

УДК 541.64;544.25;539.23

*А. Ю. Леонов, М. А. Бугаков, Н. И. Бойко, В. П. Шибает*

## **ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ И ФОТООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ АЗОБЕНЗОЛ-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ**

Кафедра высокомолекулярных соединений, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, 119991 Москва, Россия. E-mail: boiko2@mail.ru

*Проведено сравнительное изучение фотоориентационных процессов, происходящих в аморфизованных пленках трех жидкокристаллических гребнеобразных азобензол-содержащих полимерах акрилового и метакрилового рядов с разными заместителями в хромофорной группе. Облучение пленок поляризованным синим светом (473 нм) приводит к ориентации боковых фотохромных групп в направлении, перпендикулярном плоскости поляризации падающего света. Сопоставление значений фотоиндуцированного дихроизма ( $D$ ) для акриловых и метакриловых полимеров показало большие значения  $D$  для метакрилатов и полимеров с неполярными заместителями. Изучены переориентационные процессы в облученных пленках путем их повторного облучения линейно поляризованным светом (473 нм) с плоскостью поляризации, повернутой на  $90^\circ$  по отношению к первому циклу облучения. Изучение кинетики процесса переориентации показало, что для всех полимеров характерно снижение значения величины дихроизма по сравнению с прямым процессом, что объясняется гомеотропной ориентацией боковых групп (азохромофоров), частично выстраивающихся вдоль оси распространения светового пучка.*

**Ключевые слова:** жидкокристаллические полимеры, фотоиндуцированные ориентационные процессы, азобензол-содержащие полимеры, фотооптика.

**DOI:** 10.18083/LCAppl.2020.1.19

*A. Yu. Leonov, M. A. Bugakov, N. I. Boiko, V. P. Shibaev*

## **THE EFFECT OF MOLECULAR STRUCTURE OF SIDE-CHAIN AZOBENZENE-CONTAINING POLYMERS ON THEIR PHOTOOPTICAL PROPERTIES**

Department of Macromolecular Compounds, Lomonosov Moscow State University,  
1 Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russia. E-mail: boiko2@mail.ru

*A comparative study of photoorientation processes occurring in amorphized films of three liquid crystalline comb-shaped azobenzene-containing polymers of acrylic and methacrylic series with different substituents in the chromophore group was carried out. Irradiation of these films with polarized blue light (473 nm) leads to the photochromic side group orientation in a direction perpendicular to the polarization plane of the incident light. A comparison of the photoinduced dichroism ( $D$ ) for acrylic and methacrylic polymers revealed large  $D$  values for methacrylates and polymers with nonpolar substituents. Reorientation processes in the films were studied by irradiation of these films with the light of the same wavelength (473 nm) but the polarization plane was rotated by  $90^\circ$  with respect to the first irradiation cycle. A study of the reorientation process kinetics showed that all polymers are characterized by a decrease in the dichroism value compared with the direct process. This fact is explained by the homeotropic orientation of the side groups (azo chromophores) partially aligned along the axis of the light beam propagation.*

**Key words:** liquid crystalline polymers, photoinduced orientation processes, azobenzene-containing polymers, photooptics.

## Введение

В последнее десятилетие значительное внимание уделяется исследованию фотохромных азобензол-содержащих жидкокристаллических (ЖК) полимеров различного строения [1–5]. Интерес к таким полимерам обусловлен их способностью сочетать «материаловедческие» свойства полимеров, такие как образование пленок и волокон, с самоорганизованной структурой и анизотропными свойствами жидких кристаллов [6], изменяющих свои физические характеристики под действием внешних полей и, в частности, под действием света. В литературе активно обсуждается возможность

использования таких полимеров в качестве систем для записи и отображения оптической информации, создания оптически-активных сред для получения фотоуправляемых пленок и покрытий для дисплейной техники, а также дифракционных решеток и голографических материалов с целью их применения в оптике, фотонике и оптоэлектронике.

