1.3. Сведения о фактическом выполнении плана работы на год

Работа состояла из двух крупных разделов, включающих исследование жидкокристаллических (ЖК) блок-сополимеров (1.3.1) и изучение новых механочувствительных холестерических ЖК композитов и фотохромных полимерных сеток (1.3.2).

1.3.1. ЖК блок-сополимеры, как материалы для голографической записи поляризационных дифракционных решеток.

Несмотря на все преимущества азобензолсодержащих полимеров, как сред для голографической записи, их важной особенностью является чувствительность к синей и зеленой области видимого спектра, что несколько ограничивает возможности потенциального использования оптических элементов на их основе. Для решения этой проблемы мы разработали подход, основанный на использовании в качестве материалов для голографической записи пленок комплексов гребнеобразных фотохромных ЖК триблок-сополимеров (ТВС), содержащих центральный мезогенный фенилбензоатный ЖК субблок и периферийные поливинилпиридиновые субблоки с водородно-связанными азобензольными группами (Рис.1).

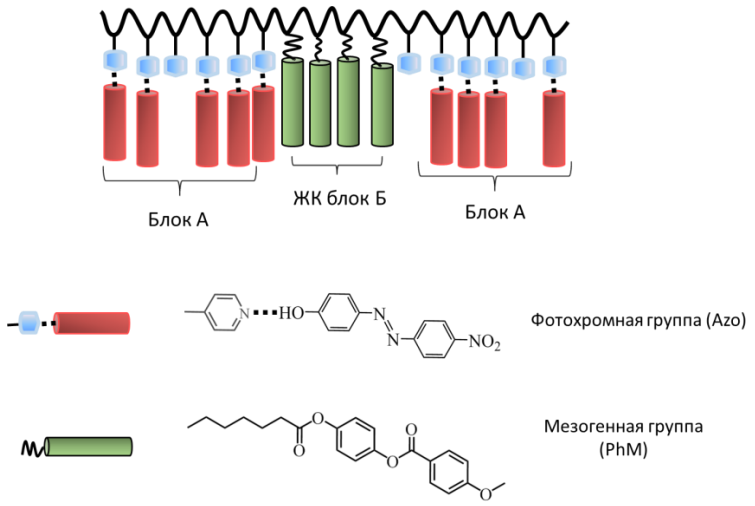


Рисунок 1. *Схематическое изображение гребнеобразного ЖК триблок-сополимерного комплекса с водородно-связанными фотохромными группами.*

Запись на этих пленках поляризационной дифракционной решетки вследствие кооперативной ориентации обоих типов групп, с последующим удалением из пленки азобензольных фрагментов, должна приводить к получению бесцветных пленок с сохранением записанной дифракционной решетки.

Таким образом, эта часть проекта включала следующие нижеуказанные основные этапы.

1. *Синтез и фазовое поведение ТВС*

Для получения ЖК фотохромных ТВС сначала методом радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи по механизму присоединение-фрагментация (ОПЦ-полимеризация) были синтезированы симметричные ЖК триблок-сополимеры метакрилового ряда АБА типа, содержащие центральный субблок Б с фенилбензоатными мезогенными группами, и периферийные поливинилпиридиновые субблоки А [М.А. Бугаков, Н.И. Бойко, Е.В. Черникова, С.С. Абрамчук, В.П. Шибаев «Новые гребнеобразные триблок-сополимеры, содержащие жидкокристаллический блок и аморфные блоки поливинилпиридина: синтез и свойства» // *Высокомолекулярные соединения. Серия С,* 2018, т. 60, № 1, с. 5-16].

Затем, согласно разработанной нами схеме (Рис.2),в данные триблок-сополимеры было введено азобензольное производное за счет образования водородной связи между его фенольной группой и пиридиновыми звеньями макромолекулы pVP. Введенное азобензольное производное полностью связывается с пиридиновыми группами, что доказано методом ИК-спектроскопии. Используя данный подход, было получено пять различных композиций ТВС (Табл. 1)

