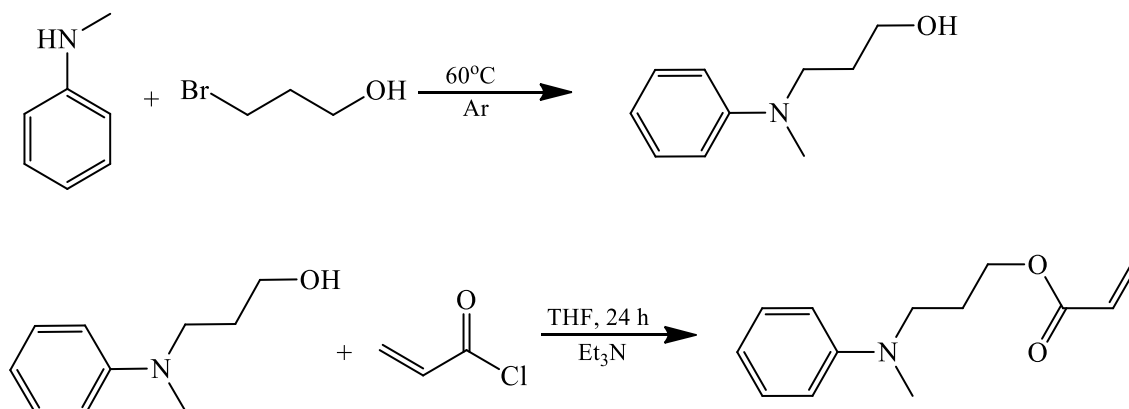


Рисунок 34. Схема синтеза мономера А.

Синтез 3-[метил(фенил)амино]пропанола

11 мл (101 ммоль) свежеперегнанного N-метиланилина, взятого в двукратном избытке по отношению к спирту, помещали в трехгорлую колбу и пропускали ток аргона в течение 10 мин, затем колбу помещали в масляную баню, нагретую до 50°C, и добавляли по каплям при перемешивании 4.6 мл (51 ммоль) 3-бромпропанола. Реакцию проводили в течение 2 ч, непрерывно пропуская ток аргона. Для выделения целевого продукта реакционную смесь промывали 15% раствором NaOH. Водную фазу отделяли от органической, экстрагировали ее дважды диэтиловым эфиром, объединяли экстракт с органической фазой и сушили прокаленным сульфатом магния в течение суток. Затем осушитель удалили фильтрованием, эфир отгоняли на роторном испарителе, а избыток N-метиланилина отгоняли в вакууме. Продукт очищали колоночной адсорбционной хроматографией; элюент – смесь толуол : этилацетат = 1 : 1, неподвижная фаза – силикагель. Выход 3-[метил(фенил)амино]пропанола составил 60% от теоретического (5.1 г, бесцветная маслянистая жидкость).

^1H ЯМР (CDCl_3 , TMC): δ 1.85 (2H, к, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.93 (3H, с, $\text{N}-\text{CH}_3$), 3.45 (2H, т, $\text{N}-\text{CH}_2-$), 3.7 (т, 2H, $-\text{CH}_2-\text{OOC}-$), 6.68–6.80 (м, 2ArH, мета к $\text{N}(\text{CH}_3)-$), 7.20–7.26 (м, 3H, Ar).

Синтез 3-[метил(фенил)амино]пропил акрилата

На второй стадии для синтеза мономера **A** 5 г (30.3 ммоль) 3-[метил(фенил)амино]пропанола растворяли в 15 мл свежеперегнанного сухого ТГФ и добавляли 1.5-кратный избыток триэтиламина (6.3 мл). Смесь помещали в коническую колбу и охлаждали до 0°C , затем при перемешивании по каплям прибавляли раствор хлорангидрида акриловой кислоты (3 мл, 36.3 ммоль) в 10 мл ТГФ. Через 2 ч охлаждение прекращали и реакционную смесь оставляли на ночь при перемешивании, после чего смесь выливали в избыток воды и экстрагировали диэтиловым эфиром (2x50 мл). Органический слой отделяли, промывали 10%-ным раствором гидрокарбоната натрия, водой и сушили над сульфатом магния в течение суток. Эфир отгоняли, а целевой продукт очищали колоночной хроматографией (элюент – смесь петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1, неподвижная фаза – силикагель). Выход мономера **A** составил 80% от теоретического (5 г, маслянистая жидкость светло-желтого цвета).

^1H ЯМР (CDCl_3 , TMC): δ 1.96 (2H, к, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.93 (3H, с, $\text{N}-\text{CH}_3$), 3.45 (2H, т, $\text{N}-\text{CH}_2-$), 4.22 (т, 2H, $-\text{CH}_2-\text{OOC}-$), 5.85 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$ *транс*) 6.16 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$ *цис*), 6.42 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$). 6.68–6.73 (м, 3H, Ar), 7.20–7.26 (м, 2ArH, мета к $\text{N}(\text{CH}_3)-$).

3.2. Синтез п-(6-Акрилоилоксикапроилоксифенил)-п-метоксибензоата

n-(6-Акрилоилоксикапроилоксифенил)-*n*-метоксибензоат (мономер **PhM**) был любезно предоставлен лабораторией химических превращений полимеров. Очистка мономера, загрязненного исходными соединениями, проводилась методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси растворителей толуол : этилацетат в соотношении 10:1 в качестве элюента.

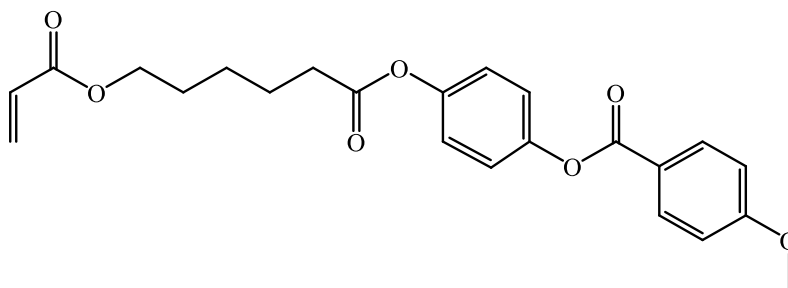


Рисунок 35. Химическая структура нематогенного мономера **PhM**.

Фазовое состояние: К 82°C-(N)-I. Мономер образует монотропную нематическую мезофазу. Температуры фазовых переходов соответствуют литературным данным [91].

3.3. Синтез 4-((4-нитрофенил)дiazенил)фенола

4-((4-нитрофенил)дiazенил)фенол (соединение **AzoOH**) был любезно предоставлен лабораторией химических превращений полимеров. Очистка вещества, загрязненного исходными соединениями и побочными продуктами, проводилась перекристаллизацией из этилового спирта. Далее вещество было растворено в смеси свежеперегнанных ТГФ : хлороформ = 1 : 5. Нерастворившийся остаток отфильтрован (через фильтр с диаметром пор 0.45 мкм), полученный раствор упарен.

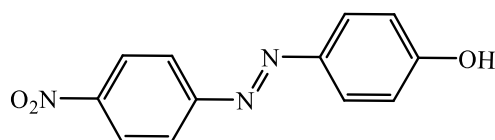


Рисунок 36. Химическая структура азобензольного производного **AzoOH**.

3.4. Методики проведения полимеризации

3.4.1. Доказательство протекания псевдоживого механизма

Для выбора оптимальных условий синтеза полиОПЦ-агента проведено исследование полимеризации мономера А в присутствии трех различных ОПЦ-агентов, химическая структура которых приведена на рисунке 37.

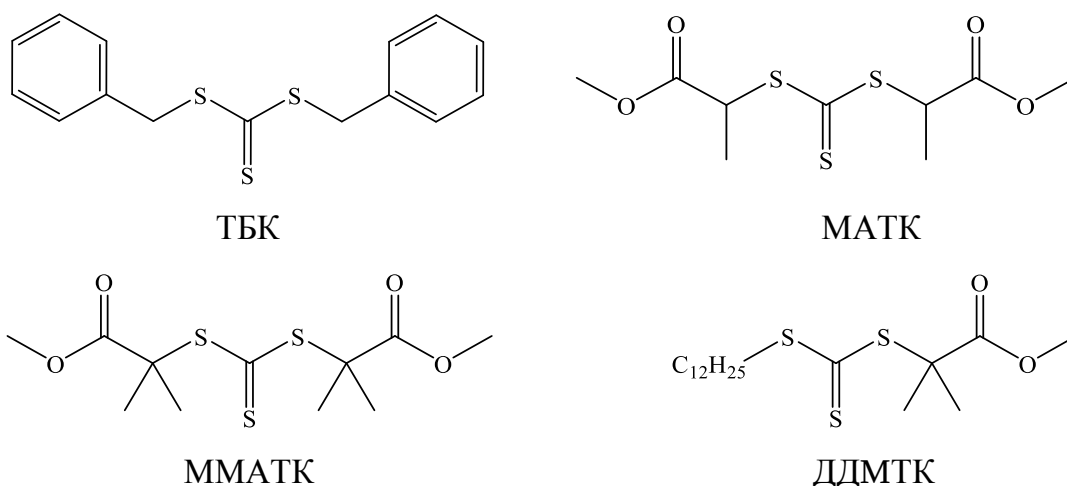


Рисунок 37. Химические структуры использованных ОПЦ-агентов (БТК, МАТК, ММАТК).

Для этого в три ампулы поместили по 250 мг (1.14 ммоль) акрилового мономера А, в первую добавили 9 мг (29 мкмоль) ММАТК, во вторую – 8 мг (28 мкмоль) МАТК, а в третью – 7 мг (31 мкмоль) БТК. Затем добавили в каждую 30 мкл (0.4 мкмоль сухого ДАК) раствора ДАК в бензоле ($c(\text{ДАК}) = 2 \text{ мг/мл}$). Содержимое каждой разделили на пять ампул, из которых удалили кислород воздуха продуванием аргона в течение 15 минут и запаяли ампулы. Полимеризацию проводили при 80°C. Реакцию останавливали при различных конверсиях быстрым охлаждением ампул в воде со льдом. Ампулу вскрывали и анализировали реакционную смесь методом ГПХ.

3.4.2. Доказательство симметричности полиОПЦ-агентов

Для определения положения в макромолекуле тритиокарбонатной группы полиОПЦ-агенты, полученные при исследовании полимеризации очистили от непрореагировавшего мономера кипячением в спирте, поместили в ампулы порции по 2 мг и растворили в 1 мл бензола. Затем добавили по 2 мг ДАК (≈ 50 -кратный избыток) и продули током аргона в течение 20 минут. Ампулы запаяли и поместили в масляную баню, нагретую до 80°C. Реакцию проводили в течение суток, после чего ампулы охладили, вскрыли и удалили растворитель. Полученную реакционную смесь анализировали методом ГПХ.

3.4.3. Синтез полиОПЦ-агентов pA_n

Синтез полиОПЦ-агента pA_8 проводили по следующей методике. В ампулу поместили 300 (1.37 ммоль) мг мономера **A**, 39 мг (126 мкмоль) ММАТК и тщательно перемешали до достижения полного растворения ОПЦ-агента. Затем добавили 60 мкл (0.85 мкмоль сухого ДАК) бензольного раствора ДАК. Из ампулы удалили кислород воздуха продуванием аргона в течение 20 минут. Ампулу запаяли и поместили в масляную баню, нагретую до 80°C. Реакцию проводили в течение суток, после чего ампулу охладили водой со льдом и вскрыли. Полученный полимерный продукт очистили от низкомолекулярных примесей и непрореагировавшего мономера многократным кипячением в этаноле, а затем высушили на роторном испарителе. Очищенный полиОПЦ-агент охарактеризовали методами ГПХ и 1H ЯМР спектроскопии.

Для синтеза полиОПЦ-агента pA_{20} в ампулу поместили 700 мг (3.20 ммоль) мономера **A**, 20 мг (64 мкмоль) ММАТК и 110 мкл (1.5 мкмоль сухого ДАК) бензольного раствора ДАК. Далее выполнены операции согласно выше описанной методике за исключением времени проведения реакции, которая в данном случае составила 40 минут.

1H ЯМР ($CDCl_3$, ТМС): δ 1.5-2.0 (4H, м, $-CH_2-\underline{CH_2}-CH_2-$, $-\underline{CH_2}-CH-COO-$), 2.2-2.5 (1H, с, $-CH_2-\underline{CH}-COO-$), 2.7-2.9 (3H, с, $N-\underline{CH_3}$), 3.2-3.4 (2H, с, $N-\underline{CH_2}-$), 3.9-4.1 (с, 2H, $-\underline{CH_2}-OOC-$), 6.5-6.8 (м, 3H, Ar), 7.1-7.3 (м, 2ArH, мета к $N(CH_3)-$).

3.4.4. Синтез полиОПЦ-агентов pVP_n

Для синтеза полиОПЦ-агентов pVP_{120} в ампулу поместили 1500 мг (14.29 ммоль) свежеперегнанного 4-винилпиридина, 37 мг (119 мкмоль) ММАТК и 4 мг (24.4 мкмоль) ДАК. Смесь тщательно перемешали до достижения полного растворения ОПЦ-агента и инициатора. Далее из ампулы удалили кислород воздуха продуванием аргона в течение 30 минут. Ампулу запаяли и поместили в масляную баню, нагретую до 80°C. Реакцию проводили в течение суток, после чего ампулу охладили и вскрыли. Полученный полимерный продукт очистили от низкомолекулярных примесей и непрореагировавшего мономера лиофильной сушкой. Очищенный продукт охарактеризовали методами ГПХ и 1H ЯМР спектроскопии. Выход полиОПЦ-агента составил 95%.

1H ЯМР ($CDCl_3$, ТМС): δ 1.3-1.8 (3H, м, $-\underline{CH_2}-\underline{CH}-$), 6.3-6.6 (2ArH, м, мета к N), 8.2-8.5 (2ArH, м, орто к N).

ПолиОПЦ-агент **pVP₄₀** синтезировали по схожей методике. Для этого в ампулу поместили 1000 мг (9.5 ммоль) свежеперегнанного 4-винилпиридина, 74 мг (239 мкмоль) ММАТК, 5 мг (30.5 мкмоль) ДАК и 1 мл свежеперегнанного ДМФА. Далее следовали методике, описанной выше. Выход полиОПЦ-агента составил 95%.

Для синтеза гомополимера **pVP₅₀** в ампулу поместили 2000 мг (19 ммоль) свежеперегнанного 4-винилпиридина, 164 мг (475 мкмоль) ДДМТК, 9 мг (55 мкмоль) ДАК и 1.5 мл свежеперегнанного ДМФА. Смесь тщательно перемешали и далее следовали методике, описанной выше. Выход полиОПЦ-агента составил 95%.

3.4.5. Синтез триблок-сополимеров **pA_n-b-pPhM₈₀-b-pA_n**

Синтез триблок-сополимера **pA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pA₁₀** проводили по следующей методике. В ампулу поместили 300 мг (0.73 ммоль) мономера **PhM** и 0.35 мл анизола. Затем добавили 63 мг (14 мкмоль) полиОПЦ-агента **pA₂₀** и добились полного растворения компонентов кратковременным нагреванием до 80°C, после чего к смеси прилили 40 мкл (0.6 мкмоль сухого ДАК) и удалили кислород продуванием аргона в течение 20 минут. Ампулу запаляли и поместили в масляную баню, нагретую до 80°C. Полимеризацию проводили в течение суток, после чего ампулу охладили водой со льдом, вскрыли и удалили растворитель. Полимер очистили пересаживанием из раствора в ТГФ этанолом и кипячением в этаноле, а затем сушили в вакууме при 70°C в течение суток. Полученные продукт охарактеризовали методами ГПХ и ¹H ЯМР спектроскопии.

Для синтеза триблок-сополимера **pA₄-b-pPhM₈₀-b-pA₄** в ампулу поместили 300 мг (0.73 ммоль) мономера **PhM**, 0.35 мл анизола, 28 мг (14 мкмоль) полиОПЦ-агента **pA₈** и добились полного растворения компонентов кратковременным нагреванием до 80°C, после чего к смеси прилили 40 мкл (0.6 мкмоль сухого ДАК). Далее следовали вышеописанной методике.

3.4.6. Синтез триблок-сополимеров **pVP_n-b-pPhM₄₀-b-pVP_n**

Синтез триблок-сополимера **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀** проводили по следующей методике. В ампулу поместили 300 мг (0.73 ммоль) мономера **PhM**, 85.5 мг (19 мкмоль) полиОПЦ-агента **pVP₄₀** и 0.35 мл свежеперегнанного ДМФА и добились полного

растворения компонентов кратковременным нагреванием до 80°C. Затем к смеси добавили 57 мкл (4 мг, 38 мкмоль чистого 4-винилпиридина) раствора (70 мг/мл в ДМФА) 4-винилпиридина и 70 мкл (1.12 мг, 6.83 мкмоль сухого ДАК) раствора (16 мг/мл в ДМФА) ДАК. После тщательного перемешивания смеси удалили кислород продуванием аргона в течение 30 минут. Ампулу запаяли и поместили в масляную баню, нагретую до 80°C. Полимеризацию проводили в течение суток, после чего ампулу охладили водой со льдом, вскрыли и перенесли в колбу. ДМФА удалили добавлением к реакционной смеси большой избытка свежеперегнанного диэтилового эфира. Затем полученный полимерный продукт кипятили в этилацетате. После охлаждения частично растворившийся полимер высаживали из полученного раствора петролейным эфиром. Синтезированный блок-сополимер сушили в вакууме при 70 °C. Полученные продукт охарактеризовали методами ГПХ и ^1H ЯМР спектроскопии.

Для синтеза триблок-сополимера **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀** в ампулу поместили 300 мг (0.73 ммоль) мономера **PhM**, 193 мг (15.4 мкмоль) полиОПЦ-агента **pVP₁₂₀** и 0.40 мл свежеперегнанного ДМФА и добились полного растворения компонентов кратковременным нагреванием до 80°C. Затем к смеси добавили 57 мкл (4 мг, 38 мкмоль чистого 4-винилпиридина) раствора (70 мг/мл в ДМФА) 4-винилпиридина и 85 мкл (1.36 мг, 8.29 мкмоль сухого ДАК) раствора (16 мг/мл в ДМФА) ДАК. Дальнейшие операции выполнили согласно методике, описанной выше.

3.4.7. Синтез статистического сополимера *p(A₇-ran-PhM₃₀)*

В ампулу загрузили 397 мг (0.96 ммоль) мономера **PhM**, 55 мг (0.25 ммоль) мономера **A**, 5.6 мг (0.018 ммоль) ММАТК и 0.55 мл анизол. Смесь нагрели до 80°C, для полного растворения компонентов. Затем прибавили 96 мкл раствора ДАК в анизоле (с(ДАК) = 2 мг/мл, 0.192 мг, 0.0012 ммоль) и удалили кислород пропусканием тока аргона в течение 20 минут. После этого ампулу запаяли и поместили в масляную баню, предварительно нагретую до 80°C. Спустя сутки ампулу охладили водой со льдом, вскрыли и отогнали растворитель. Полимерный продукт очищали кипячением в спирте, а затем сушили в вакууме при 70°C в течение суток. Полученный продукт охарактеризовали методами ГПХ и ^1H ЯМР спектроскопии.

3.4.8. Методика проведения полимераналогичной реакции

Химическую модификацию поли(3-[метил(фенил)амино]пропан-1-ил-акрилата), а именно полимераналогичную реакцию азосочетания, проводили по следующей методике [92]: 200 мг полимера (0.91 ммоль в пересчете на мономерное звено) растворяли в 55 мл ДМФА и охлаждали до 0°C. Отдельно готовили соль диазония; для этого к 0.27 мл концентрированной серной кислоты добавляли 4.1 мл ледяной уксусной кислоты и 162 мг (1.37 ммоль) *n*-аминобензонитрила. Смесь охлаждали до 0°C и добавляли по каплям при перемешивании раствор нитрита натрия (110 мг, (1.37 ммоль) в 0.8 мл воды). После этого смесь перемешивали 5 мин при охлаждении и добавляли мочевины для разрушения избытка азотистой кислоты. Полученный раствор соли диазония приливали по каплям к раствору полимера при перемешивании и охлаждении. Реакцию проводили в течение 12 ч при 0°C, затем смесь вылили в избыток воды, осадок отфильтровали, промывали водой и высушили в вакууме. Полученное вещество темно-бордового цвета растворили в 20 мл ТГФ и вылили раствор при перемешивании в 5-кратный избыток петролейного эфира. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли петролейным эфиром и сушили в вакуумном шкафу до постоянного веса при 70°C. Выход поли[3-[(4-[[4-цианофенил]дiazенил]фенил)(метил)-амино]пропилакрилата] составил 80% от теоретического (250 мг, порошок бордового цвета).

¹H ЯМР (DMCO-d₆, TMS): δ 1.4-2 (м, 4H, -CH₂-CH₂-CH₂- и -CH₂-CH-), 2.1-2.5 (с, 1H, -CH₂-CH-), 2.6-3 (с, 3H, N-CH₃), 3.15-3.5 (с, 2H, N-CH₂), 3.8-4.2 (с, 2H, -CH₂-OOC-), 6.4-6.8 (с, 2ArH, орто к N(CH₃)-), 7.4-8 (м, 6H, Ph).

3.4.9. Методика получения полимеров с водородно-связанными азобензольными группами

Для синтеза полимера **pVP₂₅Azo₂₅** использовали следующую методику. В свежеперегнанном ТГФ готовили раствор азобензольного производного **AzoOH** концентрацией 7 мг/мл. Затем к полученному раствору добавляли рассчитанное количество полимера **pVP₅₀** исходя из требуемого мольного соотношения между **AzoOH** и звеньями поливинилпиридина. Раствор оставляли на 6 часов для полного образования водородной связи между компонентами. Затем из полученного раствора готовили пленки либо методом spin-coating, либо поливом.

В случае триблок-сополимеров использовалась аналогичная методика. При необходимости полученный раствор разбавлялся, чтобы получить нужную массовую концентрацию полимера.

3.5. Физико-химические методы исследования

3.5.1. Поляризационно-оптическая микроскопия

Оптические исследования текстур и определение температур фазовых переходов проводилось с помощью поляризационного микроскопа «ПОЛАМ-Р-112», оборудованного нагревательным столиком “Mettler FP-84” с микропроцессорной регулировкой скорости нагревания “Mettler FP-800”, в скрещенных поляроидах.

3.5.2. Спектроскопические исследования

УФ-видимая спектроскопия

Изучение кинетики изомеризации, доли изомеров в фотостационарном состоянии, особенностей поглощения азобензольных групп в оптическом диапазоне проводили с помощью diode-array спектрометра Tidas (J&M) и спектрометра UNICAM UV 500. Облучение растворов и пленок полимеров проводили при помощи специально сконструированной установки (Рисунок 38) включающую УФ-лампу сверхвысокого давления ДРШ-350. Для выделения излучения с определенной длиной использовали интерференционный светофильтр с максимумом пропускания 436 или 404 нм. Интенсивность светового потока была равна 0.7 мВт/см². Температуру контролировали с помощью жидкостного термостата «Thermo Haake».

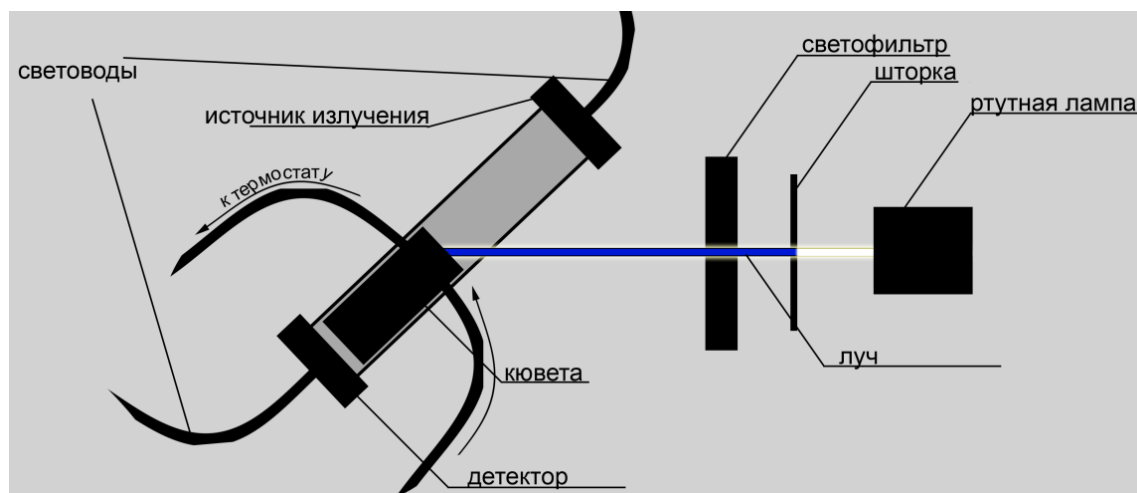


Рисунок 38. Схема установки, использованной для изучения кинетики термической цис-транс изомеризации.

Для определения молярного коэффициента поглощения приготовили серию растворов гомополимера **pAzoA₂₀** с концентрацией от $1.1 \cdot 10^{-5}$ М до $4.4 \cdot 10^{-5}$ М и измерили их оптическую плотность. На основе полученных данных рассчитали молярный коэффициент поглощения, который оказался равен (28100 ± 200) л·моль⁻¹·см⁻². Используя данную величину, рассчитывали концентрации растворов для изучения процесса цис-транс изомеризации, а также для приготовления пленок полимеров (Таблица 1).

Таблица 1. Концентрации растворов полимеров, использованных для приготовления пленок

Полимер*	с, мг/мл
pAzoA₂₀	0.8
pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀	3.0
pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄	6.0
p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)	3.0

*Подстрочные индексы указывают степень полимеризации.

Для проведения измерений раствор или пленку термостатировали при 24°C в течение 10 минут, затем облучали до достижения фотостационарного состояния, после чего облучение прекращали и регистрировали изменения поглощения образца.

Для расчета концентраций изомеров в фотостационарном состоянии и определения молярного коэффициента поглощения цис-изомера использовали метод Фишера [93].

Раствор полимера известной концентрации облучали светом с длиной волны 404 нм до установления стационарного состояния и регистрировали спектр. Аналогичную процедуру проводили при 436 нм. Для получения спектра чистого *транс*-изомера раствор полимера термостатировали при 60°C в темноте до тех пор, пока не перестали наблюдаться изменения (увеличение оптической плотности полосы поглощения π - π^* перехода *транс*-изомера) в спектре поглощения. Величины оптической плотности из спектра такого раствора, содержащего чистый *транс*-изомер, использовали в дальнейших расчетах. Содержание изомеров азобензольного фрагмента рассчитывали по формуле:

$$\alpha_2 = \frac{\left(\frac{\Delta_1}{A_1} - \frac{\Delta_2}{A_2} \right)}{1 + \frac{\Delta_1}{A_1} - n \left(1 + \frac{\Delta_2}{A_2} \right)},$$

где $\Delta_\lambda = A_{\text{фотостационар на } \lambda} - A_{\text{транс-изомер}}$, $n = \frac{\Delta_1}{\Delta_2}$, α – доля *цис*-изомера. Молярный

коэффициент поглощения для *цис*-изомера рассчитали исходя из соотношения:

$$\frac{\varepsilon_{\text{цис}}}{\varepsilon_{\text{транс}}} = \frac{A_{\text{цис}}}{A_{\text{транс}}}.$$

Поляризационная УФ - спектроскопия

Для наведения фотоиндуцированного дихроизма пленки полимеров облучали линейно-поляризованным светом. В качестве источника поляризованного света использовали либо полупроводниковый лазер KLM-473/h-150 с длиной волны излучения 473 нм и интенсивностью излучения 70 мВт/см², либо ртутную лампу ДРШ-350, снабженную интерференционным фильтром с максимумом пропускания при 546 нм и поляризатором. Интенсивностью в последнем случае была равна 1.5 мВт/см².

Степень ориентации хромофоров исследовалась с помощью diode-array спектрометра Tidas (J&M) или спектрометром UNICAM UV 500, снабженных поляризатором. Контроль и изменение положение поляризатора осуществлялся с помощью специального электронного блока (Owis). Спектры снимали через каждые 10°. Величину дихроизма рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{A_{\perp} - A_{\parallel}}{A_{\perp} + A_{\parallel}},$$

где $A_{\parallel}$ и $A_{\perp}$ оптическая плотность для поляризованного пробного луча спектрометра с плоскостью поляризации направленной параллельно и перпендикулярно по отношению к плоскости поляризации падающего света. Для отжига фотоориентированных пленок полимеров использовали нагревательный столик “Mettler FP-84”.

ЯМР-спектроскопия

^{13}C и ^1H ЯМР спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker DRX500. Раствор анализируемого вещества концентрацией 3% готовили либо в CDCl_3 , либо в DMSO-d_6 . В случае полимеров, содержащих звенья поли[винилпиридина] CDCl_3 предварительно пропускали через оксид алюминия для удаления примесей фосгена и HCl .

ИК-спектроскопия

Образцы для ИК-спектроскопии полимеров с водородно-связанными азобензольными группами получали методом полива из раствора в свежеперегнанном ТГФ. В качестве подложки использовали KBr . Спектры регистрировали на приборе ThermoNicolet.

3.5.3. Гельпроникающая хроматография

Аналитическая ГПХ для полимеров, содержащих мономерные звенья PhM, A и Azo, проводилась на приборе KNAUER, с использованием колонки Phenomenex 19x300 мм, наполненной ультрастирогелем с диаметром гранул 10 мкм и размером пор 1000 Å. Детектор – УФ-спектрофотометр KNAUER. В качестве элюента использовался ТГФ. Расчет молекулярных масс и полидисперсности полимеров проводился по калибровке с использованием полистирольных стандартов «Aldrich».

Полимеры, содержащие звенья поли[винилпиридина] анализировались на приборе PL-GPC 220 фирмы Agilent оснащенным рефрактометрическим детектором с использованием банка колонок фирмы Agilent. В качестве элюента использовали ДМФА.

Расчет молекулярных масс и полидисперсности полимеров проводился по калибровке с использованием метилметакрилатных стандартов «Aldrich».

3.5.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Теплоту фазовых переходов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на системе “Mettler TA-4000” или PerkinElmer DSC-7. Скорость сканирования 10 или 20°C/мин. Перед измерением образцы полимеров отжигались при 55°C в течение двух недель.

3.5.5. Рентгеноструктурный анализ

Рентгенографические исследования триблок-сополимеров проводили на системе Xepocs (WAXS/SAXS) оснащенным источником рентгеновского излучения GeniX3D (CuK_α , $\lambda = 1.54\text{\AA}$) с размером луча приблизительно 300×300 мкм². В качестве детектора для больших углов использовали Rayonix LX-170HS (расстояние образец-детектор равно 20 см), а для малых углов – детектор Pilatus 300k. В качестве стандарта для калибровки использовался бегенат серебра. Данные обрабатывались в программном пакете, разработанном в Igor Pro (Wavemetrics Ltd). Одноосно ориентированные образцы полимеров готовили путем вытягивания волокна из расплава полимера. Рентгенограммы регистрировали при комнатной температуре.

3.5.6. Атомно-силовая микроскопия

Образцы для АСМ готовили методом spin-coating, используя растворы концентрацией 25 мг\мл в ТГФ. В качестве подложки использовали стекло, графит или кремний. Свежеприготовленные пленки отжигали при 55°C в вакууме в течение суток. Исследования выполнялись на микроскопе ФемтоСкан в резонансном режиме сканирования, с кантилевером фирмы Mikromasch.

3.5.7. Просвечивающая электронная микроскопия

Приготовление образцов для ПЭМ проводилось в два этапа. Сначала из раствора исследуемого блок-сополимера в хлороформе или ТГФ методом spin-coating или полива

на ПЭТФ подложке готовилась пленка. Концентрации растворов полимеров была равна 2% (масс.). Далее был выполнен поперечный срез толщиной 50-60 нм образца пленки блок-сополимера на ультрамикротоме (Reichert-Gung) со скоростью резки 2 мм/с, используя алмазный нож (Diatome). Полученные срезы переносили на медную сеточку и контрастировали парами йода в течении 40-50 мин. После контрастирования образцы исследовали на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 AB Omega (Carl Zeiss) с ускоряющим напряжением 100 кВ. Для получения отождённых образцов, образцы пленок нагревали в вакуумном шкафу до операции резки на ультрамикротоме.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Синтез полимеров различной молекулярной архитектуры

Известно, что при радикальной полимеризации азобензолсодержащих акриловых мономеров протекает реакция передачи цепи на азобензольный фрагмент [94, 95] что может приводит к ингибированию полимеризации. И если для классической радикальной полимеризации это приводит к низкой степени полимеризации получаемого полимера, то в случае методов радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи синтез оказывается практически не осуществим. Описанная ситуация затрудняет получение азобензолсодержащих сополимеров акрилового ряда с заданным молекулярным строением, в частности блок-сополимеров.

Для решения вышеописанной проблемы в данной работе был предложен альтернативный подход к макромолекулярному дизайну фоточувствительных полимеров, основанный на введении азобензольных фрагментов в уже «готовые» макромолекулы, синтезируемые с использованием метода радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи по механизму присоединение–фрагментация (ОПЦ-полимеризация), позволяющим получать не только гомополимеры с узким молекулярно-массовым распределением, но и макромолекулы со сложной молекулярной архитектурой, например, блок-сополимеры. Использование в роли ОПЦ-агента симметричного тритиокарбоната, обеспечивающего рост макромолекулы в два конца, позволило получить симметричные триблок-сополимеры (Рисунок 39).

Присоединение азобензольных фрагментов было реализовано двумя способами. В одном случае исходная макромолекула содержала субблок с анилиновыми фрагментами, которые позволили провести полимераналогичную реакцию азосочетания с высокой степенью замещения (Рисунок 39, левая часть). Полученные таким образом триблок-сополимеры содержат ковалентно присоединенные азобензольные группы. Другой вариант реализации предложенного подхода предполагает, что макромолекулы исходного триблок-сополимера содержат в одном из субблоков звенья винилпиридина (Рисунок 39, правая часть).

Схема синтеза триблок-сополимеров

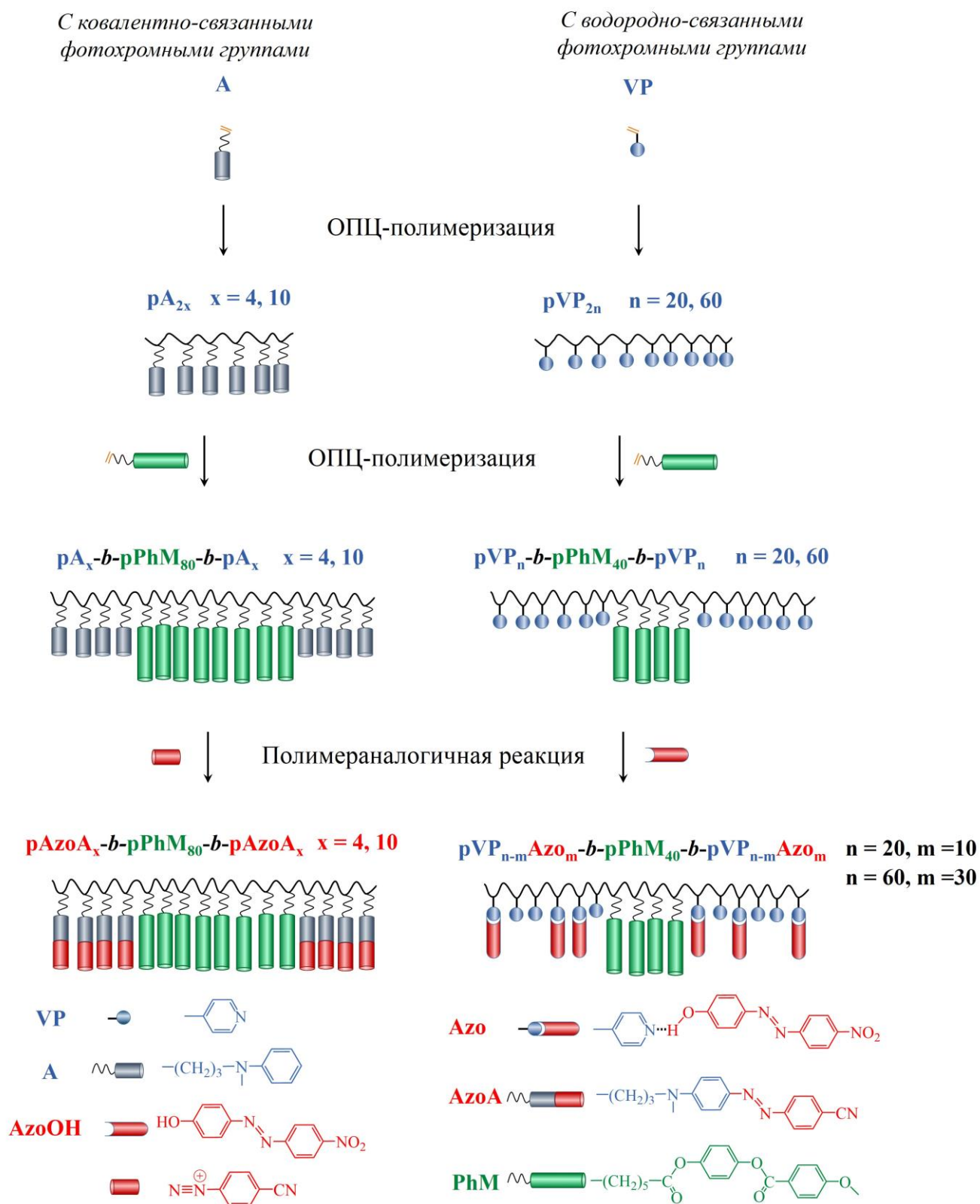


Рисунок 39. Схематическое изображение предложенного подхода к синтезу фотохромных ЖК триблок-сополимеров, содержащих мезогенные группы в каждом из субблоков.

Введение в такой триблок-сополимер азобензольного производного с фенольной группой приводит к образованию водородной связи между фотохромными группами и пиридиновыми фрагментами, обеспечивая тем самым связь между макромолекулой и фотохромными группами.

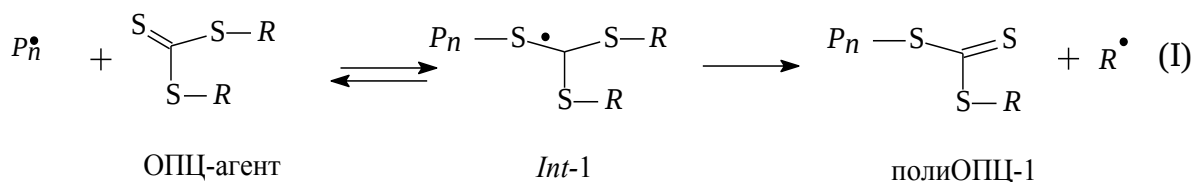
Предложенный подход позволил расширить возможности метода псевдоживой радикальной полимеризации, исключив ингибирование растущих цепей азобензольными фрагментами и синтезировать фотохромные ЖК блок-сополимеры различного состава с невысокой полидисперсностью ($M_w/M_n = 1.2 - 1.6$).

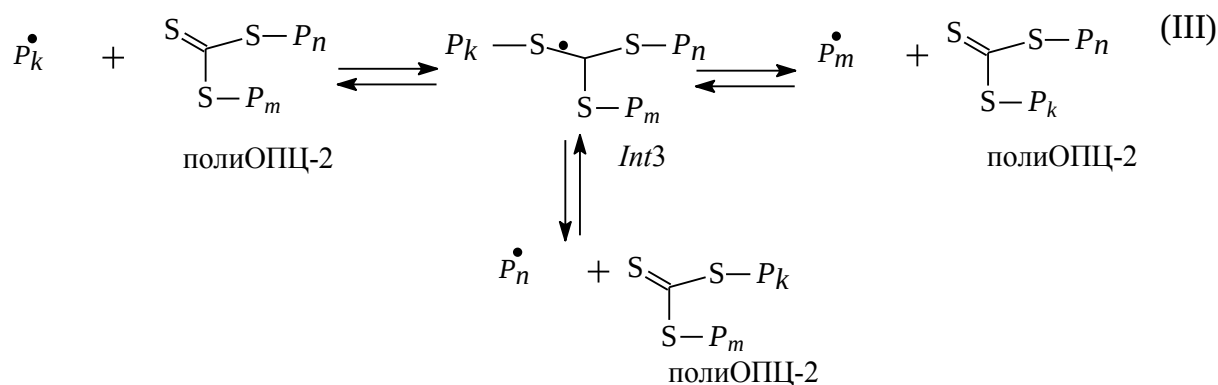
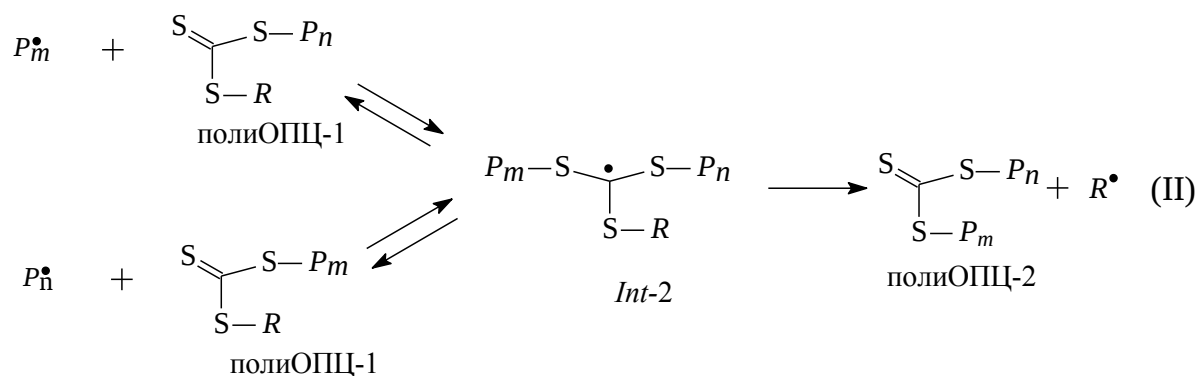
4.1.1. Триблок-сополимеры с ковалентно-присоединенными азобензольными группами

Как уже было сказано выше синтез триблок-сополимеров с ковалентно-присоединёнными азобензольными фотохромными группами включал в себя два этапа: получение симметричного триблок-сополимера, содержащего анилиновые фрагменты в периферийных субблоках, а затем проведение полимераналогичной реакции азосочетания. Поскольку полимеризация мономера **A** (Рисунок 34) не описана в литературе, то сначала рассмотрим кинетические закономерности полимеризации данного мономера в присутствии ОПЦ-агентов разной химической структуры (Рисунок 37) чтобы выбрать оптимальное строение ОПЦ-агента и условия проведения реакции для получения узкодисперсных симметричных полиОПЦ-агентов.

Гомополимеризация 3-[метил(фенил)амино]пропилакрилата (мономера A)

Введение в полимеризационную смесь симметричных тритиокарбонатов приводит к протеканию, наряду с реакциями инициирования, роста, обрыва и передачи цепи, дополнительного набора химических реакций, обусловленных обратимой передачей растущей полимерной цепи на ОПЦ-агент:





Приведенная последовательность химических реакций описывает стадию перехода низкомолекулярного ОПЦ-агента в полиОПЦ-агент (реакция I) и поочередное «оживление» и «засыпание» растущих макрорадикалов (реакции II и III), реализуя тем самым равномерный рост всех макромолекул. Подробнее детали данного механизма освещены в работе [96]. Однако, в рамках данной работы большое значение имеет какая из реакций «оживления» макрорадикалов (II или III) преобладает т.к. это имеет прямое влияние на положение тритиокарбонатной группы в макромолекуле полиОПЦ-агента. Так реакция II будет приводить к конечному положению тритиокарбонатной группы, в то время как после протекания реакции III данная группа будет располагаться примерно по центру макромолекулы. Положение тритиокарбонатного фрагмента имеет ключевое значение по двум причинам. Во-первых, оно может оказывать влияние на свойства полимера при небольших степенях полимеризации. Во-вторых, что более важно, поскольку внедрение мономера при полимеризации происходит между тритиокарбонатным фрагментом и макрорадикалом, то положение данного фрагмента определяет результат блок-сополимеризации со вторым мономером. Так конечное

расположение тритиокарбонатного фрагмента будет приводить к диблок-сополимеру, а расположение в центре макромолекулы – к триблок-сополимеру.

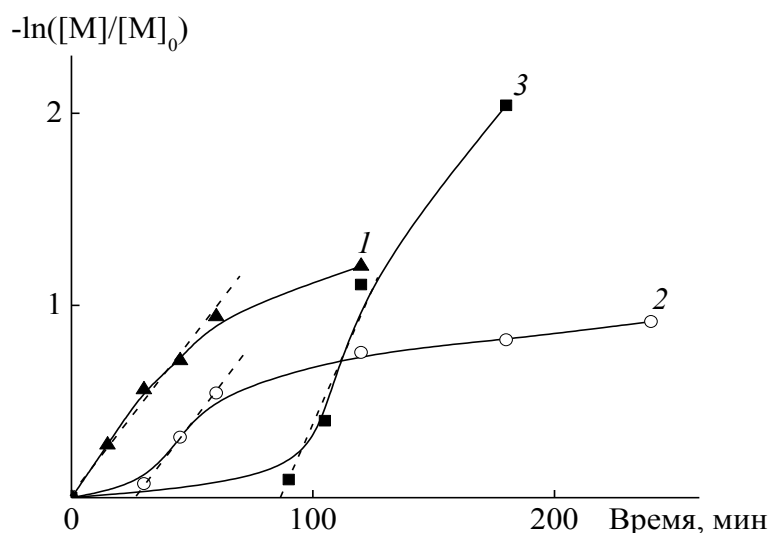


Рисунок 40. Зависимость относительной концентрации мономера от времени в полулогарифмических координатах при ОПЦ-полимеризации мономера А в присутствии ДАК и ММАТК (1), МАТК (2) и БТК (3) при 80°C. [Мономер А] = 3.8, [ДАК] = 10⁻³, [ОПЦ-агент] = 0.1 моль/л.

Поскольку закономерности полимеризации мономера А не известны, то для выбора оптимальной химической структуры уходящей группы, которая обеспечит образование полимера с заданной молекулярной массой и узким ММР, была изучена полимеризация данного мономера в присутствии трех разных тритиокарбонатных ОПЦ-агентов (Рисунок 34). Анализ зависимостей концентрации мономера от времени в ходе полимеризации мономера А в присутствии тритиокарбонатов с разной химической структурой показал, что уходящая группа ОПЦ-агента заметно влияет на характер изменения скорости реакции полимеризации во времени. Так для ММАТК высокое значение скорости полимеризации сохраняется в течении ~1–1.5 ч от начала реакции, что соответствует линейному отрезку зависимости концентрации от времени в полулогарифмических координатах (Рисунок 40, кривая 1). За это время расходуется большая часть мономера. Затем процесс замедляется, и предельно достижимая конверсия составляет около 70%. С другой стороны, кинетическая кривая полимеризации в присутствии МАТК характеризуется коротким индукционным периодом; по его истечении скорость реакции заметно возрастает и углы наклонов линейных участков кривых для систем с ММАТК и МАТК становятся близки. Однако, предельная конверсия при полимеризации в

присутствии МАТК понижается и составляет 60%. Замена ОПЦ-агента на БТК увеличивает предельную конверсию и продолжительность индукционного периода, причем, скорость полимеризации после его окончания также мало отличается от предыдущих систем.

Присутствие индукционного периода можно связать с несколькими причинами. С одной стороны, присутствие производных анилина, в том числе и замещённых, таких как мономер **A**, отрицательно сказывается на скорости полимеризации, приводя к замедлению в случае виниловых мономеров [97]. Другой причиной, вызывающей появление индукционного периода, может быть присутствие ОПЦ-агента в системе: на рисунке 40 видно, что продолжительность индукционного периода обратно пропорциональна объёму уходящей группы *R* в химической структуре ОПЦ-агента. Такую зависимость можно объяснить тем, что стабильность интермедиатов *Int-1* и *Int-2* выше в случае менее стерически напряженной группы *R*, объём которой возрастает в ряду $-\text{CH}_2\text{Ph}$ (БТК), $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ (МАТК), $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ (ММАТК). В этом же ряду уменьшается индукционный период полимеризации. С другой стороны, в структуре интермедиата *Int-3* все уходящие группы имеют одинаковую природу, что должно приводить к одинаковой скорости полимеризации. С этой позиции переход к равновесию (III) должен быть связан с окончанием индукционного периода. Кроме того, скорость полимеризации во всех системах, после перехода к равновесию (III), должна стать одинаковой т.к. роль уходящей группы будет играть один и тот же макрорадикал. Это и обуславливает примерно одинаковый угол наклона линейных участков кривых для всех трех систем (Рисунок 40).

Для прояснения причин, обуславливающих особенности кинетики ОПЦ-полимеризации мономера **A**, были изучены молекулярно-массовые характеристики полимеров, образующихся на разных конверсиях. Типичные ГПХ-кривые таких полимеров, полученных в присутствии БТК и ММАТК, приведены на рисунке 41 (а и б, соответственно). По мере расходования мономера ГПХ-кривые полимеров сдвигаются в область более высоких ММ. Также наблюдается уширение пиков из-за накопления в ходе реакции низкомолекулярных цепей, что явно указывает на протекание реакции передачи цепи.

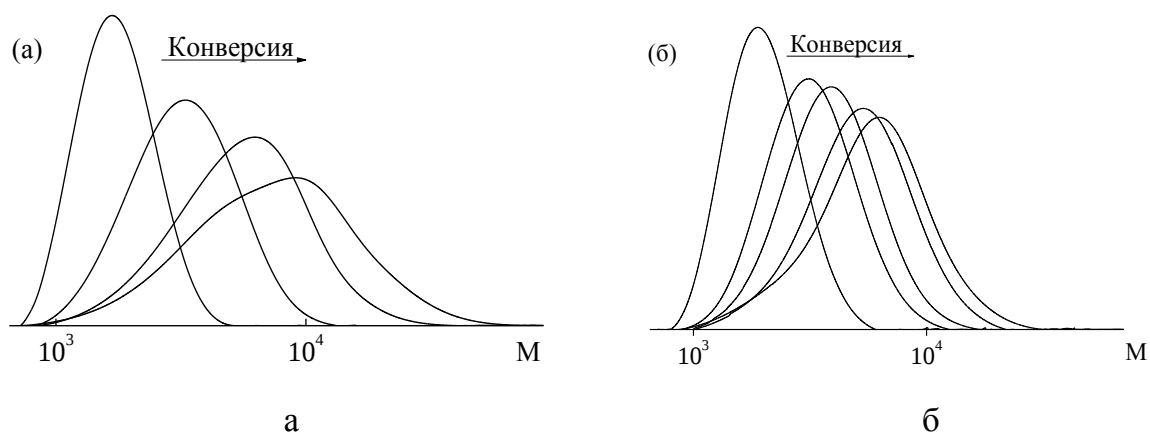


Рисунок 41. ГПХ-кривые полимеров, полученных при 80°C полимеризацией мономера А в присутствии ДАК и ОПЦ-агентов БТК (а) и ММАТК (б) при разных конверсиях. [Мономер А] = 3.8, [ДАК] = 10⁻³, [ОПЦ-агент] = 0.1 моль/л.

Стоит отметить, что в ряду ММАТК – МАТК – БТК возрастает доля низкомолекулярной фракции в гомополимерах, выделенных на предельных конверсиях (Рисунок 41). Интересно заметить, что индукционный период полимеризации увеличивается в такой же последовательности ОПЦ-агентов.

Одним из важных признаков протекания полимеризации по псевдоживому механизму является линейная зависимость среднечисловой степени полимеризации (P_n) образующегося полимера от конверсии [8]. Присутствие в полимеризационной смеси любого из изученных тритиокарбонатов сопровождается линейным ростом среднечисловой степени полимеризации P_n с увеличением конверсии (Рисунок 43) согласно уравнению:

$$P_n = \frac{q[M]_0}{[ОПЦ]_0 + 2f[ДАК]_0 e^{-k_i t}} \quad (1)$$

где q – конверсия мономера, $[M]_0$, $[ОПЦ]_0$ и $[ДАК]_0$ – начальные концентрации мономера (в моль/л), ОПЦ-агента и инициатора, соответственно, f – эффективность инициирования, k_i – константа скорости инициирования и t – время полимеризации [8].

Прямые, описывающие рост среднечисловой степени полимеризации в присутствии разных ОПЦ-агентов, отличаются как углом наклона, так и отрезком, отсекаемым на оси ординат (Рисунок 42). Угол наклона увеличивается, а отрезок, отсекаемый на оси ординат уменьшается в ряду БТК – МАТК – ММАТК, что указывает на различие эффективности ОПЦ-агентов в полимеризации мономера А. Для

количественной оценки эффективности ОПЦ-агента часто используют значение константы передачи цепи на ОПЦ-агент C_n . Оценку данной величины в случае рассматриваемой системы можно осуществить с помощью подхода Майо, в соответствии с уравнением [98]: $C_n = [ОПЦ]_0 / (P_{n,0}[M]_0)$, где $P_{n,0}$ – степень полимеризации, полученная экстраполяцией линейной зависимости P_n от конверсии на нулевую конверсию мономера (т.н. начальная “ступенька”). Согласно проведенным расчетам, величина C_n увеличивается ряду БТК – МАТК – ММАТК и составляет, соответственно 7, 12 и 40, что явно указывает на рост эффективности ОПЦ-агентов в указанном ряду.