В основе всех процессов, которые обеспечивают указанные возможности применения азобензол-содержащих полимеров, лежит достаточно простая фотохимическая реакция (рис. 1): *цис-транс* изомеризация азобензольных производных, индуцированная УФ- или видимым светом.

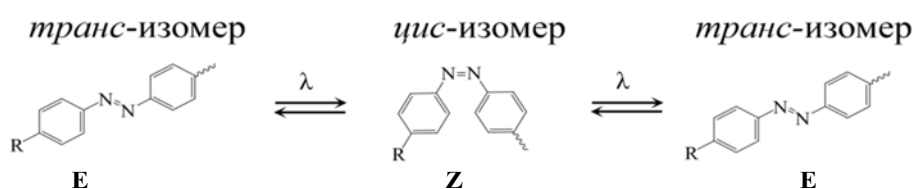


Рис. 1. Схема E-Z-E (*транс-цис-транс*) изомеризации азобензольных производных под действием света

Fig. 1. Scheme illustrating the E-Z-E (*trans-cis-trans*) isomerization of azobenzene derivatives under light action

Наличие в составе ЖК-полимеров фотохромных фрагментов, химически связанных с полимерной цепью, позволяет с помощью светового воздействия осуществлять ряд фотохимических процессов на молекулярном уровне, которые приводят к полной структурной перестройке матрицы. В азобензол-содержащих полимерах циклические процессы *транс-цис-транс* (E-Z-E) изомеризации,

проходящие под действием поляризованного света и сопровождающиеся вращательной диффузией азокромофоров, приводят к их кооперативной ориентации в направлении, перпендикулярном плоскости поляризации падающего света, то есть к появлению в их пленках фотоиндуцированного ориентационного порядка ( $D$ ) (рис. 2).

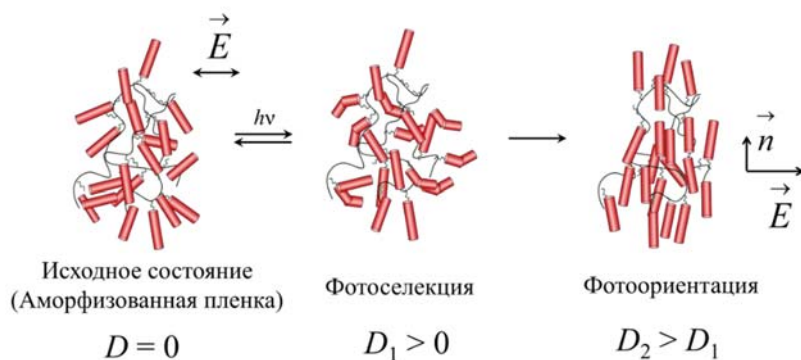


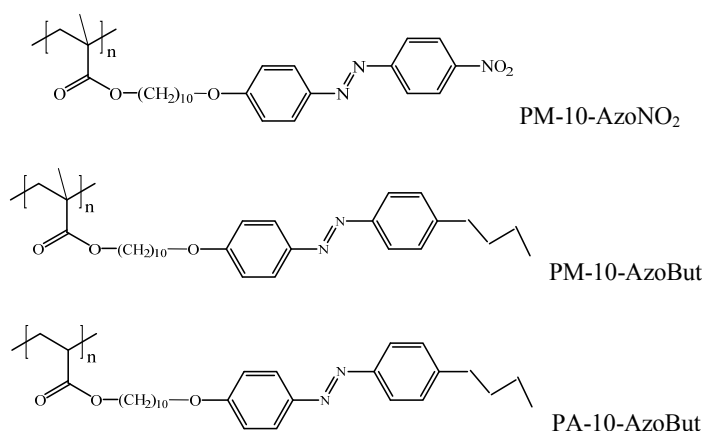
Рис. 2. Схематическое представление развития фотоиндуцированной анизотропии ( $D$ ) в пленках азобензол-содержащих полимеров. ( $E$  – электрический вектор световой волны,  $n$  – директор жидкого кристалла)

Fig. 2. Schematic representation of photoinduced anisotropy ( $D$ ) appearance in azobenzene-containing copolymer films. ( $E$  is the electric vector of the light wave,  $n$  is the director)

Именно указанные фотоориентационные процессы позволяют использовать тонкие пленки ЖК-полимеров, содержащих азо-молекулы, в качестве фотопереклюателей, которые могут быстро и обратимо изменять макроскопические свойства материала, что и дает возможность их использования в вышеуказанных направлениях.

