

Научная статья

УДК 541.64:544.25:539.23

**ФОТООПТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОХРОМНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ
ГРЕБНЕОБРАЗНОГО СТРОЕНИЯ С ВОДОРОДНО СВЯЗАННЫМИ
АЗОБЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ**

Наталья Ивановна Бойко*, Мирон Александрович Бугаков, Валерий Петрович Шибаев

Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

АННОТАЦИЯ

История статьи:

Поступила 25.04.2023

Одобрена 23.05.2023

Принята 30.05.2023

Ключевые слова:

ЖК-полимеры,
водородно связанные
полимерные комплексы,
фотооптика,
наведенный дихроизм,
фотоориентационные
процессы

В работе изучены фотооптические свойства супрамолекулярных комплексов гребнеобразных полимеров с блочным и статистическим распределением фенилбензоатных (PhM) мезогенных групп и 4-винилпиридиновых (VP) звеньев с водородно связанными азобензолсодержащими (Azo) группами. Облучение пленок комплексов поляризованным светом (457 нм) приводит к ориентации обоих типов мезогенных групп в направлении перпендикулярном плоскости поляризации падающего света. Обнаружено, что величина наведенного дихроизма D азо-групп в три раза больше для комплекса блочного строения, чем для комплекса статистического строения. Показано, что микрофазово разделенная структура полимерного комплекса играет важную роль в механизме и протекании фотоориентационных процессов, а также в проявлении кооперативного эффекта между фотохромными и нефотохромными мезогенными группами.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.2.16

Для цитирования:

Бойко Н. И., Бугаков М. А., Шибаев В. П. Фотооптические процессы в фотохромных полимерных комплексах гребнеобразного строения с водородно связанными азобензолсодержащими мезогенными группами // Жидк. крист. и их практич. использ. 2023. Т. 23. № 2. С. 16–28.

*Адрес для переписки: boiko2@mail.ru

© Бойко Н. И., Бугаков М. А., Шибаев В. П., 2023

Research Article

PHOTO-OPTICAL PROCESSES IN PHOTOCHROMIC COMB-SHAPED POLYMER COMPLEXES WITH HYDROGEN-BOUNDED AZOBENZENE CONTAINING MESOGENIC GROUPS

Natal'ya I. Boiko*, Miron A. Bugakov, Valeriy P. Shibaev

Chemistry Faculty of Moscow State University, Moscow, Russia

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 25 April 2023

Approved 23 May 2023

Accepted 30 May 2023

Key words:

LC polymers,
hydrogen bonded polymer
complexes,
photo optics,
induced dichroism,
photoorientation processes

ABSTRACT

In this work, we studied the photooptical properties of supramolecular complexes of comb-shaped polymers with a block and random distribution of phenylbenzoate (PhM) mesogenic groups and 4-vinylpyridine units (VP) with hydrogen-bonded azobenzene-containing (Azo) groups. Irradiation of the films of the complexes with linearly polarized light (457 nm) leads to the orientation of both types of mesogenic groups in the direction perpendicular to the polarization plane of the incident light. It was found that the value of induced dichroism D of Azo groups is three times greater for the complex with block structure than for the complex with random structure. It is shown that the microphase-separated structure of polymer complex plays an important role in the mechanism and course of photoorientation processes, as well as in the manifestation of the cooperative effect between photochromic and non-photochromic mesogenic groups.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.2.16

For citation:

Boiko N. I., Bugakov M. A., Shibaev V. P. Photo-optical processes in photochromic comb-shaped polymer complexes with hydrogen-bounded azobenzene containing mesogenic groups. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (2), 16–28 (in Russ.).

*Corresponding author: boiko2@mail.ru

© Boiko N. I., Bugakov M. A., Shibaev V. P., 2023

Введение

Более чем 20 лет внимание исследователей физико-химического профиля сконцентрировано на создании и изучении новых «интеллигентных» полимерных материалов, свойства которых могут контролируемо изменяться под внешним воздействием, и, в частности, под действием света. Примером таких материалов являются азобензол содержащие ЖК-полимеры, сочетающие фотохромизм с анизотропными физическими свойствами низкомолекулярных жидкокристаллов и механическими свойствами высокомолекулярных соеди-

нений. Облучение пленок таких полимеров линейно-поляризованным светом приводит к обратимым циклическим процессам *транс-цис-транс* (E-Z-E) изомеризации, сопровождающимися вращательной диффузией хромофоров, следствием чего является кооперативная ориентация азобензольных групп перпендикулярно плоскости поляризации возбуждающего света. В результате в пленках полимеров достигается оптический дихроизм D, фотоиндексированный ориентационный порядок (рис. 1), который может изменять свой знак при смене направления поляризации падающего света.

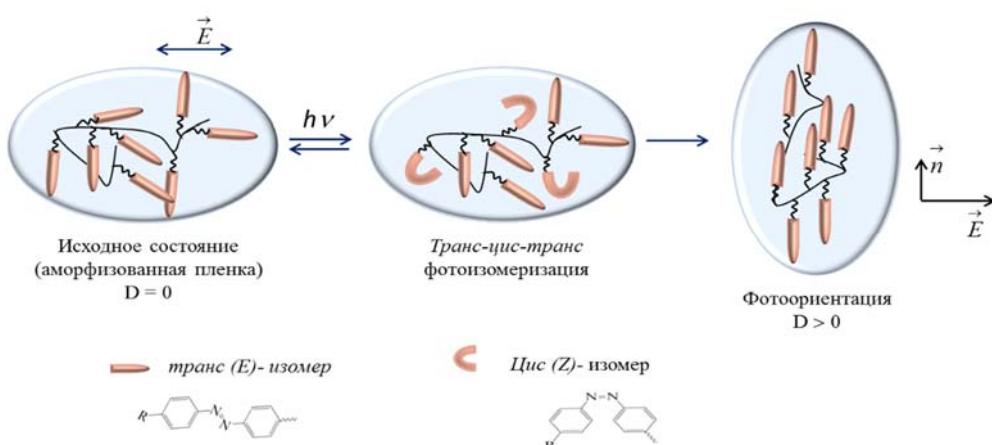


Рис. 1. Схема *транс-цис-транс* изомеризации азобензолсодержащих (Azo) хромофоров под действием линейно поляризованного света

Fig. 1. Scheme illustrating *trans-cis-trans* isomerization of azobenzene chromophores under polarized light action

С момента первых исследований фотоориентационных процессов в низкомолекулярных азобензолсодержащих (Azo) красителях [1], азобензолсодержащие ЖК-полимеры являются предметом интенсивных исследований [2–5]. Особый интерес к этим полимерам диктовался возможностями потенциального использования в различных приложениях фотоники: обратимая запись оптической информации [6], изготовление дифракционных оптических элементов с особыми поляризационными свойствами [7, 8], плоские волноводы [9, 10] и др.