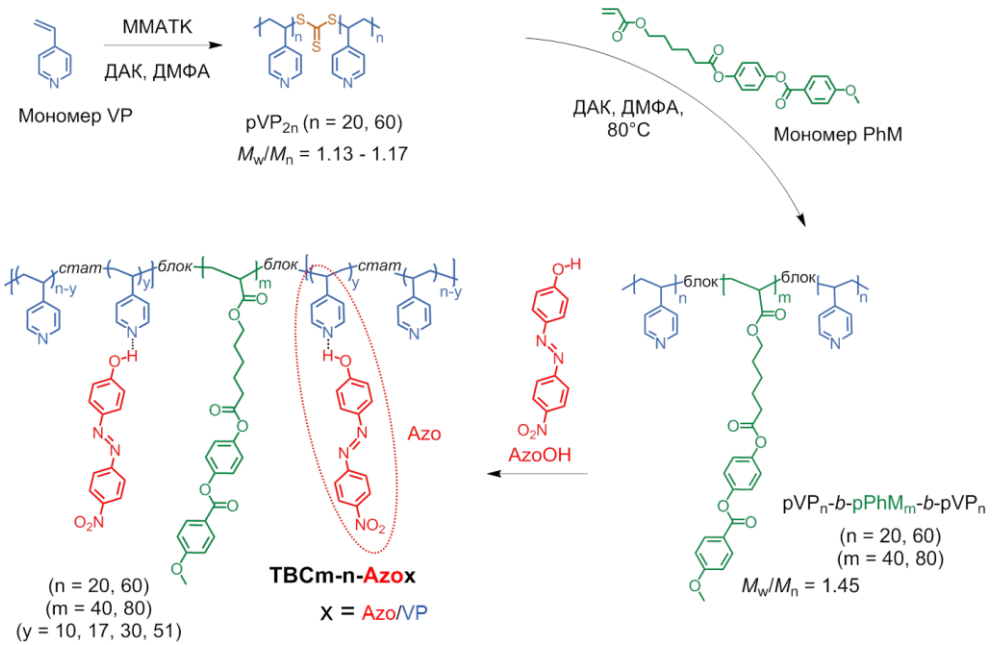


Рисунок 2. *Схема синтеза триблок-сополимерного комплекса с водородно-связанными азобензольными группами. Комплексы обозначаются аббревиатурой* ***TBCm-n-Azox****, где m и n – степень полимеризации ЖК блока с фенилбензоатными группами и поливинилпиридинового блока соответственно. X обозначает молярное соотношение азобензолсодержащего фенола к пиридиновым группам (степень комплексообразования).*

Таблица 1. *Композиции ЖК триблок-сополимерных комплексов*

комплексы	**Azo/VP [mol]**	**ω(PhM)∗**	**ω(VPAzo)∗∗**
TBC*40-60*-Azo*0.85*	0.85	0,38	0,62
TBC*40-60*-Azo*0.50*	0.5	0,44	0,56
TBC*40-20*-Azo*0.85*	0.85	0,65	0,35
TBC*40-2*0-Azo*0.50*	0.50	0,70	0,30
TBC*80-2*0-Azo*0.85*	0.85	0,79	0,21

ω(PhM)∗ - весовая доля мезогенного ЖК блока
ω(VPAzo)∗∗ - весовая доля фотохромного блока

Все полученные ЖК фотохромные ТВС образуют нематическую мезофазу с характерной мраморной текстурой и характеризуются микрофазовым разделением. Для ТВС с короткими фотохромными субблоками наблюдается образование цилиндрической микрофазово-разделенной структуры, а для ТВС с длинными фотохромными субблоками - ламеллярной микрофазово-разделенной структуры (Рис.3). Согласно данным ПЭМ, *TBC40-60-Azo0.85 и* TBC*40-60*-Azo*0.50* характеризуются ламеллярной морфологией с характерным периодом 14-15 нм. В тоже время TBC*40-20*-Azo*0.85,* TBC*40-2*0-Azo*0.50 и* TBC*80-2*0-Azo*0.85*характеризуются нерегулярной цилиндрической морфологией, в которой непрерывная матрица образована PhM группами, а цилиндры – фотохромными блоками.