Несмотря на уже достаточно большое число работ, посвященных изучению фотоориентационных процессов, происходящих в пленках таких полимеров [7, 8], значительно меньше внимания уделяется изучению влияния конкретных молекулярных параметров макромолекул азобензол-

содержащих полимеров на их фотооптические свойства. В данной работе мы сконцентрировали основное внимание на детальном исследовании роли основных структурных элементов ЖК-полимеров (природа полимерной цепи и полярность заместителя при азобензольной группе) на характер протекания фотоиндуцированных процессов в их пленках при циклических изменениях направления поляризации падающего света (ориентация–переро- ориентация). В качестве объектов исследований были выбраны три азобензол-содержащих гребне- образных полимера:



Первые два полимера относятся к классу полиметакрилатов, а третий полимер – к классу полиакрилатов. Целью данной работы было сравнительное изучение фотоориентационных процессов, происходящих под действием поляризованного света разной направленности, в пленках полимеров с разной природой полимерной цепи и полярности концевых заместителей азобензольного хромофора, при одинаковой длине спейсера (–CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>, соединяющего хромофоры с основной полимерной цепью.

### Экспериментальная часть

Полимеры были синтезированы методом псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (RAFT) соответствующих мономеров в анизоле согласно методикам, описанным в работе [9]. Молекулярные массы полимеров  $M_w$ , определенные методом геля проникающей хроматографии (ГПХ) (хроматограф *Knauer*, снабженный ультрафиолетовым детектором; колонки

*LC-100* с сорбентом 1000 Å; растворитель – ТГФ, полистирольные стандарты), лежали в пределах 16000–18000. Оптические исследования текстур и определение температур фазовых переходов проводились с помощью поляризационного микроскопа «ПОЛАМ-Р-112», оборудованного нагревательным столиком *Mettler FP-84* с микропроцессорной регулировкой скорости нагревания *Mettler FP-800*, в скрещенных поляроидах.

Для изучения кинетических зависимостей при наведении фотоиндуцированного дихроизма в пленках полимеров использовали метод поляризационной видимой спектроскопии. Аморфизованные пленки полимеров облучали линейно поляризованным светом полупроводникового лазера *KLM-473/h-150* с длиной волны излучения 473 нм и интенсивностью излучения 70 мВт/см<sup>2</sup>. Величину дихроизма рассчитывали на основании результатов изменения интенсивности поглощения с помощью *diode-array* спектрометра *Tidas* (J&M), снабженного поляризатором.

Для определения степени фотоориентации азобензольных групп измеряли интенсивность поляризованного поглощения вдоль ( $A_{\parallel}$ ) и перпендикулярно ( $A_{\perp}$ ) ориентации хромофоров, а значения наведенного дихроизма рассчитывали согласно следующему уравнению:

$$D = (A_{\parallel} - A_{\perp}) / (A_{\parallel} + A_{\perp}). \quad (1)$$

Контроль и изменение положение поляризатора проводили с помощью специального электронного блока (*Owis*).

### Результаты и обсуждение

Прежде всего, рассмотрим результаты оценки фазового состояния исследуемых полимеров. Все полимеры образуют жидкокристаллические фазы смектического типа в широком

интервале температур (табл.). Для полимера PM-10-AzoBut характерен фазовый полиморфизм – образование двух смектических мезофаз с наклонным (SmC) и ортогональным (SmA) расположением азобензольных групп к плоскости смектического слоя. Образование смектических мезофаз было доказано методом поляризационной оптической микроскопии. Так, для полимера PM-10-AzoBut с повышением температуры в рамках смектического типа мезофазы наблюдается переход от «разрушенной» веерной к обычной веерной текстуре.

