

Высокомолекулярные соединения

Серия С

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2000, том 42, № 12, с. 2205–2234

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ
(ОБЗОРЫ)

УДК 541(64+14):535.5

СВЕТОУПРАВЛЯЕМЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ¹

© 2000 г. В. П. Шибаев, А. Ю. Бобровский, Н. И. Бойко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 24.02.2000 г.

Принята в печать 05.04.2000 г.

Обобщены собственные результаты, полученные в последние годы в области создания, изучения фазового поведения и исследования фотохимических и фотооптических свойств новых типов светорегулируемых аморфных и гребнеобразных ЖК-сополимеров, образующих нематическую или хиральную нематическую, N^* (холестерическую) мезофазу со спиральной супрамолекулярной структурой. Одним из основных элементов их молекуларного строения является наличие фотоизомеризующихся боковых групп (азобензол, бензилиденмантанон, спиропиран, фрагмент коричной кислоты), вызывающих кардинальные изменения их супрамолекулярной структуры под действием света. Для бинарных сополимеров первого типа, содержащих фотоактивные азобензольные фрагменты и имеющих аморфную или нематическую структуру, продемонстрирована возможность кооперативной фотоориентации боковых групп, сопровождающейся появлением значительной величины двулучепреломления ($\Delta n \sim 0.25\text{--}0.30$). Этот процесс носит обратимый характер, что позволяет использовать полученные сополимеры в качестве реверсивных оптически-активных материалов для записи черно-белого изображения с регулируемой шкалой серости. Сополимеры второго типа представляют собой пример многофункциональных систем, состоящих, как правило, из нематогенных мономерных звеньев, а также хиральных и фотохромных фрагментов, находящихся в одном и том же мономерном звене (комбинированные хирально-фотохромные сополимеры), либо входящих в состав макромолекулы в виде индивидуальных мономерных звеньев (тройные сополимеры). В обоих случаях под действием света определенной длины волны в результате *E-Z*-фотоизомеризации существенно изменяется конфигурация и форма хирально-фотохромных (или только фотохромных) групп, что ведет к изменению закручивающей силы хиральных фрагментов и сопровождается резким изменением супрамолекулярной спиральной структуры и оптических свойств полимера. Соответствующим образом подбирая состав сополимеров, создавая смеси холестерических сополимеров с низкомолекулярными хирально-фотохромными допантами, можно получать материалы с различным характером фотооптических превращений – управлять направлением изменения шага спирали и ее знака, скоростью “раскрутки” и “закручивания” спирали, регулировать ширину пика селективного отражения света и т.д. Полученные фотоактивные сополимеры представляют собой новые материалы для цветной обратимой и необратимой записи информации и могут быть использованы в оптике, оптоэлектронике, голограмии, цветной проекционной технике, для создания нового поколения оптических дисков, плоских волноводов, оптически управляемых покрытий.

ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие разнообразных и современных систем записи, передачи, обработки и воспроизведения оптической информации, визуализа-

ции изображения, создание миниатюрных оптических устройств требуют не только технической разработки такого рода систем, но также и создания новых материалов, способных быстро и достаточно надежно “откликаться” на соответствующие “команды”, подаваемые, как правило, с помощью электромагнитных полей и, в частности, путем воздействия света и лазерного облучения.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33495), Программы ESF “RESPOMAT” и программы “Университеты России” (грант 5177)

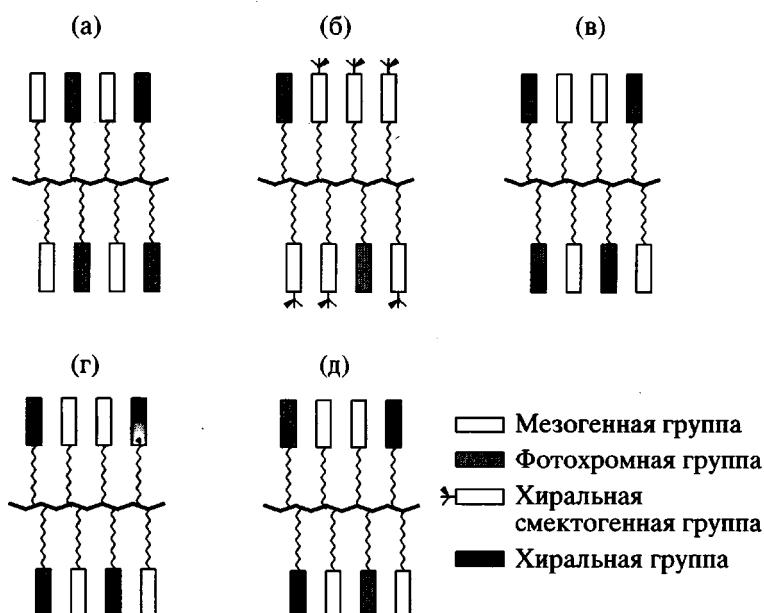


Рис. 1. Схематическое представление молекулярной структуры различных типов фотоадресуемых гребнеобразных сополимеров. Пояснения в тексте.

Среди широкого круга неорганических и органических материалов, используемых для указанных целей и часто называемых "умными" материалами, пожалуй, ведущее место принадлежит высокомолекулярным соединениям. Существенным преимуществом макромолекулярных систем являются не только возможность сочетания в единой макромолекуле большого числа разнообразных функциональных групп и фрагментов, но и способность полимеров к образованию стабильных полимерных пленок и волокон, тонкослойных покрытий, которые могут легко наноситься на различные субстраты (металлы, пластики, керамику), используя такие простые приемы, как прядение из растворов и расплавов, окунание, ламинирование и т.д.

Среди макромолекулярных соединений особое место занимают ЖК-полимеры, удачно сочетающие физико-химические свойства макромолекулярных веществ (пластики, эластомеры, пленки) со сложной многоуровневой иерархией их супрамолекулярной структуры. Высокая способность таких соединений к самоорганизации, а также к образованию различных упорядоченных супрамолекулярных структур под действием внешних полей представляет существенный интерес для создания новых фотоуправляемых материалов с локально-регулируемыми оптическими свойствами. Такие материалы могут быть использованы в качестве новых эффективных фотооптически-активных сред в виде плоских волноводов и оптических дис-

ков, светопереключаемых триггеров и оптических запоминающих устройств в таких областях, как электроника, электрооптика и голограмия [1–4].

В настоящей работе основное внимание уделено рассмотрению принципов создания и изучения фотооптических свойств новых светочувствительных фотоуправляемых ЖК-полимеров и их смесей с низкомолекулярными хиральными и фотохромными допантами.

Излагаемые ниже результаты получены в основном авторами настоящей работы, хотя при рассмотрении некоторых разделов мы также будем пользоваться результатами наших совместных исследований с немецкими коллегами из фотохимической лаборатории Гумбольдтского Университета в Берлине, а также сотрудников физического факультета МГУ.

Основные типы фотохромных ЖК-полимеров, которые будут предметом рассмотрения, показаны на рис. 1. Все представленные на рисунке сополимеры принадлежат к акриловому или метакриловому ряду, боковые группы которых соединены с основной цепью гибкой алифатической или оксиалифатической связью – спейсером, длину которой варьировали от 5 до 11 углеродных атомов.

Первая группа представляет собой бинарные сополимеры, содержащие мезогенные (как правило нематогенные или смектогенные) фрагменты, а

также азобензолсодержащие фотохромные группы, строение которых варьировали путем включения полярных (CN , атомы галогенов) или неполярных групп (CH_3 , OCN и т.д.) в различные положения бензольных ядер (рис. 1а). Следует отметить, что эти фотохромные ЖК-сополимеры уже достаточно хорошо изучены, и описание их фотооптического поведения можно найти в работах [5–10], наших совместных публикациях с немецкими исследователями [11–13], а также в многочисленных публикациях немецких [14–18], японских [19–24], канадских [25–28], датских [29, 30] и других авторов. Важно подчеркнуть, что некоторые азосодержащие сополимеры, даже с мезогенными группами, являются аморфными материалами или могут переходить в переохлажденное состояние, образуя аморфизованные пленки, фотооптическое поведение которых несколько отличается от свойств ЖК-пленок, что более подробно рассмотрено ниже.

Вторая группа включает фотохромные ЖК-полимеры, макромолекулы которых состоят из хиральных смектогенных и фотохромных азобензолсодержащих мономерных звеньев. Эти, также бинарные фоточувствительные сополимеры образуют весьма необычную хиральную слабо упорядоченную, так называемую фрустрированную фазу в сочетании со слоевым (смектическим) порядком в расположении мезогенных групп (рис. 1б).

Третья группа представлена хиральными ЖК-сополимерами, в макромолекулах которых имеются нематогенные мезогенные звенья, а также комбинированные хирально-фотохромные звенья, содержащие одновременно фотохромные группировки и хиральные (оптически-активные) центры (рис. 1в).

Четвертая и пятая группы (рис. 1г, 1д) включают тройные хирально-фотохромные сополимеры, состоящие из нематогенных фотохромных и хирально-фотохромных звеньев (рис. 1г) или нематогенных, хиральных и фотохромных звеньев (рис. 1д).

Как видно из рис. 1, все сополимеры содержат мезогенные группы, обеспечивающие формирование мезофазы, тип которой определяется конкретным химическим строением мезогена. Эта ЖК-матрица выполняет своеобразную роль “хозяина”, а в качестве “гостевых молекул” выступают хиральные и фотохромные звенья.

В отсутствие хиральных звеньев (рис. 1а) реализуются наиболее простые в структурном отношении ЖК-фазы – нематическая N или смектическая A (SmA) фазы.

Наличие хиральных фрагментов в составе сополимера приводит к “закручиванию” матрицы и формированию более сложных спиральных супрамолекулярных структур – хиральной нематической (холестерической) (рис. 1в–1д) или хиральной смектической фрустрированной мезофазы (рис. 1б).

Ключевая роль в фотооптическом поведении всех сополимеров принадлежит фотохромным группам, которые представляют собой либо индивидуальные мономерные звенья (рис. 1а, 1б, 1д), либо химически связаны с хиральными фрагментом в одном мономерном звене (рис. 1в, 1г). Наличие фотохромных фрагментов в составе макромолекул ЖК-полимеров обеспечивает их фоточувствительность к световому или лазерному воздействию, которое вызывает определенные фотохимические превращения.

Используемые в настоящей работе фотохромные группы выполняют своеобразную роль “включателей”, которые, подвергаясь фотоизомеризации, резко меняют свою конформацию и конформацию (например, *транс-цик* (*E-Z*)-изомеризация азобензольных фрагментов) (рис. 2). Изменение формы фотохромных молекул “гостя” неизбежно сопровождается нарушением локальной упаковки соседних мезогенных групп, формирующих соответствующий тип ЖК-фазы (рис. 2). При этом, естественно, возникает ряд кардинальных вопросов, связанных с взаимным влиянием молекулярной структуры фотоизомеризованных мономерных звеньев и супрамолекулярной структурой исходной ЖК-матрицы.

Как полимерная матрица “откликается” на воздействие фотоизомеризованных молекул, химически с ней связанных? Ограничиваются ли процессы структурных превращений изменением лишь локального порядка вблизи фотоизомеризованных молекул или возможны более крупномасштабные перестройки соседних нефотохромных звеньев? Какова роль структурной организации ЖК-матрицы (нематической, смектической или холестерической) в последующих процессах перестройки, вызванных воздействием света? Если под действием света возможно локальное или более крупномасштабное изменение супрамолекулярной структуры, то как такое изменение можно использовать для направленного изменения оптических свойств полимерных пленок?

Совершенно ясно, что эти вопросы самым непосредственным образом связаны с глобальной проблемой, направленной на создание новых фотохромных материалов с требуемыми и локально-регулируемыми оптическими свойствами в сис-

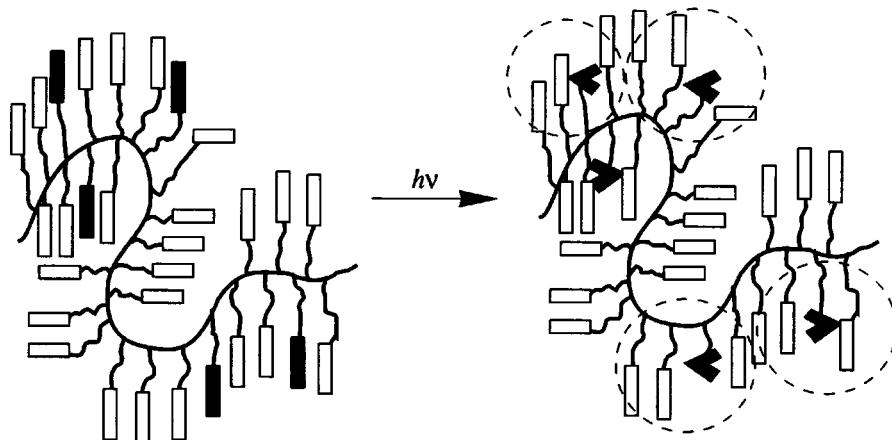


Рис. 2. Схема, демонстрирующая изменение формы фотохромных боковых групп в ходе процесса *транс-циклизомеризации*, индуцированной воздействием света [10].

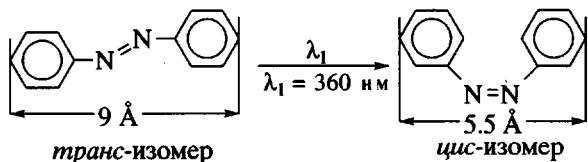
темах оптической памяти, а также для обратимой (реверсивной) и необратимой (архивной) записи, передачи и отображения информации.

Исследования, относящиеся к фотохромным бинарным ЖК-сополимерам (рис. 1а, 1б) уже были предметом рассмотрения как наших работ, так и работ других авторов. Поэтому мы ограничимся здесь лишь общими, наиболее важными выводами, относящимися к таким системам, сосредоточив основное внимание на хирально-фотохромных ЖК-сополимерах, образующих холестерический тип мезофазы со спиральной супрамолекулярной структурой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Бинарные фотохромные ЖК-сополимеры

Большинство фотооптических исследований для этой группы фотохромных ЖК-полимеров (рис. 1а) выполнены на примере полиакриловых и полиметакриловых гомо- и сополимеров, содержащих азобензольные красители, молекулы которых под действием света с длиной волны λ_1 подвергаются *транс-циклизомеризации* (или *E-Z*-изомеризации)



Азобензольные фрагменты, будучи химически связанными с макромолекулами полимера (рис. 1а), под действием света соответствующей длины волны λ_1 подвергаются серии фотохимических конформационных превращений, следствием че-

го является существенное изменение формы фотохромных мономерных звеньев. Стержнеобразные азобензольные группы, имеющие *транс*-конфигурацию трансформируются в *циклизомеры*, имеющие "скрученную" (bent) немезогенную форму (рис. 2) [31–33]. Детальное исследование механизма фотохимических превращений фотохромных групп, а также структурных перестроек соседних нефоточувствительных фрагментов показало, что облучение тонких полимерных пленок, полученных из такого рода сополимеров, приводит к направленной ориентации как фотохромных, так и мезогенных групп, т.е. процесс фотостимулированной ориентации носит явно кооперативный характер [5–13].

