

УДК 541(64+14):535.3

# ФОТОРЕГУЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ С БОКОВЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ И ПРОБЛЕМЫ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ<sup>1</sup>

© 1997 г. В. П. Шибаев\*, С. Г. Костромин\*, С. А. Иванов\*\*

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.

Химический\* и физический\*\* факультеты

119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 15.07.96 г.

Принята в печать 30.07.96 г.

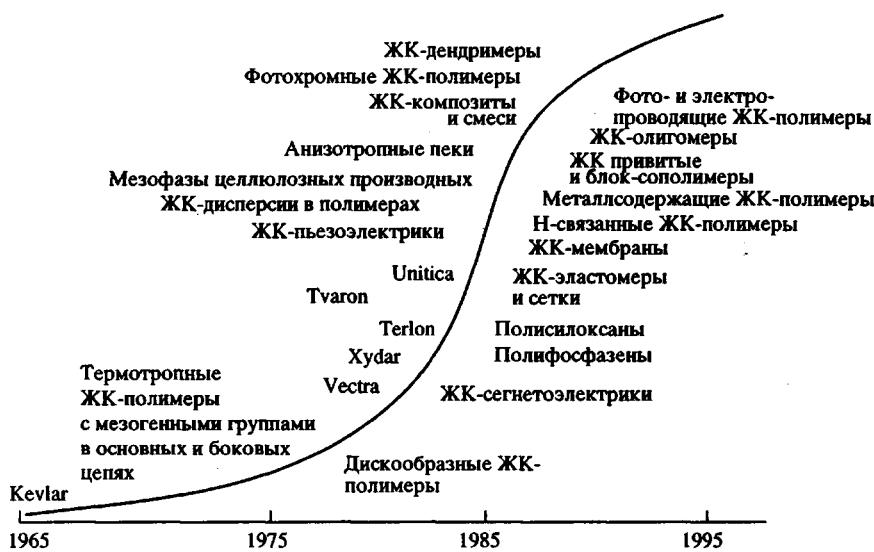
Дан обзор результатов исследований в области создания и изучения фотохромных гребнеобразных полимеров с боковыми мезогенными группами. Рассмотрены проблемы синтеза фотохромных ЖК- и аморфных сополимеров, содержащих азобензольные фрагменты. Основное внимание удалено обсуждению фотохимических и структурных превращений, сопровождающих процессы *транс-циклизомеризации* фотохромных звеньев, приводящих к изменению супрамолекулярной структуры. Показано, что свет может быть использован в качестве регулирующего внешнего поля, позволяющего осуществлять локальную обратимую ориентацию мезогенных групп. Это дает возможность использовать такие сополимеры в качестве новых активных фоточувствительных сред для записи информации и в системах оптической памяти.

## ВВЕДЕНИЕ

Среди актуальных направлений физикохимии полимеров последнего десятилетия область исследований, относящихся к полимерным ЖК-системам, охватывающим не только "чистые" ЖК-полимеры, но и разнообразные композиционные материалы, включающие ЖК-компоненты, развивалась наиболее стремительно. К числу последних следует отнести дисперсии жидкких кристаллов в полимерных матрицах (так называемые электрооптические композиты или Polymer Dispersed

Liquid Crystal Films), капсулированные холестерические жидкие кристаллы (холестерические пленки), смеси аморфных полимеров с малыми добавками низкомолекулярных жидких кристаллов, а также многие другие более сложные композиционные системы.

Интенсивность развития этих исследований за последние 30 лет можно качественно представить в виде кривой, слева и справа от которой приведены основные представители ЖК-полимеров и композитов, разработанные за это время.



<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33820).

Появление семейства первых лиотропных ЖК-систем на основе ароматических полиамидов и становление промышленного производства волокна Kevlar сыграло определяющую роль для последующего бурного развития работ в области прежде всего синтеза термотропных полимеров, содержащих мезогенные группы в основных и боковых цепях макромолекул. Наряду с чисто научными исследованиями, посвященными синтезу и изучению дискообразных ЖК-полимеров, полимерных ЖК-сегнетоэлектриков, ЖК-эластомеров и сеток, линейных мезоморфных полимеров (полисилоксанов и полифосфазенов), широким фронтом развивались прикладные работы, позволившие в достаточно короткие сроки осуществить производство новых высокопрочных высокомодульных волокон (Terlon, Unitica, Tvaron и т.д.) и суперпрочных пластиков на основе термотропных полимеров (Xydar, Vectra и т.д.).

Как видно из приведенной диаграммы, в последние годы темп научных и прикладных исследований несколько снизился. В то же время продолжается более углубленное изучение многочисленных ЖК-полимеров, созданных на предыдущих этапах, а в число новых ЖК-систем включаются все более сложные и как правило более тонко организованные объекты, в том числе многокомпонентные ЖК-системы, металлоконтактирующие ЖК-полимеры, ЖК-полимеры, стабилизованные водородными связями, фотохромные и ионогенные ЖК-полимеры, ЖК-дендримеры и т.д.

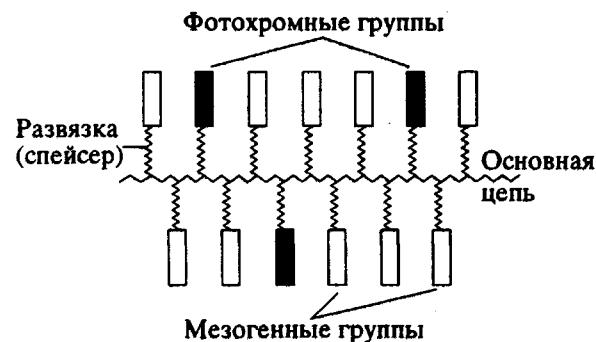
Рассматривая многообразие ЖК-систем, существующих в настоящее время, следует вспомнить слова академика В.А. Каргина, впервые прозорливо указавшего на возможность реализации ЖК-состояния в полимерных системах. В своей работе, опубликованной еще в 1941 г. в "Журнале физической химии" [1], он писал: "...взаимодействия между большими молекулами будут достаточно велики даже при весьма слабом взаимодействии отдельных звеньев. Следствием этого... может явиться ориентировка таких больших изогнутых молекул в некотором общем направлении при полном отсутствии упорядоченного расположения отдельных звеньев. Поэтому для высокополимеров можно ожидать существования жидкокристаллического состояния в большой области температур".

Уже значительно позже, в начале 60-х годов, когда в бывшем СССР благодаря инициативе В.А. Каргина широким фронтом развернулись исследования в области физикохимии макромолекулярных соединений, появилась серия работ В.А. Каргина, Н.А. Платэ, В.П. Шибаева, Б.С. Петрухина и Ю.А. Зубова, посвященных исследованию гребнеобразных полимеров – поликарилатов, поливиниловых эфиров и других полимеров, содержащих длинные боковые алифатические разветвления в

каждом мономерном звене. Именно эти полимеры, структура которых была описана в рамках ротационно-кристаллического состояния [2–6] (являющегося по существу одной из разновидностей смектической ЖК-фазы), и послужили в дальнейшем основой для создания огромного семейства гребнеобразных ЖК-полимеров, содержащих мезогенные группы в боковых ответвлениях.

Несколько позже [6–9] в школе В.А. Каргина возникла идея использовать гребнеобразные полимеры в качестве матриц для их химического "связывания" с мезогенными группами. Впоследствии метод ковалентного присоединения мезогенных групп к боковым ответвлениям гребнеобразных полимеров получил дальнейшее развитие в работах многих зарубежных ученых и сегодня является общепринятым методом получения термотропных ЖК-полимеров с боковыми мезогенными группами. Именно эти работы и явились основой для создания нового научного направления, связанного с синтезом и исследованием термотропных ЖК-полимеров в данной области макромолекулярной химии [10–16].

В настоящей статье рассмотрены актуальные проблемы создания новых фотоуправляемых полимерных материалов на основе фотохромных ЖК-систем. Схематическое изображение гребнеобразной макромолекулы, содержащей фотохромные и мезогенные группы, показано ниже.



Излагаемые далее результаты получены исследователями химического и физического факультетов МГУ в тесном сотрудничестве с немецкими коллегами из фотохимической лаборатории Гумбольдтского университета в Берлине на примере гребнеобразных полимеров, содержащих мезогенные и фотохромные группы, химически связанные с основной цепью с помощью метиленовых или оксиметиленовых развязок (спейсеров).

Основные проблемы, на решение которых были направлены эти исследования, можно кратко сформулировать следующим образом.

1. Исследование светоиндуцированных фотохимических превращений, происходящих в фотохромных мономерных звеньях, и изучение последующих изменений супрамолекулярной структуры фотохромных полимеров с целью установления

механизма протекающих процессов и построения соответствующей модели.

2. Создание новых фотохромных материалов с локально-регулируемыми свойствами с целью их возможного использования в качестве оптически-активных сред, в виде плоских волноводов и оптических дисков, для информационных систем с оптической памятью.

### ФОТООПТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЗАПИСЬ ИНФОРМАЦИИ

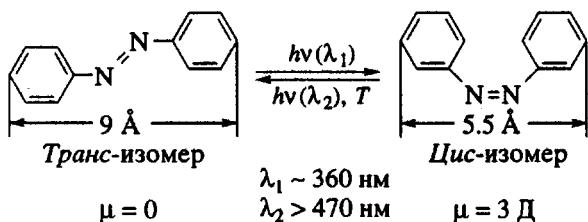
Принцип фотооптической записи заключается в воздействии света определенной длины волны (для этого чаще всего используют лазер) на полимерную пленку, содержащую растворимые в ней или химически связанные с полимером молекулы красителя, способные к конфигурационным превращениям.

#### Смесевые композиции полимеров и фотохромных веществ

Системы, в которых молекулы красителя не связаны химически с полимерной матрицей, а диспергированы в ней (так называемые смесевые композиции), изучаются довольно давно, начиная с классической работы [17], в которой Weigert и Nakashita наблюдали оптическую анизотропию, наведенную поляризованным светом в твердых растворах красителей в желатине. Фотоиндуцированное ДЛП в пленках, полученных из растворов чистых красителей и смесей с разнообразными полимерами, исследовано в большом количестве работ, сведения о которых можно найти в книгах и сборниках [18–25].

Для изучения фотооптических процессов в качестве красителей чаще всего используют разнообразные дихроичные красители, например азобензольные производные, спиропираны, спироказины, стильбены, фульгиды и другие соединения [20, 21, 24].

Среди такого рода красителей наиболее часто применяют ароматические азокрасители, молекулы которых под действием света с длиной волны  $\lambda_1$  подвергаются *транс*-*цис*-изомеризации.



Цис-форма недостаточно стабильна и медленно переходит в транс-форму; этот процесс может быть ускорен при нагревании или облучении светом с  $\lambda_2 > 470 \text{ нм}$ . Очень важный момент транс-

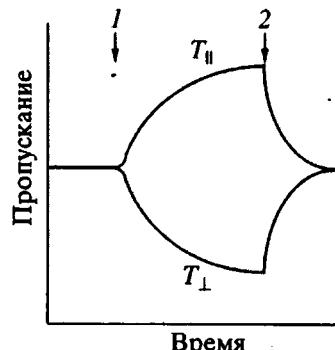


Рис. 1. Схематическое изображение изменения оптического пропускания света в пленке полимера, содержащего небольшое количество растворенного в ней азобензольного красителя в зависимости от времени облучения: 1 – включение света, 2 – выключение света.

цис-изомеризации – изменение формы молекулы азокрасителя, что сопровождается возникновением у нее значительного дипольного момента  $\mu = 3 \text{ Д}$ .

Если свет, под действием которого происходит облучение, является поляризованным, то молекулы красителя ориентируются таким образом, чтобы направление их оптического перехода стало перпендикулярным направлению электрического вектора падающего света [21]. В результате интенсивность прошедшего света  $T$  в направлении, параллельном электрическому вектору  $T_{\parallel}$  (т.е. в направлении поляризации “пишущего” луча), будет увеличиваться, а в направлении, перпендикулярном электрическому вектору  $T_{\perp}$ , будет уменьшаться (рис. 1).

По существу речь идет о том, что если в исходном состоянии ориентация молекул красителя отсутствует, то различные молекулы будут поглощать свет с разной вероятностью. Максимальная вероятность резонансного поглощения света характерна для молекул, направление дипольного момента перехода которых совпадает с направлением электрического вектора световой волны. При перпендикулярном взаимном направлении указанных векторов вероятность поглощения света равна нулю. Таким образом, свет как бы “производит” отбор молекул по их ориентации – этот процесс получил название фотоселекции [21, 22, 26, 27].

Явление фотоселекции изучали в работах [28, 29] на примере “твердых растворов” азобензольных красителей (метиловый оранжевый, метиловый красный) в пленках ПВС, ПММА и ПВА под действием лазерного облучения ( $\lambda = 488 \text{ нм}$ ). Однако индуцированные светом дихроизм и ДЛП (которое было достаточно большим, порядка  $10^{-3}$ ) сохранялись лишь ограниченное время и затем полностью исчезало (рис. 1).