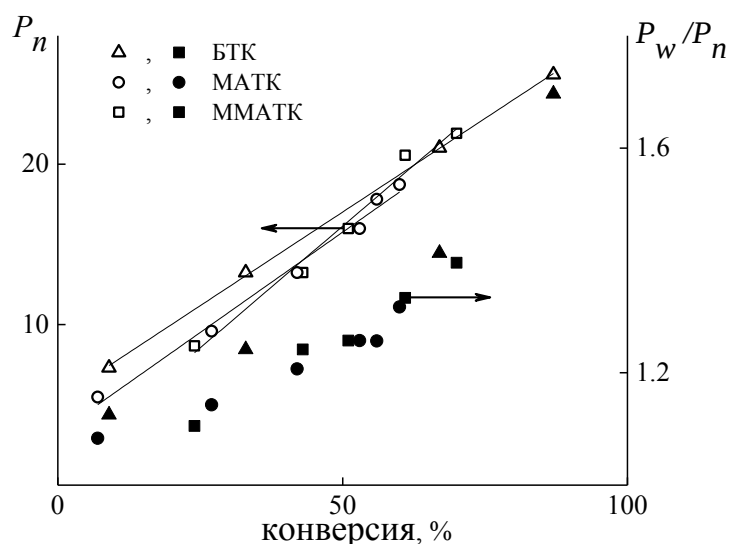


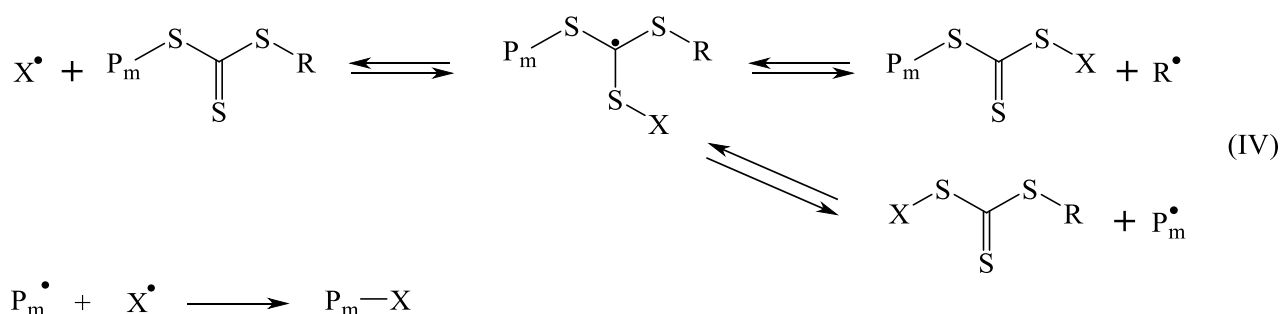
Рисунок 42. Зависимости P_n и P_w/P_n от конверсии для полимеров, полученных при ОПЦ-полимеризации мономера А в присутствии ДАК и ММАТК, МАТК и БТК при 80°C. $[мономер\ A] = 3.8$, $[ДАК] = 10^{-3}$, $[ОПЦ-агент] = 0.1$ моль/л.

Одновременно с ростом конверсии наблюдается и заметный рост величины коэффициента полидисперсности (Рисунок 42). Тем не менее, полидисперсность полученных полимеров все равно остается заметно ниже, чем для полимеров, синтезированных методом классической радикальной полимеризации.

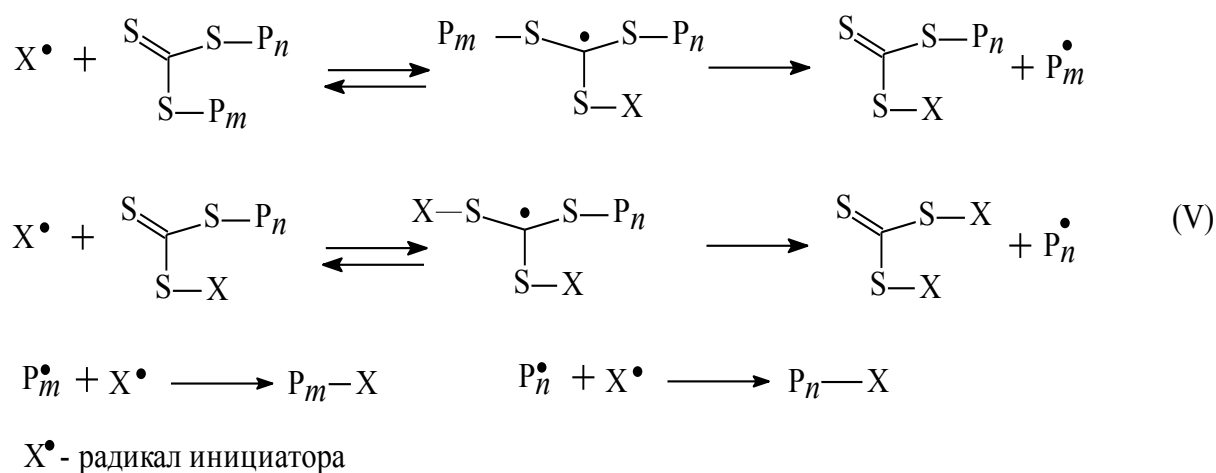
Следующий важный вопрос, на который необходимо ответить, заключается в определении местоположения тритиокарбонатной группы в макромолекуле. Вопрос является принципиальным т.к. синтезированные гомополимеры будут в дальнейшем использоваться для синтеза блок-сополимеров. Как уже упоминалось ранее, в случае концевоего расположения тритиокарбонатной группы результатом блок-сополимеризации будет диблок-сополимер, в то время как при расположении в центре макромолекулы блок-сополимеризация будет приводить к триблок-сополимеру. Для определения

положения тритиокарбонатной группы в макромолекуле была использована методика прогрева полиОПЦ-агента с избытком ДАК в инертном растворителе, описанная в литературе [99].

Большой избыток радикального инициатора приводит к высокой концентрации низкомолекулярных свободных радикалов в реакционной смеси, которые, во-первых, замещают уходящие группы в тритиокарбонатном фрагменте, и, во-вторых, реагируют с образующимися макрорадикалами, превращая их в «мертвые» цепи. Если тритиокарбонатная группа расположена в конце макромолекулы, то в ходе данного процесса молекулярная масса полимера не должна существенно измениться:



где $X^\bullet$ – радикал, образовавшийся в результате распада инициатора, R – уходящая группа ОПЦ-агента, $P_m^\bullet$ – макрорадикал. С другой стороны, если данная группа расположена внутри цепи, то молекулярная масса полимера должна уменьшиться:



ГПХ-кривых гомополимеров, полученных в присутствии БТК, МАТК и ММАТК, до и после нагревания с ДАК приведены на рисунке 43. Из приведенных данных видно, что в результате нагревания с ДАК молекулярная масса полимеров заметно уменьшается. Такое поведение указывает, во-первых, на протекание полимеризации по реакциям (I) –

(III) и, во-вторых, на положение тритиокарбонатной группы внутри макромолекулы. Также следует отметить, что для БТК и МАТК кривые ГПХ до реакции с избытком инициатора бимодальны (Рисунок 43а, б). Но, после реакции с ДАК положение пика в хроматограмме совпадает с положением пика низкомолекулярной фракции исходных полимеров. Из приведенных данных следует, что полимеры, полученные на предельных конверсиях в присутствии БТК и МАТК, содержат два типа макромолекул. Один тип содержит тритиокарбонатную группу внутри макромолекулы и имеет бóльшую молекулярную массу, которая при взаимодействии с избытком ДАК уменьшается. Другой тип макромолекул – это, по всей видимости, «мертвые» полимерные цепи, накапливающиеся из-за протекания побочной реакции между анилиновым фрагментом мономера **A** и растущим макрорадикалом.

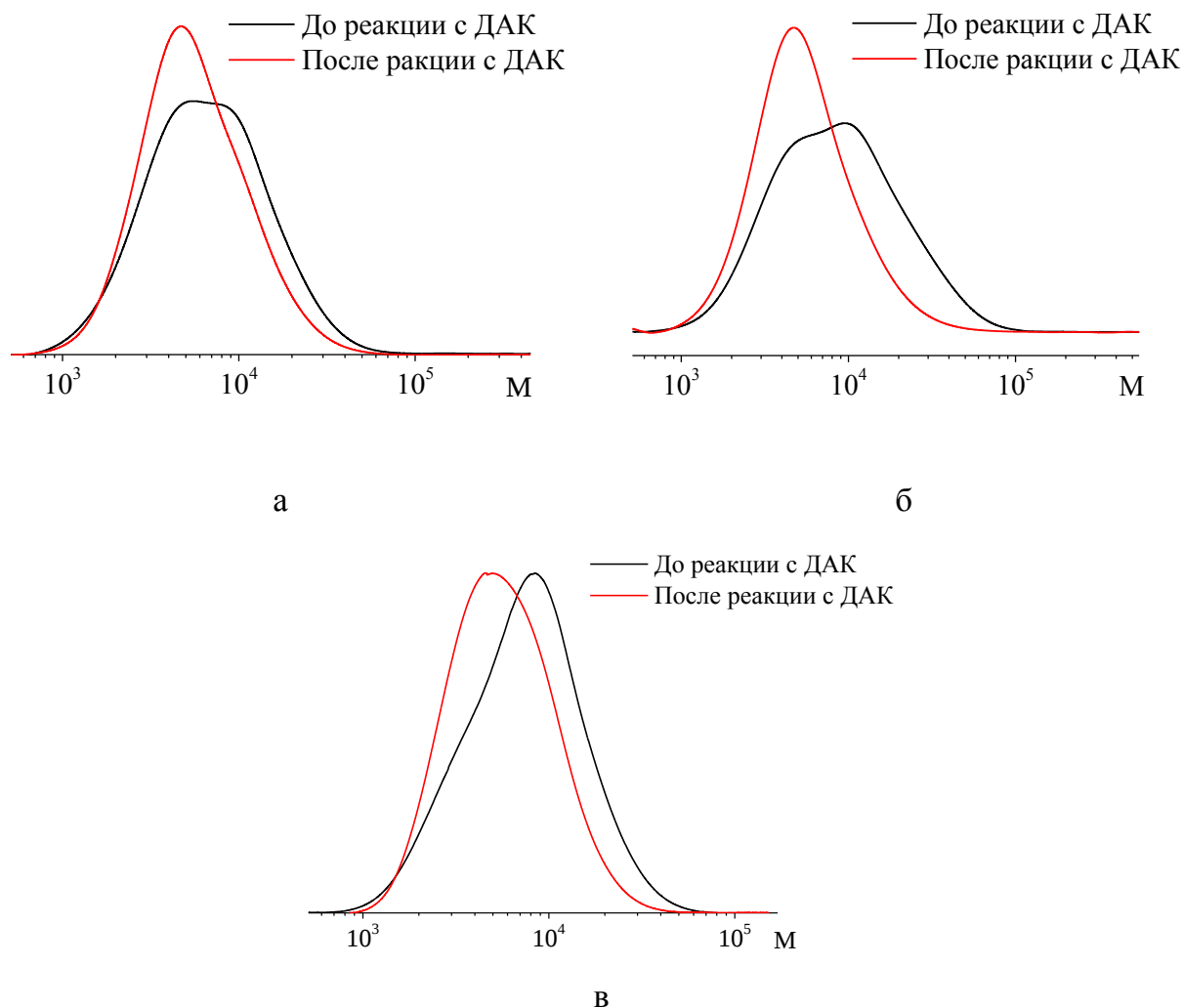


Рисунок 43. ГПХ-кривые полиОПЦ-агентов **pA_n**, полученных полимеризацией мономера **A** при 80°C в присутствии БТК (а), МАТК (б) и ММАТК (в), до и после нагревания с ДАК.

Для полимера, полученного на предельных конверсиях в присутствии ММАТК, в отличие от полимеров, полученных в присутствии БТК и МАТК, кривая ГПХ имеет унимодальный вид (Рисунок 43в). Реакция с избытком инициатора в данном случае приводит к уменьшению наиболее вероятной молекулярной массы примерно в два раза (с 8500 до 4600). Это указывает на то, что тритиокарбонатная группа находится примерно в центре макромолекулы т.е. полиОПЦ-агент имеет симметричное строение.

Из полученных результатов следует, что в системе, содержащей мономера **A** и любой из изученных симметричных тритиокарбонатов, реализуется механизм радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи. Также следует отметить, что наблюдается некоторое нарушение данного механизма из-за протекания побочной реакции между анилиновым фрагментом мономера **A** и растущим макрорадикалом [97]. Совместный анализ данных по исследованию кинетики полимеризации и молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров позволяет сделать вывод, что повышение эффективности ОПЦ-агента делает предпочтительнее реакцию радикала роста с ОПЦ-агентом по сравнению с побочной реакцией между макрорадикалом и анилиновым фрагментом мономера **A**.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики полиОПЦ-агентов, синтезированных в присутствии ММАТК (по данным ГПХ и ^1H ЯМР-спектроскопии)

ПолиОПЦ-агент*	M_n^{**}	M_w/M_n^{***}
pA₈	1800	1.15
pA₂₀	4500	1.37

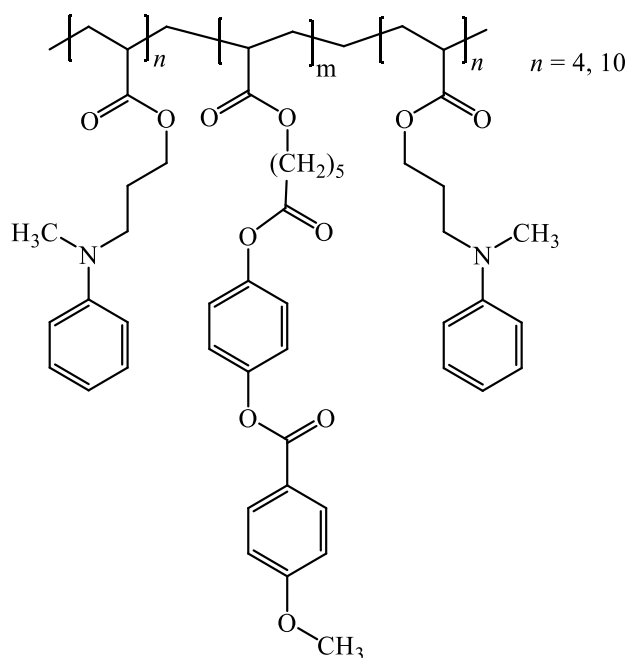
*Подстрочные индексы указывают на степень полимеризации. **По данным ^1H ЯМР-спектроскопии. ***По данным ГПХ.

Результатом повешения эффективности ОПЦ-агента становится сокращение длительности индукционного периода и улучшению контроля над молекулярно-массовых характеристиками синтезируемого полимера. Поскольку ММАТК показал себя наиболее эффективным ОПЦ-агентом и полимеры, полученные в его присутствии, имеют унимодальные ГПХ кривые и симметричное строение, то для дальнейшего синтеза требуемых полиОПЦ-агентов был выбран именно этот ОПЦ-агент. В присутствие данного тритиокарбоната путем полимеризации мономера **A** было получено два симметричных полиОПЦ-агента: **pA₈** и **pA₂₀**, которые были в дальнейшем использованы

для синтеза триблок-сополимеров. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полиОПЦ-агентов приведены в таблице 2.

Синтез блок-сополимеров

Рассмотрим синтез триблок-сополимеров на основе описанных в предыдущем разделе полиОПЦ-агентов **pA₈** и **pA₂₀**. В случае блок-сополимеризации с мономером **PhM** (Рисунок 35) полученный триблок-сополимер должен иметь следующее строение:



где m определяется в первую очередь мольным соотношением мономера **PhM** и полиОПЦ-агентом **pA_n**, а также конверсией мономера **PhM**. ГПХ-кривые для полиОПЦ-агентов **pA₈** и **pA₂₀**, а также триблок-сополимеров, полученных на их основе, изображены на рисунке 44. Полученные триблок-сополимеры характеризуются унимодальными ГПХ-кривыми, которые не содержат следов исходных полиОПЦ-агентов и имеют бóльшую молекулярную массу по сравнению с исходными полиОПЦ-агентами. Стоит отметить, что полидисперсность полученных триблок-сополимеров выше (коэффициенты полидисперсности составляют ~ 1.6), чем у исходных **pA₈** ($M_w/M_n = 1.15$) и **pA₂₀** ($M_w/M_n = 1.37$).

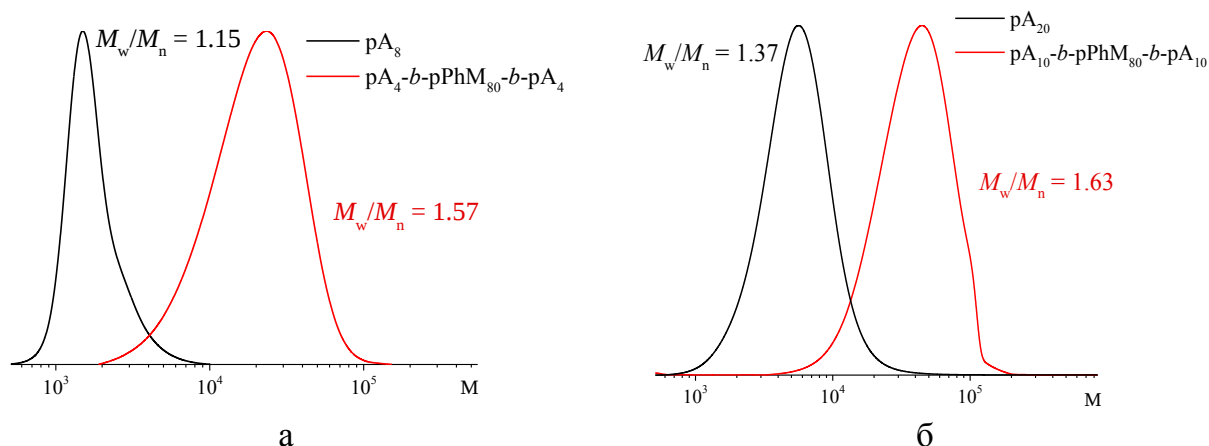


Рисунок 44. ГПХ-кривые полиОПЦ-агентов и триблок-сополимеров, полученных на их основе: а) pA_8 и триблок-сополимер $pA_4-b-pPhM_{80}-b-pA_4$; б) pA_{20} и триблок-сополимер $pA_{10}-b-pPhM_{80}-b-pA_{10}$.

Известно, что уменьшение концентрации мономера при проведении ОПЦ-полимеризации акриловых мономеров в растворе обычно приводит к повышению коэффициента полидисперсности [11]. Следовательно, уширение ММР полученных триблок-сополимеров можно объяснить относительно низкой концентрацией мономера **PhM**, которая составляла всего 1 моль/л (Таблица 3). Таким образом, из полученных результатов следует, что гомополимеры pA_8 и pA_{20} эффективно выполняют роль ОПЦ-агентов в полимеризации мономера **PhM**.

Таблица 3. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики триблок-сополимеров $pA_n-b-pPhM_{80}-b-pA_n$ ($n = 4, 10$)

Триблок-сополимер*	[M], М	[полиОПЦ-агент], М	[I], М	M_n^{**}	M_w/M_n^{***}
$pA_4-b-pPhM_{80}-b-pA_4$	1.0	0.02	0.001	34700	1.57
$pA_{10}-b-pPhM_{80}-b-pA_{10}$	1.0	0.02	0.001	37300	1.63

*Подстрочные индексы указывают на степень полимеризации. **По данным 1H ЯМР-спектроскопии. ***По данным ГПХ.

Вследствие радикального инициирования в присутствии мономера другого типа при блок-сополимеризации происходит загрязнение получаемого блок-сополимера соответствующим гомополимером, а в случае бифункциональных полиОПЦ-агентов, к которым относятся используемые тритиокарбонаты, еще и диблок-сополимером. Для минимизации образования таких побочных продуктов необходимо, чтобы выполнялось соотношение $[I]_0 \ll [ОПЦ]_0$, где $[I]_0$ – начальная концентрация инициатора, $[ОПЦ]$ –

концентрация агента обратимой передачи цепи. Таким образом, следует выбрать как можно более низкую концентрацию радикального инициатора и как можно более высокую концентрацию полиОПЦ-агента. Однако, очень низкая концентрация инициатора может привести к падению конверсии мономера и, как следствие, молекулярной массы получаемого продукта. С другой стороны, полиОПЦ-агенты обладают ограниченной растворимостью, что не позволяет достичь высоких концентраций. Кроме того, мономер **PhM**, который вводится в блок-сополимеризацию с полиОПЦ-агентами также имеет ограниченную растворимость, что накладывает дополнительные ограничения на концентрацию полиОПЦ-агента при синтезе высокомолекулярных продуктов. Минимально возможная концентрация инициатора, обеспечивающая приемлемую конверсию, в рассматриваемой системе оказалась равна 10^{-3} М. При данной концентрации инициатора и концентрации полиОПЦ-агента, выбранной равной 0.02 М с целью получить полимер с достаточно высокой молекулярной массой, доля мертвых цепей не будет превышать 5%.

Мольное соотношение звеньев в триблок-сополимерах **pA₄-b-pPhM₈₀-b-pA₄** и **pA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pA₁₀** определено методом ^1H ЯМР-спектроскопии и равно **A : PhM** = 1 : 10 и **A : PhM** = 1 : 4, соответственно. Оба синтезированных триблок-сополимера содержат одинаковый центральный субблок, степень полимеризации которого существенно больше по сравнению с периферийными анилинсодержащими субблоками. Расчет соотношения мономерных звеньев проводился по пикам, расположенным при 4.11 м.д. и при 2.85 м.д. (Рисунок 45). Первый пик соответствует двум протонам *a*, которые входят в метиленную группу при сложноэфирной связи акрилового фрагмента. Поскольку такие протоны есть в каждом мономерном звене, то интеграл такого пика пропорционален общему количеству мономерных звеньев в макромолекуле. Пик при 2.85 м.д. связан с наличием метильной группы в анилиновом фрагменте. Интеграл данного пика пропорционален числу мономерных звеньев **A** в макромолекуле. Расчет мольной доли звеньев **A** проводили по формуле:

$$w(\text{A}) = \frac{I_{2.85}/3}{I_{4.11}/2},$$

где $w(\text{A})$ – мольная доля анилинсодержащих звеньев, $I_{2.85}$ – интегральная интенсивность пика при 2.85 м.д., $I_{4.11}$ – интегральная интенсивность пика при 4.11 м.д.

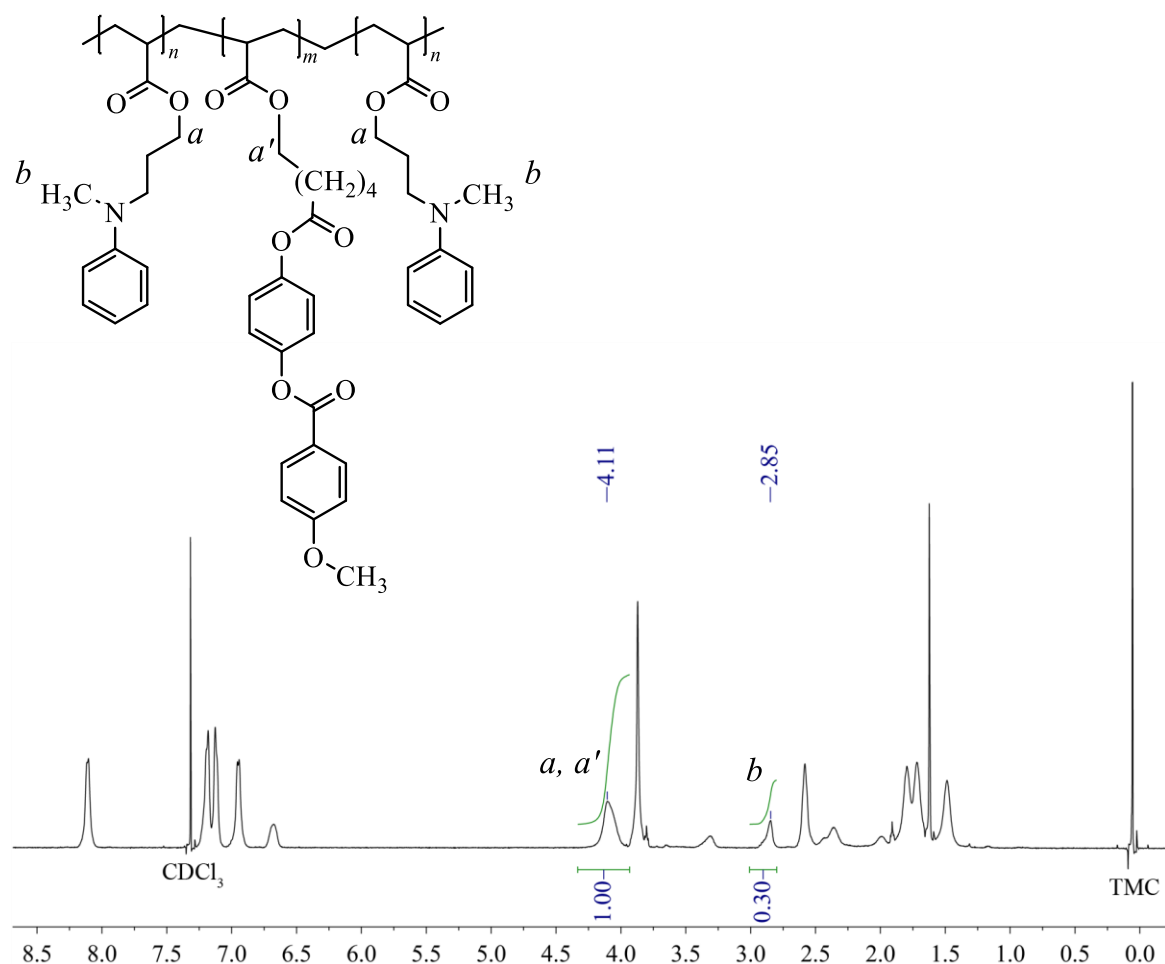


Рисунок 45. ^1H ЯМР-спектр триблок-сополимера **pA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pA₁₀**.

На основе полученных соотношений между мономерными звеньями **PhM** и **A**, а также молекулярных масс полиОПЦ-агентов, использованных для синтеза, были рассчитаны степени полимеризации субблоков и молекулярные массы триблок-сополимеров (Таблица 3).

Помимо триблок-сополимеров также получен статистический сополимер **p(A_{7-ran}-PhM₃₀)**, содержащий 20% мономерных звеньев с анилиновым фрагментом. Полимер был синтезирован аналогично триблок-сополимерам, однако оба мономера были введены в полимеризацию одновременно, что позволило получить распределение звеньев близкое к случайному.

Химическая модификация полимеров

На последней стадии предложенного подхода была проведена химическая модификация анилинсодержащих триблок-сополимеров **pA₄-b-pPhM₈₀-b-pA₄** и

pA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pA₁₀, с целью получить фотохромные ЖК фотохромные триблок-сополимеры, содержащие мезогенные группы в каждом субблоке (Рисунок 39, левая часть). Для этого использована реакция азосочетания, в ходе которой происходит замещение протона, расположенного в бензольном кольце в *пара*-положении по отношению к атому азота, на азо-группу (Рисунок 46).

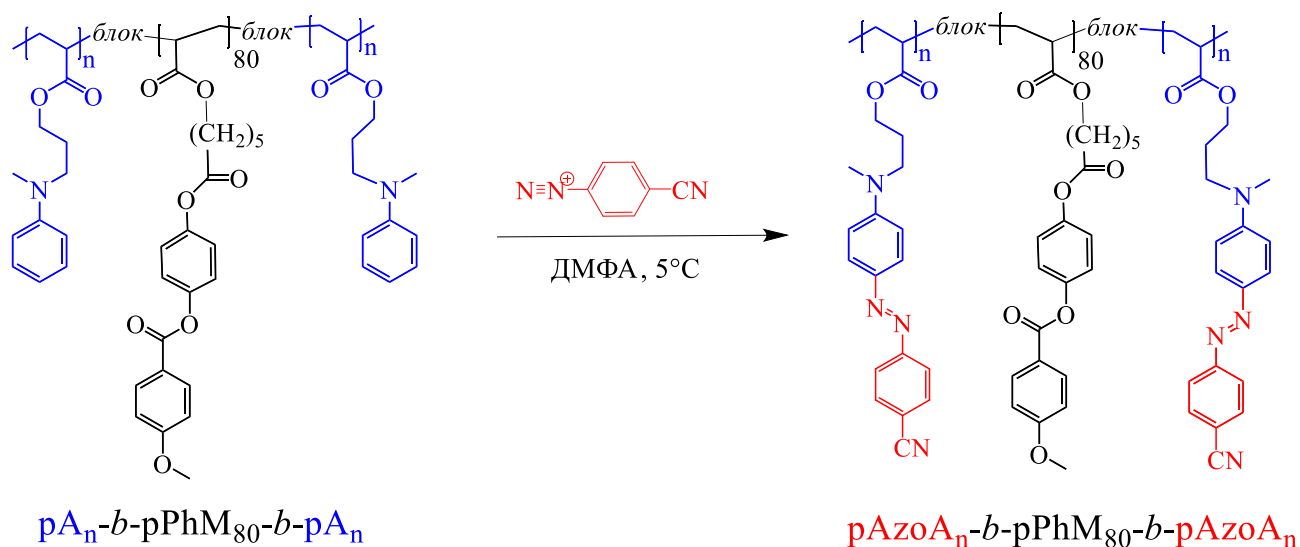


Рисунок 46. Схема протекания полимераналогичной реакции азосочетания в триблок-сополимерах **pA_n-b-pPhM₈₀-b-pA_n**.

С помощью такой же полимераналогичной реакции были синтезированы гомополимер **pAzoA₂₀** и статистический сополимер **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)**. В данном случае исходными полимерами были полиОПЦ-агент **pA₂₀** и статистический сополимер **p(A₇-ran-PhM₃₀)**, соответственно. Степень превращения анилиновых фрагментов в азобензольные оценивали по данным ЯМР-спектроскопии [100]. Рассмотрим изменения в спектре, сопровождающие протекание полимераналогичной реакции азосочетания. Для наглядности и простоты обратимся к спектру гомополимера **pA₂₀** и гомополимера **pAzoA₂₀**, полученном на его основе (Рисунок 47). Пик при ~6.7 м.д. в спектре гомополимера **pA₂₀** соответствует трем протонам ароматического кольца, расположенным в *пара*- и *орто*-положении по отношению к аминогруппе (Рисунок 47а). При протекании полимераналогичной реакции азосочетания интегральная интенсивность данного пика должна уменьшиться вследствие замещения протона, расположенного в *пара*-положении, на азо-группу. Кроме того, введение сильного акцептора, такого как азо-фрагмент, должен вызвать сдвиг пика протонов, расположенных в *мета*-положении относительно аминогруппы, в область более слабого поля. Как видно из спектра

гомополимера **pAzoA₂₀** (Рисунок 47б) интегральная интенсивность пика при ~6.7 м.д. существенно уменьшилась, а пик соответствующий протонам в *мета*-положении полностью сместился с ~7.1 м.д. до ~7.7 м.д. Описанные изменения в спектре указывают на то, что степень замещения боковых групп практически равна 100%.

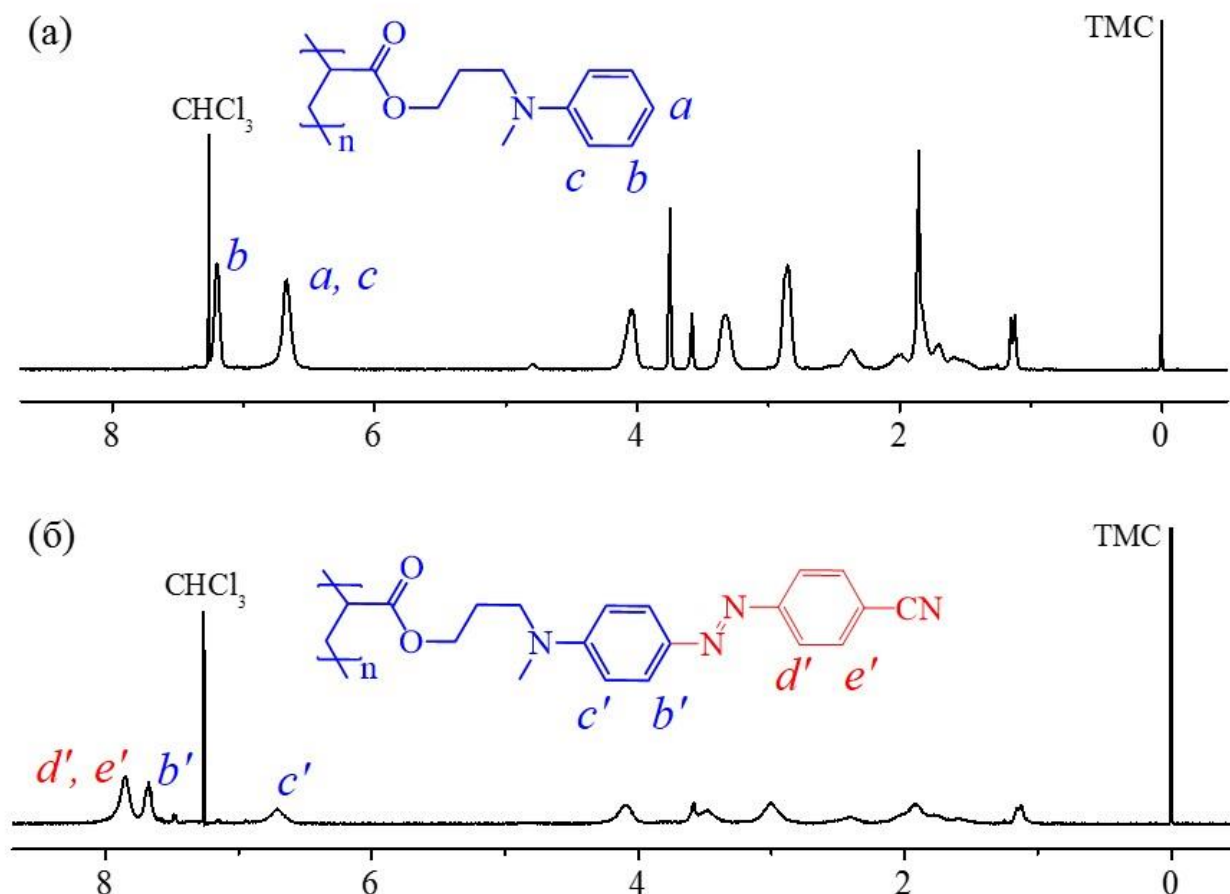


Рисунок 47. ^1H ЯМР-спектры гомополимера **pA₂₀** (а), содержащего анилиновые фрагменты, и фоточувствительного гомополимера **pAzoA₂₀** (б), полученного химической модификацией гомополимера **pA₂₀**.

Аналогичные изменения в спектрах наблюдались для триблок-сополимеров **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄** и **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, а также статистического сополимера **p(Azo₇-*ran*-PhM₃₀)**. Во всех случаях степень замещения была равна 100%. Молекулярно-массовые характеристики, полученные методами ГПХ и ^1H ЯМР-спектроскопии, для всех синтезированных азобензолсодержащих полимеров приведены в таблице 4.

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных фотохромных полимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами

Полимер*	M_n^{**}	M_w/M_n^{***}
pAzoA₂₀	6900	1.36
pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀	39900	1.62
pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄	35700	1.65
p(Azo₇-ran-PhM₃₀)	14800	1.41

*Подстрочные индексы указывают на степень полимеризации. **По данным ^1H ЯМР-спектроскопии. ***По данным ГПХ.

4.1.2. Триблок-сополимеры с водородно-связанными азобензольными группами

Для синтеза триблок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами использовалась схема синтеза, близкая к схеме синтеза триблок-сополимеров с ковалентно-связанными азобензольными группами, однако полимераналогичная реакция азосочетания была заменена на реакцию образования водородной связи (Рисунок 39, правая часть). Для образования водородной связи были выбраны пиридиновый фрагмент и фенольная группа (Рисунок 48).

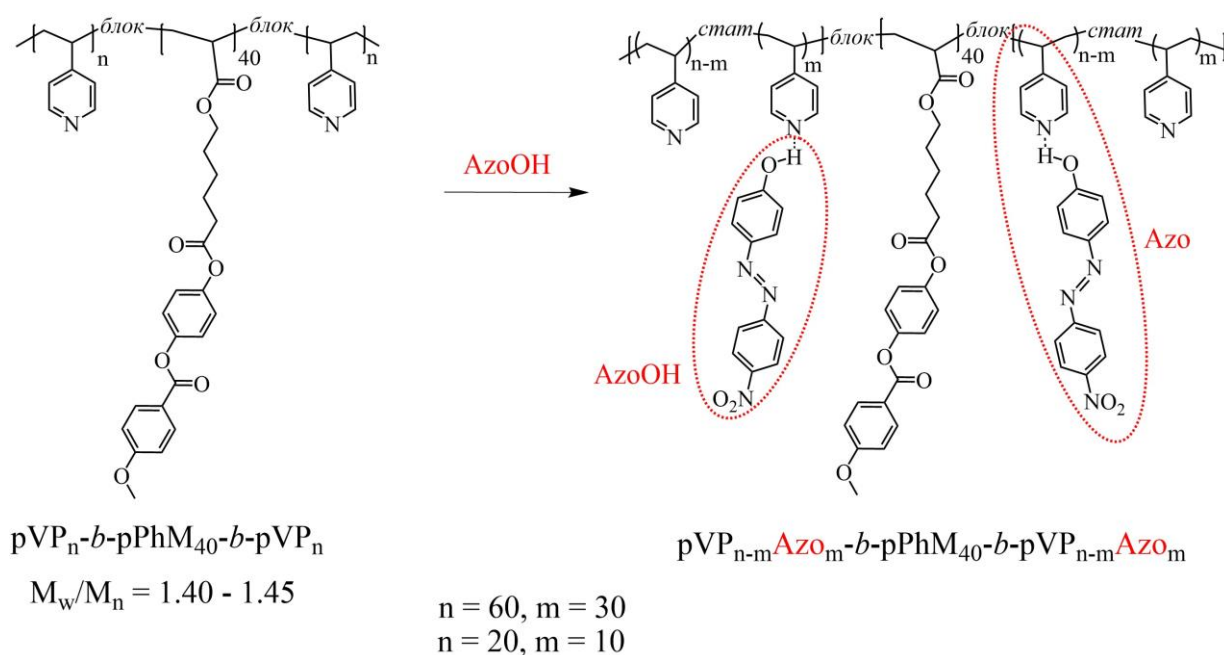


Рисунок 48. Схема синтеза фотохромных ЖК триблок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами.

Реализация выбранного подхода потребовала на первом этапе синтезировать полиОПЦ-агенты на основе винилпиридина. Для синтеза полиОПЦ-агентов использовали адаптированную методику из работы [101]. Роль ОПЦ-агента выполнял ММАТК, а растворителя – ДМФА. Выбор ДМФА обусловлен его способностью растворять как поливинилпиридин, так и акриловый полимер, содержащий фенилбензоатные звенья. Степень полимеризации полученных полиОПЦ-агентов практически совпадает с величиной, рассчитанной на основе уравнения (1), а коэффициенты полидисперсности не превышают 1.20 (Таблица 5).

Таблица 5. Молекулярно-массовые характеристики и условия синтеза полиОПЦ-агентов на основе винилпиридина

ПолиОПЦ-агент*	[M], М	[ОПЦ-агент], М	[I], М	M_n^{**}	M_w/M_n^{***}
pVP₄₀	4.6	0.12	0.015	4500	1.13
pVP₁₂₀	9.3	0.080	0.015	12900	1.17

*Подстрочные индексы указывают на степень полимеризации. **По данным ¹Н ЯМР-спектроскопии. ***По данным ГПХ.

Синтез триблок-сополимеров, содержащих звенья винилпиридина

Предварительные эксперименты показали, что полимеризация мономера **PhM** в присутствии полиОПЦ-агентов **pVP₄₀** или **pVP₁₂₀** не позволяет получить триблок-сополимер с приемлемой конверсией и узкой полидисперсностью, которые оказались в пределах 20-30% и 1.8-1.9, соответственно. Повышение концентрации радикального инициатора также не позволило исправить ситуацию, вызвав увеличение коэффициента полидисперсности до 2.5. Стоит отметить, что такая ситуация не связана с высоким содержанием «мертвых» цепей в полиОПЦ-агентах **pVP₄₀** и **pVP₁₂₀**. Для проверки способности **pVP₄₀** и **pVP₁₂₀** выполнять роль полиОПЦ-агентов, данные гомополимеры были введены в полимеризацию мономера **VP**, что привело к образованию относительно узкодисперсных полимеров, с молекулярной массой большей, чем исходные гомополимеры и характеризующихся унимодальной ГПХ-кривой (Таблица 6, эксперименты I и II). Полученный результат указывает на то, что макромолекулы полиОПЦ-агентов содержат третиокарбонатную группу и способны участвовать в

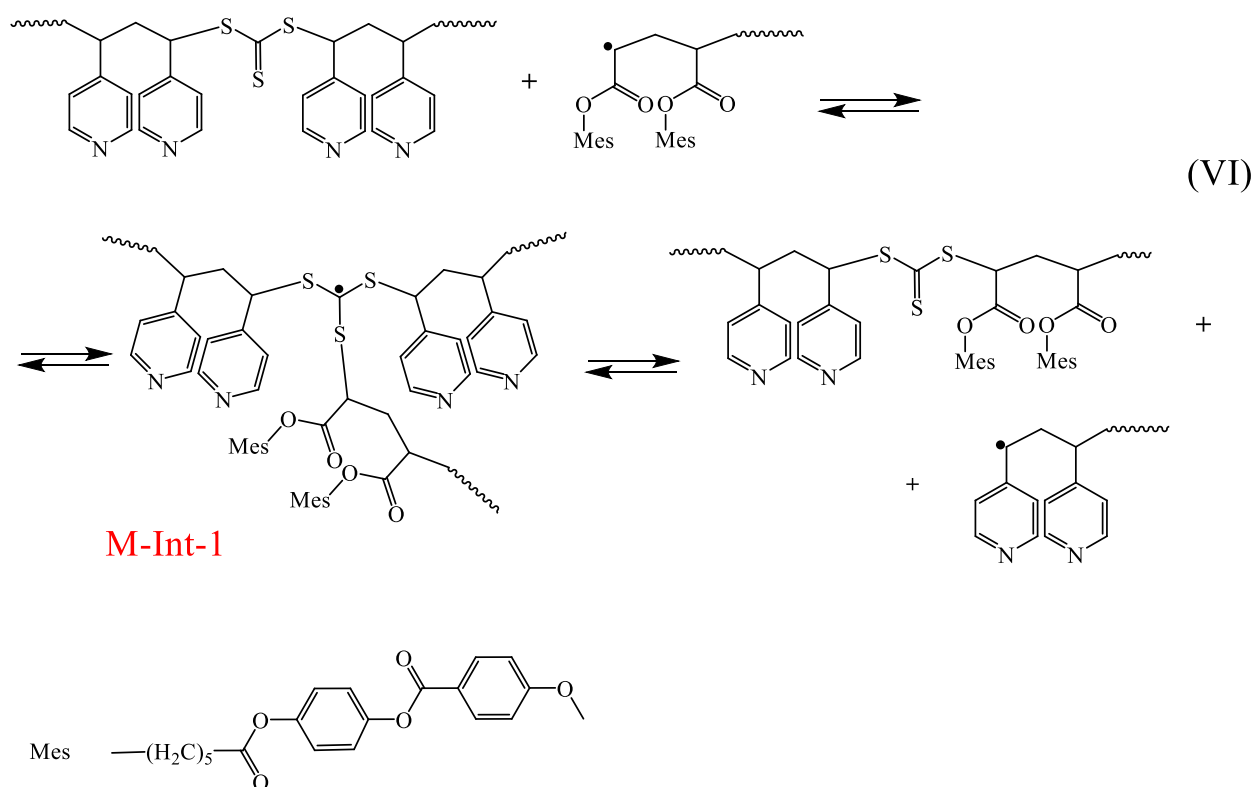
ОПЦ-полимеризации, но оказываются неэффективны в случае акрилового мономера **PhM**.

Таблица 6. Молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных на основе полиОПЦ-агентов **pVP₄₀** и **pVP₁₂₀**

№№	ПолиОПЦ-агент*	Мономер	M_n^{**}	M_w/M_n^{***}	η , %
I	pVP ₄₀	VP	7900	1.48	70
II		PhM****	20900	1.40	80
III	pVP ₁₂₀	VP	14900	1.47	70
IV		PhM****	31400	1.45	70

*Подстрочные индексы указывают на степень полимеризации. **По данным ¹H ЯМР-спектроскопии. ***По данным ГПХ. ****Использована смесь мономеров **PhM** и **VP** с мольным содержанием **VP** равным 5%.

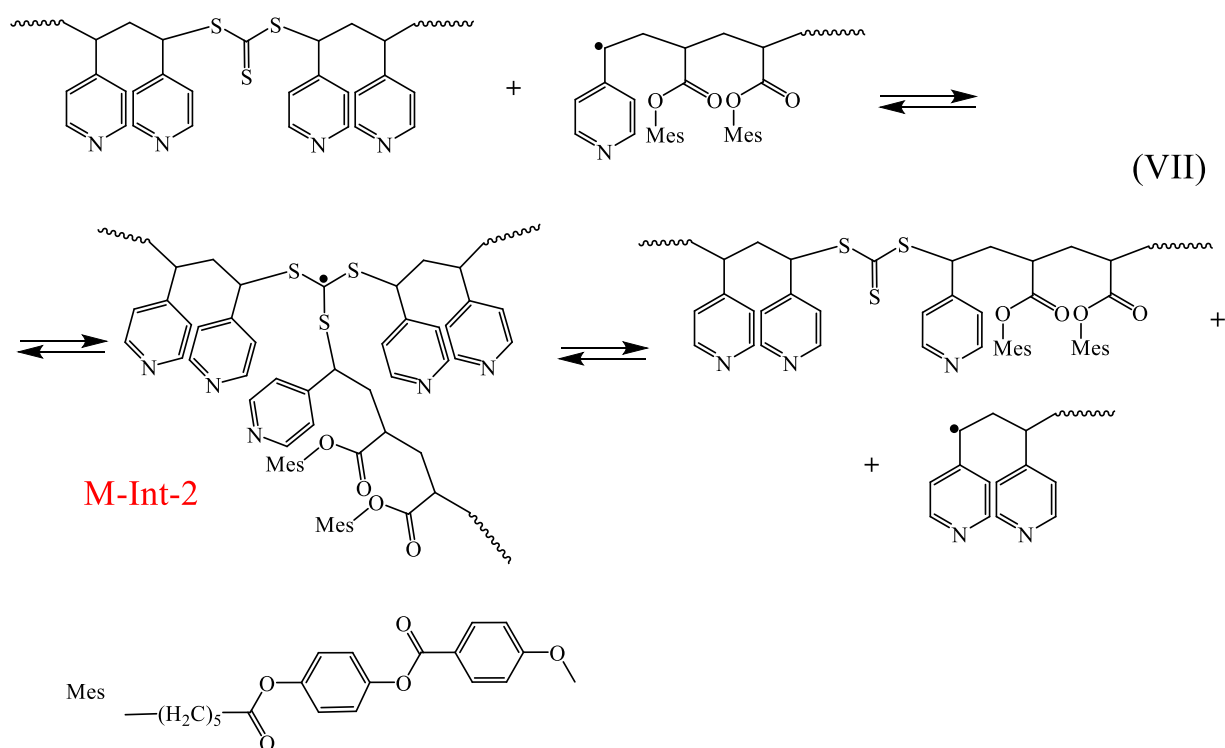
Для выяснения причины такого поведения полиОПЦ-агентов **pVP_n** рассмотрим строение радикального интермедиата, который образуется при взаимодействии полиОПЦ-агентов **pVP₄₀** и **pVP₁₂₀** с акриловым макрорадикалом:



Образующийся радикальный интермедиат **M-Int-1** может отщепить либо макрорадикал поливинилпиридина, либо акриловый макрорадикал. Если преобладает

отщепление поливинилпиридинового макрорадикала, то равновесие (VI) смещается вправо, а образовавшийся макрорадикал реагирует с мономером **PhM**, что в конечном итоге приводит к образованию триблок-сополимера. Однако, если преобладает отщепление акрилового макрорадикала, то равновесие (VI) смещается влево т.е. в сторону исходных реагентов. В этом случае образование блок-сополимера не происходит. По всей видимости, в рассматриваемой системе наблюдается последняя ситуация, когда отщепление акрилового макрорадикала оказывается намного выгоднее по сравнению с винилпиридиновым радикалом. Скорей всего это обусловлено стерическими причинами.

Однако, если добавить в систему некоторое количество винилпиридина, то среди акриловых макрорадикалов появятся макрорадикалы, несущие активный радикальный центр на звене винилпиридина. Тогда равновесие (VI) будет выглядеть следующим образом:



В данном случае вероятность отщепления всех трех макрорадикалов в интермедиате M-Int-2 будет примерно одинакова и равновесие будет смещено вправо, в сторону образования макрорадикала винилпиридина. Далее образовавшийся макрорадикал будет реагировать с акриловым мономером, что приведет к образованию требуемого триблок-сополимера. Необходимое условие для реализации описанной схемы состоит в образовании акрилового макрорадикала с винилпиридиновым звеном, несущим

активный центр. Для рассматриваемого случая достаточно добавить в систему небольшое количество винилпиридина, например, 5% (мольн.) от общего содержания мономеров. При сополимеризации с акрилатами относительная активность винилпиридина оказывается заметно выше, чем второго мономера (например, для системы винилпиридин и бутилакрилат (BuA): $r_{VP} = (5.15 \pm 0.09)$ и $r_{BuA} = (0.46 \pm 0.09)$ [102]). Таким образом, винилпиридин расходуется заметно быстрее акрилового мономера, что должно привести к градиентному распределению звеньев в центральном ЖК субблоке, образующегося триблок-сополимера [103, 104]. Тем не менее, содержание звеньев винилпиридина в ЖК субблоке будет невелико (не более 5%, мольн.) и расположены они будут вблизи периферийных субблоков поливинилпиридина.

Эксперимент показал, что введение 5% (мольн.) мономера **VP** по отношению к мономеру **PhM** оказывается достаточно, чтобы получить узкодисперстный триблок-сополимер с контролируемым ММР и приемлемой конверсией мономера **PhM** (Рисунок 49). Как видно из полученных кривых ГПХ, полученные триблок-сополимеры не содержат исходных полиОПЦ-агентов. Это указывает, во-первых, на низкое содержание «мертвых» цепей в исходных полиОПЦ-агентах и, во-вторых, на эффективность используемых полиОПЦ-агентов в данной системе.

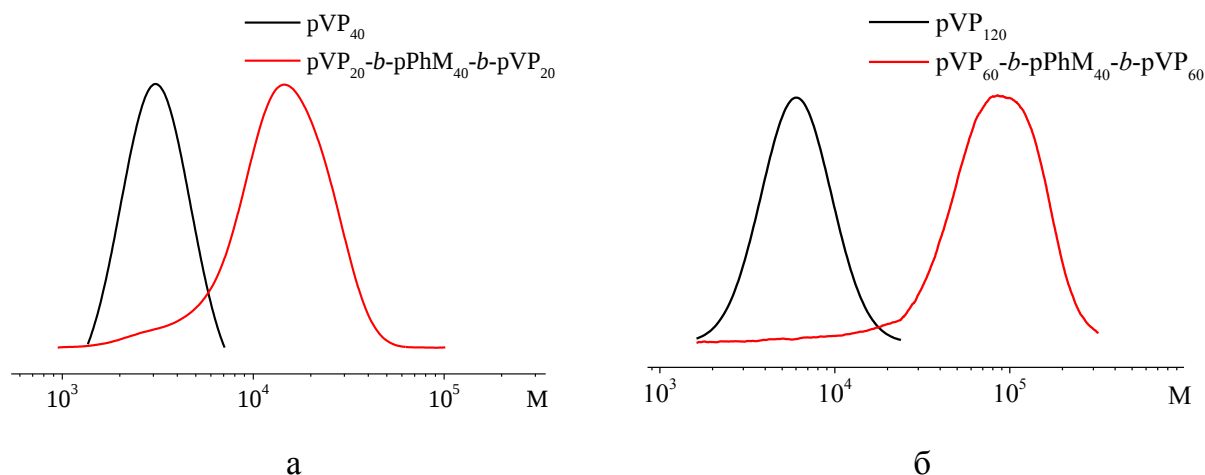


Рисунок 49. ГПХ-кривые полиОПЦ-агентов и триблок-сополимеров полученных на их основе: а) **pVP₄₀** и триблок-сополимер **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀**; б) **pVP₁₂₀** и триблок-сополимер **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀**.

Используя данный способ, было синтезировано два триблок-сополимера: **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀** и **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀** (Таблица 6, III и IV).

Синтез фотохромных ЖК триблок-сополимеров с водородно-связанными фотохромными группами

Как уже говорилось выше, при изучении свойств блок-сополимеров необходимо иметь данные о свойствах индивидуальных субблоков т.е. соответствующих гомополимеров или сополимеров. В качестве таких образцов, моделирующих фотохромных субблок триблок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами, были выбраны азобензолсодержащие полимеры, полученные на основе гомополимера винилпиридина **pVP₅₀** и низкомолекулярного азобензольного производного **AzoOH**, содержащего фенольную группу. Сочетание пиридиновых фрагментов и фенольных групп в системе, согласно имеющимся в литературе данным позволяет, с одной стороны, образовывать водородные связи стабильные при комнатной температуре, с другой стороны, должно позволить избежать кристаллизации низкомолекулярного компонента вплоть до эквимольного соотношения между функциональными группами, образующими водородную связь.