Рисунок 3 показывает схему ориентации (и переориентации) боковых фрагментов аморфных неориентированных (или аморфизованных) и ориентированных (планарная ориентация) пленок ЖК-полимеров, подвергнутых лазерному облучению. Видно, что фотохромные (и вместе с ними мезогенные) фрагменты ориентируются таким образом, чтобы направление их длинной оси стало перпендикулярным направлению электрического вектора падающего луча; другими словами, свет "производит" своеобразный отбор молекул, ориентируя их в определенном направлении. Такая "фотоселекция" или фотостимулированная ориентация происходит в твердых полимерных пленках при обычных температурах и сопровождается появлением фотондуцированного двулучепреломления Δn_{ind} , резко меняя оптические свойства пленок. Анализ результатов исследования оптических свойств аморфизованных и полимерных ЖК-пленок до и после облучения показал, что фотондуцированное двулучепреломление Δn_{ind} явля-

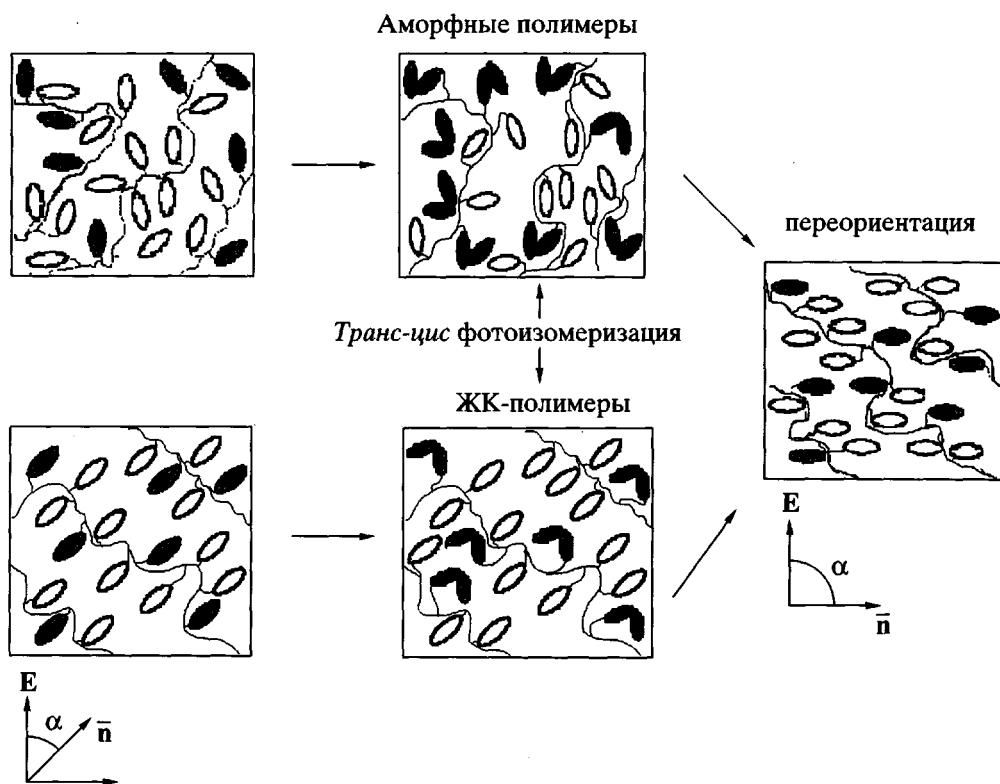


Рис. 3. Схематическое представление процесса переориентации мезогенных групп в аморфной неориентированной и планарно-ориентированной ЖК-пленках полимера под действием облучения лазером (\bar{n} – директор жидкого кристалла; E – электрический вектор световой волны) [10].

ется результатом увеличения значений n_x по отношению к n_y ; после облучения появляется фотоиндуцированное двулучепреломление $\Delta n_{ind} = n_x - n_y$ (рис. 4) [34].

Типичная кинетическая кривая роста фотоиндуцированного двулучепреломления Δn_{ind} в полимерной пленке под действием облучения лазером показана на рис. 5. Наглядно виден рост Δn_{ind} в зависимости от времени облучения, значения которого достигают насыщения; после прекращения облучения двулучепреломление несколько уменьшается, достигая некоторого стационарного (стабильного) значения Δn_{stab} . Детальный кинетический и фотооптический анализ фотоиндуцированного процесса транс-циклоизомеризации фоточромных фрагментов позволил предложить аналитическое уравнение, описывающее скорость нарастания Δn_{ind} , и оценить роль упорядоченности супрамолекулярной структуры полимерных пленок [35]. Оказалось, что максимальные значения $\Delta n_{ind} = 0.25–0.30$ наблюдаются для наиболее разупорядоченных аморфных и аморфизованных ЖК-полимеров. Меньшие значения $\Delta n_{ind} = 0.25–0.20$ характерны для ЖК-полимеров в планарной ориентации и еще меньшие значения $\Delta n_{ind} < 0.10$ на-

блюдаются для гомеотропно-ориентированных пленок, что обусловлено понижением мобильности мезогенных групп с ростом степени упорядочения в ряду аморфные – нематические – смектические полимеры и “неблагоприятной”, с точки зрения поглощения света (и E-Z-изомеризации), гомеотропной ориентации по сравнению с планарной ориентацией. Тем не менее эти значения достаточно высоки и по величине сопоставимы со значениями двулучепреломления, наблюдаемыми при ориентации ЖК-полимеров в электрическом поле. Более того, значения Δn_{stab} остаются постоянными в течение нескольких лет, что позволяет использовать подобные ЖК-пленки для записи и хранения информации.

Если поместить любую тест-решетку на поверхность полимерной пленки и осветить такую “сандвичевую” конструкцию поляризованным лучом лазера, то можно записать изображение этой решетки и оценить контраст и разрешение. Важно подчеркнуть, что записанное изображение не видимо невооруженным глазом и может наблюдаться лишь в скрещенных поляризаторах.

Рисунок 6 показывает примеры записи тест-решетки, а рис. 7 демонстрирует записанное изо-

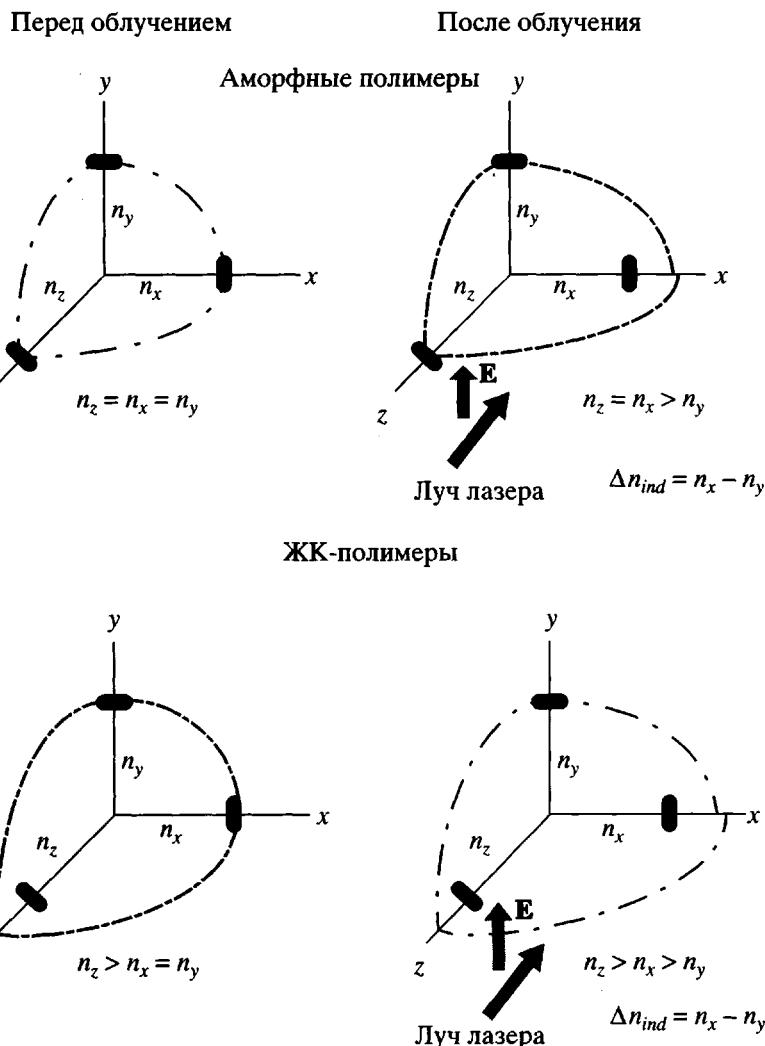


Рис. 4. Отношение между показателями преломления n_x , n_y и n_z полимерных пленок аморфного и ЖК-полимеров (в планарной ориентации) перед и после облучения. Стрелка показывает направление луча лазера; \mathbf{E} – электрический вектор “записывающего” луча [9].

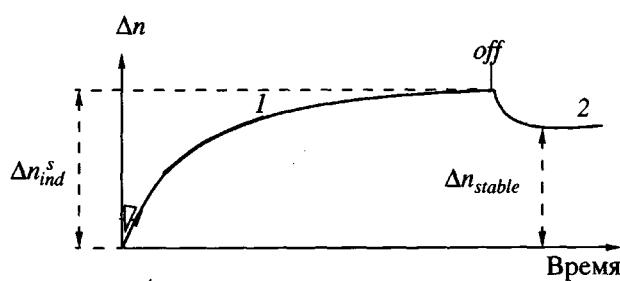


Рис. 5. Типичная кривая, описывающая рост двулучепреломления в ходе облучения полимерной пленки лучем лазера. Правая часть кривой соответствует релаксации Δn_{ind} после прекращения облучения.

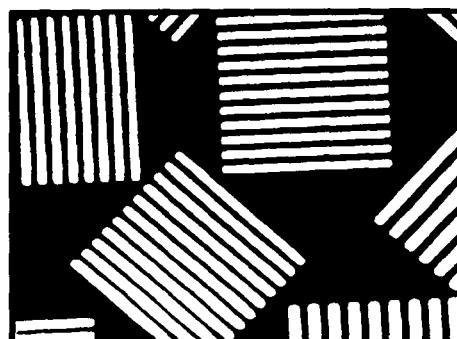


Рис. 6. Микрофотография пленки ЖК-сополимера, облученного с использованием тест-решетки. Толщина пленки 20 мкм, расстояние между линиями 5 мкм.



Рис. 7. Фотография черно-белого изображения Московского государственного университета, полученная на пленке ЖК-полимера.

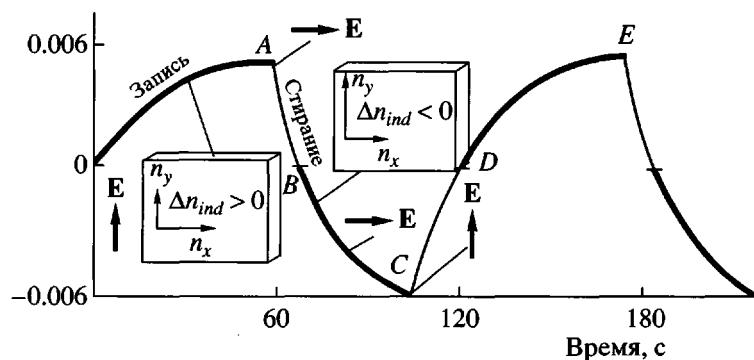


Рис. 8. Схема обратимой фотооптической записи, иллюстрирующая изменение фотоиндуцированного двупреломления в ходе облучения гомеотропно ориентированной пленки ЖК-сополимера. На схемах электрооптической ячейки показано отношение между показателем преломления n в направлениях x и y .

бражение Московского государственного университета на полимерной пленке фотохромного ЖК-сополимера.

Важным достоинством таких фотохромных полимерных ЖК-пленок является не только возможность записи информации, но и возможность ее стирания, что осуществляется весьма простым способом при комнатной температуре. Этот способ заключается в изменении направления поляризации исходного записывающего луча лазера. Именно такой простой способ позволяет эффективно влиять на соотношение величин показателей преломления n_x и n_y , что наглядно иллюстрирует диаграмма, приведенная на рис. 8. Как видно,

кривая OA показывает, как увеличивается фотоиндуцированное Δn в процессе облучения, т.е. в процессе записи, а значение n_x становится больше n_y (т.е. $\Delta n > 0$). В точке A направление поляризации лазерного луча меняется на 90° по отношению к исходному пишущему лучу в точке O . Кривая AB соответствует стиранию изображения, и в точке B значение $\Delta n = 0$, т.е. изображение полностью стерто. Если далее продолжать облучение с тем же направлением поляризации света, вновь будет происходить запись, однако величина двупреломления изменит знак и $\Delta n < 0$. Меняя вновь в точке C направление поляризации “пишущего” луча, можно повторить весь процесс снача-

ла. Таким образом реализуется обратимая запись информации, позволяющая получать не только максимальные и минимальные значения Δn_{ind} (соответствующие черно-белому изображению), но и промежуточные значения двойного лучепреломления, дающие возможность реализовать всю шкалу серости, как это хорошо видно из рис. 7.

Некоторые характеристики гребнеобразных ЖК-полимеров с цианобифенильными и азобензольными боковыми группами, используемые для фотооптической записи, показаны ниже.

Плотность мощности лазерного луча, Вт/см ²	$10^{-1}\text{--}10^{-2}$
Разрешение, линий/мм	до 800
Емкость записи, бит/см ²	10^9
Число циклов запись–стирание	до 4×10^2

Высокая стабильность (*fatigue resistance*) и способность этих материалов к циклическим процессам записи тем не менее сочетается с достаточно большими временами, требуемыми для записи информации, которые, естественно, несизмеримо выше у ЖК-полимеров, чем у их низкомолекулярных аналогов. Однако этот недостаток полностью компенсируется возможностью их использования в качестве материалов для долговременного хранения информации, что чрезвычайно важно для разнообразных систем с оптической памятью (диски, голограммы, smart-cards) и архивной записи (микрокартография, микрофиши).

Представленные здесь цифры могут быть значительно улучшены путем соответствующего подбора мезогенных групп и сомономерных звеньев за счет включения различных заместителей в состав боковых ответвлений, существенно увеличивающих, например, анизотропию диэлектрической поляризуемости мезогенных звеньев. И, по-видимому, далеко не случайно научно-исследовательские группы таких известных компаний, как "Bayer AG" (Леверкузен, Германия) и IBM (Сан Хоше, США), собираются объединить свои научные силы для разработки фотохромных полимеров, близких по своему строению к рассмотренным выше системам с целью получения новых голографических материалов для записи трехмерных изображений. По оценкам научного вестника "Research" компании "Bayer" запись трехмерного изображения на голографическом компакт-диске может составлять 1000 гигабайт, что в 1500 раз больше, чем на обычном компакт-диске, используемом сегодня [36]. В этом случае на одном кубическом миллиметре такого материала можно будет "разместить" 1024×1024 пикселей (pixels), что соответствует приблизительно 1000 страниц стандартного размера [36].

Конечно, к этим цифрам надо относиться пока еще, только как к прогнозируемым результатам. Тем не менее, уже сегодня существует небольшая международная компания "Optilink AB" (Ronnely, Sweden), разрабатывающая новые фотооптические азосодержащие ЖК-материалы [37]. Одно из основных направлений их деятельности – создание оптических медицинских карт (наподобие кредитных карточек), призванных заменить обычные медицинские журналы пациентов, используемые в поликлиниках и больницах. История болезни и необходимые данные каждого пациента могут быть занесены на такую карту и легко "считаны" с помощью компьютера. Это позволит в принципе создать глобальную медицинскую сеть, отслеживать динамику болезней пациентов и быстро осуществлять необходимую им помощь. На одной такой "медицинской карте здоровья" может быть записано до 30000 страниц машинописного текста (в стандартном формате А-4) при плотности записи 27 Мегабайт/см². Другими словами, восемь маленьких пластиковых карт экономят тонну бумаги! При этом цена одного бита для такого рода материала составляет лишь 0.016 доллара США, что значительно ниже, чем при магнитооптической записи (\$0.83). Несомненно, что материалы подобного типа по мере оптимизации их фотооптических свойств будут постепенно появляться на рынке, завоевывая различные области применения.