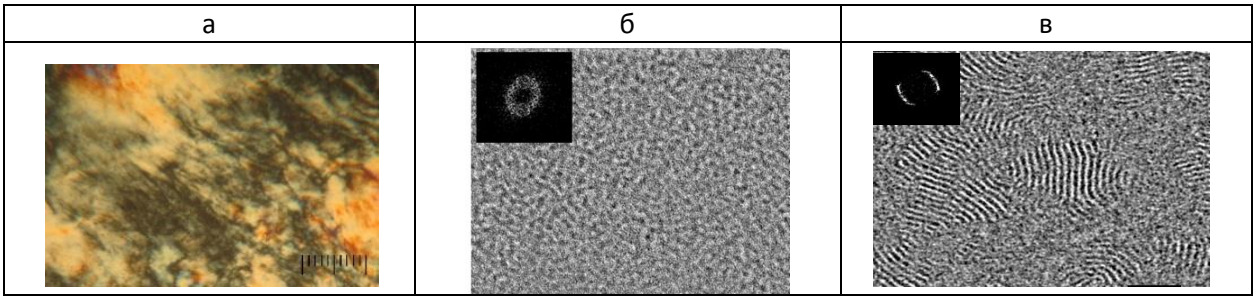


Рисунок 3. *Микрофотография мраморной текстуры TBC40-60-Azo0.85 полученная методом ПОМ (а), микрофотография цилиндрической микрофазово-разделенной структуры TBC40-20-Azo0.85 (б) и микрофотография ламеллярной микрофазово-разделенной структуры TBC40-60-Azo0.85 (в), полученные методом ПЭМ. На врезках приведены изображения, рассчитанные на основе изображений ПЭМ алгоритмом быстрого преобразования Фурье.*

2. *Фотоориентационные процессы в тонких пленках ТВС*

2.1. Фотоориентационные процессы вызванные облучением тонких пленок ТВС с циклическим изменением направления линейно поляризованного света (фотоориентация и фотопереориентация, наведенный дихроизм D, влияние отжига пленки).

При облучении пленок азобензолсодержащих полимеров линейно-поляризованным видимым светом (457 нм) наблюдается наведение фотоиндуцированной ориентации (дихроизма D) азобензольных групп. Это явление связано с циклическим процессом E-Z-E фотоизомеризации азобензольных групп, сопровождающейся вращательной диффузией хромофоров. Как следствие, происходит ориентация азобензольных групп в направлении перпендикулярном плоскости поляризации света (Рис.4).

Исследование фотоориентации проводили на аморфизованных пленках ТВС, полученных методом spin-coating. Для оценки степени ориентации мезогенных групп использовалась величина линейного дихроизма $D = A_{\perp}-A_{\parallel}/A_{\perp}+A_{\parallel}$, где $A_{\parallel}$ и $A_{\perp}$ – поляризованное поглощение, измеренное при параллельной и взаимно перпендикулярной ориентации плоскости поляризации сканирующего луча спектрометра и облучающего света, соответственно.

Пленки всех ТВС имеют интенсивную полосу поглощения при 377 нм, которая соответствует π-π* переходу азобензольных групп (Рис.5а). Оптическая плотность данной полосы поглощения использовалась для расчета величины дихроизма Azo групп. Интенсивная полоса поглощения при 260 нм в пленках ТВС связана с присутствием фенилбензоатных звеньев и по оптической плотности на этой длине волны рассчитывался дихроизм PhM групп.

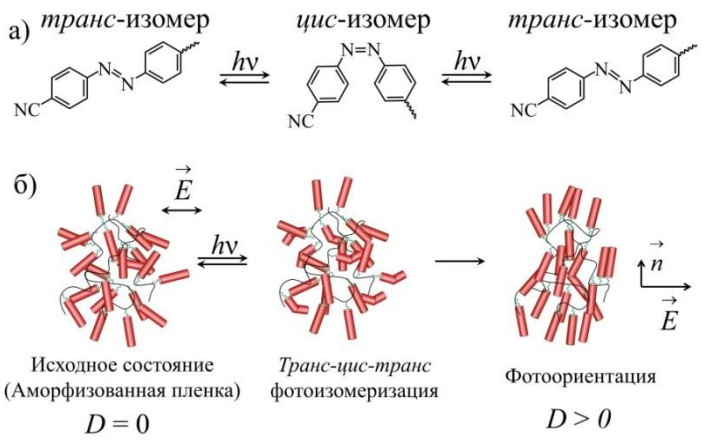


Рисунок 4. *Общая схема протекания процесса транс-цис-транс изомеризации азобензольных производных (а) и схема наведения фотоиндуцированной анизотропии в аморфизованных пленках азобензолсодержащих полимеров под действием линейно-поляризованного света (б).*