Поскольку все азобензол-содержащие полимеры образуют различные типы мезофаз, то для изучения фотоориентационных процессов, протекающих в них под действием линейно поляризованного света, образцы «приводили» к одному и тому же исходному состоянию путем аморфизации пленок, используя метод *spin-coating*.

Таблица. Молекулярно-массовые характеристики, фазовое состояние и температуры фазовых переходов азобензол-содержащих гребнеобразных гомополимеров

Table. Molecular mass characteristics, phase state, and phase transition temperatures of azobenzene-containing comb-like homopolymers

№	Обозначение полимера	Температура стеклования $T_g$ , (°C)	Фазовое состояние и температуры фазовых переходов (°C)
1	PM-10-AzoNO <sub>2</sub>	40	SmA • 155 • I*
2	PM-10-AzoBut	54	SmC • 92 • SmA • 113 • I
3	PA-10-AzoBut	45	SmA • 108 • I

\*I – изотропная фаза

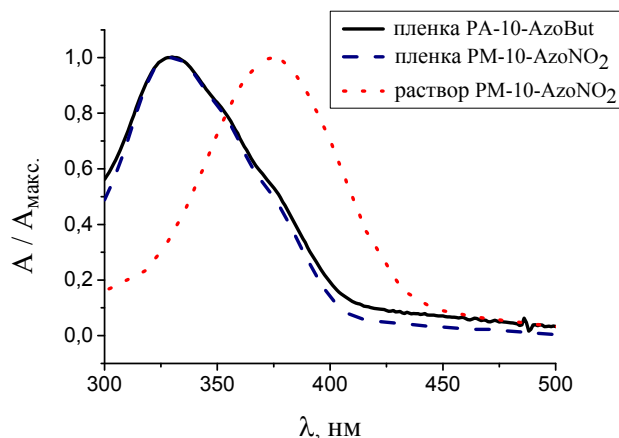


Рис. 3. Нормированные спектры поглощения раствора и свежеприготовленных аморфизованных пленок полимеров

Fig. 3. Normalized absorption spectra of a solution (short dotted line) and freshly prepared amorphized polymer films of azobenzene-containing polymers (solid line and long dotted line)

Рисунок 3 демонстрирует характерные спектры поглощения растворов и аморфизованных пленок азобензол-содержащих полимеров, сравнение которых показывает наличие заметного гипсохромного сдвига максимума поглощения  $\pi$ - $\pi^*$ -электронного перехода в пленках по сравнению с раствором. Этот сдвиг связан с образованием в пленках агрегированных хромофоров (Н-агрегатов), состоящих из параллельных стопок азобензольных групп полимеров [10]. Как следует из представленных данных, степень агрегации хромофоров не зависит от природы

полимерной цепи и полярности заместителя азогруппы.

С целью исследования фотоориентационных процессов, происходящих в аморфизованных пленках полимеров, их облучали линейно поляризованным светом с длиной волны 457 нм и рассчитывали величину дихроизма (условия облучения – см. экспериментальную часть). В ходе облучения аморфизованных пленок всех полимеров происходит фотоориентация их боковых групп и наблюдается рост дихроизма до достижения его предельного значения, примерно после 80 минут облучения (рис. 4).