Наибольшее число работ, посвященных фотоориентационным процессам, было сделано на пленках гребнеобразных азобензолсодержащих ЖК-полимеров различного строения (гомополимеры, статистические сополимеры и блок-сополимеры), в которых традиционно фотохром-

ные Azo-группы связывались с полимерной цепью алифатическим спейсером посредством ковалентной связи (рис. 2, a). Влияние конкретных структурных элементов макромолекул (природа полимерной цепи, длина спейсера, полярность и позиция заместителя при азобензольной группе, характер распределения мезогенных групп вдоль цепи) на их фотооптические свойства были детально изучены [11–16].

Параллельно развивалась несколько иная стратегия «построения» гребнеобразных ЖК-полимеров [17, 18], которая заключалась в использовании так называемых нековалентных взаимодействий в их конструкции (рис. 2, б). В частности, как пример, использование водородного связывания между фотохромной Azo-группой, являющейся донором и функциональной группой (акцептором) полимерной цепи [19].

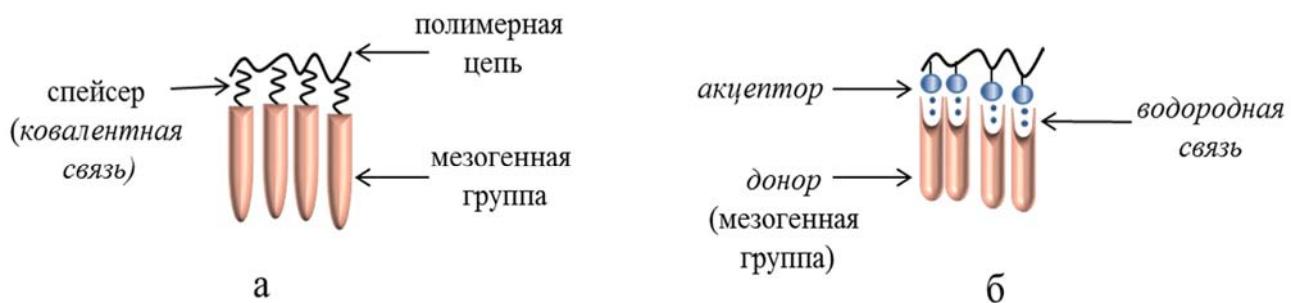


Рис. 2. Схематическое представление гребнеобразного ЖК-полимера с ковалентно (а) и водородно связанный (б) мезогенной группой

Fig.2. Schematic representation of a comb-shaped LC polymer with covalently bonded mesogenic group (a) and hydrogen bonded mesogenic group (b)

Изучению фотоориентационных процессов в азобензолсодержащих полимерных ЖК супрамолекулярных комплексах посвящено значительно меньшее число работ, сфокусированных в основном на исследовании гомополимеров и в меньшей степени на статистических ЖК полимерах [20–25]. Наиболее драматичная ситуация сложилась с исследованием азобензолсодержащих ЖК блок-сополимерных комплексов с характерной микроФазово-разделенной структурой. В литературе имеется лишь несколько примеров, включая работы авторов данной статьи, посвященных фотоиндуцированию оптической анизотропии в материалах этого типа [26–28]. Поскольку водородная связь является лабильной (образуется и разрушается при определенных условиях), использование азобензолсодержащих блок-сополимерных ЖК-комплексов может быть выгодным и для некоторых приложений фотоники, в которых необходима прозрачность материала в видимой области. В этом случае *Azo*-группы могут быть удалены из полимера селективным растворителем после того, как они выполнили свою функцию [28].

Все выше сказанное означает, что фундаментального понимания влияния водородного связывания фотохрома на конформационные и конфигурационные превращения макромолекулы, стабильность этой связи при протекании циклов изомеризации и фотоориентации еще не установлено. Между тем такие «самособирающиеся» материалы демонстрируют простое приготовление и контролируемое проектирование по сравнению с

ковалентными системами (требующими длительного синтеза) за счет модификации низкомолекулярными фотохромными добавками «базовых» полимерных матриц с функциональными группами.

Таким образом, отсутствие достаточного количества исследований посвященных фотоиндукции оптической анизотропии в азобензолсодержащих полимерных ЖК супрамолекулярных комплексах различной архитектуры свидетельствует о нераскрытом потенциале практического использования таких полимеров для создания различных оптических элементов.

В качестве объектов исследования были выбраны три полимера: 1) симметричный гребнеобразный триблок-сополимер, содержащий центральный субблок с ковалентно связанными мезогенными фенилбензоатными (PhM) группами и периферийные субблоки с водородно связанными *Azo*-группами (рис. 3, а); 2) азобензолсодержащий сополимер соответствующий фотохромному субблоку триблок-сополимера (рис. 3, б), 3) фотохромный статистический сополимер (рис. 3, в), содержащий те же мезогенные группы, что и триблок-сополимер.

Выбор таких объектов исследования позволил нам установить взаимосвязь между их химическим строением, типом структурной организации и характером фотоориентационных процессов, происходящих в их тонких пленках под действием поляризованного света с различной ориентацией плоскости поляризации.

