

УДК 541(64+14):535.5:536.6

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ФОТООПТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСЕЙ ФУНКЦИОНАЛИЗОВАННЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ФОТОХРОМНЫМИ ДОБАВКАМИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

© 2001 г. Е. Б. Барматов*, А. В. Медведев*, С. А. Иванов**,
М. В. Барматова*, В. П. Шибаев*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

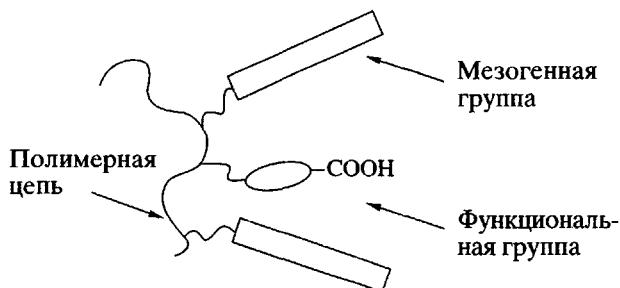
*Химический и **физический факультеты
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 19.06.2000 г.
Принята в печать 28.09.2000 г.

Получены смеси функционализованных ЖК-сополимеров, содержащих группы алкилоксибензойной кислоты, с низкомолекулярными кристаллическими фотохромными соединениями 4-(4-пиридилоил)оксиазобензолом и 4-аминоазобензолом. Образование межмолекулярных водородных связей способствует получению нерасслаивающихся смесей при концентрации фотохромных групп 5–25 мол. %. Увеличение концентрации фотохромных групп приводит к изменению фазового состояния функционализованных ЖК-сополимеров. Показана принципиальная возможность использования водородно связанных фотохромных смесей в качестве оптически активных сред для записи информации.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальным направлением современной физикохимии гребнеобразных ЖК-полимеров является синтез ЖК-сополимеров, сочетающих в одной макромолекуле мономерные звенья различной химической природы и полярности. В работах [1–8] предложен метод получения функционализованных ЖК-полимеров, содержащих боковые группы двух типов: мезогенные, ответственные за образование ЖК-фазы, и функциональные группы акриловой [1–5], малеиновой [6] или алкилоксибензойной кислот [7,8], способные к реализации водородных связей. Схема строения макромолекулы функционализованного ЖК-сополимера представлена ниже:



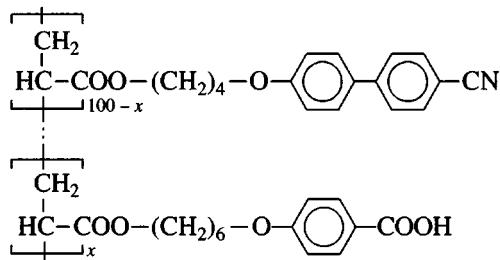
Функционализованные ЖК-полимеры являются удобными матрицами для последующего направленного изменения свойств полимеров путем их модификации низкомолекулярными допантами [9–14], содержащими, например, хиральные [11–13] или фотохромные группы [14].

Цель настоящей работы – получение водородно связанных смесей функционализованных ЖК-сополимеров П-1-х, П-2-х с низкомолекулярными допантами А и В. В качестве ЖК-сополимеров были выбраны нематические и смектические сополимеры П-1-х, П-2-х с концентрацией кислотных групп 30–80 мол. %. Наличие пиридинового цикла или первичной аминогруппы в химической структуре молекул допантов А и В делает возможным образование водородных связей донорно-акцепторного типа: пиридин (или аминогруппа) – акцептор протонов; алкилоксибензойная кислота – донор протонов. Выбор в качестве низкомолекулярного допанта соединений А и В обусловлен наличием фотохромного фрагмента (азобензола), способного к изомеризации и последующей фоториентации под действием лазерного облучения. Это позволяет рассчитывать на возможность ис-

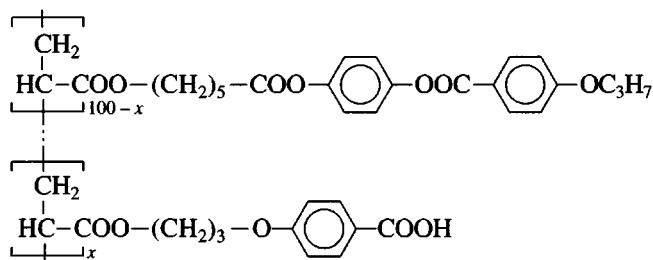
E-mail: barmatov@libro.genebee.msu.su (Барматов Евгений Борисович).

пользования полученных соединений в качестве материалов для записи и хранения оптической информации.

Функционализованные ЖК-сополимеры:

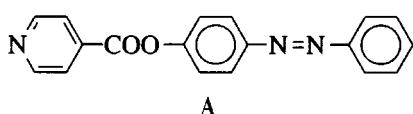


П-1-х, ($x = 30, 40, 60, 80$ мол. %).

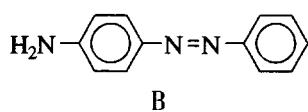


П-2-х ($x = 60$ мол. %).