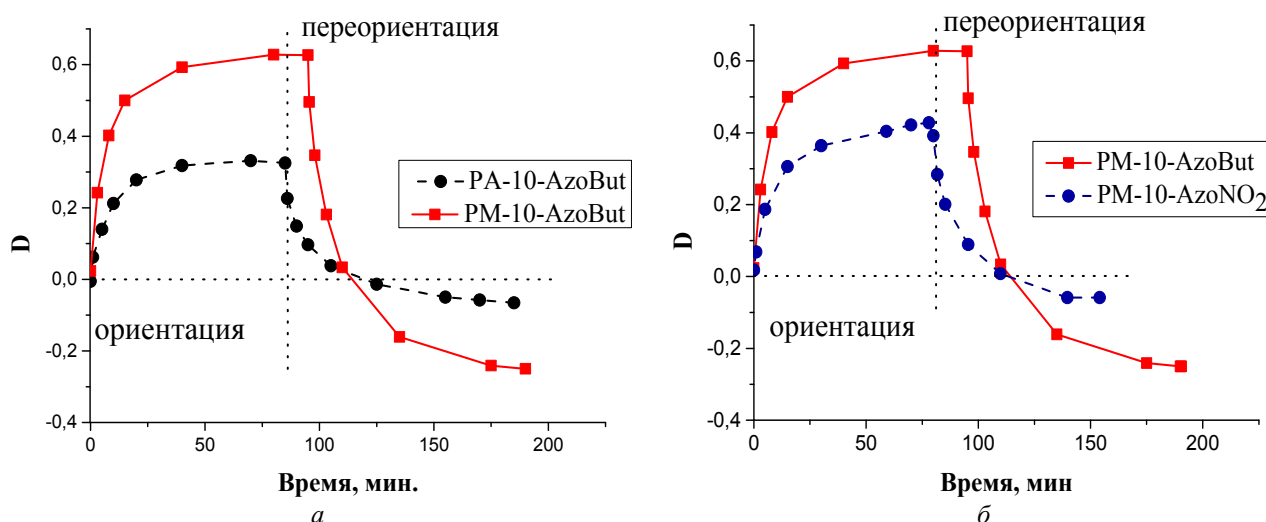


Рис. 4. Кинетика изменения дихроизма азобензольных групп в ходе фотоориентации и фотопереориентации при облучении линейно поляризованным светом пленок полимеров акрилового и метакрилового ряда (а) и метакрилатов с разной полярностью концевого заместителя в хромофоре (б). Отрицательные значения дихроизма соответствуют перпендикулярной ориентации азобензольных групп по отношению к ориентации, индуцированной при первом облучении

Fig. 4. Kinetics of dichroism changes of azobenzene groups upon photoorientation and photoreorientation of acrylic and methacrylic polymer films under the action of polarized light (a) and methacrylates with different polarity of the terminal substituent in the chromophore (b). The negative sign of dichroism indicates that the orientation direction of chromophores is perpendicular to that achieved at the first irradiation cycle

Из анализа кинетических зависимостей роста дихроизма при фотоориентации для полимеров с концевой бутильной группой (рис. 4, а) следует, что скорость роста и значение предельного наведенного дихроизма в два раза больше для метакрилового полимера ( $D = 0,63$ ) по сравнению с акрилатом ( $D = 0,33$ ). Замена неполярной бутильной  $-C_4H_9$  группы на полярную  $-NO_2$  в метакриловых полимерах (рис. 4, б) приводит к менее резкому падению дихроизма ( $D = 0,43$ ). Повторное облучение пленки

линейно поляризованным светом с плоскостью поляризации, повернутой на  $90^\circ$  (фотопереориентация), приводит сначала к быстрому падению дихроизма до нулевого значения (это соответствует стиранию наведенного на первой стадии дихроизма). Затем вновь наблюдается увеличение дихроизма (нижняя часть рисунка), значение которого указывает на изменение ориентации азобензольных групп на перпендикулярную. Для полимера PM-10-AzoBut предельное значение  $D$ , достижимое при повторном

облучении, заметно меньше и составляет порядка 40 % от величины  $D$ , достигнутой при первом облучении. Следует отметить, что процесс фотопереориентации (рис. 4) для всех полимеров сопровождается снижением значения величины дихроизма по сравнению с прямым процессом, причем для полимеров PA-10-AzoBut и PA-10-AzoNO<sub>2</sub> это приводит практически к исчезновению (стиранию) первоначальной фотоориентации ( $D$  приближается к нулю).