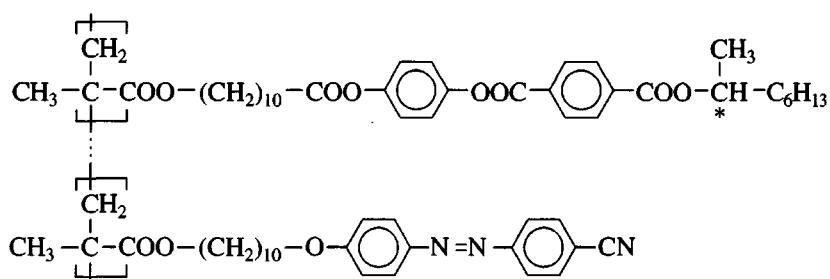
Бинарные фотохромные ЖК-сополимеры, образующие фрустрированную fazу

Как видно из предыдущего раздела, процессы фотоориентации наиболее легко и с высокой эффективностью (большое значение Δn_{ind}) осуществляются в азосодержащих бинарных сополимерах, имеющих наименее упорядоченную структуру (нематическая фаза, аморфные или аморфизованные полимеры). Очевидно, что чем выше степень упорядочения, тем труднее осуществляется переориентация боковых групп полимера. В связи с этим представляет интерес получить фотохромные азосодержащие сополимеры, имеющие так называемую "расстроенную" в структурном отношении мезофазу. Фрустрированные структуры были открыты сравнительно недавно на примере хиральной смектической A*-фазы низкомолекулярных хиральных жидкых кристаллов [38]. Локально молекулы собраны в смектические молекулы, но направление нормали к таким слоям пространственно модулировано. При этом ось спиральной структуры совпадает с направлением смектических плоскостей. Другими словами, молекулы жидкого кристалла формируют слои или блоки ограниченной протяженности, которые в

силу наличия хиральных групп оказываются слабо закрученными относительно друг друга. Подобная структура низкомолекулярных жидкокристаллов получила название *twist-grain boundary phase (TGBA*)* и до сих пор является предметом всестороннего исследования.

Подобный же тип структуры ранее наблюдали и для ЖК-полимеров гребнеобразного строения [39]; эта структура получила название слоистого холестерила. Несколько позже в серии работ Козловского [40, 41], посвященных изучению гребне-

образных сополимеров (в том числе содержащих фрагменты азокрасителей), данный тип мезофазы получил несколько необычное название изотропной смектической фазы [41], однако, на наш взгляд, термин *frustrated phase* более удобен, и в дальнейшем изложении мы будем пользоваться именно этим термином. Такие сополимеры содержат одновременно хиральные смектические и фотохромные цианобензольные фрагменты, что представляет интерес для их фотооптического исследования [42].



При содержании фотохромных звеньев от 8 до 28 мол. % эти сополимеры образуют фрустрированную хиральную смектическую *A*-фазу [*FRSmA**], характеризующуюся фазовыми переходами, представленными на рис. 9.

Возможность фотозаписи на пленках таких сополимеров основана на "управлении" фазовыми переходами из одной смектической мезофазы в другую при помощи светового облучения (рис. 10а). Обычная полидоменная смектическая фаза, сильно рассеивающая свет, появляется путем медленного охлаждения изотропного расплава. Облучение пленки обычным белым светом "тормозит" формирование *SmA**-фазы, что приводит к образованию прозрачной фрустрированной смектической фазы. По-видимому, появление *цис*-изомеров в результате *транс-цис*-изомеризации азобензольных фрагментов создает значительное число дефектов в полимерной матрице, предотвращая формирование *SmA**-фазы и способствуя образованию менее упорядоченной фрустрированной структуры.

Рисунок 10б демонстрирует простейшее устройство для фотооптической записи. Полимерная пленка помещается между двумя стеклами на нагревательном столике, поверх которых размещается маска (или любая тест-решетка). При медленном охлаждении полимерной пленки из изотропного расплава и одновременно освещении ее через маску в неосвещенных местах происхо-

дит образование сильно рассеивающей свет мезофазы *SmA**. На освещенных участках пленка остается прозрачной ввиду *транс-цис*-изомеризации фрустрированной структуры. В результате изображение записывается как смектическая фаза *A* на фоне прозрачной застеклованной фрустрированной мезофазы. Такое изображение можно "считать" в неполяризованном свете как в режиме пропускания (темное изображение на прозрачном фоне), так и в режиме рассеяния (белое изображение на темном фоне при использовании темной подложки).

Этот метод весьма прост для практической реализации, он не требует какой-либо предварительной ориентации образца и характеризуется низкой интенсивностью записывающего луча (около 0.3 мВт/см²). Записанное изображение мо-

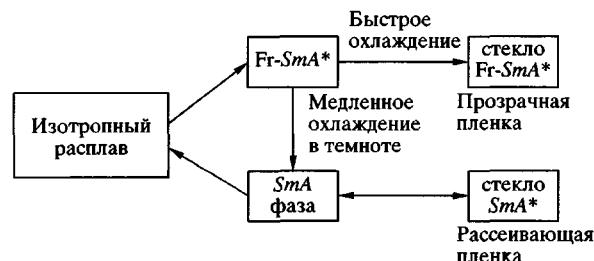


Рис. 9. Фазовое поведение сополимера 1.

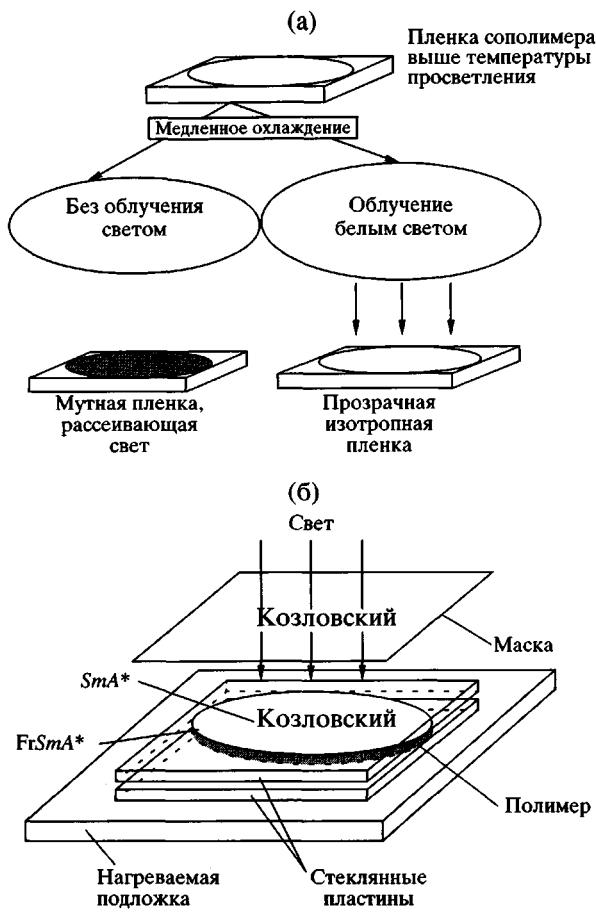


Рис. 10. Схема структурных превращений в хирально-фотохромном сополимере при одновременном охлаждении и облучении (а) и фотозапись, основанная на подавлении фазового перехода $\text{FrSmA}^*-\text{SmA}^*$ в пленке фотохромного ЖК-полимера (б).

жет быть легко стерто путем нагревания образца выше температуры просветления, и полимерная пленка может быть использована многократно.

Холестерические сополимеры с комбинированными хирально-фотохромными боковыми группами

В предыдущем разделе были рассмотрены примеры использования аморфных мезогенных и ЖК-полимеров, образующих нематическую или смектическую фазу в качестве фотооптических сред для записи и хранения информации. Однако не меньшие, а пожалуй, даже большие возможности для тех же целей открывает применение ЖК-полимеров, проявляющих холестерический тип мезофазы, которую в последнее время чаще называют хиральной нематической N^* .

Хорошо известно, что нематическая фаза низкомолекулярных жидкокристаллов может быть “закручена” путем введения хиральных (оптически активных соединений) в ЖК-матрицу. Гребнеобразные ЖК-полимеры, формирующие хиральную нематическую фазу, обычно получают путем сополимеризации нематогенных и хиральных (не обязательно мезогенных) мономеров. Главной особенностью хиральной нематической фазы является наличие спиральной надмолекулярной структуры, образованной мезогенными группами и характеризующейся определенным шагом спирали P (рис. 11). При нормальном падении света на планарно-ориентированную холестерическую текстуру (ось спирали перпендикулярна поверхности пленки) величина шага спирали простым соотношением связана с длиной волны максимума селективного отражения света

$$P = n\lambda_{\max}, \quad (1)$$

где n – средний показатель преломления ЖК-полимера.

Таким образом, одной из уникальных особенностей ЖК-полимера, находящегося в хиральной нематической фазе, является способность селективно отражать свет в УФ-, видимой и ИК-областях спектра в соответствии с шагом спирали.

Основным параметром, определяющим шаг спирали, служит величина, называемая закручивающей силой хиральной добавки β (механически введенной в ЖК-матрицу или химически связанной с макромолекулой полимера). Величина β обратно пропорциональна шагу спирали и следующим образом связана с концентрацией хиральной добавки X

$$\beta = dP^{-1}/dX = n(d\lambda_{\max}^{-1}/dX)_{X=0} \quad (2)$$

В свою очередь закручивающая сила хиральной добавки зависит от ряда факторов, таких как ее взаимодействие с ЖК-матрицей, температуры и, в частности, от молекулярного строения и формы молекул (или фрагмента) хирального соединения.

Именно последнее обстоятельство было положено в основу создания светоуправляемых ЖК-полимеров, образующих хиральную нематическую мезофазу. Основная концепция получения так называемых фотоадресуемых (или светоуправляемых) полимеров на основе хирально-фотохромных систем заключалась во введении в состав боковой группы как фотохромных, так и хиральных фрагментов (рис. 1в). Воздействие света определенной длины волны вызывает фотокимическую $E-Z$ -изомеризацию фотохромных

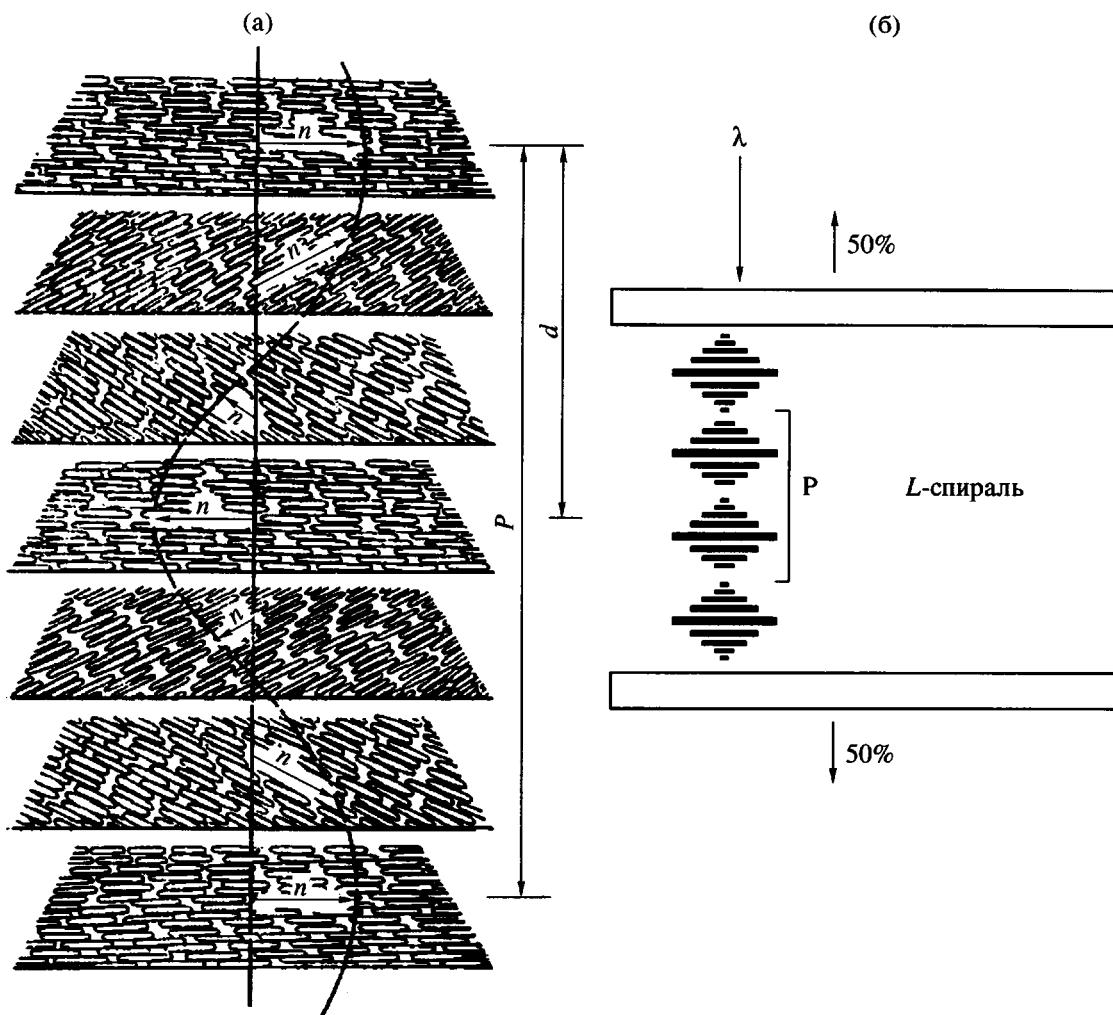


Рис. 11. Схематическое изображение расположения мезогенных групп и молекул донанта в хиральной нематической фазе (а) и планарная текстура этой фазы между опорными стеклами (б). P – шаг спиралей, n – директор. b – ось спирали перпендикулярна стеклам.

групп, которые, будучи непосредственно связаны с хиральными фрагментами, меняют не только конфигурацию, но и форму боковой группы. Последнее в свою очередь вызывает понижение величины закручивающей силы хиральной добавки за счет уменьшения ее анизометрии, как это схематически изображено на рис. 12. Уменьшение величины β ведет к “раскрутке” холестерической спирали, что сопровождается сдвигом пика селективного отражения света в длинноволновую область спектра.

Таким образом, используя свет в качестве внешнего управляющего поля, можно эффективно регулировать оптические свойства полимерной пленки, локально меняя ее супрамолекулярную структуру. Это открывает интересные возможности использования хирально-фотохромных сополимеров для

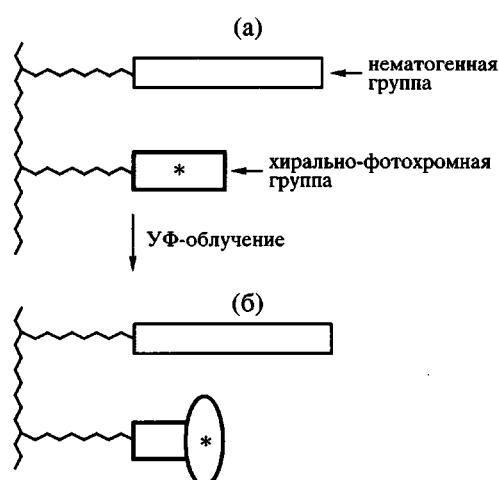
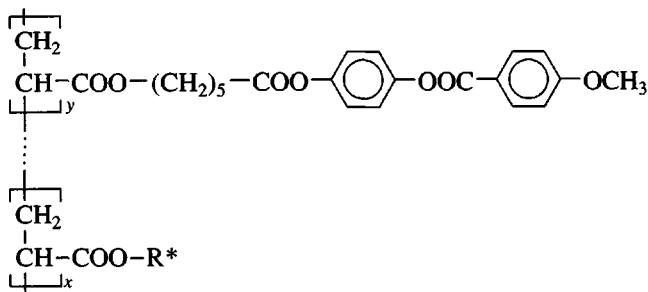


Рис. 12. Схема строения макромолекулы хирально-фотохромного сополимера до (а) и после облучения светом (б).

Структура хирально-фотохромных сополимеров общей формулы



R*	m	n	Обозначение сополимеров
	0	6	PMtn1-6X
	0	10	PMtn1-10X
	1	6	PMtn2-6X
	2	10	PMtn3-10X
	0	-	CM2X
	1	-	CM3X
	-	-	PAzo

записи и хранения информации при широком варьировании цветовой гаммы полимерных пленок.