Для контроля образования водородной связи между низкомолекулярным азобензольным производным и звеньями поливинилпиридина был использован метод ИК-спектроскопии. Поскольку в системах, подобных рассматриваемой, всегда существует вероятность неполного связывания низкомолекулярного компонента, что может повлечь образование гетерогенной системы, то необходимо определить оптимальное содержание соединения **AzoOH** в матрице поливинилпиридина. С этой целью была получена серия водородно-связанных полимеров **pVP_{50-m}Azo_m** с $m = 12, 25, 38, 60$, что соответствует соотношению между фенольными группами и звеньями винилпиридина равным 0.2, 0.5, 0.75, 1.0, соответственно. Пленки на основе этих полимеров были изучены методом ИК-спектроскопии.

Рассмотрим более подробно ИК спектры гомополимера **pVP₅₀** и полимеров **pVP_{50-m}Azo_m** в области 1040-960 см^{-1} (Рисунок 50а). В данной области ИК спектра гомополимера **pVP₅₀** присутствуют полоса поглощения ароматического кольца при 996 см^{-1} , которая сдвигается до 1008 см^{-1} при образовании водородной связи между пиридиновыми фрагментами и фенольной группой [45, 105]. Молярные коэффициенты поглощения для полосы, соответствующей поглощению несвязанным звеном **VP**, и

полосы, соответствующей звену **VP**, образовавшему водородную связь, примерно равны [106], что существенно упрощает анализ спектров.

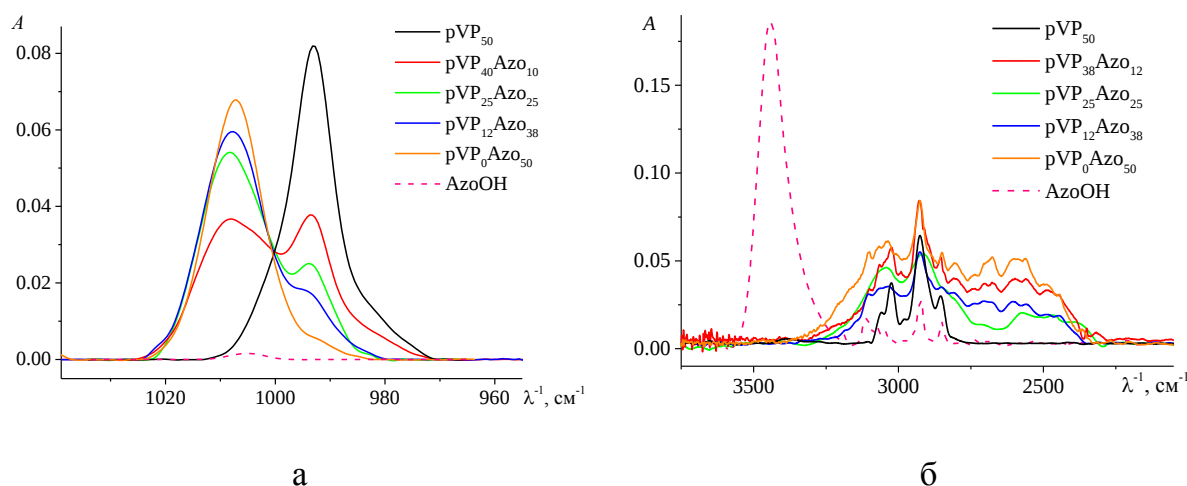


Рисунок 50. ИК спектры полимеров **pVP_{50-m}Azo_m** ($m = 12, 25, 38, 50$) в области $1040\text{--}960\text{ см}^{-1}$ (а) и $3700\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ (б). В первом случае спектры нормированы на единичную площадь.

Из приведенных данных видно, что при переходе от гомополимера **pVP₅₀** к полимерам с бóльшим содержанием азобензольного производного **AzoOH** интенсивность полосы поглощения при 993 см^{-1} уменьшается, а полоса при 1008 см^{-1} становится все более интенсивной. В случае эквимольного соотношения между пиридиновыми фрагментами и азобензольными группами полоса при 993 см^{-1} полностью исчезает и в спектре присутствует только полоса при 1008 см^{-1} , что указывает на отсутствие в системе свободных пиридиновых фрагментов т.е. все звенья винилпиридина образовали водородную связь.

Вследствие наличия гидроксильной группы спектр соединения **AzoOH** содержит полосу поглощения при 3440 см^{-1} (Рисунок 50б). В тоже время, в спектре поливинилпиридина при данном волновом числе отсутствуют какие-либо пики. При образовании водородной связи фенольным производным полоса поглощения при 3440 см^{-1} исчезает [45]. И как можно видеть на рисунке 50б, в спектрах всех полимеров серии **pVP_{50-m}Azo_m** данный пик не наблюдается. Это указывает на отсутствие несвязанного низкомолекулярного производного **AzoOH** в рассматриваемых полимерах.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что даже при эквимольном соотношении в системе реализуется полное связывание низкомолекулярного азобензольного производного **AzoOH**. Однако, пленки полимеров с высоким (≥ 0.75)

содержанием азобензольного производного характеризуются заметным рассеянием света видимого диапазона спектра. Поэтому для дальнейших исследований было выбрано мольное соотношение между звеньями винилпиридина и азобензольными группами равное 0.5. Образцы с таким содержанием **AzoOH** полностью прозрачны.

Полученные результаты о степени связывания низкомолекулярного производного **AzoOH** в фотохромных полимерах **pVP_{50-m}Azo_m**, были использованы при получении фотохромных ЖК триблок-сополимеров на основе триблок-сополимеров **pVP_{20-b}-pPhM_{40-b}-pVP₂₀** и **pVP_{60-b}-pPhM_{40-b}-pVP₆₀**, для которых также было выбрано соотношение между азобензольными и пиридиновыми группами равное 0.5 (т.е. пиридиновые фрагменты взяты в избытке по отношению к фенольным группам). Всего было получено два ЖК триблок-сополимера, содержащих водородно-связанные азобензольные группы: **pVP₁₀Azo_{10-b}-pPhM_{40-b}-pVP₁₀Azo₁₀** и **pVP₃₀Azo_{30-b}-pPhM_{40-b}-pVP₃₀Azo₃₀**.

4.2. Фазовое поведение и морфология триблок-сополимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами

Для более полного понимания особенностей фазового поведения триблок-сополимеров **pAzoA_{10-b}-pPhM_{80-b}-pAzoA₁₀** и **pAzoA_{4-b}-pPhM_{80-b}-pAzoA₄** значительное внимание было уделено модельным полимерам (образцам сравнения): гомополимерам **pAzo₂₀** и **pPhM₈₀** и статистическому сополимеру **p(Azo_{7-ran}-PhM₃₀)**, который имеет то же мольное соотношение звеньев, что и триблок-сополимер **pAzoA_{10-b}-pPhM_{80-b}-pAzoA₁₀**. Такой набор полимеров выбран по следующим причинам. Наличие гомополимеров среди модельных образцов позволило сравнить поведение субблоков в триблок-сополимерах с их поведением в «индивидуальном состоянии» т.е. без влияния субблока другой химической природы. Статистический сополимер, имеющий тот же состав, что и триблок-сополимер **pAzoA_{10-b}-pPhM_{80-b}-pAzoA₁₀**, дал возможность проанализировать влияние распределения звеньев вдоль цепи на свойства полимеров. Поскольку в наборе присутствуют два триблок-сополимера различного состава, то также оказалось возможным проследить влияние соотношения между азобензольными и фенилбензоатными звеньями на свойства триблок-сополимеров. Помимо этого,

рассмотрено фазовое поведение анилинсодержащих полимеров, выполняющих роль прекурсоров для синтеза азобензолсодержащих полимеров.

4.2.1. Фазовое поведение образцов сравнения

Фазовое поведение синтезированных полимеров исследовали методами поляризационной микроскопии (ПОМ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеноструктурного анализа (РСА). ПолиОПЦ-агенты **pA₈** и **pA₂₀**, содержащие анилиновый фрагмент, не образуют ЖК фазы из-за отсутствия в их макромолекулах «жестких» мезогенных фрагментов и имеют примерно одинаковую температуру стеклования (Таблица 7), находящуюся в области отрицательных температур (Рисунок 51а).

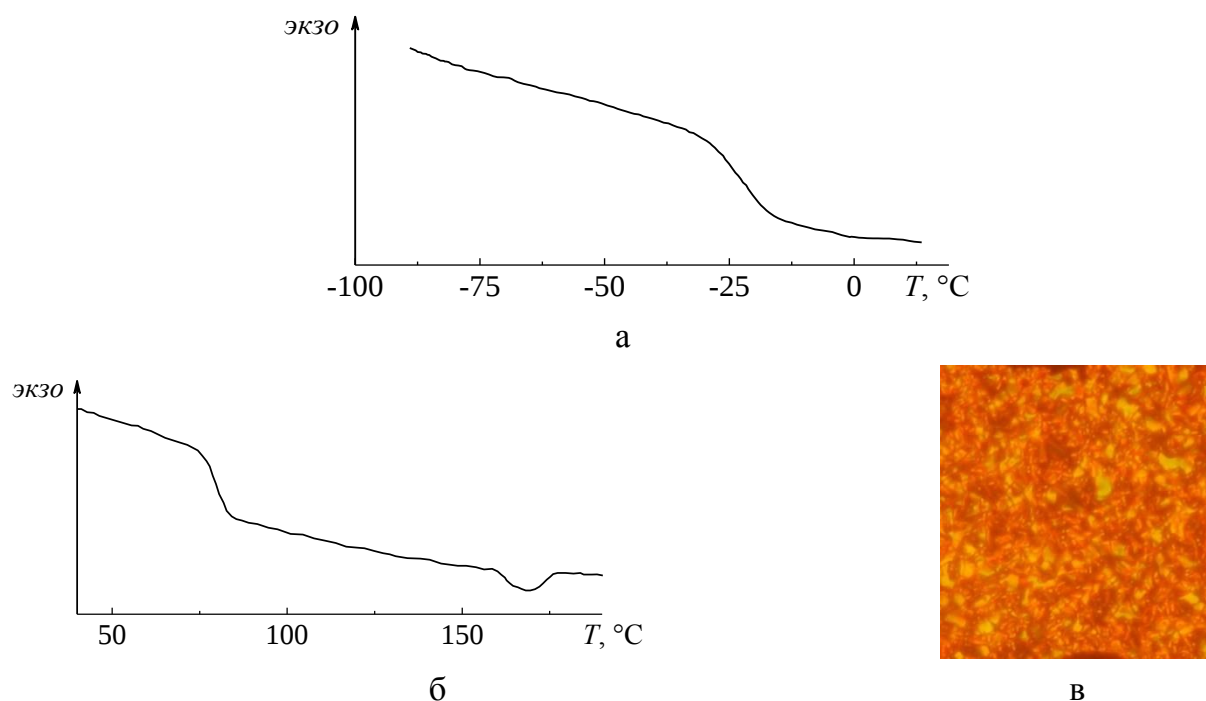


Рисунок 51. ДСК кривые, полученные при втором нагреве образцов, (а, б) и поляризационно-оптическая микрофотография (в) гомополимера **pA₂₀** (а) и **pAzoA₂₀** (б, в).

После проведения полимераналогичной реакции азосочетания фазовое поведение полиОПЦ-агента резко изменяется: сильно повышается температура стеклования (Таблица 7) и на кривой ДСК появляется эндотермический пик, соответствующий фазовому переходу первого рода при 168°C (Рисунок 51б). На микрофотографии, полученной методом ПОМ (Рисунок 51в), наблюдается веерная текстура, характерная для

смектической А мезофазы (SmA) с ортогональным расположением азобензольных групп к плоскости смектического слоя, сохраняющаяся вплоть до температуры изотропизации.

Таблица 7. Температуры и теплоты фазовых переходов гомополимеров и статистических сополимеров

Полимер*	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$	Температуры плавления ЖК фаз**, $^\circ\text{C}$	Теплоты плавления ЖК фаз, Дж/г
pA₈	-28	-	-
pA₂₀	-25	-	-
pAzoA₂₀	75	SmA 155 I	2.2
pPhM₈₀	25	N 125 I	0.9
p(A₇-ran-PhM₃₀)	21	N 75 I	0.7
p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)	37	N 108 I	0.7

*Подстрочные индексы указывают степень полимеризации. **SmA – смектическая А фаза, N – нематическая фаза, I – изотропный расплав.

Повышение температуры стеклования и образование смектической мезофазы можно объяснить сильными диполь-дипольными взаимодействиями между боковыми группами, которые содержат теперь азобензольный фрагмент, обладающий анизометричной формой. Тип ЖК фазы подтвержден данными РСА (Рисунок 52а, б). На дифрактограмме (Рисунок 52б) одноосно ориентированного образца (в виде волокна, полученного из расплава полимера) гомополимера **pAzoA₂₀** присутствуют три малоугловых рефлекса, являющиеся первым, вторым и третьим порядком отражения от смектических слоев (24.51 Å, 12.27 Å и 8.17 Å). Диффузный рефлекс в области больших углов рассеяния (4.32 Å), соответствующий среднему расстоянию между азобензольными мезогенными группами в смектическом слое, свидетельствует об отсутствии порядка внутри смектического слоя. Рефлексы в больших и малых углах, соответствующие упорядочению азобензольных мезогенных групп и смектических слоев, располагаются взаимно перпендикулярно, указывая на ориентацию мезогенных групп параллельно нормали к плоскости смектического слоя. Учитывая, что длина боковой мезогенной группы со спейсером равна 21.19 Å, можно предположить, что в гомополимере азобензольные группы упаковываются практически с полным перекрытием (Рисунок 52в), а характер расщепления рефлексов говорит о реализации в полимере

смектической А мезофазы со слоями, направленными вдоль оси вытяжки волокна полимера.

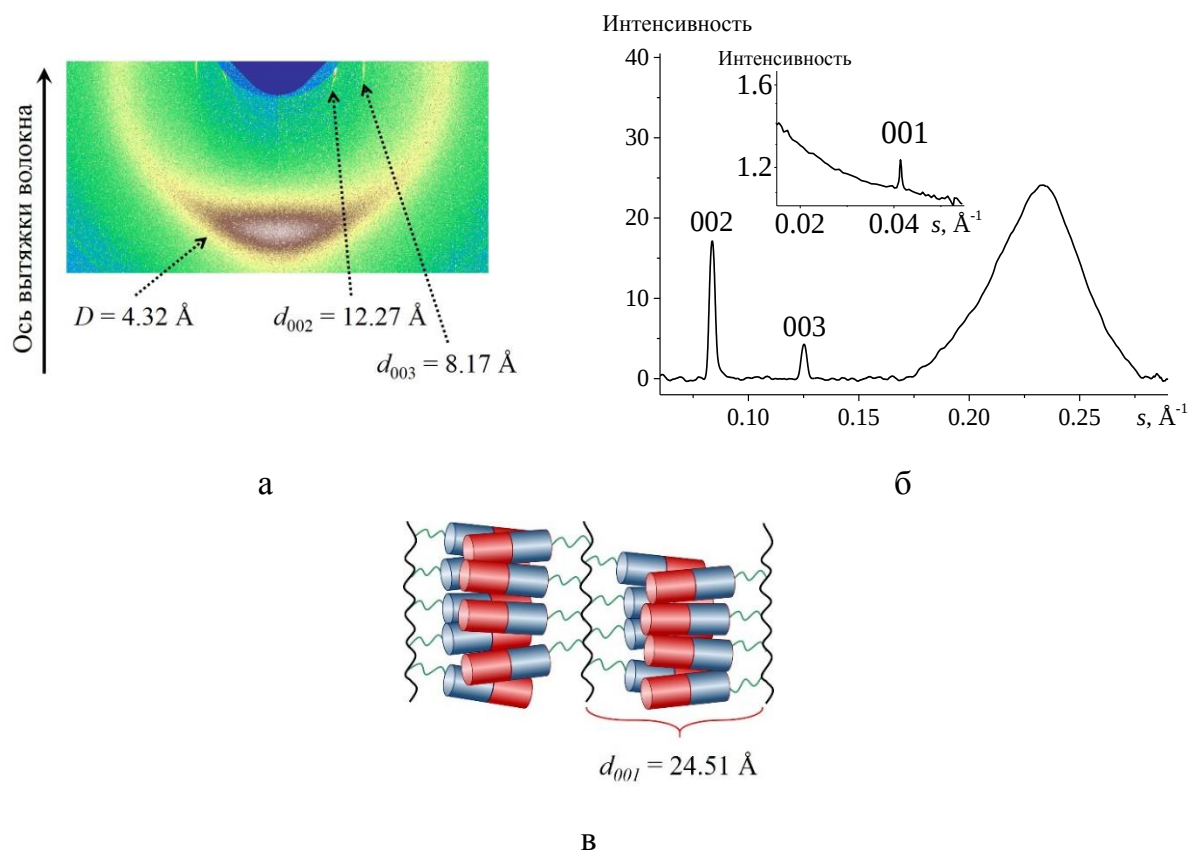


Рисунок 52. Рентгенограмма³ (а), дифрактограмма (б) одноосно ориентированного образца и предполагаемая модель упаковки мезогенных групп в смектическом слое (в) гомополимера **pAzoA₂₀**.

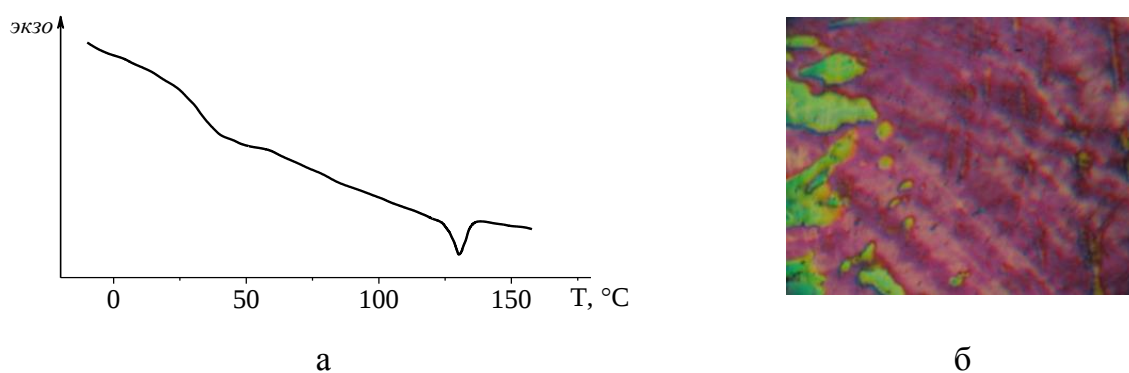


Рисунок 53. ДСК кривая (а), поляризационно-оптическая микрофотография мраморной текстуры (б) гомополимера **pPhM₈₀**.

³Здесь и далее рентгенограммы зарегистрированы при комнатной температуре.

Для гомополимера **pPhM₈₀** согласно данным ПОМ характерно образование только нематической мезофазы с типичной мраморной текстурой (Рисунок 53б). Кривая ДСК гомополимера **pPhM₈₀** содержит один эндотермический пик при 130°C, который соответствует переходу из нематической ЖК фазы в изотропный расплав [91]. Температура стеклования гомополимера **pPhM₈₀** по данным ДСК равна 30°C.

Для статистического анилинсодержащего сополимера **p(A_{7-ran}-PhM₃₀)** по данным ПОМ характерно образование только нематической мезофазы. На ДСК кривой сополимера присутствует один эндотермический пик, соответствующий переходу нематик-изотроп. Аналогичное поведение характерно и для статистического азобензолсодержащего сополимера **p(AzoA_{7-ran}-PhM₃₀)**, однако для него наблюдается повышение температуры стеклования и изотропизации, что связано, как уже упоминалось выше, с сильным латеральным взаимодействием между боковыми азобензольными группами.

4.2.2. Фазовое поведение и морфология триблок-сополимеров

Рассмотрим сначала фазовое поведение ЖК триблок-сополимера **pA_{4-b}-pPhM_{80-b}-pA₄** и полученного на его основе фотохромного ЖК триблок-сополимера **pAzoA_{4-b}-pPhM_{80-b}-pAzoA₄**. Оба триблок-сополимера образуют нематическую ЖК фазу с температурой изотропизации между 119 и 122 °C (Таблица 8). Образование нематической ЖК фазы было подтверждено методом ПОМ (Рисунок 54а) и РСА (Рисунок 55).

Таблица 8. Температуры и теплоты фазовых переходов триблок-сополимеров

Полимер*	$T_{ст}$, °C	Температуры плавления ЖК фаз**, °C	Теплоты плавления ЖК фаз Дж/г
pA_{4-b}-pPhM_{80-b}-pA₄	29	N 119 I	0.8
pA_{10-b}-pPhM_{80-b}-pA₁₀	-1/28	N 122 I	0.9
pAzoA_{4-b}-pPhM_{80-b}-pAzoA₄	33	N 122 I	0.9
pAzoA_{10-b}-pPhM_{80-b}-pAzoA₁₀	33	LC*** 136 I	1.4

*Подстрочные индексы указывают степень полимеризации. **N – нематическая фаза, I – изотропный расплав. ***Блок-сополимер образует микрофазово-разделенную структуру, в которой фотохромные субблоки образуют дискретные смектические микрофазы, окруженные непрерывной нематической матрицей.

На рентгенограммах этих триблок-сополимеров в больших углах присутствует только один диффузный рефлекс, соответствующий расстоянию 4.35 Å. Данный рефлекс отвечает за расстояние между мезогенными группами, ориентированными вдоль оси вытяжки волокна. Кроме того, оба триблок-сополимера характеризуются только одной температурой стеклования (Таблица 8, Рисунок 54б).

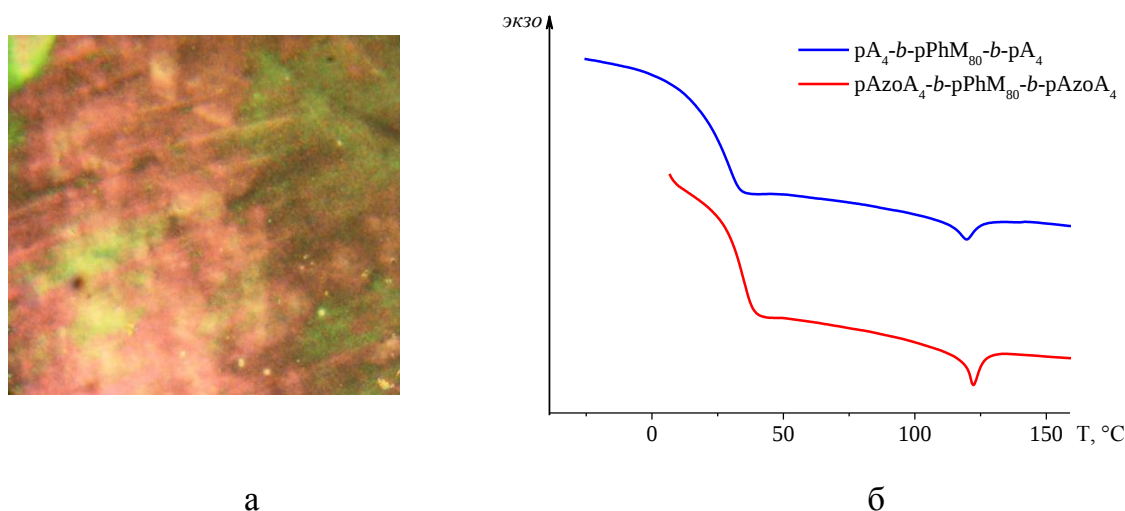


Рисунок 54. Микрофотография мраморной текстуры триблок-сополимера **pA₄-b-pPhM₈₀-b-pA₄**, полученная методом ПОМ (а) и ДСК кривые для триблок-сополимеров **pA₄-b-pPhM₈₀-b-pA₄** и **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄**, полученные при втором нагреве (б).

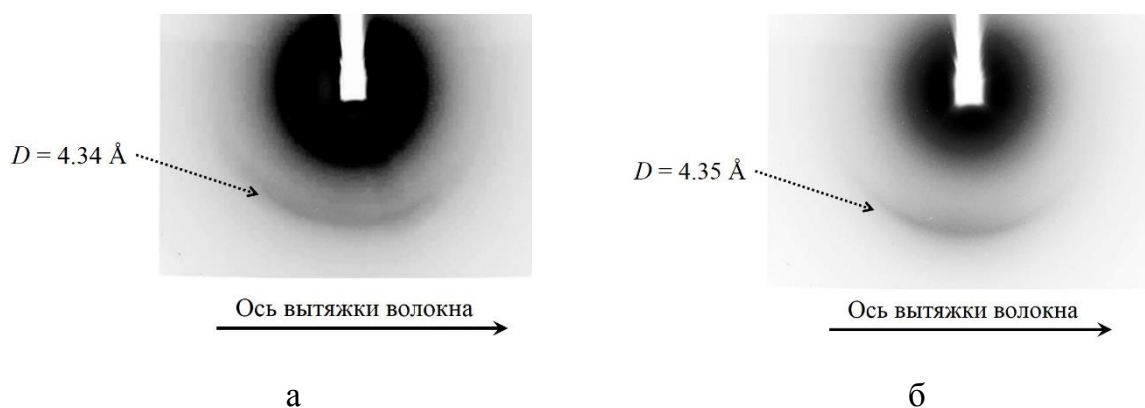


Рисунок 55. Рентгенограмма одноосно ориентированного образца блок-сополимера **pA₄-b-pPhM₈₀-b-pA₄**. (а) и **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄** (б).

Температура фазового перехода нематик-изотроп для всех триблок-сополимеров, за исключением триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, немного ниже, чем для гомополимера **pPhM₈₀**, который моделирует центральный субблок рассматриваемых триблок-сополимеров (Таблица 8). Это означает, что относительно низкое содержание субблоков **pA** и **pAzo** не оказывает существенного влияния на фазовое поведение

триблок-сополимеров, которое преимущественно определяется центральным фенилбензоатным субблоком. Таким образом, субблоки **pA** и **pAzo** играют роль дефектов, дестабилизирующих нематическую ЖК фазу.

Теперь рассмотрим пару триблок-сополимеров **pA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pA₁₀** и **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**. Для триблок-сополимера **pA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pA₁₀** характерно образование нематической ЖК фазы с мраморной текстурой, типичной для гомополимера **pPhM₈₀** (Рисунок 56а). Данные рентгеновского рассеяния также подтверждают образование нематической ЖК фазы в триблок-сополимере **pA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pA₁₀**. На ДСК кривой данного триблок-сополимера помимо эндотермического фазового перехода из нематической ЖК фазы в изотропный расплав присутствуют две температуры стеклования (Рисунок 57), что указывает на образование микрофазово-разделенной структуры. Одна из температур стеклования равна -1°C, а вторая близка по величине к температуре стеклования гомополимера **pPhM₈₀**. По всей видимости, температура стеклования равная -1°C соответствует анилинсодержащему субблоку. Из этого следует, что введение фенилбензоатного субблока в макромолекулу существенно повышает температуру стеклования анилинсодержащего субблока.

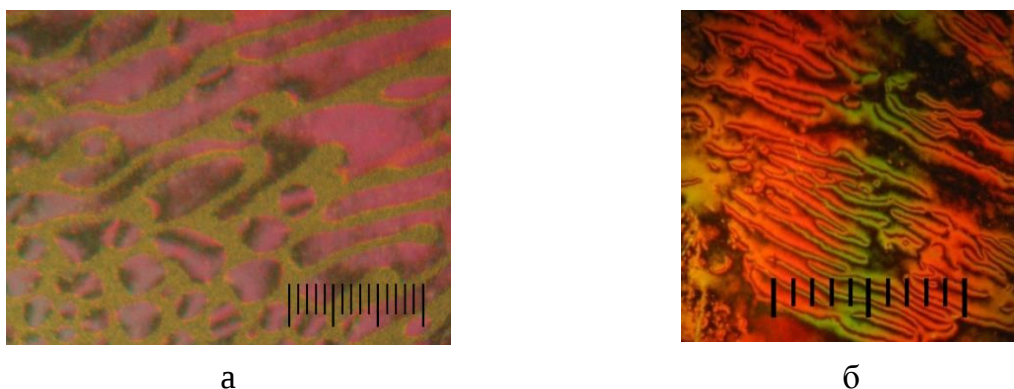


Рисунок 56. Микрофотографии мраморной текстуры триблок-сополимера **pA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pA₁₀**, (а) и шlieren текстуры триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** (б), полученные методом ПОМ. Цена деления шкалы масштаба равна 10 мкм.

Триблок-сополимер **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** по данным ПОМ образует нематическую ЖК фазу (Рисунок 56б) и, согласно данным ДСК, характеризуется одной температурой стеклования (Рисунок 57). Температура изотропизации триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** имеет более высокое значение по сравнению с триблок-сополимером **pA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pA₁₀**, на основе которого он получен (Таблица 8). Интересно отметить, что рентгенограмма триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-**

pAzoA₁₀ имеет схожий вид с рентгенограммой гомополимера **pAzoA₂₀**. Так в ней присутствуют те же три узких рефлекса в малых углах, что и в смектической А мезофазе гомополимера **pAzoA₂₀** и один диффузный рефлекс в больших углах (Рисунок 58а, б).

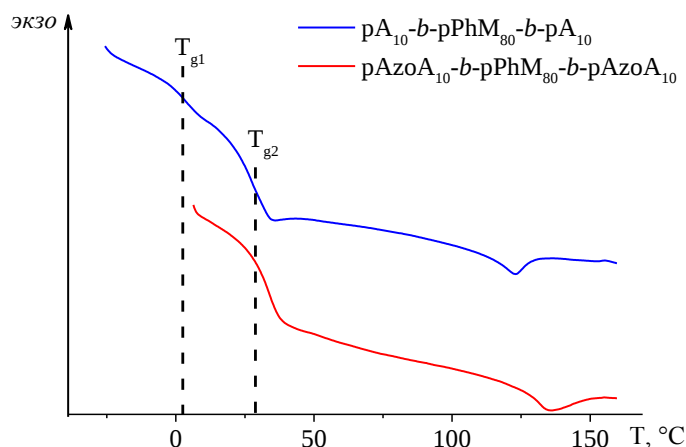


Рисунок 57. ДСК кривые триблок-сополимеров **pA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pA₁₀** и **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, полученные при втором нагреве.

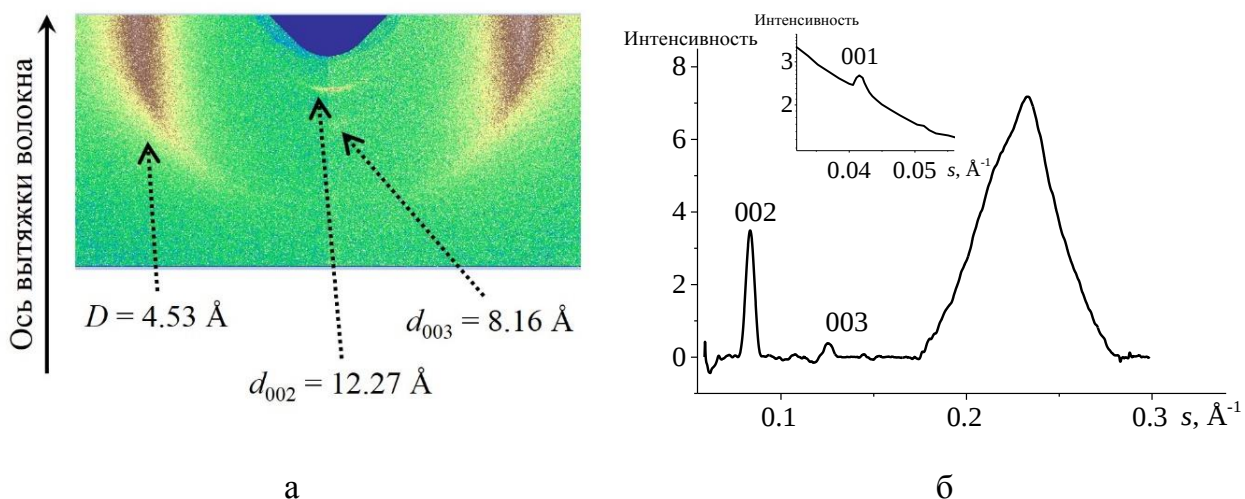


Рисунок 58. Рентгенограмма (а) и дифрактограмма (б) одноосно ориентированного образца триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**.

Важно, что, хотя статистический сополимер **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** имеет то же процентное содержание азобензольных групп, как и триблок-сополимер, он образует только нематическую ЖК фазу. При сравнении рентгенограмм одноосно ориентированных образцов (в виде волокна) гомополимера **pAzoA₂₀** и триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** видно, что смектические слои по-разному ориентированы в данных полимерах (Рисунок 52а и Рисунок 58а). В случае триблок-сополимера смектические слои ориентированы перпендикулярно по отношению к оси вытяжки, в

отличие от гомополимера. Известно, что при вытяжке волокна ЖК полимера из нематического расплава мезогенные группы ориентируются вдоль оси вытяжки, а в случае вытяжки волокна из смектической фазы, вследствие ориентации смектических слоев вдоль оси вытяжки, мезогенные группы оказываются ориентированы перпендикулярно оси вытяжки[107]. В тоже время в триблок-сополимере **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** длина субблока **pPhM₈₀**, образующего нематическую ЖК фазу, в восемь раз больше, чем смектического субблока **pAzoA₁₀**. Можно предположить, что основной вклад в ориентационный процесс вносится нематогенными фенилбензоатными группами, ориентирующимися вдоль оси вытяжки. В следствие этого, смектические слои, образованные азобензольными фрагментами, оказываются ориентированы перпендикулярно оси вытяжки. Схематически описанный процесс представлен на рисунке 59. Полученные результаты косвенно указывают на образование триблок-сополимером **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** микрофазово-разделенной структуры.

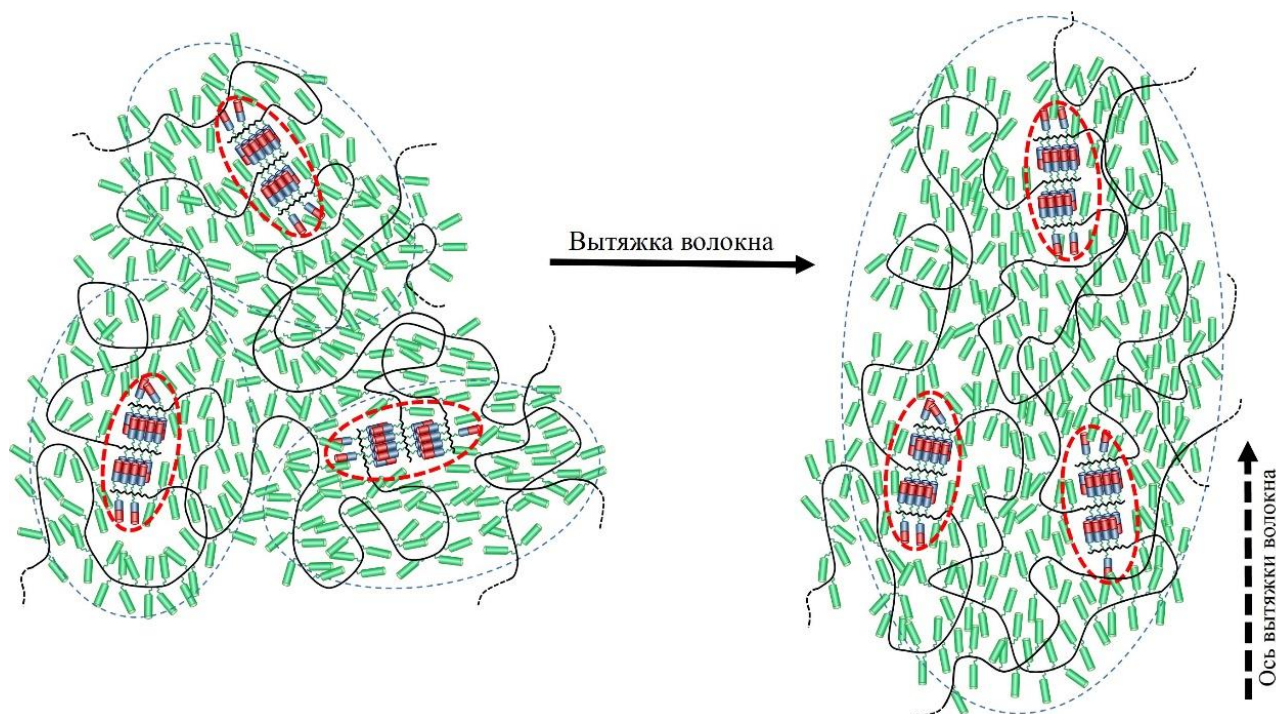


Рисунок 59. Схематическое изображение изменения ориентации мезогенных групп в результате вытяжки волокна триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**.

Образование микрофазово-разделенной структуры в триблок-сополимере **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** было доказано методом АСМ. На топографическом изображении поверхности отождествленной пленки триблок-сополимера

pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀ наблюдается рельеф с характерными впадинами (темные области) размером 10-15 нм (Рисунок 60а). Наличие рельефа, с характерными структурными элементами нанометровых размеров на поверхности пленки блок-сополимера, однозначно указывает на образование в системе микрофазово разделенной структуры [14, 89].

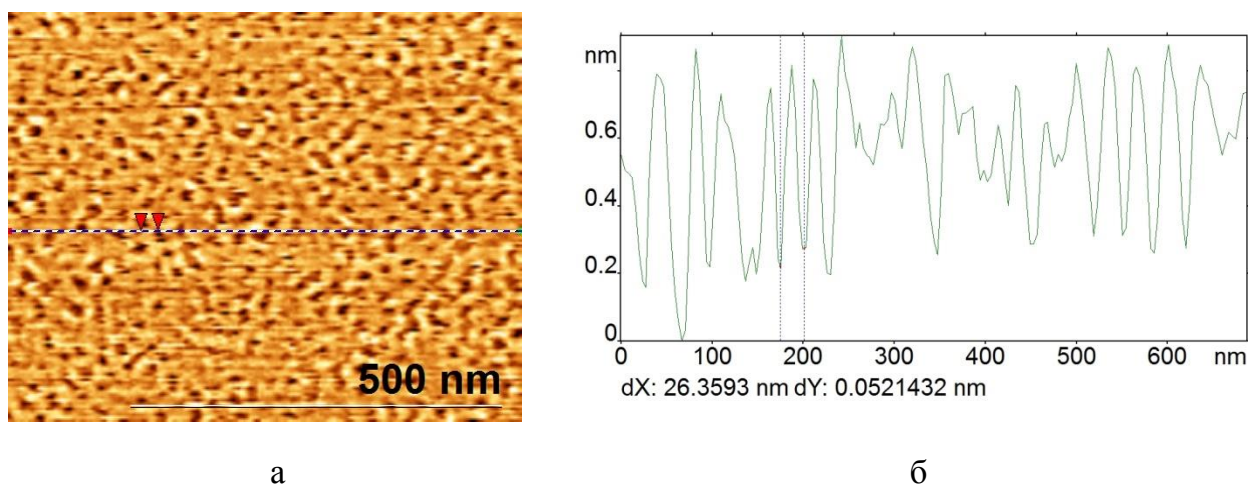


Рисунок 60. Топографическое изображение поверхности (а) и профиль поверхности (б) отожжённой пленки триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, полученные методом АСМ.

Площадь, занимаемая темными областями, составляет около 20-25% от всей поверхности пленки, что примерно равно содержанию азобензольных групп в триблок-сополимере (20%). Таким образом, в пленке триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** реализуется микрофазово-разделенная структура, в которой азобензольные субблоки образуют дискретные смектические микрофазы (цилиндрической или сферической формы) размером 10-15 нм, окруженные непрерывной нематической матрицей, состоящей из фенилбензоатных субблоков. Схематическое изображение предполагаемой структурно-фазовой модели упаковки боковых мезогенных групп приведено на рисунке 59 (левая часть).

Стоит отметить, что на рентгенограммах триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** отсутствует малоугловой рефлекс, отвечающий за микрофазовое расслоение. Это, вероятно, связано с близкими электронными плотностями фенилбензоатных и азобензольных групп, что приводит к слишком низкой интенсивности соответствующего рефлекса.

Для триблок-сополимера **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄** методом АСМ не удалось обнаружить какие-либо неоднородности поверхности. Вероятно, размер азобензольного субблока слишком мал для образования микрофазового разделения [58] и в пленке триблок-сополимера реализуется единая нематическая мезофаза, образованная фенилбензоатными и азобензольными группами, вследствие смешения субблоков разной химической природы.

4.3. Фазовое поведение и морфология триблок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами

Как и в случае триблок-сополимеров с ковалентно-присоединенными азобензольными группами, наряду с фазовым поведением триблок-сополимеров **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** и **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₃₀** были изучены свойства образца сравнения, роль которого выполнял полимер **pVP₂₅Azo₂₅**. Кроме того, уделено значительное внимание «базовым» полимерам: гомополимеру **pVP₅₀** и триблок-сополимерам **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀** и **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀**, которые использовались для получения фотохромных полимеров с водородно-связанными азобензолсодержащими мезогенными группами.

4.3.1. Фазовое поведение образцов сравнения

Гомополимер **pVP₅₀** является аморфным с температурой стеклования около 110 °С, как видно из кривой ДСК (Рисунок 61а). Введение низкомолекулярного азобензолсодержащего производного с фенольной группой понижает температуру стеклования полимера до 85 °С (Рисунок 61б). Такое поведение можно объяснить пластифицирующими свойствами вводимого азобензольного производного [45]. На кривой ДСК полимера **pVP₂₅Azo₂₅** отсутствуют аномалии, которые можно было бы отнести к фазовым переходам первого рода. Методом ПОМ также не удалось обнаружить наличие какой-либо текстуры. Эти данные свидетельствуют, что, несмотря на наличие мезогенных групп, полимер **pVP₂₅Azo₂₅** не образует ЖК фазы т.е. является аморфным. Это согласуется с данными представленными в работе [45].

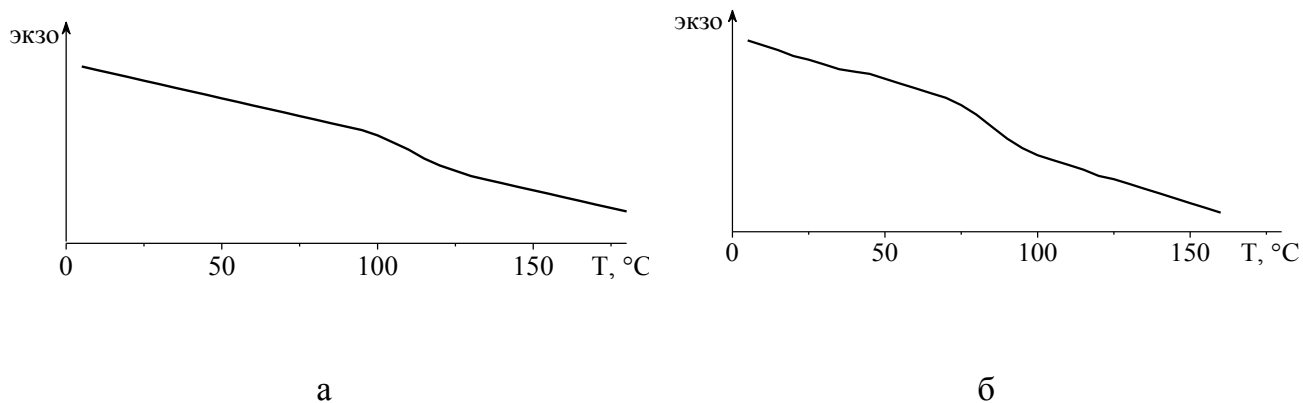


Рисунок 61. Кривые ДСК, полученные при повторном нагреве образцов гомополимера **pVP₅₀** (а) и полимера **pVP₂₅Azo₂₅** (б).

Фазовое поведение гомополимера **pPhM₄₀** аналогично фазовому поведения гомополимера **pPhM₈₀**, за исключением более низкой температуры изотропизации вследствие его меньшей степени полимеризации (Таблица 9).

Таблица 9. Температуры и теплоты фазовых переходов ЖК триблок-сополимеров, содержащих винилтиридиновые звенья и соответствующих образцов сравнения

Полимер*	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$	Температуры плавления ЖК фазы**, $^\circ\text{C}$	Теплоты плавления, Дж/г
pVP₅₀***	110	-	-
pVP₂₅Azo₂₅***	85	-	-
pPhM₄₀	25	N 120 I	1.9
pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀	36	N 111 I	0.5
pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀	34	N 110 I	0.4

*Подстрочные индексы указывают на степень полимеризации. **N – нематическая фаза, I – изотропный расплав. ***Полимер аморфен.

4.3.2. Фазовое поведение и морфология триблок-сополимеров

По данным ДСК триблок-сополимеры **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀** и **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀** характеризуются одной температурой стеклования и одним фазовым переходом первого рода (Рисунок 62). Исходя из данных для гомополимеров, соответствующих отдельным субблокам (Таблица 9), можно сделать вывод, что наблюдаемая температура

стеклования относится к фенилбензоатному субблоку. В тоже время стеклование от субблока поливинилпиридина не проявляется на полученных кривых ДСК.

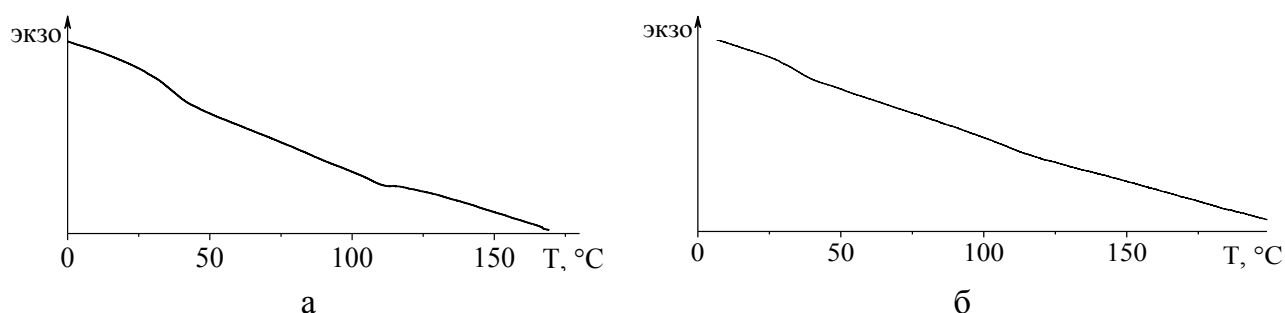


Рисунок 62. Кривые ДСК, полученные при повторном нагреве образцов триблок-сополимеров **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀** (а) и **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀** (б).

Оба триблок-сополимера **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀** и **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀**, благодаря наличию нематогенного фенилбензоатного субблока, образуют нематическую ЖК фазу, что подтверждается изображениями, полученными методом ПОМ (Рисунок 63). На микрофотографиях для триблок-сополимера **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀** наблюдается типичная для нематической ЖК фазы мраморная текстура (Рисунок 63а).

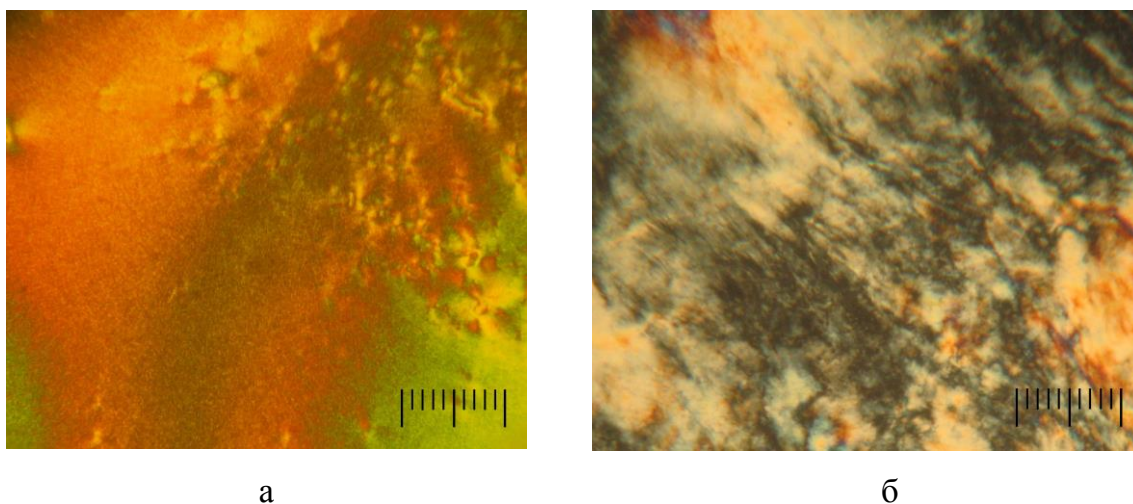


Рисунок 63. Микрофотографии текстур образцов триблок-сополимеров **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀** (а) и **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀** (б), полученные методом ПОМ. Цена деления шкалы – 10 мкм.

Для выяснения деталей внутренней организации образцы тонких пленок триблок-сополимеров **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀** и **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀** были исследованы методом АСМ. Для свежеприготовленных пленок триблок-сополимера **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀**, полученных методом spin-coating, на фазовом изображении наблюдается четко

выраженная структура, предположительно ламеллярного типа с периодичностью около 18 нм (Рисунок 64а). В тоже время на топографическом изображении отсутствуют какие-либо выраженные структурные элементы (Рисунок 64б).

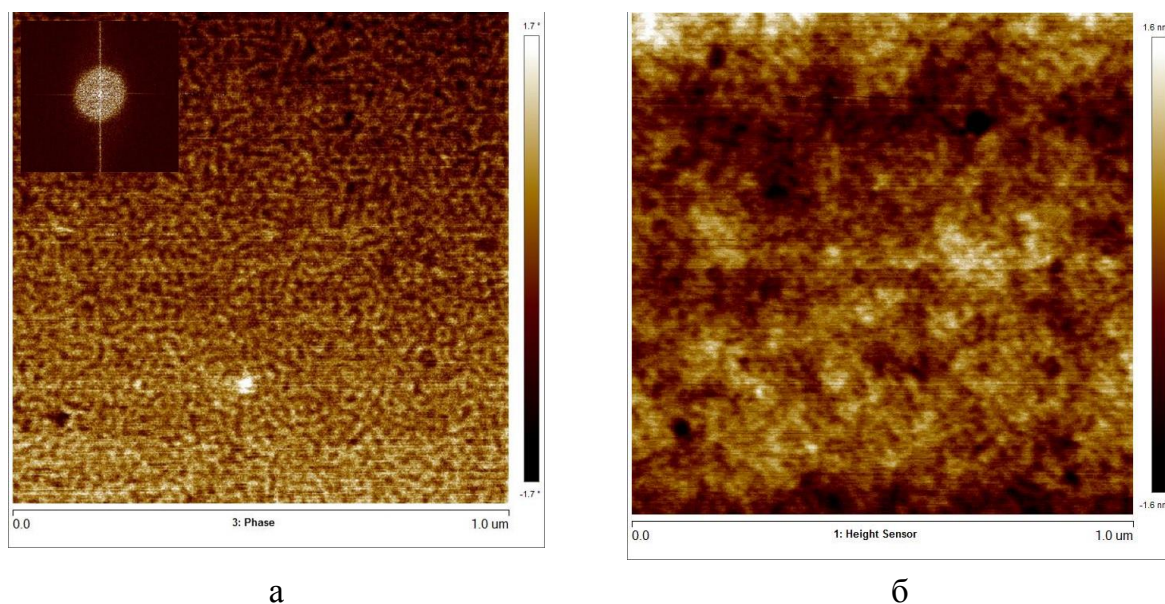
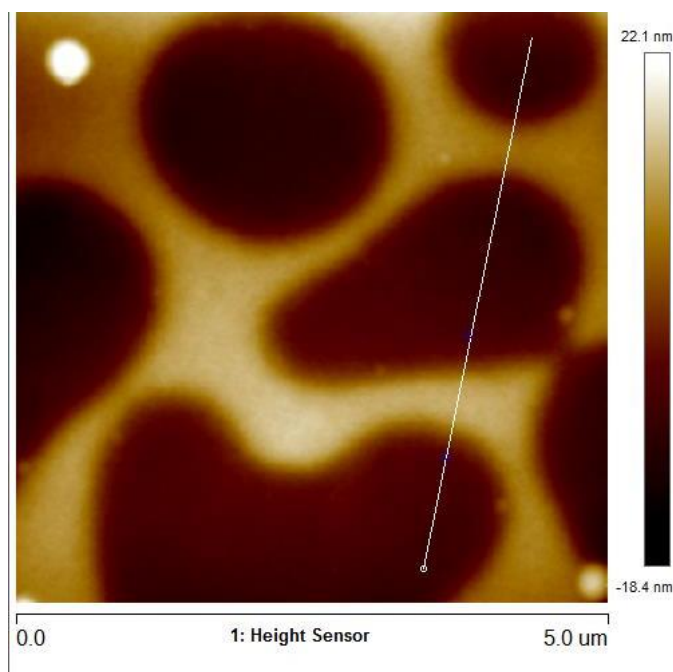


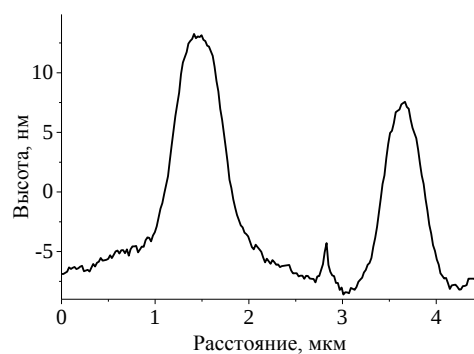
Рисунок 64. Фазовое (а) и топографическое (б) изображения пленки триблок-сополимера **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀** толщиной 30 нм. В роли подложки использован гидрофилизованный кремний.