Фотохромные добавки (допанты):



A



B

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЖК-сополимеры получали радикальной сополимеризацией 4-(4-цианбифенил-4'-илокси)бутилакрилата (М-1), *n*-(ε -акрилоилоксикарбоилилоксифенил)-*n*'-пропоксибензоата (М-2) с 1,4-(4-карбокси-4-фенилокси)пропилоксикарбонилэтиленом (М-3), 1,4-(4-карбокси-4-фенилокси)гексилоксикарбонилэтиленом (М-4) в абсолютном ТГФ, инициатор ДАК (2 мас. %). Концентрация М-3 и М-4 в мономерной смеси составляла 30–80 мол. %. Полученные сополимеры длительно кипятили в метаноле до полного удаления остатков мономеров и низкомолекулярных продуктов и далее высаживали гексаном из раствора в ТГФ. Состав сополимеров определяли методами ПМР-спектроскопии. Молекулярно-массовые характеристики и фазовые переходы сополимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики и температуры фазовых переходов функционализованных ЖК-сополимеров П-1-х и П-2-х

Образец	$M_w \times 10^3$	M_w/M_n	Фазовые переходы, °C*
П-1-30	5.9	1.7	<i>G</i> 32 <i>N</i> 95 (1.2) <i>I</i>
П-1-40	5.4	1.8	<i>G</i> 30 <i>S_A</i> 110 (3.4) <i>I</i>
П-1-60	6.2	1.7	<i>G</i> 36 <i>S_A</i> 130 (4.2) <i>I</i>
П-1-80	7.4	1.8	<i>G</i> 39 <i>S_A</i> 145 (3.8) <i>I</i>
П-2-60	7.2	1.3	<i>G</i> 38 <i>N</i> 108 (1.9) <i>I</i>

* В скобках приведена теплота переходов в Дж/г.

М-1 (*K* 93°C (*N* 50°C) *I*) ПМР (CDCl_3): $\delta = 7.97$ (д, 2H, Ph, $J = 8.85$ Гц); 7.67 (д, 2H, Ph, $J = 8.55$ Гц); 7.62 (д, 2H, Ph, $J = 8.51$ Гц); 7.51 (д, 2H, Ph, $J = 8.81$ Гц); 6.35 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 1.65$; 17.65 Гц); 6.12 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 10.3$; 17.31 Гц); 5.81 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $J = 1.65$; 10.3 Гц); 4.21 (т, 2H, O- CH_2); 4.02 (т, 2H, - CH_2-O); 1.89 (4H, - CH_2-CH_2-).

М-2 (*K* 66 *I* (*N* 55°C) *I*) ПМР (CDCl_3): $\delta = 8.12$ (д, 2H, Ph); 7.20 (д, 2H, Ph); 7.11 (д, 2H, Ph); 6.95 (д, 2H, Ph); 6.35 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 1.65$; 17.65 Гц); 6.12 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 10.3$; 17.31 Гц); 5.81 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 1.65$; 10.3 Гц); 4.15 (т, 2H, COO- CH_2-); 3.95 (т, 2H, O- CH_2-CH_2); 2.55 (т, 2H, - CH_2-COO); 1.4-1.9 (8H, - CH_2-); 1.05 (т, 3H, - CH_2-CH_3).

М-3 (*K* 109 *I* (*N* 103°C) *I*) ПМР (CDCl_3): $\delta = 7.95$ (д, 2H, Ph, $J = 8.82$ Гц); 6.93 (д, 2H, Ph, $J = 8.82$ Гц); 6.35 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 1.65$; 17.65 Гц); 6.12 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 10.3$; 17.31 Гц); 5.81 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 1.65$; 10.3 Гц); 4.3 (т, 2H, O- CH_2-); 4.12 (т, 2H, - CH_2-O); 2.13 (2H, - CH_2-).

М-4 (*K* 85 *SmA* 96°C *N* 103°C *I*) ПМР (CDCl_3): $\delta = 7.95$ (д, 2H, Ph, $J = 8.82$ Гц); 6.93 (д, 2H, Ph, $J = 8.82$ Гц); 6.35 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 1.65$; 17.65 Гц); 6.12 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 10.3$; 17.31 Гц); 5.81 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 1.65$; 10.3 Гц); 4.3 (т, 2H, O- CH_2-); 4.12 (т, 2H, - CH_2-O); 1.3-1.9 (8H, - CH_2-).

Фотохромный краситель 4-(4-пиридилоил)оксиазобензол А получали по стандартным методикам. Некоторые характеристики допантов приведены ниже.

А: $T_{\text{пл}} = 144$ –146°C, $\lambda_{\text{max}} = 325$ нм (CHCl_3), ПМР (CDCl_3): $\delta = 8.85$ (д, 2H); 8.06 (м, 4H); 7.95 (д, 2H); 7.54 (м, 3H); 7.4 (д, 2H).

Б: $T_{\text{пл}} = 123$ –126°C, $\lambda_{\text{max}} = 371$ нм (CHCl_3).

Смеси ЖК-сополимер – краситель получали растворением исходных компонентов в ТГФ с последующей сушкой в вакууме 1 ч при 110–120°C.

Молекулярные массы ЖК-сополимеров П-1-х и П-2-х определяли методом ГПХ, используя прибор ГПХ-2 "Knauer", оборудованный колонкой LC-100 и системой обработки данных "Data Modul-370". Измерения осуществляли при помощи УФ-детектора; растворитель ТГФ (1 мл/мин, 25°C); набор колонок – 100, 500 и 10³ Å; калибровочная зависимость строилась по ПС-стандарту.

Микрокалориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы "Mettler" (скорость нагревания 10 град/мин), микроскопические измерения – на поляризационном микроскопе "ПОЛАМ-Р-211", снабженном нагревательной системой "Mettler FP-82". Рентгенограммы полимеров снимали на приборе УРС-55. Использовали CuK_α -излучение с длиной волны 1.54 Å. ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье спектрометре BIORAD FTS6000; спектральное разрешение 4 см⁻¹.