Перейдем теперь к рассмотрению фотооптического поведения комбинированных хирально-фотохромных сополимеров, используя некоторые фотохимические данные, известные для низкомолекулярных хирально-фотохромных систем [43]. При этом мы последовательно рассмотрим сначала бинарные, а затем тройные сополимеры [44–54].

Химические формулы синтезированных сополимеров такого типа приведены в таблице. Как видно из приведенных формул, нематогенные группы для всех серий сополимеров оставались одинаковыми, в то время как строение хирально-фотохромных групп варьировали в широких пределах: были синтезированы сополимеры с фоточувствительным фрагментом, содержащим двойные связи C=C и N=N и ментон-, ментилсодержащими хиральными фрагментами. Остановимся прежде всего на сополимерах с ментонсодержа-

щими хирально-фотохромными боковыми группами (таблица).

Исследование фотооптических свойств сополимеров начнем с рассмотрения фотохимического поведения разбавленных растворов: анализ электронных спектров таких систем дает ценную первичную информацию о происходящих в системе фотопроцессах.

Растворы облучали в течение фиксированного промежутка времени (обычно 5 мин), снимая после облучения спектры поглощения.

Рисунок 13 демонстрирует изменение спектра поглощения растворов хирального гомополимера и сополимера в дихлорэтане во время УФ-облучения. Как видно, поглощение раствора на длине волны облучения (313 нм) уменьшается со временем и после ~100 мин облучения достигает постоянного значения. Это обусловлено мень-

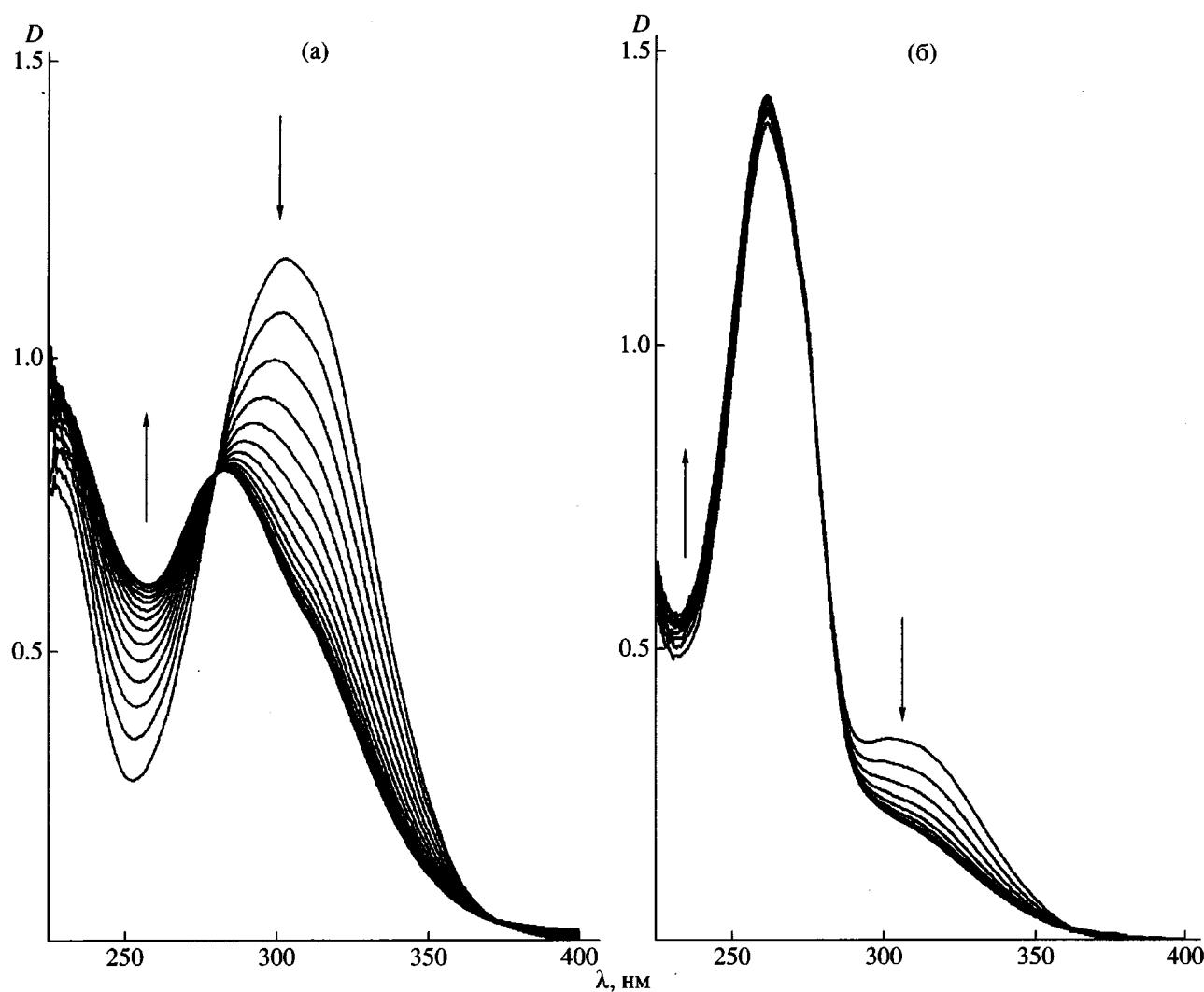
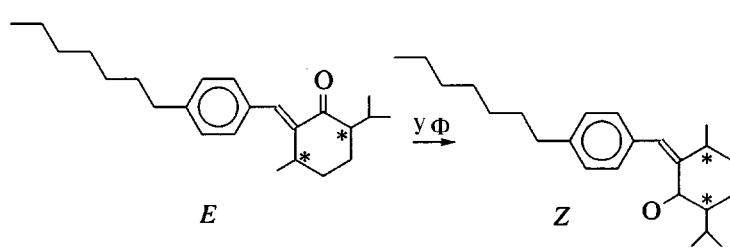


Рис. 13. Изменения спектров поглощения хирального гомополимера (а) и сополимера, содержащего 30 мол. % хиральных групп (б) в ходе УФ-облучения (313 нм, 0.7 мВт/см², растворы полимеров в дихлорэтане, $c = 4.369 \times 10^{-5}$ моль/л, спектры записывали с интервалом 5 мин).

шим коэффициентом экстинкции ϵ^{313} образующегося *цис*-изомера [43]. Наличие изосбестической точки (рис. 13а) при $\lambda = 278$ нм указывает на

протекание только одного фотопроцесса, в данном случае *E*–*Z*-изомеризации бензилиденментанонового фрагмента:



Как видно из рис. 13б, в случае сополимера с 30 мол. % хиральных звеньев уменьшается опти-

ческая плотность длинноволнового “плеча”, которое соответствует поглощению хиральных зве-

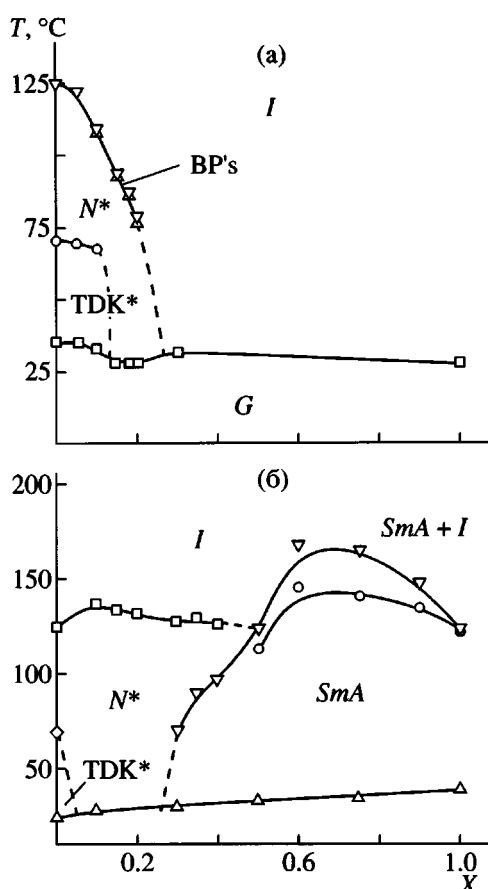


Рис. 14. Фазовые диаграммы для сополимеров PMtn1-6 (а) и PMtn3-10 (б). BP's – голубые фазы.

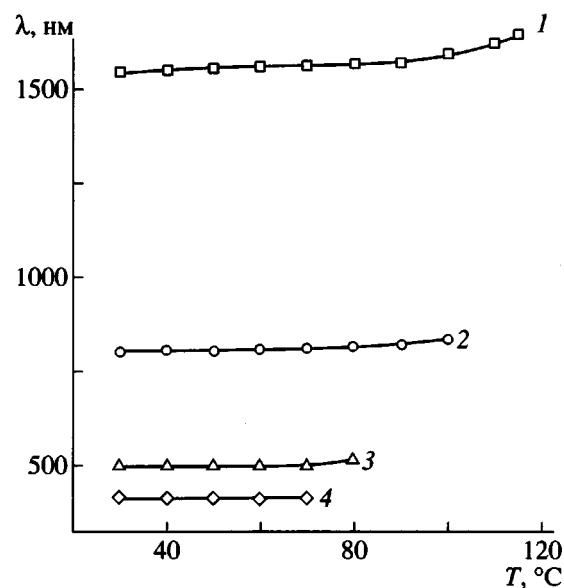


Рис. 15. Температурные зависимости длины волны максимума селективного отражения света для сополимеров PMtn1-10X. Содержание хиральных звеньев 5 (1), 10 (2), 15 (3) и 20 мол. % (4).

ньев. Наиболее интенсивный пик поглощения фенилбензоатными звеньями ($\lambda_{\max} = 263$ нм) остается неизменным, т.е. группы нематогенного мономера не участвуют в фотохимическом процессе.

Совокупность экспериментальных данных указывает на протекание в сополимерах только *E-Z*-изомеризации; какие-либо побочные процессы не наблюдаются [45, 46]. Перейдем теперь к изучению воздействия излучения на оптические свойства пленок холестерических сополимеров, селективно отражающих свет.

Однако для начала разберем основные особенности фазового поведения хирально-фотохромных сополимеров. Все хирально-фотохромные гомополимеры аморфны (кроме PMtn3-10), что обусловлено наличием объемных концевых хиральных фрагментов (ментил- и ментонсодержащих – таблица) [46]. Поэтому для сополимеров с одно- и двухкольчачтыми хиральными боковыми группами наблюдается образование холестерической (N^*) и упорядоченной хиральной (two-dimensional K) TDK*-фаз, при этом температура просветления понижается с ростом концентрации хирально-фотохромных групп (рис. 14а). Ситуация кардинально изменяется в случае сополимеров с хирально-фотохромными группами, имеющими длинный ароматический фрагмент – в этом случае наблюдается реализация в широком температурно-концентрационном интервале SmA-мезофазы (рис. 14б). При этом температура просветления для сополимеров с содержанием хиральных групп 60–90 мол. % оказывается выше, что связано, вероятно, с изученным нами ранее эффектом индуцирования мезофазы в сополимерах за счет стерического соответствия разноименных групп [47, 48].

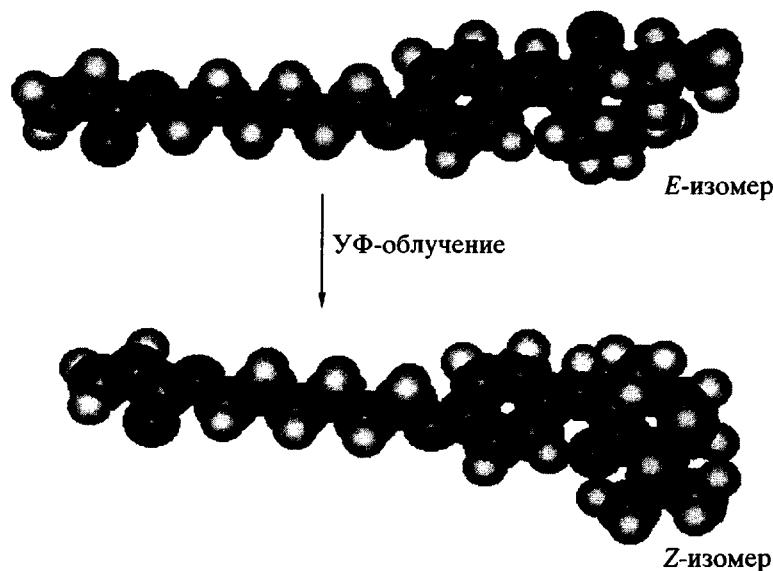
Образование в широком интервале холестерической мезофазы обеспечивает наличие для планарно-ориентированных пленок сополимеров селективного отражения циркулярно-поляризованного света. При этом длина волны максимума селективного отражения зависит от содержания хиральных боковых групп и от температуры. На рис. 15 представлены типичные зависимости длины волны максимума селективного отражения света от температуры для сополимеров одной серии [46].

С целью выявления закономерностей фотохимического поведения сополимеров облучение их пленок толщиной 20 мкм проводили при разных температурах. Пленки сополимеров, облученные при 25°C и не подвергнутые отжигу выше T_c , сохраняют шаг спирали неизменным. Повышение температуры приводит к появлению эффекта сдвига длины волны максимума селективного отражения света на облучаемом участке образца.

Как видно из рис. 16, с увеличением времени облучения максимум селективного отражения света сдвигается в длинноволновую область, т.е. наблюдается раскрутка спиралей.

Описанные выше исследования фотохимии растворов позволили предположить, что причи-

ной роста шага спиралей является *E-Z*-изомеризация хирально-фотохромных групп, причем закрученная сила *Z*-изомера примерно на порядок ниже. Изменение силы индукции спиралей β во время облучения сополимеров связано с сильным нарушением анизометрии хирального фрагмента:



Понижение анизометрии хиральных молекул оказывается и на термостабильности мезофазы. Как правило, наблюдается падение температуры просветления (в среднем на 10°C) после ~2 ч облучения.

Скорость процесса сильно зависит от температуры: чем выше температура, при которой происходит облучение, тем интенсивнее протекает этот процесс (рис. 17).

Следует отметить, однако, что сдвиг пика селективного отражения сопровождается значительным увеличением его полуширины. Это приводит, в конечном итоге, к его полному "вырождению". Как видно из рис. 18, на котором представлена типичная зависимость полуширины пика селективного отражения $\Delta\lambda$ от времени облучения, начиная уже с первых минут экспозиции величина $\Delta\lambda$ удваивается, затем остается практически неизменной, а через 40 мин облучения начинает резко возрастать до полного "вырождения" пика [49].

Как было показано в работах [49, 50], уширение пика селективного отражения света можно объяснить тем, что лимитирующей стадией фотопроцесса раскрутки спиралей является диффузия макромолекул, "обогащенных" *Z*-изомерной формой хиральных групп, вдоль толщины пленки

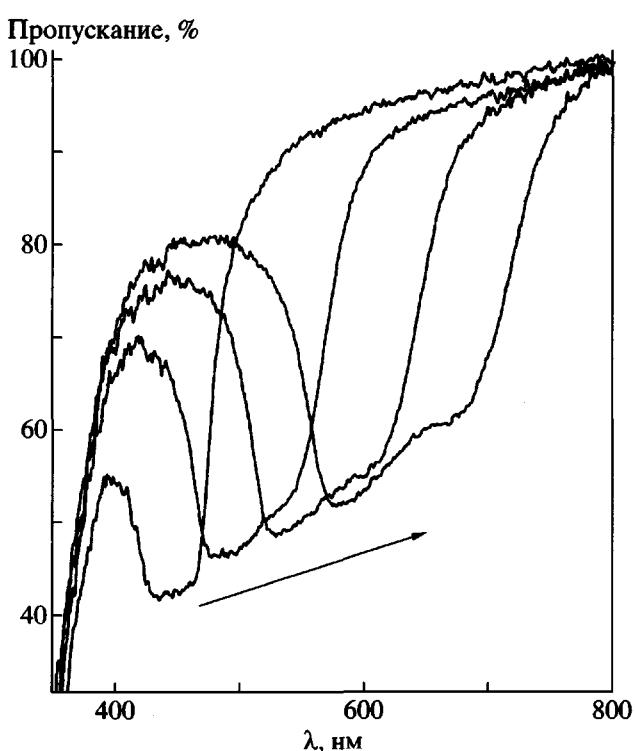


Рис. 16. Изменения спектра пропускания сополимера PMth3-10 с 20 мол. % хиральных звеньев в ходе УФ-облучения (366 нм, 4.1 мВт/см²). Спектры записывали каждые 2 мин в ходе облучения; температура образца 110°C.