Поскольку образец пленки был получен методом spin-coating и оба субблока находятся в стеклообразном состоянии при комнатной температуре, наблюдаемая структура далека от равновесного состояния. Для достижения равновесного состояния пленки триблок-сополимера **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀** были отожжены при 160°C в течение 5 часов, что привело к исчезновению характерной структуры на фазовом изображении и появлению выраженных террас в топографическом изображении пленки (Рисунок 65а). Высота террас составляет порядка 17 нм (Рисунок 65б), что близко к периодичности структуры, наблюдаемой на фазовом изображении пленки до отжига (Рисунок 64б). Образование террас в пленке триблок-сополимера приводит к неравномерности толщины пленки на микронном масштабе, что в сочетании с небольшой толщиной пленки (около 30 нм) позволяет наблюдать характерную картину методом оптической микроскопии в отраженном свете (Рисунок 64г). На представленном изображении светлые области соответствуют большей толщине образца, а синие – меньшей толщине образца. Контраст между «холмами» и «долинами» обусловлен интерференцией отраженного света: в зависимости от толщины пленки условия гашения

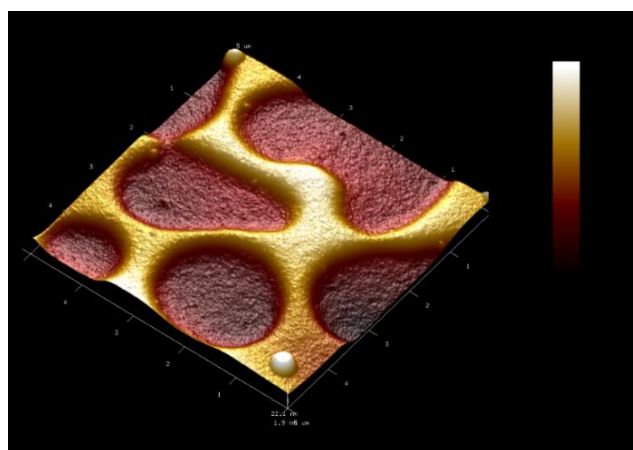
и усиления выполняются для разных длин волн, что и приводит к различной окраске областей с разной толщиной. Наличие террас, высота которых близка к периоду микрофазово-разделенной структуры указывает на образование т.н. «лежачей» ламеллярной микрофазово-разделенной структуры т.е. структуры со слоями, ориентированными параллельно плоскости подложки [108, 109].



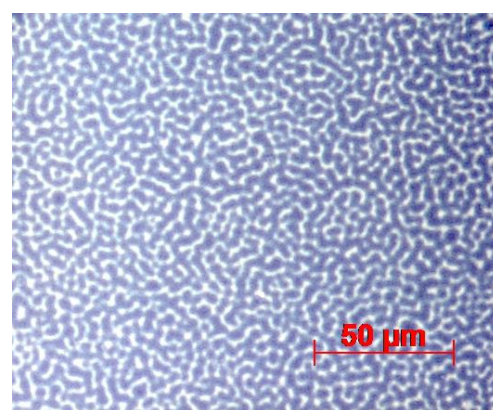
а



б



в



г

Рисунок 65. Топографическое изображение (а), профиль участка поверхности (б), трехмерное изображение, построенное на основе топографических данных (в) и микрофотография, полученная методом оптической микроскопии в отраженном свете (г) пленки триблок-сополимера pVP_{60} - b - $pPhM_{40}$ - b - pVP_{60} , отожжённой при 160 °C в течение 5 часов. Толщина пленки 30 нм, подложка – гидрофилизированный кремний.

Стремление триблок-сополимера **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀** образовывать лежащую ламеллярную структуру можно объяснить его амфифильной природой: гидрофильный поливинилпиридиновый субблок стремится избежать контакта с воздухом и предпочитает оказаться внутри образца (и по возможности контактировать с гидрофилизированным кремнием), в то время как относительно гидрофобный ЖК субблок оказывается на поверхности пленки. Такое поведение имеет сходство с данными для пленок блок-сополимеров, содержащих поливинилпиридиновый и полистирольный субблоки, приготовленных на гидрофильной подложке, в частности на гидрофилизированном кремнии. Гидрофобный полистирольный субблок стремится оказаться на поверхности, в то время как звенья винилпиридина предпочитают избегать контакта с воздухом [110, 111].

В отличие от образцов триблок-сополимера **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀**, для пленок более короткого триблок-сополимера **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀** методом АСМ не удалось получить четко выраженного изображения структуры ни в фазовом, ни в топографическом изображении. Вероятно, это связано с достаточно размытыми границами между микрофазами вследствие невысокой степени полимеризации данного триблок-сополимера.

Поскольку метод АСМ основан на анализе свойств поверхности образца, что позволяет лишь косвенно судить о его внутренней структуре, было проведено исследование образцов пленок триблок-сополимеров **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀** и **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀** методом ПЭМ. Данный метод позволяет изучать только очень тонкие пленки (толщиной менее 100 нм), поэтому для приготовления образцов использовалась специально разработанная схема. Сначала пленки триблок-сополимеров были приготовлены на подложке из ПЭТФ методом spin-coating, отожжены, а затем сделаны срезы этих образцов с помощью ультрамикротомы толщиной порядка 60-70 нм. Поскольку оба субблока содержат только легкие химические элементы, которые практически одинаково рассеивают электронный луч, то для наблюдения микрофазово-разделенной структуры необходимо контрастирование образца. В ходе данной процедуры в один из субблоков избирательно вводится тяжелый элемент. Для блок-сополимеров, содержащих звенья винилпиридина, удобным способом контрастирования является экспонирование образца полимера в парах элементарного йода, который избирательно адсорбируется звеньями винилпиридина [112]. Атомы йода хорошо

рассеивают электроны, поэтому микрофазы, которые адсорбировали йод, будут выглядеть существенно темнее на снимках, полученных методом ПЭМ. Так, на образцах триблок-сополимера **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀**, приготовленных вышеописанным способом наблюдается четко выраженная ламеллярная микрофазово-разделенная структура, хорошо упорядоченная на микронном масштабе вблизи границы подложка/блок-сополимер, которая, по всей видимости, и способствует упорядочению слоев (Рисунок 66а). Темные полосы соответствуют микрофазам, содержащим субблоки поливинилпиридина, а светлые – микрофазам, содержащим ЖК субблок. Периодичность наблюдаемой структуры равна 14 нм. По мере отдаления от границы подложка/блок-сополимер и приближению к границе блок-сополимер/воздух ориентация слоев становится хаотической. С одной стороны, это может быть связано с дефектами структуры в толще пленки, с другой стороны нельзя исключать, что разупорядочивание вызвано резкой образца, которая может приводить к деформированию пленки. На это также указывают неровности границы блок-сополимера/воздух.

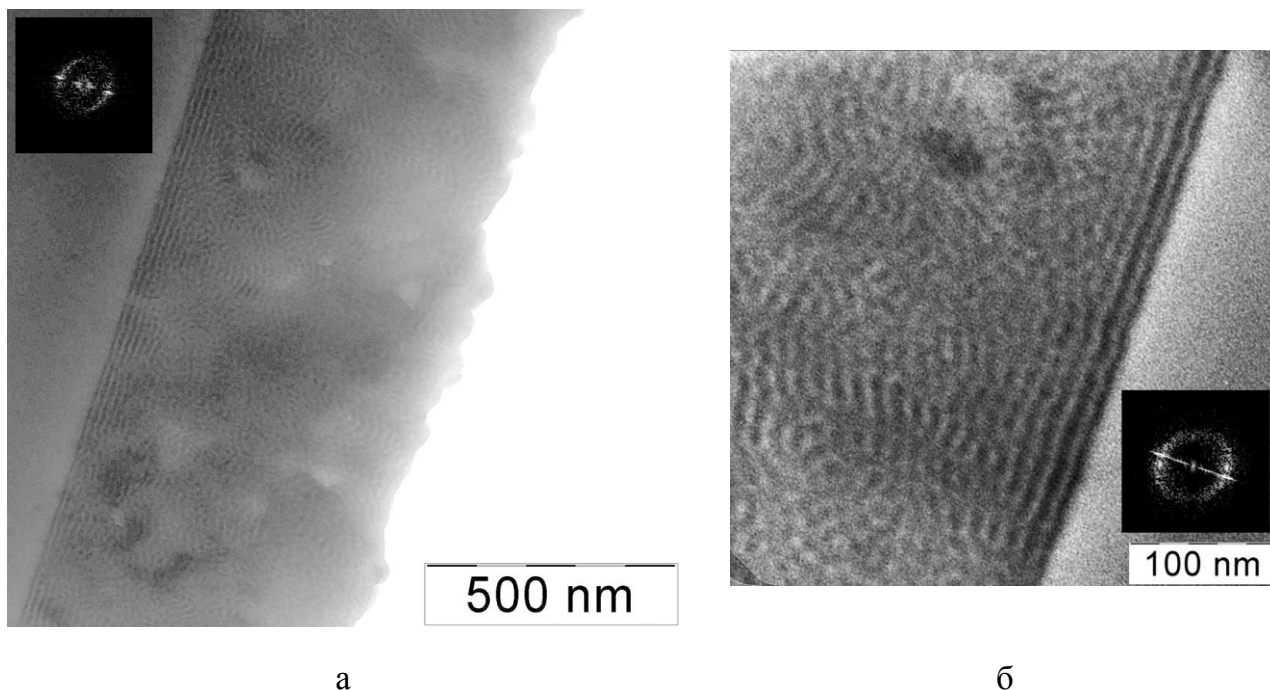


Рисунок 66. Обзорное изображение (а) и изображение, сделанное при большем увеличении (б), поперечного среза пленки триблок-сополимера **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀**, отожженной при 160 °С в течение 8 часов. Изображения получены методом ПЭМ. Образцы контрастировали в парах йода в течение 50 минут. На врезках приведены изображения, рассчитанные на основе изображений ПЭМ, алгоритмом БПФ.

При большем увеличении можно заметить, что внутри пленки присутствуют некоторые округлые образования, что может наводить на мысль о присутствии цилиндрических микрофаз в системе (Рисунок 66б). Однако, строгая упорядоченность, наблюдаемая на рисунке 66а в сочетании с данными АСМ и соотношением объемных долей субблоков, явно указывает на преобладание ламеллярной структуры в триблок-сополимере **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀**.

Теперь обратимся к морфологии пленок триблок-сополимера **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀**. Как уже упоминалось выше, методом АСМ в данном случае не обнаружено наличие какой-либо структуры. Иначе обстоит ситуация, в случае метода ПЭМ, с помощью которого удалось наблюдать микрофазово-разделенную структуру с характерным периодом около 10 нм (Рисунок 67а).

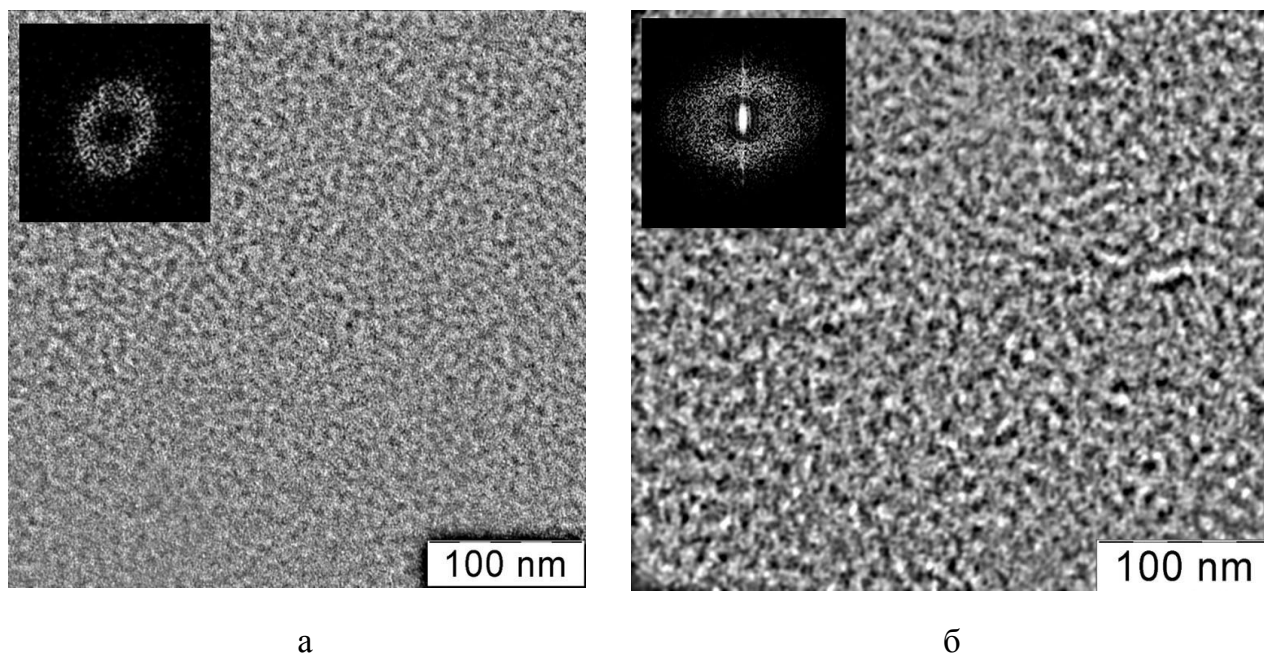


Рисунок 67. Изображения микрофазово-разделенной структуры триблок-сополимера **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀** (а) и триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** (б) в поперечных срезах их пленок. Изображения получены методом ПЭМ. Образцы контрастировали в парах йода в течение 50 минут. На врезках приведены изображения, рассчитанные алгоритмом БПФ на основе изображений ПЭМ.

Однако, несмотря на то, что образец отождествлен т.е. находится в равновесном состоянии, тип структуры по полученному изображению определить не представляется возможным. Исходя из состава триблок-сополимера **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀**, объемная доля ЖК субблока в котором составляет примерно 80%, логично предположить, что субблоки **pVP₂₀** должны образовывать дискретные микрофазы, скорей всего

цилиндрической формы. На приведённом изображении присутствует достаточно большое количество темных округлых микрофаз, что подтверждает гипотезу о цилиндрической структуре, в которой цилиндры содержат субблоки поливинилпиридина. Образование сферической структуры маловероятно т.к. данный тип структуры наблюдается в достаточно узком интервале составов. Необходимо отметить, что триблок-сополимер **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀** имеет относительно невысокую степень полимеризации из-за чего данная система оказывается близка к т.н. режиму «промежуточной», а, возможно, и даже к режиму «слабой» микросегрегации (величина χ_N приближается к пороговому значению, при котором будет наблюдаться смешение субблоком разной химической природы). Это приводит к размытию границ между микрофазами и, как следствие, низкому контрасту получаемых изображений. Ответить более точно о типе режима, в котором находится система, на данный момент невозможно т.к. параметр Флори-Хаггинса χ для пары мономерных звеньев **PhM** и **VP** не известен, а его определение выходит за рамки данной работы.

Теперь рассмотрим, как влияет введение низкомолекулярного азобензольного производного **AzoOH** в блок-сополимеры на морфологию их пленок. Пленки азобензолсодержащих триблок-сополимеров **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** и **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** были приготовлены и исследованы методом ПЭМ по той же методике, что была использована для триблок-сополимеров **pVP_n-b-pPhM₄₀-b-pVP_n** ($n = 20, 60$).

Полученное методом ПЭМ изображение микрофазово-разделенной структуры триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** радикально отличается от изображения структуры исходного триблок-сополимера **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀** (Рисунок 68). На полученных изображениях ПЭМ темные участки изображения соответствуют микрофазам, содержащим винилпиридиновые звенья и фотохромные группы, а светлые – микрофазам, содержащим ЖК субблоки. Характерный период наблюдаемой текстуры равен 15-16 нм. Изображения, рассчитанные алгоритмом БПФ на основе снимков ПЭМ, имеют эллиптическую форму (врезки на рисунках 68а и б), что указывает на анизометричную форму микрофаз. Однако, малая ось эллипса (соответствующая большим размерам) параллельна направлению движения алмазного ножа при резке образца. Это говорит о том, что наблюдаемая анизометрия микрофаз связана с небольшой деформацией пленки при резке. Учитывая соотношение объемных

долей субблоков, которые для **pPhM₄₀** и **pVP₃₀Azo₃₀** равны 0.38 и 0.62, соответственно, можно предположить, что в системе реализуется цилиндрическая структура, причем фотохромные субблоки **pVP₃₀Azo₃₀** должны образовывать непрерывную фазу. Действительно, большая часть площади изображения ПЭМ занята темными областями (около 68%). Тогда как светлыми участками занята значительно меньшая часть. изображения

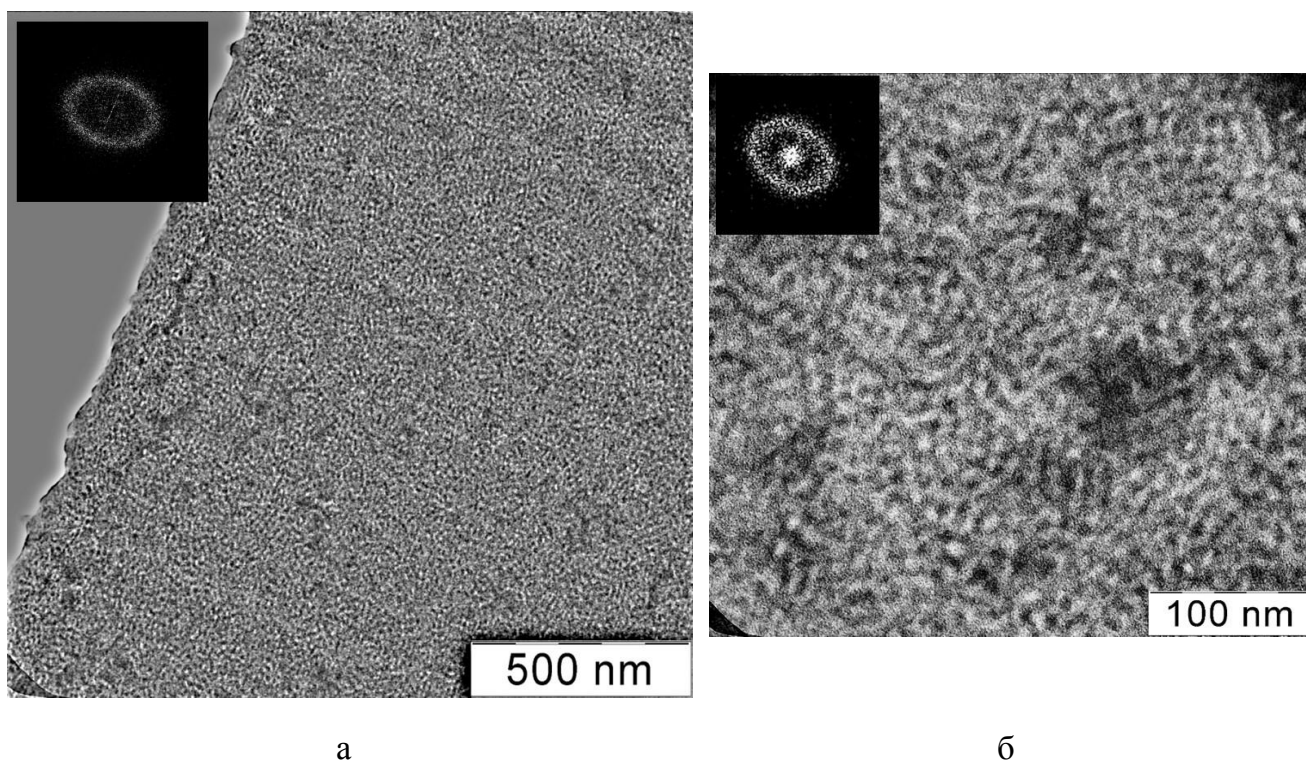


Рисунок 68. Обзорное изображение (а) и изображение, сделанное при большем увеличении (б) поперечного среза свежеприготовленной пленки триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀**. Изображения получены методом ПЭМ. Образцы контрастировали в парах йода в течение 50 минут. На врезках приведены изображения, рассчитанные алгоритмом БПФ на основе изображений ПЭМ.

При подробном рассмотрении изображения, представленного на рисунке 68б можно заметить, что помимо дискретных округлых светлых областей присутствуют также и округлые темные (как правило черные) области. Здесь стоит отметить, что данные снимки получены для свежеприготовленного образца пленки триблок-сополимера, который может быть далек от равновесного состояния. Это затрудняет точную идентификацию наблюдаемой структуры. Отожженные образцы также не позволили определить тип микрофазово-разделенной структуры т.к. отжиг образцов пленок триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** приводил к резкому

падению, либо полному отсутствию контраста между микрофазами. Однако, для дальнейшего рассмотрения фотооптических свойств важно знать внутреннее строение именно свежеприготовленных пленок. В частности, полученные результаты указывают, что свежеприготовленная пленка триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** характеризуется микрофазово-разделенной структурой, причем фотохромный субблок образует *непрерывную* фазу.

В случае срезов, сделанных из свежеприготовленной пленки триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀**, тип наблюдаемой структуры определить так же затруднительно (Рисунок 67б). Объемная доля **pPhM** субблока в данном случае равна 0.65, а фотохромного субблока – 0.35. При таком соотношении в системе скорей всего должна реализовываться цилиндрическая структура, в которой непрерывная фаза содержит фенилбензоатные групп, а фотохромные фрагменты находятся в цилиндрах. Характерный период наблюдаемой структуры составляет около 11 нм. Отметим еще раз, что образец пленки триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀**, использованный для исследования методом ПЭМ не был отождествлен (т.к. отжиг приводит к потере контраста), а общая степень полимеризации данного полимер относительно низка, что снижает контраст между микрофазами по причинам, описанным выше. Полученные данные по морфологии триблок-сополимеров суммированы в таблице 10.

Таблица 10. Объемные доли субблоков в триблок-сополимерах **pVP_n-b-pPhM₄₀-b-pVP_n** и **pVP_{n-m}Azo_m-b-pPhM₄₀-b-pVP_{n-m}Azo_m** и характерные величины периодичности микрофазово-разделенных (МФР) структур, образуемых этими триблок-сополимерами

Триблок-сополимер*	Φ_{pPhM}	Φ_{pVP}/Φ_{pVPAzo}	Предполагаемый тип МФР структуры**	d^{***} , нм
pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀	0.80	0.20	C	10
pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀	0.65	0.35	C	11
pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀	0.55	0.45	L	15-16
pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀	0.38	0.62	C	14

*Подстрочные индексы указывают на степень полимеризации. **C – цилиндрическая микрофазово-разделенная структура, L – ламеллярная микрофазово-разделенная структура. ***В случае ламеллярной структуры d соответствует сумме толщин слоев, образованных субблоками **pVP** и **pPhM**, в случае цилиндрической структуры – расстоянию между центрами соседних цилиндров.

Исходя из полученных результатов для триблок-сополимеров **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** и **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** можно предложить модели упаковки мезогенных групп, которые схематически изображены на рисунке 69.

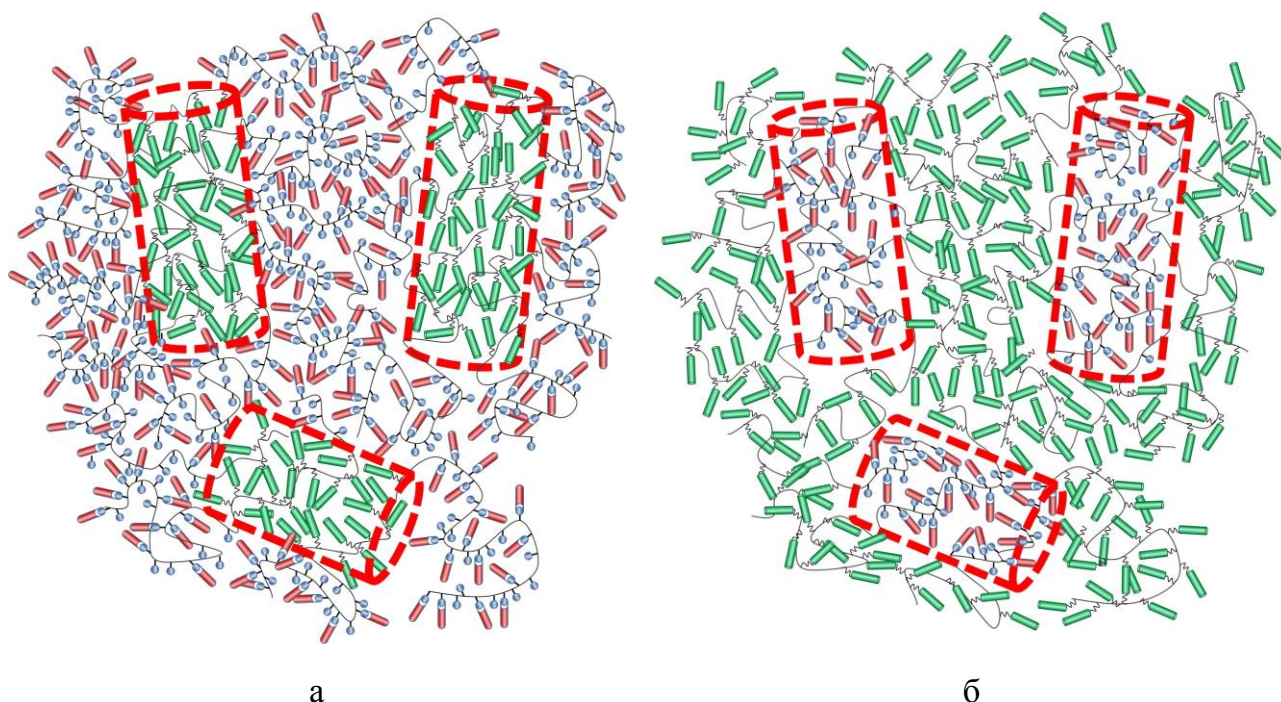


Рисунок 69. Предполагаемая модель упаковки мезогенных групп в пленках триблок-сополимеров **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** (а) и **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** (б).

Таким образом, полученные фотохромные триблок-сополимеры **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** и **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** имеют существенное различие в образуемых ими микрофазово-разделенных структурах. Так для триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** характерно наличие непрерывной фазы, которая содержит фотохромные группы, а фенилбензоатные групп находятся в дискретных микрофазах. В тоже время для триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** наблюдается обратная ситуация, когда непрерывная фаза образована нефотохромным фенилбензоатным субблоком, а фотохромные азобензольные субблоки находятся в дискретных микрофазах.

4.4. Фотохимические и фотооптические свойства полимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами

Как уже было сказано выше в разделе 2.2.1 наличие азобензольных групп придает полимерам способность реагировать на облучение светом определенной длины волны. Это открывает широкие возможности по управлению и контролю над свойствами таких азобензолсодержащих полимеров. Явления, связанные с фоточувствительными свойствами азобензолсодержащих полимеров, можно классифицировать по характерному масштабу, на котором они реализуются [28]:

- Возбуждение азобензольного фрагмента фотоном света. Происходит на масштабах нескольких ангстрем и проявляется, например, в фотоизомеризации азобензольных групп.
- Фотоизомеризация, сопровождающаяся вращательной диффузией фотохромных групп (фотоориентация). Происходит на масштабах десятков нанометров и проявляется, например, в виде ориентации азобензольных групп и двулучепреломлении.
- Массоперенос хромофоров на микронных масштабах. Проявляется, например, в образовании рельефа на поверхности образца при облучении интерференционной картиной от двух когерентных лучей.

Далее будут рассмотрены явления, принадлежащие к каждому из описанных типов, на примере серии синтезированных блок-сополимеров **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** и **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄**, а также модельных гомополимера **pAzoA₂₀** и статистического сополимера **p(AzoA₇-*ran*-PhM₃₀)** с ковалентно присоединенными азобензольными группами. Такой набор полимеров позволит проследить влияние молекулярной архитектуры, в частности распределения звеньев вдоль цепи, на фоточувствительные свойства азобензолсодержащих полимеров.

4.4.1. Фотохимические свойства растворов полимеров

Несмотря на то, что наибольший интерес представляют пленки изучаемых азобензолсодержащих полимеров, данные о фотохимических свойствах растворов этих полимеров также важны, поскольку предоставляют информацию о поведении изолированных хромофоров при возбуждении их светом. Полученные данные позволяют

точнее интерпретировать результаты экспериментов, проведенных в пленках азобензолсодержащих полимеров.

Рассмотрим спектральные особенности растворов синтезированных полимеров в ТГФ в УФ-видимой области спектра. Для спектров всех рассматриваемых полимеров в области 440–450 нм наблюдается интенсивный пик, который соответствует π - π^* переходу *транс*-изомера азобензольного фрагмента. Такой существенных батохромный сдвиг полосы поглощения, по сравнению с большинством азобензольных производных, которые имеют максимум поглощения π - π^* переходу в окрестности 360 нм, обусловлен присутствием в азобензольном фрагменте сильного донора (третичный амин) и сильного акцептора (группа $-\text{CN}$). В отличие от π - π^* перехода, положение полосы n - π^* перехода не столь подвержено влиянию заместителей. Это приводит к сильному перекрыванию данных полос и на спектре наблюдается только один интенсивный пик (Рисунок 70). Азобензольные производные такого типа носят название «push-pull» и характеризуются, например, высоким дипольным моментом, большой скоростью процесса *цис-транс* изомеризации и выраженной тенденцией к образованию т.н. Н-агрегатов [113].

Для статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** максимум поглощения раствора равен 450 нм. В тоже время растворы гомополимера **pAzoA₂₀** и триблок-сополимеров демонстрируют поглощение в видимой области спектра с максимумом пика при 442 нм (Рисунок 70).

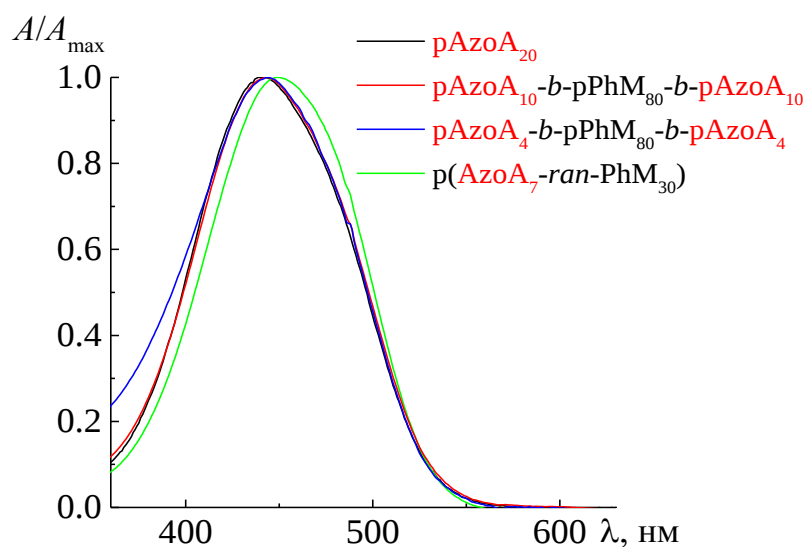
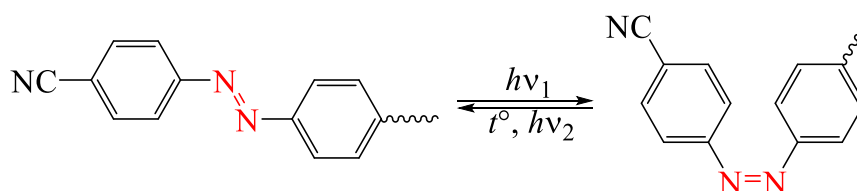


Рисунок 70. Нормированные спектры растворов в ТГФ полимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами.

Различие в положении максимума поглощения, вероятно, связано с образованием небольшого количества Н-агрегатов азобензольных фрагментов, для которых характерен гипсохромный сдвиг [114]. Спектры поглощения всех полимеров в растворе имеют симметричную форму без каких-либо искажений.

При облучении растворов полимеров светом с длиной волны, находящейся в пределах полосы поглощения связи $-N=N-$, протекает фотохимический процесс *транс-цис* изомеризации азобензольных фрагментов:



Данная реакция сопровождается уменьшением интенсивности полосы поглощения $\pi-\pi^*$ перехода *транс*-изомера хромофора и увеличением интенсивности полосы поглощения $\pi-\pi^*$ перехода *цис*-изомера т.е. при облучении происходит накопление *цис*-изомера (Рисунок 71а).

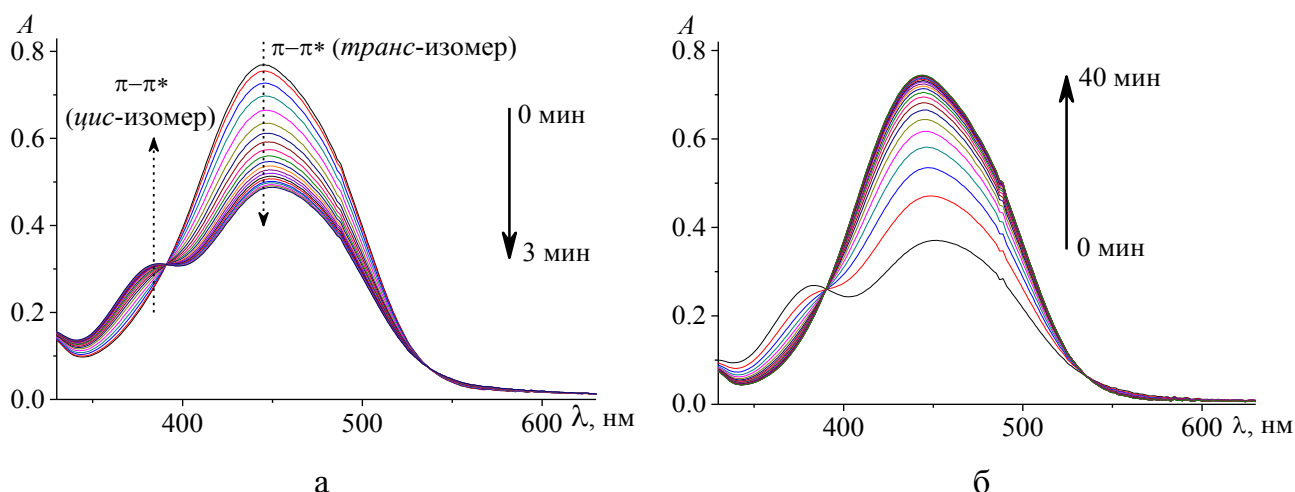


Рисунок 71. Изменения в спектре поглощения раствора статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)**, происходящие в процессе облучения (а) и после его прекращения (б). Условия облучения: $\lambda = 436$ нм, $I = 1.5$ мВт/см².

При этом также наблюдается небольшой батохромный сдвиг максимума поглощения *транс*-изомера. В данном случае это главным образом связано с растущей интенсивностью поглощения $n-\pi^*$ перехода *цис*-изомера, и падающей интенсивностью $\pi-\pi^*$ перехода *транс*-изомера (Рисунок 72). Эти полосы почти полностью перекрываются,

но $n\text{-}\pi^*$ переход *цис*-изомера находится в более длинноволновой области спектра и имеет существенно большую интенсивность по сравнению с полосой $n\text{-}\pi^*$ перехода *транс*-изомера. Это и приводит к сдвигу максимума поглощения результирующего спектра. Спектр *цис*-изомера рассчитан по методу Фишера [93]. Для *транс*-изомера $n\text{-}\pi^*$ переход имеет очень низкую интенсивность вследствие запрета по симметрии. В тоже время для *цис*-изомера нет запрета по симметрии на $n\text{-}\pi^*$ переход и поэтому интенсивностью этого перехода заметно выше.

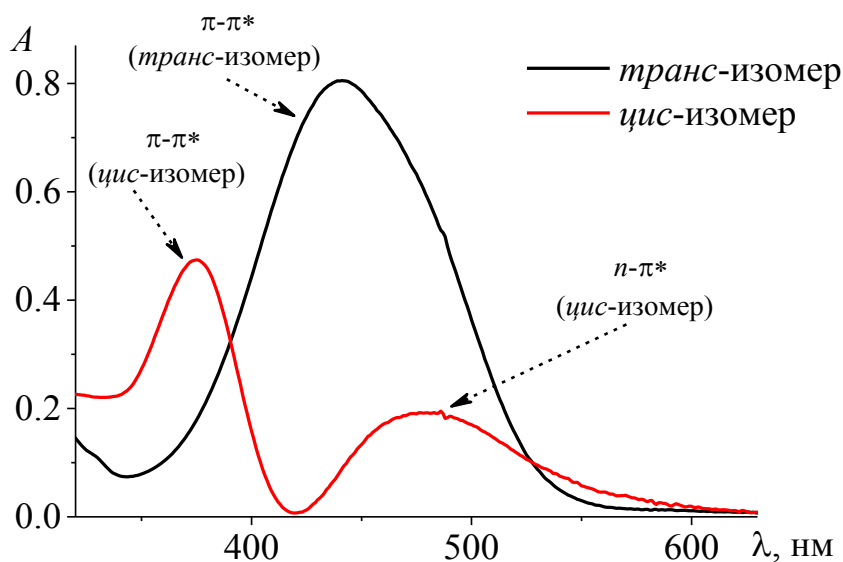


Рисунок 72. Спектр *транс*-изомера и рассчитанный спектр *цис*-изомера для гомополимера **pAzoA₂₀**.

При продолжительном облучении раствора или пленки азобензолсодержащего полимера устанавливается равновесие между прямым фотоиндуцированным процессом и обратной термически индуцированной реакцией *цис-транс* изомеризации. После установления такого равновесия содержание изомеров остается постоянным во времени [115]. Такое состояние называют *фотостационарным*. Как обсуждалось выше, состав фотостационарного состояния существенным образом зависит от целого ряда факторов (химическая структура азобензольного фрагментов, находится ли хромофор в растворе или в жесткой матрице, интенсивность и длина волны падающего света и т.д.) и может изменяться от практически 100%-ого содержания *цис*-изомера до его практически полного отсутствия. Доля *цис*-изомера при фотостационарном состоянии в растворе при облучении светом с длиной волны 436 нм и интенсивностью 1.5 мВт/см² для всех

исследованных полимеров равна ~50%. Доля *цис*-изомера оценивалась по методу Фишера [93].

После прекращения облучения в растворах полимеров наблюдается термически индуцированный процесс *цис-транс* изомеризации и спектр принимает исходный вид (Рисунок 71б). На системе спектров, описывающих термически индуцированную изомеризацию, для всех полимеров присутствуют изобестические точки (т.е. длины волн, при которых коэффициенты молярного поглощения *транс*- и *цис*- изомеров равны) при 390 нм и 535 нм, что свидетельствует о протекании только одного процесса при термической изомеризации и о постоянстве концентрации хромофоров в растворе в ходе данного процесса [116]. Наблюдаемые изменения оптической плотности, которые обусловлены уменьшением концентрации *цис*-изомера можно описать уравнением реакции первого порядка (Рисунок 73):

$$A^*(t) = A_0^* e^{-kt}, \quad (2)$$

где k – константа скорости, t – время, A^* – приведенная оптическая плотность, рассчитанная по формуле:

$$A^* = \frac{A_\infty - A_t}{A_\infty + A_0}, \quad (3)$$

где A_0 – оптическая плотность до облучения образца, A_t – оптическая плотность в момент времени t , A_∞ – оптическая плотность образца, после окончания реакции *цис-транс* изомеризации. Путем аппроксимации кинетических кривых уравнением реакции первого порядка (2), рассчитаны константы скорости процесса *цис-транс* изомеризации азобензольных групп в растворе при 24°C (Таблица 11). Полученные величины оказались примерно равны для всех исследованных полимеров т.е. в растворе распределение звеньев вдоль цепи не оказывает влияния на термический процесс *цис-транс* изомеризации.

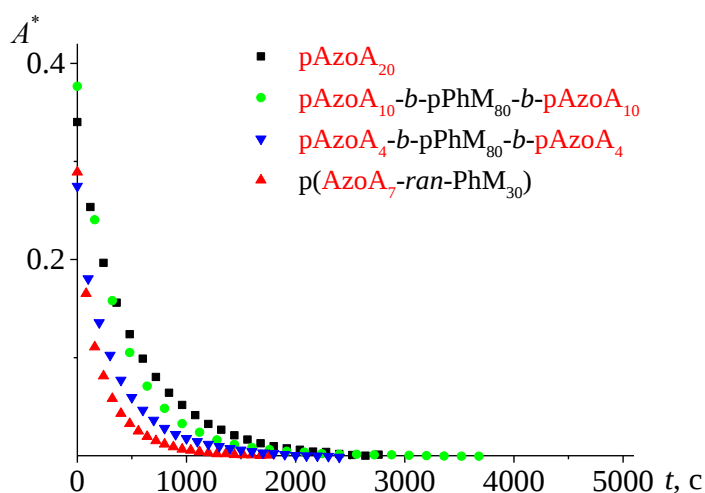


Рисунок 73. Кинетические кривые термического процесса цис-транс изомеризации азобензольных фрагментов в растворах полимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами.

Таблица 11. Константы скорости процесса термической цис-транс изомеризации в растворе и пленке полимеров при 24°C

Полимер*	Пленка		Раствор
	$k_1 \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$k \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$
pAzoA₂₀	(1.2 ± 0.2)	(8 ± 2)	(2.0 ± 0.2)
pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀	(0.7 ± 0.1)	(4.6 ± 0.6)	(2.3 ± 0.2)
pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄	(0.9 ± 0.1)	(5.6 ± 0.6)	(2.5 ± 0.1)
p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)	(1.1 ± 0.1)	(5.6 ± 0.5)	(2.7 ± 0.2)

*Подстрочные индексы указывают на степень полимеризации.

4.4.2. Фотохимические свойства пленок синтезированных полимеров

Для изучения фотохимических свойств полимеров в конденсированном состоянии были приготовлены аморфизованные пленки методом spin-coating. Благодаря быстрому испарению растворителя и относительно высоким температурам стеклования (Таблица 7, Таблица 8) в полученных пленках затруднено образование ЖК фазы, что и позволяет получить аморфизованные образцы. Использование таких образцов исключает влияние различий в фазовом поведении изучаемых полимеров и позволяет сосредоточиться на связи между их свойствами и молекулярной архитектурой.

Для всех полимеров в спектрах свежеприготовленных пленок присутствует полоса поглощения π - π^* перехода азобензольных групп, однако этот пик имеет несколько разные характеристики для разных образцов (Рисунок 74). Для пленок гомополимера **pAzoA₂₀** и триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** максимумы поглощения совпадают, а форма пиков практически одинакова и имеет несколько несимметричный, искаженный вид.

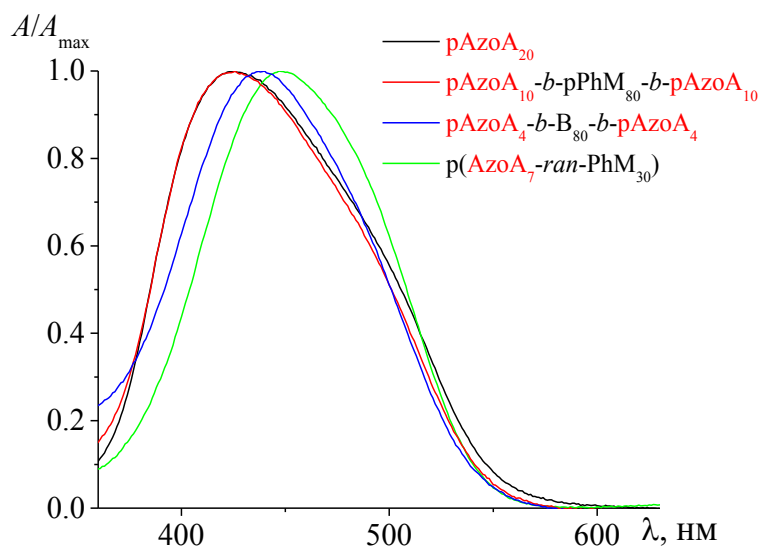


Рисунок 74. Нормированные спектры свежеприготовленных аморфизованных пленок полимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами.

Сравнение спектров пленок этих полимеров с соответствующими спектрами их растворов показывает наличие заметного гипсохромного сдвига максимума поглощения. Как известно, производные азобензола склонны образовывать агрегаты, спектр которых может иметь либо батохромный сдвиг (J-агрегаты), либо гипсохромный сдвиг (H-агрегаты) [117] относительно максимума поглощения индивидуальных азобензольных групп. Таким образом, изменение максимума поглощения, а также искажение формы пика, при переходе от растворов к пленкам гомополимера **pAzoA₂₀** и триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** связано с присутствием в пленке заметного количества агрегированных фотохромов. Причем для азобензолов, содержащих донорный и акцепторный заместители, преимущественно образуются H-агрегаты, что согласуется с наблюдаемым гипсохромным сдвигом [118].

В случае триблок-сополимера **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄** гипсохромный сдвиг максимума поглощения пика заметно меньше, а для статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** спектр пленки практически совпадает со спектром раствора. Такие

результаты говорят либо об очень малом количестве агрегатов, либо о полном их отсутствии в пленках этих сополимеров. Наличие заметного количества агрегированных фотохромов в пленке триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, которое сопоставимо с количеством агрегатов в гомополимере **pAzoA₂₀**, свидетельствует об одинаковом молекулярном окружении хромофоров в этих полимерах, которое достигается в триблок-сополимере за счет образования микрофазово-разделенной структуры. В тоже время в двух других сополимерах хромофоры окружены преимущественно фенилбензоатными группами, что затрудняет взаимодействие между азобензольными фрагментами.

При облучении светом в пленках, как и в растворах, полимеров протекает фотохимический процесс *транс-цис* изомеризации и обратный термически индуцированный процесс *цис-транс* изомеризации. В ходе облучения происходит накопление *цис*-изомера, что вызывает изменение интенсивности соответствующих полос поглощения в спектре (Рисунок 75а). Также наблюдается заметный батохромный сдвиг максимума поглощения, что связано, во-первых с характерным для азобензолов разрушением агрегатов при протекании фотоизомеризации [119], а также с ростом интенсивности полосы поглощения *n-π** перехода *цис*-изомера (см. выше).

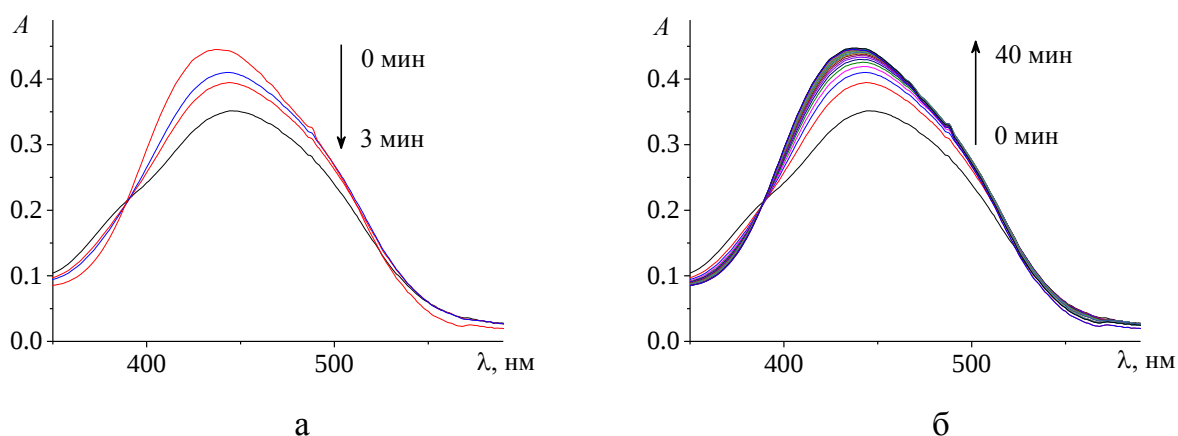


Рисунок 75. Изменения в спектре поглощения пленки триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, происходящие в процессе облучения (а) и после его прекращения (б). Условия облучения: $\lambda = 436$ нм, $I = 1.5$ мВт/см².

Доля *цис*-изомера в фотостационарном состоянии для пленок полимеров существенно зависит от молекулярной архитектуры полимера (Таблица 12). Причина достаточно низкого и одинакового содержания *цис*-изомера для гомополимера **pAzoA₂₀** и

триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, по-видимому, связана с одинаково высокой долей агрегатов фоточувствительных групп, которые препятствуют накоплению большого количества *цис*-изомера. В тоже время затрудненность агрегации хромофоров в статистическом сополимере **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** и триблок-сополимере **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄**, позволяет достичь почти в три раза большей доли *цис*-изомера (Таблица 12). Доля *цис*-изомера в пленках полимеров рассчитана по формуле:

$$v(\text{цис}) = \frac{A_0 - A_\infty}{A_0},$$

где A_0 – оптическая плотность образца до облучения, A_∞ – оптическая плотность образца в фотостационарном состоянии.

Таблица 12. Состав фотостационарных состояний для растворов и пленок полимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами*

Полимер**	Доля <i>цис</i> -изомера, %%	
	раствор	пленка
pAzoA₂₀	51	13
pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀	48	12
pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄	50	35
p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)	52	34

* $\lambda_{ex} = 436$ нм, $I = 1.5$ мВт/см². **Подстрочные индексы указывают на степень полимеризации.

После прекращения облучения в пленках полимеров, как и в их растворах, наблюдается обратный процесс *цис-транс* изомеризации. Однако, в отличие от растворов, на системе спектров пленок полимеров отсутствуют изосбестические точки (Рисунок 75б) и процесс *цис-транс* изомеризации удовлетворительно описывается только суммой двух экспонент (Рисунок 76):

$$A^*(t) = B_1 e^{-k_1 t} + B_2 e^{-k_2 t}, \quad (4)$$

где k_1 , k_2 – константы скорости, B_1 , B_2 – предэкспоненциальные множители, A^* – приведенная оптическая плотность, рассчитанная по формуле (3).

Нарушение изобестических точек на системе спектров и присутствие двух экспоненциальных слагаемых в кинетическом уравнении (4), описывающим кинетические зависимости *цис-транс* изомеризации, указывают на протекание в системе двух реакций первого порядка, имеющих разную скорость. Поскольку единственной химической реакцией, протекающей в пленке в данном эксперименте, является *цис-транс* изомеризация, то можно прийти к выводу, что одна часть азобензольных групп изомеризуется быстрее, чем другая.

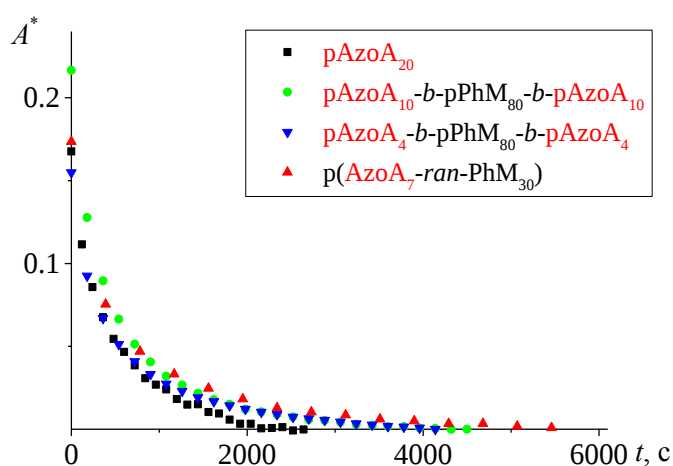


Рисунок 76. Кинетические кривые термического процесса *цис-транс* изомеризации азобензольных фрагментов в пленках полимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами.

Из рассчитанных констант скорости следует, что скорость изомеризации различается практически на порядок (Таблица 11). Константы скорости реакции изомеризации для «медленного» процесса в пленке всегда примерно в два раза меньше, чем в растворе. Наличие двух процессов в ходе *цис-транс* изомеризации в пленке азобензолсодержащих полимеров, а также наблюдаемое соотношение между константами скорости, характерно для азобензольных групп, заключенных в стеклообразную полимерную матрицу. Согласно работе [20] это может быть обусловлено неравномерным распределением свободного объема вследствие заторможенности сегментальной подвижности ниже температуры стеклования. Значения констант скорости процессов *цис-транс* изомеризации для полимеров разного строения имеют близкие значения (Таблица 11), что говорит об отсутствии существенного влияния распределения звеньев вдоль цепи на скорость этого процесса.