Кинетику фотоиндуцирования ДЛП изучали на фотооптической установке, детально описанной в работе [15]. "Пишущий" луч аргонового лазера ($\lambda_{\text{п}} = 488$ нм, интенсивность $I_0 = 0.03\text{--}0.15$ Вт/см²), поляризованный вертикально, направляли на выбранную часть полимерной пленки. Для регистрации фотоиндуцированных изменений в полимерной пленке ту же часть образца одновременно освещали "считывающим" лазерным лучом Не-Не-лазера ($\lambda_{\text{с}} = 633$ нм). Интенсивность считающего луча, прошедшего через образец и анализатор, измеряли с помощью фотодиода и специальной регистрирующей системы. Значения фотоиндуцированного ДЛП $\Delta n_{\text{инд}}$ определяли по сдвигу фаз $\Phi(t)$ между компонентами считающего луча, поляризованными параллельно и перпендикулярно плоскости поляризации "пишущего" луча. Для измерения поглощения записывающего луча, проходящего через исследуемый полимер, использовали мониторный канал.

Образцы для фотооптических исследований готовили в электрооптических ячейках, состоящих из двух стеклянных пластинок с нанесенными на них электропроводящими электродами из окиси индия, разделенных тефлоновыми прокладками (10–30 мкм). Гомеотропную ориентацию задавали медленным охлаждением образцов в переменном электрическом поле (50 Гц, 30–100 В) из изотропного расплава до комнатной температуры. Аморфизованные образцы получали быстрым охлаждением смесей из изотропного расплава в стеклообразное состояние.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектроскопическое исследование водородного связывания в фотохромных ЖК-смесях

Смеси П-1-х-А (у)¹, П-2-х-А (у), П-1-х-В (у), П-2-х-В (у) получали смешением через общий растворитель функционализованных ЖК-сополимеров П-1-х, П-2-х с фотохромными допантами А и В. Приготовлен ряд образцов с концентрацией фотохромного соединения 5–40 мол. %.

Образование водородных связей в функционализованных ЖК-сополимерах исследовали методом ИК-спектроскопии. На рис. 1а приведен ИК-спектр полимера П-2-60 в области 1550–1800 см⁻¹. Видно, что в "карбонильной области" имеется ряд перекрывающихся полос. Фрагмент алкилоксибензойной кислоты имеет две характерные полосы поглощения при 1684 и 1762 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям карбонила [$\nu_{\text{C=O}}$] в карбоксильной группе [7, 16]. Полоса 1762 см⁻¹ соответствует свободной ("мономерной") форме, а 1684 см⁻¹ – димерной форме кислоты. Полоса 1732 см⁻¹ отвечает валентным колебаниям [$\nu_{\text{C=O}}$] сложноэфирной группы сополимера. Присутствие интенсивной полосы мономерной формы кислоты указывает на стерические препятствия образованию межмолекулярных водородных связей в ЖК-сополимерах.

ИК-спектры смесей несколько усложняются вследствие появления дополнительных полос поглощения, соответствующих фотохромным добавкам. В смесях П-2-60-А (у) регистрируется полоса 1745 см⁻¹ валентных колебаний [$\nu_{\text{C=O}}$] сложноэфирной группы допанта А. В смесях П-2-60-В (у) имеется ряд полос, обусловленных колебаниями первичной аминогруппы допанта В (рис. 1б, 1в): антисимметричные и симметричные колебания группы NH_2 (соответственно 3481 и 3358 см⁻¹), а также деформационные (ножничные) колебания N-H (1627 см⁻¹). В области валентных колебаний [$\nu_{\text{C=O}}$] при переходе от спектра сополимера к спектру смеси наблюдается рост интенсивности низкочастотной (1684 см⁻¹) и уменьшение высокочастотной (1762 см⁻¹) полос с увеличением содержания допанта. Это свидетельствует об образовании водородных связей между функционализованным ЖК-сополимером и молекулами допанта. Например, для смеси П-2-60-В (31.9) (рис. 1б) практически отсутствует полоса свободных карбоксильных групп (1762 см⁻¹).

¹ у – содержание фотохромного допанта А, В (мол. %) в смесях.