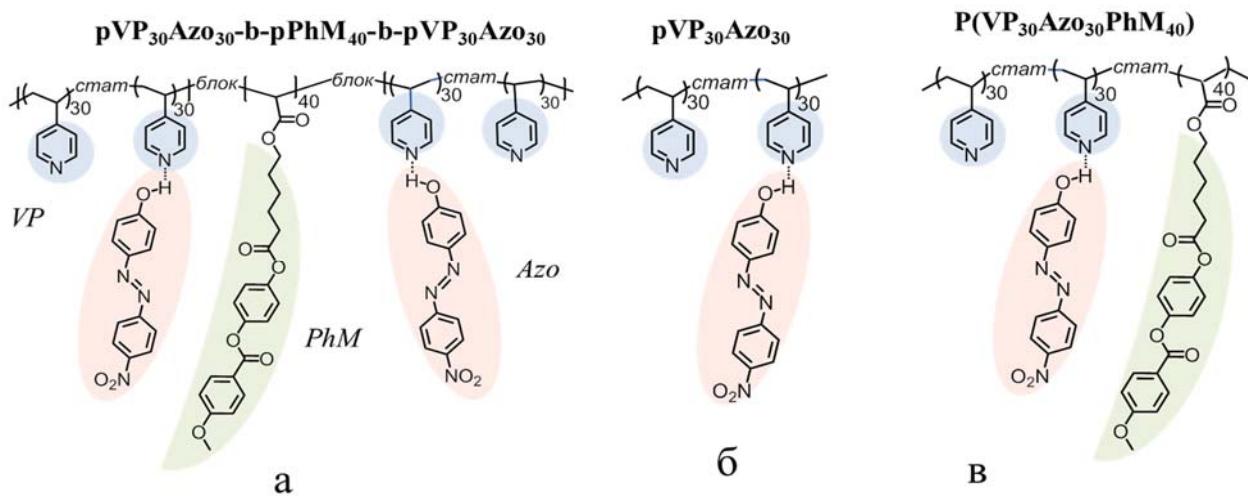


Рис. 3. Химическое строение исследованных супрамолекулярных комплексов

Fig. 3. Chemical structure of the investigated supramolecular complexes

Экспериментальная часть

Полимерные комплексы получали согласно разработанной нами схемы [28]. Молекулярные массы полимеров M_w , определенные методом гель проникающей хроматографии (ГПХ) (хроматограф Agilent, снабженный рефрактометрическим детектором; колонки LC-100 с сорбентом 1000 Å; растворитель – ДИФА, полистирольные стандарты), лежали в пределах 16000–18000.

Состав полимеров определяли методом ЯМР спектроскопии. Оптические исследования текстур и определение температур фазовых переходов проводились с помощью поляризационного микроскопа «ПОЛАМ-Р-112», оборудованного нагревательным столиком «Mettler FP-84» с микропропцессорной регулировкой скорости нагревания «Mettler FP-800».

Морфологию блок-сополимера исследовали на просвечивающем электронном микроскопе *LEO 912 AB Omega* (*Carl Zeiss*) с ускоряющим напряжением 100 кВ. Для получения отожженных образцов, образцы пленок нагревали в вакуумном шкафу до операции резки на ультрамикротоме.

Для изучения кинетических зависимостей при наведении фотоиндуцированного дихроизма в пленках полимеров использовали метод поляризационной видимой спектроскопии.

Аморфизованные пленки полимеров, полученные методом *spin-coating*, облучали линейно-поляризованным светом полупроводникового лазера MBL-N-457-1.5W с длиной волны 457 нм и интенсивностью излучения 70 мВт/см².

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 ($A_{||}$) и перпендикулярно (A_{\perp}) ориентации хромофоров, а значения наведенного дихроизма рассчитывали согласно следующему уравнению:

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

Контроль и изменение положения поляризатора проводили с помощью специального электронного блока (*Owis*). Расчет средней оптической плотности A^*_{cp} рассчитывали по следующему выражению:

$$A^*_{cp} = \frac{(A_{\perp} + A_{||})}{2A_0}, \quad (2)$$

где A_0 – оптическая плотность образца до облучения.

Результаты и обсуждение

Исследования фазового поведения фоточромных полимерных комплексов показали, что триблок-сополимер и фенилбензоатный гомополимер (pPhM, моделирующий центральный субблок триблок-сополимера) образуют нематическую мезофазу с характерной мраморной текстурой [28],

Таблица. Фазовое состояние и температуры фазовых переходов азобензолсодержащих полимерных комплексов

Table. Phase states and phase transition temperatures of azobenzene-containing polymer complexes

Обозначение полимера	Температура стеклования T_g , (°C)	Фазовое состояние и температуры фазовых переходов (°C)
pVP ₃₀ Azo ₃₀ -b-pPhM ₄₀ -b-pVP ₃₀ Azo ₃₀	31/86	N • 120 • Iso
p(VP ₃₀ Azo ₃₀ PhM ₄₀)	43	Аморфный
pVP ₃₀ Azo ₃₀	87	Аморфный
pPhM ₄₀	31	N • 131 • Iso

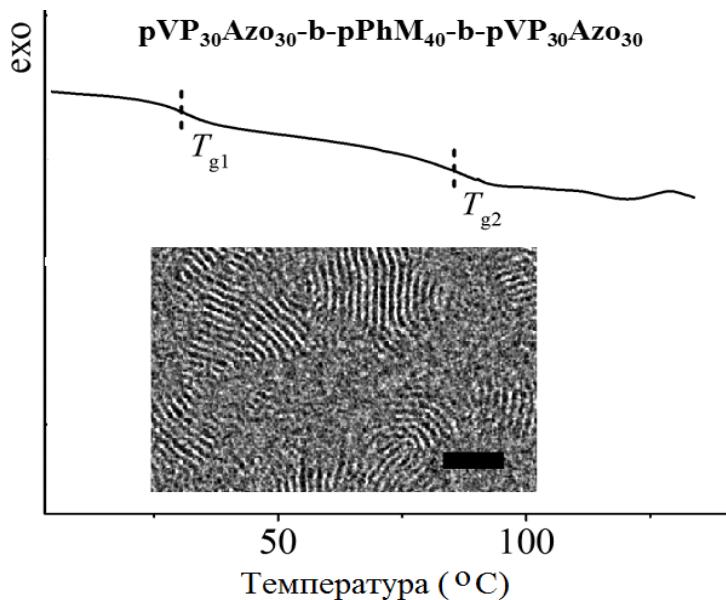


Рис. 4. ДСК кривая супрамолекулярного комплекса триблок-сополимера. На вставке показано ПЭМ-изображение среза пленки pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀. Образец был отожжен при 140 °C в течение 3 ч и контрастированием йодом в течение 1 ч. Масштабная линейка: 200 нм

Fig. 4. DSC curve of the triblock copolymer supramolecular complex. The inset shows TEM image of cross sections of the pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀ film. The sample was annealed at 140 °C for 3 h and stained with iodine for 1 h. Scale bar: 200 nm

тогда как два других азобензолсодержащих сополимера являются аморфными (табл.). Кроме того, триблок-сополимер характеризуется по данным ПЭМ микрофазово-разделенной структурой ламеллярного типа с периодом 14 нм, на что указывают так же и две температуры стеклования на кривой ДСК (рис. 4).

Поскольку все исследованные полимеры характеризуются разным фазовым состоянием, то отправной точкой для исследований особенностей фотооптических процессов, были их аморфизованные пленки, полученные методом *spin-coating*.