4.4.3. Фотоориентационные процессы в пленках полимеров

При облучении пленок азобензолсодержащих полимеров линейно-поляризованным светом происходит ориентация фотохромов перпендикулярно плоскости поляризации света [33]. Данное явление обусловлено рядом процессов. Поскольку вероятность поглощения фотона электромагнитного излучения зависит от угла между направлением дипольного момента перехода (совпадает с длинной осью азобензольного фрагмента) и плоскостью колебания вектора напряженности электрического поля $\vec{E}$, то вероятность протекания процесса *транс-цис* фотоизомеризации различна для фотохромов с разной ориентаций. Так азобензолсодержащие фрагменты, расположенные перпендикулярно плоскости поляризации, практически не могут поглощать фотоны света и претерпевать фотоизомеризацию. В то же время по мере уменьшения угла между длинной осью хромофора и плоскостью поляризации света вероятность поглощения возрастает пропорционально $\cos^2\alpha$. Для азобензольных хромофоров, претерпевающих циклы *транс-цис-транс* изомеризации, возможно изменение их ориентации вследствие вращательной диффузии. Каждый цикл *транс-цис-транс* изомеризации приводит к повороту фотохрома на случайный угол. При этом, как следует из вышесказанного, фотохромы, занявшие положение перпендикулярно плоскости поляризации света, практически не поглощают фотоны света и исключаются из дальнейшего процесса фотоизомеризации. Если процесс происходит в пленках полимеров, для которых характерна высокая вязкость, то хромофоры с ориентацией, перпендикулярной плоскости поляризации света, будут накапливаться в ходе облучения линейно-поляризованным светом. В конечном итоге это приводит к появлению направленной ориентации хромофоров в объеме полимера т.е. появлению фотоиндуцированного дихроизма D и двулучепреломления Δn [24]. В ЖК сополимерах вследствие ван-дер-ваальсовых и диполь-дипольных взаимодействий между фотохромными и нефотохромными группами процесс ориентации чаще всего носит кооперативный характер: вместе с фотохромными азобензольными группами в процесс ориентации вступают и нефотохромные фрагменты (Рисунок 10) [13, 120].

Фотоориентация

С целью исследования фотоориентационных процессов, происходящих в тонких пленках ЖК полимеров в ряду гомополимер, статистический сополимер и блок-сополимер, их аморфизованные пленки, полученные методом spin-coating, облучали линейно-поляризованным светом с длиной волны 546 нм и интенсивностью 1.5 мВт/см². За изменением ориентации мезогенных групп следили с помощью измерений поглощения поляризованного луча спектрометра с различной ориентацией плоскости колебания вектора напряженности электрического поля $\vec{E}$.

Рассмотрим кинетику изменения оптических плотностей $A^*_{\parallel}$ и $A^*_{\perp}$ на длине волны поглощения азобензольных групп (442 нм) при облучении пленки линейно-поляризованным светом. Величины $A^*_{\parallel}$ и $A^*_{\perp}$ представляют собой оптическую плотность для света с плоскостью поляризации параллельной и перпендикулярной по отношению к плоскости поляризации возбуждающего света, соответственно, отнесенные к оптической плотности до облучения образца. Для всех полимеров уменьшение компоненты $A^*_{\parallel}$ сопровождается практически равным по модулю увеличением компоненты $A^*_{\perp}$ за исключением блок-сополимера **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄** (Рисунок 77а).

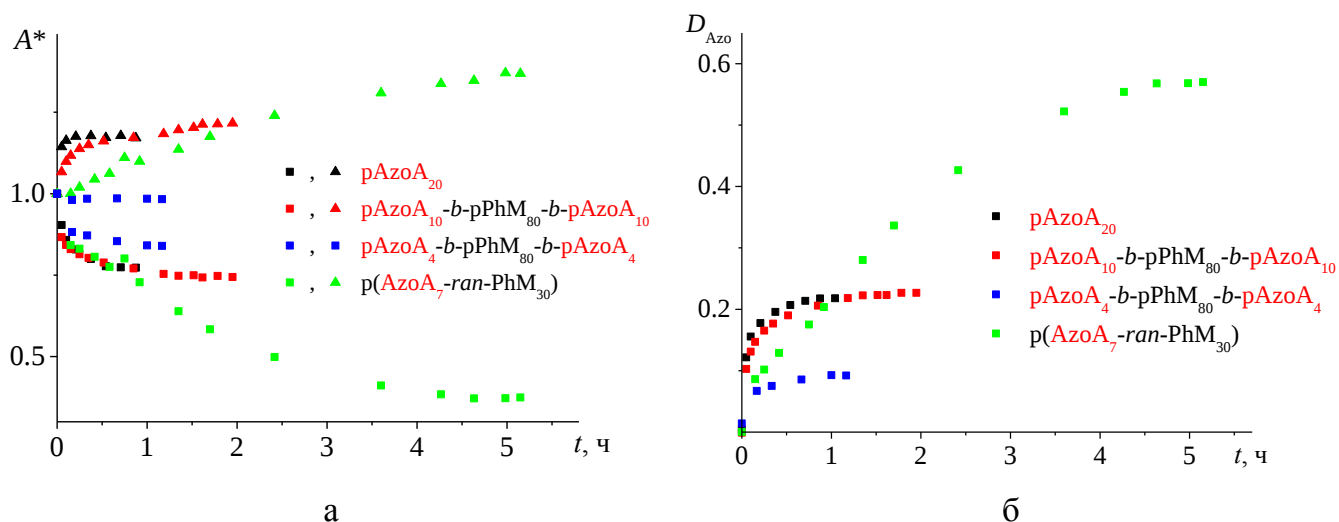


Рисунок 77. Изменение компонент поляризованного поглощения $A^*_{\parallel}$ и $A^*_{\perp}$ (а) и кинетика роста дихроизма D_{Azo} (б) при облучении линейно-поляризованным светом аморфизованных пленок полимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами. Условия облучения: $\lambda = 546$ нм, $I = 1.5$ мВт/см².

Несколько непропорциональное уменьшение компоненты $A^*_\parallel$ по сравнению с компонентой $A^*_\perp$ для гомополимера **pAzoA₂₀**, статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** и блок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, связано, в первую очередь, с образованием *цис*-изомера азобензольных групп в ходе облучения, который имеет заметно меньший коэффициент молярного поглощения при 442 нм по сравнению с *транс*-изомером. Таким образом, при облучении линейно-поляризованным светом пленок полимеров **pAzoA₂₀**, **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** и **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** происходит изменение ориентации азобензольных групп только в плоскости образца.

Иная ситуация наблюдается для триблок-сополимера **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄**, для которого наблюдается небольшое уменьшение $A^*_\parallel$ в том время как $A^*_\perp$ практически не изменяется т.е. для данного образца фотоориентации азобензольных групп практически не наблюдается, что, вероятно, связано как с низким содержанием fotocувствительных групп, так и небольшой степенью полимеризации азобензольного субблока [68]. Уменьшение $A^*_\parallel$ в данном случае обусловлено исключительно процессом *транс-цис* фотоизомеризации т.е. фотоселекцией (Рисунок 10).

Предельные наблюдаемые изменения в поляризационных спектрах поглощения на примере сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** приведены на рисунке 78.

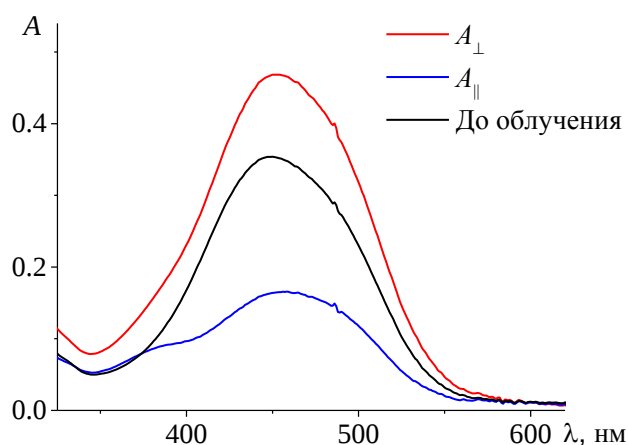


Рисунок 78. Спектр аморфизованной пленки статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** до и после облучения линейно-поляризованным светом для анализирующего луча с плоскостью поляризации, параллельной плоскости поляризации возбуждающего луча ($A_\parallel$) и перпендикулярной ей ($A_\perp$). Время облучения: 6 часов. Условия облучения: $\lambda = 546$ нм, $I = 1.5$ мВт/см².

На основе полученных значений оптической плотности были рассчитаны величины фотоиндуцированного линейного дихроизма азобензольных групп исследованных полимеров по следующей формуле:

$$D = \frac{A_{\perp} - A_{\parallel}}{A_{\perp} + A_{\parallel}}, \quad (5)$$

где $A_{\parallel}$ и $A_{\perp}$ – оптическая плотность для анализирующего луча с плоскостью поляризации параллельной и перпендикулярной по отношению к плоскости поляризации возбуждающего света, соответственно. Поскольку максимумы поглощения азобензольных и фенилбензоатных групп сильно различаются (442 и 260 нм, соответственно, Рисунок 79), то, используя формулу (5), были рассчитаны значения дихроизма как для азобензольных, так и для фенилбензоатных групп.

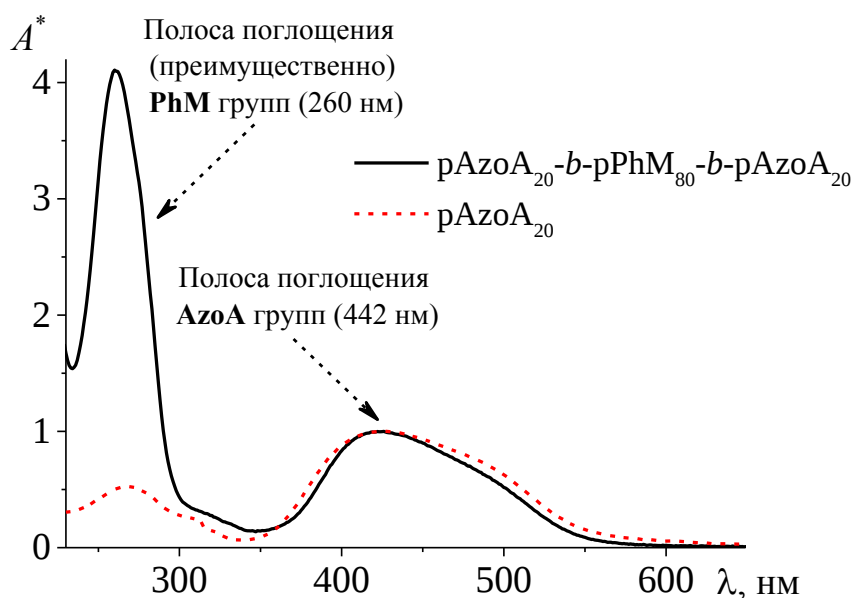


Рисунок 79. Спектр поглощения свежеприготовленной пленки триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** и гомополимера **pAzoA₂₀**.

Скорость нарастания и предельные значения дихроизма азобензольных групп практически одинаковы для гомополимера **pAzoA₂₀** и триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** (Рисунок 77б), что согласуется с микрофазово-разделенной структурой триблок-сополимера. Для сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** наблюдается значительно более медленный рост степени ориентации фотохромных групп, но в тоже время предельное значение оказывается в разы большим, по сравнению с предельным значением для гомополимера **pAzoA₂₀** и триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-**

pAzoA₁₀ (Рисунок 77б). Низкая скорость ориентации в статистическом сополимере, вероятно, связана с относительно небольшой концентрацией fotocувствительных групп, а большое предельное значение наведенного дихроизма – с относительно большей свободой изолированных фотохромов по сравнению с полимерами **pAzoA₂₀**, **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** вследствие отсутствия агрегатов, образование которых характерно для азобензольных фрагментов (см. раздел 4.4.2).

Изменение оптической плотности на длине волны поглощения фенилбензоатных групп (260 нм) в зависимости от ориентации поляризации сканирующего луча показывает, что в статистическом сополимере **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** ориентация азобензольных и фенилбензоатных групп протекает одновременно (Рисунок 80а). Такой кооперативный процесс характерен и для ранее исследованных статистических азобензолсодержащих сополимеров[30].

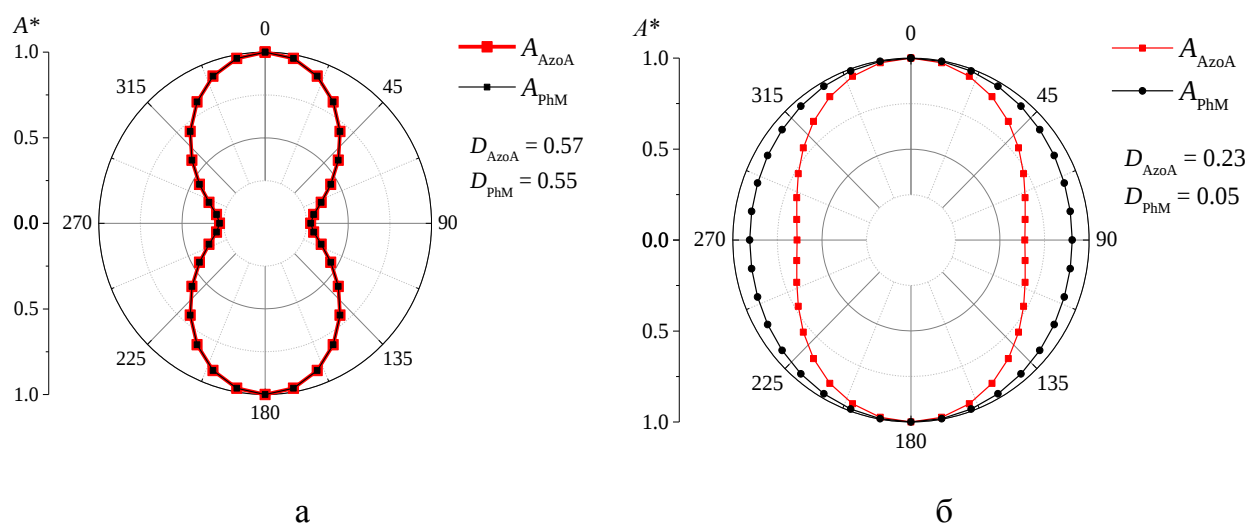


Рисунок 80. Полярные диаграммы азобензольных и фенилбензоатных групп, построенные на основе поляризационных спектров, для фотоориентированных пленок сополимеров **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** (а) и **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** (б). Условия облучения: $\lambda = 546$ нм, $I = 1.5$ мВт/см².

Абсолютно противоположная ситуация наблюдается для пленки блок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, в которой фотоориентация азобензольных групп сопровождается практически нулевым значением дихроизма на длине волны поглощения фенилбензоатных групп (Рисунок 80б). Наблюдаемый незначительный дихроизм в УФ области вызван в основном небольшим поглощением азобензольных групп на этих длинах волн.

Таким образом, наличие микросегрегации в образце триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, вследствие блочного распределения звеньев вдоль цепи, затрудняет взаимодействие между субблоками разной химической природы. Другими словами, *в аморфизованной пленке блок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** отсутствует кооперативный процесс между фотохромными и нефотохромными группами в ходе фотоориентации.*

Фотопереориентация

Существенный интерес представляет обратимость процесса фотоориентации, в частности изменение ориентации азобензольных групп на перпендикулярную. Для изучения возможности протекания такого процесса предварительно фотоориентированные пленки полимеров повторно подвергли облучению линейно-поляризованным светом с плоскостью поляризации повернутой на 90°.

Как видно из рисунка 81а, изменение ориентации плоскости поляризации возбуждающего света при облучении образца пленки гомополимера **pAzoA₂₀** приводит сначала к быстрому падению до нулевого значения (стиранию) наведенного на первой стадии дихроизма, а затем к изменению ориентации азобензольных групп на перпендикулярную. Аналогичное поведение наблюдается и для пленок триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** (Рисунок 81б). Сравнение рисунка 81а и рисунка 81б показывает, что скорости стирания дихроизма и повторной ориентации азобензольных групп примерно одинаковы для обоих полимеров. Отметим, что для образцов **pAzoA₂₀** и **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** достигаются практически одинаковые значения фотоиндуцированного дихроизма как при фотоориентации, так и при фотопереориентации (Таблица 13).

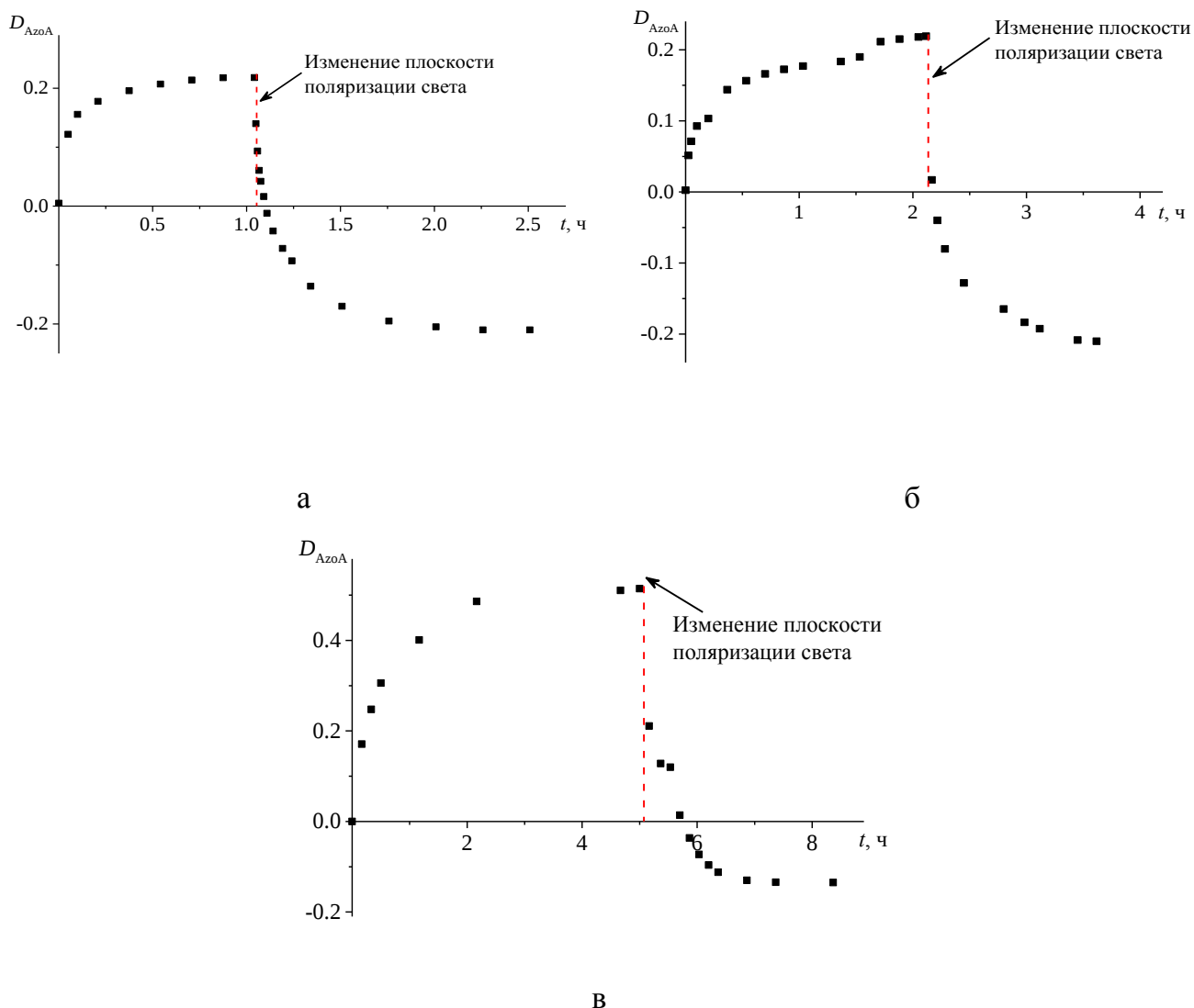


Рисунок 81. Кинетические кривые изменения дихроизма азобензольных групп в ходе фотоориентации и фотопереориентации при облучении линейно-поляризованным светом пленок гомополимера **pAzoA₂₀** (а), триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** (б) и статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** (в). Отрицательные значения дихроизма соответствуют перпендикулярной ориентации азобензольных групп по отношению к ориентации, индуцированной при первом облучении. Условия облучения: $\lambda = 546$ нм, $I = 1.5$ мВт/см².

Изменение ориентации азобензольных групп для обоих полимеров можно проводить циклически без потери эффективности этого процесса (Рисунок 82). Изменения в поляризационных спектрах, наблюдаемые в ходе фотопереориентационных процессов, протекающих в пленках гомополимера и триблок-сополимера, также свидетельствуют о полной обратимости процессов фотоориентации (Рисунок 83). Из полученных данных следует, что фотоориентационные процессы в азобензолсодержащих микрофазах триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** протекают по тому же механизму, что и в пленке гомополимера **pAzoA₂₀**.

Таблица 13. Предельные значения фотоиндуцированного дихроизма азобензольных (D_{AzoA}) и фенилбензоатных (D_{PhM}) групп в ходе фотоориентации и фотопереориентации пленок полимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами.

Полимер*	Фотоориентация		Фотопереориентация**	
	D_{AzoA}	D_{PhM}	D_{AzoA}	D_{PhM}
pAzoA₂₀	0.22	0	-0.22	0
p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)	0.57	0.55	-0.15	-0.17
pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀	0.23	0.05	-0.21	-0.05
pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄	0.08	0.02	-	-

*Подстрочные индексы указывают на степень полимеризации. **Отрицательные значения дихроизма соответствуют перпендикулярной ориентации мезогенных групп по отношению к ориентации, индуцированной при первом облучении.

Мезогенные же субблоки **pPhM₈₀** никак не влияют на фотоиндуцированные процессы, протекающие в азобензолсодержащих фрагментах макромолекул блок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**. Как видно из таблицы 13 и рисунка 83б нефотохромные фенилбензоатные группы, как в процессе фотоориентации, так и при фотопереориентации пленок триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** остаются разупорядоченными.

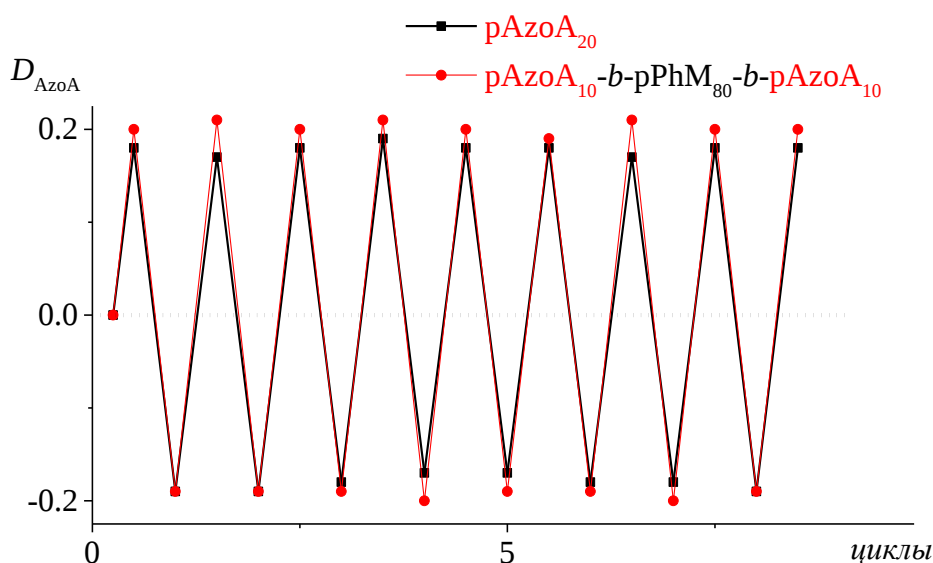


Рисунок 82. Изменение дихроизма азобензольных групп в ходе циклического процесса фотопереориентации пленок гомополимера **pAzoA₂₀** и триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** под действием линейно-поляризованного света. Условия облучения: $\lambda = 546$ нм, $I = 1.5$ мВт/см².

Такое независимое поведение фотохромных субблоков открывает интересные возможности для локального фотоуправления их оптическими свойствами при сохранении анизотропных свойств исходной матрицы, в качестве которой выступают длинные макромолекулярные фрагменты, содержащие боковые нематогенные фенилбензоатные группы.

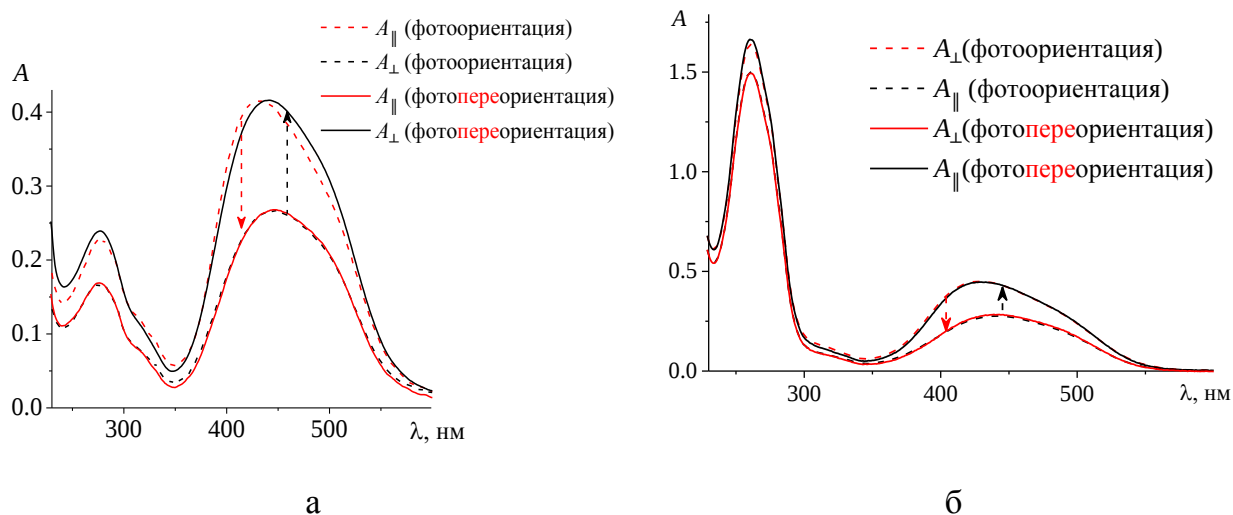


Рисунок 83. Поляризационные спектры поглощения после фотоориентации и фотопереориентации для пленок гомополимера **pAzoA₂₀** (а) и триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** (б).

Иная ситуация наблюдается в пленках статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)**. В этом случае изменение ориентации плоскости поляризации возбуждающего луча на перпендикулярную (фотопереориентация) также вызывает сначала стирание фотоиндуцированного дихроизма (Рисунок 81в), как это наблюдается для гомополимера **pAzoA₂₀** и триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** (Рисунок 81а, б). Однако дальнейшее облучение линейно-поляризованным светом приводит к наведению существенно меньшего значения дихроизма, которое сопровождается уменьшением оптической плотности образца при нормальном падении пробного луча (Рисунок 84а). Такое поведение косвенно указывает на образование гомеотропной ориентации боковых групп в образце. Известно, что измерение оптической плотности пленки при наклонном падении пробного луча спектрометра позволяет выявить наличие гомеотропной ориентации хромофоров [113]. Проведение таких измерений подтвердило образование гомеотропной ориентации азобензольных групп в процессе фотопереориентации (Рисунок 84а). Важно отметить, что при фотоориентации в пленке статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** гомеотропная ориентация не

образуется, что также было доказано сравнением спектров, полученных при нормальном и наклонном падении луча спектрометра (Рисунок 84б).

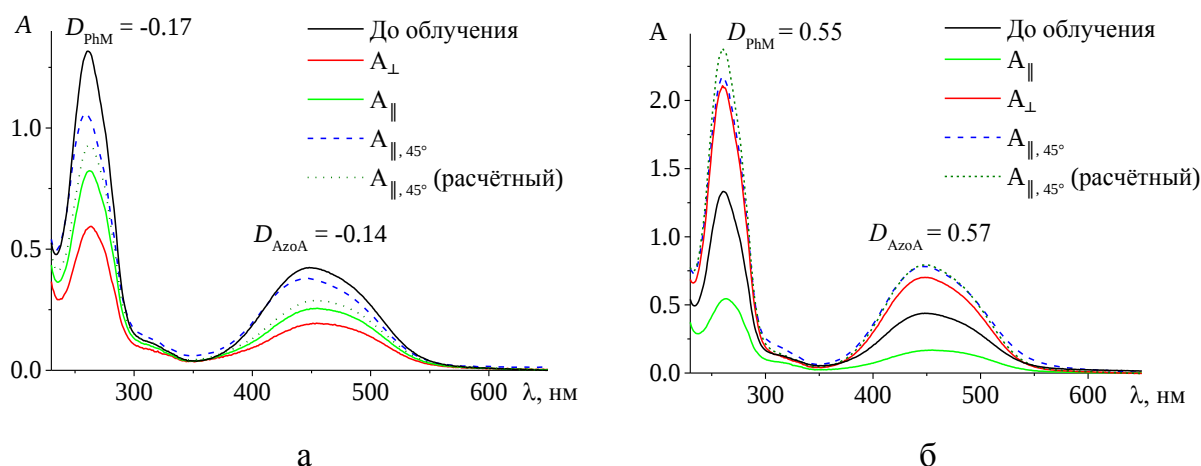


Рисунок 84. Поляризационные спектры поглощения при нормальном (сплошные линии) и наклонном падении (прерывистые линии) сканирующего луча спектрометра для пленки статистического полимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** после фотопереориентации (а) и фотоориентации (б). Расчётный спектр при наклонном падении (пунктирная линия) получен на основе спектра с нормальным падением сканирующего луча в соответствии с законом Гюйгенса-Френеля: $A_{45} = A_0[1 - n^{-2} \sin^2 45]^{-0.5}$. Показатель преломления сополимера принят равным 1.60.

Таким образом, фотопереориентация в пленке статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** сопровождается кооперативным эффектом между фотохромными и нефотохромными группами и образованием гомеотропной ориентации мезогенных групп, которая приводит к невысоким значениям фотоиндуцированного дихроизма и не позволяет циклически изменять ориентацию мезогенных групп в пленке данного сополимера путем облучения светом с разным направлением плоскости поляризации.

Отжиг фотоориентированных пленок полимеров

Прежде чем обратиться к процессам, происходящим при отжиге фотоориентированных пленок изучаемых полимеров, рассмотрим изменения, которые происходят в свежеприготовленных пленках азобензолсодержащих полимеров в результате термической обработки. Так отжиг аморфизованных пленок триблок-сополимера **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄** и статистического сополимера

p(AzoA₇-ran-PhM₃₀) вызывает лишь незначительные изменения в спектрах поглощения (Рисунок 74 и Рисунок 85).

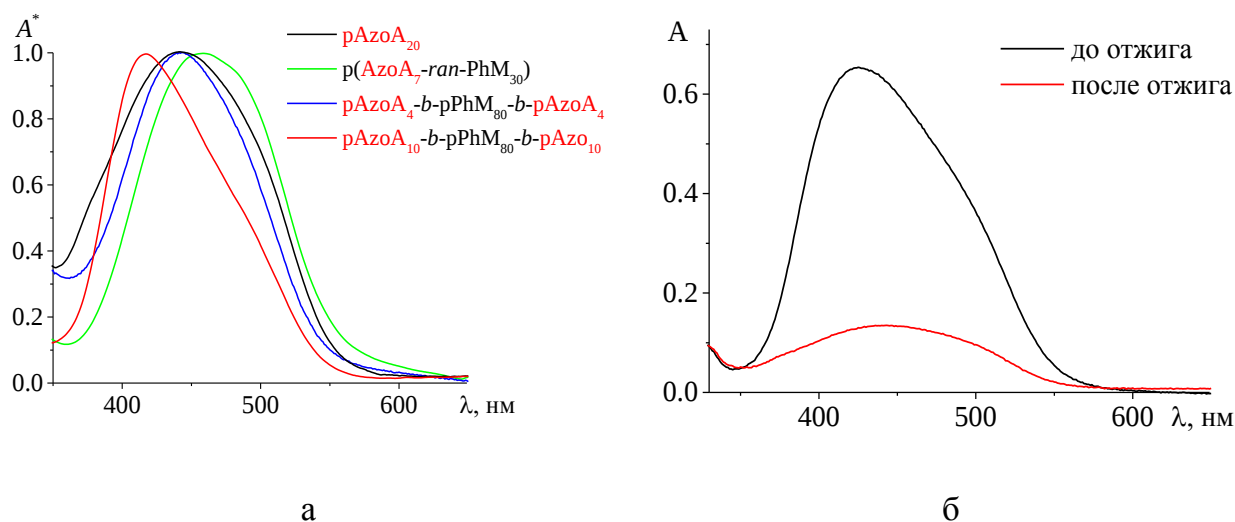


Рисунок 85. Нормированные спектры поглощения отожженных при $T = (T_g + 15) ^\circ\text{C}$ пленок блок-сополимеров **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** и **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄**, статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** и гомополимера **pAzoA₂₀** (а) и ненормированные спектры поглощения гомополимера **pAzoA₂₀** до и после отжига (б).

Однако, отжиг пленки триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** приводит к заметному гипсохромному сдвигу максимума поглощения π - π^* перехода (Рисунок 85) по сравнению со свежеприготовленной пленкой (Рисунок 74). Это указывает на рост доли агрегированных фотохромов в образце.

В пленке гомополимера **pAzoA₂₀** отжиг вызывает уменьшение оптической плотности образца в несколько раз (Рисунок 85б). Данный эффект объясняется образованием гомеотропной ориентации азобензольных фрагментов, что достаточно часто наблюдается для азобензолсодержащих полимеров [32, 121]. Интересно отметить, что максимум поглощения пленки гомополимера **pAzoA₂₀** после отжига совпадает с максимумом поглощения триблок-сополимера **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄**, который, как было сказано выше, практически не содержит агрегатов азобензольных групп. С другой стороны, в спектре отожженной пленки гомополимера **pAzoA₂₀**, зарегистрированном при наклонном падении луча спектрометра, присутствует интенсивный пик при 375 нм (Рисунок 86).

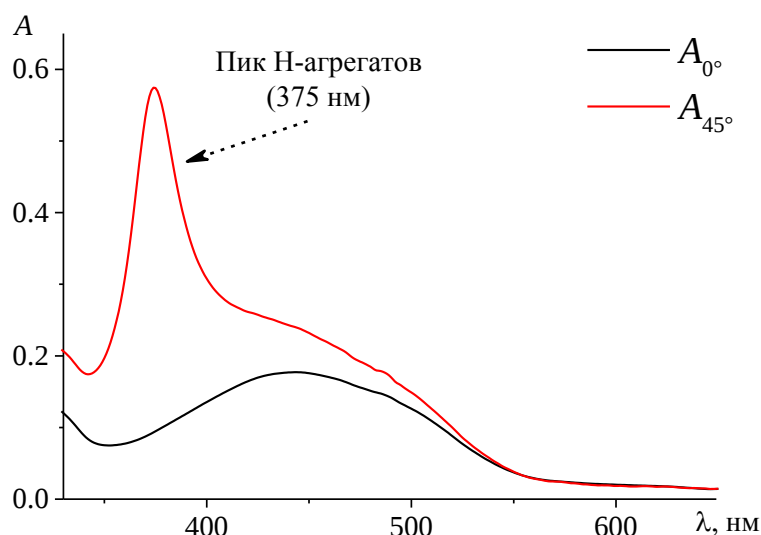


Рисунок 86. Спектры поглощения отожженной пленки гомополимера **pAzoA₂₀** при нормальном (A_{0°) и при наклонном (A_{45°) падении луча спектрометра.

Такой пик характерен для Н-агрегатов азобензольных производных типа «push-pull» [113, 122]. Поскольку данный пик проявляется только при наклонном падении сканирующего луча, то можно сделать вывод, что в ходе отжига большая часть агрегированных хромофоров изменила свою ориентацию на гомеотропную, а в плоскости пленки остались преимущественно неагрегированные азобензольные фрагменты.

Наблюдаемое резкое различие поведения пленок гомополимера **pAzoA₂₀** и триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** при термической обработке можно объяснить наличием в образце триблок-сополимера микрофазово-разделенной структуры, которая состоит из *дискретных* азобензолсодержащих микрофаз, окруженных матрицей из фенилбензоатных звеньев. Это приводит к изоляции азобензольных микрофаз фенилбензоатной матрицей друг от друга и от кварцевой подложки, на которой находится пленка полимера и контакт с которой обычно и становится причиной образования гомеотропной ориентации азобензольных групп. Учитывая строение микрофазово-разделенной структуры в триблок-сополимере **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, можно предположить, что такое поведение данного сополимера при отжиге должно определяться в первую очередь свойствами фенилбензоатного субблока, для которого образование гомеотропа не характерно. В этом отношении можно провести некоторую аналогию между триблок-сополимером **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** и статистическим сополимером **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)**, соотношение азобензольных и фенилбензоатных групп в которых одинаково. В статистическом

сополимере **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** также не наблюдается образование гомеотропной ориентации благодаря, по всей видимости, преобладанию доли фенилбензоатных групп над азобензольными.

Обратимся теперь к особенностям поведения фотоориентированных пленок в ходе отжига при различных температурах. Гомополимер **pAzoA₂₀** был исключен из этого рассмотрения вследствие образования гомеотропной ориентации, которая приводит к резкому падению дихроизма азобензольных групп в плоскости образца.

Как было показано в ряде работ нагрев азобензолсодержащих фотоориентированных пленок гомо- и сополимеров очень часто сопровождается ростом величины дихроизма (т.н. «gain-effect») [120, 123–126]. Данный эффект обусловлен образованием ЖК фазы в фотоориентированном образце при отжиге выше температуры стеклования, что и приводит к росту порядка среди мезогенных групп и, как следствие, росту дихроизма. Для изучения влияния температуры отжига на величину дихроизма фотоориентированных пленок азобензолсодержащих сополимеров был выбран интервал температур от комнатной, при которой все изучаемые полимеры находятся в стеклообразном состоянии, до температуры плавления ЖК фаз сополимеров. Для достижения равновесного состояния образцы отжигали при каждом значении температуры в течение 30 минут, затем быстро охлаждали до 0°C и проводили спектроскопические измерения.

Отжиг фотоориентированного образца статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** приводит лишь к небольшому увеличению дихроизма (Рисунок 87а). Также хорошо видно проявление кооперативного эффекта, что выражается в одновременном росте дихроизма групп разной химической природы – D_{AzoA} и D_{PhM} .

В отличие от статистического сополимера, где увеличение дихроизма не превышает при отжиге значения 0.1, gain-effect более ярко проявляется для пленок триблок-сополимера **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄** (Рисунок 87б). В этом случае увеличение дихроизма наблюдается от практически его нулевого значения (напомним, что фотоориентация ниже температуры стеклования в этом блок-сополимере практически не протекает) до величины, близкой к статистическому сополимеру ($D_{\text{AzoA}} = 0.62$ и 0.68 , соответственно).

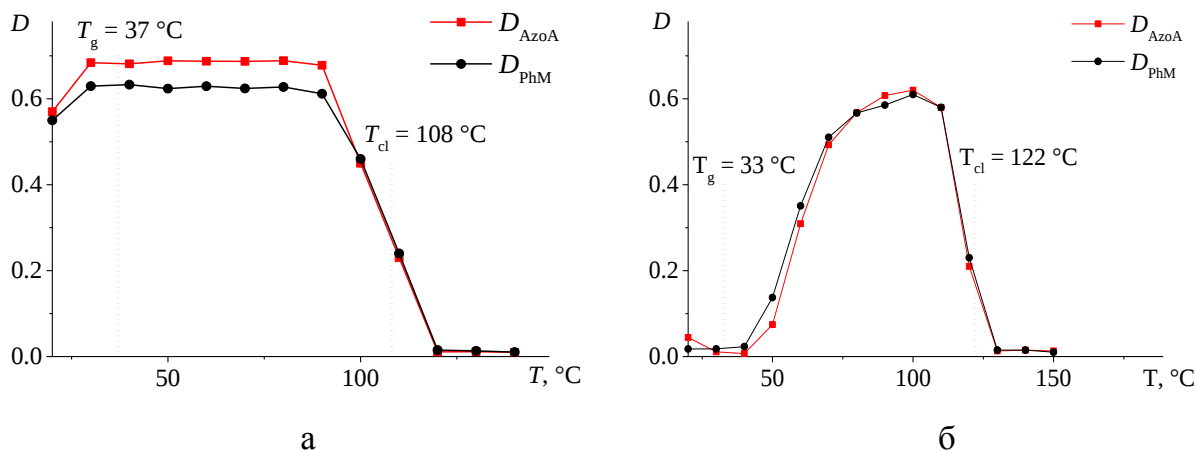


Рисунок 87. Изменение дихроизма азобензольных (D_{AzoA}) и фенилбензоатных (D_{PhM}) групп фотоориентированных пленок статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** (а) и триблок-сополимера **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄** (б) при нагреве до различных температур.

При этом важно подчеркнуть, что значения дихроизма как азобензольных, так и фенилбензоатных групп в пленке триблок-сополимера **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄** синхронно увеличиваются с ростом температуры, как и в статистическом сополимере, что свидетельствует о близком механизме ориентационных процессов, протекающих в этих разных по строению полимерах (объяснение механизма этих процессов рассмотрено ниже). При достижении температуры изотропизации ЖК фазы вследствие плавления мезофазы происходит резкое падение дихроизма.

При отжиге фотоориентированной пленки триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, который содержит более длинные азобензолсодержащие субблоки, как и для предыдущих сополимеров также наблюдается рост дихроизма по мере увеличения температуры отжига (Рисунок 88а). Однако, максимально достигаемое значение дихроизма для азобензольных групп несколько выше, чем для фенилбензоатных. Разница в значениях дихроизма азобензольных и фенилбензоатных групп наблюдается и при отжиге фотопереориентированной пленки триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** (Рисунок 88б). В обоих случаях максимально достигаемое значение дихроизма для фенилбензоатных звеньев (D_{PhM}) примерно равно 0.60 а для азобензольных групп $D_{AzoA} = 0.75$. Отметим также, что формы кривых зависимости дихроизма D_{PhM} и D_{AzoA} от температуры отжига для фотоориентированной и фотопереориентированной пленок практически одинаковы, что указывает на независимость протекания данных процессов от ориентации подложки по отношению к плоскости поляризации падающего света.

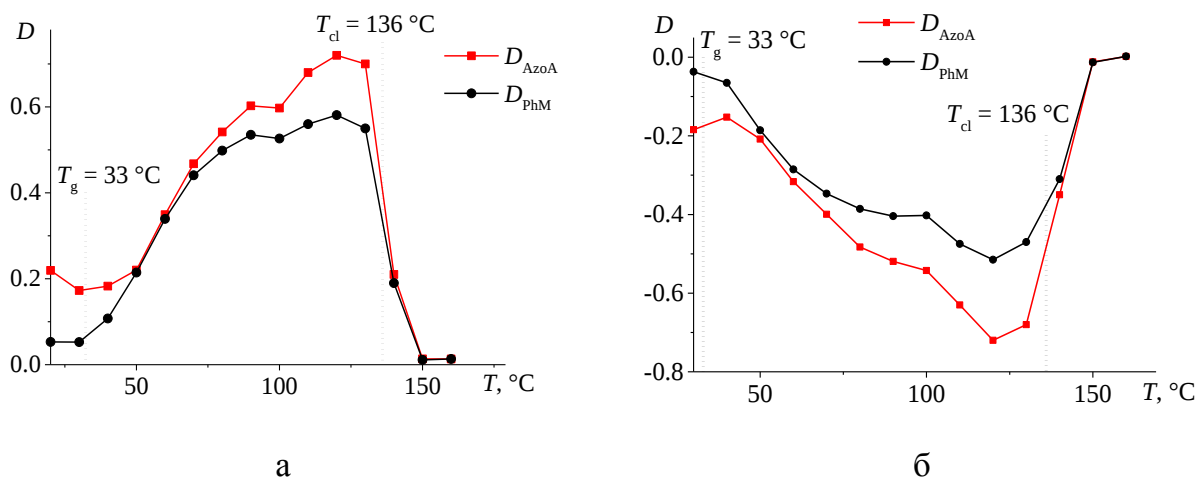


Рисунок 88. Изменения дихроизма мезогенных групп в фотоориентированной (а) и фотопереориентированной (б) пленке триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** в ходе отжига при различных температурах. Отрицательные значения дихроизма соответствуют ориентации хромофоров перпендикулярной по отношению к ориентации, индуцированной при первом облучении.

Полученные выше результаты о влиянии температуры на величину дихроизма фотоориентированных пленок триблок-сополимеров дали возможность предложить механизмы протекающих процессов и представить структурно-фазовую модель их ориентационного поведения при отжиге.

Для пленок триблок-сополимера **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄** примерно одинаковые значения дихроизма для азобензольных и фенилбензоатных групп по-видимому обусловлены смешением субблоков разной химической природы и образованием единой нематической мезофазы, как и в статистическом сополимере **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)**, что подробно обсуждалось в разделе 4.2.2. Относительно равномерное распределение азобензольных групп в фенилбензоатной матрице приводит к одинаковому росту степени ориентации этих групп при отжиге.

Напротив, для триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** характерно наличие микрофазово-разделенной структуры, в которой азобензольные группы образуют дискретные микрофазы, находящиеся в непрерывной нематической матрице, состоящей из фенилбензоатных групп (Рисунок 59). При отжиге фотоориентированной пленки триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** выше его температуры стеклования азобензолсодержащие фрагменты, образующие микрофазы, выступают в роли «командных поверхностей» [127], которые вызывают ориентацию фенилбензоатных групп через границы раздела микрофаз, образованных азобензольными и фенилбензоатными фрагментами. Несколько больший дихроизм азобензольных групп

связан с более высокой упорядоченностью образуемой ими смектической мезофазы, по сравнению с нематической фазой фенилбензоатных звеньев.

Отметим, что *благодаря наличию микрофазово-разделенной структуры в пленках триблок-сополимера $pAzoA_{10}-b-pPhM_{80}-b-pAzoA_{10}$ появляется потенциальная возможность отдельного наблюдения кооперативного эффекта между фенилбензоатными и азобензольными группами и кооперативного эффекта между одинаковыми группами (азобензольными или фенилбензоатными).*

Сравнения ход зависимостей дихроизма от температуры для групп **PhM** и **AzoA** для пленки триблок-сополимера **$pAzoA_{10}-b-pPhM_{80}-b-pAzoA_{10}$** можно отметить следующее. При достижении температуры стеклования фенилбензоатного субблока (около 30°C) происходит подстройка ориентации **PhM** групп под ориентацию **AzoA** групп, но заметный рост дихроизма обеих групп начинается только выше 50°C. Это косвенно указывает на растекловывание азобензольных микрофаз при данной температуре и реализацию в них gain-effect, который и приводит к росту дихроизма азобензольных групп (внутри азобензольных микрофаз реализуется кооперативный эффект между фотохромными группами). Наблюдающийся одновременно с этим рост дихроизма **PhM** групп обусловлен кооперативным эффектом между мезогенными группами разной химической природы, который реализуется на границе между микрофазами. Учитывая это наблюдение любопытно рассмотреть структурные особенности процессов фотопереориентации под действием линейно-поляризованного света в фотоориентированных пленках блок-сополимера **$pAzoA_{10}-b-pPhM_{80}-b-pAzoA_{10}$** после их отжига при температурах, соответствующих наличию или отсутствию gain-effect в азобензольных микрофазах.

Облучение линейно-поляризованным светом пленки триблок-сополимера **$pAzoA_{10}-b-pPhM_{80}-b-pAzoA_{10}$** , предварительно фотоориентированной и затем отожжённой при 50°C (Рисунок 88а, gain-effect отсутствует), приводит к изменению исходной ориентации азобензольных групп на перпендикулярную (Рисунок 89а). Однако, величина фотоиндуцированного дихроизма почти в два раза меньше, по сравнению с аналогичной величиной, полученной для облученной аморфизованной пленки. Дихроизм фенилбензотаных групп при этом практически не изменяется.

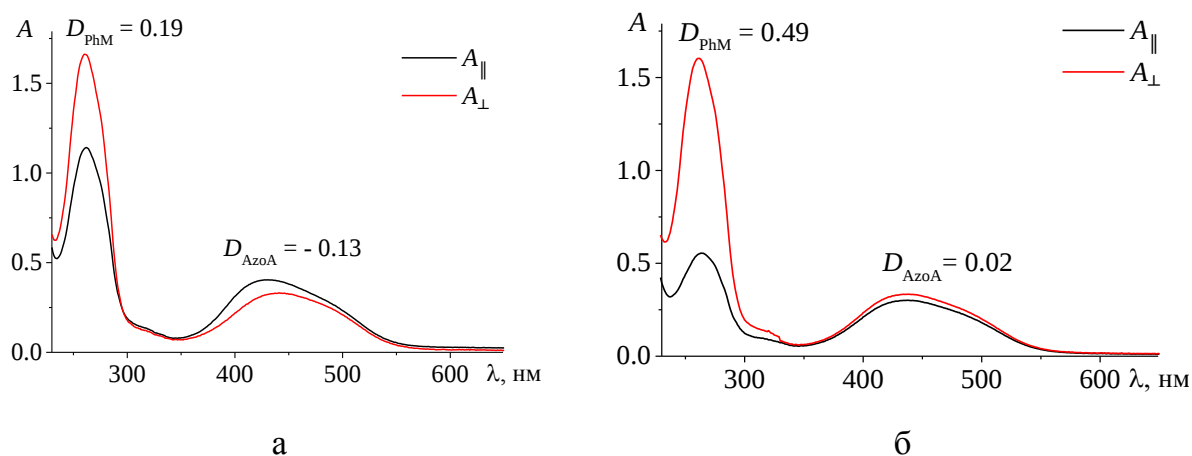


Рисунок 89. Поляризационные спектры поглощения предварительно фотоориентированных и затем отожженных при 50°C (а) и 120°C (б) пленок триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** после фотопереориентации.

Для фотоориентированной пленки, отожженной при 120°C, в которой реализуется кооперативный эффект и gain-effect (Рисунок 88а), наблюдается иное поведение. В этом случае повторное облучение линейно-поляризованным светом с измененной ориентацией плоскости поляризации приводит к падению дихроизма азобензольных групп до практически нулевого значения и дальнейшее облучение не приводит к каким-либо изменениям (Рисунок 89б). Дихроизм фенилбензоатных групп при этом меняется незначительно ($D_{PhM} = 0.49$) по сравнению с отожженной пленкой (Рисунок 88а).

Таким образом, в отожженных пленках, как и в аморфизованных пленках, при фотопереориентации отсутствует кооперативный эффект между азобензольными и фенилбензоатными группами т.е. при облучении линейно-поляризованным светом изменяется только ориентация азобензольных групп.

Обобщая полученные результаты, все ориентационные процессы, происходящие в пленках триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** под действием поляризованного света и температуры, можно представить следующим образом. Облучение линейно-поляризованным светом свежеприготовленной аморфизованной пленки блок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** (Рисунок 90, I) приводит только к фотоориентации азобензольных групп в то время как фенилбензоатные группы остаются разупорядочеными (Рисунок 90, II). Однако при последующем отжиге фотоориентированной пленки блок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** фенилбензоатные звенья подстраиваются под ориентацию азобензольных групп

вследствие проявления кооперативного эффекта (Рисунок 90, IV), который может сопровождаться gain-effect при более высоких температурах (выше 50°C, Рисунок 90, III).

Возможность фотопереориентации азобензольных групп зависит от температуры термообработки образца. После отжига пленки при температуре 50°C, когда наблюдается только кооперативный эффект (Рисунок 90, IV), сохраняется возможность фотопереориентации азобензольных групп, хотя и с меньшей величиной дихроизма ($D_{Azo} = -0.13$, Рисунок 90, VI). С другой стороны, отжиг при 120°C, который приводит как к кооперативному эффекту, так и к gain-effect (Рисунок 90, III), затрудняет последующую фотопереориентацию (Рисунок 90, V). Облучение лишь разупорядочивает азобензольные группы, уменьшая их дихроизм с 0.71 до практически нулевого значения.

Сопоставляя полученные результаты с данными представленными на рисунке 88, можно сделать вывод о том, что выше 50°C проявляется определенная мобильность азобензольных групп, что дает основание говорить о температуре стеклования азобензольных субблоков в области 50-60°C. Тогда наблюдаемые явления можно объяснить следующим образом. Отжиг фотоориентированной пленки при 50°C приводит к расстекловыванию фенилбензоатных субблоков ($T_g \sim 30^\circ\text{C}$), образованию нематической ЖК фазы и проявлению кооперативного эффекта между **PhM** и **AzoA** группами, а азобензольные субблоки по-прежнему остаются в аморфизованном состоянии. Нагрев при 120°C вызывает расстекловывание обоих субблоков, образование соответствующих ЖК фаз и проявлению кооперативного эффекта и gain-effect. Вероятно, образование азобензольными субблоками достаточно упорядоченной смектической А мезофазы в пленке, отожжённой при 120°C, затрудняет протекание фотопереориентационных процессов.

Предполагаемая температура стеклования азобензольных субблоков несколько ниже, чем температура стеклования азобензолсодержащего гомополимера **pAzoA₂₀** (Таблица 7). Тем не менее, известно, что в олигомерной области температура стеклования существенно зависит от степени полимеризации [91]. С другой стороны, температуры переходов субблоков в блок-сополимерах могут отличаться от соответствующих значений для индивидуальных гомополимеров [63, 128]. Отметим, что методом ДСК не удалось обнаружить температуру стеклования азобензолсодержащих субблоков триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**.