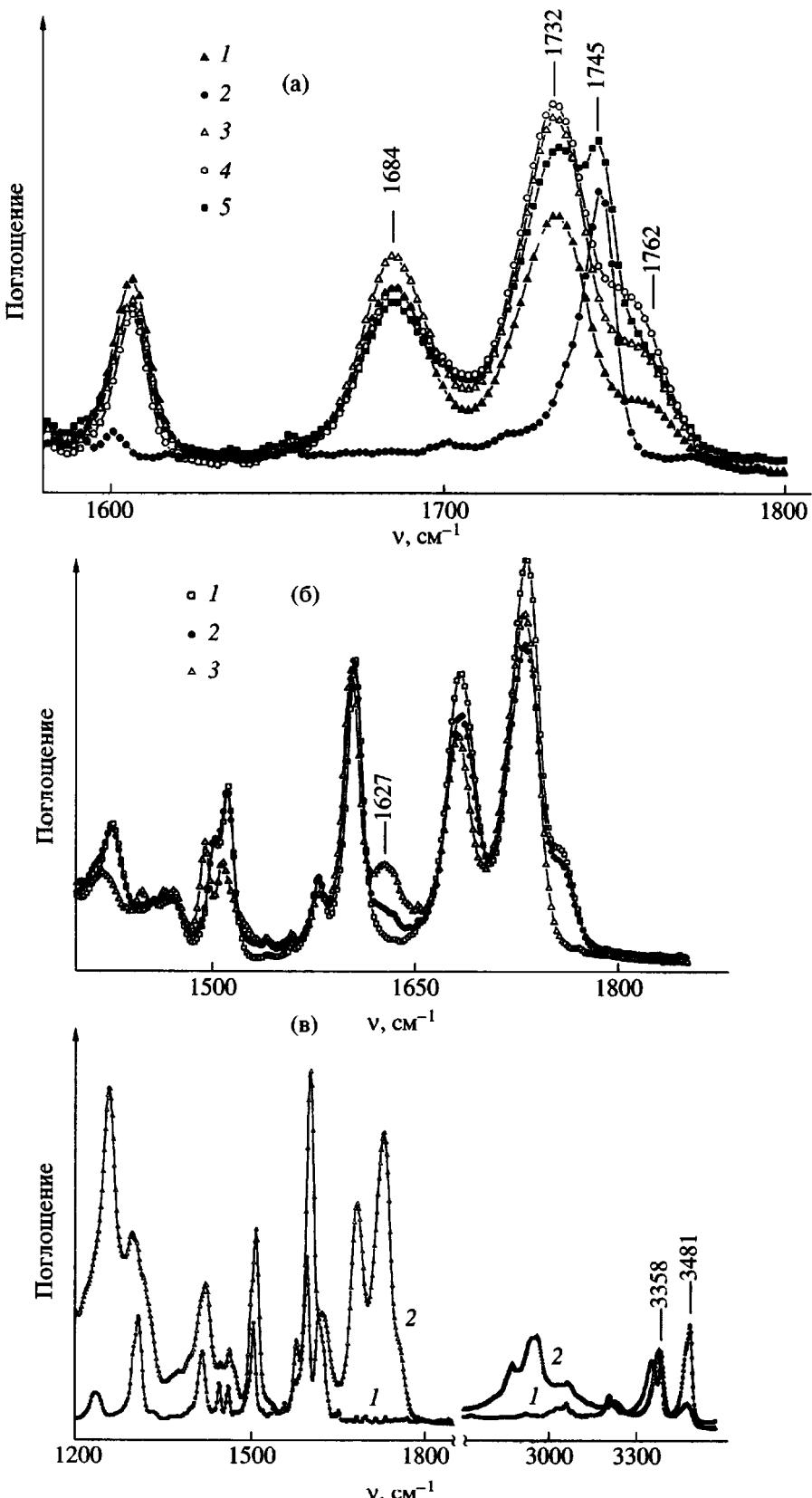


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров функционализованных ЖК-сополимеров, допантов и смесей. а – П-2-60 (1), А (2), П-2-60-А (10.0) (3), П-2-60-А (19.5) (4) и П-2-60-А (39.6) (5); б – П-2-60 (1), П-2-60-В (19.5) (2), П-2-60-В (31.9) (3); в – В (1), П-2-60-В (31.9) (2).

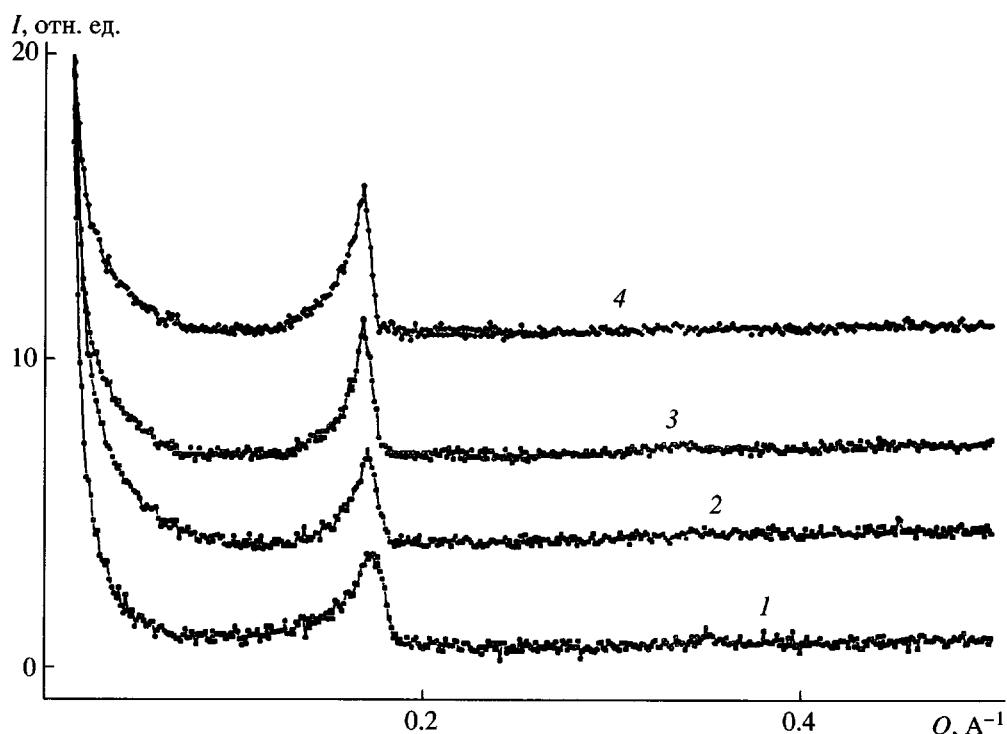


Рис. 2. Малоугловые дифрактограммы для функционализованного ЖК-сополимера П-1-80 (1) и его смесей с содержанием допанта А 10.1 (2), 19.8 (3), 25.2 (4). Дифрактограммы сняты при комнатной температуре.

Обнаруженный характер изменения интенсивностей полос 1684 и 1762 cm^{-1} указывает на то, что образование водородных связей в смесях происходит не только за счет перераспределения уже имеющихся связей, но и вследствие возникновения новых. Действительно, если бы новые водородные связи появлялись только за счет разрушения старых, то в этом случае интенсивность полос связанных карбоксильных групп не увеличивалась. Можно предположить, что новые водородные связи между кислотными группами и молекулами добавки возможны в тех участках макромолекул,

в которых не наблюдается образование водородных связей в исходном сополимере из-за стерических трудностей.