Несколько позже близкие явления наблюдали Вильямс с сотр. [30, 31] на примере смесевых композиций ПММА с фотохромными фульгидами. Значительную фотоиндуцированную оптическую анизотропию ( $\Delta n = 0.2\text{--}0.3$ ) наблюдали и в пленках Ленгмюра-Блодже (ЛБ) ряда азобензольных красителей [25, 32, 33].

Использование смесевых композиций полимеров с красителями в качестве материалов для записи информации имеет ряд существенных недостатков. Как правило, из-за плохой растворимости содержание красителя в полимерной матрице редко превышает 1–5 мол. %, введение более высоких концентраций фотохромных соединений ведет чаще всего к фазовому расслоению. Кроме того, такие смеси чрезвычайно чувствительны к температурным воздействиям; изменение температуры способствует фазовому разделению. И, наконец, стабильность и цикличность работы подобных систем также весьма невелика; процессы релаксации фотоиндуцированного дихроизма и ДЛП, определяемые диффузией низкомолекулярного фотохромного соединения, протекают достаточно быстро, что ведет к существенному изменению указанных оптических характеристик.

Другая ситуация наблюдается для полимеров, содержащих фотохромные молекулы (или их фрагменты), химически связанные с макромолекулами. По существу они представляют собой со-полимеры, одним из компонентов которых является фотохромное мономерное звено. В этом случае в состав ЖК-полимеров удается вводить на порядок большую концентрацию красителя без разрушения мезофазы, а стабильность таких систем уже исчисляется годами [34].

Впервые возможность использования фотохромных ЖК-сополимеров для оптической записи информации была продемонстрирована в работах немецких ученых [35, 36], которые использовали

пленки смектических и нематических ЖК-сополимеров, содержащих азобензолные фрагменты в качестве фотохромных групп. Наблюдаемые значения фотоиндуцированного ДЛП лежали в пределах  $\Delta n = 10^{-2}$ – $10^{-3}$ . Несколько позже в наших исследованиях фотооптического поведения ЖК-полиакрилатов с цианазобензолными и цианобифенильными группами была продемонстрирована возможность реверсивной записи (и стирания) оптической информации при сохранении высоких значений ДЛП ( $\Delta n = 4 \times 10^{-2}$ ) в течение нескольких лет [37–39].

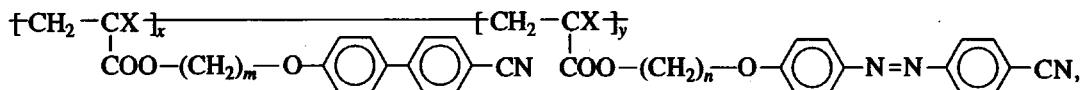
Следует отметить, что начиная с конца 80-х и начала 90-х годов появляется уже значительное число экспериментальных работ, посвященных проблемам записи и хранения информации на фоточromных ЖК и аморфных полимерах, содержащих мезогенные группы в составе боковых ответвлений [40–44].

Хронологию большинства работ и их основные результаты можно найти в недавно опубликованных книгах [21, 24].

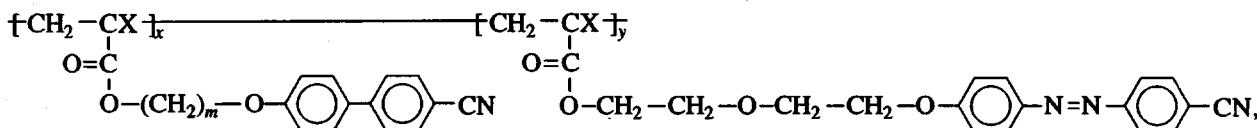
## **Фотохромные гребнеобразные сополимеры с боковыми мезогенными группами**

В исследованиях мы использовали гребнеобразные полимеры, содержащие фотохромные и мезогенные циандифенильные группы, ковалентно связанные с основной цепью при помощи алифатических или оксиалифатических развязок различной длины.

Все сополимеры получали методом радикальной сополимеризации мезогенных и фотохромных акриловых или метакриловых мономеров в растворе при 80°C [34, 37]. Структурные формулы этих сополимеров представлены ниже.



где  $m = 2-6$ ,  $n = 2-6$ , X = H (СПА- $m, n(y)$ ), CH<sub>3</sub> (СПМА- $m, n(y)$ ).



где  $m = 2-6$ , X = H (СПА- $m$ , окси,  $n(y)$ ), CH<sub>3</sub> (СПМА- $m$ , окси,  $n(y)$ ).<sup>2</sup>

<sup>2</sup> В дальнейшем изложении использованы следующие сокращенные обозначения сополимеров: ПА и ПМА соответствуют акриловым и метакриловым основным цепям; *m* и *n* – число метиленовых групп в спейсере для мезогенных и фотохромных мономерных звеньев соответственно; окси – соответствует оксиалифатическому спейсеру в фотохромных звеньях; у – концентрация фотохромных мономерных звеньев, мол. % × 100.

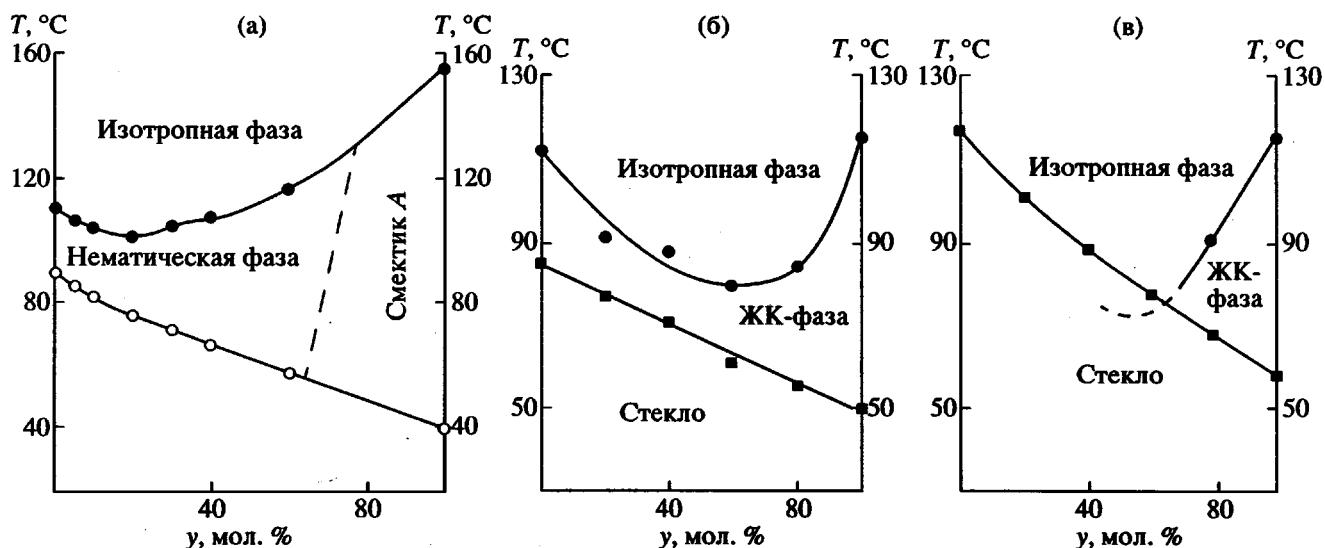
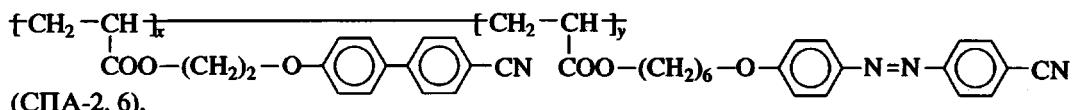


Рис. 2. Фазовые диаграммы фотохромных сополимеров СПА-2,6 (а), СПА-2,окси,4 (б) и СПМА-2,окси,4 (в).

Концентрацию фотохромных звеньев в сополимере варьировали от 5 до 60 мол. %, что дало возможность получить как ЖК, так и аморфные сополимеры.

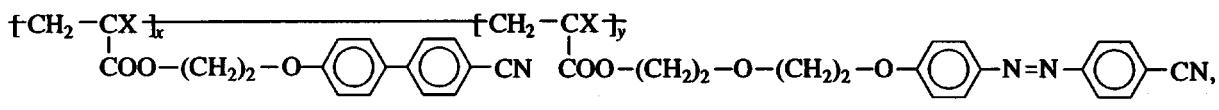
В качестве примера на рис. 2 приведены раз-

личные типы фазовых диаграмм синтезированных сополимеров [44, 45]. Как видно из рис. 2а, ЖК-фаза реализуется для всех составов сополимеров общей формулы



Рисунки 2б и 2в, соответствующие акриловым и метакриловым сополимерам, демонстрируют их су-

щественно различное фазовое поведение, несмотря на одинаковые мезогенные и фотохромные группы



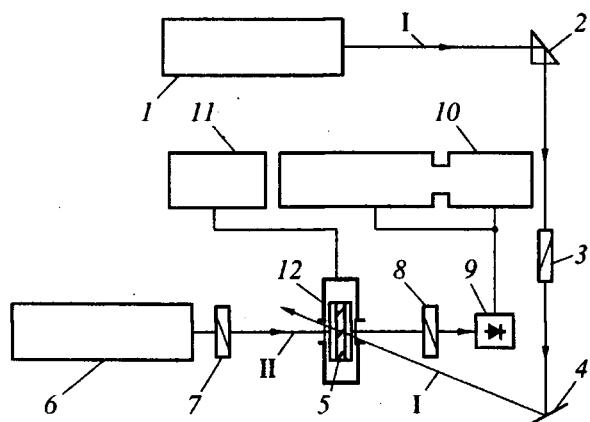
где  $\text{X} = \text{H}$  (СПА-2, окси, 4) и  $\text{CH}_3$  (СПМА-2, окси, 4).

Для акриловых сополимеров этого типа ЖК-фаза, как и в случае СПА-2,6, наблюдается для всего интервала составов, в то время как метакриловые сополимеры при концентрации менее 60 мол. % фотохромного компонента не образуют мезофазу. Последнее, вероятно, связано с тем, что температура стеклования таких сополимеров лежит выше гипотетической  $T_{\text{пр}}$  (показано штриховой линией на рисунке 2в), что затрудняет образование ЖК-фазы по кинетическим причинам. Дальнейшее увеличение концентрации фотохромных звеньев (выше 60 мол. %), понижая  $T_c$ , способствует формированию ЖК-фазы.

**Приготовление образцов для фотооптических исследований.** В зависимости от фазового состоя-

ния полимеров образцы для фотооптических экспериментов готовили различными методами. Расплав ЖК-полимеров помещали в сандвичевую электрооптическую ячейку, снабженную тонким токопроводящим слоем ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ); толщину полимерного слоя регулировали, используя тефлоновые прокладки (от 10 до 100 мкм) [37, 46].

Гомеотропную ориентацию создавали, прилагая электрическое поле (50 Гц, 30–100 В) к изотропному расплаву полимера, затем температуру медленно понижали и отжигали образцы ниже  $T_{\text{пр}}$  в течение продолжительного времени. Таким путем получали прозрачные монодоменные пленки с оптической осью, перпендикулярной стеклянной поверхности ячейки.



**Рис. 3.** Схема экспериментальной фотооптической установки для исследования процессов записи информации на пленках гребнеобразных полимеров: 1 – Аг-лазер; 2 – призма; 3, 7 – поляризаторы; 4 – зеркало; 5 – ЖК-ячейка; 6 – Не-Не-лазер; 8 – анализатор; 9 – фотодиод; 10 – регистрирующая система; 11 – термосистема; 12 – нагревательная ячейка [37].

Для получения планарной ориентации использовали электрооптические ячейки с полимидным покрытием, натертые в одном направлении. Сополимеры отжигали в ячейках в течение нескольких часов, реализуя ориентацию директора параллельно поверхности стекол электрооптической ячейки.

Аморфные сополимеры помещали между двумя стеклянными пластинками с заданным зазором, нагревали выше температуры стеклования и медленно охлаждали.

Все образцы, полученные тремя разными способами, были оптически прозрачны.

**Описание фотооптических экспериментов.** Для проведения фотооптических экспериментов обычно используют различные установки, обязательными элементами которых служат "записывающие" и "считывающие" оптические устройства [14, 34, 47].

В исследованиях мы использовали фотооптическую установку, схема которой изображена на рис. 3 [34, 37]. "Записывающий" луч аргонового лазера I (Аг-лазер 1,  $\lambda = 488$  нм, диаметр пучка ~1 мм), поляризованный вертикально (поляризатор 3) с помощью призмы 2 и зеркала 4 направляли на выбранную часть полимерной пленки, помещенной в электрооптическую ячейку 5, температуру которой регулировали с помощью специального процессора 12 ("Mettler FP-82"). Для регистрации фотоиндированных изменений в полимерной пленке та же часть ячейки одновременно освещалась "считывающим" лазерным лучом II (Не-Не-лазер 6,  $\lambda = 633$  нм), направление электрического вектора которого регулировали поляризатором 7.