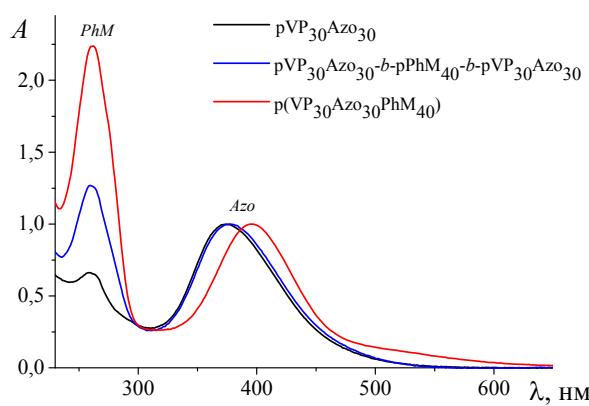
*a*

Рисунок 5, *a* демонстрирует спектры поглощения свежеприготовленных пленок всех трех комплексов, на которых присутствуют два пика, соответствующие поглощению *Azo* и *PhM* групп.

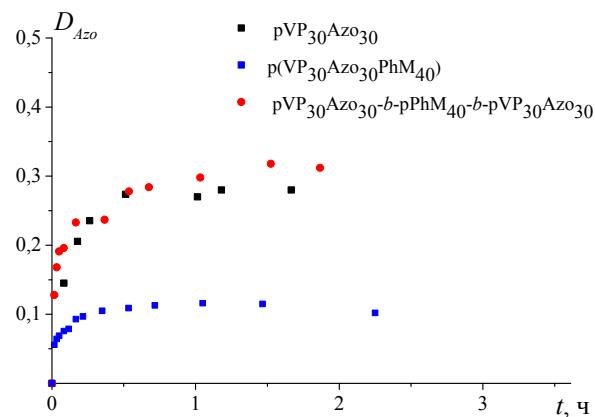
*b*

Рис. 5. Спектры поглощения (*a*) свежеприготовленных аморфизованных пленок супрамолекулярных комплексов при комнатной температуре. Спектры нормализованы на полосу поглощения азобензольных групп; кинетика изменения дихроизма азобензольных групп (*b*) в ходе облучения пленок комплексов линейно поляризованным светом (457 нм, 70 мВт/см²)

Fig. 5. Absorbance spectra (*a*) of the as-cast amorphized films of the supramolecular complexes at room temperature. The spectra are normalized at maximum of $\pi-\pi^*$ electronic transition; kinetics of changes in dichroism (*b*) of azobenzene groups under irradiation of films of the complexes with linearly polarized light (457 nm, 70 mW/cm²)

Интенсивный пик поглощения с максимумом при 260 нм и постоянной позицией для всех образцов связан с присутствием фенилбензоатных звеньев (с незначительным вкладом *Azo*-групп). По этой полосе поглощения рассчитывались значения наведенного дихроизма *PhM* групп. Пик около 377 нм соответствует как $\pi-\pi^*$, так и $n-\pi^*$ переходам *транс*-изомера *Azo*-групп. Положение этого пика одинаково для образцов $p\text{VP}_{30}\text{Azo}_{30}$ -*b*- $p\text{PhM}_{40}$ -*b*- $p\text{VP}_{30}\text{Azo}_{30}$ и $p\text{VP}_{30}\text{Azo}_{30}$, но сдвинуто по сравнению со спектром $P(\text{VP}_{30}\text{Azo}_{30}\text{PhM}_{40})$ в коротковолновую область. Вероятно, это связано с образованием Н-агрегатов [11] азобензольных групп и сходстве их окружения в комплексах благодаря характерной для триблок-сополимера микрорегулированной структуре. В то же время, эти агрегаты отсутствуют в пленке полимера $p(\text{VP}_{30}\text{Azo}_{30}\text{PhM}_{40})$ из-за случайного распределения по цепи звеньев разной природы. Для *Azo*-групп полимеров значения *D* рассчитывали по максимуму соответствующего пика поглощения.

В ходе облучения аморфизованных полимерных пленок наблюдается рост линейного дихроизма D_{Azo} (рис. 5, *b*). Так, в комплексах $p\text{VP}_{30}\text{Azo}_{30}$ и $p\text{VP}_{30}\text{Azo}_{30}$ -*b*- $p\text{PhM}_{40}$ -*b*- $p\text{VP}_{30}\text{Azo}_{30}$ он достигает близких предельных значений в течении 1,5 часа, а для $p(\text{VP}_{30}\text{Azo}_{30}\text{PhM}_{40})$ значения *D* в три раза меньше (рис. 5, *b*), и насыщение наблюдается уже на 30 минуте. При этом, два последних комплекса содержат одни и те же мезогенные группы и различаются только своей архитектурой (триблок-сополимер и статистический сополимер).

Как видно из рис. 5, *b*, величина предельно наведенного дихроизма азобензольных групп для комплекса триблок-сополимера оказывается несколько выше, чем для полимера $p\text{VP}_{30}\text{Azo}_{30}$, моделирующего его фотохромный субблок. Кроме того, характер изменения компонент поляризованного поглощения A_{\parallel} и A_{\perp} (см. уравнение 1) существенно отличается для триблок-сополимера и $p\text{VP}_{30}\text{Azo}_{30}$ (рис. 6, *a*).