Рассмотрим полученные результаты на примере двух ТВС, различающихся только длиной поливинилпиридиновых субблоков с одинаковой степенью комплексообразования равной 0,5. Облучение пленок ТВС*40-60*-Azo*0.50* *и* ТВС*40-2*0-Azo*0.50*линейно-поляризованным светом (λ = 457 нм, I = 70 мВт/см^2) сопровождается ростом наведенного дихроизма Azo групп от времени экспозиции (Рис.5б). Кроме того, вместе с ориентацией Azo фрагментов наблюдается также и ориентация нефотохромных PhM групп, т.е. фотоориентация сопровождается кооперативным эффектом, «захватывающим» фотохромные и нефотохромные группы (Рис.5в).

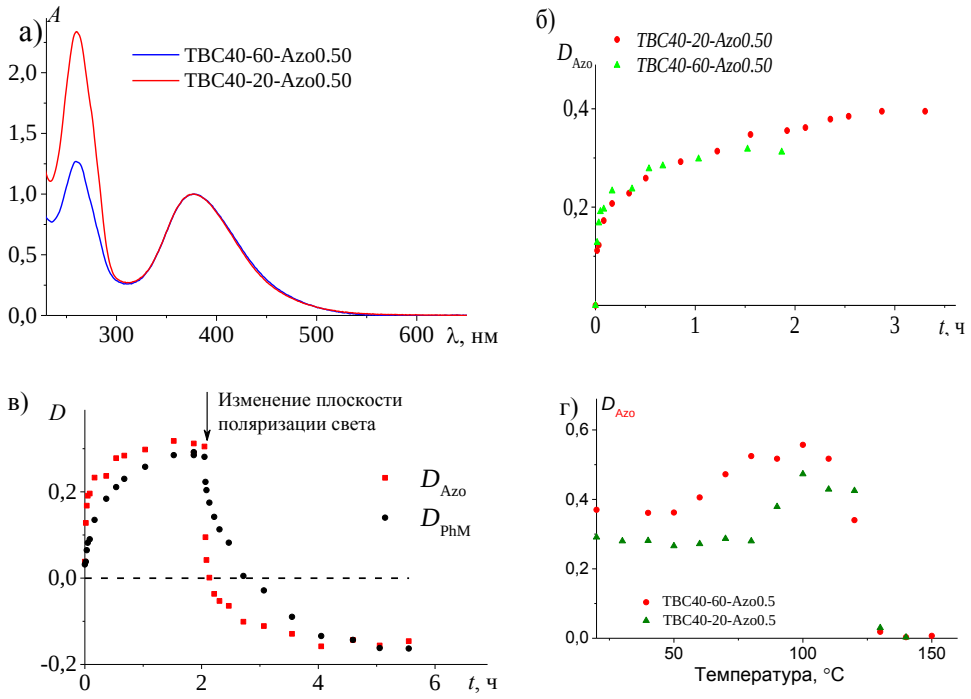


Рисунок 5. *Спектры поглощения аморфизованных пленок ТВС (а), кинетика роста дихроизма Azo (D_{Azo}) групп в пленках ТВС (б), кинетика роста дихроизма Azo (D_{Azo}) и PhM (D_{PhM}) групп в пленке ТВС40-60-Azo0.50 в ходе фотоориентации и фотопереориентации (в),изменение дихроизма Azoгрупп в фотоориентированных пленках комплексов в ходе их отжига при различных температурах (г).*

Отметим, что на начальном этапе облучения пленок ТВС рост дихроизма PhM групп происходит несколько медленнее, чем рост дихроизма Azo групп. Однако при дальнейшем облучении значения дихроизма для обоих типов групп становятся примерно одинаковыми. Как было указано выше, данные триблок-сополимеры характеризуются наличием микрофазово-разделенной структуры и, по всей видимости, «передача» ориентации от Azo групп к PhM группам через границу раздела микрофаз требует дополнительного времени.