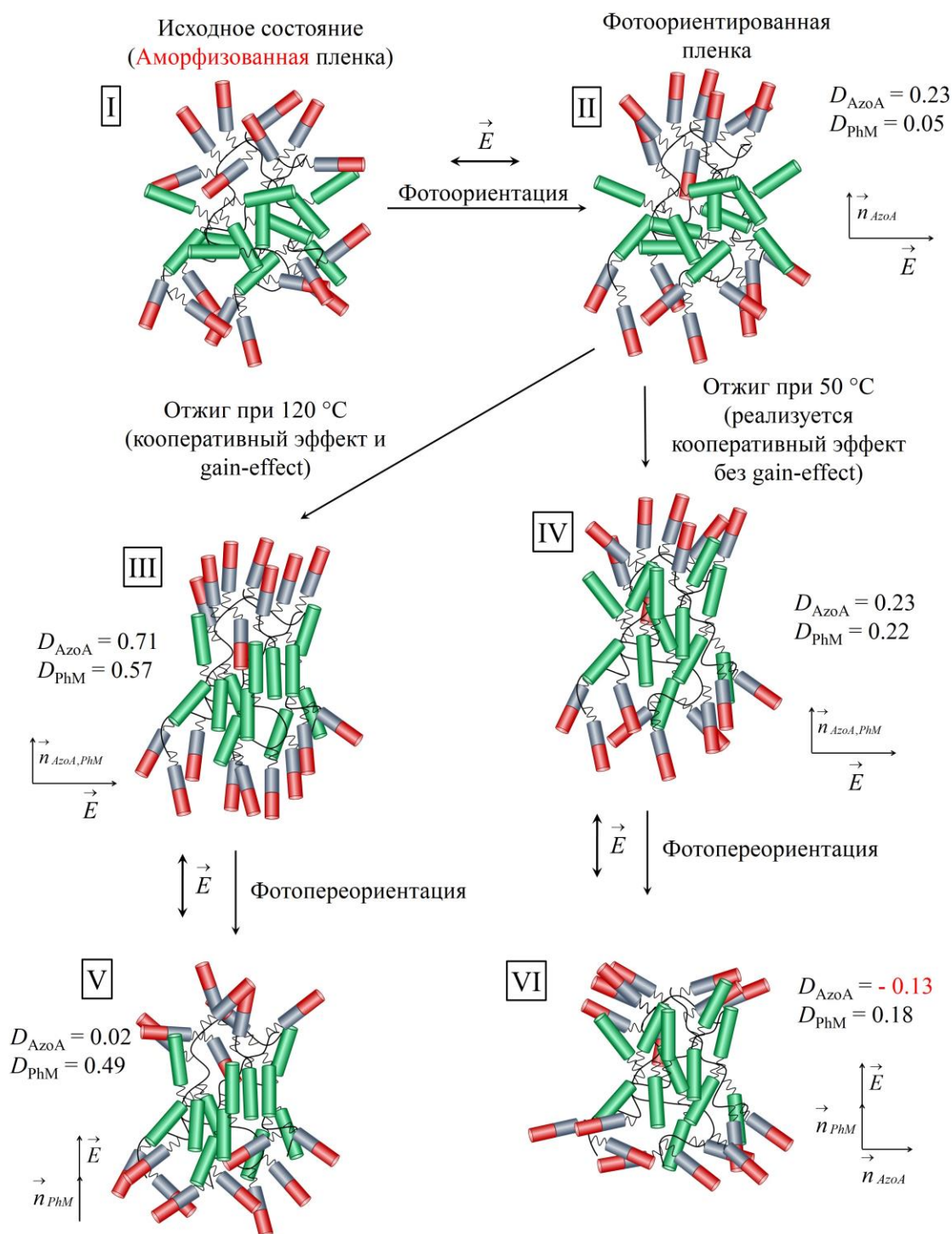


Рисунок 90. Схематическое изображение фотоориентационных процессов, протекающих в пленках триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** в ходе облучения и отжига при различных температурах. Представлен фрагмент структурных перестроек, происходящих при фотоориентации и отжиге в образце триблок-сополимера, внутреннее строение которого изображено на рисунке 59.

Таким образом, используя облучение линейно-поляризованным светом и термический отжиг, в пленках блок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** можно

задавать различную ориентацию для фотохромных и нефотохромных боковых мезогенных групп, расположенных в разных субблоках.

4.4.4. Запись голографических дифракционных решеток в пленках полимеров

Известно, что облучение пленок азобензолсодержащих полимеров светом определенной длины волны может вызывать процессы массопереноса [129–131]. Особый интерес представляет собой случай облучения образца азобензолсодержащего полимера интерференционной картиной двух когерентных лучей, что часто приводит к записи голографических дифракционных решеток (далее – дифракционные решетки) и позволяет рассматривать данные полимеры как перспективные материалы для различных приложений в оптике и фотонике [132–137]. Разность оптического хода между отдельными областями таких дифракционных решеток может реализовываться за счет различия [138, 139]:

- в величине двулучепреломления (поляризационные решетки);
- в толщине образца (поверхностно-рельефные решетки);
- в плотности материала (плотностные/объемные решетки).

В общем случае при экспонировании образца интерференционной картиной происходит запись всех трех типов решеток, однако вклад каждой из них зависит как от условий проведения эксперимента, варьируя которые можно добиться записи преимущественно только одного типа решетки, так и от строения азобензолсодержащего полимера.

Помимо разделения по источнику оптической разности хода, дифракционные решетки также делят на тонкие и толстые. Критерием в данном случае выступает отношение толщины образца к пространственной частоте записываемой интерференционной картины. Для классификации используют параметр Q :

$$Q = \frac{2\pi\lambda d}{n\Lambda^2} \quad (6)$$

где λ – длина волны света, используемого для записи дифракционной решетки, d – толщина образца, n – показатель преломления материала образца, Λ – расстояние между интерференционными полосами.

К толстым относят голограммы с $Q > 10$, к тонким – с $Q < 1$. Толстые дифракционные решетки обладают очень интересной особенностью, которая заключается в возможности записывать несколько решеток на одной области образца при разных углах падения записывающего света т.е. реализовать *азимутальное мультиплексирование* решеток. Такой подход открывает возможности для оптической записи информации с высокой плотностью, в сочетании с высокой скоростью доступа к записанным данным. Как следует из выражения (6) толщина образца для записи толстой голограммы должна быть более 20 мкм (при $n = 1.6$, $\lambda = 532$ нм, $\Lambda = 2$ мкм). На практике же требуемые толщины достигают 100 мкм и более. Однако, пленки азобензолсодержащих гомополимеров такой толщины имеют чрезвычайно высокую оптическую плотность, что не позволяет записывать в них дифракционные решетки т.к. необходимым условием голографической записи является экспонирование всей толщины образца. Использование статистических сополимеров также не решает эту проблему, т.к. требуемое сильное разбавление азобензольных групп другими мезогенными группами снижает фоточувствительность полученного материала до неприемлемого уровня [140]. В тоже время азобензолсодержащие блок-сополимеры, благодаря образуемой ими микрофазово-разделённой структуре, предоставляют интересную возможность сохранить высокую локальную концентрацию азобензольных групп, понизив при этом общее содержание фотохромных групп в образце [140]. Дальнейшее развитие данного подхода состоит в использовании смесей азобензолсодержащего блок-сополимера с гомополимером той же химической структуры, что и нефотохромный субблок блок-сополимера [141, 142]. Это позволяет еще больше понизить концентрацию фотохромных групп и получить образцы с приемлемой оптической плотностью и толщиной, подходящей для записи толстых дифракционных решеток. В большинстве работ, посвящённых записи дифракционных решеток на пленках азобензолсодержащих блок-сополимеров, рассмотрены блок-сополимеры, в которых нефотохромный субблок не содержит мезогенных групп, т.е. аморфен. Однако, введение в нефотохромный субблок мезогенных групп (т.е. использование блок-сополимеров, в которых каждый субблок содержит мезогенные группы), может позволить задействовать весь объем полимерной пленки для записи дифракционной решетки, за счет кооперативного эффекта ориентации между фотохромными и нефотохромными группами. Такой подход должен положительно отразиться на достигаемых величинах дифракционной эффективности.

Несмотря на явное преимущество таких блок-сополимеров, работы, посвященные записи дифракционных решеток в их пленках, практически отсутствуют.

Другая отличительная особенность азобензолсодержащих блок-сополимеров заключается в затрудненности образования в их пленках поверхностно-рельефных решеток, позволяя тем самым записывать только поляризационные решетки. С одной стороны, это приводит к более низким значениям дифракционной эффективности т.к. величина Δn , которая может быть достигнута в объеме полимера, существенно ниже, чем разница показателя преломления воздуха и полимерного материала, определяющая высокую дифракционную эффективность поверхностно-рельефных решеток [143]. Но с другой стороны, стирание и перезапись поверхностно-рельефных решеток за счет облучения светом затруднительно и требует очень высоких интенсивностей (~ 50 Вт/см²), осуществляясь при этом по сути за счет термического нагрева образца [144]. В тоже время поляризационные решетки могут быть полностью удалены и записаны заново только с помощью облучения светом той же интенсивности, что используется для записи решеток (10-100 мВт/см²).

Исходя из вышесказанного, представляет значительный интерес рассмотреть процесс записи дифракционных решеток на пленках триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, содержащего мезогенные группы в каждом субблоке, а также изучить особенности протекания рассмотренных ранее кооперативных эффектов между фотохромными и нефотохромными группами в условиях записи дифракционных решеток. В рамках данной работы будут рассмотрены только тонкие дифракционные решетки с целью выявить основные закономерности голографической записи в пленках фотохромных ЖК блок-сополимеров, состоящих только из мезогенсодержащих субблоков.

Эксперименты по записи дифракционных решеток проводили на установке, изображенной на рисунке 91⁴. Для записи использовали зеленый лазер с диодной накачкой ($\lambda = 532$ нм), роль считывающего лазера выполнял красный He-Ne лазер.

⁴Эксперименты по записи голографических дифракционных решеток выполнены к.х.н Рябчуном А.В. в Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research (Потсдам-Гольм, Германия).

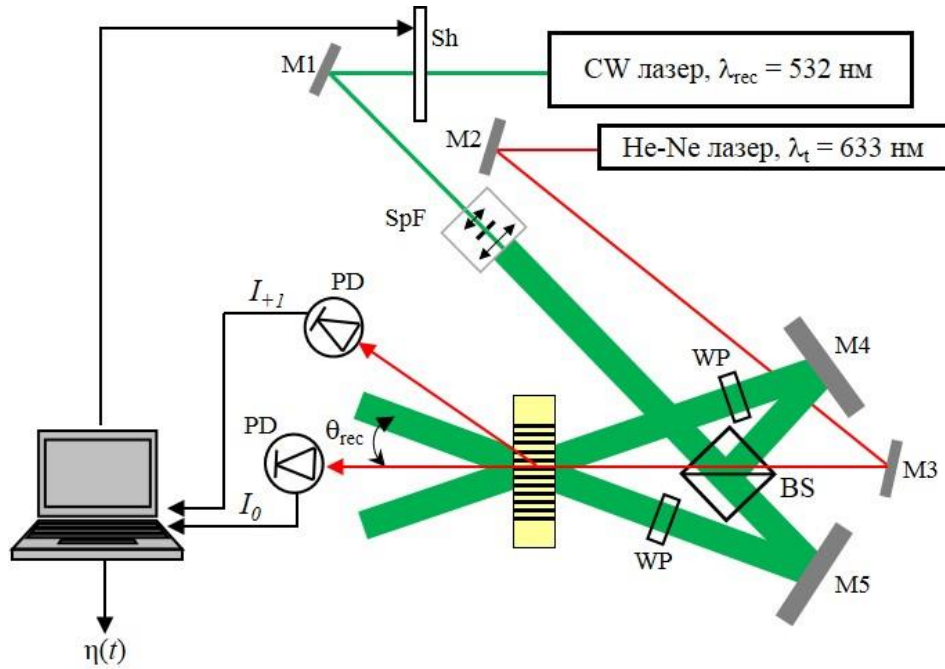


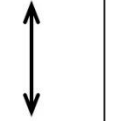
Рисунок 91. Схема установки, использованной для записи дифракционных решеток. M1–M5 – зеркала, WP – волновые пластины, PD – фотодиоды, BS – делитель лазерного пучка, Sh – управляемая шторка, SpF – пространственный фильтр.

За образованием решетки во времени следили по +1-ому дифракционному максимуму, регистрируя его интенсивность с помощью фотодиода. Используя величину интенсивности падающего луча красного лазера I_0 и зависимость интенсивности +1-ого дифракционного максимума от времени $I_{+1}(t)$, рассчитана зависимость величины дифракционной эффективности η от времени по следующему соотношению:

$$\eta(t) = \frac{I_{+1}(t)}{I_0} \cdot 100\%$$

Для записи использовали два типа интерференционных полей: одно получено в результате интерференции двух линейно-поляризованных лучей лазера с p -поляризацией (*intensity interference pattern, IIP*), другое – в результате интерференции двух циркулярно-поляризованных лучей лазера с противоположной поляризацией (*polarization interference pattern, PIP*). Полученное в результате пространственное распределение интенсивности и поляризации света приведено в таблице 14.

Таблица 14. Пространственные распределения интенсивности и поляризации света в интерференционных картинах, использованных для записи дифракционных решеток

Тип интерференционного поля		Поляризация интерферирующих лучей	Зависимость интенсивности и поляризации света от разности оптического хода лучей в результате интерференции линейно-поляризованного (I) и циркулярно-поляризованного (II) света				
			0	$\Lambda/4$	$\Lambda/2$	$3\Lambda/4$	Λ
I	Intensity interference pattern (IIP)						
II	Polarization interference pattern (PIP)						

Использование в эксперименте разных интерференционных полей позволило создать условия для преимущественного образования либо поляризационной решетки, в случае поля PIP, либо поверхностно-рельефной решетки, в случае поля IIP. Стоит отметить, что в общем случае тип образуемой решетки не связан напрямую с типом интерференционного поля и сильно зависит от строения изучаемого фоточувствительного полимера [131].

Теперь перейдем к рассмотрению результатов записи дифракционных решеток, полученных для пленок триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**. Как и в случае фотоориентационных процессов, при записи решеток использовались аморфизованные пленки триблок-сополимера, приготовленные методом spin-coating. Облучение такой аморфизованной пленки интерференционным полем PIP в течение 30 секунд приводит к образованию дифракционной решетки с дифракционной эффективностью порядка 0.025% (Рисунок 92а). Исследование методом АСМ поверхности облученного образца не выявило какой-либо модуляции поверхности, что говорит об образовании только поляризационной решетки (Рисунок 92а, врезка). Однако, отжиг такого образца, облученного полем PIP, приводит к росту дифракционной эффективности (Рисунок 92б). Наиболее выражено данный рост проявляется выше 50°C т.е. выше предполагаемой температуры стеклования азобензольного субблока. После достижения температуры изотропизации дифракционная эффективность падает практически до нулевого значения.

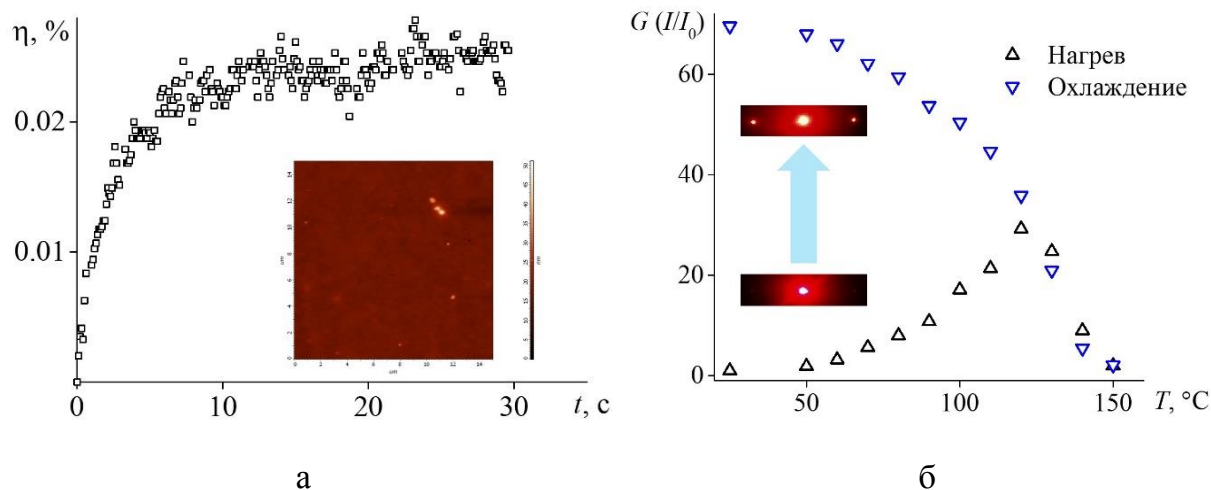


Рисунок 92. Кривые роста дифракционной эффективности в ходе записи дифракционных решеток в образце пленки триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** при облучении интерференционным полем РІР (а) и изменение дифракционной эффективности в ходе отжига при разных температурах образца пленки триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** с записанной поляризационной дифракционной решеткой (б). Толщина пленок равна 0.6 мкм. Условия облучения $\lambda = 532$ нм, $I = 30$ мВт/см².

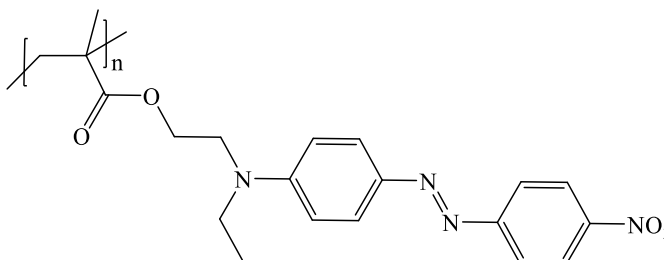
Низкое значение дифракционной эффективности, полученное при записи решетки на аморфизованной пленке триблок-сополимера, по всей видимости, связано с относительно низкими долями азобензольных групп в триблок-сополимере **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**. Также это может быть связано и с низким значением дихроизма азобензольных групп, который может быть достигнут в аморфизованной пленке триблок-сополимера при облучении линейно-поляризованным светом (см. раздел 4.4.3). Кроме того, в записи решетки, вследствие отсутствия кооперативного эффекта, могут участвовать только фотохромные группы т.е. в процессе участвует только 1/5 материала пленки. Рост дифракционной эффективности при отжиге объясняется, во-первых, ростом дихроизма азобензольных групп (вследствие образования SmA фазы), а во-вторых, «подстройкой» фенилбензоатных групп, которые составляют 4/5 от общего количества мезогенных групп в образце, под ориентацию фотохромных фрагментов (проявление кооперативного эффекта между группами разной химической природы). Череда этих событий должна заметно увеличить величину Δn между областями пленки, облученными светом с разной ориентацией плоскости поляризации. Такое увеличение Δn в итоге и приводит к росту дифракционной эффективности записанной решетки.

Из этого следует, что для записи в пленках триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** поляризационных дифракционных решеток и последующего отжига

характерны те же особенности изменения ориентации фотохромных и нефотохромных групп, что и при фотоориентации с последующим отжигом.

Интересно отметить, что при дальнейшем охлаждении образца из изотропного состояния дифракционная эффективность растет и при достижении комнатной температуры приближается к значению порядка 2% (Рисунок 92б). Из этого следует что, несмотря на разупорядочение мезогенных групп выше температуры изотропизации, записанная решетка в пленке сохраняется. Вероятно, в ходе записи решетки и последующего отжига происходят конформационные изменения основной полимерной цепи, релаксация которых занимает много времени и не успевает произойти за время данного эксперимента. Стоит отметить, что для достижения равновесного состояния образец выдерживали при каждой температуре до постоянства значения величины дифракционной эффективности. Таким образом, время отжига при каждом значении температуры составляло порядка 30 минут. Однако релаксация основной полимерной цепи может потребовать значительно большего времени. Кроме того, наличие микрофазово-разделенной структуры также может затруднять релаксационные процессы, которые требуют существенной мобильности основной полимерной цепи. Возможно, отжиг образца при температуре выше температуры изотропизации в течение нескольких суток позволил бы полностью стереть записанную дифракционную решетку и тем самым доказать высказанное выше предположение. Но, несмотря на достаточно высокую температуру разложения, определенную методом ТГА, длительный отжиг (в течение 5 суток) образца пленки триблок-сополимера выше температуры изотропизации, а именно при 150°C, приводит к падению оптической плотности полосы поглощения азобензольных групп, причем данное падение не сопровождается образованием гомеотропной ориентации в образце. Это указывает на медленное разложение фотохромных групп и не позволяет изучить поведение образца в изотропном состоянии на временных масштабах порядка нескольких суток. Стоит отметить, что при условиях эксперимента, результаты которого приведены на рисунке 92б, разложение азобензольных групп не происходит.

Неполное стирания дифракционной решетки при нагреве также наблюдалось в работе [136], в которой исследован аморфный гомополимер, содержащий, как и рассматриваемый триблок-сополимер, азобензольные фрагменты с сильными донорными и акцепторными заместителями:



Для записи решеток было использовано интерференционное поле РІР ($\lambda = 488$ нм, $I = 1$ Вт/см²). Авторы отмечают образование поверхностно-рельефной решетки, которая *практически полностью* стирается при нагреве выше температуры стеклования полимера. Однако, дальнейший нагрев (140°C в течение 8 часов) приводит к образованию новой решетки с тем же периодом. При этом по данным АСМ на поверхности образцов отсутствует какой-либо рельеф. Дифракционная эффективность вновь образовавшихся решеток близка к дифракционной эффективности, наблюдаемой до отжига образца. По мнению авторов, природа вновь образовавшейся решетки обусловлена модуляцией плотности в образце и, возможно, с индуцированным образованием ЖК фазы в местах, где при записи решетки находились холмы (напомним, что сам по себе полимер аморфен). В работе также отмечена принципиальная значимость наличия сильных донора и акцептора в азобензольном фрагменте т.к. в противном случае аналогичного эффекта наблюдать не удалось. Авторы не рассматривают вопрос термостабильности полимера во времени и возможность образования поляризационной решетки, а также не приводят четких доказательств своего предположения, обещая сделать это в своих будущих работах.

Длительное (порядка одного часа) облучение аморфизованных пленок блок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** как интерференционным полем РІР, так и полем ІР приводит к записи дифракционных решеток с существенно более высокой дифракционной эффективностью, чем в случае записи чистой поляризационной решетки (Рисунок 93а). Дифракционная эффективность полученных решеток составляет около 1.5% при времени записи около одного часа. Для образцов, облученных в течение одного часа, на поверхности обнаружен рельеф, высота которого составляет порядка 40-50 нм (Рисунок 93б), причем высота данного рельефа не зависит от типа интерференционного поля, выбранного для облучения. Интересно, что отжиг образца, облучённого в течение часа полем РІР, приводит к исчезновению рельефа на поверхности пленки триблок-сополимера.

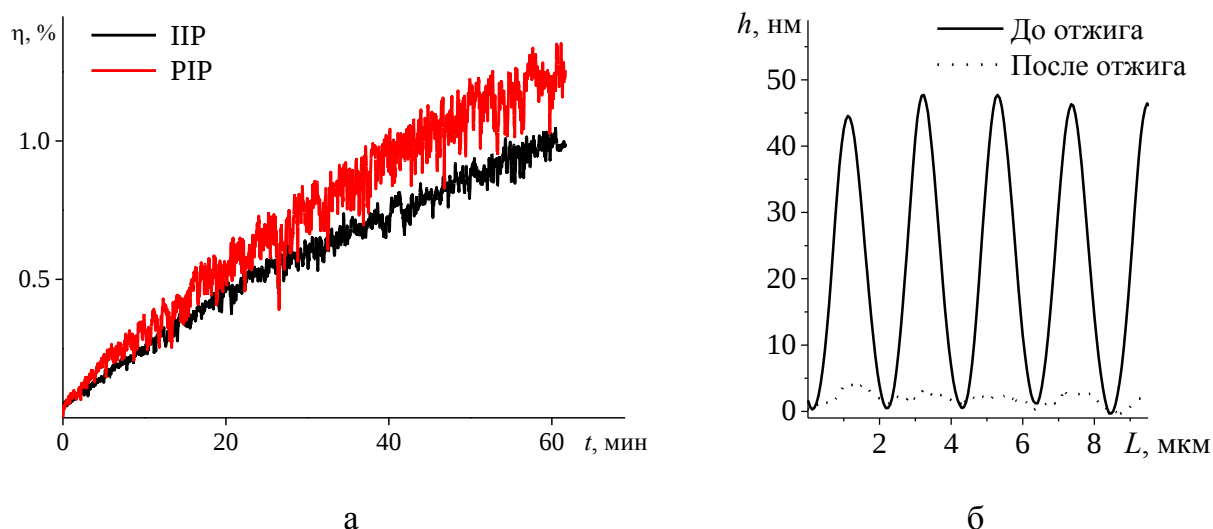


Рисунок 93. Кривые роста дифракционной эффективности в ходе записи дифракционных решеток в образце пленки триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** под действием разных интерференционных полей (а); профиль поверхности пленки триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** после облучения интерференционным полем PIP до и после отжига (б). Профиль поверхности получен методом АСМ. Толщина пленок равна 0.6 мкм. Условия облучения $\lambda = 532$ нм, $I = 30$ мВт/см².

При этом в образце остается поляризационная решетка, что подтверждается зависимостью характера дифракционной картины от вида поляризации считывающего луча красного лазера (Рисунок 94а). Наблюдаемые дифракционные картины характерны именно для поляризационных дифракционных решеток [145, 146]. Полученные дифракционные решетки можно легко наблюдать как методом ПОМ (Рисунок 94б), так и невооруженным глазом (Рисунок 94в, врезка).

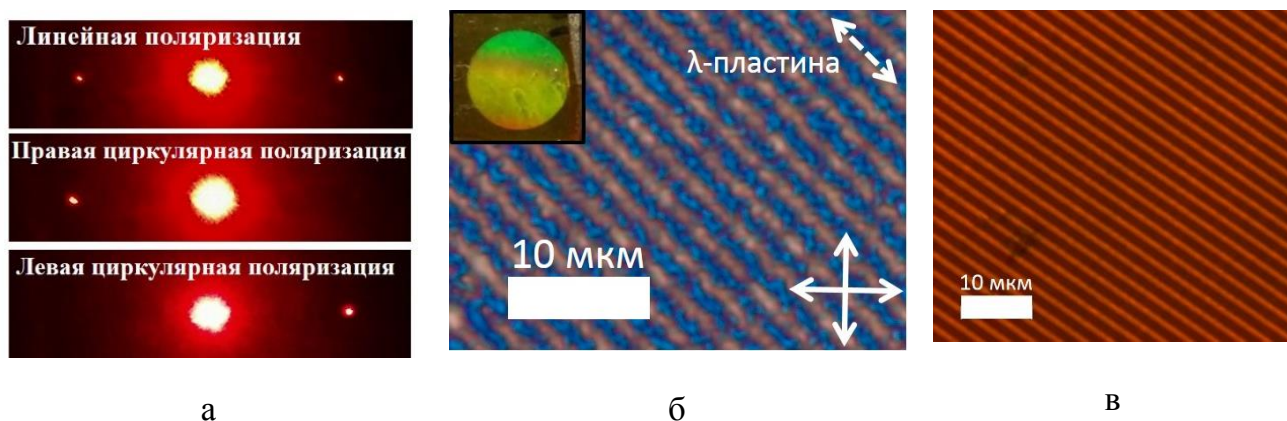


Рисунок 94. Дифракционная картина, получаемая при падении луча красного лазера с различной поляризацией, на дифракционную решетку, записанную на пленке триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** (а); микрофотографии, полученные методом ПОМ, дифракционных решеток, записанных на пленке триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** (б) и гомополимера **pAzoA₂₀** (в).

Интересно сравнить поляризационную решетку, записанную интерференционным полем РІР в течение часа и затем отождѐнную, с решеткой, записанной полем РІР в течение 30 с и затем также отождѐнную. Величины дифракционных эффективностей этих решеток окажутся примерно одинаковы. Из приведенных данных следует, что запись дифракционной решетки в пленке триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** с приемлемой величиной дифракционной эффективности можно осуществить путем длительного (около одного часа) облучения интерференционным полем РІР, что приведет к записи двух решеток: поверхностно-рельефной и поляризационной. Другой вариант записи заключается в относительно недолгом (около 30 с) облучении тем же интерференционным полем РІР и последующим отжигом. В этом случае в образце будет записана только поляризационная решетка. Полученные значения дифракционной эффективности невелики, но стоит отметить, что для поляризационных дифракционных решеток, записанных в тонких пленках азобензолсодержащих полимеров типичны невысокие значения данной величины вследствие относительно невысоких значений Δn , достижимых в этих полимерах [147].

Помимо пленок триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, процесс записи дифракционных решеток был также изучен для пленок модельных полимеров: гомополимера **pAzoA₂₀** и статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)**, имеющего тоже соотношение азобензольных и фенилбензоатных групп, что и триблок-сополимер **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**.

Для гомополимера **pAzoA₂₀** облучение как интерференционным полем РІР, так и полем ІІР приводит к высоким значениям дифракционной эффективности (около 30%), которые достигаются за время порядка 20 минут (Рисунок 95а). При этом ход кривых роста дифракционной эффективности для обоих интерференционных полей практически совпадает, кроме начального участка. На начальном участке, в первые 30 секунд, наблюдается резкий рост дифракционной эффективности для поля РІР, в то время как для поля ІІР образование решетки за это время практически не происходит. По всей видимости в случае поля РІР очень быстро образуется поляризационная дифракционная решетка. Дальнейшее облучение приводит к образованию поверхностно-рельефной решетки, рельеф которой имеет перепад высоты около 450 нм (Рисунок 95б). Наблюдаемая ситуация качественно совпадает с результатами для триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, однако, величины дифракционной эффективности и

скорость их достижения существенно выше для гомополимера **pAzoA₂₀**. Качественно форма кривых для поля РІР совпадает с данными, приведенными в работе [148], где, исходя из анализа кинетических кривых роста дифракционной интенсивности, полученных для считывающего луча с разными видами поляризации, также сделан вывод, что на первых этапах облучения образуется поляризационная решетка, а дальнейший рост связан с образованием поверхностно-рельефной дифракционной решетки. Интересно отметить, что величина дифракционной эффективности поляризационной решетки, полученной для гомополимера **pAzoA₂₀** примерно равна соответствующей величине для решетки записанной в пленке триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**. Однако, в последнем случае необходимо либо облучать образец в течение часа, либо облучить 30 с, а затем отжечь. В случае же гомополимера **pAzoA₂₀** достаточно лишь облучения интерференционным полем РІР в течение 20 секунд.

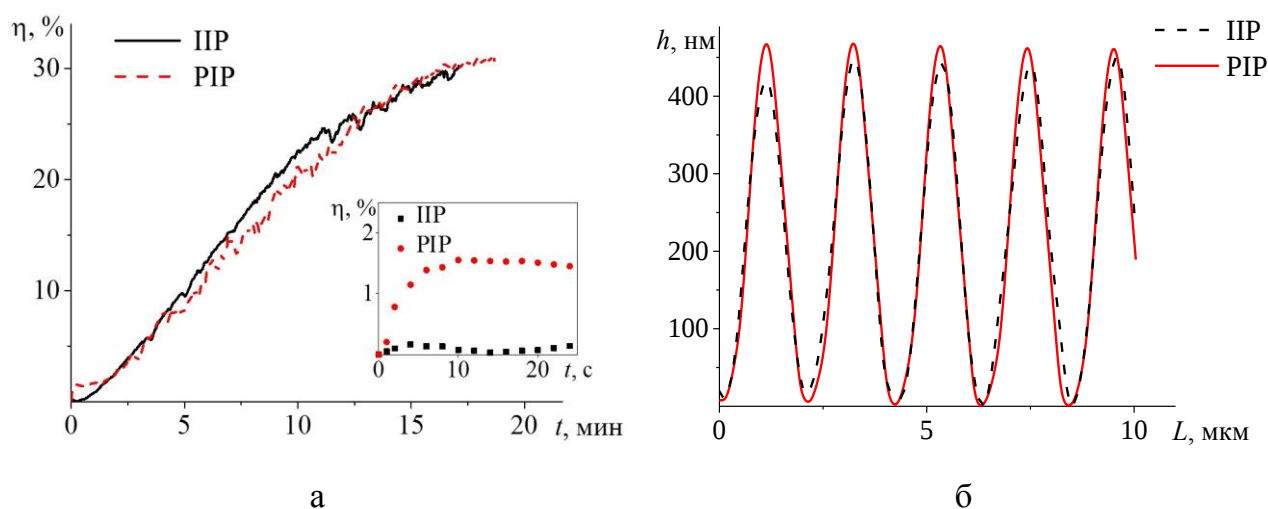


Рисунок 95. Рост дифракционной эффективности в ходе записи дифракционных решеток в образце пленки гомополимера **pAzoA₂₀** (а) и профиль поверхности пленки гомополимера **pAzoA₂₀** с записанной дифракционной решеткой (б). Профиль поверхности получен методом АСМ. Толщина пленки 0.6 мкм. Условия облучения $\lambda = 532$ нм, $I = 30$ мВт/см².

Следует отметить, что для триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** и гомополимера **pAzoA₂₀** кривые роста дифракционной эффективности при облучении полем РІР и ІІР примерно совпадают, что в целом нетипично для азобензолсодержащих полимеров: обычно под действием поля РІР запись решетки происходит быстрее и с большей эффективностью [147]. Такое поведение указывает на близость механизмов образования решеток под действием полей РІР и ІІР в случае этих полимеров.

Качественное сходство, наблюдаемое между гомополимером **pAzoA₂₀** и триблок-сополимером **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** согласуется с образованием микрофазово-разделенной структуры в пленке триблок-сополимера. В тоже время существенно более низкие значения дифракционной эффективности для триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** связаны, скорее всего, также с наличием микрофазово-разделенной структуры, которая может создавать препятствия для образования дифракционной решетки в пленке этого триблок-сополимера. Особенно это касается поверхностно-рельефной решетки, для записи которой требуется перераспределение материала пленки на микронных масштабах. Такое перераспределение сопровождается диффузией полимерных цепей в объеме полимерной пленки на расстояния, существенно превышающие периодичность микрофазово-разделенной структуры (около 10-15 нм) т.е. данный процесс должен сопровождаться переходом субблоков из «своей» микрофазы в микрофазу, образованную субблоком другой химической природы, что неизбежно приведет к дополнительным и достаточно высоким энергетическим затратам. Этим, по всей видимости, и объясняется небольшая высота гребней (около 40 нм) и низкая скорость их образования в пленке триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**.

Теперь обратимся к результатам для статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)**. В данном случае ход кривых роста дифракционной эффективности при облучении интерференционными полями РІР и ІІР различается кардинально (Рисунок 96а). Так интерференционное поле РІР позволяет записать дифракционную решетку за время порядка 5 минут. Дифракционная эффективность при этом достигает около 28%. С другой стороны, для достижения сопоставимой дифракционной эффективности в случае поля ІІР требуется около 40 минут. Профиль поверхности, полученных дифракционных решеток, несколько различается: в случае поля ІІР высота гребней выше и достигает около 350 нм, в то время как для поля РІР это величина лежит в районе 250 нм (Рисунок 96б). Таким образом, несмотря на меньшую высоту гребня для решетки, полученной при облучения интерференционным полем РІР, дифракционная эффективность оказывается *выше*, по сравнению с полем ІІР. Это говорит о заметном вкладе поляризационной дифракционной решетки в случае поля РІР.

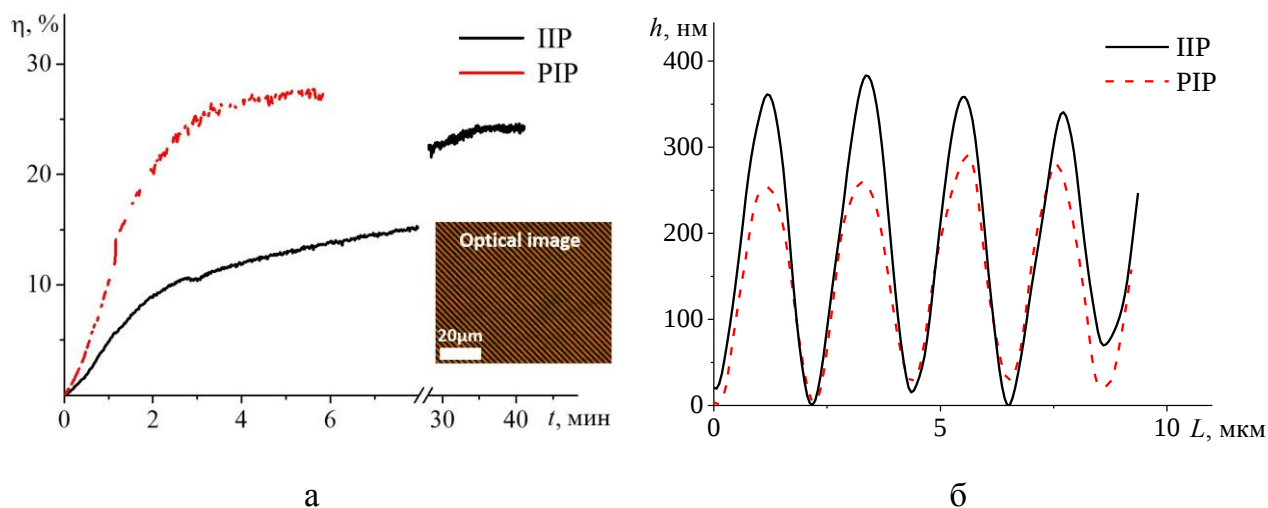


Рисунок 96. Рост дифракционной эффективности в ходе записи дифракционных решеток в образце пленки статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** (а) и профиль поверхности пленки статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** с записанной дифракционной решеткой (б). Профиль поверхности получен методом АСМ. Толщина пленки 1.5 мкм. Условия облучения $\lambda = 532$ нм, $I = 30$ мВт/см².

Стоит отметить, что для достижения примерной той же дифракционной эффективности, как и в случае гомополимера, пленка статистического сополимера должна иметь примерно в три раза большую толщину, т.е. разбавление азобензольных групп нефотохромными фенилбензоатными группами снижает дифракционную эффективность получаемых решеток. В первую очередь это связано с менее эффективным массопереносом в случае статистического сополимера: если для гомополимера высота гребня составляет 75% от исходной толщины пленки, то для статистического сополимера всего лишь 17% (для поля РІР). Однако, скорость записи решеток для статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** заметно выше, чем для гомополимера **pAzoA₂₀**. По всей видимости это связано, во-первых, с большей подвижностью макромолекул в пленке статистического сополимера из-за более низкой температуры стеклования по сравнению с гомополимером **pAzoA₂₀**. Во-вторых, в пленке статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** практически отсутствуют агрегаты азобензольных групп (раздел 4.4.2), что должно обеспечивать бóльшую мобильность фотохромных групп. Что касается большей скорости записи решетки в случае поля РІР по сравнению с полем ІР, то, как уже говорилось выше, данное явление типично для азобензолсодержащих полимеров.

Поскольку дифракционная эффективность поляризационных решеток связана с величиной фотоиндуцированного двулучепреломления, то представляет интерес

сопоставить кривые роста этих величин. Из полученных данных о росте фотоиндуцированного двулучепреломления в аморфизованных пленках следует, что предельные значения Δn для гомополимера и триблок-сополимера достигаются за 15 и 30 секунд, соответственно (Рисунок 97). Эти времена примерно совпадают с временем, необходимым для записи поляризационных дифракционных решеток в пленках этих полимеров.

Для статистического сополимера время, необходимое для достижения предельного значения Δn существенно больше и составляет около 6 минут. Данный временной интервал примерно совпадает с временем, необходимым для записи решетки под действием поля РІР. Из этого следует, что поляризационная и поверхностно-рельефная решетки в образце статистического сополимера образуются одновременно. Таким образом, в отличие от триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** в пленках статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** невозможно записать только поляризационную решетку.

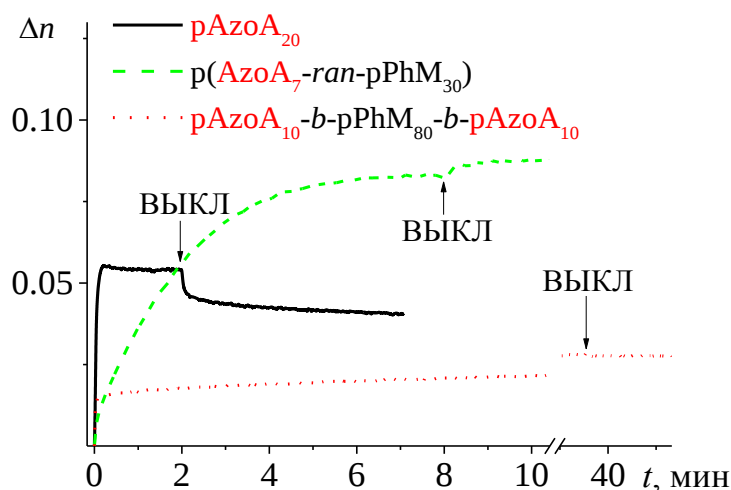


Рисунок 97. Кривые роста фотоиндуцированного двулучепреломления в аморфизованных пленках гомополимера **pAzoA₂₀**, триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** и статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)**. Отметка **ВЫКЛ** указывает на момент прекращения облучения. Условия облучения $\lambda = 532$ нм, $I = 30$ мВт/см².

Таким образом важно отметить, что несмотря на существенно большую дифракционную эффективность и скорость записи дифракционных решеток в случае сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** триблок-сополимер **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** обладает двумя важными свойствами. Во-первых, в его пленках можно записать чистую поляризационную решетку, которая, как говорилось выше, допускает перезапись с

помощью света. В случае же сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** образование поляризационной и поверхностно-рельефной решеток происходит одновременно. Во-вторых, триблок-сополимер может позволить дальнейшее уменьшение содержания азобензольных групп без ухудшения процесса записи решеток либо за счет введения фенилбензоатного гомополимера, либо за счет увеличения степени полимеризации фенилбензоатного субблока, но с сохранением степени полимеризации азобензольного субблока, как в триблок-сополимере **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**. А это в свою очередь позволит получить толстые пленки пригодные для азимутального мультиплексирования дифракционных решеток. Оба факта являются важными для голографической записи информации.

4.5. Фотооптические свойства полимеров с водородно-связанными азобензольными группами

Данный раздел посвящен фотоориентационным процессам, протекающим в пленках триблок-сополимеров **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀**, и **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** и полимера **pVP₂₅Azo₂₅** под действием линейно-поляризованного света. Кроме того, будет рассмотрена возможность латентной записи информации на пленках этих полимеров. Фотохимические свойства данных полимеров исключены из обсуждения вследствие очень быстрого термического процесса *цис-транс* изомеризации фотохромного фрагмента **Azo** [149]. Для изучения такого процесса необходимо использовать специальные методы [19, 150], что выходило за рамки данной работы.

Высокая скорость *цис-транс* изомеризации обусловлена, во-первых, присутствием сильной электроноакцепторной NO₂-группы и, во-вторых, протеканием таутомеризации в *цис*-изомере, которая облегчает переход из *цис*-изомера в *транс*-изомер по ротационному механизму [105, 151].

4.5.1. Фотоориентация

Как и в случае полимеров с ковалентно присоединёнными азобензольными группами, облучение аморфизованных пленок полимеров **pVP₂₅Azo₂₅**,

pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀ и **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** линейно-поляризованным светом приводит к наведению дихроизма азобензольных групп. Пленки всех перечисленных выше полимеров имеют интенсивную полосу поглощения при 377 нм, которая соответствует π - π^* переходу азобензольных групп (Рисунок 98).

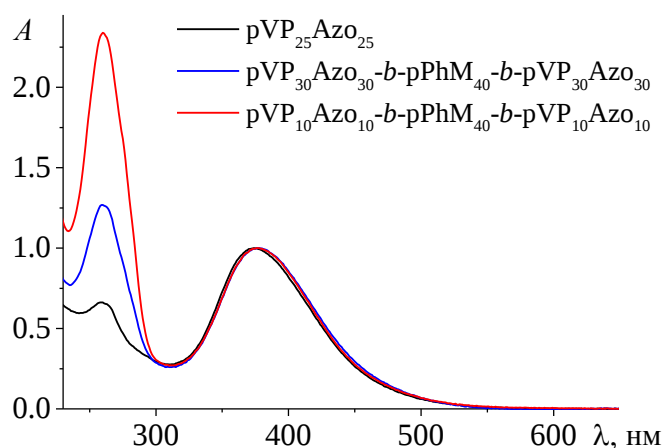


Рисунок 98. Спектры поглощения свежеприготовленных аморфизованных пленок полимеров **pVP₂₅Azo₂₅**, **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** и **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀**. Спектры нормированы на полосу поглощения азобензольных групп.

Оптическая плотность данной полосы поглощения (при 377 нм) использовалась для расчета величины дихроизма по формуле (5). Интенсивная полоса поглощения при 260 нм в пленках триблок-сополимеров связана с присутствием фенилбензоатных звеньев. Поскольку интенсивность полосы заметно выше по сравнению с интенсивностью поглощения азобензольных групп на этой же длине волны, то для расчета дихроизма фенилбензоатных групп использовалась оптическая плотность при 260 нм без каких-либо поправок.

Величина дихроизма азобензольных групп для триблок-сополимеров оказывается несколько выше, чем для полимера **pVP₂₅Azo₂₅**, моделирующего фотохромные субблоки триблок-сополимеров (Рисунок 99а). Это отличает данные системы от полимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами. Кроме того, характер изменения компонент поляризованного поглощения $A^*_\parallel$ и $A^*_\perp$ существенно отличается для триблок-сополимеров и модельного полимера (Рисунок 99б).

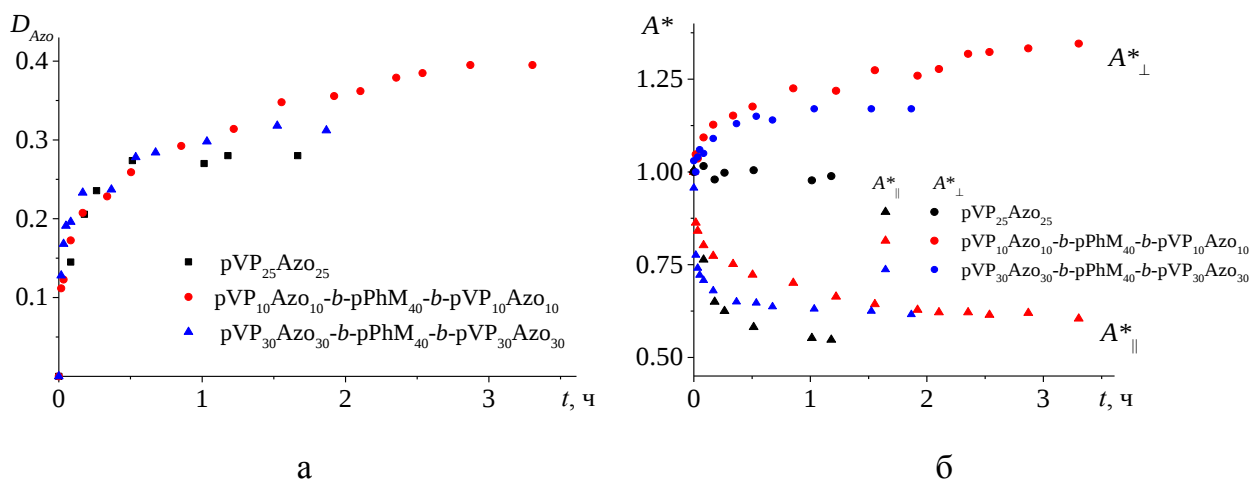


Рисунок 99. Кинетические кривые изменения дихроизма азобензольных групп D_{Azo} (а) и изменения компонент поляризованного поглощения A^* и $A^*_{\perp}$ (б) при облучении линейно-поляризованным светом аморфизованных пленок полимеров с водородно-связанными азобензольными группами. Условия облучения: $\lambda = 457$ нм, $I = 70$ мВт/см².

Так, в случае триблок-сополимеров **$pVP_{10}Azo_{10}-b-pPhM_{40}-b-pVP_{10}Azo_{10}$** и **$pVP_{30}Azo_{30}-b-pPhM_{40}-b-pVP_{30}Azo_{30}$** падение компоненты $A^*_{\parallel}$ сопровождается ростом компоненты $A^*_{\perp}$. Это означает, что в системе под действием света происходит изменение ориентации азобензольных групп в плоскости образца. В тоже время для полимера **$pVP_{25}Azo_{25}$** наблюдается только падение компоненты $A^*_{\parallel}$, а компонента $A^*_{\perp}$ при этом не только не увеличивается, но даже медленно падает в ходе облучения. Это косвенно свидетельствует об образовании гомеотропной ориентации в образце пленки полимера **$pVP_{25}Azo_{25}$** . Как уже было сказано в разделе 4.4.3 для обнаружения гомеотропной ориентации мезогенных групп обычно проводят измерение оптической плотности при наклонном падении луча спектрофотометра по отношению к плоскости образца. Если при этом оптическая плотность оказывается значительно выше по сравнению с расчетной, то это свидетельствует о наличии гомеотропной ориентации. Результаты таких измерений для пленки полимера **$pVP_{25}Azo_{25}$** , облученной линейно-поляризованным светом, указывают на наличие гомеотропной ориентации азобензольных групп (Рисунок 100а).

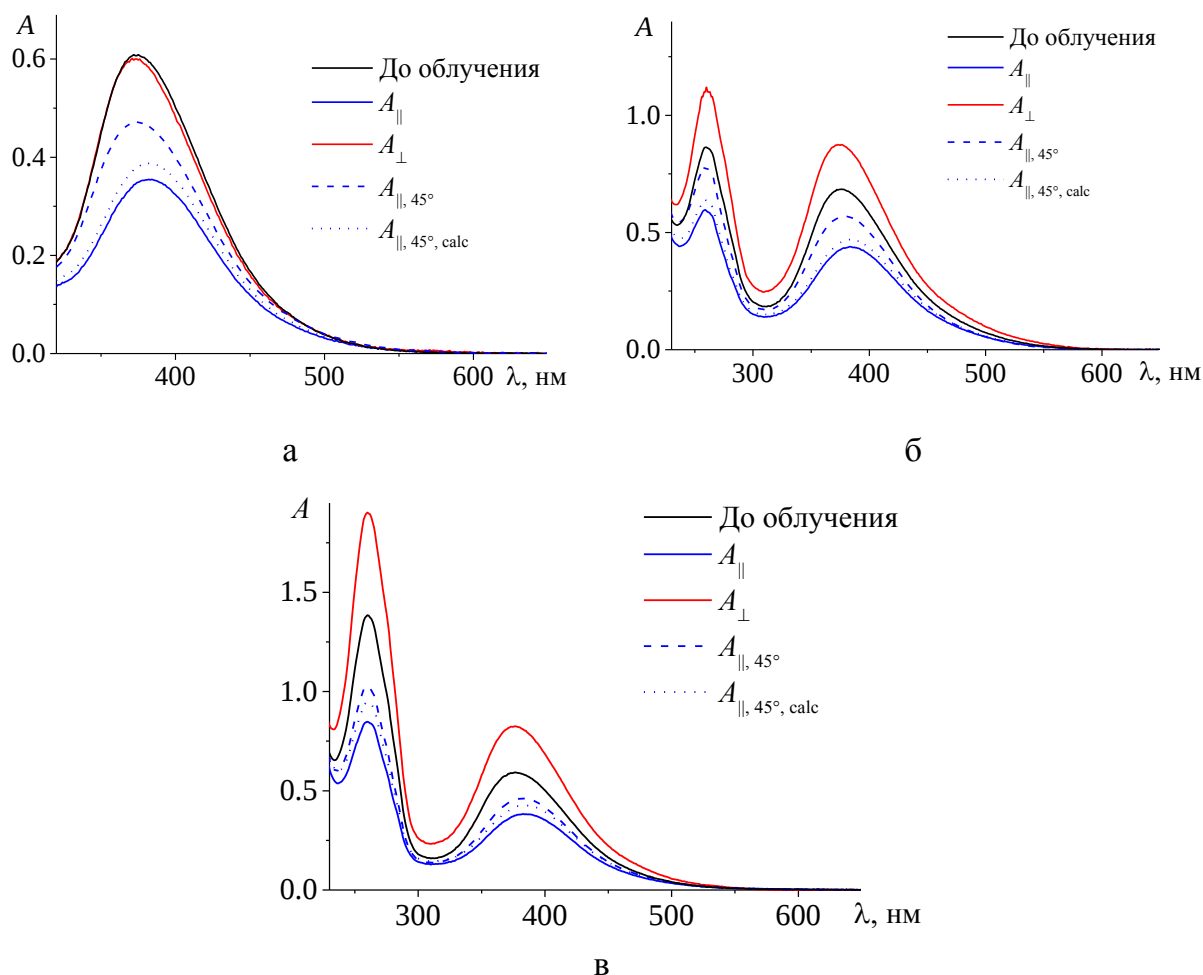


Рисунок 100. Поляризационные спектры поглощения при нормальном (сплошные линии) и наклонном падении (штриховые линии) сканирующего луча спектрофотометра для пленок полимера **pVP₂₅Azo₂₅** (а) и триблок-сополимеров **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** (б) и **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** (в) после облучения линейно-поляризованным светом. Расчётный спектр при наклонном падении (пунктирная линия) получен на основе спектра с нормальным падением сканирующего луча в соответствии с законом Гюйгенса-Френеля: $A_{45} = A_0[1 - n^{-2} \sin^2 45]^{-0.5}$. Показатель преломления принят равным 1.60. Условия облучения: $\lambda = 457$ нм, $I = 70$ мВт/см².