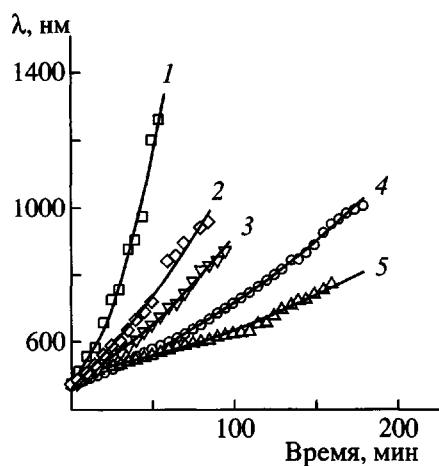


Рис. 17. Длина волны максимума селективного отражения света в зависимости от времени УФ-облучения (313 нм, 0,7 мВт/см²) для сополимера PMtn1-6X с 15 мол. % хиральных звеньев. Температура образца 115 (1), 100 (2), 80 (3), 60 (4) и 25°C (5).

сополимера. Это приводит к значительной композиционной негомогенности образцов после воздействия УФ-света.

Для оценки эффективности фотопроцесса в различных фазовых состояниях сополимеров на-ми был рассчитан по формуле (3) [49] эффективный квантовый выход фотопроцесса

$$\Phi_E' = (\Phi_E)_{t=0} = -\frac{\rho l}{MAI_0(1-10^{-D_\lambda})} \left(\frac{d\lambda_{\max}^{-1}}{dt} \right)_{t=0}, \quad (3)$$

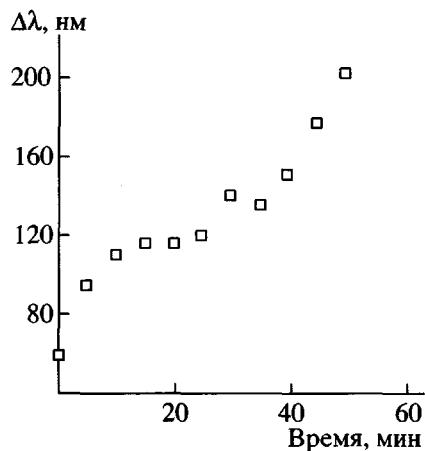


Рис. 18. Изменение полуширины пика селективного отражения света в ходе УФ-облучения для сополимера PMtn1-6X с 15 мол. % хиральных звеньев при 130°C.

где ρ — плотность сополимера, г/см³; l — толщина образца, см; M — средняя молекулярная масса сополимера; $A \equiv \beta/n$ — приведенная закручивающая сила, мкм⁻¹; n — средний показатель преломления; I_0 — интенсивность падающего света, моль/с см²; D_λ — оптическая плотность на длине волны, соответствующей падающему свету (313 или 366 нм); λ_{\max} — длина волны максимума селективного отражения света, мкм; t — время облучения.

На рис. 19 представлены типичные температурные зависимости квантового выхода для одного из ментонсодержащих сополимеров и для разных длин волн используемого УФ-света. Анализируя приведенные зависимости, необходимо отметить следующие особенности.

Увеличение температуры приводит к заметному ускорению процесса раскрутки спирали. Максимальные значения квантования выходов получены для изотропного расплыва.

По-видимому, наблюдаемое существенное ускорение раскрутки спирали обусловлено сильным понижением вязкости полимера и увеличением констант самодиффузии при росте температуры. Рост температуры как бы “облегчает” “перемешивание системы”, повышая эффективность процесса раскрутки спирали.

При облучении пленок светом с большей длиной волны (366 нм, рис. 19) эффективность процесса заметно выше; это связано с тем, что в этом случае ширина “реакционной зоны” намного больше (оптическая плотность на длине волны 366 нм составляет около 0.15, поэтому фотопроцесс

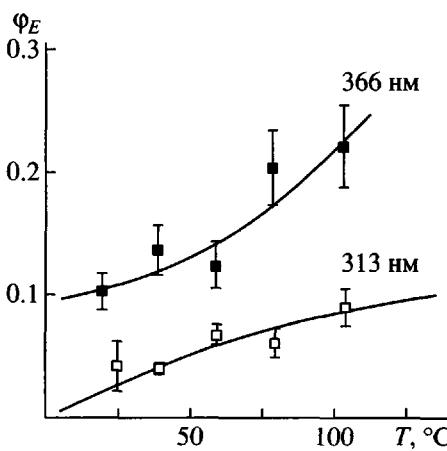


Рис. 19. Температурные зависимости эффективного квантового выхода для пленок сополимера PMtn1-6X с 15 мол. % хирально-фотохромных звеньев, подвергнутых облучению УФ-светом с $\lambda = 366$ и 313 нм.

акция протекает вдоль всей толщины пленки (20 мкм)).

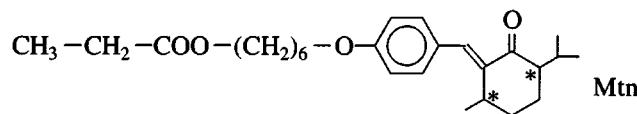
Сходные особенности фотооптического поведения мы наблюдали и для сополимеров с ментилсодержащими хиральными боковыми группами, содержащими фоточувствительный фрагмент на основе коричной кислоты (таблица) [54].

В нашей работе было показано, что все ментонсодержащие сополимеры, а также сополимеры с хирально-фотохромными боковыми группами на основе коричной кислоты [51] не претерпевают обратной термической Z-E-изомеризации (по крайней мере при температурах ниже 150°C). Это, конечно, является существенным недостатком таких систем, что может ограничить их возможное практическое использование. Другим существенным недостатком является уширение пика селективного отражения света в ходе фотоиндуцированной раскрутки спирали. В этой связи возникает вопрос о том, как можно избежать указанных выше недостатков.

Смеси низкомолекулярного фотохромного хирального допанта с холестерическими сополимерами

Чтобы избежать уширения пика селективного отражения света в ходе УФ-облучения, был предложен несколько иной подход к получению хирально-фотохромных материалов с варьируемым шагом спирали, заключающийся во введении низ-

комолекулярного хирально-фотохромного дипанта (Mtn) в матрицу холестерического сополимера [45]

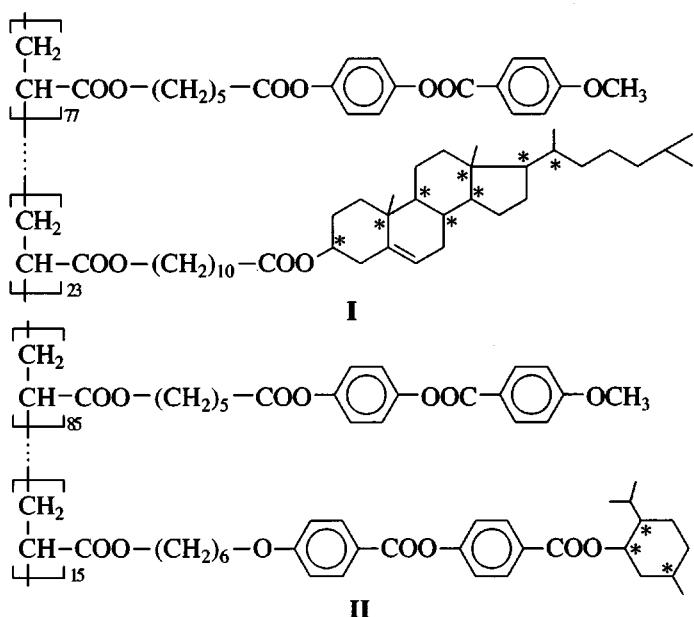


Использование низкомолекулярной добавки для приготовления фоточувствительных смесей с холестерическими сополимерами преследовало две основные цели.

1. Увеличение скорости диффузии хирально-фотохромного компонента и, как следствие, увеличение скорости процесса раскрутки спирали и установления фотостационарного равновесия. Повышение константы диффузии должно было обеспечить гомогенность распределения хирального компонента в облучаемой пленке, что позволило бы избежать уширения пика селективного отражения света в процессе облучения УФ-светом.

2. Изучение возможности создания фоточувствительных материалов, в которых шаг спирали может как увеличиваться, так и уменьшаться под действием света.

Для получения таких материалов были приготовлены две смеси низкомолекулярного левовращающего дипанта (Mtn) с холестерическими сополимерами, образующими левую (холестериновые звенья) и правую (*d*-ментильные звенья) надмолекулярные спирали соответственно



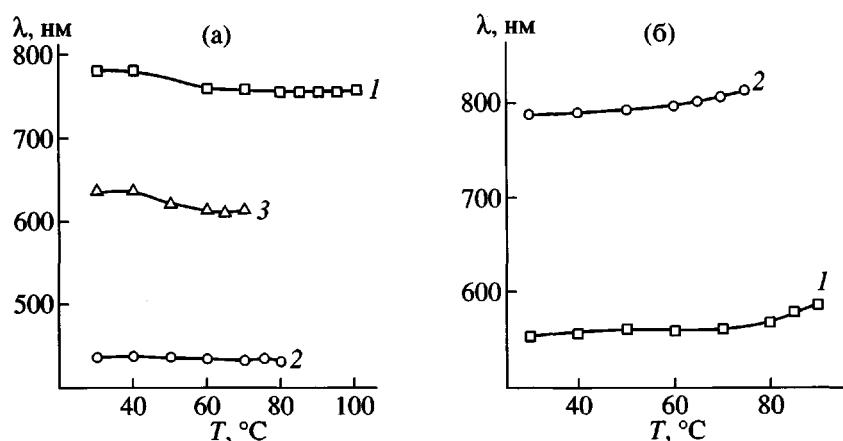


Рис. 20. Температурные зависимости длины волны селективного отражения света для холестеринсодержащего (а) и ментилсодержащего (б) сополимеров (1) и их смесей с Mtn до (2) и после УФ-облучения (3). Содержание Mtn 10 (а) и 5 мол. % (б).

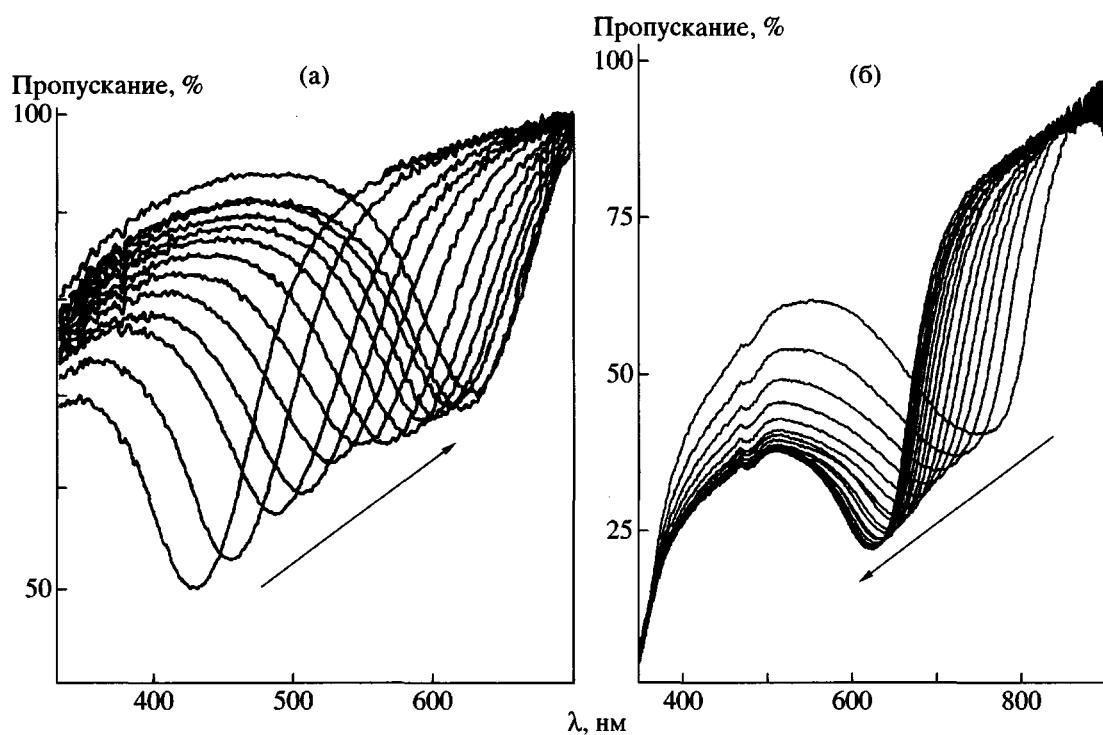


Рис. 21. Изменения спектров пропускания смесей I (а) и II (б) в ходе УФ-облучения (313 нм, 0.7 мВт/см²). Спектры записывали каждые 5 мин; температура облучаемых образцов 60°С.

При введении левовращающей хиральной добавки Mtn в левозакрученный холестеринсодержащий сополимер происходит дополнительная закрутка холестерической спирали (рис. 20а), так как концентрация совпадающих по знаку вращения хиральных групп растет, а в случае правозакрученного ментилсодержащего сополимера холестерическая спираль наоборот раскручивается за счет частичной компенсации разных по знаку хиральных звеньев (рис. 20б).

Как было показано ранее, УФ-облучение приводит к снижению закручающей силы донорта, при этом в случае смесевой композиции I холестерическая спираль раскручивается и λ_{\max} расширяется, а в случае смеси II – наоборот, λ_{\max} падает (рис. 21). При этом в обоих случаях уширения пика селективного отражения света не наблюдается.

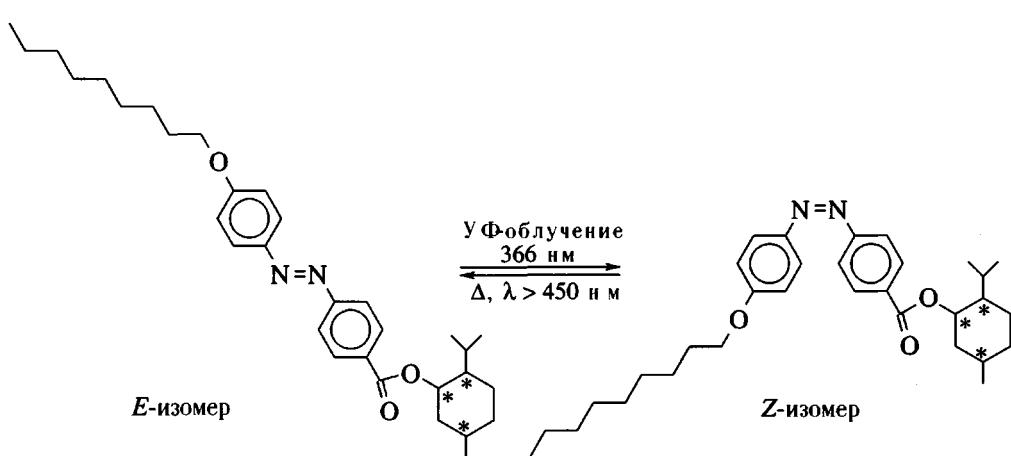
Таким образом, использование холестерических смесевых композиций с фоточувствительным

хиральным допантом позволяет легко получить полимерную пленку с холестерической структурой, воздействие на которую УФ-света приводит как к “раскрутке”, так и “закрутке” холестерической спирали, т.е. к сдвигу селективного отражения света в любую часть спектра. Следует отметить, что локальное облучение таких систем позволяет производить цветную запись на цветном фоне, что открывает интересные возможности по их применению в качестве активных фотооптических сред.