Такое поведение полимеров предполагает, что в процессе фотоориентации боковых азобензольных групп полимера в плоскости образца (рис. 5, *a*) происходит их спонтанное частичное выстраивание вдоль нормали к плоскости образца (образование гомеотропной ориентации), тем

самым минимизируя свободную энергию поверхности. По-видимому, с каждым циклом облучения доля гомеотропно ориентированных азобензольных групп, не способных участвовать в ориентационных процессах, возрастает, что и приводит к уменьшению предельного значения дихроизма.

Это предположение подтверждается падением средней оптической плотности  $A^*_{\text{ср.}}$  (рис. 5, *б*), рассчитанной по формуле

$$A^*_{\text{ср.}} = \frac{(A_{\perp} + A_{\parallel})}{2A_0}, \quad (2)$$

где  $A_0$  – оптическая плотность образца до облучения.

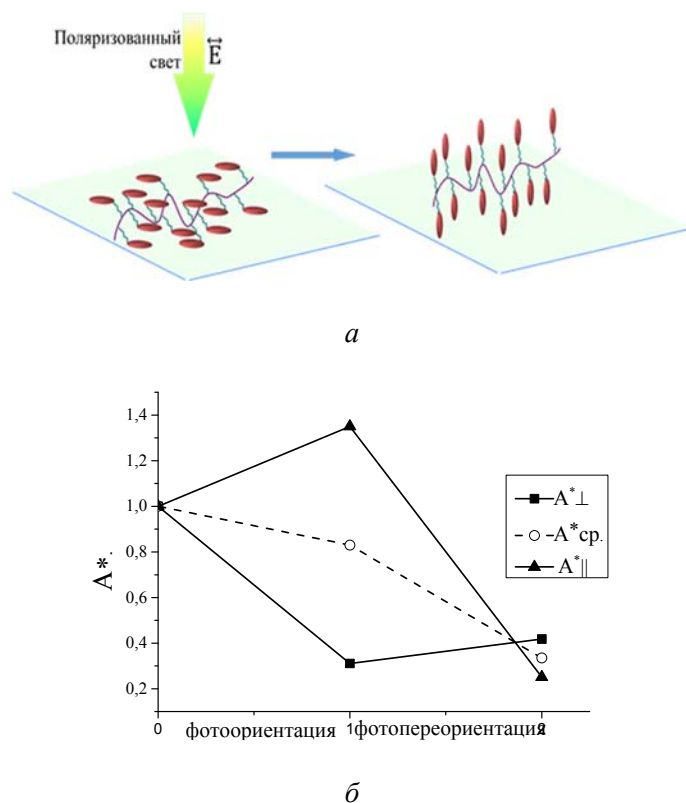


Рис. 5. Схематическое изображение перехода азохромов из планарной ориентации в гомеотропную (*a*); изменение компонент поляризованного поглощения ( $A^*_{\parallel}$  и  $A^*_{\perp}$ ) и средней оптической плотности поглощения  $A^*_{\text{ср.}}$  пленки полимера PM-10-AzoBut в ходе циклов фотопереориентации под действием линейно поляризованного света (*б*). Условия облучения:  $\lambda = 457$  нм,  $I = 30$  мВт/см<sup>2</sup>