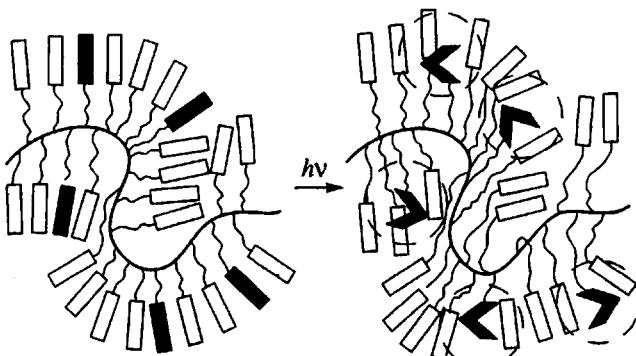
Интенсивность считывающего луча II, прошедшего через ячейку 5 и анализатор 8, анализировали с помощью фотодиода 9 и специально регистрирующей системы 10. Угол между плоскостью поляризации "пишущего" и "считывающего" лучей составлял 45°.

Для измерения коэффициента и интенсивности поглощения "пишущего" луча, проходящего через образец полимера, использовали мониторный канал, который также позволял проводить контроль толщины полимерной пленки. Значения фотоиндированного двойного лучепреломления  $\Delta n_{\text{инд}}$  вычисляли из данных по оценке интенсивностей света, измеренных при положении оси анализатора, параллельном и перпендикулярном поляризации "считывающего" луча II. Знак  $\Delta n$  определяли методом компенсации ДЛП с использованием кварцевой пластинки и клина, вводимых в оптический микроскоп, используемый для исследования полимерных пленок.

#### Фотоориентация мезогенных групп

Главный принцип фотооптической записи основан на активации фотохромных групп, "настроенных" на длину волны записывающего излучения. Эти группы, в частности азобензольные фрагменты сополимеров, использованные в нашей работе, подвергаются серии фотохимических конформационных превращений, и прежде всего, *транс-цик-изомеризации*, следствием чего является изменение формы фотохромных фрагментов.

Ниже схематически показано, как стержнеобразные азобензольные группы, имеющие *транс*-конфигурацию, трансформируются в *цик-изомеры*, имеющие "скрученную" (сломанную) и далеко не мезогенную форму.



Следствием различной вероятности поглощения света фотохромными фрагментами, т.е. следствием фотоселекции, должно явиться появление преимущественной ориентации фотохромных боковых ответвлений. Естественно предположить, что превращения, происходящие в фотохромных фрагментах, должны нарушать, по крайней мере, локальную упаковку соседних мезогенных боковых групп (как показано штриховыми линиями на

приведенной выше схеме). Другими словами, можно с определенностью констатировать, что супрамолекулярная исходная структура полимера должна значительно измениться. При этом важно подчеркнуть, что характер структурных изменений будет в существенной степени зависеть от исходной степени порядка (или беспорядка) всей полимерной матрицы, свободного объема полимера, степени "связанности" (длины спейсера) боковых ответвлений с основной цепью и кинетической гибкости макромолекулы. Очевидно, что процессы структурных перестроек, индуцируемые в первую очередь фотохимическими превращениями фотохромных групп, представляют собой достаточно сложные процессы, включающие прямые и обратные реакции фотоизомеризации, а также структурные превращения, которые могут происходить одновременно с фотохимическими процессами.

В связи с рассмотренной выше самой общей схемой фотооптических превращений в фотохромных сополимерах естественно возникает вопрос о том, нельзя ли использовать свет (или лазерное облучение) для регулирования структуры полимера и создания направленной ориентации мезогенных групп в полимерной пленке? Иными словами, можно ли использовать свет в качестве активного внешнего фактора для регулирования оптических свойств фотохромных гребнеобразных полимеров? Совершенно ясно, что эти вопросы самым непосредственным образом связаны с глобальной проблемой, направленной на создание фотохромных материалов с требуемыми и локально-регулируемыми оптическими свойствами в системах оптической памяти, а также для реверсивной записи, передачи и отображения информации.

Итак, рассмотрим прежде всего процесс фотохимической *транс*-*цис*-изомеризации. На рис. 4 показаны спектры поглощения пленки одного из сополимеров СПА-5,6 (20%) после облучения ртутной лампой в течение различных промежутков времени. При увеличении времени облучения концентрация *транс*-изомеров (пик в области 367 нм быстро уменьшается); прекращение облучения ведет к обратному процессу *цис*-*транс*-изомеризации, который протекает значительно медленнее (десятки часов), так что при облучении устанавливается некоторое фотостационарное равновесие между *транс*- и *цис*-изомерами, определяемое интенсивностью и временем облучения.

Каким же образом эти фотохимические превращения оказывают влияние на ориентацию фотохромных и мезогенных групп сополимеров во время облучения? Наиболее полная информация об ориентации боковых фрагментов гребнеобразных макромолекул может быть получена из анализа поляризационных спектров в УФ-, видимой и ИК-областях, а также результатов угловой

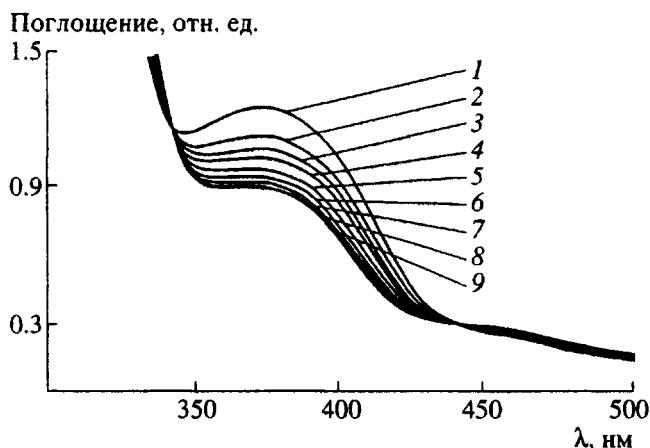


Рис. 4. Спектры поглощения пленки сополимера СПА-5,6 (20%), подвергнутой облучению светом с  $\lambda = 365$  нм в течение 0 (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 5 (5), 7 (6), 10 (7), 15 (8) и 25 мин (9).

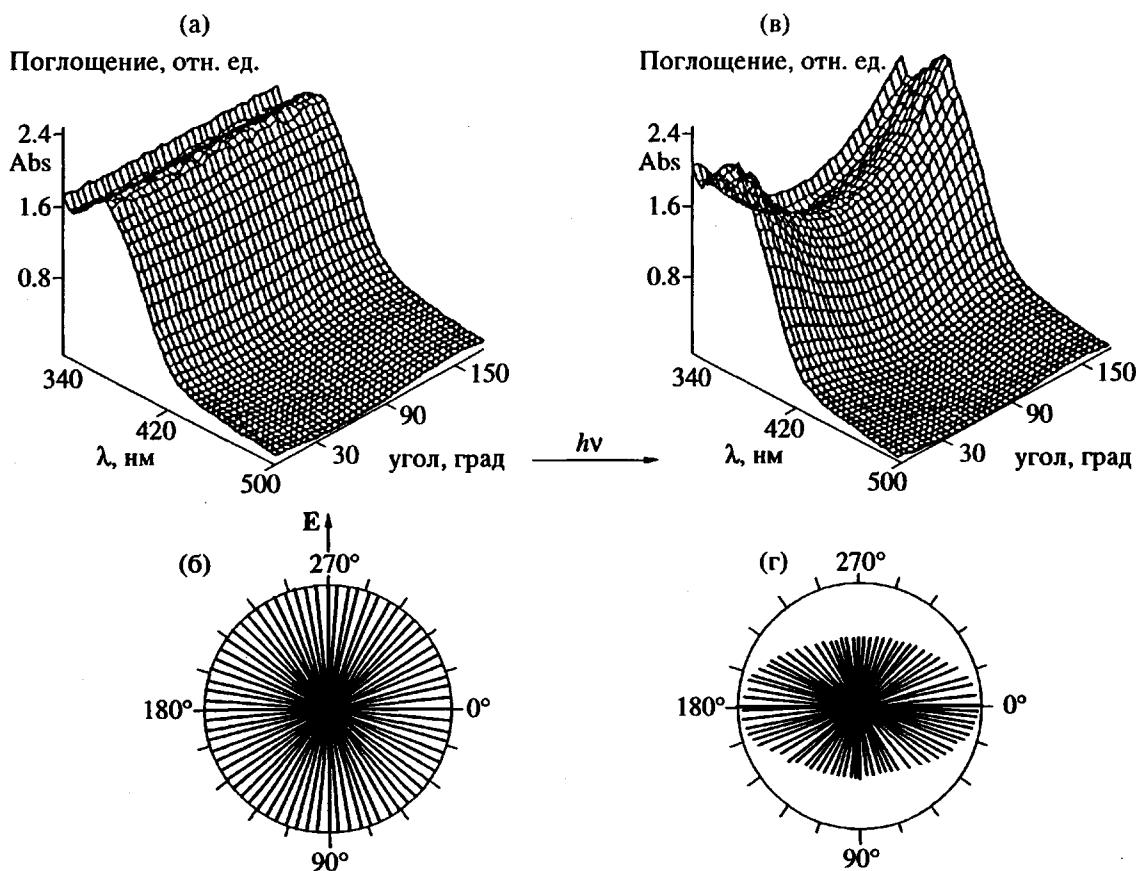
зависимости определенных полос поглощения фотохромных сополимеров [48–50].

На рис. 5 сравниваются поляризационные спектры и угловые зависимости полос поглощения, соответствующих *транс*-изомерам азобензольных фрагментов аморфных фотохромных сополимеров до и после лазерного излучения. "Изотропный" характер УФ-поглощения (рис. 5а, 5б) свидетельствует о том, что в исходном образце полностью отсутствует какая-либо преимущественная ориентация азобензольных фотохромных фрагментов боковых ответвлений гребнеобразных макромолекул. После облучения исходных аморфных пленок (рис. 5в, 5г) длинные молекулярные оси фотохромных фрагментов ориентируются перпендикулярно направлению электрического вектора светового излучения. Аналогичные результаты были получены из анализа поляризационных спектров и угловых зависимостей полос поглощения, соответствующих колебаниям группы  $C \equiv N$  ( $2230\text{ cm}^{-1}$ ) [48–50].

Рассчитанная величина параметра порядка  $S$ , равная 0.2, свидетельствует о том, что облучение аморфизованных пленок (при комнатной температуре!) генерирует появление ориентационного порядка, близкого к параметру порядка обычных нематических полимеров.

Рассмотрим, что происходит при облучении ЖК-полимеров, имеющих предварительно заданную ориентацию мезогенных фрагментов. Рисунок 6 демонстрирует те же зависимости для планарно ориентированной пленки того же сополимера СПА-3,6 (20%).

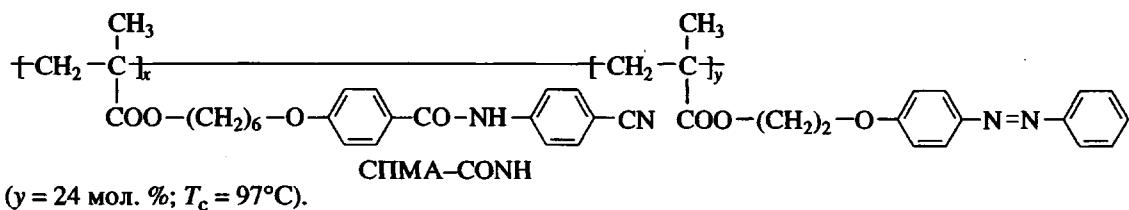
В исходном состоянии электрический вектор образует угол в  $45^\circ$  по отношению к директору, т.е. оси ориентации; начальный параметр порядка



**Рис. 5.** Поляризационные УФ-спектры (а, в) и угловые зависимости полос поглощения, соответствующие транс-изомерам азобензольных фрагментов (б, г) (380 нм) до (а, б) и после облучения (в, г) лазером ( $\lambda = 488$  нм, 80 мин) и релаксации (48 ч) пленок аморфного сополимера СПА-3,6 (20%) [48–50].

равен 0.4. После облучения и релаксации оптическая ось поворачивается на  $45^\circ$  и параметр порядка  $S$  уменьшается до 0.16. Уменьшение параметра порядка свидетельствует о том, что процесс реориентации мезогенных групп, с одной стороны, нарушает ориентационный ЖК-порядок, но, с другой стороны, наличие порядка в исходном образце, вероятно, ограничивает процесс переориентации.

Вопрос о том, влияет ли ориентация (и реориентация) фотохромных групп на соседние мезогенные группы и включаются ли эти группы в ориентационный процесс, является весьма существенным. Кооперативный эффект реориентации нефотохромных мезогенных групп был подтвержден изучением аморфных метакриловых сополимеров, содержащих нитрильные группы только в составе мезогенных, но не фотохромных фрагментов [50].



Как видно из рис. 7, в этом случае исходный изотропный характер углового распределения интенсивности поглощения, соответствующего колебаниям нитрильных групп, сменяется асимметричным. И хотя параметр порядка имеет несколько меньшее значение ( $S = 0.12$ ), тем не менее можно с уверенностью говорить о совместной ори-

ентации фотохромных и нефотохромных фрагментов гребнеобразных макромолекул, индуцированной действием света.