В работах [52, 53] мы продемонстрировали возможность получения холестерических материалов с обратимо-фоторегулируемым шагом спирали (и длиной волны селективного отражения света) на примере смесей холестерических сополимеров с низкомолекулярными хиральными

допантами, содержащими азобензольный фрагмент, а также сополимеров с азобензольными хиральнофотохромными боковыми группами (PAzo, таблица).

Воздействие света на планарно-ориентированные пленки сополимера PAzo приводит к раскрутке спирали и к сдвигу пика селективного отражения света в длинноволновую область спектра (рис. 22). Если до облучения пленки сополимера PAzo с 15 мол. % хиральных групп обладали селективным отражением света в зеленой области спектра, то после воздействия УФ-света происходит сдвиг пика селективного отражения в красную область спектра. Такие изменения связаны с понижением анизометрии хирально-фотохромного фрагмента и, как следствие, его закручивающей способности в ходе E-Z-изомеризации:



Важно подчеркнуть, что в ходе отжига облученных пленок при $T \geq 45^\circ\text{C}$ наблюдается обратный сдвиг пика селективного отражения (рис. 22): данный процесс полностью термически обратим. Отметим, что отжиг пленки приводит не только к “возврату” пика селективного отражения в исходное положение, но и к небольшому его уширению, а также к появлению рассеяния света в коротковолновой области спектра (рис. 22). По нашему мнению, появление рассеяния и уширение пика связано с искажением планарной текстуры системы в ходе термической закрутки холестерической спирали. С другой стороны, длительный отжиг или сдвиговая деформация образца устраняют эти нежелательные эффекты и способствуютному восстановлению формы пика селективного отражения света.

Отметим, что при комнатной температуре пленки сополимеров находятся в стеклообразном

состоянии ($T_g \sim 25^\circ\text{C}$), что обеспечивает сохранность записанной оптической информации в течение длительного (по крайней мере несколько месяцев) времени.

Важной особенностью полученных нами хирально-фотохромных материалов является их высокая стабильность, что проявляется в возможности многократной записи и стирания оптической информации. Как видно из рис. 23, это делает возможным обратимое изменение записанного изображения без существенных потерь цветовых характеристик.

Таким образом, подводя итог данному разделу работы, можно сделать вывод о том, что ментил-содержащие хирально-фотохромные сополимеры с азобензольными фоточувствительными фрагментами могут быть использованы для получения холестерических материалов с обратимо-

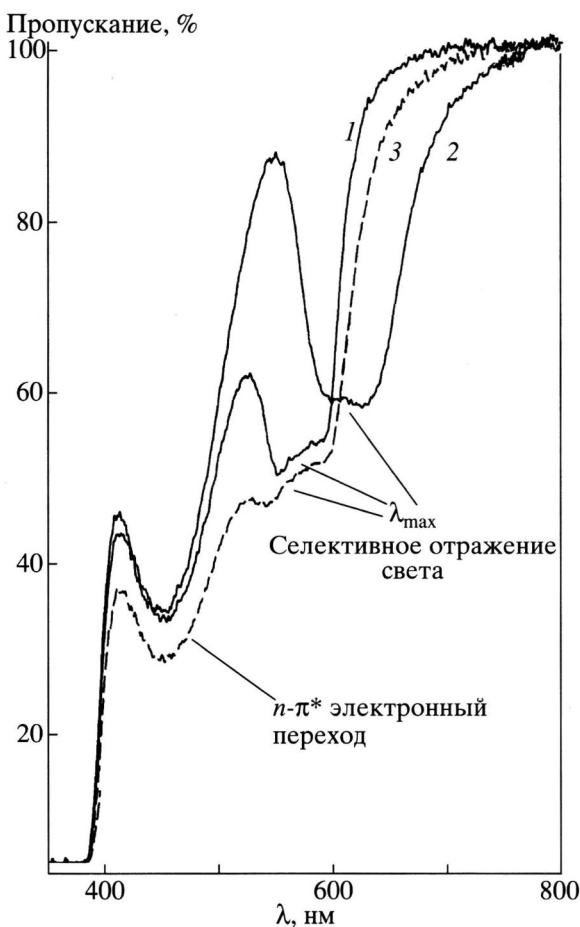


Рис. 22. Изменения спектров пропускания пла-парно-ориентированной пленки сополимера PAzo с 15 мол. % хиральных звеньев до, после УФ-облучения (366 нм, 7.6 мВт/см²) и после отжига: 1 – перед облучением; 2 – после УФ-облучения в течение 50 мин при 90°C; 3 – после отжига в течение 15 мин при 90°C.

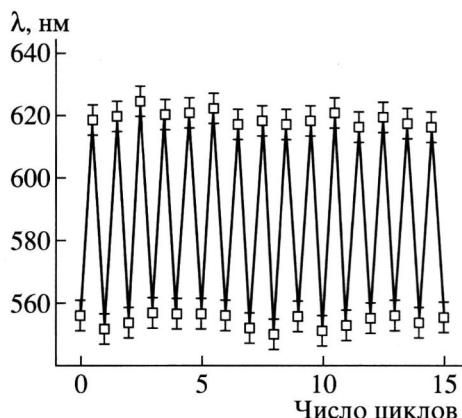


Рис. 23. Зависимость, демонстрирующая устойчивость пленки сополимера PAzo3-6 с 15 мол. % хиральных звеньев к многократным циклам записи–стирание. В каждом цикле пленку сополимера облучали в течение 30 мин УФ-светом при 90°C, затем отжигали 20 мин при той же температуре.

варьируемым шагом спирали. Высокая устойчивость полученных материалов к циклам записи–стирание позволяет рассматривать их как весьма перспективные с точки зрения цветной записи и хранения оптической информации с возможностью многократной ее “перезаписи”.

Рассмотренные здесь сополимеры и смеси представляют собой принципиально новые полимерные материалы, которые могут быть использованы для цветной записи и хранения информации. На рис. 24 приведен пример записи цветного изображения на цветном фоне.

Многофункциональные холестерические сополимеры, обладающие двойным фотохромизмом

Несомненный интерес могли бы представлять собой комбинированные ЖК-сополимеры, в которых одновременно существуют азобензольные и хирально-фотохромные группы (рис. 1г). Недавно нам впервые удалось реализовать такой подход путем синтеза тройных сополимеров, содержащих различные мономерные звенья, каждое из которых несет определенную “функциональную нагрузку” [54]. Схематическое изображение макромолекулы тройного сополимера показано на рис. 1г.

Мезогенные группы сополимера должны обеспечивать формирование ЖК-фазы. Боковые хромофорные группы, содержащие, например, фрагменты уже хорошо зарекомендовавших себя азокрасителей [2, 3], должны претерпевать *транс*-*цик*-изомеризацию под действием света, вызывая

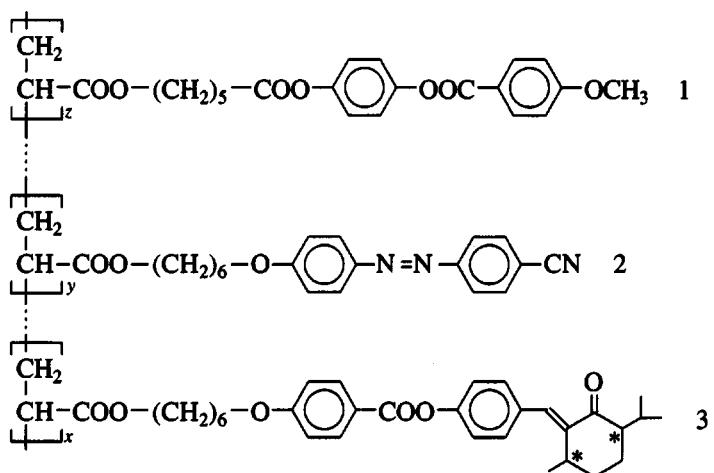


Рис. 24. Фотография пленки сополимера PMtn2-6X с 15 мол. % хирально-фотохромных звеньев, облученной УФ-светом (366 нм, 15 мин). Желтые буквы на рисунке соответствуют облученным участкам пленки и представляют собой аббревиатуру Московского государственного университета.

появление фотоиндуцированного двулучепреломления. При этом описанный выше процесс должен быть легко обратим (при помощи воздействия температуры или света другой длины волны или поляризации). И, наконец, для реализации многофункциональности необходимо наличие комбинированных хирально-фотохромных фрагментов, соединенных в одном мономерном звене, которые должны обеспечивать образование холестерической мезофазы. При этом воздействие света

другой длины волны позволяет необратимо изменять конфигурацию этих звеньев и их закручувающую способность, приводя в конечном итоге к изменению шага спирали системы и других параметров, таких как светопропускание, вязкость и т.д.

Структурная формула тройных сополимеров, состоящих из указанных выше сомономеров, приведена ниже.



($x = 5-15$, $y = 0.20$, $z = 65-75$).

Как видно из схемы метоксифенилбензоатные группы 1 ответственны за формирование нематической мезофазы, цианобензольные фрагменты, 2 также являясь мезогенными, не разрушают мезофазу [55]. Кроме того, важно подчеркнуть, что полосы поглощения азобензольных групп лежат в видимой и ближней УФ-области спектра [11-15], в то время как полоса поглощения бензилиденмэнтаноновых фрагментов 3 целиком расположена в УФ-области спектра [46, 49]. Поэтому, подбирая состав сополимера и длину волны облучения, можно управлять типом выбранного процесса для варьирования оптических свойств полимерных пленок, вызывая либо наведение двулучепреломления, либо раскрутку холестерической спирали. Такой подход, несмотря на очевидные сложности, связанные с одновременным протеканием двух раздельно или одновременно происходящих фотохимических и фотооптических процессов, несомненно представляет существенный научный и практический интерес в плане создания уникальных мультифункциональных полимерных светочувствительных материалов.

Планарно-ориентированные пленки полученных сополимеров обладают селективным отражением света в видимой области спектра (рис. 25), длина волны максимума селективного отражения

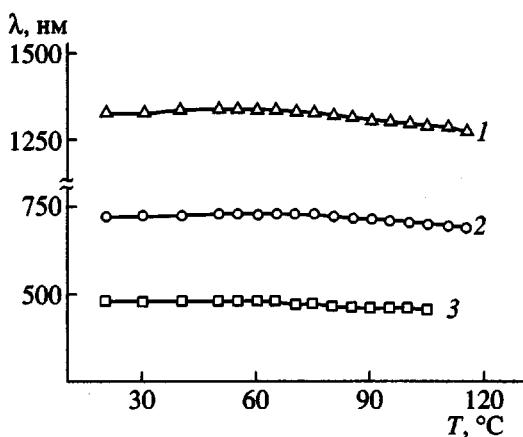


Рис. 25. Температурные зависимости длины волны максимума селективного отражения света для сополимеров PMtn2-6Azo с содержанием хирально-фотохромных звеньев 5 (1), 10 (2) и 15 мол. % (3).

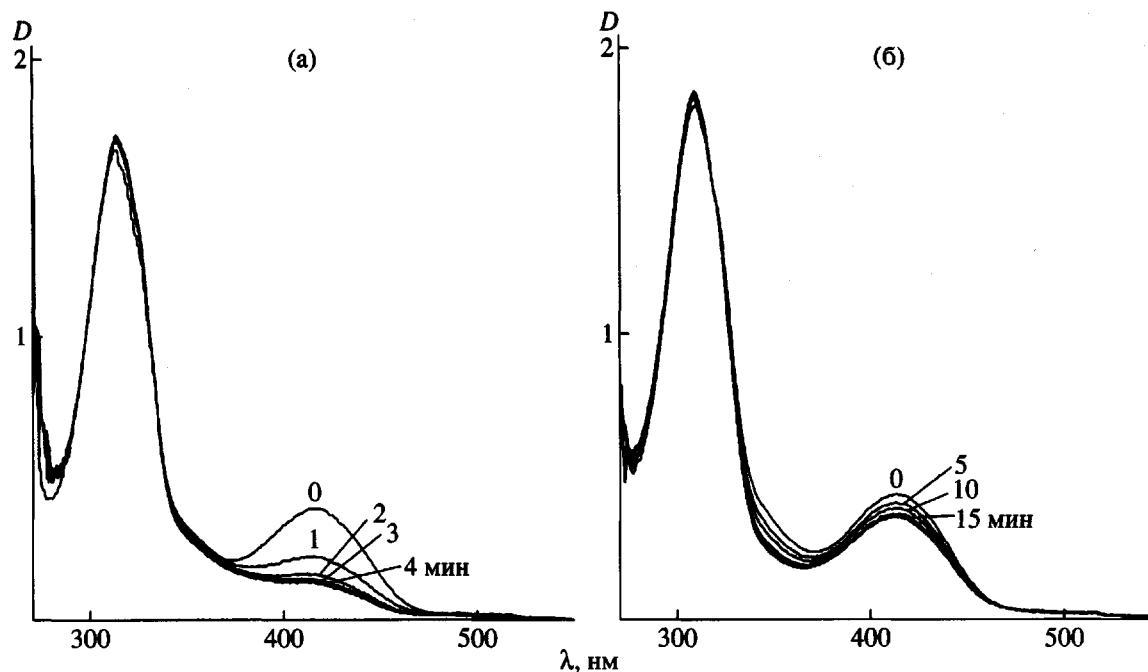


Рис. 26. Изменения спектра поглощения раствора сополимера PMn₂-6Azo, содержащего 15 мол. % хиральных звеньев в дихлорэтане в ходе УФ-облучения светом разной длины волн. а: 366 нм, 4.1 мВт/см²; б: 313 нм, 0.7 мВт/см². Цифры у кривых – время облучения, мин.

света зависит от температуры и от концентрации хиральных звеньев в сополимерах.

Таким образом, синтезированные нами новые тройные хирально-фотохромные сополимеры характеризуются спиральной надмолекулярной структурой, существующей в достаточно широком интервале температур и селективно отражающей свет в видимой и ИК-областях спектра.

Для выявления особенностей фотооптического поведения тройных сополимеров прежде всего рассмотрим фотохимию разбавленных растворов: анализ изменений в электронных спектрах растворов в ходе облучения позволяет легко выявить основные фотохимические процессы, протекающие в системе.

На рис. 26 приведены спектры поглощения раствора тройного сополимера, содержащего 15 мол. % хиральных боковых звеньев в дихлорэтане. Как видно, спектр состоит из двух основных пиков, длинноволновый пик ($\lambda_{\text{max}} = 365$ нм) соответствует $\pi-\pi^*$ -электронному переходу цианоазобензольных групп² 2, коротковолновый пик с $\lambda_{\text{max}} = 262$ нм соответствует $\pi-\pi^*$ -электронному переходу мезогенных фенилбензоатных звеньев 1.

² Длинноволновый пик ($\lambda = 420-430$ нм), обусловленный $n-\pi^*$ -электронным переходом азобензольных групп, практически не наблюдается вследствие малого коэффициента экстинкции.

Пик, обусловленный поглощением бензилиденментаноновых фрагментов, проявляется лишь в виде “плеча” при 290–325 нм [46].

Воздействие УФ-света приводит к значительным изменениям спектра поглощения сополимеров (рис. 26). При этом, в зависимости от длины волны возбуждающего света, характер этих изменений несколько различен: при $\lambda_{\text{обл}} = 366$ нм наблюдается сильное уменьшение пика поглощения, соответствующего $\pi-\pi^*$ -электронному переходу цианоазобензольных групп, при $\lambda_{\text{обл}} = 313$ нм изменению подвержено и “плечо” при 290–325 нм.