Влияние концентрации фотохромных групп на фазовое состояние смесей

Фазовое поведение исходных функционализованных ЖК-сополимеров и смесей исследовали методами поляризационной микроскопии, ДСК и рентгеновского анализа. Нематическая фаза образует мраморную текстуру. Образование S_A -фазы подтверждается наличием веерной текстуры, а также присутствием малоугловых сигналов на дифрактограммах смесей (рис. 2). В табл. 2 приведены величины вектора рассеяния Q , а также межплоскостные расстояния d_1 для ЖК-сополимера П-1-80 и смесей П-1-80-А (у).

Таблица 2. Результаты рентгеноструктурного анализа для сополимера П-1-80 и смесей П-1-80-А

Сополимер П-1-80 с содержанием допанта А, мол. %	$Q, \text{\AA}^{-1}$	$d_1, \text{\AA}$
0	0.173	36.3
10.1	0.170	36.9
19.8	0.168	37.4
25.2	0.167	37.6

Максимум интенсивности малоуглового рефлекса в ЖК-сополимере П-1-80 соответствует межплоскостному расстоянию $36.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$, что отвечает практически двуслойной упаковке цианобифенильных мезогенных фрагментов. Увеличение концентрации допанта А почти не влияет на

характер упаковки боковых мезогенных и фотохромных групп. Наблюдается лишь небольшой (на 1.3 Å) рост величины межплоскостных расстояний с повышением концентрации донанта A.

На рис. 3 представлены типичные ДСК-кривые сополимеров и их смесей с донантами. Переход S_A – изотропный расплав для сополимеров П-1-х ($x = 40, 60, 80$) и смесей П-1-х-А (у), П-1-х-В (у) сопровождается широким интервалом двухфазности (10–20°C) и регистрируется на кривых ДСК в виде широкого эндотермического пика с теплотой плавления 2.4–4.8 Дж/г. Переход нематик – изотропный расплав характеризуется существенно более низкой величиной энталпии плавления ($\Delta H = 0.9–1.4$ Дж/г). О фазовом расслоении смесей судили по появлению интенсивного (15–30 Дж/г) эндотермического пика соответствующего плавлению кристаллической фазы донанта, а также по виду поляризационно-оптических текстур.

На рис. 4 приведены фазовые диаграммы смесей. В первую очередь отметим образование нерасслаивающихся смесей при концентрации молекул донанта ~5–25 мол. %. Длительный отжиг смесей не приводит к фазовому расслоению. На кривых ДСК присутствуют только переходы, отвечающие плавлению ЖК-фазы. Индивидуальный пик плавления кристаллической фазы донанта на кривых ДСК не регистрируется, а на рентгенограммах смесей отсутствуют рефлексы, характерные для кристаллической структуры добавок А и В. При большей концентрации донанта (>25–30 мол. %), как правило, наблюдается фазовое расслоение (кристаллизация красителя).

Таким образом, в достаточно широком интервале составов водородно связанные смеси ведут себя как индивидуальные соединения. Рассмотрим влияние строения фотохромных групп на фазовое состояние смесей, для чего сравним фазовые диаграммы смесей П-1-60-А и П-1-60-В, а также П-2-60-А и П-2-60-В. Хорошо видно различное влияние молекул донанта А и В на фазовое состояние смесей. Вне зависимости от типа используемой полимерной матрицы (П-1 или П-2), ЖК-фаза смесей с добавкой А оказывается более термически стабильной, чем с донантом В. Температуры просветления $T_{\text{пр}}$ смесей практически не меняются (П-1-60-А) или растут (П-2-60-А) с увеличением содержания донанта А. В то же время введение компонента В в матрицы П-1-60

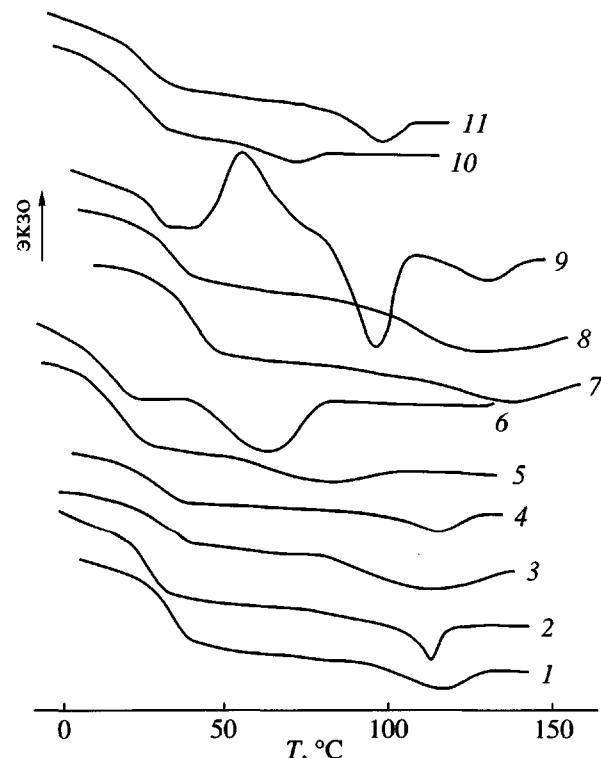


Рис. 3. ДСК-кривые функционализированных ЖК-сополимеров и смесей с донантами. 1 – П-1-40, 2 – П-1-40-А (23), 3 – П-1-60 (3), 4 – П-1-60-А (20.3), 5 – П-1-60-В (20.1), 6 – П-1-60-В (40.5), 7 – П-1-80, 8 – П-1-80-А (10.1), 9 – П-1-80-А (29.8), 10 – П-2-60-В (10.4), 11 – П-2-60-А (10).