Наблюдаемый в твердой фазе аморфных и ЖК-полимеров процесс ориентации (и переориентации) боковых асимметричных фрагментов

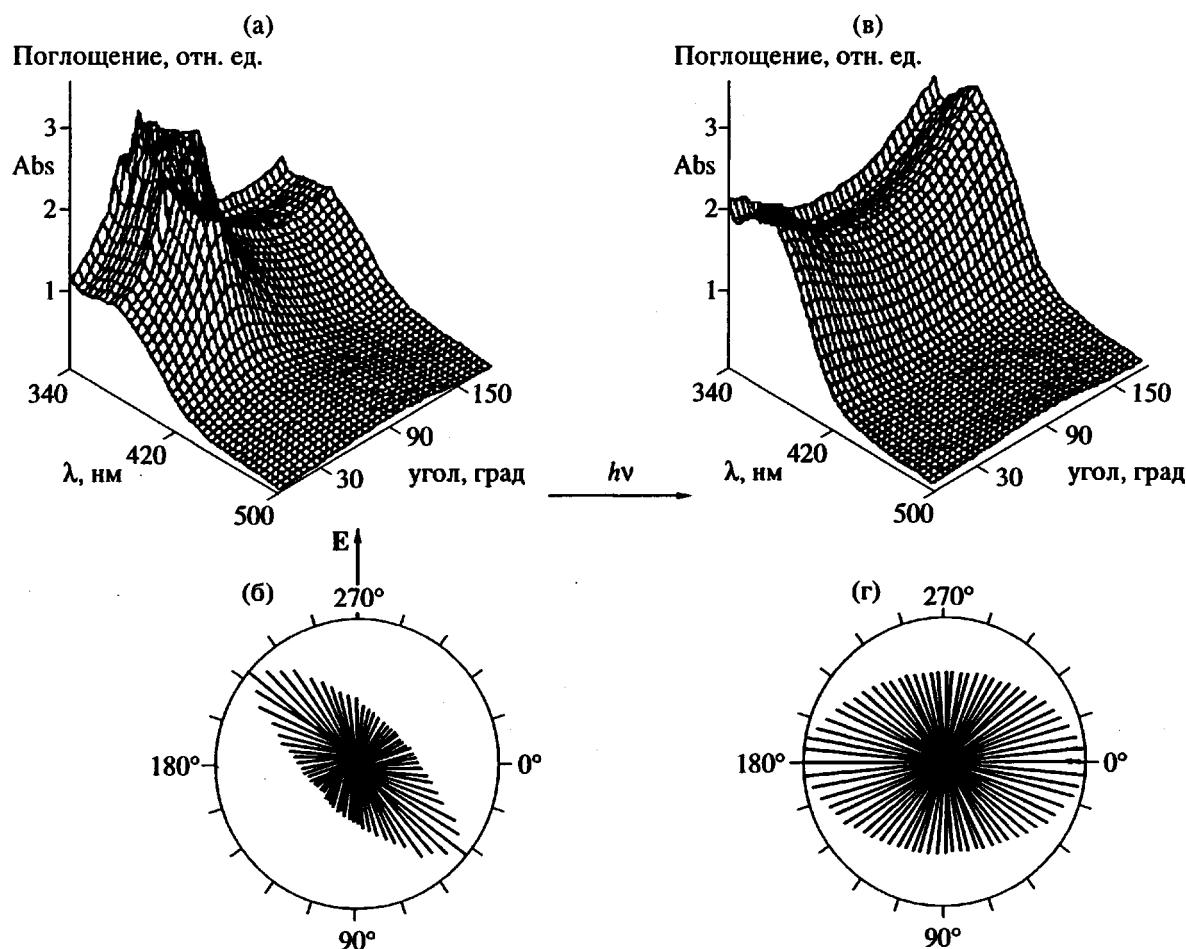


Рис. 6. Поляризационные УФ-спектры (а, в) и угловые зависимости полос поглощения (б, г), соответствующие 380 нм планарно ориентированных пленок сополимера СПА-3,6 (20%) до (а, б) и после облучения (в, г) лазером ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) [48–50].

сопровождается существенным изменением их оптических свойств.

На рис. 8а показана схема оптической записи информации на гомеотропно ориентированной пленке ЖК-сополимера 2, помещенной в электрооптическую ячейку 1. Левая часть ячейки I закрыта металлической пластинкой и не подвергается действию света, в то время как ее правая часть II освещается “пишущим” лучом лазера. На рис. 8б приведены микрофотографии ячейки, снятые в скрещенных поляризаторах до и после облучения светом.

Левая часть микрофотографии, которая не подвергается облучению, выглядит темной в скрещенных поляризаторах, поскольку она соответствует одноосному нематическому монокристаллу, для которого показатели преломления  $n$  в направлении  $x$  и  $y$  равны  $n_x = n_y$  и двулучепреломление  $\Delta n_{\text{инд}} = n_x - n_y = 0$ .

После облучения правой части ячейки вертикально поляризованным лучом лазера оптические свойства пленки существенно меняются. В со-

ответствии с рассмотренными представлениями боковые фрагменты макромолекул ориентируются в направлении, перпендикулярном электрическому вектору световой волны  $E$ . Результатом такой ориентации является увеличение значений  $n_x$

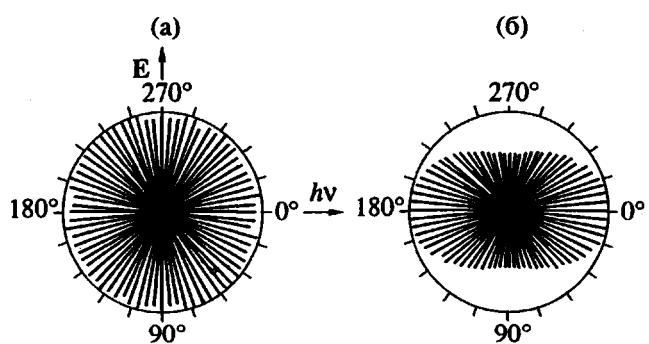
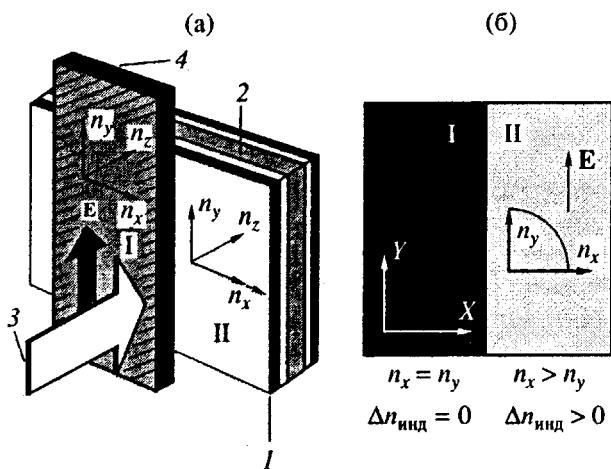
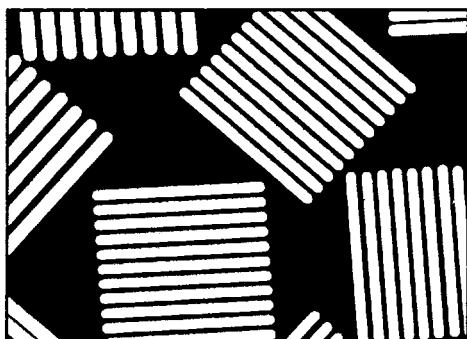


Рис. 7. Угловое распределение интегрированных площадей поглощения, соответствующих колебаниям групп CN аморфного сополимера СПМА–СОНН до (а) и после облучения лазером ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ;  $P = 40 \text{ Вт/см}^2$ ) (б) [48, 49].



**Рис. 8.** Схематическое изображение электрооптической ячейки (I) для записи информации на гомеотропно-ориентированной пленке ЖК-полимера (2) (а) и ее микрофотографии в скрещенных поляроидах (б) до (I) и после облучения (II). Левая часть ячейки I не подвергалась облучению; правая часть ячейки II облучена лазерным лучом.  $\mathbf{E}$  – электрический вектор лазерного луча (3);  $n_x$ ,  $n_y$  и  $n_z$  – показатели преломления пленки для разных направлений; 4 – металлический экран [37, 38].



**Рис. 9.** Пленка ЖК-сополимера СПА-5,6 (20%), полученная с использованием тест-решетки. Толщина пленки 20 мкм; минимальное расстояние между темными полосками – 3 мкм [51].

по отношению к  $n_y$ ; появляется фотоиндцированное ДЛП  $\Delta n_{\text{инд}}$ , и правая часть ячейки выглядит светлой в скрещенных поляроидах.

Если поместить так называемую тест-дифракционную решетку на поверхность электрооптической ячейки и осветить такую “сандвичевую” конструкцию поляризованным лучом лазера, то можно записать изображение этой решетки и оценить контраст и разрешение (рис. 9). Важно подчеркнуть, что записанное изображение невидимо невооруженным глазом и может наблюдаться лишь в скрещенных поляроидах.

### Кинетика фотоиндцированного процесса

Как следует из предыдущего раздела, облучение пленок аморфных и ЖК-полимеров независимо от их фазового состояния индуцирует появление значительного дихроизма и ДЛП  $\Delta n_{\text{инд}}$ .

На рис. 10 показаны примеры кинетических кривых, выраженных в виде временных зависимостей фазового сдвига между компонентами “считывающего” луча, поляризованного параллельно и перпендикулярно электрическому вектору

$$\phi(t) = (2\pi/\lambda_r)\Delta n_{\text{макс}} d \times \\ \times \left\{ 1/(\alpha d) \int_1^k [1 - \exp(-t/z)] dz/z \right\}, \quad (1)$$

где

$$\int_1^k [1 - \exp(-t/z)] dz/z \equiv F(\hat{t}, \alpha, d). \quad (2)$$

Здесь  $\lambda_r$  – длина волны “считывающего” луча ( $\lambda_r = 633$  нм);  $\alpha$  – коэффициент поглощения полимерной пленки для длины волны записывающего луча;  $d$  – толщина полимерной пленки;  $k = \exp(\alpha d) = I(0)/I(d)$ ;  $I(0)$  и  $I(d)$  – интенсивности пишущего луча на поверхности пленки и на расстоянии  $d$  от ее поверхности;  $t(0)$  – время, соответствующее появлению  $\Delta n_{\text{инд}}$  в тонком поверхностном слое образца;  $t$  – время облучения;  $\hat{t} = t/t(0)$  – характеристическое время;  $\Delta n_{\text{макс}}$  – максимальное значение фотоиндцированного ДЛП.

Как видно из уравнения (1), величина фазового сдвига пропорциональна максимальной величине ДЛП, реализуемой при облучении, толщине пленки, характеристическому времени и коэффициенту поглощения полимерного образца. Не обсуждая здесь роль каждой из этих переменных, что детально сделано в работе [34], рассмотрим лишь наиболее важные, на наш взгляд, кинетические особенности фотооптического процесса в тонких пленках, для которых можно пренебречь их коэффициентом поглощения (случай, когда  $\alpha d \ll 1$ ).

Из рис. 10 следуют по крайней мере два важных вывода.

Во-первых, ясно видно, что чем больше концентрация красителя, тем выше значения фазового сдвига и, следовательно, ДЛП; причем максимальные значения  $\phi(t)$  достигаются при меньших значениях времен засветки.

Во-вторых, значения  $\phi(t)$  и  $\Delta n_{\text{инд}}$  для аморфных полимеров на порядок превышают соответствующие значения для ЖК-полимеров. Это означает, что фотоиндцированный процесс протекает более эффективно в аморфных образцах.