Таким образом, из полученных данных следует, что наведение дихроизма азобензольных групп при облучении линейно-поляризованным светом пленки полимера **pVP₂₅Azo₂₅**, связано с фотоселекцией, которая сопровождается образованием гомеотропной (перпендикулярно плоскости кварцевой подложки) ориентацией азобензольных групп, а процесс фотоориентации не происходит. Иными словами, азобензольные группы, ориентация которых позволяет поглотить падающий линейно-поляризованный свет, переходят в гомеотропное положение в ходе облучения. Это приводит к накоплению фотохромных групп, ориентированных перпендикулярно плоскости поляризации света. Отличие от фотоориентации заключается в том, что

фотохромные группы изменяют свою ориентацию не в плоскости образца (что приводило бы к росту $A_{\perp}$ и падению $A_{\parallel}$), а в плоскости, перпендикулярной поверхности образца, переходя в гомеотропное положение, в котором азобензольные группы практически не поглощают свет (уменьшается только $A_{\parallel}$, а $A_{\perp}$ практически не изменяется).

Для анализа особенностей протекания фотоориентационных процессов удобно использовать *параметр распределения* Z , который рассчитывается по формуле:

$$Z = \frac{A_{\perp} - A_0}{A_0 - A_{\parallel}}, \quad (7)$$

где $A_{\perp}$ и $A_{\parallel}$ – компоненты поляризованного поглощения образца пленки, а A_0 – исходная оптическая плотность образца (до облучения). Данная величина характеризует степень асимметрии между ростом компоненты поляризованного поглощения $A_{\perp}$ и падением компоненты $A_{\parallel}$. Для случая, когда в системе протекает только фотоориентация, величина Z в ходе облучения стремится к 1. Именно так себя ведет образец пленки триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** (Рисунок 101).

Для полимера **pVP₂₅Azo₂₅** параметр распределения Z принимает отрицательные значения, поскольку, как говорилось выше, в данном случае при облучении вследствие образования гомеотропной ориентации происходит падение компоненты $A_{\parallel}$ и небольшое уменьшение компоненты $A_{\perp}$. Последнее и приводит к отрицательным значениям величины Z (числитель становится отрицательным).

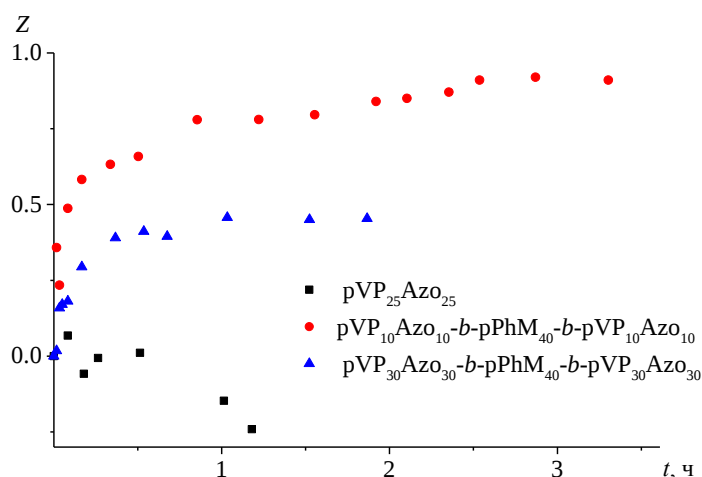


Рисунок 101. Изменение параметра распределения Z азобензольных групп в ходе облучения линейно-поляризованным светом для аморфизованных пленок полимеров **pVP₂₅Azo₂₅**, **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** и **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀**.

Для триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** характерна промежуточная ситуация, когда падение компоненты $A_{\parallel}$ сопровождается неравноценным ростом компоненты $A_{\perp}$. Это указывает на одновременное протекание вместе с фотоориентацией азобензольных групп побочного процесса, который и становится причиной заниженных значений параметра распределения Z .

Поскольку, общее количество фотохромов в системе не изменяется, то единственным возможным вариантом является процесс гомеотропизации. Таким образом, можно предположить, что при облучении линейно-поляризованным светом часть азобензольных групп претерпевает фотоориентацию т.е. изменяет свою ориентацию в плоскости образца (это приводит к падению $A_{\parallel}$ и соответствующему росту $A_{\perp}$), а часть принимает гомеотропную ориентацию (это приводит к падению $A_{\parallel}$, которое не находит соответствующего отражения в росте компоненты $A_{\perp}$). Данное предположение подтверждается спектрами поглощения, зарегистрированными при наклонном падении сканирующего луча спектрометра (Рисунок 100б).

Для более детального понимания процессов, протекающих при облучении пленок полимеров линейно-поляризованным светом, проанализируем значения параметров аппроксимации кинетических кривых роста дихроизма. Известно [152–156], что рост двулучепреломления в гомо- и статистических азобензолсодержащих полимерах хорошо описывается суммой двух или трех экспонент, в зависимости от строения исследуемого полимера. Соответствующую зависимость можно использовать и для роста дихроизма:

$$D(t) = P_a e^{-k_a t} + P_b e^{-k_b t} + P_c e^{-k_c t} + P_{\max}, \quad (8)$$

где k_a, k_b, k_c – константы скорости, P_a, P_b, P_c – предэкспоненциальные множители, $P_{\max}$ – свободный член, который в рассматриваемой модели равен $P_{\max} = -(P_a + P_b + P_c)$ и имеет физический смысл максимального значения фотоиндуцированного дихроизма. Также были рассчитаны величины:

$$P_{a,n} = \frac{P_a}{P_{\max}}, \quad P_{b,n} = \frac{P_b}{P_{\max}}, \quad P_{c,n} = \frac{P_c}{P_{\max}}, \quad (9)$$

которые характеризуют вклад каждого процесса в итоговое значение наведенного дихроизма.

Анализ кинетических кривых роста дихроизма показал, что в случае полимера **pVP₂₅Azo₂₅** рост дихроизма описывается моноэкспоненциальной зависимостью, для триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** оказалось достаточно суммы двух экспонент, а для образца триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** рост дихроизма удовлетворительно⁵ описывается только суммой трех экспонент. Рассчитанные значения параметров аппроксимации представлены в таблице 15. Количество экспоненциальных слагаемых, входящих в аппроксимирующую функцию, можно связать с числом процессов, протекающих в образце полимера при облучении. Для удобства обсуждения условно разделим процессы на «медленные» (им соответствуют параметры с индексом *a*), «средние» (с индексом *b*) и «быстрые» (с индексом *c*).

Таблица 15. Параметры, полученные аппроксимацией кинетических кривых роста фотоиндуцированного дихроизма азобензольных групп в пленках полимеров с водородно-связанными азобензольными группами

Параметр	Полимер*		
	pVP ₂₅ Azo ₂₅	pVP ₃₀ Azo ₃₀ -b-pPhM ₄₀ -b-pVP ₃₀ Azo ₃₀	pVP ₁₀ Azo ₁₀ -b-pPhM ₄₀ -b-pVP ₁₀ Azo ₁₀
$k_a \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	-	(2.6±1.0)	(2.2±0.5)
$k_b \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	(1.9±0.2)	(2.1±0.6)	-
$k_c \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$	-	(2.6±0.8)	(1.7±0.5)
$P_{a,n}$	-	(-0.24±0.03)	(-0.59±0.02)
$P_{b,n}$	(1±0.07)	(-0.30±0.08)	-
$P_{c,n}$	-	(-0.46±0.01)	(-0.41±0.03)
$P_{\max}$	(0.28±0.01)	(0.33±0.04)	(0.41±0.02)
R	0.9981	0.9995	0.9982

*Подстрочные индексы указывают на степень полимеризации.

⁵В качестве критерия выбора аппроксимирующей функции использовалась величина коэффициента корреляции R , а также разумность и адекватность получаемых значений констант скоростей и их погрешностей, равенство констант скорости между собой (указывает на избыточное количество экспоненциальных слагаемых).

Как уже было сказано выше для описания кинетической кривой роста дихроизма в триблок-сополимере **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** требуется сумма двух экспонент т.е. в системе можно выделить два процесса, характеризующихся двумя разными константами скорости (Таблица 15). Полученные значения констант скорости различаются на два порядка т.е. часть азобензольных групп ориентируется быстрее («быстрый» процесс с константой скорости k_a), чем другая («медленный» процесс с константой скорости k_c). Такая ситуация широко распространена для пленок азобензолсодержащих гомо- и статистических сополимеров [152, 153, 155, 157]. Быстрый процесс обычно связывают с локальной подвижностью азобензольных групп, которая определяется скоростью процесса *транс-цис-транс* изомеризации, размером фотохромных групп, распределением свободного объема вокруг них, взаимодействиями между соседними фотохромными группами. Медленный процесс обусловлен в первую очередь взаимодействием между фотохромной группой и полимерной цепью. Фактически скорость данного процесса определяется скоростью конформационных перестроек полимерной цепи, которые занимают значительное время.

Обычно для азобензолсодержащих полимеров, описанных в литературе, разница между константами быстрого и медленного процессов составляет примерно порядок величины. Однако в рассматриваемом случае эта разница достигает двух порядков. По всей видимости это связано, во-первых, с высокой жесткостью основной цепи поливинилпиридинового субблока, а во-вторых с отсутствием спейсера между азобензольной группой и полимерной цепью. Последнее ограничивает свободу фотохромной группы, которая не может быть достигнута без изменения конформации полимерной цепи. Стоит отметить, что сравнение полученных параметров аппроксимации с данными из других работ затруднительно вследствие зависимости этих величин от условий эксперимента, в частности от интенсивности облучения. Более того, если в случае параметров $P_{a,n}$ и $P_{c,n}$ зависимость от интенсивности облучения наблюдается всегда [155, 158], то в случае констант скорости авторы расходятся во мнениях. Хотя логично предположить, что константы скорости не должны зависеть от интенсивности облучения, они однозначно зависят от температуры, как это было показано в работе [155]. В тоже время известно, что облучение лазером иногда приводит к достаточно сильному нагреву образца, что и может вызывать изменение констант скорости в зависимости от интенсивности. Кроме того, длина волны света, которым облучались образцы полимеров

в разных работах различна, а данная характеристика изучения может оказывать заметное влияние на процесс фотоориентации, хотя бы через состав фотостационарного состояния. Однако, работы о влиянии длины волны света на особенности кинетики фотоориентации в данный момент вовсе отсутствуют.

Что касается полимера **pVP₂₅Azo₂₅**, то значение константы скорости роста дихроизма в данном случае находится между величинами быстрого и медленного процессов, происходящих в образце триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀**. Как говорилось выше, для полимера **pVP₂₅Azo₂₅** рост дихроизма обусловлен образованием гомеотропной ориентации азобензольных групп. Сложно сказать, какой тип взаимодействий имеет определяющее значение в данном случае (взаимодействие между хромофорами или между хромофорами и полимерной цепью), поскольку на скорость изменения ориентации из планарной на гомеотропную могут влиять как ближайшее окружение фотохромной группы, так и полимерная матрица. Исходя из этого скорость данного процесса отнесем к «средней» (Таблица 15). Таким образом, константа k_b характеризует скорость перехода азобензольных групп в гомеотропную ориентацию

Теперь рассмотрим параметры аппроксимации кинетической кривой роста дихроизма для образца триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀**. В данном случае процесс описывается тремя константами скорости, которые отличаются друг от друга примерно на порядок величины (Таблица 15). Среди полученных величин можно выделить константы, соответствующие «быстрому», «среднему» и «медленному» процессам. Сравнение полученных констант с константами для полимеров **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** и **pVP₂₅Azo₂₅** позволяет сделать ряд важных выводов. Так константы скорости быстрого (k_a) и медленного (k_c) процессов для триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** примерно равны соответствующим константам k_a и k_c для триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀**. Наряду с этим константа среднего (k_b) процесса близка к константе скорости, полученной для полимера **pVP₂₅Azo₂₅**. Таким образом, из полученных данных можно сделать вывод, что в образце пленки триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** под действием линейно-поляризованного света происходит как фотоориентация, наблюдаемая для триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀**, так и процесс гомеотропизации, характерный для полимера **pVP₂₅Azo₂₅**. Обнаруженные особенности

кинетики роста дихроизма согласуются с кривой роста параметра распределения Z (Рисунок 101), которая указывает на вероятное наличие гомеотропной ориентации для триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** и со спектрами поглощения, которые указывают на наличие гомеотропной ориентации азобензольных групп (Рисунок 100б). В тоже время для полимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** параметр распределения Z близок к 1, что указывает на преимущественное протекание процесса фотоориентации. Некоторое отклонение от единицы вероятно связано с присутствием в системе *цис*-изомера, который имеет существенно меньшую оптическую плотность, при длине волны максимума поглощения *транс*-изомера, на которой проводились расчеты дихроизма и параметра распределения.

Различие в поведении триблок-сополимеров **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** и **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** можно объяснить исходя из особенностей внутренней организации их пленок. Как было сказано в разделе 4.3.2 для обоих триблок-сополимеров свежеприготовленные пленки характеризуются наличием микрофазово-разделённой структуры. Особенностью обеих структур является наличие дискретных микрофаз, окруженных непрерывной фазой. В случае триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** фотохромные субблоки находятся в дискретных микрофазах, а в случае триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** – в непрерывной фазе (Рисунок 69). По всей видимости, наличие именно непрерывной фазы, содержащей фотохромные субблоки, в триблок-сополимере **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** и является причиной того, что часть азобензольных групп ведет себя аналогично азобензольным группам полимера **pVP₂₅Azo₂₅** т.е. наблюдается гомеотропная ориентация. Влияние кварцевой подложки свободно передается благодаря кооперативному эффекту между азобензольными группами, которые характеризуются сильными диполь-дипольными взаимодействиями. В тоже время, в случае триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** эффект подложки должен достаточно быстро затухать из-за дискретности фотохромных субблоков, окруженных матрицей из фенилбензоатных звеньев, для которых не характерно образование гомеотропной ориентации. Возможно, определенную роль в образовании гомеотропной ориентации в случае триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** также играет значительно бо́льшая доля

азобензольных групп, контактирующих с подложкой, по сравнению с пленкой триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀**.

В отличие от триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** (с ковалентно присоединенными азобензольными группами) для триблок-сополимеров **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** и **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** при фотоориентации наблюдается кооперативный эффект между фотохромными и нефотохромными группами (Рисунок 102). При этом на начальных этапах облучения для обоих триблок-сополимеров рост дихроизма азобензольных групп происходит существенно быстрее, чем для фенилбензоатных групп. При дальнейшем облучении значения дихроизма для обеих групп становятся примерно одинаковыми.

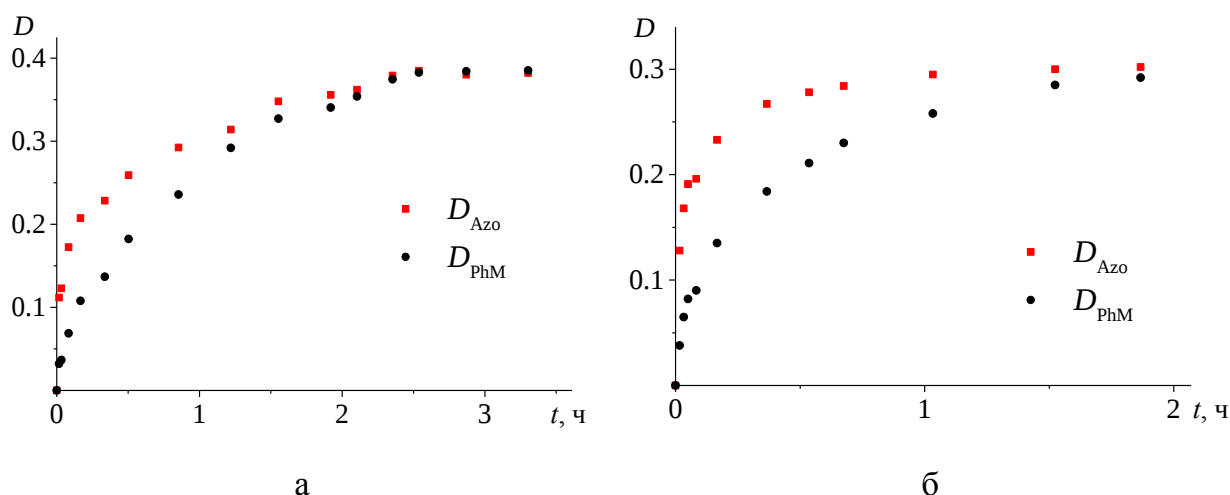


Рисунок 102. Кинетические кривые роста дихроизма азобензольных (D_{Azo}) и фенилбензоатных (D_{PhM}) групп при облучении линейно-поляризованным светом аморфизованных пленок триблок-сополимеров **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** (а) и **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** (б). Условия облучения: $\lambda = 457$ нм, $I = 70$ мВт/см².

Параметры аппроксимации кинетических кривых роста дихроизма фенилбензоатных групп для образцов триблок-сополимеров приведены в таблице 16. Для описания кинетической кривой роста дихроизма фенилбензоатных **PhM** групп в случае триблок-сополимера

pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀ была выбрана сумма двух экспонент, а для триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** — сумма трех экспонент, т.е. как и в случае азобензольных групп здесь также можно выделить «медленные», «средние» и «быстрые» процессы. Однако, их вклад в итоговое значение дихроизма иной по сравнению с азобензольными группами.

Таблица 16. Параметры, полученные аппроксимацией кинетических кривых роста фотоиндуцированного дихроизма фенилбензоатных групп в образцах триблок-сополимеров

Параметр	Полимер*	
	pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀	pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀
$k_a \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	(2.8±1)	(2.5±0.2)
$k_b \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	(2±1)	-
$k_c \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$	(2±1)	(1.6±0.5)
$P_{a,n}$	(-0.58±0.10)	(-0.90±0.04)
$P_{b,n}$	(-0.32±0.17)	-
$P_{c,n}$	(-0.13±0.08)	(-0.10±0.03)
$P_{\max}$	(0.31±0.04)	(0.418±0.008)
R	0.9993	0.9996

*Подстрочные индексы указывают на степень полимеризации.

Так в случае триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** значения предэкспоненциальных множителей $P_{a,n}$ и $P_{c,n}$ указывают, что вклад медленного процесса составляет 90%, тогда как на быстрый процесс приходится лишь 10%. Априори можно было бы ожидать полное отсутствие быстрого процесса для фенилбензоатных групп т.к. такой процесс напрямую связан с процессом *транс-цис-транс* изомеризации, который не реализуется для фенилбензоатных групп в рассматриваемых условиях. По всей видимости, быстрый процесс характерен для той популяции фенилбензоатных групп, которые находятся в контакте с азобензольными группами, вносящими вклад в быстрый процесс. Такой контакт возможен лишь на границе раздела микрофаз, что и объясняет низкую долю вклада быстрого процесса в итоговую величину дихроизма фенилбензоатных групп. Как говорилось ранее, медленный процесс обусловлен взаимодействием мезогенных групп, претерпевающих изменение ориентации, с полимерной цепью, в частности с сегментом полимерной цепочки. Полученные результаты указывают, что в рассматриваемой системе релаксационные свойства полимерной матрицы контролируют скорость ориентации фенилбензоатных групп,

происходящей вследствие кооперативного эффекта между фотохромными и нефотохромными группами.

Для триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** ситуация оказывается более сложной. С одной стороны, доля быстрого процесса для фенилбензоатных групп уменьшается, а медленного возрастает, как это наблюдалось и для триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀**, т.е. вклад медленного процесса в величину дихроизма **PhM** групп оказывается основным. Однако, доля среднего процесса остается такой же, как и для азобензольных групп т.е. часть фенилбензоатных групп вовлекается в образование гомеотропной ориентации. Это согласуется со спектрами поглощения, полученными при наклонном падении сканирующего луча спектрометра (Рисунок 100б).

Таким образом, роль релаксационных процессов полимерной цепи играет важную роль в реализации кооперативного эффекта между фотохромными и нефотохромными группами в рассматриваемом типе триблок-сополимеров. Именно взаимодействие мезогенных групп с полимерной цепью определяет скорость нарастания дихроизма фенилбензоатных групп, несмотря на наличие спейсера между данной мезогенной группой и основной полимерной цепью. Вероятно, это связано с тем, что изменение ориентации фенилбензоатных звеньев требует некоторого перераспределения свободного объема, которое не может реализоваться без конформационных перестроек основной цепи.

При изучении блок-сополимеров, содержащих водородно-связанные мезогенные группы, возникает вопрос возможного перераспределения низкомолекулярного компонента между микрофазами разной химической природы. Для блок-сополимеров, в которых в одном субблоке ковалентно присоединенные к полимерной цепи мезогенные группы и вводимый в другой субблок через водородную связь низкомолекулярный мезогенный компонент относительно близки по строению, такой вопрос становится особенно актуальным.

Для ответа на этот важный вопрос было решено изучить поведение модельной системы, состоящей из гомополимера **pPhM₃₀** и низкомолекулярного соединения **AzoOH**, при облучении ее линейно-поляризованным светом. Для эксперимента была приготовлена смесь гомополимера **pPhM₃₀** и **AzoOH** с содержанием азобензольного производного равным 11% (масс.). Данный состав соответствует примерно вдвое

меньшему валовому содержанию **AzoOH** в исследуемых триблок-сополимерах. При большем содержании азобензольного производного в гомополимере **pPhM₃₀** наблюдалось фазовое расслоение системы. Из данной смеси методом spin-coating были приготовлены пленки на кварцевых подложках. Облучение таких образцов линейно-поляризованным светом вызвало наведение дихроизма как азобензольных, так и фенилбензоатных групп (Рисунок 103). Было установлено, что предельные значения дихроизма примерно равны для обоих типов мезогенных групп.

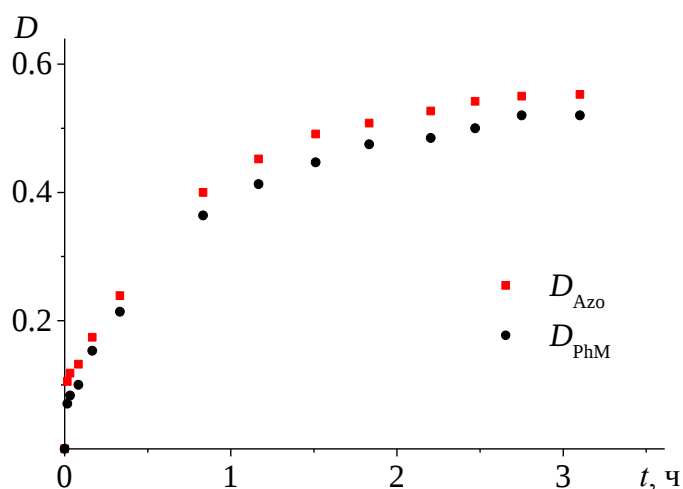


Рисунок 103. Кинетика роста дихроизма азобензольных (D_{Azo}) и фенилбензоатных (D_{PhM}) групп при облучении линейно-поляризованным светом аморфизованной пленки, приготовленной из смеси гомополимера **pPhM₃₀** и низкомолекулярного производного **AzoOH**. Условия облучения: $\lambda = 457$ нм, $I = 70$ мВт/см².

Полученные кинетические кривые роста дихроизма хорошо аппроксимируются моноэкспоненциальной зависимостью. Рассчитанные константы скорости для азобензольных и фенилбензоатных групп примерно равны (Таблица 17) и имеют тот же порядок, что и «медленный» процесс в триблок-сополимерах. Однако, в данном случае полученные значения несколько выше. Данный факт, а также отсутствие «быстрого» процесса в модельной системе на основе гомополимера **pPhM₃₀** и **AzoOH**, косвенно подтверждают, что большинство азобензольных групп в пленках триблок-сополимеров находятся в микрофазах, содержащих звенья поливинилпиридина.

Таким образом, в пленках полимера **pVP₂₅Azo₂₅** рост фотоиндуцированного дихроизма при облучении линейно-поляризованным светом происходит за счет фотоселекции, сопровождающейся образованием гомеотропной ориентации, а изменения

ориентации азобензольных групп в плоскости образца (собственно, фотоориентации) не наблюдается.

Таблица 17. Параметры, полученные аппроксимацией кинетических кривых роста фотоиндуцированного дихроизма фенилбензоатных и азобензольных групп в образцах на основе смеси гомополимера **pPhM₃₀** и азобензольного производного **AzoOH**

Параметр	Мезогенная группа	
	AzoOH	PhM
$k_a \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	(3.4±0.2)	(3.7±0.2)
P_a	(-0.473±0.008)	(-0.441±0.006)
P_{max}	(0.565±0.008)	(0.503±0.006)
R	0.9996	0.9996

В тоже время присутствие фенилбензоатного субблока в триблок-сополимерах способствует протеканию именно фотоориентации азобензольных групп, причем соотношение между процессами гомеотропизации и фотоориентации зависит от соотношения объемных долей фотохромного и нефотохромного субблоков. Помимо влияния на механизм фотоориентационных процессов, протекающих при облучении линейно-поляризованным светом, фенилбензоатный субблок способствует стабилизации дихроизма азобензольных групп, что позволяет достичь больших его значений в пленках триблок-сополимеров. И, наконец, проявление кооперативного эффекта между фотохромными и нефотохромными группами, нехарактерное для аморфизованных пленок триблок-сополимера с ковалентно присоединенными азобензольными группами, оказывается типичным в случае аморфизованных пленок триблок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами.

4.5.2. Фотопереориентация

Как уже упоминалось в разделе 4.4.3, повторное облучение фотоориентированных пленок азобензолсодержащих полимеров линейно-поляризованным светом с измененной ориентацией плоскости поляризации может вызывать фотопереориентацию

азобензольных групп. Рассмотрим особенности протекания такого процесса в пленках полимеров с водородно-связанными азобензольными группами.

Для модельного полимера **pVP₂₅Azo₂₅** в ходе повторного облучения линейно-поляризованным светом сначала наблюдается достаточно быстрое стирание индуцированного ранее дихроизма, а затем наведение дихроизма, величина которого указывает на изменение ориентации азобензольных групп на перпендикулярную (Рисунок 104а). Однако, предельное значение дихроизма, достигаемое при повторном облучении заметно ниже. Если продолжить облучение пленки полимера, периодически изменяя ориентацию плоскости поляризации света и добиваясь достижения насыщения величины дихроизма при каждой ориентации плоскости поляризации, то в ходе такого циклического процесса можно наблюдать постепенное падение максимальной величины фотоиндуцированного дихроизма (Рисунок 104б). Это указывает на необратимый характер процессов, протекающих в пленке полимера **pVP₂₅Azo₂₅** в ходе облучения линейно-поляризованным светом. Как уже упоминалось ранее, при первом облучении свежеприготовленной пленки полимера **pVP₂₅Azo₂₅** наблюдается образование гомеотропной ориентации азобензольных групп (Рисунок 100а).

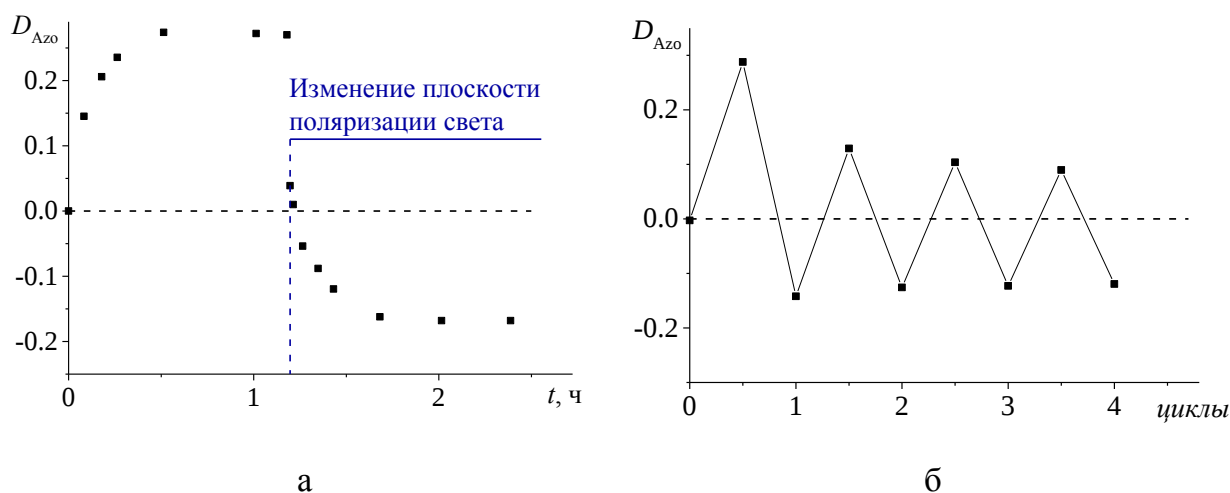


Рисунок 104. Изменение дихроизма азобензольных групп в ходе фотоориентации и фотопереориентации (а), а также циклов фотопереориентации (б) для пленки полимера **pVP₂₅Azo₂₅**. Условия облучения: $\lambda = 457$ нм, $I = 70$ мВт/см².

По всей видимости, с каждым циклом облучения доля гомеотропно ориентированных азобензольных групп, не способных участвовать в ориентационных процессах, возрастает, что и приводит к уменьшению предельного значения дихроизма. Как видно из рисунка 105, предположение о росте доли гомеотропно ориентированных

фотохромных групп в ходе циклов облучения линейно-поляризованным светом подтверждается падением средней оптической плотности A^*_{av} , рассчитанной по формуле:

$$A^*_{av} = \frac{(A_{\perp} + A_{\parallel})}{2A_0} \quad (10)$$

где $A_{\parallel}$ и $A_{\perp}$ – оптические плотности образца, измеренные при параллельном и перпендикулярном направлении поляризации пробного луча, соответственно, относительно плоскости поляризации возбуждающего луча, A_0 – оптическая плотность образца до облучения. Стоит отметить, что падение средней оптической плотности с ростом числа циклов замедляется т.е. часть азобензольных групп остается ориентированными в плоскости образца.

Из полученных результатов следует, что повторное облучение линейно-поляризованным светом пленки полимера **pVP₂₅Azo₂₅** приводит к росту доли гомеотропно ориентированных азобензольных групп, что снижает достигаемые значения дихроизма.

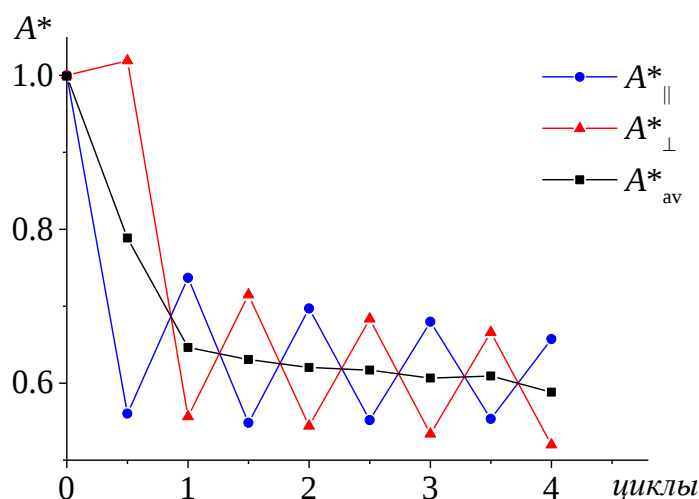


Рисунок 105. Изменение компонент поляризованного поглощения ($A^*_{\parallel}$ и $A^*_{\perp}$) и средней оптической плотности A^*_{av} азобензольных групп для пленки полимера **pVP₂₅Azo₂₅** в ходе циклов фотопереориентации под действием линейно-поляризованного света. Условия облучения: $\lambda = 457$ нм, $I = 70$ мВт/см².

Тем не менее некоторый вклад именно фотоориентации фотохромных групп так же присутствует, на что указывает попеременный рост $A^*_{\parallel}$ и $A^*_{\perp}$ в ходе циклов облучения. Однако вклад этого процесса невелик. Таким образом, образование гомеотропной

ориентации азобензольных групп оказывается доминирующим процессом для модельного полимера **pVP₂₅Azo₂₅** при облучении линейно-поляризованным светом.

В случае пленки триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** повторное облучение линейно-поляризованным светом с измененной ориентацией плоскости поляризации приводит к наведению дихроизма, величина которого указывает на изменение ориентации азобензольных групп на перпендикулярную (Рисунок 106а). Процесс фотопереориентации азобензольных фрагментов сопровождается кооперативной переориентацией фенилбензоатных групп, которая, как при фотоориентации, протекает с некоторым запаздыванием. Это косвенно указывает на то, что аналогичное запаздывание при фотоориентации связано именно с природой триблок-сополимера, а не с, например, постепенным расстекловыванием фенилбензоатного субблока из-за возможного нагрева образца под действием лазерного излучения. Это важный факт, отличающим данный триблок-сополимер от триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, где для проявления кооперативного эффекта необходим отжиг образца выше температуры стеклования. Предельные значения фотоиндуцированного дихроизма, достигаемые при фотопереориентации, для обоих типов мезогенных групп триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** оказываются ниже, чем при фотоориентации. Характерно, что при циклическом облучении образца триблок-сополимера линейно-поляризованным светом значения дихроизма, соответствующие ориентации мезогенных групп, достигнутой при первом облучении образца, оказываются выше, чем значения дихроизма, соответствующие перпендикулярной ориентации (Рисунок 106б). Данное явление можно рассматривать как своего рода «эффект памяти»: пленка триблок-сополимера «запоминает» ориентацию, наведенную при первом облучении (назовем её «исходной»). Наличие такой «памяти» в образце затрудняет изменение ориентации мезогенных групп обоих типов на перпендикулярную. При возвращении к «исходной» ориентации значение дихроизма становится сопоставимым с величиной, достигнутой при первом облучении пленки, хотя и составляет лишь 60% от нее.

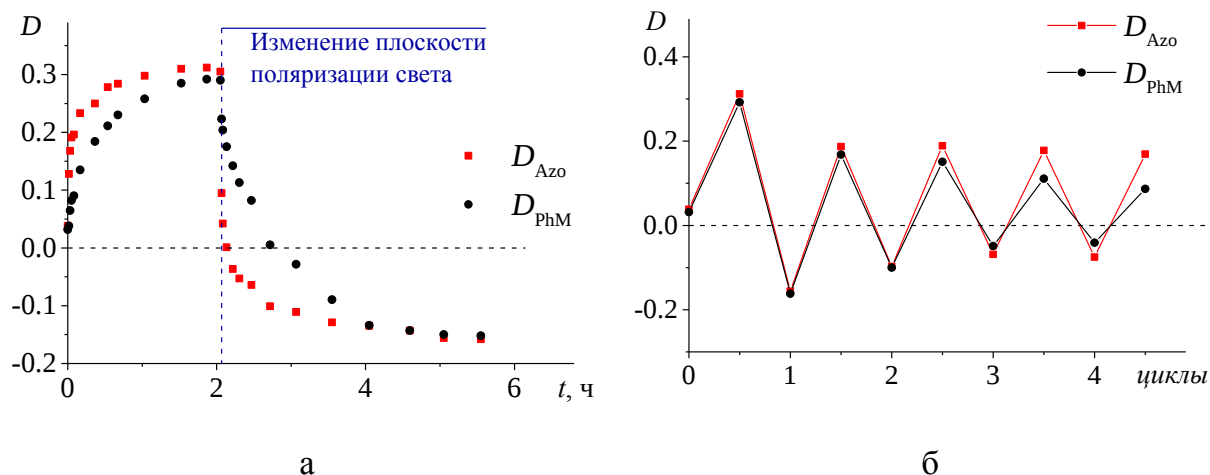


Рисунок 106. Изменение дихроизма азобензольных и фенилбензоатных групп в ходе фотоориентации и фотопереориентации (а) и циклов фотопереориентации (б) для пленок триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀**. Условия облучения: $\lambda = 457$ нм, $I = 70$ мВт/см².

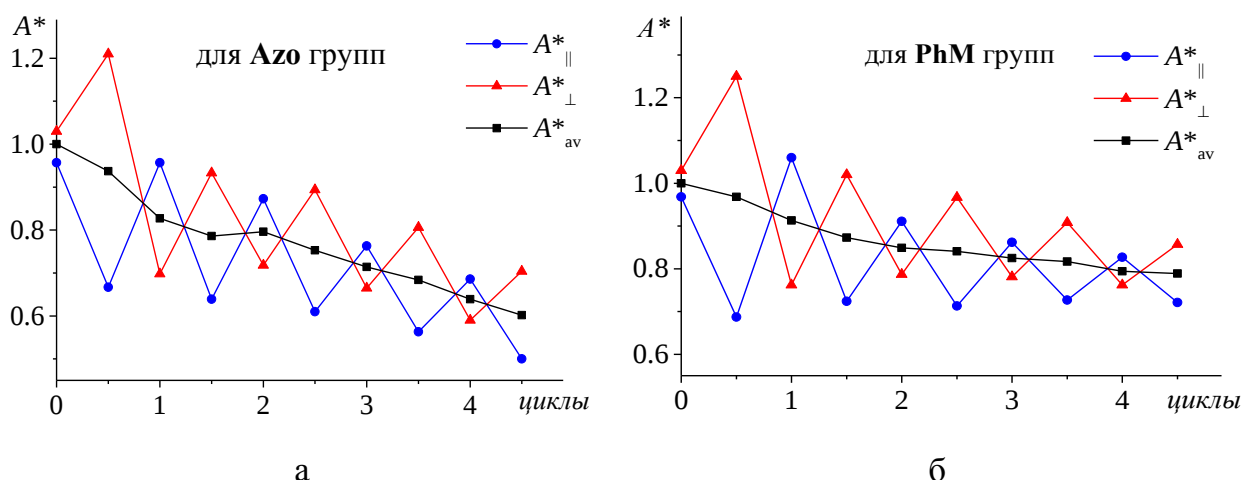


Рисунок 107. Изменение компонент поляризованного поглощения ($A^*_{\parallel}$ и $A^*_{\perp}$) и средней оптической плотности A^*_{av} для азобензольных (а) и фенилбензоатных (б) групп для пленок триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** в ходе циклов фотопереориентации под действием линейно-поляризованного света. Условия облучения: $\lambda = 457$ нм, $I = 70$ мВт/см².

Как уже говорилось ранее, для образцов триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** наряду с фотоориентацией характерно образование гомеотропной ориентации азобензольных и фенилбензоатных групп (Рисунок 100б). По всей видимости данный процесс протекает каждый раз при облучении линейно-поляризованным светом, что приводит к падению средней оптической плотности обеих мезогенных групп с ростом числа циклов облучения (Рисунок 107а, б). Интересно отметить, что падение средней оптической плотности для азобензольных групп более

выраженно, чем для фенилбензоатных, и после четвертого цикла облучения равно 40% и 20% соответственно.

В случае пленки триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** фотопереориентация характеризуется примерно теми же особенностями изменения дихроизма мезогенных групп обоих типов, что и для триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀**, хотя стирание дихроизма происходит заметно медленнее (Рисунок 108а). Иначе дело обстоит при проведении циклического процесса фотоориентации. В отличие от триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** для пленки триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** «эффект памяти» выражен существенно слабее (Рисунок 108б). Но индуцируемые значения дихроизма с каждым циклом становятся меньше по абсолютному значению. Это указывает на необратимость протекающих фотоориентационных процессов как и в случае остальных полимеров, рассмотренных в данном разделе.

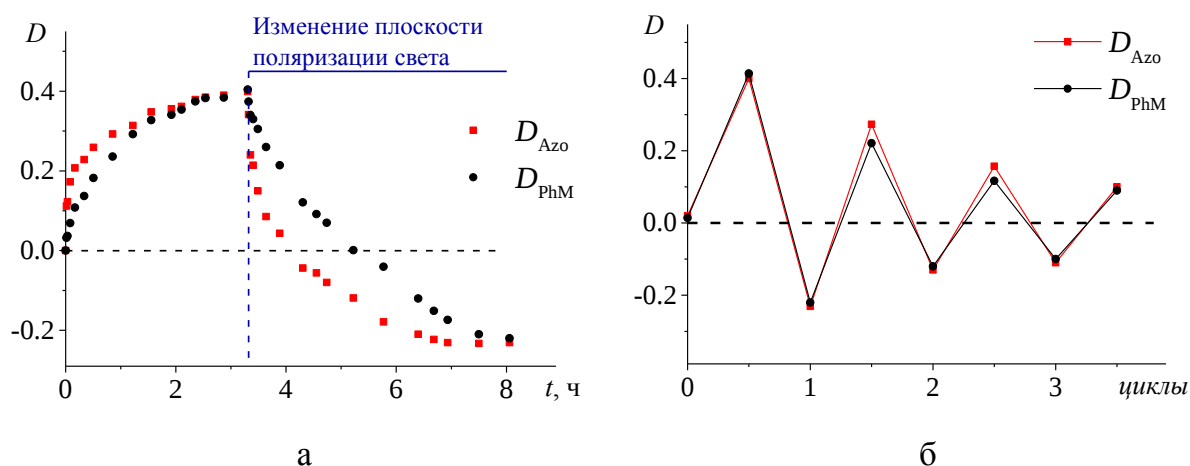


Рисунок 108. Изменение дихроизма азобензольных и фенилбензоатных групп в ходе фотоориентации и фотопереориентации (а) и циклов фотопереориентации (б) для пленки триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀**. Условия облучения: $\lambda = 457$ нм, $I = 70$ мВт/см².

Падение дихроизма при циклическом облучении линейно-поляризованным светом пленок триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀**, по всей видимости, обусловлено образованием гомеотропной ориентации азобензольных и, вследствие кооперативного эффекта, фенилбензоатных групп. Однако, в данном случае при фотоориентации образование гомеотропной ориентации не значительно, что подтверждается спектральными данными (Рисунок 100в) и согласуется с анализом кинетики фотоориентации (Таблица 15). Изменение средней оптической плотности также

указывает на то, что при фотоориентации доля образования гомеотропной ориентации невелика (Рисунок 109а, б). Однако при последующей фотопереориентации наблюдается достаточно резкое падение средней оптической плотности как для азобензольных, так и фенилбензоатных групп. При этом падение средней оптической плотности для дальнейших циклов фотопереориентации оказывается больше, чем в случае пленки триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** (Таблица 18).

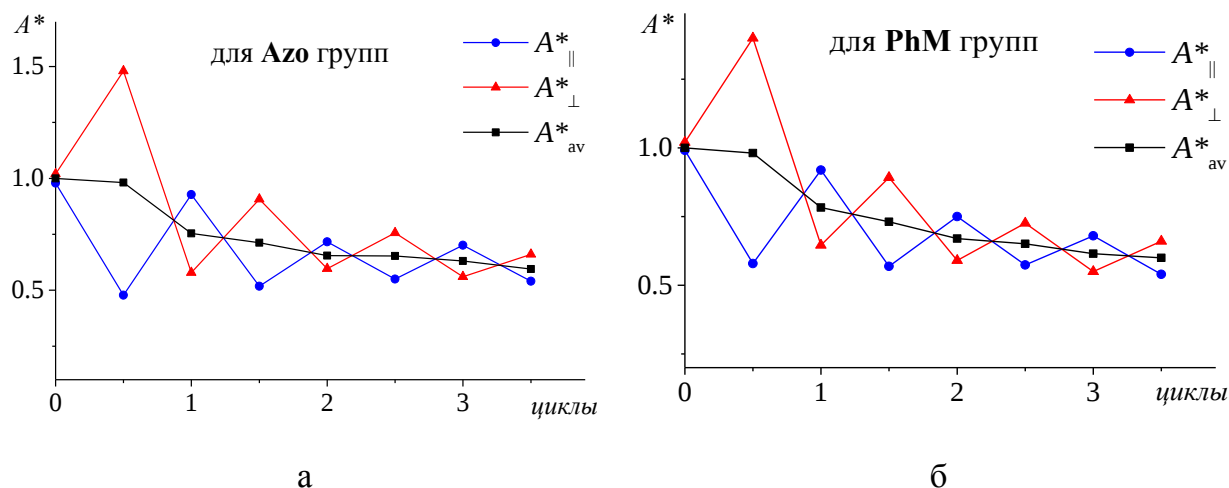


Рисунок 109. Изменение компонент поляризованного поглощения ($A^*_{||}$ и $A^*_{\perp}$) и средней оптической плотности A^*_{av} пленок триблок-сополимера **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** в ходе циклов фотопереориентации под действием линейно-поляризованного света для азобензольных (а) и фенилбензоатных (б) групп. Условия облучения: $\lambda = 457$ нм, $I = 70$ мВт/см².

Таблица 18. Падение средней оптической плотности A^*_{av} азобензольных и фенилбензоатных групп после 3-его цикла фотопереориентации

Триблок-сополимер*	Падение величины A^*_{av} после 3-его цикла фотопереориентации, %	
	Azo	PhM
pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀	37	38
pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀	29	17

*Подстрочные индексы указывают на степень полимеризации.

Из этого можно заключить, что, несмотря на то, что непрерывная фаза, образованная азобензолсодержащим субблоком триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀**, способствует образованию гомеотропной

ориентации, при циклическом процессе данная система оказывается более устойчивой к образованию гомеотропной ориентации, чем триблок-сополимер **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀**.

Подводя итог, можно заключить, что для триблок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами образование гомеотропной ориентации, которое существенно зависело от морфологических особенностей триблок-сополимеров при первом облучении линейно-поляризованным светом их свежеприготовленных пленок, становится морфологически независимым процессом при циклах фотопереориентации т.е. не зависит от того, где располагаются азобензольные группы – в дискретных микрофазах или в непрерывной матрице. Обнаруженный при циклах фотопереориентации «эффект памяти» зависит от соотношения между азобензольными и фенилбензоатными группами или, что более вероятно, от морфологических особенностей триблок-сополимеров.

4.5.3. Отжиг фотоориентированных пленок

В общем случае рост дихроизма в фотоориентированных пленках фотохромных ЖК полимеров при отжиге представляет собой типичное явление, связанное с образованием ЖК фазы, которая способствует упорядочению мезогенных групп. Величина такого роста зависит от многих факторов, в частности от величины фотоиндуцированного дихроизма, типа образуемой ЖК фазы, соотношения между температурой отжига и температурами стеклования и изотропизации ЖК полимера [123–126]. Кроме того, как показано выше на примере триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** с ковалентно-присоединенными азобензольными группами, отжиг при определенной температуре может оказаться вспомогательным, но очень важным фактором в управлении ориентацией мезогенных групп. По этой причине, далее рассмотрены результаты отжига фотоориентированных пленок полимеров **pVP₂₅Azo₂₅**, **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** и **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** с водородно-связанными азобензольными группами.

При отжиге фотоориентированной пленки модельного полимера **pVP₂₅Azo₂₅** присутствует незначительный рост дихроизма (Рисунок 110а), несмотря на то, что данный полимер не образует какой-либо ЖК фазы. Наблюдаемый небольшой рост

дихроизма, скорее всего, обусловлен тонким соотношением между энергией взаимодействия фотохромных групп, их тепловым движением и подвижностью основной полимерной цепи. Как только последние два фактора начинают преобладать над первым, происходит разориентация азобензольных групп. На это также указывает тот факт, что разориентация происходит примерно при достижении температуры стеклования полимера **pVP₂₅Azo₂₅**.

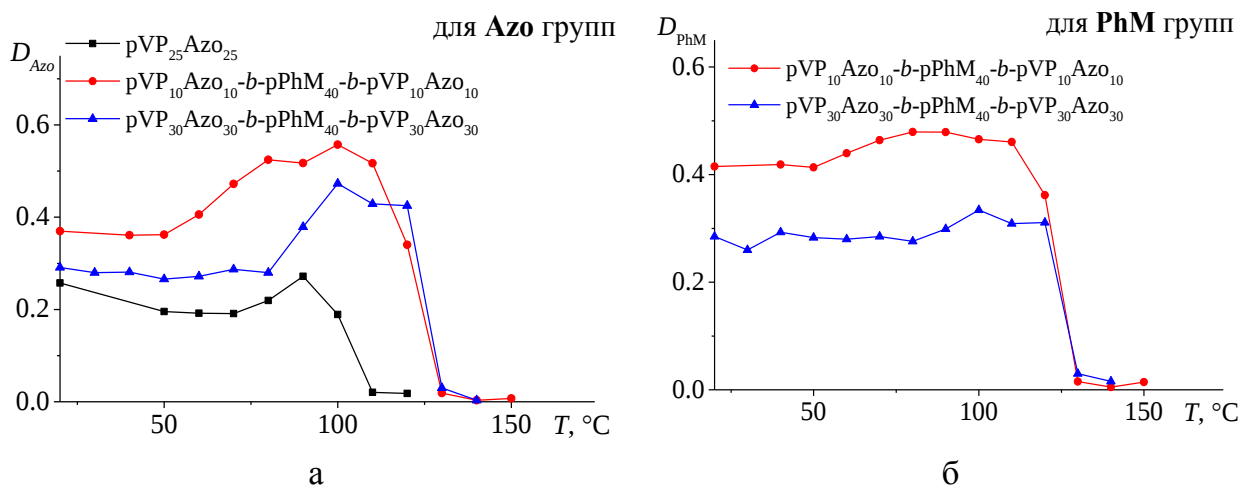


Рисунок 110. Изменение дихроизма азобензольных (а) и фенилбензоатных (б) групп фотоориентированных пленок полимеров **pVP₂₅Azo₂₅**, **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀**, **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** в ходе отжига при различных температурах. Время отжига при каждой температуре составило 30 минут.

Отжиг фотоориентированных пленок триблок-сополимеров **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** и **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** выше температуры стеклования приводит к выраженному росту дихроизма азобензольных групп (Рисунок 110а). При этом рост дихроизма для пленок триблок-сополимеров наблюдается заметно выше температуры стеклования фенилбензоатного субблока, которая равна 30°C. Особенно хорошо это заметно для триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀**. Поскольку рост дихроизма мезогенных групп связывают с образованием ЖК фазы, а образование ЖК фазы в полимерах, подобных фенилбензоатному субблоку, протекает уже при достижении температуры стеклования, можно предположить, что ситуация несколько более сложная, чем для типичных ЖК сополимеров. В данном случае можно выделить два важных момента. Во-первых, рост дихроизма при определенной температуре указывает на размораживание определенного типа кинетических единиц в пленке триблок-полимера. Второе, что важно отметить, это зависимость температуры начала роста дихроизма азобензольных групп от степени

полимеризации фотохромного субблока: чем степень полимеризации выше, тем выше температура. В рассматриваемой ситуации логично соотнести эту температуру с температурой стеклования субблока **VP_nAzo_{n-m}**. Тогда последовательность событий, протекающих в фотоориентированных пленках триблок-сополимеров при отжиге, можно представить следующим образом. Сначала при достижении температуры стеклования фенилбензоатного субблока (около 30°C) происходит его расстекловывание и образование нематической ЖК фазы. Эта стадия не находит отражения в графике зависимости дихроизма азобензольных групп от температуры. Затем при достижении предположительной температуры стеклования фотохромного субблока происходит его расстекловывание и в азобензольных микрофазах, контактирующих с нематическими микрофазами фенилбензоатных субблоков, индуцируется рост дихроизма (Рисунок 110а). После достижения температуры изотропизации фенилбензоатного субблока происходит падение дихроизма до нулевого значения. Важно отметить, что падение дихроизма азобензольных групп в триблок-сополимерах происходит при более высокой температуре, чем в случае модельного полимера **pVP₂₅Azo₂₅**. Это можно объяснить проявлением кооперативного эффекта, который в данном случае заключается в стабилизации ориентации азобензольных групп нематической ЖК фазой, образованной фенилбензоатным субблоком.

В отличие от дихроизма азобензольных групп, дихроизм фенилбензоатных звеньев меняется незначительно в ходе отжига при различных температурах (Рисунок 110б). С одной стороны, это может быть связано с некоторыми затруднениями, обусловленными наличием микрофазово-разделенной структуры в триблок-сополимерах. С другой стороны, учитывая низкую температуру стеклования фенилбензоатного субблока, существует вероятность частичного образования ЖК фазы в ходе облучения светом лазера, которое может вызывать некоторый нагрев образца. При этом известно, что усиление дихроизма при отжиге сильно зависит от термической предыстории образца [159].

*Таким образом, наличие нематогенного фенилбензоатного субблока в триблок-сополимерах способствует наведению большей величины дихроизма азобензольных групп как в ходе фотоориентации, так и при последующем отжиге, по сравнению с модельным полимером **pVP₂₅Azo₂₅**.*

4.5.4. Особенности записи изображений на пленках триблок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами

Интересной особенностью блок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами является возможность удаления фотохромных групп под действием селективного растворителя [82, 89, 160]. Выбор растворителя задается его способностью растворять азобензольное производное и не растворять полимер. Рассмотрим в качестве примера плёнку триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀**. Для выбранной системы подходящим растворителем оказался диэтиловый эфир. Экстракция **AzoOH** из фотоориентированной пленки триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** диэтиловым эфиром позволяет полностью удалить фотохромные группы и получить бесцветные пленки. При этом ориентация фенилбензоатных групп, наведенная вследствие кооперативного эффекта между фотохромными и нефотохромными группами при облучении пленки триблок-сополимера линейно-поляризованным светом, полностью сохраняется (Рисунок 111а, б).