и П-2-60 сопровождается заметным понижением² $T_{\text{пр}}$.

Можно предложить следующее объяснение наблюдаемой закономерности. Хорошо известно, что образование водородных связей по донорно-акцепторному механизму между кислотной группой ЖК-сополимера (донор протонов) и пиридиновым (или H_2N) фрагментом (акцептор протонов) приводит к появлению нового молекулярного фрагмента, обладающего мезогенными свойствами. В ряде случаев это вызывает рост температур просветления смесей [14]. Ниже дано схематическое изображение новых мезогенных фрагментов, построенных благодаря водородным связям между звенями алкилоксибензойной кислоты и донантами А и В.

² Рост температур переходов обсуждаемых смесей при концентрации молекул донанта >30 вызван кристаллизацией образца.

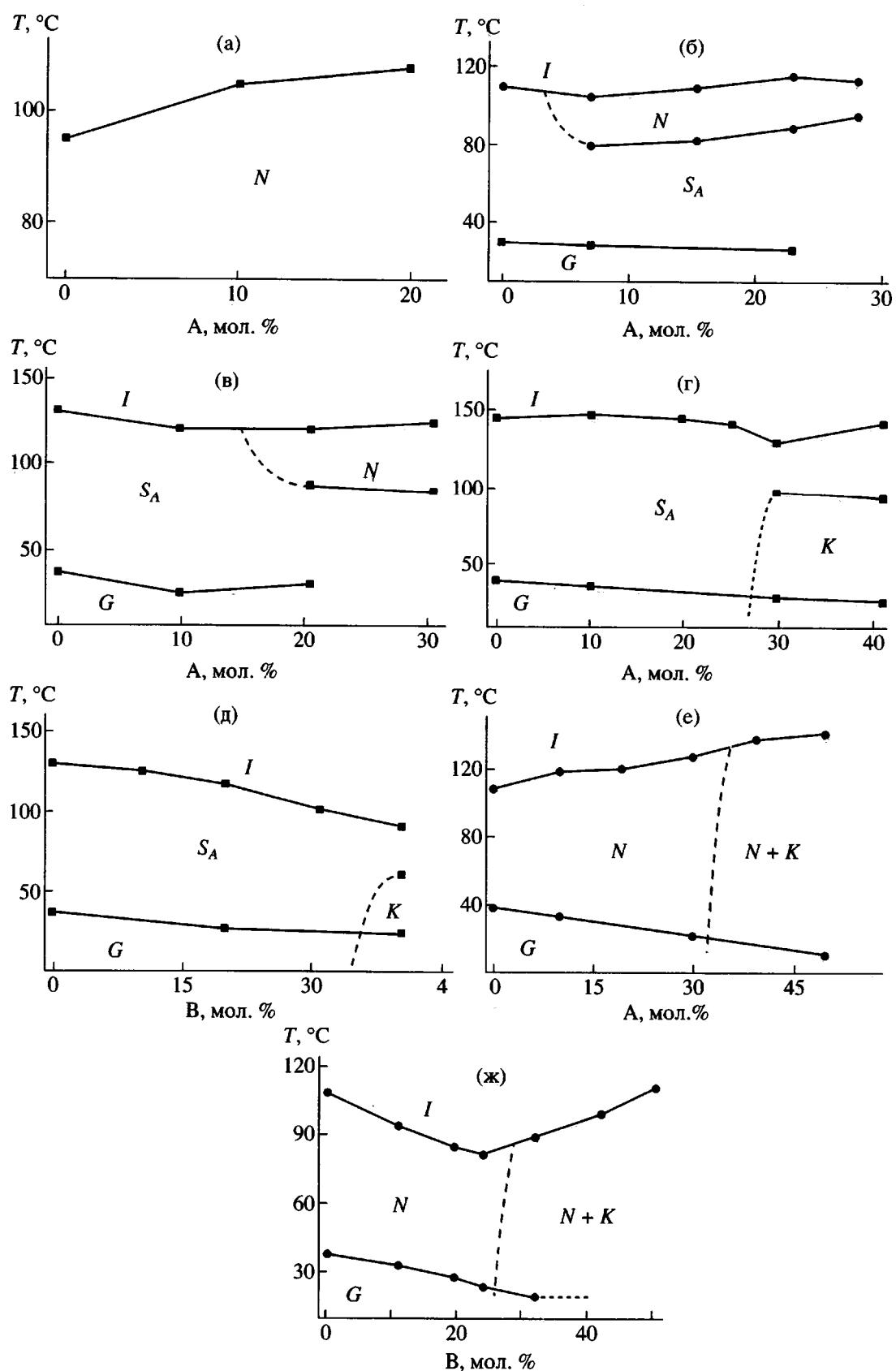
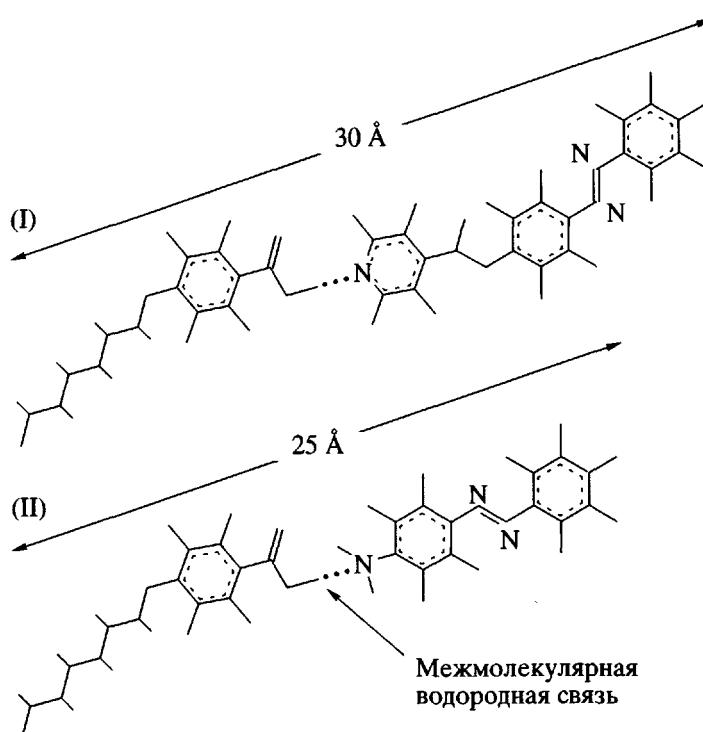