Однако, как показал анализ большого количества экспериментальных данных [34], независимо от фазового состояния фотохромных полимеров

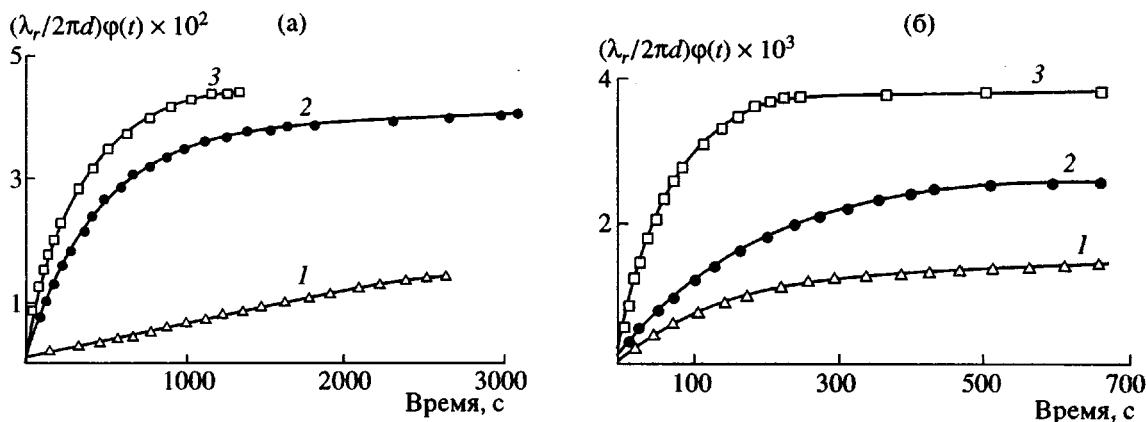
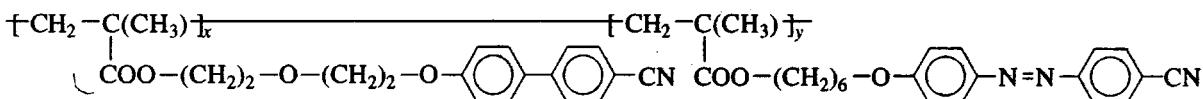


Рис. 10. Кинетические кривые фотоиндуцированного ДЛП, выраженные как скорость нарастания фазового сдвига  $\phi(t)$ , для пленок аморфного сополимера (а)



и ЖК-сополимера СПА-5,6 (гомеотропная ориентация) (б), содержащих 10 (1), 20 (2) и 40 мол. % (3) фоточромных звеньев. Толщина пленок  $d$  составляет 100 (1), 40 (2) и 10 мкм (3) (а) и 45 (1) и 25 мкм (2, 3) (б). Плотность мощности лазерного луча 0.2 Вт/см<sup>2</sup>.

кинетика фотоиндуцированного ДЛП может быть описана суперпозицией медленного и быстрого процессов

$$\Delta n_{\text{инд}} = \Delta n_{\text{инд}}^{\text{б}} + \Delta n_{\text{инд}}^{\text{м}} \quad (3)$$

На рис. 11 показан общий вид кинетической кривой, соответствующий появлению и нарастанию  $\Delta n_{\text{инд}}$  после начала облучения (кривая 1) и релаксации  $\Delta n_{\text{инд}}$  после выключения облучения (кривые 2, 3). Кривая 1 может быть описана "быстрой" и "медленной" компонентами. Вклад быстрого процесса в общую величину фотоиндуцированного ДЛП обычно составляет 5–10 и 10–20% для аморфного и ЖК-полимеров соответственно.

Важно отметить, что быстрый процесс никак не связан с долговременным сохранением ДЛП. После выключения освещения (кривая 2) в течение короткого промежутка времени наблюдается спад  $\Delta n_{\text{инд}}^{\text{б}}$  практически до нуля. Не вдаваясь в детали, можно высказать предположение о том, что быстрый процесс определяется аномально высокой подвижностью фоточромных фрагментов, располагающихся в наиболее дефектных местах упаковки боковых ответвлений. Участвуя сами в процессах транс-циклизации и, таким образом, индуцируя появление ДЛП, эти фоточромные фрагменты (вследствие их высокой лабильности) далее легко претерпевают обратный цикл-транс-переход, не оказывая, видимо, существенного влияния на соседние мезогенные группы и полимерную матрицу в целом. Следствием этого и является падение  $\Delta n_{\text{инд}}^{\text{б}}$  после прекращения облучения.

В то же время медленный процесс нарастания  $\Delta n_{\text{инд}}$ , соответствующий долговременному сохранению ДЛП в образце полимера, даже после прекращения облучения, вероятно, вызывает существенные изменения в супрамолекулярной структуре полимерного образца, которые и фиксируются в полимерной пленке после его засветки. Такой процесс хорошо описывается monoэкспоненциальным уравнением

$$\Delta n_{\text{инд}}^{\text{м}}(t) = (\Delta n_{\text{инд}}^{\text{м}})_{\text{макс}} [1 - \exp(-t/\tau_m^{\text{-1}}(I))], \quad (4)$$

где  $(\Delta n_{\text{инд}}^{\text{м}})_{\text{макс}}$  – максимально достигаемое значение  $\Delta n_{\text{инд}}^{\text{м}}$  при  $t \rightarrow \infty$ ;  $\tau_m$  – характеристическое

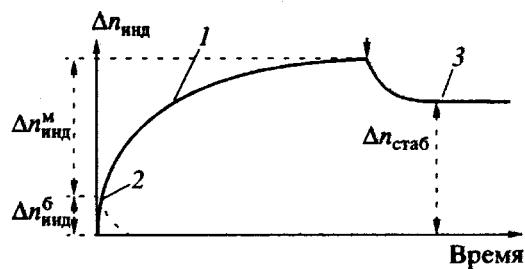
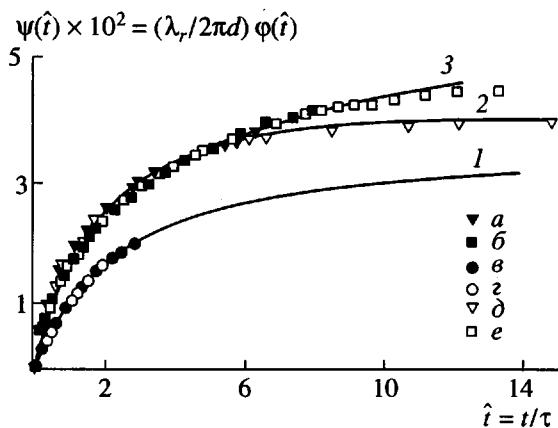


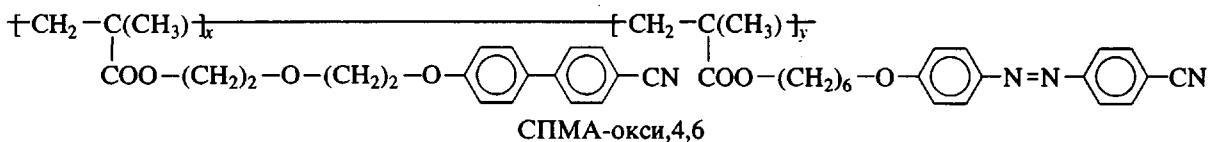
Рис. 11. Типичная кинетическая кривая роста двулучепреломления во время облучения полимерной пленки лазерным лучом: 1 – рост фотоиндуцированного ДЛП; 2, 3 – обратимый процесс релаксации  $\Delta n_{\text{инд}}$  после выключения света для быстрого ( $\Delta n_{\text{инд}}^{\text{б}}$ ) и медленного ( $\Delta n_{\text{инд}}^{\text{м}}$ ) процессов [34].



**Рис. 12.** Временные зависимости нормализованного фазового сдвига для образцов аморфных сополимеров 4 (1), 5 (2) и 6 (3) (табл. 1). Точки соответствуют экспериментальным данным; кривые – расчет по уравнению (4); интенсивность облучения 0.05 (а–б), 0.10 (в) и 0.20 Вт/см<sup>2</sup> (г–е).

время, за которое фотоиндуцированное ДЛП достигает величины  $(1 - e^{-1})(\Delta n_{\text{инд}}^{\text{м}})_{\text{макс}}$ ; ( $I$  – интенсивность пишущего луча).

Как показали экспериментальные результаты, максимальные значения  $\Delta n_{\text{инд}}^{\text{м}}$  практически не зависят от интенсивности “записывающего” луча при  $t \rightarrow \infty$ ; т.е.  $(\Delta n_{\text{инд}}^{\text{м}})_{\text{макс}} = \text{const}$ .



(обозначение образцов сополимеров см. в табл. 1). Как видно, экспериментальные точки хорошо ложатся на расчетные кривые; такое же хорошее согласие наблюдается и для образцов ЖК-сополимеров [34] СПА-5,6 (табл. 1) [34].

Таким образом, кинетика фотоиндуцированного процесса может быть хорошо описана с использованием только двух констант –  $(\Delta n_{\text{инд}}^{\text{м}})_{\text{макс}}$  и  $C$ , значения которых для некоторых исследованных аморфных и ЖК-полимеров вместе с их другими характеристиками представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1 и рис. 10, более высокие значения  $(\Delta n_{\text{инд}}^{\text{м}})_{\text{макс}}$  характерны для аморфных метакриловых сополимеров (полимеры 4, 5 и 6), в то время как ЖК-сополимеры в гомеотропной ориентации (полимеры 1–3) имеют приблизительно на порядок меньшие величины ДЛП. Сопоставление фотооптического поведения большого числа

Действительно, как видно из рис. 10, фотоиндуцированное ДЛП через определенный промежуток времени достигает своего максимального значения  $(\Delta n_{\text{инд}}^{\text{м}})_{\text{макс}}$ ; причем все кривые хорошо описываются в моноэкспоненциальном приближении (уравнение (4)).

С другой стороны, произведение  $\tau_m$  и интенсивности облучения  $I$  также равно постоянной величине для медленного процесса [34], так что

$$\tau_m(I)I = \text{const} = C \quad (5)$$

Вводя параметр  $H$ , соответствующий экспозиции,

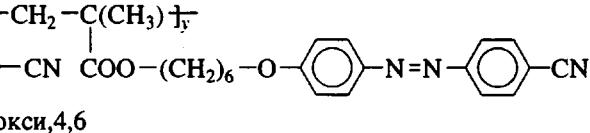
$$H = It \quad (6)$$

можно следующим, более удобным, образом переписать последний сомножитель в уравнении (4)

$$t\tau_m^{-1} = \hat{t} = ItC^{-1} = HC^{-1}$$

Параметры  $H$  и  $C$  более удобны для описания и обработки экспериментальных данных, поскольку они позволяют в наиболее общем виде описать кинетические кривые изменения  $\Delta n_{\text{инд}}$  (или точнее  $\phi(t)$ ) для различных значений интенсивности записывающего луча.

В качестве примера на рис. 12 представлены экспериментальные и рассчитанные по уравнению (1) кинетические кривые для аморфных метакриловых сополимеров (СПМА-окси,4,6) различного состава при различной мощности излучения



ла исследованных фотохромных сополимеров близкого химического строения, содержащих азобензольные красители [34], показывает, что максимальные значения ДЛП характерны для аморфных мезогенсодержащих гребнеобразных полимеров [ $(\Delta n_{\text{инд}}^{\text{м}})_{\text{макс}} \sim 0.1$ ]; такие значения несколько ниже для ЖК-полимеров, имеющих планарную ориентацию и минимальны для ЖК-полимеров, имеющих гомеотропную ориентацию мезогенных групп  $(\Delta n_{\text{инд}}^{\text{м}})_{\text{макс}} \sim 0.01$ .

Для понимания этих закономерностей целесообразно также рассмотреть влияние концентрации фотохромных групп на максимально достижимые значения ДЛП и константу  $C$ , которая по существу пропорциональна скорости роста фотоиндуцированного ДЛП.

Как видно из той же табл. 1, с увеличением концентрации фотохромных мономерных звеньев в

сополимерах значения фотоиндуцированного ДЛП увеличиваются как для аморфных, так и для ЖК-полимеров, хотя значения ДЛП для неупорядоченных систем во всех случаях на порядок превышают аналогичные значения ЖК-полимеров.

Что касается значений константы  $C$ , то, как видно из табл. 1 и рис. 13, они также выше для аморфных полимеров, особенно при низких концентрациях фотохромных звеньев (10 мол. %). Это свидетельствует о том, что фотооптические процессы в аморфных полимерах идут достаточно эффективно и при малых концентрациях фотохромных звеньев.

Вообще говоря, влияние степени упорядоченности полимера на время нарастания ДЛП, т.е. на величину  $\tau_m$  (или на константу  $C$ ), определяется рядом факторов. Одним из таких факторов является подвижность боковой цепи, а также объем, на который распространяется влияние конформационных изменений активного центра, в качестве которого выступает фрагмент звена, содержащий азокраситель. Этот объем мы назвали "сферой влияния" азокрасителя. Другой существенный фактор – скорость процессов *транс*-*цис*- и *цис*-*транс*-изомеризации, а также величина фотостационарного соотношения *транс*- и *цис*-изомеров.

Приведенные факторы сложным образом зависят от молекулярной и надмолекулярной структуры полимера и ряда параметров, таких как температура, фазовое состояние полимера и т.д. Все это делает затруднительным непосредственное сопоставление времени нарастания ДЛП для полимеров с различным типом упорядочения.

Исходя из данных для константы  $C$  (табл. 1), можно предположить, что в ЖК-полимерах как "сфера влияния", так и скорость *транс*-*цис*-изомеризации меньше, чем в аморфных полимерах (при одной и той же концентрации красителя). По этой причине разница в значениях константы  $C$  для ЖК- и аморфных полимеров не столь значительна, как разница в  $\Delta n_{\text{инд}}$ . Действительно, увеличение "сферы влияния" должно приводить к за-

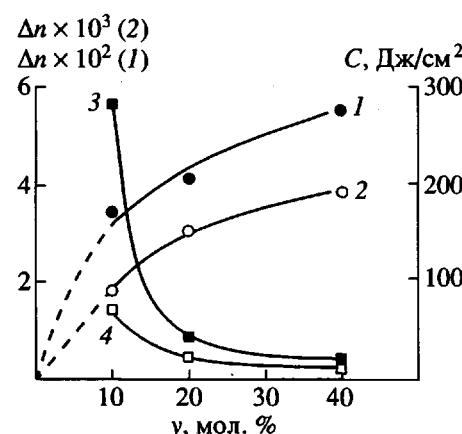


Рис. 13. Влияние концентрации фотохромных звеньев  $y$  на  $\Delta n_{\text{инд}}$  (1, 2) и константу  $C$  (3, 4) для аморфных (темные точки) и ЖК-образцов (светлые точки) [34].