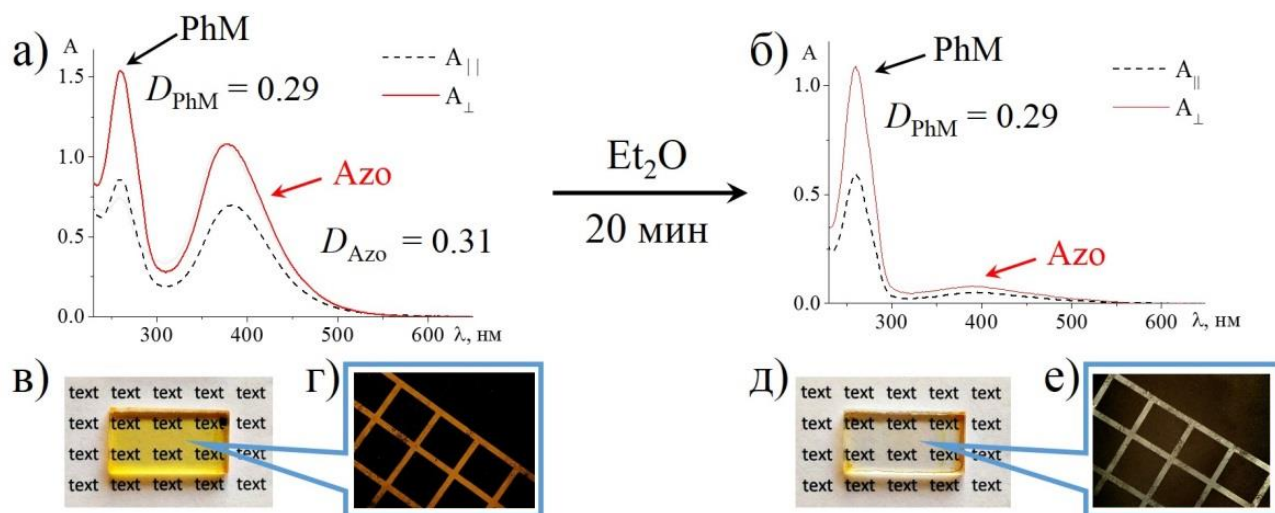


Рисунок 111. Поляризационные спектры поглощения в УФ-видимой области (а, б), фотографии (в, д) и микрофотографии, полученные методом ПОМ (г, е) до (а, в, г) и после (б, д, е) экстракции соединения **AzoOH** диэтиловым эфиром из пленки триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀**.

Если процесс фотоориентации проводить через маску т.е. подвергнуть облучению только отдельные области пленки, записав тем самым некоторое изображение, то после удаления фотохромных групп это изображение сохранится (Рисунок 111в-е). Поскольку

изображение записано за счет модуляции ориентации фенилбензоатных групп, то оно не видно невооруженным глазом и может быть считано только в скрещенных поляризаторах.

*Таким образом, облучение линейно-поляризованным светом через маску и последующее воздействие растворителя на пленку триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** позволяет получить бесцветный и прозрачный образец с записанным фазовым изображением, которое можно наблюдать только в скрещенных поляризаторах (так называемая латентная запись).*

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

В ходе данного исследования впервые синтезированы и изучены новые фотохромные жидкокристаллические триблок-сополимеры, содержащие мезогенные групп в каждом субблоке. Работа состояла из трех основных частей. В первой части был разработан и осуществлен синтез фотохромных ЖК триблок-сополимеров. Полученные триблок-сополимеры имеют одинаковое строение центрального субблока, который содержит фенилбензоатные звенья, образующие нематическую ЖК фазу. Периферийные субблоки триблок-сополимеров содержат фотохромные азобензольные группы и отличаются как по степени полимеризации, так и по характеру химической связи (ковалентной или водородной) между фотохромными группами и основной полимерной цепью. Такие объекты исследования позволили установить взаимосвязь между химическим строением синтезированных блок-сополимеров, типом структурной организации, морфологией и характером фотоориентационных процессов, происходящих в их тонких пленках под действием света. Во второй части работы подробно изучено фазовое поведение и морфология синтезированных триблок-сополимеров и предложены структурно-фазовые модели упаковки боковых мезогенных групп. Третья часть работы посвящена изучению фотооптических свойств тонких пленок полученных триблок-сополимеров. Установлено, что для фотохромных ЖК триблок-сополимеров с ковалентно присоединенными азобензольными фрагментами возможно раздельное управление фотохромными и нефотохромными группами, расположенными в разных субблоках, путем облучения линейно-поляризованным светом и последующего отжига. Раздельное управление фотохромными и нефотохромными группами возможно, как на масштабах всего образца, так и локально, на микронных масштабах, что было показано на примере голографической записи поляризационных дифракционных решеток. В случае триблок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами раздельное фотоуправление фотохромными и нефотохромными мезогенными группами оказалось невозможным т.е. наблюдается синхронное изменение ориентации групп разной химической природы. В данном случае, благодаря лабильности водородной связи, азобензольные групп могут быть удалены из фотоориентированной пленки полимера под

действием органического растворителя. Это позволило получить ориентированные пленки ЖК полимера, не поглощающие свет во всем диапазоне видимого спектра, что может быть использовано, например, для скрытой записи информации. Таким образом, в результате проведенного исследования синтезированы новые фотохромные ЖК триблок-сополимеры, демонстрирующие возможность локального (на уровне субблоков) фотоуправления оптическими свойствами, а также продемонстрированы возможности их практического применения для голографической и латентной записи информации.

Выводы

1. Впервые методом радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи синтезированы симметричные жидкокристаллические фотохромные триблок-сополимеры типа А-Б-А, содержащие мезогенные группы в каждом из субблоков. Центральный субблок (Б) триблок-сополимеров содержит ковалентно присоединенные к основной полимерной цепи фенилбензоатные группы, а периферийные субблоки (А) ковалентно или водородно присоединенные фотохромные азобензольные группы.
2. Определены термодинамические параметры фазовых переходов и структурные типы мезофаз триблок-сополимеров и модельных полимеров. Изучены особенности формирования микрофазово-разделенных структур в пленках фотохромных ЖК триблок-сополимеров и предложены структурно-фазовые модели упаковки в них мезогенных групп.
3. На примере ЖК триблок-сополимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами впервые продемонстрирована возможность независимого фотоуправления ориентацией фотохромных и нефотохромных групп путем облучения линейно-поляризованным светом с последующим отжигом пленок блок-сополимеров. Установлено, что для триблок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами при облучении линейно-поляризованным светом возможно лишь кооперативное изменение ориентации фотохромных и нефотохромных групп.

4. Впервые осуществлена запись голографических поляризационных дифракционных решеток на пленках триблок-сополимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами и показано, что отжиг приводит к увеличению дифракционной эффективности приблизительно на два порядка.
5. Впервые показана возможность сохранения оптически записанной информации на пленках триблок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами даже после удаления фотохромного низкомолекулярного азобензольного производного, благодаря наличию мезогенных групп в нефотохромном субблоке. Это открывает перспективы для создания новых материалов не поглощающих излучение видимого диапазона света для латентной записи информации.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Разработанный подход к синтезу фотохромных ЖК блок-сополимеров позволяет создавать новое поколение «умных», стимул-чувствительных полимеров с управляемой супрамолекулярной структурой и оптическими свойствами. В качестве дальнейшего развития данной темы для придания дополнительных функциональных свойств таким полимерам, помимо fotocувствительных групп можно вводить в состав блок-сополимеров электрочувствительные, оптически активные, флуоресцентные фрагменты и неорганические компоненты на основе переходного металла. Это позволит создавать структурно-организованные, легко откликающиеся на внешнее воздействие материалы. Кроме того, поскольку полученные в работе результаты позволили выявить ряд новых эффектов и закономерностей в фотооптических процессах, происходящих в пленках фотохромных ЖК триблок-сополимеров, представляет определенный интерес изучение более сложных мультиблочных систем, содержащих, например, несколько разных по химической природе фотохромных групп, которые потенциально способны образовывать намного более сложные и необычные микросегрегированные структуры, по сравнению с изученными триблок-сополимерами. Сведения о поведении таких фотоуправляемых полимеров, имеющих многоуровневую организацию, представляет не только фундаментальный научный интерес, позволяющий более глубоко понять природу данного класса функционально-интегрированных материалов, но также расширять

диапазон доступных активных сред для фотоники, оптоэлектроники и голографии, поиск которых представляет важную практическую задачу.

6. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

БПФ – быстрое преобразование Фурье;

ПОМ – поляризационная оптическая микроскопия;

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

МФР – микрофазовое разделение;

ИР (intensity interference pattern) – интерференционное поле, полученное в результате интерференции двух линейно-поляризованных лучей лазера с *p*-поляризацией;

РІР (polarization interference pattern) – интерференционное поле, полученное в результате интерференции двух циркулярно-поляризованных лучей лазера с противоположной поляризацией;

ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса;

ОПЦ-полимеризация – полимеризация с обратимой передачей цепи;

ОПЦ-агент – агент обратимой передачи цепи;

полиОПЦ-агент – полимерный агент обратимой передачи цепи;

ГПХ – гель-проникающая хроматография;

ММАТК – *S,S'*-бис -(метил-2-изобутират)третиокарбонат;

МАТК – *S,S'*-бис -(метил-2-пропионат)третиокарбонат;

БТК – *S,S'*-бис -(бензил)третиокарбонат;

ДАК – динитрил аминокислоты;

А – 3-[метил(фенил)амино]пропилакрилат;

ММ – молекулярная масса;

ММР – молекулярно-массовое распределение;

ЖК – жидкокристаллический;

ПЭТФ –поли(этилентерефталат);

ТГФ – тетрагидрофуран;

ДМФА – диметилформамид;

AzoOH – 4-((4-нитрофенил)дiazенил)фенол;

VP – винилпиридин;

AzoA – мономерное звено 3-[(4-[(4-цианофенил)дiazенил]фенил)(метил)-амино]пропилакрilата;

- PhM** – мономерное звено п-(6-акрилоилоксикапроилоксифенил)-п-метоксибензоата;
- Azo** – мономерное звено винилпиридина, связанное водородной связью с 4-((4-нитрофенил)дiazенил)фенолом
- TMC** – тетраметилсилан;
- BuA** – бутилакрилат;
- ДСК** – дифференциальная сканирующая калориметрия;
- РСА** – рентгеноструктурный анализ;
- SmA** – смектическая А ЖК фаза;
- N** – нематическая ЖК фаза;
- I** – изотропный расплав ЖК полимера;
- ТГА** – термогравиметрический анализ.

7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matyjaszewski K. and Davies T. P. / Handbook of Radical Polymerisations. // Hoboken: John Wiley and Sons. – 2002. – 936 p.
2. Hawker C. J., Barclay G. G., Orellana A., Dao J., and Devonport W. / Initiating Systems for Nitroxide-Mediated “Living” Free Radical Polymerizations: Synthesis and Evaluation. // Macromolecules. – 1996. – V. 29. – № 16. – P. 5245–5254.
3. Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Ohno K., Tsujii Y., Miyamoto T., Kobatake S., and Yamada B. / Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization. // Macromolecules. – 1996. – V. 29. – № 20. – P. 6393–6398.
4. Gaynor S. G., Wang J.-S., and Matyjaszewski K. / Controlled Radical Polymerization by Degenerative Transfer: Effect of the Structure of the Transfer Agent. // Macromolecules. – 1995. – V. 28. – № 24. – P. 8051–8056.
5. Matyjaszewski K., Gaynor S., and Wang J.-S. / Controlled Radical Polymerizations: The Use of Alkyl Iodides in Degenerative Transfer. // Macromolecules. – 1995. – V. 28. – № 6. – P. 2093–2095.
6. Queffelec J., Gaynor S. G., and Matyjaszewski K. / Optimization of Atom Transfer Radical Polymerization Using Cu(I)/Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amine as a Catalyst. // Macromolecules. – 2000. – V. 33. – № 23. – P. 8629–8639.
7. Jewrajka S. K., Chatterjee U., and Mandal B. M. / Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate at Ambient Temperature in Aqueous Ethanol. // Macromolecules. – 2004. – V. 37. – № 11. – P. 4325–4328.
8. Moad G., Rizzardo E., and Thang S. H. / Radical addition–fragmentation chemistry in polymer synthesis. // Polymer. – 2008. – V. 49. – № 5. – P. 1079–1131.
9. Moad G., Rizzardo E., and Thang S. H. / Living Radical Polymerization by the RAFT Process. // Aust. J. Chem. – 2005. – V. 58. – № 6. – P. 379.
10. Moad G., Rizzardo E., and Thang S. H. / Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Second Update. // Aust. J. Chem. – 2009. – V. 62. – № 11. – P. 1402.
11. Moad G., Rizzardo E., and Thang S. H. / Living Radical Polymerization by the RAFT Process—A First Update. // Aust. J. Chem. – 2006. – V. 59. – № 10. – P. 669.
12. Perrier S., Barner-Kowollik C., Quinn J. F., Vana P., and Davis T. P. / Origin of Inhibition Effects in the Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization

- of Methyl Acrylate. // *Macromolecules*. – 2002. – V. 35. – № 22. – P. 8300–8306.
13. Zhao Y. Y., Qi B., Tong X., and Zhao Y. Y. / Synthesis of double side-chain liquid crystalline block copolymers using RAFT polymerization and the orientational cooperative effect. // *Macromolecules*. – 2008. – V. 41. – № 11. – P. 3823–3831.
 14. Zhu Y. and Wang X. / Photoresponsive diblock copolymers bearing strong push-pull azo chromophores and mesogenic biphenyl groups. // *Dye. Pigment*. – 2013. – V. 97. – № 1. – P. 222–229.
 15. Mayadunne R. T. A., Rizzardo E., Chiefari J., Krstina J., Moad G., Postma A., and Thang S. H. / Living Polymers by the Use of Trithiocarbonates as Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: ABA Triblock Copolymers by Radical Polymerization in Two Steps. // *Macromolecules*. – 2000. – V. 33. – № 2. – P. 243–245.
 16. Zhou Y., Ahn S. K., Lakhman R. K., Gopinadhan M., Osuji C. O., and Kasi R. M. / Tailoring crystallization behavior of PEO-based liquid crystalline block copolymers through variation in liquid crystalline content. // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – № 10. – P. 3924–3934.
 17. Ivanov M. G., Boiko N. I., Chernikova E. V., Richardson R., Zhu X.-M., and Shibaev V. P. / Liquid-crystalline symmetric triblock copolymers. // *Polym. Sci. Ser. A*. – 2011. – V. 53. – № 8. – P. 633–644.
 18. Громов С. П. / Фотохромные свойства органических молекул. // Москва: Издательско-полиграфический центр МИТХТ. – 2008. – 50 p.
 19. Barrett C., Natansohn A., and Rochon P. / Thermal Cis-Trans Isomerization Rates of Azobenzenes Bound in the Side Chain of Some Copolymers and Blends. // *Macromolecules*. – 1994. – V. 27. – № 17. – P. 4781–4786.
 20. Eisenbach C. D. / Effect of polymer matrix on the cis-trans isomerization of azobenzene residues in bulk polymers. // *Die Makromol. Chemie*. – 1978. – V. 179. – № 10. – P. 2489–2506.
 21. Paik C. S. and Morawetz H. / Photochemical and Thermal Isomerization of Azoaromatic Residues in the Side Chains and the Backbone of Polymers in Bulk. // *Macromolecules*. – 1972. – V. 5. – № 2. – P. 171–177.
 22. Priimagi A., Lindfors K., Kaivola M., and Rochon P. / Efficient Surface-Relief Gratings in Hydrogen-Bonded Polymer–Azobenzene Complexes. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*.

- 2009. – V. 1. – № 6. – P. 1183–1189.
23. Kawatsuki N., Shiraku T., and Uchida E. / Influence of Molecular Weight on Photoinduced Reorientation of 4-Methoxyazobenzene-Containing Polymethacrylate Films Using 633 nm He-Ne Laser. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2005. – V. 441. – № 1. – P. 163–171.
 24. Suzuki I., Ishizaki T., Hoshi T., and Anzai J. I. / Fully reversible isomerization of azobenzene chromophores in polyelectrolyte layered assemblies. // *Macromolecules.* – 2002. – V. 35. – № 2. – P. 577–580.
 25. Ikeda T., Horiuchi S., Karanjit D. B., Kurihara S., and Tazuke S. / Photochemically induced isothermal phase transition in polymer liquid crystals with mesogenic phenyl benzoate side chains. 1. Calorimetric studies and order parameters. // *Macromolecules.* – 1990. – V. 23. – № 1. – P. 36–42.
 26. Okano K., Shishido A., and Ikeda T. / Photochemical Phase Transition Behavior of Highly Birefringent Azotolane Liquid-Crystalline Polymer Films: Effects of the Position of the Tolane Group and the Donor–Acceptor Substituent in the Mesogen. // *Macromolecules.* – 2006. – V. 39. – № 1. – P. 145–152.
 27. Hurduc N., Adès D., Belleney J., Siove A., and Sauvet G. / Photoresponsive New Polysiloxanes with 4-Substituted Azobenzene Side-Groups. Synthesis, Characterization and Kinetics of the Reversible Trans-Cis-Trans Isomerization. // *Macromol. Chem. Phys.* – 2007. – V. 208. – № 24. – P. 2600–2610.
 28. Zhao Y. and Ikeda T., Eds. / *Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals.* // Hoboken: John Wiley & Sons. – 2009. – 522 p.
 29. Шибаев В. П., Бобровский А. Ю., and Бойко Н. И. / Светоуправляемые многофункциональные жидкокристаллические полимеры. // *Высокомол. соед. Серия С.* – 2000. – V. 42. – № 12. – P. 2205–2234.
 30. Shibaev V., Bobrovsky A., and Boiko N. / Photoactive liquid crystalline polymer systems with light-controllable structure and optical properties. // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – V. 28. – № 5. – P. 729–836.
 31. M. V. Kozlovsky, V. P. Shibaev, A. I. Stakhanov, T. Weyrauch, W. Haase / A new approach to photorecording based on hindering a phase transition in photochromic chiral liquid crystalline polymers. // *Liq. Cryst.* – 1998. – V. 24. – № 5. – P. 759–767.
 32. Bobrovsky A., Boiko N., Shibaev V., and Stumpe J. / Comparative study of

- photoorientation phenomena in photosensitive azobenzene-containing homopolymers and copolymers. // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2004. – V. 163. – № 3. – P. 347–358.
33. Rais D., Zakrevskyy Y., Stumpe J., Nešpůrek S., and Sedláková Z. / Photoorientation of azobenzene side groups in a liquid-crystalline polybutadiene-based polymer. // *Opt. Mater.* – 2008. – V. 30. – № 8. – P. 1335–1342.
 34. Ivanov S., Yakovlev I., Kostromin S., Shibaev V., Läscher L., Stumpe J., and Kreysig D. / Laser-induced birefringence in homeotropic films of photochromic comb-shaped liquid-crystalline copolymers with azobenzene moieties at different temperatures. // *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* – 1991. – V. 12. – № 12. – P. 709–715.
 35. Schab-balcerzak E., Flakus H., Jarczyk-jedryka A., and Konieczkowska J. / Photochromic supramolecular azopolyimides based on hydrogen bonds. // *Opt. Mater.* – 2015. – V. 47 – P. 501–511.
 36. Kato T., Hirota N., Fujishima A., and Frechet J. M. J. / Supramolecular hydrogen-bonded liquid-crystalline polymer complexes. Design of side-chain polymers and a host-guest system by noncovalent interaction. // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 1996. – V. 34. – № 1. – P. 57–62.
 37. Vapaavuori J., Heikkinen I. T. S., Dichiarante V., Resnati G., Metrangolo P., Sabat R. G., Bazuin C. G., Priimagi A., and Pellerin C. / Photomechanical Energy Transfer to Photopassive Polymers through Hydrogen and Halogen Bonds. // *Macromolecules.* – 2015. – V. 48. – № 20. – P. 7535–7542.
 38. Zhu X., Beginn U., Möller M., Gearba R. I., Anokhin D. V., and Ivanov D. A. / Self-Organization of Polybases Neutralized with Mesogenic Wedge-Shaped Sulfonic Acid Molecules: An Approach toward Supramolecular Cylinders. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – № 51. – P. 16928–16937.
 39. Albrecht K., Mourran A., Zhu X., Markkula T., Groll J., Beginn U., Jeu W. H. De, Moeller M., de Jeu W. H., and Moeller M. / Thin Film Morphologies of Block Copolymers Complexed with Wedge-Shaped Liquid Crystalline Amphiphilic Molecules. // *Macromolecules.* – 2008. – V. 41. – № 5. – P. 1728–1738.
 40. Saccone M., Dichiarante V., Forni A., Goulet-Hanssens A., Cavallo G., Vapaavuori J., Terraneo G., Barrett C. J., Resnati G., Metrangolo P., and Priimagi A. / Supramolecular hierarchy among halogen and hydrogen bond donors in light-induced surface patterning. // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – V. 3. – № 4. – P. 759–768.

41. Vapaavuori J., Goulet-Hanssens A., Heikkinen I. T. S., Barrett C. J., and Priimagi A. / Are Two Azo Groups Better than One? Investigating the Photoresponse of Polymer-Bisazobenzene Complexes. // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26. – № 17. – P. 5089–5096.
42. Brandys F. and Bazuin C. G. / Mixtures of an Acid-Functionalized Mesogen with Poly(4-vinylpyridine). // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8. – № 1. – P. 83–92.
43. De Wit J., Van Ekenstein G. A., Polushkin E., Kvashnina K., Bras W., Ikkala O., and Ten Brinke G. / Self-assembled poly(4-vinylpyridine)-surfactant systems using alkyl and alkoxy phenylazophenols. // *Macromolecules.* – 2008. – V. 41. – № 12. – P. 4200–4204.
44. Vapaavuori J., Valtavirta V., Alasaarela T., Mamiya J.-I., Priimagi A., Shishido A., and Kaivola M. / Efficient surface structuring and photoalignment of supramolecular polymer–azobenzene complexes through rational chromophore design. // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – № 39. – P. 15437.
45. Priimagi A., Vapaavuori J., Rodriguez F. J., Faul C. F. J., Heino M. T., Ikkala O., Kauranen M., and Kaivola M. / Hydrogen-Bonded Polymer–Azobenzene Complexes: Enhanced Photoinduced Birefringence with High Temporal Stability through Interplay of Intermolecular Interactions. // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – № 20. – P. 6358–6363.
46. Priimagi A., Kaivola M., Virkki M., Rodriguez F. J., and Kauranen M. / Suppression of Chromophore Aggregation in Amorphous Polymeric Materials: Towards More Efficient Photoresponsive Behavior. // *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* – 2010. – V. 19. – № 1. – P. 57–73.
47. Vapaavuori J., Ras R. H. A., Kaivola M., Bazuin C. G., and Priimagi A. / From partial to complete optical erasure of azobenzene–polymer gratings: effect of molecular weight. // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – V. 3. – № 42. – P. 11011–11016.
48. Gao J., He Y., Xu H., Song B., Zhang X., Wang Z., and Wang X. / Azobenzene-Containing Supramolecular Polymer Films for Laser-Induced Surface Relief Gratings. // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19. – № 1. – P. 14–17.
49. Zettsu N., Ogasawara T., Mizoshita N., Nagano S., and Seki T. / Photo-Triggered Surface Relief Grating Formation in Supramolecular Liquid Crystalline Polymer Systems with Detachable Azobenzene Unit. // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20. – № 3. – P. 516–521.
50. Koskela J. E., Vapaavuori J., Hautala J., Priimagi A., Faul C. F. J., Kaivola M., and Ras R. H. A. / Surface-Relief Gratings and Stable Birefringence Inscribed Using Light of Broad Spectral Range in Supramolecular Polymer-Bisazobenzene Complexes. // *J. Phys.*

- Chem. C. – 2012. – V. 116. – № 3. – P. 2363–2370.
51. Koskela J. E., Vapaavuori J., Ras R. H. A., and Priimagi A. / Light-Driven Surface Patterning of Supramolecular Polymers with Extremely Low Concentration of Photoactive Molecules. // *ACS Macro Lett.* – 2014. – V. 3. – № 11. – P. 1196–1200.
 52. Sobolewska A., Bartkiewicz S., and Priimagi A. / High-Modulation-Depth Surface Relief Gratings Using s – s Polarization Configuration in Supramolecular Polymer–Azobenzene Complexes. // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – № 40. – P. 23279–23284.
 53. Hadjichristidis N., Pispas S., and Floudas G. / *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications.* // Hoboken: John Wiley & Sons. – 2002. – 444 p.
 54. Segalman R. A. / Patterning with block copolymer thin films. // *Mater. Sci. Eng. R Reports.* – 2005. – V. 48. – № 6. – P. 191–226.
 55. Yu H. and Kobayashi T. / Photoresponsive Block Copolymers Containing Azobenzenes and Other Chromophores. // *Molecules.* – 2010. – V. 15. – № 1. – P. 570–603.
 56. Kim H.-C., Park S.-M., and Hinsberg W. D. / Block Copolymer Based Nanostructures: Materials, Processes, and Applications to Electronics. // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. – № 1. – P. 146–177.
 57. Yu H., Kobayashi T., and Hu G.-H. / Photocontrolled microphase separation in a nematic liquid–crystalline diblock copolymer. // *Polymer.* – 2011. – V. 52. – № 7. – P. 1554–1561.
 58. Yu H., Shishido A., Ikeda T., and Iyoda T. / Novel amphiphilic diblock and triblock liquid-crystalline copolymers with well-defined structures prepared by atom transfer radical polymerization. // *Macromol. Rapid Commun.* – 2005. – V. 26. – № 20. – P. 1594–1598.
 59. Komura M., Yoshitake A., Komiyama H., and Iyoda T. / Control of Air-Interface-Induced Perpendicular Nanocylinder Orientation in Liquid Crystal Block Copolymer Films by a Surface-Covering Method. // *Macromolecules.* – 2015. – V. 48. – № 3. – P. 672–678.
 60. Deng W., Albouy P., Lacaze E., Keller P., Wang X., and Li M. / Azobenzene-Containing Liquid Crystal Triblock Copolymers: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly Behavior. // *Macromolecules.* – 2008. – P. 2459–2466.
 61. Han Y.-K., Dufour B., Wu W., Kowalewski T., and Matyjaszewski K. / Synthesis and Characterization of New Liquid-Crystalline Block Copolymers with p-Cyanoazobenzene Moieties and Poly(n -butyl acrylate) Segments Using Atom-Transfer Radical Polymerization. // *Macromolecules.* – 2004. – V. 37. – № 25. – P. 9355–9365.
 62. Rajasekhar T., Trinadh M., Sahoo R., Dhara S., and Sainath A. V. S. / Synthesis and

- characterization of novel ABA-type azobenzene-containing tri-block copolymers from telechelic polystyrene. // *Des. Monomers Polym.* – 2015. – V. 18. – № 2. – P. 145–156.
63. Maeda R., Hayakawa T., Tokita M., Kikuchi R., Kouki J., Kakimoto M. A., and Urushibata H. / Double liquid crystalline side-chain type block copolymers for hierarchically ordered nanostructures: Synthesis and morphologies in the bulk and thin film. // *React. Funct. Polym.* – 2009. – V. 69. – № 7. – P. 519–529.
 64. Zhao Y., Tong X., and Zhao Y. / Photoinduced microphase separation in block copolymers: Exploring shape incompatibility of mesogenic side groups. // *Macromol. Rapid Commun.* – 2010. – V. 31. – № 11. – P. 986–990.
 65. Yu H., Kobayashi T., and Hu G. H. / Photocontrolled microphase separation in a nematic liquid-crystalline diblock copolymer. // *Polymer.* – 2011. – V. 52. – № 7. – P. 1554–1561.
 66. Liu J. H. and Chiu Y. H. / Behaviors of self-assembled diblock copolymer with pendant photosensitive azobenzene segments. // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2010. – V. 48. – № 5. – P. 1142–1148.
 67. He X., Sun W., Yan D., and Liang L. / Novel ABC2-type liquid-crystalline block copolymers with azobenzene moieties prepared by atom transfer radical polymerization. // *Eur. Polym. J.* – 2008. – V. 44. – № 1. – P. 42–49.
 68. Forcén P., Oriol L., Sánchez C., Alcalá R., Hvilsted S., Jankova K., and Loos J. / Synthesis, characterization and photoinduction of optical anisotropy in liquid crystalline diblock azo-copolymers. // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2007. – V. 45. – № 10. – P. 1899–1910.
 69. Aoki K., Iwata T., Nagano S., and Seki T. / Light-directed anisotropic reorientation of mesopatterns in block copolymer monolayers. // *Macromol. Chem. Phys.* – 2010. – V. 211. – № 23. – P. 2484–2489.
 70. Sano M., Nakamura S., Hara M., Nagano S., Shinohara Y., Amemiya Y., and Seki T. / Pathways toward Photoinduced Alignment Switching in Liquid Crystalline Block Copolymer Films. // *Macromolecules.* – 2014. – V. 47. – № 20. – P. 7178–7186.
 71. Sano M., Hara M., Nagano S., Shinohara Y., Amemiya Y., and Seki T. / New Aspects for the Hierarchical Cooperative Motions in Photoalignment Process of Liquid Crystalline Block Copolymer Films. // *Macromolecules.* – 2015. – P. 150325093710005.
 72. Fu S. and Zhao Y. / Orientation of Azobenzene Mesogens in Side-Chain Liquid Crystalline Polymers: Interplay between Effects of Mechanical Stretching,

- Photoisomerization and Thermal Annealing. // *Macromolecules*. – 2015. – V. 48. – № 15. – P. 5088–5098.
73. van Zoelen W., Asumaa T., Ruokolainen J., Ikkala O., and ten Brinke G. / Phase Behavior of Solvent Vapor Annealed Thin Films of PS-*b*-P4VP(PDP) Supramolecules. // *Macromolecules*. – 2008. – V. 41. – № 9. – P. 3199–3208.
 74. Tung S.-H., Kalarickal N. C., Mays J. W., and Xu T. / Hierarchical Assemblies of Block-Copolymer-Based Supramolecules in Thin Films. // *Macromolecules*. – 2008. – V. 41. – № 17. – P. 6453–6462.
 75. Valkama S., Ruotsalainen T., Nykänen A., Laiho A., Kosonen H., ten Brinke G., Ikkala O., and Ruokolainen J. / Self-Assembled Structures in Diblock Copolymers with Hydrogen-Bonded Amphiphilic Plasticizing Compounds. // *Macromolecules*. – 2006. – V. 39. – № 26. – P. 9327–9336.
 76. Böhme M., Kuila B., Schlörb H., Nandan B., and Stamm M. / Thin films of block copolymer supramolecular assemblies: Microphase separation and nanofabrication. // *Phys. status solidi*. – 2010. – V. 247. – № 10. – P. 2458–2469.
 77. Nandan B., Vyas M. K., Böhme M., and Stamm M. / Composition-Dependent Morphological Transitions and Pathways in Switching of Fine Structure in Thin Films of Block Copolymer Supramolecular Assemblies. // *Macromolecules*. – 2010. – V. 43. – № 5. – P. 2463–2473.
 78. Tokarev I., Krenek R., Burkov Y., Schmeisser D., Sidorenko A., Minko S., and Stamm M. / Microphase Separation in Thin Films of Poly(styrene- *block*-4-vinylpyridine) Copolymer-2-(4'-Hydroxybenzeneazo)benzoic Acid Assembly. // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38. – № 2. – P. 507–516.
 79. Tang C., Lennon E. M., Fredrickson G. H., Kramer E. J., and Hawker C. J. / Evolution of Block Copolymer Lithography to Highly Ordered Square Arrays. // *Science*. – 2008. – V. 322. – № 59. – P. 429–432.
 80. Chiang W.-S., Lin C.-H., Yeh C.-L., Nandan B., Hsu P.-N., Lin C.-W., Chen H.-L., and Chen W.-C. / Tetragonally Packed Cylinder Structure of Comb-Coil Block Copolymer Bearing Heteroarm Star Architecture. // *Macromolecules*. – 2009. – V. 42. – № 6. – P. 2304–2308.
 81. Nandan B., Gowd E. B., Bigall N. C., Eychmüller A., Formanek P., Simon P., and Stamm M. / Arrays of Inorganic Nanodots and Nanowires Using Nanotemplates Based on

- Switchable Block Copolymer Supramolecular Assemblies. // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – V. 19. – № 17. – P. 2805–2811.
82. Sidorenko A., Tokarev I., Minko S., and Stamm M. / Ordered Reactive Nanomembranes/Nanotemplates from Thin Films of Block Copolymer Supramolecular Assembly. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – № 40. – P. 12211–12216.
 83. Bhoje Gowd E., Nandan B., Vyas M. K., Bigall N. C., Eychmüller A., Schlörb H., and Stamm M. / Highly ordered palladium nanodots and nanowires from switchable block copolymer thin films. // *Nanotechnology.* – 2009. – V. 20. – № 41. – P. 415302.
 84. Liu X. and Stamm M. / Ultrahigh-Density Carbon Nanoring Arrays on Silicon Wafer through Templated Solution Deposition Method. // *Macromol. Rapid Commun.* – 2009. – V. 30. – № 15. – P. 1345–1349.
 85. Křenek R., Cimrová V., and Stamm M. / Incorporation of Dyes into Polystyrene- block - poly(4-vinylpyridine) Nanotemplates. // *Macromol. Symp.* – 2008. – V. 268. – № 1. – P. 86–90.
 86. Liu X. and Stamm M. / Fabrication of Highly Ordered Polymeric Nanodot and Nanowire Arrays Templated by Supramolecular Assembly Block Copolymer Nanoporous Thin Films. // *Nanoscale Res. Lett.* – 2009. – V. 4. – № 5. – P. 459–464.
 87. Sinturel C., Vayer M., Morris M., and Hillmyer M. / Solvent Vapor Annealing of Block Polymer Thin Films. // *Macromolecules.* – 2013. – V. 46. – № 14. – P. 5399–5415.
 88. Wu S. and Bubeck C. / Macro- and Microphase Separation in Block Copolymer Supramolecular Assemblies Induced by Solvent Annealing. // *Macromolecules.* – 2013. – V. 46. – № 9. – P. 3512–3518.
 89. Vapaavuori J., Grosrenaud J., Pellerin C., and Bazuin C. G. / In Situ Photocontrol of Block Copolymer Morphology During Dip-Coating of Thin Films. // *ACS Macro Lett.* – 2015. – P. 1158–1162.
 90. del Barrio J., Blasco E., Oriol L., Alcalá R., and Sánchez-Somolinos C. / Diblock copolymer-azobenzene complexes through hydrogen bonding: Self-assembly and stable photoinduced optical anisotropy. // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2013. – V. 51. – № 8. – P. 1716–1725.
 91. Boiko N. I., Shibaev V. P., and Kozlovsky M. / Kinetically controlled phase transitions in liquid-crystalline polymers. III. Influence of the molecular weight and annealing temperature on two-dimensional K phase formation in a side-chain polyacrylate. // *J.*

- Polym. Sci. Part B Polym. Phys. – 2005. – V. 43. – № 17. – P. 2352–2360.
92. Wang D., Ye G., and Wang X. / Synthesis of aminoazobenzene-containing diblock copolymer and photoinduced deformation behavior of its micelle-like aggregates. // *Macromol. Rapid Commun.* – 2007. – V. 28. – № 23. – P. 2237–2243.
 93. Fischer E. / Calculation of photostationary states in systems $A \rightleftharpoons B$ when only A is known. // *J. Phys. Chem.* – 1967. – V. 71. – № 11. – P. 3704–3706.
 94. Albertsson A.-C., Coates G. W., Genzer J., Kobayashi S., Lee K.-S., Leibler L., Long T. E., Manners I., Möller M., Okay O., Terentjev E. M., Vicent M. J., Voit B., Wiesner U., and Zhang X. / *Chromatography, Foams, Copolymers. Advances in Polymer Science.* // *Adv. Polym. Sci.* – 1986. – V. 73 – P. 156.
 95. Hallensleben M. L. and Weichart B. / Photoresponsive polymers. // *Polym. Bull.* – 1989. – V. 22. – № 5–6. – P. 553–556.
 96. Barner-Kowollik C., Ed. / *Handbook of RAFT Polymerization.* // Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2008. – 543 p.
 97. Odian G. / *Principles of Polymerization.* // Hoboken: John Wiley & Sons. – 2004. – 832 p.
 98. Mayo F. R. / Chain Transfer in the Polymerization of Styrene: The Reaction of Solvents with Free Radicals¹. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1943. – V. 65. – № 12. – P. 2324–2329.
 99. Chernikova E. V., Vishnevetskii D. V., Garina E. S., Plutalova A. V., Litmanovich E. A., Korolev B. A., Shlyakhtin A. V., Kostina Y. V., and Bondarenko G. N. / Controlled synthesis of multiblock copolymers by pseudoliving radical polymerization via the reversible addition-fragmentation chain-transfer mechanism. // *Polym. Sci. Ser. B.* – 2012. – V. 54. – № 3–4. – P. 127–141.
 100. Wang X., Kumar J., Tripathy S. K., Li L., Chen J.-I., and Marturunkakul S. / Epoxy-Based Nonlinear Optical Polymers from Post Azo Coupling Reaction. // *Macromolecules.* – 1997. – V. 30. – № 96. – P. 219–225.
 101. Vishnevetskii D. V., Chernikova E. V., Garina E. S., and Sivtsov E. V. / Effect of the chemical natures of a monomer and a leaving group in symmetric trithiocarbonate as a reversible addition-fragmentation chain-transfer agent on the position of the trithiocarbonate group in macromolecules. // *Polym. Sci. Ser. B.* – 2013. – V. 55. – № 9–10. – P. 515–525.
 102. Funt B. L. and Ogryzlo E. A. / Copolymerization of butyl acrylate and vinylpyridine. // *J.*

- Polym. Sci. – 1957. – V. 25. – № 110. – P. 279–284.
103. Litmanovich E. A., Chernikova E. V., and Zhirnov A. E. / Influence of chain microstructure of acrylic acid and 4-vinylpyridine copolymers on their aggregative stability and adsorption from aqueous solutions. // Polym. Sci. Ser. C. – 2017. – V. 59. – № 1. – P. 49–59.
 104. Sivtsov E. V., Gostev A. I., Parilova E. V., Dobrodumov A. V., and Chernikova E. V. / The potential of ¹H NMR spectroscopy for studying the kinetics and mechanism of controlled radical polymerization with reversible chain transfer. // Polym. Sci. Ser. C. – 2015. – V. 57. – № 1. – P. 110–119.
 105. Poutanen M., Ikkala O., and Priimagi A. / Structurally Controlled Dynamics in Azobenzene-Based Supramolecular Self-Assemblies in Solid State. // Macromolecules. – 2016. – V. 49. – № 11. – P. 4095–4101.
 106. Soininen A. J., Tanionou I., Ten Brummelhuis N., Schlaad H., Hadjichristidis N., Ikkala O., Raula J., Mezzenga R., and Ruokolainen J. / Hierarchical structures in lamellar hydrogen bonded LC side chain diblock copolymers. // Macromolecules. – 2012. – V. 45. – № 17. – P. 7091–7097.
 107. Freidzon Y. S., Talroze R. V., Boiko N. I., Kostromin S. G., Shibaev V. P., and Platé N. A. / Thermotropic liquid-crystalline polymers XXIII. Peculiarities of uniaxial orientation of comb-like liquid-crystalline polymers under mechanical stress. // Liq. Cryst. – 1988. – V. 3. – № 1. – P. 127–132.
 108. Green P. F. and Limary R. / Block copolymer thin films: pattern formation and phase behavior. // Adv. Colloid Interface Sci. – 2001. – V. 94. – № 1–3. – P. 53–81.
 109. Lyakhova K. S., Horvat A., Zvelindovsky A. V., and Sevink G. J. A. / Dynamics of Terrace Formation in a Nanostructured Thin Block Copolymer Film. // Langmuir. – 2006. – V. 22. – № 13. – P. 5848–5855.
 110. Zhao J., Tian S., Wang Q., Liu X., Jiang S., Ji X., An L., and Jiang B. / Nanoscopic surface patterns of diblock copolymer thin films. // Eur. Phys. J. E. – 2005. – V. 16. – № 1. – P. 49–56.
 111. Park S., Cheng X., Böker A., and Tsarkova L. / Hierarchical Manipulation of Block Copolymer Patterns on 3D Topographic Substrates: Beyond Graphoepitaxy. // Adv. Mater. – 2016. – V. 28. – № 32. – P. 6900–6905.
 112. Park S.-Y., Sul W.-H., and Chang Y.-J. / A Study on the Selectivity of Toluene/Ethanol

- Mixtures on the Micellar and Ordered Structures of Poly(styrene- *b* -4-vinylpyridine) Using Small-angle X-ray Scattering, Generalized Indirect Fourier Transform, and Transmission Electron Microscopy. // *Macromolecules*. – 2007. – V. 40. – № 10. – P. 3757–3764.
113. Labarthe F. L., Freiberg S., Pellerin C., Pézolet M., Natansohn A., and Rochon P. / Spectroscopic and Optical Characterization of a Series of Azobenzene-Containing Side-Chain Liquid Crystalline Polymers. // *Macromolecules*. – 2000. – V. 33. – № 18. – P. 6815–6823.
 114. Menzel H., Weichert B., Schmidt A., Paul S., Knoll W., Stumpe J., and Fischer T. / Small-Angle X-ray Scattering and Ultraviolet-Visible Spectroscopy Studies on the Structure and Structural Changes in Langmuir-Blodgett Films of Polyglutamates with Azobenzene Moieties Tethered by Alkyl Spacers of Different Length. // *Langmuir*. – 1994. – V. 10. – № 6. – P. 1926–1933.
 115. Griffiths J. / II. Photochemistry of azobenzene and its derivatives. // *Chem. Soc. Rev.* – 1972. – V. 1. – № 4. – P. 481–493.
 116. Беккер Г. О., Ed. / Введение в фотохимию органических соединений. // СПб: Химия. – 1973. – 384 p.
 117. Jellen C.-P. and Bettermann H. / Measuring molecular aggregates in sub-attomolar solutions. // *J. Mol. Struct.* – 2005. – V. 744–747 – P. 121–125.
 118. Würthner F., Yao S., Debaerdemaeker T., and Wortmann R. / Dimerization of merocyanine dyes. Structural and energetic characterization of dipolar dye aggregates and implications for nonlinear optical materials. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – № 32. – P. 9431–9447.
 119. Meier J. G., Ruhmann R., and Stumpe J. / Planar and homeotropic alignment of LC polymers by the combination of photoorientation and self-organization. // *Macromolecules*. – 2000. – V. 33. – № 3. – P. 843–850.
 120. Shibaev V. P., Kostromin S. G., and Ivanov S. A. / Photoregulation of the Optical Properties of Comb-Shaped Polymers with Mesogenic Groups and the Problems of the Data Recording. // *Polym. Sci. Ser. A*. – 1997. – V. 39. – № 1. – P. 36–54.
 121. Han M. and Ichimura K. / In-plane and tilt reorientation of p-methoxyazobenzene side chains tethered to liquid crystalline polymethacrylates by irradiation with 365 nm light. // *Macromolecules*. – 2001. – V. 34. – № 1. – P. 90–98.

122. Schoelch S., Vapaavuori J., Rollet F.-G., and Barrett C. J. / The Orange Side of Disperse Red 1: Humidity-Driven Color Switching in Supramolecular Azo-Polymer Materials Based on Reversible Dye Aggregation. // *Macromol. Rapid Commun.* – 2017. – V. 38. – № 1. – P. 1600582.
123. Han M., Morino S., and Ichimura K. / Factors Affecting In-Plane and Out-of-Plane Photoorientation of Azobenzene Side Chains Attached to Liquid Crystalline Polymers Induced by Irradiation with Linearly Polarized Light. // *Macromolecules.* – 2000. – V. 33. – № 17. – P. 6360–6371.
124. Bobrovsky A., Shibaev V., Bubnov A., Hamplová V., Kaspar M., Pocięcha D., and Glogarová M. / Effect of molecular structure and thermal treatment on photo-optical properties of photochromic azobenzene-containing polymer films. // *Macromol. Chem. Phys.* – 2011. – V. 212. – № 4. – P. 342–352.
125. Läscher L., Fischer T., Stumpe J., Kostromin S., Ivanov S., Shibaev V., and Ruhmann R. / Photoinduced Optical Anisotropy in Amorphous Films of Liquid Crystalline Polymers. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1994. – V. 253. – № 1. – P. 1–10.
126. Yu H., Kobayashi T., and Ge Z. / Precise control of photoinduced birefringence in azobenzene-containing liquid-crystalline polymers by post functionalization. // *Macromol. Rapid Commun.* – 2009. – V. 30. – № 20. – P. 1725–1730.
127. Ryabchun A., Bobrovsky A., Chun S. H., and Shibaev V. / A novel generation of photoactive comb-shaped polyamides for the photoalignment of liquid crystals. // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2013. – V. 51. – № 19. – P. 4031–4041.
128. Jia L., Albouy P. A., Di Cicco A., Cao A., and Li M. H. / Self-assembly of amphiphilic liquid crystal block copolymers containing a cholesteryl mesogen: Effects of block ratio and solvent. // *Polymer.* – 2011. – V. 52. – № 12. – P. 2565–2575.
129. Bobrovsky A., Mochalov K., Chistyakov A., Oleinikov V., and Shibaev V. / AFM study of laser-induced crater formation in films of azobenzene-containing photochromic nematic polymer and cholesteric mixture. // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2014. – V. 275 – P. 30–36.
130. Lee S., Kang H. S., and Park J.-K. / Directional Photofluidization Lithography: Micro/Nanostructural Evolution by Photofluidic Motions of Azobenzene Materials. // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24. – № 16. – P. 2069–2103.

131. Fabbri F., Garrot D., Lahlil K., Boilot J. P., Lassailly Y., and Peretti J. / Evidence of Two Distinct Mechanisms Driving Photoinduced Matter Motion in Thin Films Containing Azobenzene Derivatives. // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 115. – № 6. – P. 1363–1367.
132. Vapaavuori J., Priimagi A., and Kaivola M. / Photoinduced surface-relief gratings in films of supramolecular polymer–bisazobenzene complexes. // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – № 25. – P. 5260.
133. Eich M., Wendorff J. H., Kunststoff-institut D., Darmstadt D., Reck B., and Ringsdorf H. / Reversible digital and holographic optical storage in polymeric liquid crystals. // *Macromol. Rapid Commun.* – 1987. – V. 63 – P. 59–63.
134. Probst C., Meichner C., Audorff H., Walker R., Kreger K., Kador L., and Schmidt H. / Improving holographic writing performance of photo-orientable azobenzene polymers by molecular glasses. // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* – 2016. – V. 54. – № 20. – P. 2110–2117.
135. Kawano K., Ishii T., Minabe J., Niitsu T., Nishikata Y., and Baba K. / Holographic recording and retrieval of polarized light by use of polyester containing cyanoazobenzene units in the side chain. // *Opt. Lett.* – 1999. – V. 24. – № 18. – P. 1269–1271.
136. Pietsch U., Rochon P., and Natansohn A. / Formation of a Buried Lateral Density Grating in Azobenzene Polymer Films. // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 12. – № 15. – P. 1129–1132.
137. Sobolewska A., Zawada J., and Bartkiewicz S. / Biphotonic photochromic reaction results in an increase in the efficiency of the holographic recording process in an azo polymer. // *Langmuir.* – 2014. – V. 30. – № 1. – P. 17–21.
138. Ivanov M., Priimagi A., and Rochon P. / Effect of saturation on the diffraction efficiency of holographically recorded gratings in azopolymer films. // *Opt. Express.* – 2009. – V. 17. – № 2. – P. 844–849.
139. Kim D. Y., Li L., Jiang X. L., Shivshankar V., Kumar J., and Tripathy S. K. / Polarized Laser Induced Holographic Surface Relief Gratings on Polymer Films. // *Macromolecules.* – 1995. – V. 28. – № 26. – P. 8835–8839.
140. Forcén P., Oriol L., Sánchez C., Rodríguez F. J., Alcalá R., Hvilsted S., and Jankova K. / Methacrylic azopolymers for holographic storage: A comparison among different polymer types. // *Eur. Polym. J.* – 2007. – V. 43. – № 8. – P. 3292–3300.
141. Forcén P., Oriol L., Sánchez C., Rodríguez F. J., Alcalá R., Hvilsted S., and Jankova K. / Volume holographic storage and multiplexing in blends of PMMA and a block

- methacrylic azopolymer, using 488 nm light pulses in the range of 100 ms to 1 s. // *Eur. Polym. J.* – 2008. – V. 44. – № 1. – P. 72–78.
142. Häckel M., Kador L., Kropp D., and Schmidt H. W. / Polymer blends with azobenzene-containing block copolymers as stable rewritable volume holographic media. // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19. – № 2. – P. 227–231.
 143. Rochon P., Batalla E., and Natansohn A. / Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films. // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 66. – № 2. – P. 136–138.
 144. Ortler R., Bräuchle C., Miller A., and Riepl G. / Reversible holographic-optical data storage in cholesteric liquid-crystalline siloxanes. // *Macromol. Rapid Commun.* – 1989. – V. 10. – № 4. – P. 189–194.
 145. Ono H., Emoto A., Takahashi F., Kawatsuki N., and Hasegawa T. / Highly stable polarization gratings in photocrosslinkable polymer liquid crystals. // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 94. – № 3. – P. 1298–1303.
 146. Zhao F., Wang C., Qin M., Zeng P., and Cai P. / Polarization holographic gratings in an azobenzene copolymer with linear and circular photoinduced birefringence. // *Opt. Commun.* – 2015. – V. 338 – P. 461–466.
 147. Barrett C. J., Natansohn A. L., and Rochon P. L. / Mechanism of Optically Inscribed High-Efficiency Diffraction Gratings in Azo Polymer Films. // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – № 21. – P. 8836–8842.
 148. Lagugné Labarthe F., Buffeteau T., and Sourisseau C. / Analyses of the Diffraction Efficiencies, Birefringence, and Surface Relief Gratings on Azobenzene-Containing Polymer Films. // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – № 15. – P. 2654–2662.
 149. García-Amorós J. and Velasco D. / Recent advances towards azobenzene-based light-driven real-time information-transmitting materials. // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2012. – V. 8 – P. 1003–1017.
 150. Barrett C., Natansohn A., and Rochon P. / Cis-Trans Thermal Isomerization Rates of Bound and Doped Azobenzenes in a Series of Polymers. // *Chem. Mater.* – 1995. – V. 7. – № 5. – P. 899–903.
 151. Garcia-Amorós J. and Velasco D. / Understanding the fast thermal isomerisation of azophenols in glassy and liquid-crystalline polymers. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – № 7. – P. 3108.
 152. Ho M.-S., Natansohn a., Barrett C., and Rochon P. / Azo polymers for reversible optical

- storage. 8. The effect of polarity of the azobenzene groups. // *Can. J. Chem.* – 1995. – V. 73. – № 11. – P. 1773–1778.
153. Meng X., Natansohn A., Barrett C., and Rochon P. / Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 10. Cooperative Motion of Polar Side Groups in Amorphous Polymers. // *Macromolecules.* – 1996. – V. 29. – № 3. – P. 946–952.
154. Ho M. S., Natansohn A., and Rochon P. / Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 7. The Effect of the Size of the Photochromic Groups. // *Macromolecules.* – 1995. – V. 28. – № 18. – P. 6124–6127.
155. Song O.-K., Wang C. H., and Pauley M. A. / Dynamic Processes of Optically Induced Birefringence of Azo Compounds in Amorphous Polymers below T_g . // *Macromolecules.* – 1997. – V. 30. – № 22. – P. 6913–6919.
156. Cojocariu C. and Rochon P. / Synthesis and optical storage properties of a novel polymethacrylate with benzothiazole azo chromophore in the side chain. // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14. – № 19. – P. 2909.
157. Maertens C., Dubois P., Jérôme R., Blanche P.-A., and Lemaire P. C. / Dynamics of the photo-induced orientation and relaxation of new polymethacrylates containing carbazoyl and azobenzene pendant groups. // *Polym. Int.* – 1999. – V. 48. – № 3. – P. 205–211.
158. Choi D. H. and Kang S. H. / Dynamic Behavior of Photoinduced Birefringence of Copolymers Containing Aminonitro Azobenzene Chromophore in the Side Chain. // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 1999. – V. 20. – № 10. – P. 1186–1194.
159. Rosenhauer R., Fischer T., Czapla S., Stumpe J., Viñuales A., Pinol M., and Serrano J. L. / Photo-Induced Alignment of LC Polymers by Photoorientation and Thermotropic Self-Organization. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2001. – V. 364. – № 1. – P. 295–304.
160. Nandan B., Kuila B. K., and Stamm M. / Supramolecular assemblies of block copolymers as templates for fabrication of nanomaterials. // *Eur. Polym. J.* – 2011. – V. 47. – № 4. – P. 584–599.

БЛАГОДАРНОСТИ

Прежде всего автор хотел бы поблагодарить своего научного руководителя Наталью Ивановну Бойко за постоянное внимание, поддержку в работе и помощь в обсуждении результатов.

Автор благодарит Татьяну Васильевну Гроховскую за выполнение ДСК измерений, Сергея Савельевича Абрамчука за помощь в проведении исследований методом ПЭМ, Александра Васильевича Рябчуна за проведение голографических экспериментов.

Также автор выражает искреннюю благодарность Елене Вячеславовне Черниковой за постоянную помощь в работе по синтезу блок-сополимеров и за предоставленные ОПЦ-агенты.

Автор благодарит всех сотрудников лаборатории Химических превращений полимеров кафедры ВМС, в особенности заведующего лабораторией Валерия Петровича Шibaева, за поддержку и помощь в выполнении работы.

Автор благодарен за финансовую поддержку РФФИ (грант №16-29-05140) и РНФ (грант № 14-13-00379).