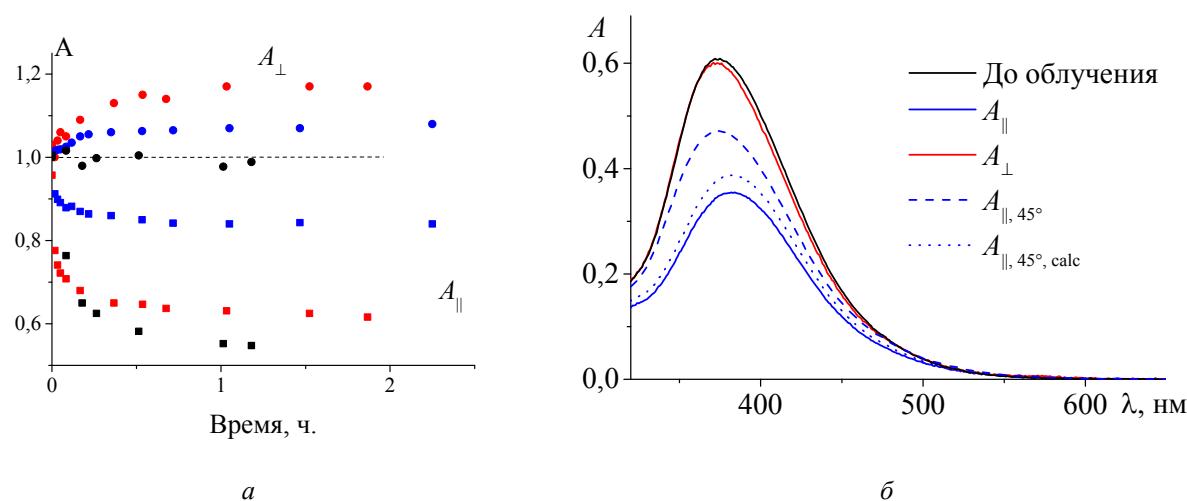


Рис. 6. Изменения компонент поляризованного поглощения A_{\parallel} и A_{\perp} при облучении линейно-поляризованным светом аморфизованных пленок комплекса блок-сополимера pVP₃₀Az0₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Az0₃₀ (красные значения) и комплексов статистических сополимеров pVP₃₀Az0₃₀ и P(VP₃₀Az0₃₀PhM₄₀), обозначенные черными и синими значениями соответственно (а); поляризационные спектры поглощения (б) при нормальном (сплошная линия) и наклонном падении (штриховые линии) сканирующего луча спектрофотометра для пленок полимера pVP₃₀Az0₃₀

Fig. 6. Changes in the A_{\parallel} and A_{\perp} polarized absorption components upon irradiation with linearly polarized light of amorphized films of the pVP₃₀Az0₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Az0₃₀ block copolymer complex (red symbols) and complexes of pVP₃₀Az0₃₀ and P(VP₃₀Az0₃₀PhM₄₀) random copolymers, indicated by black and blue symbols, respectively (a); polarization absorption spectra (b) at normal (solid line) and oblique incidence (dashed lines) of the scanning beam of the spectrophotometer for pVP₃₀Az0₃₀ polymer films

В случае триблок-сополимера pVP₃₀Az0₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Az0₃₀ и статистического сополимера p(VP₃₀Az0₃₀PhM₄₀) падение компоненты A_{\parallel} сопровождается ростом компоненты A_{\perp} . Это означает, что в системе под действием света происходит изменение ориентации азобензольных групп в плоскости образца. В тоже время для полимера pVP₃₀Az0₃₀ наблюдается только падение компоненты A_{\parallel} , а компонента A_{\perp} при этом не только не увеличивается, но даже медленно падает в ходе облучения. Такое поведение компонент указывает на то, что в процессе облучения пленки pVP₃₀Az0₃₀ происходит спонтанное выстраивание азобензольных групп вдоль нормали к плоскости образца (образование гомеотропной ориентации), что и подтверждается измерениями оптической плотности при наклонном падении луча спектрофотометра по отношению к плоскости образца (рис. 6, б). В этом случае оптическая плотность оказывается значительно выше по сравнению с расчетной. Таким образом, из полученных данных следует, что наведение дихроизма азобензольных групп при

облучении линейно-поляризованным светом пленки полимера pVP₃₀Az0₃₀ связано с фотоселекцией, которая сопровождается образованием гомеотропной ориентации азобензольных групп, а процесс фотоориентации, при котором фотохромные группы изменяют свою ориентацию в плоскости образца (что приводило бы к росту A_{\perp} и падению A_{\parallel}) не происходит.

Для комплексов триблок-сополимера pVP₃₀Az0₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Az0₃₀ и сополимера p(VP₃₀Az0₃₀PhM₄₀) характерна промежуточная ситуация, когда падение компоненты A_{\parallel} сопровождается неравноценным ростом компоненты A_{\perp} . Можно предположить, что при облучении линейно-поляризованным светом часть азобензольных групп в этих полимерах претерпевает фотоориентацию, т.е. изменяет свою ориентацию в плоскости образца (это приводит к падению A_{\parallel} и соответствующему росту A_{\perp}), а часть принимает гомеотропную ориентацию (это приводит к падению A_{\parallel} , которое не находит соответствующего отражения

в росте компоненты A_{\perp}). Данное предположение подтверждается спектрами поглощения, зарегистрированными при наклонном падении сканирующего луча спектрометра. Следует отметить, что для этих комплексов полимеров, вследствие кооперативного ориентационного эффекта между

фотохромными и нефотохромными группами [29], наблюдается ориентация и фенилбензоатных PhM групп (рис. 7). Однако на начальных этапах облучения для обоих комплексов рост дихроизма *Azo*-групп происходит существенно быстрее, чем для PhM групп.

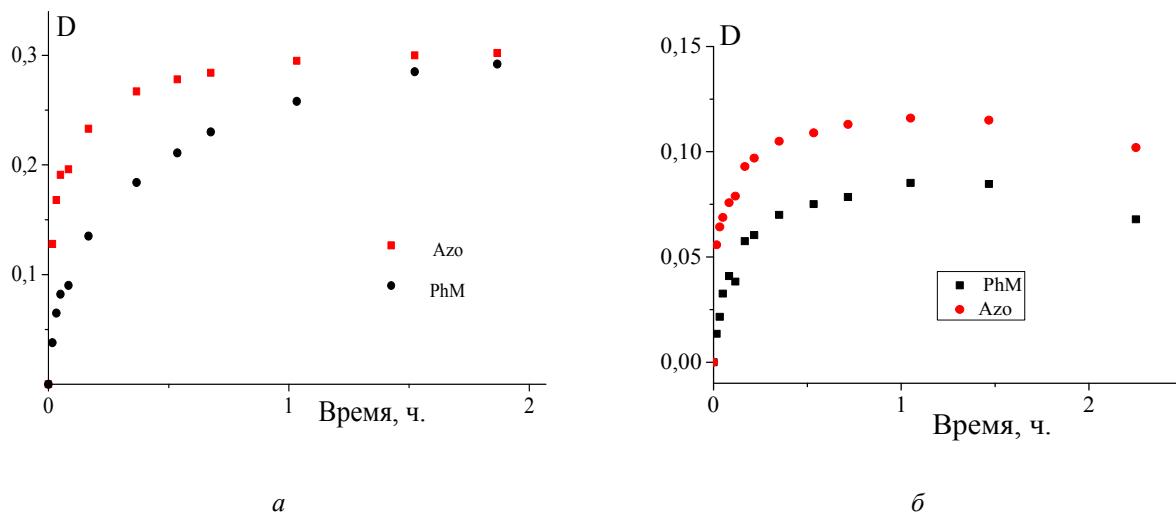


Рис. 7. Кинетика изменения дихроизма фенилбензоатных PhM и *Azo*-групп в ходе облучения пленок комплексов $pVP30Az30-b-pPhM40-b-pVP30Az30$ (а) и $P(VP30Az30PhM40)$ (б) линейно поляризованным светом (457 нм, 70 мВт/см²)