медлению процесса установления стационарных значений ДЛП, так как активный центр в данном случае вовлекает в процесс реориентации большее число мезогенов. В то же время увеличение скорости *транс*-*цис*-изомеризации (например, при увеличении интенсивности записывающего луча) приводит к более быстрому нарастанию ДЛП, но не изменяет величину  $\Delta n_{\text{инд}}$ . Но скорость *транс*-*цис*-изомеризации и время установления фотостационарного равновесия зависят не только от интенсивности записывающего луча. На эти величины оказывают влияние молекулярное строение полимера, степень и тип его упорядоченности.

То, что "сфера влияния", т.е. объемы, вовлекаемые активным центром в процесс реориентации, неодинаковы для аморфных и ЖК-полимеров, прослеживается также из данных по концентрационной зависимости  $\Delta n_{\text{инд}}$  и  $C$  (рис. 13). При малых концентрациях красителя  $y$  в полимере, когда соседние "сферах влияния" не перекрываются (рис. 13), можно ожидать, что  $\Delta n_{\text{инд}} \sim y$  (на рис. 13 эти зависимости обозначены штриховыми

Таблица 1. Значения фотоиндуцированного ДЛП ( $\Delta n_{\text{инд}}^M$ )<sub>макс</sub> и константы  $C$  для ЖК- и аморфных гребнеобразных сополимеров

Образец, №	Сополимер	$y$ , мол. %	$(\Delta n_{\text{инд}}^M)_{\text{макс}}$	$C^*$ , Дж/см <sup>2</sup>	$T_c$ , °C	$\alpha$ , см <sup>-1</sup>
1	СПА-5,6	10	$1.8 \times 10^{-3}$	$70 \pm 7$	38	200
2	СПА-5,6	20	$3 \times 10^{-3}$	$20 \pm 2$	38	420
3	СПА-5,6	40	$3.8 \times 10^{-3}$	9–10	38	800
4	СПМА-окси,4,6	10	$3.4 \times 10^{-2}$	$280 \pm 10$	66	500
5	СПМА-окси,4,6	20	$4.1 \times 10^{-2}$	$41 \pm 2$	68	1000
6	СПМА-окси,4,6	40	$5.5 \times 10^{-2}$	$19 \pm 1$	62	1900

\* Значения рассчитывали при  $\lambda = 488$  нм.

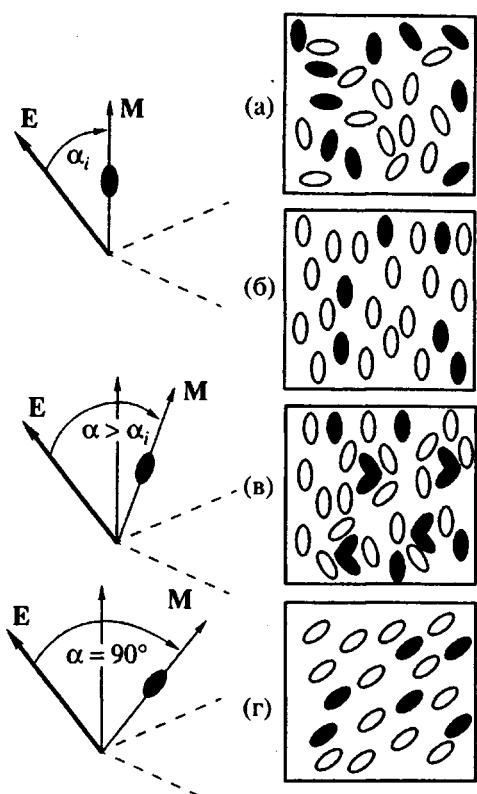


Рис. 14. Схематическое изображение реориентации мезогенных групп в аморфных и планарно-ориентированных пленках ЖК-сополимеров [48, 50]. Пояснения в тексте.

линиями). Повышение концентрации красителя приводит к увеличению  $\Delta n_{\text{инд}}$  и уменьшению константы  $C$  из-за уменьшения числа мезогенных фрагментов, приходящихся на один активный центр. Как можно видеть из рис. 13, для ЖК-полимеров взаимное влияние молекул красителя друг на друга проявляется при  $u \sim 10-20$  мол. %. В аморфных полимерах при такой концентрации наблюдается быстрое возрастание константы  $C$ , а характер изменения  $\Delta n_{\text{инд}}$  остается примерно таким же, что и при более высоких концентрациях красителя.

По этой же причине вклад быстрой компоненты  $\Delta n_{\text{инд}}^6$  в ДЛП для упорядоченных ЖК-фаз выше, чем для аморфных полимеров.

Исходя из изложенного выше, можно заключить, что параметр  $C$  в основном зависит от структурных особенностей фрагментов боковых цепей и содержания азокрасителя в полимере, особенно при его малых концентрациях. В то же время при большом содержании красителя (более 10 мол. %) степень упорядоченности (супрамолекулярная структура) в отличие от  $\Delta n_{\text{инд}}$  в меньшей степени влияет на величину параметра  $C$ .

### Механизм фотоуправления супрамолекулярной структурой сополимеров

Основываясь на результатах, полученных в оптических экспериментах, можно представить картину структурных перестроек, происходящих в аморфных и ЖК-полимерах под действием облучения. Для упрощения картины будем рассматривать только жесткие мезогенные фотохромные фрагменты, не принимая во внимание наличие основных цепей и спайсеров. На рис. 14 справа показано расположение мезогенных и фотохромных фрагментов в неориентированных изотропных аморфных пленках (рис. 14а) и планарно-ориентированных пленках ЖК-полимеров (рис. 14б), слева – расположение индивидуального жесткого фрагмента красителя; при этом его момент перехода  $M$  совпадает с длинной осью молекулы азобензольного фотохромного соединения. Угол  $\alpha$  соответствует углу между длинной осью фотохромной молекулы и электрическим вектором лазерного луча  $E$ .

На первой стадии фрагменты красителя поглощают свет (рис. 14а, 14б). Эффективность данного процесса зависит от угла  $\alpha$ . Чем меньше  $\alpha$ , тем больше вероятность того, что соответствующая группа будет возбуждена. Это означает, что наиболее активно поляризованный свет будет поглощаться азофрагментами, длинная ось которых совпадает с электрическим вектором  $E$ . Очевидно, что планарная ориентация наиболее благоприятна для поглощения света.

Вторая стадия включает в себя многократно повторяющиеся процессы транс-цис- и цис-транс-изомеризации азофрагментов (рис. 14в). Как уже указывалось, эти изомеры значительно различаются между собой по форме, в связи с чем подобные превращения приводят к локальным изменениям ориентации соседних мезогенных фрагментов, не содержащих молекул красителей. Другими словами, происходит значительное “разрыхление” упаковки боковых групп, причем наиболее эффективно процесс должен идти в менее упорядоченной фазе.

Далее, по-видимому, можно говорить о третьей стадии процесса, заключающейся в реориентации молекул красителя, сопровождающейся переориентацией жестких фрагментов полимерной матрицы (рис. 14г). После своеобразного “разрыхления” упаковки молекул и процесса транс-цис-транс-превращения молекулы красителя изменяют направление длинной оси, совершая определенный поворот к состоянию, при котором возможность поглощения света будет меньше. Иначе говоря, фрагменты азокрасителей поворачиваются в сторону плоскости, перпендикулярной вектору  $E$  активирующего света.

Таким образом, путем последовательных фотополимеризационных актов осуществляется поворот длинных осей фрагментов красителя. Этот

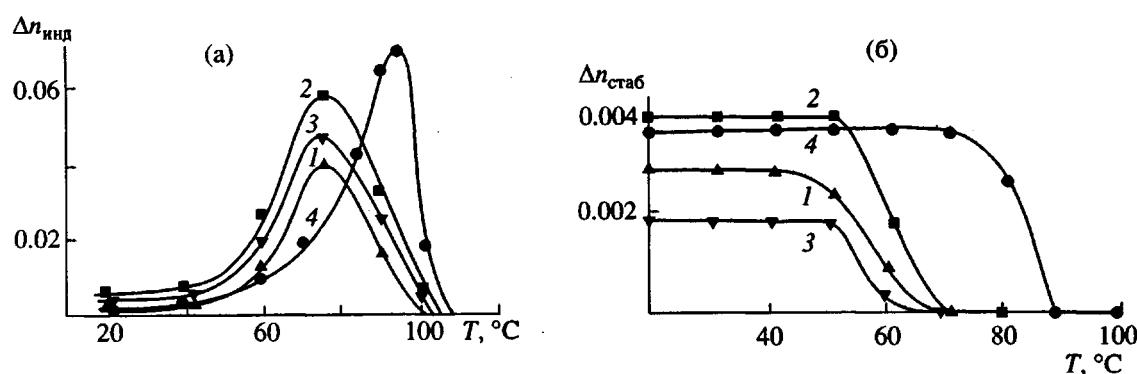
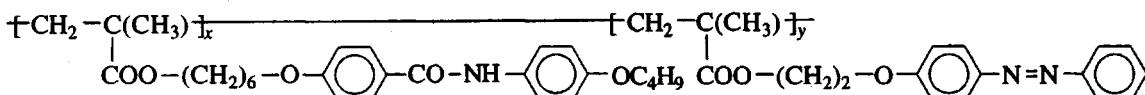


Рис. 15. Температурная зависимость фотоиндуцированного  $\Delta n_{\text{инд}}$  (а) и стабильного  $\Delta n_{\text{stab}}$  (б) для фотохромных сополимеров: 1 – ПА-5,6 (20%); 2 – ПА-5,6 (40%); 3 – ПА-4,6 (20%) и 4 – сополимер



( $y = 20$  мол. %) [52]. Время облучения 60 с, плотность мощности лазерного пучка  $P = 200$  мВт/см $^2$ .

процесс сопровождается и переориентацией жестких фрагментов матрицы, которые подстраиваются к изменившейся ситуации через циклы разрыхление упаковки–фиксация нового направления фрагмента красителя.

До сих пор мы рассматривали структурные перестройки в фотохромных гребнеобразных полимерах при обычной температуре. При повышенных температурах (выше  $T_c$ ) все структурные превращения, индуцированные светом, должны протекать с большей скоростью за счет увеличения подвижности основных цепей и ковалентно-связанных с ними мезогенных групп. Кроме того, в данном случае в процесс ориентации будет включаться все большее число соседних нефотохромных мезогенных групп. Следствием этого должно явиться увеличение значений фотоиндуцированного ДЛП.

Рисунок 15а демонстрирует влияние температуры на величину фотоиндуцированного ДЛП. Хорошо видно, что в стеклообразном состоянии значения  $\Delta n_{\text{инд}}$  практически не зависят от температуры. В то же время выше  $T_c$  наблюдается резкое увеличение фотоиндуцированного ДЛП. Максимальные значения  $\Delta n_{\text{инд}}$  при температурах на 30–40°C выше  $T_c$  и на порядок больше начальных значений  $\Delta n_{\text{инд}}$ . Затем значения  $\Delta n_{\text{инд}}$  резко уменьшаются и при температурах около 100°C (т.е. при температурах, близких к  $T_{\text{пр}}$  ЖК-полимеров) практически становятся равными нулю.

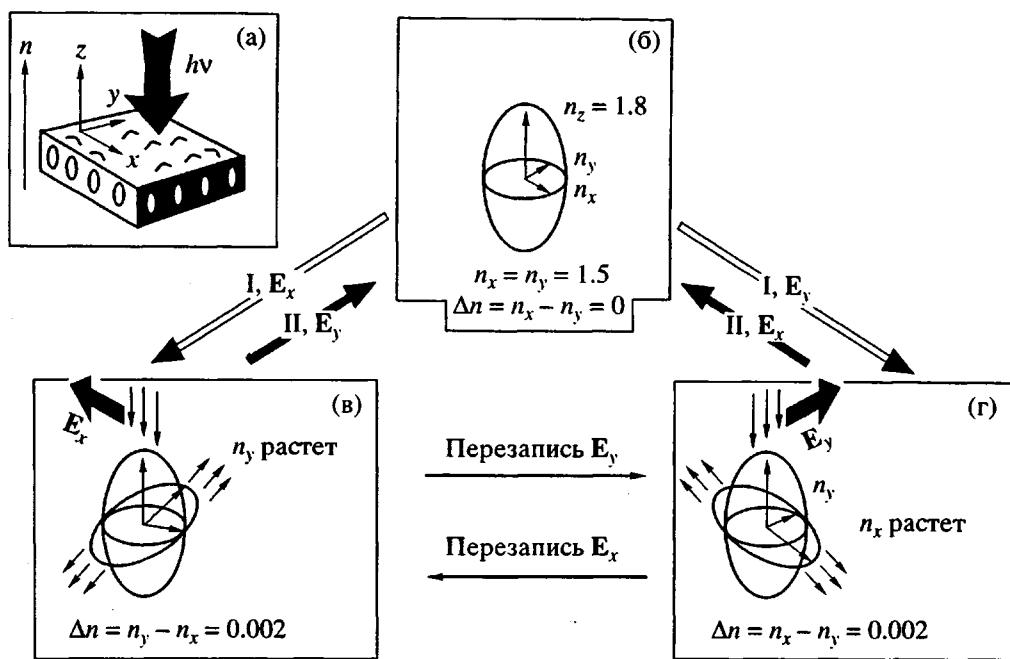
Экстремальная температурная зависимость  $\Delta n_{\text{инд}}$  обусловлена, видимо, двумя противоположными тенденциями. С одной стороны, рост температуры увеличивает подвижность мезогенных групп, способствуя более эффективному проте-

канию структурных перестроек и более быстрой диффузии фотохромных фрагментов. С другой стороны, дальнейшее увеличение температуры усиливает течение обратной реакции *цик-транс*-изомеризации; кроме того, дальнейшее увеличение подвижности мезогенных групп нарушает установление ориентационного порядка вследствие значительного усиления микроброуновского движения. Чем ближе температура фотооптического эксперимента к  $T_{\text{пр}}$ , тем сильнее нарушение ориентационного упорядочения мезогенных групп, которое полностью исчезает за несколько градусов до  $T_{\text{пр}}$  (рис. 15а).