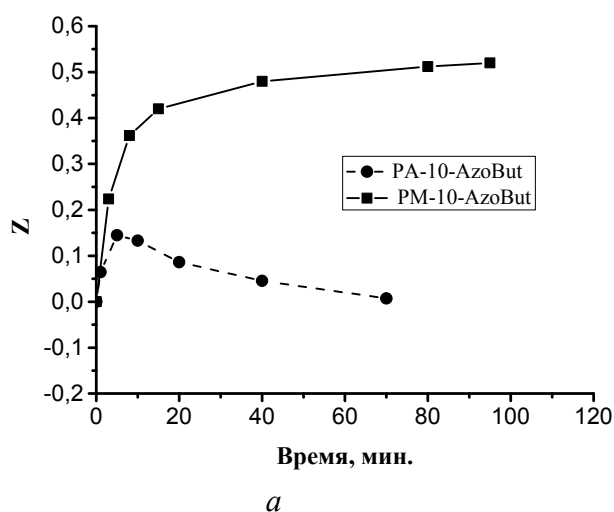
Fig. 5. Schematic representation of azo-chromophore transition from planar to homeotropic orientation (*a*); the changes in the components of polarized absorption ( $A^*_{\parallel}$  and  $A^*_{\perp}$ ) and average nonpolarized absorption  $A^*_{\text{ср.}}$  during cyclic photoreorientation upon illumination of PM-10-AzoBut polymer films with the linearly polarized light (*b*). Irradiation conditions:  $\lambda = 457$  nm,  $I = 30$  mW / cm<sup>2</sup>



Таким образом, при облучении линейно поляризованным светом пленок полимеров протекают два конкурирующих процесса: фотоориентация азобензольных групп в плоскости образца и их спонтанная гомеотропная ориентация вдоль оси распространения светового потока. Причем с каждым повторным циклом облучения начинает преобладать второй процесс.

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

$$Z = \frac{A_{\perp} - A_0}{A_0 - A_{\parallel}} \quad (3)$$



Параметр распределения характеризует степень асимметрии между ростом компоненты поляризованного поглощения  $A_{\parallel}$  и падением компоненты  $A_{\perp}$ . Для случая, когда в системе протекает только фотоориентация, величина  $Z$  в ходе облучения стремится к 1. Для полимера PA-10-AzoBut параметр распределения  $Z$  в течение первых 5 мин облучения растет (рис. 6, а), а затем устремляется в область отрицательных значений из-за конкурирующего с фотоориентацией процесса образования гомеотропной ориентации. В то же время для метакрилового полимера PM-10-AzoBut, содержащего такой же хромофор,  $Z$  увеличивается, что свидетельствует о преобладающей роли процесса фотоориентации.

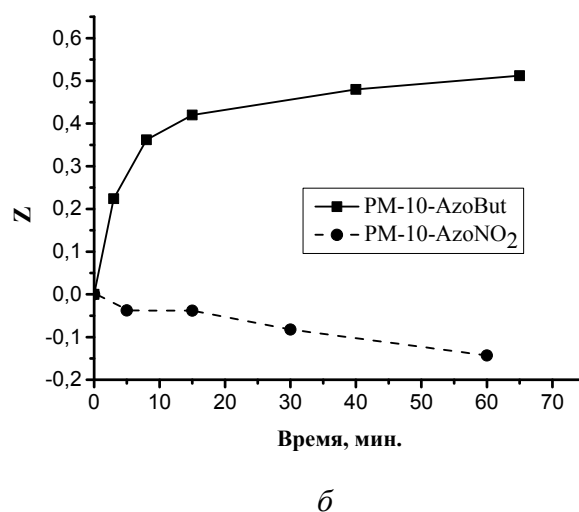


Рис. 6. Кинетические изменения параметра распределения  $Z$  азобензольных групп в ходе облучения линейно поляризованным светом аморфизованных пленок полимеров

Fig. 6. Kinetics of changes in distribution parameter  $Z$  of azobenzene groups upon irradiation of amorphized polymer films by the linearly polarized light

Замена бутильного заместителя в азобензольной группе метакрилового полимера на полярную нитрогруппу тоже приводит к падению параметра  $Z$ , значение которого монотонно убывает с увеличением времени облучения (рис. 6, б). Это значит, что уже на первоначальном этапе облучения в пленке полимера PM-10-AzoNO<sub>2</sub> преобладающим процессом является выстраивание азобензольных групп вдоль нормали к плоскости образца (т. е. вдоль оси распространения светового пучка).