Fig. 7. Kinetics of changes in dichroism of phenylbenzoate PhM and *Azo* groups under irradiation of films of $pVP30Az30-b-pPhM40-b-pVP30Az30$ (a) and $P(VP30Az30PhM40)$ (b) complexes with linearly polarized light (457 nm, 70 mW/cm²)

Поскольку в описываемых комплексах PhM группы ковалентно связаны с полимерной цепью, вероятно, что это запаздывание в переориентации связано с некоторым перераспределением свободного объема, которое не может реализоваться без конформационных перестроек основной цепи. При дальнейшем облучении значения D для обеих групп становятся примерно одинаковыми в случае комплекса триблок-сополимера (рис. 7, а) с характерной микрофазово разделенной морфологией, но для статистического сополимера $p(VP30Az30PhM40)$ этого не происходит (рис. 7, б). Более того, после облучения в течении 1,5 часа наблюдается падение величины D как для *Azo*, так и для PhM групп, т.е. происходит постепенное стирание дихроизма. Следовательно, микрофазово разделенная структура полимерного комплекса играет важную роль в механизме и протекании фотоориентационных процессов, а также в проявлении кооперативного

эффекта между фотохромными и нефотохромными мезогенными группами.

Повторное облучение пленки комплекса $pVP30Az30-b-pPhM40-b-pVP30Az30$ линейно-поляризованным светом с плоскостью поляризации повернутой на 90° (фотопереориентация) приводит сначала к быстрому падению дихроизма обоих мезогенных групп 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. Процесс фотопереориентации азобензольных фрагментов сопровождается кооперативной переориентацией фенилбензоатных групп, которая, как и при фотоориентации, протекает с некоторым запаздыванием (рис. 8 а).

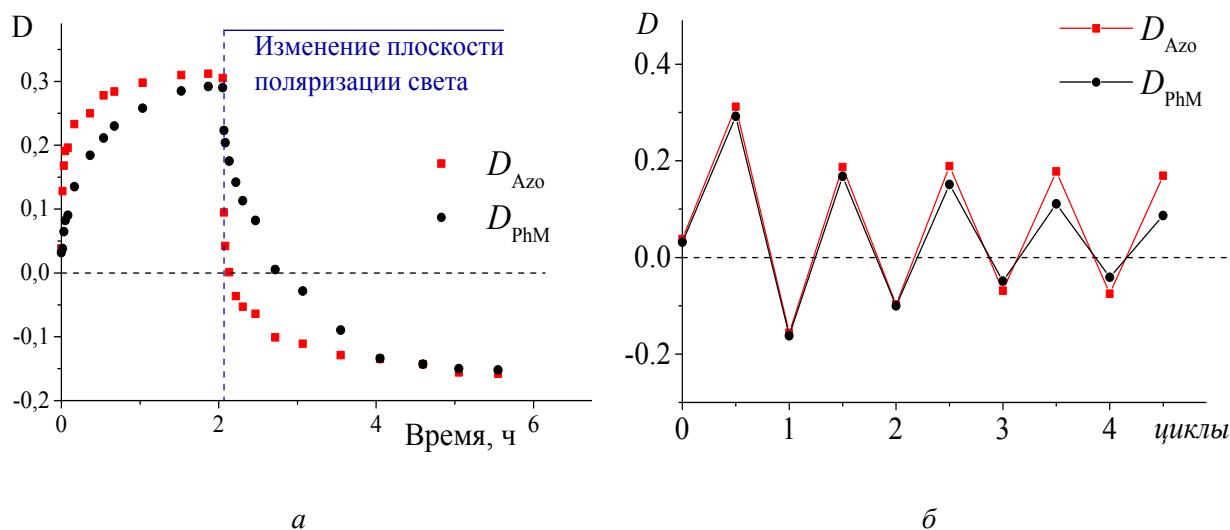


Рис. 8. Кинетика изменения дихроизма азобензольных и фенилбензоатных групп в ходе фотоориентации и фотопереориентации (а) и циклов фотопереориентации (б) для пленок комплекса триблок-сополимера pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀. Условия облучения: $\lambda = 457$ нм, $I = 70$ мВт/см²

Fig. 8. Kinetics of changes in the dichroism of azobenzene and phenylbenzoate groups during photoorientation and photoreorientation (a) and photoreorientation cycles (b) for films of the pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀ triblock copolymer complex. Irradiation conditions: $\lambda = 457$ nm, $I = 70$ mW/cm²

Предельные значения фотоиндуцированного дихроизма, достигаемые при фотопереориентации, для обоих типов мезогенных групп триблок-сополимера pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀ оказываются ниже, чем при фотоориентации. Характерно, что при циклическом облучении образца комплекса триблок-сополимера значения дихроизма, соответствующие ориентации *Azo* и *PhM* групп, наведенной при первом облучении, меняются не значительно, значения дихроизма для противоположной ориентации становятся меньше по абсолютному значению (рис. 8, б). Такое поведение можно объяснить своего рода «эффектом памяти», т.е. полимер при первом облучении «запоминает» ориентацию мезогенных групп и последующая фотопереориентация приводит к меньшему значению дихроизма,

которое становится все меньше от цикла к циклу. А вот при обратном изменении ориентации величина дихроизма всегда примерно равна 0,2.

Как уже говорилось ранее, для комплекса триблок-сополимера наряду с фотоориентацией характерно образование гомеотропной ориентации азобензольных и фенилбензоатных групп. По всей видимости, данный процесс протекает каждый раз при повторном облучении пленки линейнополяризованным светом, что сопровождается падением средней оптической плотности $A^*_{ср}$ обеих мезогенных групп с ростом числа циклов облучения (рис. 9). Интересно отметить, что падение средней оптической плотности для азобензольных групп более выражено, чем для фенилбензоатных, и после четвертого цикла облучения равно 40 % и 20 %, соответственно.