Итак, мы рассмотрели, как протекают фотооптические процессы, и предложили механизм, объясняющий изменение супрамолекулярной структуры фотохромных гребнеобразных сополимеров, приводящий к появлению ориентационного порядка мезогенных групп. Такой процесс, названный нами фоторегулированием, с успехом может быть использован для локального изменения оптических свойств фотохромных полимеров и их применения в качестве эффективных материалов для записи информации. При этом возникает естественный вопрос о том, возможно ли наряду с записью осуществить и стирание информации, и если да, то как это сделать с наибольшей эффективностью?

#### Стирание записанной информации

Существует по крайней мере два способа стирания информации. Первый из них достаточно прост и непосредственно следует из изучения температурных зависимостей  $\Delta n_{\text{инд}}$  (рис. 15а). Он заключается в нагревании образцов ЖК-полимеров выше  $T_c$ . Как



**Рис. 16.** Схема изменений показателей преломления в циклах записи I и стирания II на гомеотропной пленке ЖК-полимера с помощью светового излучения лазера  $h\nu$  при поляризации электрического вектора по  $x$  и  $y$  ( $E_x$  и  $E_y$ );  $n_x$ ,  $n_y$  и  $n_z$  – показатели преломления в соответствующих направлениях [38] (а); б – исходный эллипсоид поляризуемости; в, г – изменения показателей преломления в процессах записи и стирания.

следовало из рис. 11, после выключения облучения наведенное ДЛП несколько падает ниже ее максимального значения и после определенного времени релаксации устанавливается несколько меньшее значение ДЛП, сохраняющееся в течение весьма продолжительного времени, так называемое стабильное ДЛП  $\Delta n_{\text{stab}}$ .

Как видно из рис. 15б, стабильное значение ДЛП практически не изменяется в стеклообразном состоянии полимеров. Повышение температуры приводит к падению значений ДЛП, причем чем выше  $T_c$  полимера, тем при более высокой температуре “исчезает”  $\Delta n_{\text{stab}}$ . Естественно, что процесс стирания в данном случае является необратимым и для повторной записи на пленках ЖК-полимеров необходимо их заново подвергнуть ориентации.

Однако, как было показано нами в работе [16], существует более удобный и практически более перспективный метод стирания информации. Этот способ заключается в изменении направления поляризации пишущего луча на  $90^\circ$  по отношению к направлению поляризации исходного записывающего луча лазера. Именно такой простой способ позволяет эффективно влиять на соотношение величин показателей преломления, что наглядно иллюстрирует диаграмма, приведенная на рис. 16.

Здесь схематически изображены эллипсоиды поляризуемости для монодоменной полимерной гомеотропно-ориентированной пленки в циклах запись–стирание информации. Как видно из рис. 16а,

начальная гомеотропно-ориентированная пленка представляет собой одноосный положительный монодоменный образец. Индексы рефракции  $n$  в направлениях  $x$  и  $y$  равны между собой, в то время как  $n_z > n_x = n_y$ . В соответствии с представлениями, рассмотренными выше (рис. 8), после облучения поляризованным светом всегда наблюдается увеличение индекса рефракции в направлении, перпендикулярном плоскости поляризации “пишущего” луча. Если запись осуществляется лучом лазера с электрическим вектором  $E_x$ , поляризованным по  $x$ , то наблюдается увеличение показателя преломления  $n_y$  (левая часть рис. 16).

Если запись проводится лучом лазера, поляризованным по  $y$  (электрический вектор  $E_y$ ), то увеличивается показатель преломления  $n_x$  (правая часть рис. 16). В обоих случаях в полимерной пленке появляется наведенное двулучепреломление, величина которого соответствует разнице в показателях преломления  $n_x$  и  $n_y$ . Иными словами, полимерная пленка становится двуосной, с величиной фотоиндцированного ДЛП, равного  $\Delta n = n_x - n_y$ . Это соответствует циклу “запись”.

Чтобы стереть записанное изображение, необходимо вернуться к исходному состоянию, когда  $\Delta n = n_x - n_y = 0$ . Для этого необходимо изменить направление поляризации “пишущего” луча, который теперь уже будет выполнять функцию “стирющего” луча. Циклы стирания изображены темными стрелками, показывающими, как можно

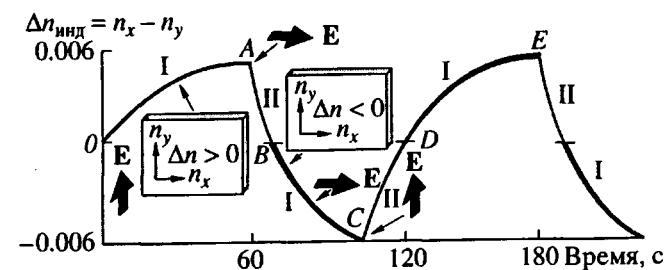
двуосные эллипсоиды справа и слева “превратить” вновь в одноосный эллипсоид, показанный в центре рисунка. Более того, из схемы становится ясно, что можно осуществлять как стирание (диагональные стрелки), так и “перезапись” информации, “переходя” от левой части рисунка к правой, и наоборот, путем изменения направления плоскости поляризации “пишущего” (“стирающего”) луча.

Общая схема экспериментального циклического процесса обратимой записи информации на гомеотропно-ориентированной ЖК-пленке приведена на рис. 17. Кривая ОА показывает, как увеличивается фотоиндуцированное ДЛП в процессе облучения, т.е. в процессе записи. Плоскость "поляризации" пишущего луча параллельна координате  $y$ , а это означает, что показатель преломления  $n_x$  становится больше, чем  $n_y$ . После того как достигается максимальное значение  $\Delta n = n_x - n_y$ , плоскость поляризации "пишущего" луча поворачивают на  $90^\circ$  и начинается процесс стирания изображения. В точке В  $\Delta n = 0$ , т.е. изображение полностью стерто. Если далее продолжить облучение полимерной пленки с тем же направлением поляризации света, будет вновь происходить запись информации, однако величина двулучепреломления изменит знак, поскольку  $n_x - n_y < 0$ . Меняя вновь в точке С направление поляризации "пишущего" луча, можно повторить весь процесс сначала. Таким образом, реализуется обратимая запись информации, позволяющая получать не только максимальные и минимальные значения ДЛП (соответствующие черно-белому изображению), но и промежуточные значения двойного лучепреломления, дающие возможность реализовать всю шкалу серости.

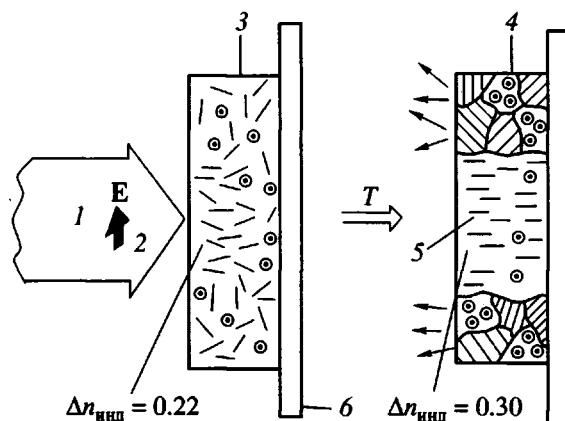
Появление фотоиндуцированного ДЛП в полимерных пленках гребнеобразных ЖК- и аморфных полимеров, содержащих мезогенные и фотохромные группы, позволяет использовать эти системы для создания фоторегулируемых материалов, ориентация которых осуществляется только под действием светового облучения.

Наши недавние предварительные исследования обнаружили также возможность значительного увеличения фотоиндуцированного ДЛП в случае использования закаленных образцов ЖК-полимеров, что может также быть использовано для создания принципиально новых самоорганизующихся фото- и термоуправляемых систем.

Кинетические исследования фотоиндукированного ДЛП обнаружили резкое увеличение значений  $\Delta n_{\text{инд}}$  в процессе облучения аморфизованных образцов некоторых фотохромных ЖК-полимеров, что обусловлено, по нашему мнению, формированием ЖК-заготовок, играющих роль зародышей мезофазы. Наиболее наглядно это проявляется в проведении весьма простого эксперимента (рис. 18).



**Рис. 17.** Схема обратимой фотооптической записи, показывающей зависимость фотоиндуцированного ДЛП от времени облучения для гомеотропно ориентированной пленки ЖК-сополимера. Черные стрелки – направление электрического вектора лазера; I – кривая записи, II – кривая стирания. Соотношения показателей преломления  $n$  в направлении  $x$  и  $y$  для циклов записи и стирания показано на схемах электрооптической ячейки.



**Рис. 18.** Схематическое изображение структурных перестроек в полимерной пленке аморфизованного ЖК-сополимера под действием лазерного облучения и последующего нагревания: 1 – лазерный пучок, 2 – направление электрического вектора лазерного пучка, 3 – аморфированная пленка ЖК-полимера, 4 – полидоменная рассеивающая структура, 5 – ориентированная прозрачная часть пленки, 6 – стеклянная подложка.

Полностью прозрачная пленка аморфизированного фотохромного ЖК-сополимера подвергается облучению под действием аргонового лазера. В соответствии с рассмотренными выше представлениями под действием света мезогенные фрагменты ориентируются в направлении, перпендикулярном электрическому вектору лазерного луча. Фотоиндуцированная величина ДЛП составляет 0.22; при этом образец остается прозрачным.

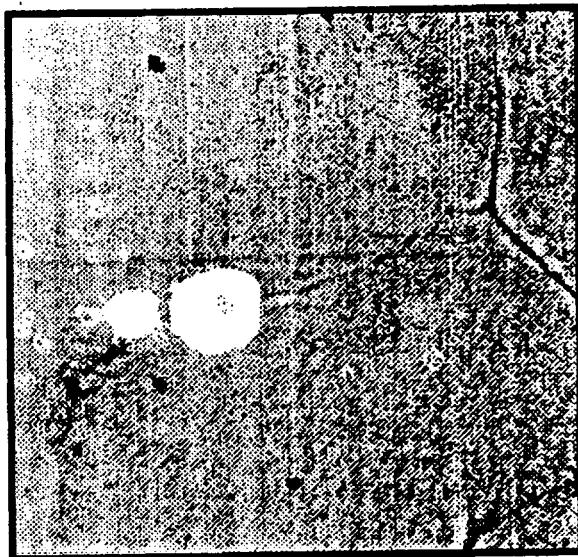
Однако дальнейшее нагревание полимерной пленки вызывает резкое изменение ее оптических свойств. Образец становится непрозрачным и сильно рассеивает свет, за исключением тех мест,

**Таблица 2.** Сравнение некоторых характеристик гребнеобразных ЖК-полимеров с цианобифенильными группами, используемыми для термооптической и фотооптической записи

Тип записи (образец)	Плотность мощности лазерного луча, Вт/см <sup>2</sup>	Разрешение, линий/мм	Емкость записи, бит/см <sup>2</sup>	Число циклов запись–стирание	Стабильность
Термооптическая запись (гомополимер + 2% красителя)	$10^{-2}$ – $10^{-3}$	200	$5 \times 10^6$	Тестировано до $10^3$	>7 лет
Фотооптическая запись (фотохромный сополимер)	$10^{-1}$ – $10^{-2}$	1000	$10^9$	Тестировано до $4 \times 10^2$	Тестировано до 3-х лет

которые были подвергнуты облучению лазером. Такие участки пленки остаются полностью прозрачными, и, более того, фотоиндуцированное ДЛП увеличивается до 0.30. По нашему мнению, нагревание аморфизованных образцов стимулирует спонтанное образование ЖК-фазы. При этом в местах пленки, не подвергавшихся облучению, формируется обычная полидоменная структура, сильно рассеивающая свет. В тех местах пленки, где в начале облучения уже была задана предварительная ориентация мезогенных групп, идет дальнейший процесс совершенствования ориентированной ЖК-структурой, характеризующейся высокими значениями ДЛП. По существу термообработка первоначально облученной пленки способствует усилению скрытой исходно-фотостимулированной ориентации мезогенных групп. Если использовать такую пленку для записи изображения с помощью лазерного луча, то данное скрытое изображение может быть проявлено путем простого нагревания пленки выше  $T_c$ .