Иными словами, при облучении разбавленных растворов сополимеров светом с длиной волны 366 нм бензилиденментаноновые группы практически не претерпевают E-Z-изомеризацию, изомеризуются только азобензольные группы. При облучении светом с $\lambda = 313$ нм изомеризацию претерпевают и те и другие группы, что хорошо видно не только из характера изменений спектров поглощения, но и из кинетических зависимостей поглощения для различной длины волн. Аналогичные закономерности наблюдаются и для тонких пленок сополимеров, полученных испарением их растворов в дихлорэтане.

E-Z-изомеризация азобензольных групп термически и фотохимически обратима: при облуче-

нии растворов видимым светом наблюдается обратный рост пика поглощения с $\lambda_{\max} = 365$ нм.

Из изложенного выше следует вывод о том, что, меняя длину волны падающего света, можно подвергать изомеризации те или иные фотохромные группы, а в случае азобензольных групп, более того, изменять направление фотопроцесса. При этом важно отметить, что хирально-фотохромные группы переходят в Z-форму необратимо, а в случае цианоазобензольных хромофоров E-Z-изомеризация полностью обратима.

Облучение планарно-ориентированных пленок сополимеров и последующий их отжиг приводят к сдвигу пика селективного отражения света в длинноволновую область спектра (рис. 27). Как было показано нами ранее на примере сополимеров с бензилиденментаноновыми группами, этот эффект обусловлен E-Z-изомеризацией ментонсодержащих хирально-фотохромных групп, которая сопровождается значительным понижением их закручивающей способности.

Интересно отметить, что процесс раскрутки спиралей может быть вызван облучением УФ-светом обеих длин волн (и 313, и 366 нм). По-видимому, в относительно "толстой" пленке сополимера бензилиденментаноновые группы поглощают в значительной степени и на длине волны 366 нм.

Таким образом, воздействуя УФ-светом на планарно-ориентированные пленки сополимеров, можно локально изменять шаг спиралей и соответственно длину волны максимума селективного отражения света (рис. 27, 28).

Интересно изучить также возможность индуцирования двулучепреломления за счет фотоизомеризации азобензольных групп. Были получены предварительные данные, которые свидетельствуют о принципиальной возможности записи голографического изображения на таких сополимерах (рис. 29)³.

Так как для записи голографической решетки был использован свет Ar-лазера (514 нм), хирально-фотохромные группы, не поглощающие в этой области спектра, в ходе процесса не изомеризуются, что было подтверждено отжигом облученных пленок сополимеров: раскрутки спирали не наблюдалось.

Подводя итог, необходимо подчеркнуть, что синтезированные нами многофункциональные мультифотохромные холестерические сополиме-

³ Авторы приносят искреннюю благодарность А.Ю. Симонову за проведение голографических исследований.

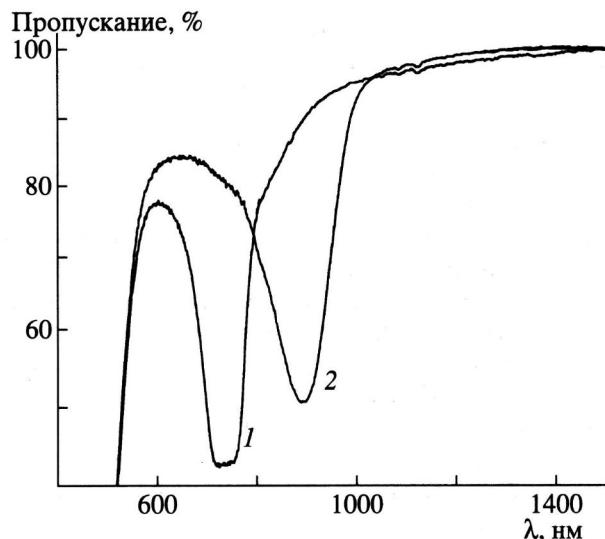


Рис. 27. Спектры пропускания сополимера PMtn2-6Azo с 10 мол. % хирально-фотохромных групп до (1) и после УФ-облучения в течение 75 мин (2). 366 нм, 4.1 мВт/см², 100°C.

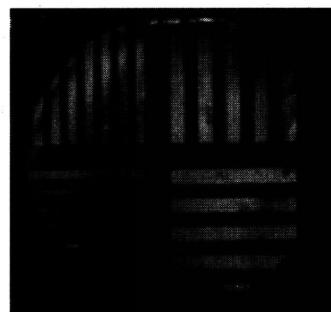


Рис. 28. Фотография пленки сополимера PMtn2-6Azo с 15 мол. % хирально-фотохромных групп, подвергнутой УФ-облучению с использованием тест-решетки (366 нм, 15 мин).



Рис. 29. Рост дифракционной эффективности первого порядка в ходе голографической записи (Аг-лазер, 514 нм, 143 мВт/см²).

ры являются уникальными, не имеющими аналогов материалами для оптической записи и хранения информации.

Варьирование за счет УФ-облучения соотношением *E*- и *Z*-изомеров хирально-фотохромных звеньев дает возможность плавно изменять оптические (длину волны максимума селективного отражения света) и, вероятно, реологические свойства системы (разупорядочивающее влияние *Z*-изомерной формы должно понижать вязкость сополимера). Изучение возможностей голограмической записи за счет фотоиндуцированного двулучепреломления в таких сополимерах, облученных предварительно УФ-светом в течение разного периода времени, будет детально рассмотрено в наших дальнейших работах.

Двойной фотохромизм тройных сополимеров такого класса позволяет осуществлять на одном и том же образце запись оптической информации "двух типов" – во-первых, при помощи варьирования шага спирали (и λ_{\max}) воздействием коротковолнового света, а во-вторых – за счет фотоиндуцированного двулучепреломления (при помощи поляризованного света с $\lambda \geq 400$ нм).

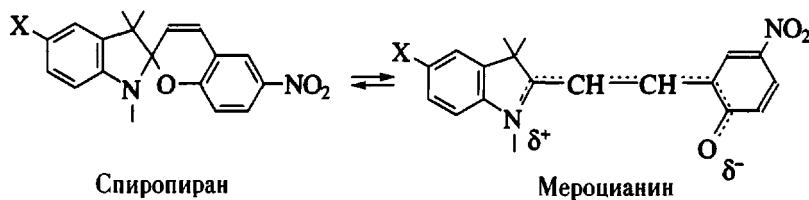
Высокая оптическая плотность полученных сополимеров открывает возможности для получения планарно-ориентированных пленок со значительным градиентом шага спирали вдоль образца.

Исследование таких многофункциональных хирально-фотохромных холестерических сополимеров не только интересно с точки зрения записи оптической информации; самостоятельный интерес представляет собой изучение как минимум двух конкурирующих фотохимических процессов, которые протекают в такой системе.

Тройные холестерические сополимеры со спиропирановыми боковыми группами: фоточувствительные материалы, фотоактивность которых основана на сочетании фотохромизма с оптическими свойствами холестерической мезофазы

Следующее направление наших исследований связано с синтезом и изучением холестерических сополимеров, сочетающих уникальные оптические свойства холестерической мезофазы (прежде всего селективное отражение света) с фотохромизмом производных спиропирана.

Производные спиропирана и спирооксазина являются весьма обширным и перспективным классом фотохромных соединений [56–61]. Эти соединения характеризуются значительным фотохромизмом: воздействие УФ-света приводит к появлению интенсивного пика поглощения в видимой области (550–630 нм). Наблюдаемые изменения связаны с переходом спиро-формы таких соединений в мероцианиновую:

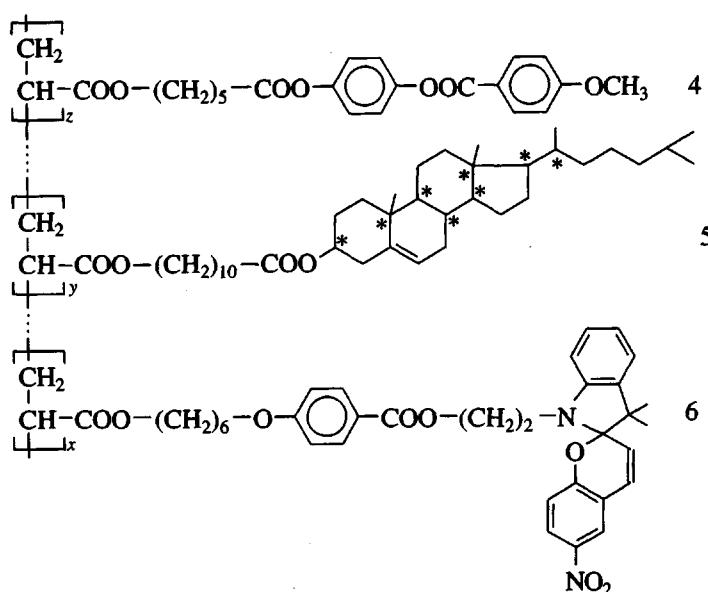


Этот процесс термически и фотохимически обратим, что позволяет использовать такие соединения в различных устройствах для отображения информации с возможностью многократной "перезаписи".

Существует большое число работ, посвященных исследованию фоточувствительных полимеров со спиропирановыми и спирооксазиновыми группами [59–61]. Однако необходимо отметить, что несмотря на достаточно интенсивное исследование таких полимеров, в литературе отсутствуют данные, касающиеся холестерических полимеров, содержащих фотохромные группы. Сочетание

фотохромизма со спиральной надмолекулярной структурой, селективно отражающей свет определенной длины волны, открывает большие возможности варьирования оптических свойств таких материалов под действием как внешних полей (электрических, магнитных), так и света. Более того, благодаря наличию фоточувствительных звеньев данные сополимеры могут быть использованы для обратимой записи информации на цветном (селективно отражающем свет) фоне.

В связи с этим нами были получены и исследованы сополимеры следующего строения [62–65]:



Как видно, сополимеры содержат три различные типа боковых групп: нематогенные фенилбензоатные 4, хиральные холестеринсодержащие 5 и фотохромные спиропирановые 6. Наличие фенилбензоатных и холестериновых звеньев должно обеспечить реализацию хиральной нематической мезофазы, а спиропирановые звенья – придать фотохромные свойства.

Анализ экспериментальных данных показал, что в исследуемых сополимерах с содержанием спиропирановых групп не более 20 мол. % в широком температурном интервале реализуется хиральная нематическая фаза N^* . Планарная текстура холестерических сополимеров характеризуется селективным отражением лево-циркулярно поляризованного света в видимой области спектра (рис. 30), что обусловлено наличием левой спиральной надмолекулярной структуры. Надо отметить, что λ_{\max} и соответственно шаг спирали практически не зависят от температуры, т.е. образец является монохромным во всем температурном интервале существования мезофазы. При охлаждении пленки сополимера ниже T_g спиральная надмолекулярная структура фиксируется в стеклообразном состоянии.

Воздействие УФ-света на планарно-ориентированную пленку полимера приводит к очень значительным изменениям спектра пропускания (минимум пропускания соответствует максимуму селективного отражения света). В области селективного отражения появляется интенсивный пик поглощения мероцианиновой формы ($\lambda_{\max} = 575$ нм), образующийся в ходе фотопроцесса (рис. 31). После достижения фотостационарного состояния про-

пускание образца в этой области спектра становится равным нулю.

Как уже отмечено выше, планарно-ориентированные пленки сополимера характеризуются селективным отражением лево-циркулярно поляризованного света, что находит свое отражение в спектрах циркулярного дихроизма: на них присутствует интенсивный пик, максимум которого совпадает с максимумом селективного отражения (рис. 31, кривая 1). Воздействие УФ-света приводит к значительным изменениям спектра КД (рис. 31, кривые 2 и 3): интенсивный до облучения пик КД практически полностью вырождается. Появление вместо одного интенсивного пика двух малоинтенсивных максимумов КД связано, по-видимому, с тем, что ширина полосы поглощения образующейся мероцианиновой формы несколько меньше полосы исходного пика КД. Наблюдаемый

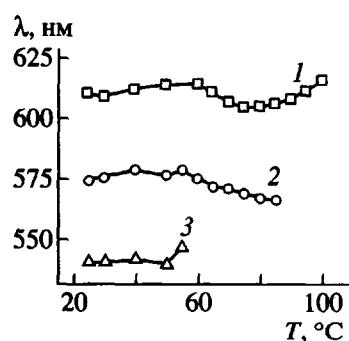


Рис. 30. Температурные зависимости длины волнны максимума селективного отражения света для сополимеров с содержанием звеньев красителя 3 (1), 10 (2) и 15 мол. % (3).

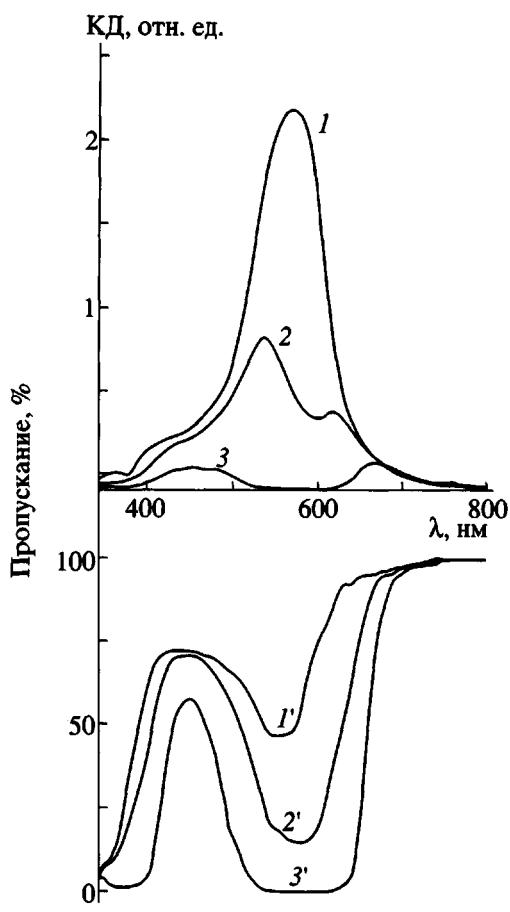


Рис. 31. Циркулярный дихроизм (1–3) и спектры пропускания (1'–3') спиропирансодержащих сополимеров с 10 мол. % звеньев красителя в ходе УФ-облучения: 1, 1' – до облучения, 2, 2' – после УФ-облучения в течение 30 с (337 нм, 66.1 мВт/см²), 3, 3' – после достижения фотостационарного состояния (500 с).

эффект свидетельствует о том, что облученные участки пленки сополимера перестают обладать селективным отражением света в спектральной области поглощения мероцианиновой формы.

Такое значительное изменение оптических свойств под действием света делает возможным использование подобных материалов для записи информации. Возможная процедура записи и считывания информации изображена на рис. 32. После облучения через маску образец для считывания информации сканируется светом с длиной волны, соответствующей максимуму селективного отражения света. При сканировании необлученных участков наблюдается селективное отражение лево-циркулярно поляризованного света, а при попадании света на облученные участки наблюдается его практическое полное поглощение.

На рис. 33 продемонстрирована микрофотография пленки сополимера, облученной через тест-решетку. Темные участки соответствуют облученным областям и содержат сильно поглощающую мероцианиновую форму.

Важно подчеркнуть, что вследствие низкой подвижности химически связанных боковых звеньев в стеклообразном состоянии предложенный нами подход позволяет достичь высокую плотность записи (в пределе она может быть лимитирована только длиной волны сканирующего света).