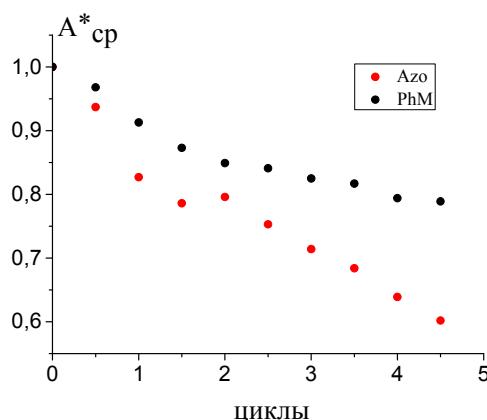


Рис. 9. Изменение средней оптической плотности $A^*_{\text{ср}}$ пленок триблок-сополимера $\text{pVP}_{30}\text{AzO}_{30}$ - b - pPhM_{40} - b - $\text{pVP}_{30}\text{AzO}_{30}$ в ходе циклов фотопереориентации под действием линейно-поляризованного света для азобензольных *Azo* и фенилбензоатных *PhM* групп

Fig. 9. Changes in the average absorbance A^*_{av} of $\text{pVP}_{30}\text{AzO}_{30}$ - b - pPhM_{40} - b - $\text{pVP}_{30}\text{AzO}_{30}$ triblock copolymer films during photoreorientation cycles under the action of linearly polarized light for azobenzene *Azo* and phenylbenzoate *PhM* groups

Выводы

Суммируя полученные данные можно сделать следующие выводы. На примере трех супрамолекулярных комплексов различной архитектуры с водородно связанными азобензольсодержащими фотохромными группами изучены особенности процессов фотоиндукционной ориентации в их аморфизованных пленках. При облучении пленок линейно поляризованным светом наибольшие значения наведенного дихроизма D достигаются в комплексах триблок-сополимера $\text{pVP}_{30}\text{AzO}_{30}$ - b - pPhM_{40} - b - $\text{pVP}_{30}\text{AzO}_{30}$ и статистического сополимера $\text{pVP}_{30}\text{AzO}_{30}$. Для статистического сополимера $\text{p(VP}_{30}\text{AzO}_{30}\text{PhM}_{40})$ и блок-сополимера $\text{pVP}_{30}\text{AzO}_{30}$ - b - pPhM_{40} - b - $\text{pVP}_{30}\text{AzO}_{30}$, содержащих одинаковые фотохромные и нефотохромные мезогенные группы, в процессе облучения наблюдается кооперативный эффект ориентации мезогенных групп. Однако рост дихроизма для *PhM* групп, ковалентно связанных с полимерной цепью, происходит с запаздыванием, что вероятно связано с некоторым перераспределением свободного объема, которое не может реализоваться без конформационных перестроек основной цепи. Наведение дихроизма

азобензольных групп при облучении линейно-поляризованным светом пленки полимера $\text{pVP}_{30}\text{AzO}_{30}$ связано с фотоселекцией, которая сопровождается образованием гомеотропной ориентации азобензольных групп. В тоже время, процесс фотоориентации, при котором фотохромные группы изменяют свою ориентацию в плоскости образца, не происходит. Анализ фотоориентационных процессов в пленках комплексов полимеров $\text{pVP}_{30}\text{AzO}_{30}$ - b - pPhM_{40} - b - $\text{pVP}_{30}\text{AzO}_{30}$ и $\text{p(VP}_{30}\text{AzO}_{30}\text{PhM}_{40})$ показал, что в них реализуются два конкурирующих процесса: фотоориентация мезогенных и фотохромных групп полимеров в плоскости образца и фотоиндукционная гомеотропная их ориентация вдоль нормали к ней. Высказано предположение, что обнаруженный при циклах фотоориентации «эффект памяти» определяется морфологической особенностью комплекса триблок-сополимера.

Благодарность: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00071, <https://rscf.ru/project/22-73-00071/>.

Acknowledgment: The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-73-00071, <https://rscf.ru/project/22-73-00071/>.

Список литературы / References

1. Todorov T., Nikolova L., Tomova N. Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. *Appl. Opt.*, 1984, **23** (23), 4309. DOI: 10.1364/ao.23.004309.
2. Smart light-responsive materials: azobenzene-containing polymers and liquid crystals / Ed. by Y. Zhao, T. Ikeda. Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2009. 544 p.
3. Seki Ta. New strategies and implications for the photoalignment of liquid crystalline polymers. *Polymer*, 2014, **46**, 751–768. DOI: 10.1038/pj.2014.68.
4. Shibaev V., Bobrovsky A., Boiko N. Photoactive liquid crystalline polymer systems with light-controllable structure and optical properties. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28**, 729–836. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00086-2.
5. O’Neill M., Kelly S.M. Photoinduced surface alignment for liquid crystal displays. *Phys. D: Appl. Phys.*, 2000, **33** (10), R67–R84. DOI: 10.1088/0022-3727/33/10/201.
6. Cimrova V., Neher D., Kostromine S., Bieringer T. Optical anisotropy in films of photoaddressable polymers. *Macromolecules*, 1999, **32** (25), 8496. DOI: 10.1021/ma991030t.