Рисунок 19 показывает реализацию такого способа проявления на примере полимерной пленки,



**Рис. 19.** Аморфизованная пленка ЖК-полимера, подвергнутая воздействию лазерного излучения с последующей термообработкой.

подвергнутой облучению и термообработке. Хорошо видны прозрачные пятна, оставленные действием лазера (после "проявления" путем нагревания) на сильно рассеивающем фоне, образованном полидоменной ЖК-структурой. Данное явление в некотором смысле похоже на термооптическую запись, если ее вести сильным источником излучения, локально перегревая образец ЖК-полимера и фиксируя замороженную аморфную структуру в виде прозрачных "изотропных" пятен на фоне исходной полидоменной структуры ЖК-полимера. Однако в данном случае нагревание является лишь методом "проявления" скрытого изображения, данного предварительно ориентированными участками полимерной пленки. Исследования в этом направлении активно продолжаются.

В заключении этого раздела приведем некоторые сравнительные характеристики ЖК-материалов, используемых для термооптической и фотооптической записи (табл. 2) [34, 51].

Как видно из табл. 2, по большинству из приведенных параметров фотооптическая запись на гребнеобразных фотохромных полимерах представляется более привлекательной ввиду более высоких значений как емкости записи, так и разрешения. Кроме того, возможность реализации обратимости записи и достаточно простой метод стирания в сочетании с высокой цикличностью материала позволяет рассматривать такие системы как весьма многообещающие для практического применения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рассмотренные здесь гребнеобразные полимеры, содержащие мезогенные и фотохромные азобензольные группы<sup>3</sup>, можно характеризовать как структурно- и функционально-интегрированные системы, характеризующиеся совершенной супрамолекулярной организацией. Светоиндуцированные фотохимические превращения, протекающие в мономерных звеньях со-

<sup>3</sup> Здесь рассмотрены конкретные системы, содержащие в качестве функциональных групп только азобензольные производные; однако и для других систем с иным молекулярным строением и механизмом перестройки под действием света также применимы эти рассуждения.

полимеров (или гомополимеров) приводят на первом этапе к существенным конфигурационным и конформационным изменениям фоточувствительных фрагментов за счет, например, *транс-циклизомеризации*, как в азобензольных производных. Эти процессы, безусловно, протекают на молекулярном уровне и связаны с перераспределением электронов в фоточувствительных фрагментах макромолекул.

Дальнейший процесс облучения полимера неизбежно сопровождается фотоструктурными изменениями в системе. Ввиду сильной анизотропии хромофорных групп облучение поляризованным (и даже неполяризованным) светом вызывает ориентацию поглощающих хромофоров в направлении, ортогональном направлению преимущественного поглощения падающего излучения. Однако в силу высокой анизотропии соседних боковых групп макромолекул, объединенных в микроансамбли (микродомены), характеризующиеся ориентационным порядком в направлении длинных осей боковых ответвлений, переход от стержнеобразной мезогенной формы молекул к "скрученной" конформации должен неизбежно привести к нарушению исходной супрамолекулярной структуры.

Фотоактивирующее излучение, вызывая *транс-циклизомеризацию*, стимулирует переориентацию соседних звеньев скорее всего как некий кооперативный процесс их перестройки. Причем, если первый инициирующий фотохимический процесс проходит очень быстро (порядка нескольких миллисекунд), то второй процесс протекает во времени и является диффузионно-контролируемым. Периодический поворот плоскости поляризации активирующего излучения способствует циклической макроскопической переориентации микродоменов и перестройке супрамолекулярной структуры. По-видимому, существенную роль в процессах такой переориентации играет локальное электрическое поле, вызванное ориентационным упорядочением анизотропных фрагментов. Важно отметить, что этот процесс в отличие от ориентации жидкого кристалла в электрическом поле происходит не за счет поворота ансамбля молекул как целого, а за счет фотоизомеризационного механизма, когда фотохромная молекула, проходя стадию "излома", выступает в роли своеобразного инициатора перестройки своего окружения и переупаковки мезогенных фрагментов. Таким образом, свет выступает в роли регулирующего внешнего поля, позволяя осуществлять определенный контроль за структурной организацией среды [53, 54].

Описанные выше результаты стимулируют дальнейшие исследования термо-, электро- и фотоиндуцированных эффектов, основываясь на представлениях о супрамолекулярной организации функционализированных полимерных систем.

Заложенные еще В.А. Каргином идеи о высокой структурной организации полимерных тел, об их надмолекулярной структуре наглядно подтверждены и продолжают подтверждать прозорливость его утверждений и высказываний применительно и к ЖК-фотохромным сополимерам.

В будущем такие исследования могут привести к разработке новых электро-, термо- и фотохемоактивных супрамолекулярных устройств, принцип работы которых будет основан на фотоиндуцированном изменении структуры и оптических свойств полимерных материалов.

С другой стороны, нахождение и установление закономерностей между молекулярной и супрамолекулярной структурой функционализированных полимеров и их оптическими, фотохимическими, электрооптическими и термооптическими свойствами будет существенным вкладом в разработку фундаментальных проблем электро- и фотоптических полимерных сред.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. № 9. С. 1022.
2. Shibaev V.P., Platé N.A., Kargin V.A. // Proc. Third Europ. Regional Conference on Electron Microscopy. Prague, 1964. V. A. P. 415.
3. Shibaev V.P., Platé N.A., Petrukhin B.S., Kargin V.A. // Intern. Symp. on Macromolecular Chemistry. Abstracts of Papers. Tokyo; Kyoto, Japan, 1996. Section' 7-6. P. 141.
4. Шибаев В.П., Петрухин Б.С., Зубов Ю.А., Платэ Н.А., Каргин В.А. Электронная микроскопия твердых тел и биологических объектов. Новосибирск: Наука, 1969. С. 150.
5. Platé N.A., Shibaev V.P., Petrukhin B.S., Kargin V.A. // J. Polym. Sci. C. 1968. № 23. P. 37.
6. Platé N.A., Shibaev V.P. // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1974. V. 8. P. 117.
7. Шибаев В.П. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1974.
8. Shibaev V.P., Freidzon Ya.S., Platé N.A. // Abstrs of Papers at the 11th Mendeleev Congress on General Applied Chemistry. Moscow: Nauka, 1975. V. 2. P. 164.
9. Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 923.
10. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
11. Liquid Crystalline Order in Polymers / Ed. by Blumstein A. New York: Acad. Press, 1978.
12. Polymer Liquid Crystals / Ed. by Ciferri A., Krigbaum W.R., Meyer R.B. New York: Acad. Press, 1982.
13. Liquid Crystalline Polymers / Ed. by Platé N.A. Moscow: Chemistry, 1988.
14. Side Chain Liquid Crystal Polymers / Ed. by McArdle C. London: Blackie, 1989.
15. Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers / Ed. by Shibaev V.P., Lui Lam. New York: Springer-Verlag, 1994.
16. Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications / Ed. by Collyer A.A. London; New York: Elsevier Applied Science, 1992.

17. Weigert F., Nakashima M. // Z. Phys. Chem. 1929. V. 34. S. 258.
18. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. // Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977.
19. Перспективы и возможности несеребряной фотографии / Под ред. Картужанского А.Л. Л.: Химия, 1977.
20. Свойства светочувствительных материалов и их применение в голограммии / Под ред. Барачевского В.А. Л.: Наука, 1987.
21. Applied Photochromic Polymer Systems / Ed. by McArchie C.B. Glasgow; London: Blackie, 1992.
22. Balsani V., Scandola F. // Supramolecular Photochemistry. Chichester: Elis Harwood, 1991.
23. Guillet J. Polymer Photophysics and Photochemistry. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1985.
24. Polymer as Electrooptical and Photooptical Active Media / Ed. by Shibaev V.P. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
25. Палто С.П., Штыков Н.М., Хавричев В.А., Юдин С.Г. // Молекулярные материалы. 1991. Т. 1. № 1/2. С. 6.
26. Michl J., Thulstrup E.W. // Spectroscopy with Polarized Light. New York: Acad. Press, 1986.
27. Воробьев А.Х. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1995.
28. Todorov T., Nikolova L., Tomova N. // Appl. Opt. 1984. V. 23. P. 4309.
29. Todorov T., Nikolova L., Stoyanova K., Tomova N. // Appl. Opt. 1985. V. 24. № 6. P. 785.
30. Jones P., Darcy P., Attard G.S., Jones W.J., Williams G. // Molec. Phys. 1989. V. 67. № 5. P. 1053.
31. Kozak A., Williams G. // Molec. Phys. 1989. V. 67. № 5. P. 1065.
32. Geue Th., Stumpe J., Möbius G., Pietsch U., Schuster A., Ringsdorf H., Kaupp G. // J. Inf. Rec. Mats. 1994. V. 21. P. 645.
33. Möbius G., Pietsch U., Geue Th., Stumpe J., Schuster A., Ringsdorf H. // Thin Solid Films. 1994. V. 247. P. 235.
34. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Ivanov S.A. Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media / Ed. by Shibaev V.P. Berlin: Springer-Verlag, 1996. P. 37.
35. Eich M., Reck B., Ringsdorf H., Wendorff J. // Proc. SPIE-Int. Opt. Eng. 1986. V. 682. P. 93.
36. Wendorff J., Eich M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. P. 133.
37. Шибаев В.П., Яковлев И.А., Костромин С.Г., Иванов С.А., Зверкова Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. С. 155.
38. Shibaev V.P., Yakovlev I.A., Kostromin S.G., Ivanov S.A. // Abstrs of 33rd IUPAC Intern. Symp. on Macromolecules. Montreal, Canada, 1990. Section 1.6.4.
39. Яковлев И.А., Костромин С.Г., Иванов С.А., Шибаев В.П. // Тез. Всесоюз. конф. по проблемам оптической памяти. Телави, 1990.
40. Natanson A., Rochon P., Gosselin J., Xie S. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 10. P. 2268.
41. Ikeda T., Kurihara S., Karanjit D., Tazuke S. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 1. P. 42.
42. Sekkat Z., Dumont M. // Appl. Phys. 1993. V. B 53. P. 121; Synthetic Metals. 1993. V. 53. P. 373; Appl. Phys. 1992. V. B54. P. 486.
43. Petri A., Kummer S., Brauchle C. // Liq. Cryst. 1995. V. 19. № 2. P. 227.
44. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Ivanov S.A., Lasker L., Fisher Th., Stumpe J. // Proc. Intern. Conf. on Liquid Crystalline Polymers. Beijing, China, 1994. P. 5.
45. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Ivanov S.A. // Abstrs of 3rd Simp. on Polymers for Advanced Technologies. Pisa, Italy, 1995. P. 57.
46. Шибаев В.П., Беляев С.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2266.
47. Wendorff J., Eich M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. P. 133.
48. Lasker L., Fischer Th., Stumpe J., Kostromin S.G., Ivanov S.A., Shibaev V.P., Ruhmann R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 246. P. 347.
49. Lasker L., Stumpe J., Fischer Th., Rytloh M., Kostromin S.G., Ruhmann R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 261. P. 371.
50. Stumpe J., Lasker L., Fischer Th., Kostromin S.G., Ivanov S.A., Shibaev V.P., Ruhmann R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 253. P. 1.
51. Shibaev V.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 243. P. 201.
52. Ivanov S., Yakovlev I., Kostromin S., Shibaev V., Lasker L., Stumpe J., Kreysig D. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1991. V. 12. P. 709.
53. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Ivanov S.A. // Abstrs of Mater. Res. Soc. Meeting. San Francisco, 1996. P. 151.
54. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Ivanov S.A. // Books of Abstrs of 2nd Intern. Symp. "Molecular Order and Mobility in Polymer systems". St. Petersburg, 1996. P. 009.

## Photoregulation of the Optical Properties of Comb-Shaped Polymers with Mesogenic Side Groups and the Problems of Data Recording

V. P. Shibaev\*, S. G. Kostromin\*, and S. A. Ivanov\*\*

Departments of \*Chemistry and \*\*Physics, Moscow State University, Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

**Abstract**—Research dealing with the synthesis and investigation of photochromic comb-shaped polymers with mesogenic side groups is reviewed. The problematic aspects of the synthesis of photochromic LC and amorphous copolymers containing azobenzene fragments are discussed. Main attention is paid to photochromic and structural transformations that accompany *trans*-*cis* isomerization of photochromic units leading to the changes in supramolecular structure. Light can be used as an external controlling field to enable local reversible orientation of mesogenic groups. This makes it possible to use such copolymers as new active photosensitive media for data storage in optical memory systems.