Однако важной проблемой остается протекание обратного термического процесса. При 25°C для данного сополимера полупериод обратного перехода в спиропирановую форму составляет около 15 ч, что, тем не менее, намного выше, чем для исследованных ранее аморфных спиропира-

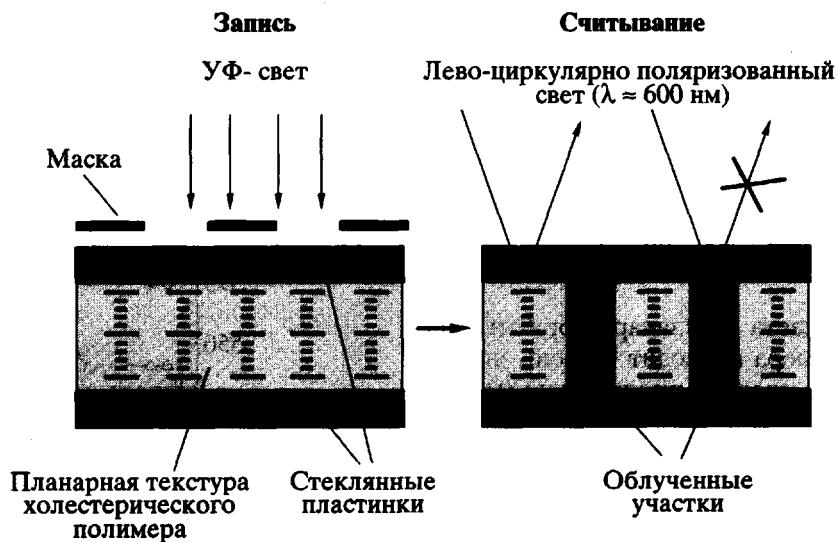


Рис. 32. Принципиальные схемы записи (слева) и считывания оптической информации (справа) на планарно-ориентированной пленке фотохромного холестерического сополимера.

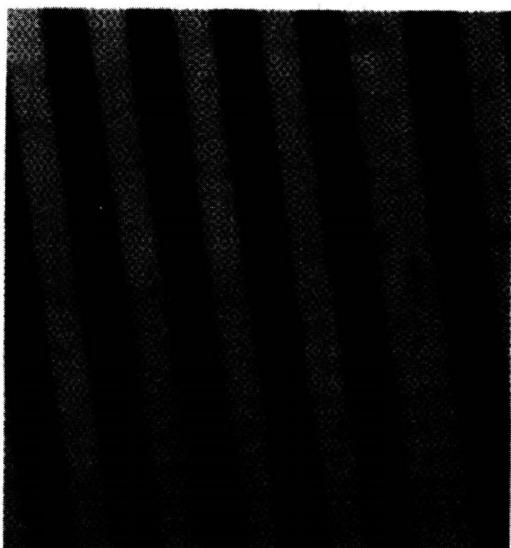


Рис. 33. Микрофотография, демонстрирующая планарно-ориентированную пленку спиропиран-содержащего сopolимера с 10 мол. % звеньев красителя после УФ-облучения через маску. Темные полосы соответствуют облученным участкам пленки (толщина темной линии 25 мкм).

новых полимеров. По-видимому, ЖК-порядок в данном случае оказывает стабилизирующее влияние на мероцианиновую форму.

Таким образом, в работах [62–65] продемонстрирован подход к созданию нового класса материалов с регулируемыми фотооптическими характеристиками, основанный на введении в матрицу холестерического сopolимера спиропирановых фоточувствительных звеньев. При этом соотношение звеньев в сopolимере подбирается таким образом, чтобы максимум селективного отражения света холестерического сopolимера совпадал с максимумом поглощения мероцианиновой формы, образующейся в ходе облучения образца УФ-светом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье авторы попытались обобщить собственные результаты, выполненные в последние три–четыре года в области создания новых фотоуправляемых холестерических (хирально-нematicких) сopolимеров совместно с некоторыми ранее полученными данными по изучению процессов фотоадресации на примере нематических и аморфных мезогенсодержащих гребнеобразных полимеров.

Нам казалось целесообразным собрать эти данные воедино в виде небольшого обзора, поскольку часть экспериментальных результатов была представлена только в виде докладов на Национальных и Международных конференциях и симпозиумах, а также опубликована в таких журналах, как "Liquid Crystals", "Molecular Crystals and Liquid Crystals", "Ferroelectrics", "Advanced Materials".

Совершенно очевидно, что создание высокочувствительных светоуправляемых (фотоадресуемых) материалов на основе полимеров представляет на сегодня одну из актуальнейших задач. Управление оптическими свойствами полимерных материалов с помощью светового воздействия (при наличии уже достаточно разнообразной и мощной базы лазерных источников с различными длинами волн) имеет значительные преимущества по сравнению с использованием (для тех же целей) электрических и магнитных полей ввиду большей простоты и удобства используемых записывающих и считающих устройств, легкости переработки полимеров и приготовления тонких полимерных пленок, не требующих наличия токопроводящих электродов и сильных магнитных полей и т.д.

Среди важнейших особенностей светоуправляемых материалов, рассмотренных в обзоре, является их многофункциональность, подразумевающая интеграцию в единой макромолекуле фоточувствительных хиральных (оптически-активных) и мезогенных фрагментов, обеспечивающих одновременно необходимый комплекс свойств, присущих полимерной матрице (пленке) с заданной фазовой структурой, требуемой фотоселективностью и фиксированной супрамолекулярной структурой.

Воздействие света на такую сложную систему прежде всего "включает в работу" фотоактивные боковые группы (фотохимический процесс), которые, меняя свою конфигурацию и форму, оказывают влияние на соседние группы, "заставляя" их перестраиваться в соответствии с характером исходной молекулярной и супрамолекулярной структуры. Перестройка матрицы – комплексный и многоступенчатый процесс, который, как правило, носит кооперативный характер, включающий помимо движения боковых групп движение сегментов основной цепи макромолекул, что приводит к кардинальному изменению супрамолекулярной структуры – ориентации образца в аморфной и нематической матрице и к изменению шага спирали в хирально-нematicкой фазе.

Возможность фиксации видоизмененной молекулярной и супрамолекулярной структуры в

локальных местах полимерной пленки, подвергнутой воздействию света, открывает широкие перспективы создания новых типов полимерных материалов с модулированной супрамолекулярной структурой и локально-различными оптическими свойствами (двулучепреломление, показатель преломления, селективное отражение света, цветовые характеристики). Это направление непосредственно связано с созданием новых полимерных систем с оптической памятью как в черно-белом, так и цветном вариантах для оптики, оптоэлектроники, голограммии.

С другой стороны, рассмотренные в работе фоточувствительные полимеры, обратимо меняющие свои оптические свойства, – это путь к созданию фотоуправляемых реверсивных систем, светочувствительных датчиков и сенсорных устройств, которые наряду с уже известными низкомолекулярными ферромагнитными и магнитооптическими материалами могут найти широкие области практического использования.

Настоящий период характеризуется бурным развитием научных исследований в области создания field-responsive polymers and other smart materials. Тем не менее, чрезмерный оптимизм в оценке возможностей их практического применения не всегда достаточно оправдан в связи с замедленностью “отклика” системы на внешнее воздействие, что связано с замедленностью всех релаксационных процессов, протекающих в полимерах. Однако получение смесевых композиций ЖК-полимера с низкомолекулярными допантами, использование олигомеров, создание лиотропных ЖК-систем и гелей позволяет надеяться на преодоление определенного скептицизма в отношении оценки их быстродействия, а поиск и нахождение новых сфер их практического приложения, не требующих мгновенного “отклика”, безусловно, будут способствовать прогрессу в создании новых “умных” полимерных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liquid Chain Liquid Crystal Polymers / Ed. by McArdle C. London: Blackie, 1989.
2. Applied Photochromic Polymer Systems / Ed. by McArdle C. Glasgow; London: Blackie, 1992.
3. Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media / Ed. by Shibaev V. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 1996.
4. Shibaev V. // Int J. Polym Mater. 2000. 45. № 1. P. 307.
5. Шибаев В.П., Яковлев И.В., Костромин С.Г., Иванов С.А., Зверкова Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1552.
6. Shibaev V.P., Yakovlev I.A., Kostromin S.G., Ivanov S.A. // Abstr. of 33 IUPAC Int. Symp. on Macromolecules. Montreal, Canada, 1990. Section 1.6.4.
7. Shibaev V.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 243. P. 201.
8. Шибаев В.П., Беляев С.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2266.
9. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Ivanov S.A. // Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media / Ed. by Shibaev V.P. Berlin–Heidelberg: Springer–Verlag, 1996. P. 37.
10. Шибаев В.П., Костромин С.Г., Иванов С.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 43.
11. Lasker L., Fisher Th., Stumpe J., Kostromin S.G., Ivanov S.A., Shibaev V.P., Puhmann R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 246. P. 347.
12. Laesker L., Stumpe J., Fisher Th., Rutloh M., Kostromin S.G., Puhmann R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 61. P. 371.
13. Stumpe J., Lasker L., Fisher Th., Kostromin S.G., Ivanov S.A., Shibaev V.P., Puhmann R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 253. P. 1.
14. Fisher Th., Lasker L., Rytloh M., Czapla S., Stumpe J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1997. V. 299. P. 293.
15. Rutloh M., Zebger L., Hoffmann L., Stumpe J., Siesler H. // Polym. Prepr. 1998. V. 39. P. 324.
16. Eich M., Reck B., Ringsdorf H., Wendorff J. // Proc. SPIE–Int. Opt. Eng. 1986. V. 682. P. 93.
17. Wendorff J., Eich M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. P. 133.
18. Fuhrmann Th. // Dissertation. Marburg University. Marburg, 1997.
19. Ikeda T., Horiuchi S., Karanjit D.B., Kurihara S., Karanjit D., Tazuke S. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 1. P. 42.
20. Nakagawa K., Sato M., Mukaida K., Fujiwara H. // Optical Review. 1995. V. 2. P. 460.
21. Ichimura K. // Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media / Ed. by Shibaev V. Berlin–Heidelberg: Springer–Verlag, 1996. P. 138.

22. Shishido A., Tsutsumi O., Kanazawa A., Shiono T., Ikeda T., Tamai N. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 2806.
23. Ikeda T., Tsutsumi O. // Science. 1995. V. 268. P. 1873.
24. Tsutsumi O., Kitsunai T., Kanazawa A., Shiono T., Ikeda T. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 2. P. 355.
25. Natansohn A., Rochon P., Gosselin J., Xie S. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 8. P. 2268.
26. Li X.T., Natansohn A., Rochon P. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 3791.
27. Barrett C., Choudhury A., Natansohn A., Rochon P. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 15. P. 4845.
28. Natansohn A., Rochon P. // Adv. Mater. 1999. V. 11. № 16. P. 1387.
29. Berg R.H., Hvilsted S., Ramanujam P.S. // Nature. 1996. V. 383. P. 505.
30. Rasmussen P.H., Ramanujam P.S., Hvilsted S., Berg R.H. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 4738.
31. Sekkat Z., Dumont M. // Appl. Phys. B. 1993. V. 53. P. 121.
32. Pieroni P., Fissi A., Popova G. // Prog. Polym. Sci. 1998. V. 23. P. 81.
33. Chung D.J., Kim J.S., Min K.S., Park K. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 267. P. 399.
34. Ivanov S.A., Yakovlev I.A., Kostromin S.G., Shibaev V.P., Lasker L., Kreysing D., Stumpe J. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1991. V. 12. № 4. P. 709.
35. Shibaev V.P., Ivanov S.A., Kostromin S.G. // Makromol. Symp. 1997. V. 118. P. 493.
36. Research, The "Bayer AG" Scientific Magazine. 1998. № 10. P. 36.
37. Reclaim Brochure: Optical Memory Card Technologies. Optilink AP, Soft Center, SC-37225, Ronneby, Sweden.
38. Goodby G.W., Waugh M.A., Stein S.H., Chi E., Pindak R., Patel J. // Nature. 1989. V. 337. P. 449.
39. Фрейдзон Я.С., Тропица Е.Г., Цукрук В.В., Шилов В.В., Шибаев В.П., Липатов Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 29. № 7. С. 1371.
40. Kozlovsky M.V., Demikhov E. // Mol. Cryst. Liq. Cyrst. 1996. V. 282. P. 11.
41. Kozlovsky M.V., Demikhov E. // Liq. Cryst. 1995. V. 18. № 7. P. 911.
42. Kozlovsky M.V., Shibaev V.P., Stakhanov A.I., Weyrauch T., Haase W. // Liq. Cryst. 1998. V. 24. № 5. P. 759.
43. Yarmolenko S.N., Kutulya L.A., Vashchenko V.V., Chepeleva L.V. // Liq. Cryst. 1994. № 5. V. 16. P. 877.
44. Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Schaumburg K. // Polymer Inter. 2000. V. 49. № 9. P. 931.
45. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1998. V. 25. № 6. P. 679.
46. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1999. V. 26. № 12. P. 1749.
47. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1998. V. 24. № 4. P. 489.
48. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P., Wolff D., Springer J. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5800.
49. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1998. V. 25. № 3. P. 393.
50. Einführung in die Photochemie / Ed. by Bekker H.O. Berlin, VEV Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1976.
51. Бобровский А.Ю., Бойко Н.И., Шибаев В.П., Schaumburg K. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 197.
52. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 2000 (in press).
53. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 16. P. 1180.
54. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 1075.
55. Костромин С.Г., Стаканов А.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1556.
56. Bertelson R. // Photochromism / Ed. by Brown G.H. New York: Wiley, 1971. V. 45.
57. Hirshberg Y. // Compt. Rend. 1950. V. 231. P. 903.
58. Hirshberg Y., Fischer E. // J. Chem. Soc. 1953. P. 659.
59. Yitzchik S., Ratner J., Buchholtz F., Krongauz V. // Liq. Cryst. 1990. V. 8. № 5. P. 677.
60. Yitzchaik S., Cabrera I., Buchholtz F., Krongauz V. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 3. P. 707.
61. Yitzchaik S., Ratner J., Buchholtz F., Krongauz V. // Liq. Cryst. 1990. V. 8. № 5. P. 643.
62. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Adv. Mater. 1999. V. 11. № 12. P. 1025.
63. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 2000. V. 27. № 1. P. 57.
64. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 2000. V. 27. № 2. P. 219.
65. Бобровский А.Ю., Бойко Н.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 56.

Optically Controlled Multifunctional Liquid-Crystalline Polymers

V. P. Shibaev, A. Yu. Bobrovskii, and N. I. Boiko

*Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—The authors summarize their results obtained in recent years in the field of creating, studying phase diagrams, and characterizing the photochemical and optical properties of a series of amorphous and comblike liquid-crystalline copolymers of the new type forming a nematic or chiral-nematic (cholesteric) N^* -mesophase with a helical supermolecular structure. A principal factor in the molecular structure of these polymers is the presence of photoisomerizable (optical-isomer) side groups (azobenzene, benzylidenementhanone, spiropyran, cinnamic acid fragments) which makes their supermolecular structure capable of changing significantly under the action of light. The binary copolymers of the first type, containing optically active azobenzene fragments and possessing an amorphous or nematic structure, may exhibit a cooperative photoorientation of their side groups accompanied by the appearance of a considerable birefringence ($\Delta n \sim 0.25\text{--}0.30$). The process is reversible, which allows these copolymers to be used as reversible optically active media for recording black-and-white images with controlled gray scale. Copolymers of the second type represent multifunctional systems usually composed of nematogenic, chiral, and photochromic fragments (combined chiral-photochromic copolymers) either forming combined monomer units or entering into the structure as individual monomers (triple copolymers). The systems of both types are capable of considerably changing the configuration and/or shape of both chiral and photochromic groups (or the photochromic groups alone), which results in variation of the twisting force in the chiral fragments and is accompanied by sharp changes in the supermolecular helical structure and the optical properties of the polymer. By properly selecting the copolymer composition and creating blends of the cholesteric copolymers with low-molecular-mass substances (chiral-photochromic dopants), we may obtain materials possessing different characters of the optical transformations. In particular, this provides the ability of controlling the pitch and sense (left- versus right-hand) of the helix, the rate of the helix twist and untwist, the width of the selective light reflection peak, etc. The optically active copolymers under consideration offer new convenient materials for reversible and irreversible color data recording that can be used in optoelectronics, holography, color projection techniques and give rise to a new generation of video disks, flat light guides, and coatings with controlled optical properties.