7. Akira Emoto, Takashi Fukuda, Daisuke Barada. Asymmetric polarization conversion in polarization holograms with surface relief. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, **47** (5), 3568–3571. DOI: 10.1143/JJAP.47.3568.
8. Labarthe F.L., Buffeteau T., Sourisseau C. Time dependent analysis of the formation of a half-period surface relief grating on amorphous azopolymer films. *Appl. Phys.*, 2001, **90** (7), 3149–3158. DOI: 10.1063/1.1399025.
9. Stockermans R., Ivanov M., Rochon P. Phase shift upon resonant coupling into a thin corrugated optical waveguide. *Opt. Lett.*, 2007, **32** (13), 1815–1817. DOI: 10.1364/ol.32.001815.
10. Beeckman J., Neyts K., Vanbrabant P.J.M. Liquid crystal photonic applications. *Optical Eng.*, 2011, **50** (8), 081202 (18 p.). DOI: 10.1117/1.3565046.
11. Леонов А. Ю., Бугаков М. А., Бойко Н. И., Шибаев В. П. Взаимосвязь молекулярного строения и фотооптических свойств гребнеобоаенных азобензол-содержащих полимеров // Жидк. крист. и их практич. использ. 2020. Т. 20, № 1. С. 19–26. [Leонов A.Yu., Bugakov M.A., Boiko N.I., Shibaev V.P. The effect of molecular structure of side-chain azobenzene-containing polymers on their photooptical properties. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, **20** (1), 19–26. DOI: 10.18083/LCAppl.2020.1.19].
12. Takahiro Seki. New strategies and implications for the photoalignment of liquid crystalline polymers. *Polymer*, 2014, **46** (11), 751–768. DOI: 10.1038/pj.2014.68.
13. Ho M.S., Natansohn A., Rochon P. Azo-polymers for reversible optical storage. 7. The effect of the size of the photochromic groups. *Macromolecules*, 1995, **28** (18), 6124–6127. DOI: 10.1021/ma00122a020.
14. Bugakov Miron, Sakhno Oksana, Boiko Natalia, Ryabchun Alexander. Polarization gratings in azobenzene-based fully liquid crystalline triblock copolymer. *Macromol. Rapid Commun.*, 2019, **40**, 1900412 (6 p.). DOI: 10.1002/marc.201900412.
15. Bobrovsky Alexey, Shibaev Valery, Cigl Martin, Hamplová Véra, Novotná Vladimíra. 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
16. Шибаев В. П., Бобровский А. Ю. Жидкокристаллические полимеры: тенденции развития и фотоуправляемые материалы // Успехи химии. 2017. Т. 86, № 11. С. 1024–1072. [Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu. Liquid crystalline polymers: development trends and photocontrollable materials. *Russ. Chem. Rev.*, 2017, **86** (11), 1024–1072. DOI: 10.1070/RCR4747.
17. Kato T., Mizoshita N., Kanie K. Hydrogen-bonded liquid crystalline materials: supramolecular polymeric assembly and the induction of dynamic function. *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22** (11), 797–814. DOI: 10.1002/1521-3927(20010701)22:11<797::AID-MARC797>3.0.CO;2-T.
18. Kato T., Frechet J.M.J. Stabilization of a liquid-crystalline phase through noncovalent interaction with a polymer side chain. *Macromolecules*, 1989, **22** (9), 3818–3819. DOI: 10.1021/ma00199a060.
19. Takashi Kato, Norihiro Mizoshita, Kenji Kishimoto. Functional liquid-crystalline assemblies: self-organized soft materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45** (1), 38–68. DOI: 10.1002/anie.200501384.
20. Kulikovska O., Goldenberg L.M., Stumpe J. Supramolecular azobenzene-based materials for optical generation of microstructures. *Chem. Mater.*, 2007, **19** (13), 3343–3348. DOI: 10.1021/cm070512d.
21. Vapaavuori J., Bazuin C.G., Priimagi A. Supramolecular design principles for efficient photoresponsive polymer-azobenzene complexes. *Mater. Chem. C*, 2018, **6** (9), 2168–2188. DOI: 10.1039/c7tc05005d.
22. Zettsu N., Ogasawara T., Mizoshita N., Nagano S., Seki T. Photo-triggered surface relief grating formation in supramolecular liquid crystalline polymer systems with detachable azobenzene unit. *Adv. Mater.*, 2008, **20** (3), 516–521. DOI: 10.1002/adma.200701110.
23. Medvedev A.V., Barmatov E.B., Medvedev A.S., Shibaev V.P., Ivanov S.A., Kozlovsky M., Stumpe J. Phase behavior and photooptical properties of liquid crystalline functionalized copolymers with low-molecular-mass dopants stabilized by hydrogen bonds. *Macromolecules*, 2005, **38** (6), 2223–2229. DOI: 10.1021/ma048192w.
24. Барматов Е. Б., Медведев А. В., Иванов С. А., Барматова М. В., Шибаев В. П. Гребнеобразные фотохромные жидкокристаллические иономеры // Высокомол. соед., Серия А. 2001. Т. 43, № 2. С. 261–268. [Barmatov E.B., Medvedev A.V., Ivanov S.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. Comb-shaped photochromic liquid-crystal ionomers. *Vysokomol. Soed., Series A*, 2001, **43** (2), 261–268].
25. Yu Hui-Tao, Tang Jun-Wen, Feng Yi-Yu, Feng Wei. Structural design and application of azo-based supramolecular polymer systems. *Chinese J. Polym. Sci.*, 2019, **37**, 1183–1199. DOI: 10.1007/s10118-019-2331-z.
26. del Barrio J., Blasco E., Oriol L., Alcala R., Sanchez-Somolinos C. Diblock copolymer-azobenzene complexes through hydrogen bonding: self-assembly and stable photoinduced optical anisotropy. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2013, **51** (8), 1716–1725. DOI: 10.1002/pola.26523.

27. Biagio A., Bugakov M.A., Boiko N.I., Pagliusi P., Cipparrone G., Shibaev V.P. Photopatterning of azobenzene-containing liquid crystalline triblock copolymers: light-induced anisotropy and photo-stabilization. *Macromol. Rapid Commun.*, 2020, 2000384 (7 p.). DOI: 10.1002/marc.202000384.
28. Bugakov M., Boiko N., Abramchuk S., Zhu X., Shibaev V. Azobenzene-containing liquid crystalline block copolymer supramolecular complexes as a platform for photopatternable colorless materials. *Mater. Chem. C*, 2020, **8** (4). 1225–1230. DOI: 10.1039/c9tc06397h.
29. Zhao Y.Y., Qi B., Tong X., Zhao Y.Y. Synthesis of double side-chain liquid crystalline block copolymers using RAFT polymerization and the orientational cooperative effect. *Macromolecules*, 2008, **41** (11), 3823–3831. DOI: 10.1021/ma8000302.

Вклад авторов:

- ¹**Бойко Н. И.** – концепция исследования, синтез мономеров и прекурсоров, написание и редактирование статьи.
²**Бугаков М. А.** – синтез полимеров, изучение их фазового поведения и фотооптических свойств, редактирование статьи.
³**Шибаев В. П.** – редактирование статьи.

Contributions of the authors:

¹**Boiko N. I.** – the concept of the study, synthesis of monomers and precursors, writing, discussion and editing of the paper.

²**Bugakov M. A.** – synthesis of polymers, study of their phase behavior and photo-optical properties, discussion and editing of the paper.

³**Shibaev V. P.** – discussion and editing of the paper.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹orcid: 0000-0003-3544-9556

²orcid: 0000-0003-3379-4591

³orcid: 0000-0002-8894-4211

Поступила 25.04.2023, одобрена 23.05.2023, принята 30.05.2023
Received 25.04.2023, approved 23.05.2023, accepted 30.05.2023