Рис. 4. Фазовые диаграммы смесей П-1-30-А (а), П-1-40-А (б), П-1-60-А (в), П-1-80-А (г), П-1-60-В (д), П-2-60-А (е), П-2-60-В (ж), построенные на основании результатов ДСК и оптической поляризационной микроскопии. I – изотропный расплав, G – стекло, K – кристалл, S_A – смектическая А-фаза, N – нематическая фаза.



Хорошо видно, что анизодиаметрия молекулярного фрагмента I больше, чем фрагмента II. Поэтому трехкольчный допант А должен в большей степени способствовать росту $T_{\text{пр}}$ смесей, чем двухкольчный В. Кроме того, протонно-акцепторная способность пиридина сильнее, чем аминогруппы. Поэтому, по-видимому, молекулярный фрагмент I также должен быть более устойчив к воздействию температуры, чем фрагмент II.

В настоящем исследовании обнаружен необычный характер влияния водородного связывания на фазовое состояние смесей П-1-х-А. Если для смеси нематического ЖК-сополимера П-1-30 с допантом А происходит образование только N-фазы (рис. 4а), то введение молекул А в смектическую матрицу П-1-40 приводит к изменению "фазового набора" смеси. При концентрации А ~8 мол. % помимо S_A , появляется также нематическая фаза (рис. 4б). При этом интервал нематической фазы, температуры просветления и стеклования смеси П-1-40-А слабо зависят от концентрации допанта А. Для объяснения наблюдаемой закономерности следует обратиться к результатам работ [9, 17, 18], в которых рассмотрено фазовое поведение и ориентационный порядок в магнитном поле смесей ЖК-сополимеров с низкомолекулярными пиридин-содержащими допантами. Показано, что образование водородных связей кислота-пиридин (II) разрушает систему межмолекулярных водородных связей в исходном сополимере, что в совокупности с невысокими значе-

ниями параметра порядка S допанта [9, 18] приводит к образованию нематической фазы.

Таким образом, можно говорить о дестабилизирующем влиянии молекул допанта А на фазовое состояние ЖК-сополимеров. В то же время, по-видимому, имеется реальная возможность уменьшить дестабилизирующий вклад молекул красителя, используя ЖК-сополимеры с высоким содержанием "кислотного мономера" М-4, увеличивая тем самым относительную концентрацию кислотных звеньев по сравнению с молекулами допанта. Действительно, для сополимера П-1-60, содержащего 60 мол. % звеньев кислотного мономера М-4, критическая концентрация допанта А, требуемая для индукции нематической фазы, увеличивается с ~8 мол. % (для сополимера П-1-40) до ~22 мол. % (рис. 4в). Более того, смесь П-1-80-А (80 мол. % групп М-4) вообще не образует нематическую фазу (рис. 4г). Отметим, что описанное выше фазовое поведение реализуется только для смесей с трехкольчной пиридинсодержащей добавкой А. В смесях П-1-60-В нематическая фаза отсутствует (рис. 4д).

Изучение кинетики фотоиндуцированного ДЛП в фотохромных ЖК-смесях

Хорошо известно [19], что молекулы, содержащие азобензольные группировки, способны к обратимой *транс-цик* изомеризации с последующей ориентацией под действием плоскополяризо-

Таблица 3. Характеристики образцов смесей, подвергнутых лазерному облучению

Образец	d , мкм	Характер ориентации	P , Вт/см ²	$\Delta n_{\text{инд}}$
П-1-40-А (15)	50	Гомеотропная ориентация	0.15	1.10×10^{-3}
П-1-40-В (20)	25	Аморфизованный образец	0.12	1.55×10^{-2}

ванного лазерного облучения, что широко применяется для создания фоточувствительных материалов, используемых в качестве фотоориентантов, а также сред для записи и хранения оптической информации. Рассмотрим основные закономерности фотооптического поведения полученных фотохромных смесей.

На рис. 5 представлены кинетические кривые фотоиндуцированного ДЛП для образцов смесей, выраженные в виде временной зависимости фазового сдвига ϕ/π между компонентами считающегося луча, поляризованными параллельно и перпендикулярно электрическому вектору "записывающего" луча. Воздействие лазерного облучения приводит к появлению и нарастанию фазового сдвига. Выключение облучения вызывает некоторое падение ДЛП (~10–20 %) за период ~300 с, которое затем остается неизменным в течение длительного времени (месяцы).