## Выводы

Суммируя полученные данные, можно сделать следующие выводы. На примере трех гребнеобразных жидкокристаллических азобензол-содержащих полимеров различного строения изучены особенности процессов фотоиндуцированной ориентации и переориентации в их аморфизованных пленках. При циклических процессах облучения линейно поляризованным светом разной направлен-

ности во всех исследованных аморфизированных пленках полимеров реализуются два конкурирующих процесса: фотоориентация азобензол-содержащих мезогенных групп полимеров в плоскости образца и фотоиндуцированная гомеотропная ориентация хромофоров вдоль нормали к ней. Фотоиндуцированная гомеотропная ориентация наиболее выражена для акрилатов и полимеров с концевой полярной группой при хромофоре. Для полимеров с концевой неполярной группой скорость роста и максимальные значения наведенного дихроизма в два раза больше для метакриловых полимеров по сравнению с полиакрилатами.

*Работа проведена по государственному заданию для Московского государственного университета по теме «Современные проблемы химии и физики высокомолекулярных соединений» № АААА-А16-116031050014-6.*

#### Список литературы / References

1. Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals / ed. by Y. Zhao, T. Ikeda. Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2009. 544 p. DOI: 10.1002/9780470439098.
2. Seki Ta. New strategies and implications for the photoalignment of liquid crystalline polymers. *Polymer J.*, 2014, **46** (11), 751–768. DOI: 10.1038/pj.2014.68.
3. Bobrovsky A., Shibaev V., Cigl M., Hamplová V., Novotná V. Photooptical Properties of Polymethacrylates Having Cyanoazobenzene-Containing Side Groups with Lateral Methyl Substituents and Different Spacer Length. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2019, **57** (19), 1337–1342. DOI: 10.1002/polb.24878.
4. Priimagi A., Shevchenko A. Azopolymer-Based Micro- and Nanopatterning for Photonic Applications. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2014, **52** (3), 163–182. DOI: 10.1002/polb.23390.
5. Pang X., Lv J., Zhu Ch., Qin L., Yu Y. Photodeformable Azobenzene-Containing Liquid Crystal Polymers and Soft Actuators. *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1904224, 26 p. DOI: 10.1002/adma.201904224.
6. Shibaev V. Liquid Crystalline Polymers. *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, 2016, 1–46. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.01301-1.
7. Shibaev V., Bobrovsky A., Boiko N. Photoactive liquid crystalline polymer systems with light-controllable structure and optical properties. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28** (5), 729–836. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00086-2.
8. Rosenhauer R., Fischer T., Czaplá S., Stumpe J., Viñuales A., Pinol M., Serrano J. Photo-induced alignment of LC polymers by photoorientation and thermotropic self-organization. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 2001, **364** (1), 295–304. DOI: 10.1080/10587250108024998.
9. Бугаков М. А., Бойко Н. И., Черникова Е. В., Шибачев В. П. Синтез фотохромных жидкокристаллических триблок-сополимеров методом псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи // *Высокомолекулярное соед., Серия Б*. 2013, **55** (5), 591–600. [Bugakov M.A., Boiko N.I., Chernikova E.V., Shibaev V.P. Synthesis of Photochromic Liquid-Crystalline Triblock Copolymers by Pseudoliving Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization. *Polym. Science, Ser. B*, 2013, **55** (5–6), 294–303. DOI: 10.1134/S1560090413050011].
10. Alfimov M.V., Shtykova A.A., Razumov V.F. Photo- and thermoinitiated formation of J and H aggregates in amorphous dispersions of a carbocyanine dye. *High Energy Chemistry*, 2006, **40** (1), 18–21. DOI: 10.1134/S0018143906010048

*Поступила 18.12.2019 г.*

*Received 18.12.2019*

*Принята 27.01.2020 г.*

*Accepted 27.01.2020*