Основные параметры образцов смесей (толщина и характер ориентации), мощность "пишущего" луча P и максимальные величины ДЛП приведены в табл. 3.

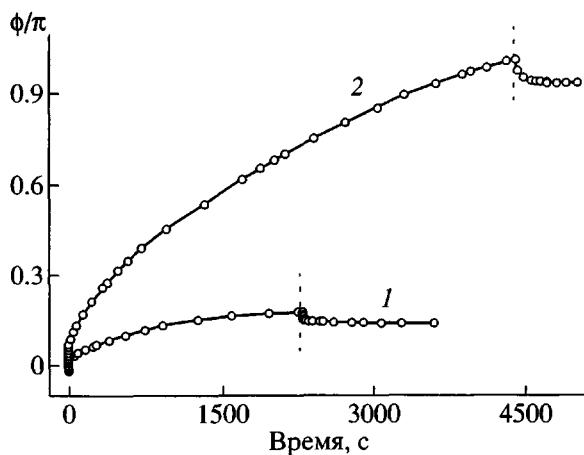


Рис. 5. Кинетические кривые роста фазового сдвига ϕ/π от времени облучения пленок П-1-40-А (15) (1) и П-1-40-В (20) (2) при комнатной температуре. Штриховыми линиями показано время выключения лазерного облучения. Основные параметры образцов и мощность лазерного облучения указаны в тексте.

Как видно, величина максимального значения ДЛП в случае аморфизованных образцов на порядок больше, чем для гомеотропно ориентированных. Следует учитывать также большее содержание допанта В для аморфизованного образца П-1-40-В (20) в сравнении с П-1-40-А (15), что, однако, не может быть причиной столь сильного различия в величинах ДЛП. Аналогичные закономерности $\Delta n_{\text{инд}}$ обнаружены для фотохромных ЖК-сополимеров [19]. Показано, что максимальные значения ДЛП характерны для аморфных мезогенсодержащих гребнеобразных полимеров и минимальны для ЖК-полимеров, имеющих гомеотропную ориентацию.

Сопоставление фотооптического поведения для фотохромных ЖК-смесей и фотохромных ЖК-сополимеров показало их существенное сходство. Это проявляется в близости форм кинетических кривых роста и спада фотоиндуцированного ДЛП, а также зависимости величин ДЛП от упорядоченности образцов (характера ориентации).

Установленная закономерность фотооптического поведения открывает возможность использования водородно связанных смесей функционализованных ЖК-сополимеров с фотохромными допантами в качестве оптически активных сред для записи информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1997. V. 23. № 3. P. 447.
2. Барматов Е.Б., Барматова М.В., Гроховская Т.Е., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 535.
3. Shibaev V.P., Barmatov E.B., Barmatova M.V. // Col. Polym. Sci. 1998. V. 276. № 8. P. 662.
4. Mihara T., Kokubun T., Koide N. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 330. P. 235.
5. Kaneko T., Yamaoka K., Jian Ping Gong., Osada Y. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 2. P. 412.
6. Barmatov E., Barmatova M., Kremer F., Shibaev V. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 17. P. 2597.
7. Филиппов А.П., Андреева Л.Н., Барматов Е.Б., Барматова М.В., Grande S., Kremer F., Шибаев В.П. // Высокомолекуларные соединения. Серия А. том 43. № 3. 2001. С. 476–482.

- ев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 487.
8. Filippov A., Andreeva L., Barmatov E., Barmatova M., Kremer F., Shibaev V. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 17. P. 2591.
 9. Filippov A.P., Andropov V.V., Barmatov E.B., Kremer F., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 2000. V. 27. № 12. P. 1585.
 10. Barmatov E., Filippov A., Andreeva L., Barmatova M., Kremer F., Shibaev V. // Macromol. Rapid. Commun. 1999. V. 20. № P. 521.
 11. Барматов Е.Б., Бобровский А.Ю., Барматова М.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1769.
 12. Barmatov E.B., Bobrovsky A.Yu., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1999. V. 26. P. 581.
 13. Barmatov E.B., Bobrovsky A.Yu., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 16. P. 3215.
 14. Kato T., Frechet M.J. // Macromol. Symp. 1995. V.98. P. 311.
 15. Шибаев В.П., Костромин С.Г., Иванов С.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. Р. 43.
 16. Antonova K., Petrov M.P., Kirov N., Tenev T., Ratajczak H., Baran J. // J. Mol. Struct. 1994. V. 325. P. 189.
 17. Barmatov E., Filippov A., Shibaev V. // Liq. Cryst. (in press).
 18. Barmatov E., Grande S., Filippov A., Barmatova M., Kremer F., Shibaev V. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 17. P. 2603.
 19. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Ivanov S.A. // Polymers as Electrooptical Active Media / Ed. by Shibaev V.P. Berlin: Springer-Verlag, 1996.

Phase State and Photooptical Behavior of Blends of LC Copolymers with Low-Molecular-Mass Photochromic Additives Stabilized by Hydrogen Bonds

E. B. Barmatov*, A. V. Medvedev*, S. A. Ivanov**, M. V. Barmatova*, and V. P. Shibaev*

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

Abstract—The blends of functionalized LC copolymers containing alkylhydroxybenzoic acid with low-molecular-mass crystalline photochromic compounds 4-(4-pyridyloyloxyazobenzene and 4-aminoazobenzene were prepared. The formation of intermolecular hydrogen bonds yields blends incapable of phase separation at the concentration of photochromic groups ranging from 5 to 25 mol %. An increase in the concentration of photochromic groups favors a change in the phase state of the functionalized LC copolymers. It was shown that, in principle, hydrogen-bonded photochromic blends may be used as optically active media for data recording.