Повторное облучение фотоориентированного образца ТВС линейно-поляризованным светом, но с другой ориентацией плоскости поляризации приводит к *фотопереориентации* Azo и PhM групп, однако это сопровождается меньшими значениям и фотоиндуцированного дихроизма (Рис.5в). Как показали наши исследования, это

связано с накоплением в ходе облучения гомеотропно-ориентированных Azo групп (т.е выстраиванием их длинных осей перпендикулярно плоскости подложки).

Отжиг фотоориентированных пленок ТВС выше температуры стеклования pPhM субблока приводит к росту дихроизма как Azo так и PhM групп (Рис.5 г, Табл.2). Рост дихроизма в ходе отжига фотоориентированных пленок мезогенсодержащих полимеров обычно связывают с образованием ЖК фазы. Следовательно, наличие нематогенного PhM субблока в аморфизованной пленке ТВС приводит к образованию нематической мезофазы в процессе отжига, что способствует наведению большей величины дихроизма **Azo** групп как в ходе фотоориентации, так и при отжиге.

Таблица 2. *Предельные значения наведенного дихроизма Dдля Azo и PhM групп в процессе фотоориентации и отжига*

комплексы	D_{Azo*}	D_{PhM*}	D_{Azo**}	D_{PhM**}
ТВС*40-60*-Azo*0.50*	0.31	0.29	0.47	0.33
ТВС*40-20*-Azo*0.50*	0.40	0.38	0.56	0.46

∗Фотоориентация, ∗∗ Отжиг

2.2. *Запись голографических дифракционных решеток в пленках ЖК фотохромных ТВС (дифракционная эффективность* η *и фотоиндуцированное линейное двулучепреломление* $|\Delta n^L|$ *до и после удаления хромофоров из пленок, влияние отжига)*

Описанные выше особенности кооперативного поведения азобензольных и фенилбензоатных групп при фотоориентации и отжиге пленок ТВС наблюдались на масштабах всего образца. Для измерения локальной оптической анизотропии мы использовали голографический метод записи дифракционных решёток, основанный на записи интерференционной картины, создаваемой двумя когерентными лучами от аргонового лазера с взаимно противоположной циркулярной поляризацией, направленными на одну область пленки ТВС (Рис.6). Получаемая интерференционная картина характеризуется постоянной интенсивностью света, но периодически изменяющейся линейной поляризацией с заданным периодом в 20 мкм. За записью решеток следили с помощью луча He-Ne лазера. Используя измеренные величины интенсивности +1 первого дифракционного максимума, рассчитывали дифракционную эффективность η записанных решеток и величину фотоиндуцированного двулучепреломления согласно следующим соотношениям:

$$\eta(t) = \frac{I_{+1}(t)}{I_0} \cdot 100\%$$

Где I_0 - интенсивности падающего луча красного лазера, $I_{+1}(t)$ - зависимость интенсивности +1-ого дифракционного максимума от времени.

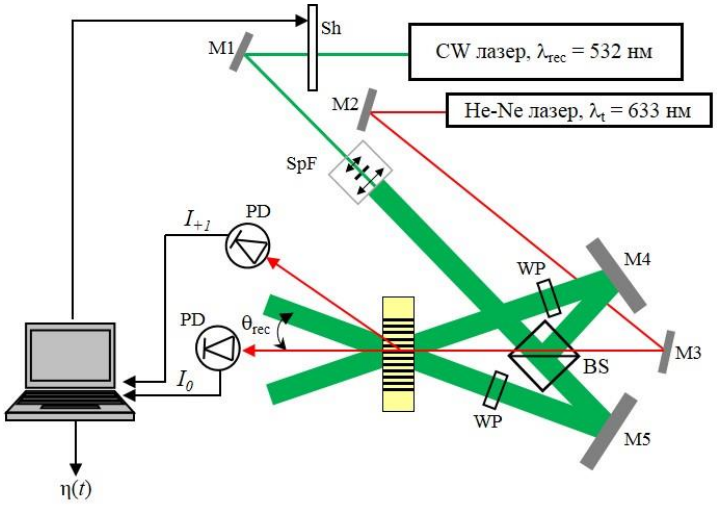


***Рисунок 6**. Схема установки, использованной для записи дифракционных решеток. M1-M5 – зеркала, WP – волновые пластины, PD – фотодиоды, BS – делитель лазерного пучка, Sh – управляемая шторка, SpF – пространственный фильтр.*

При условии, что записанные на пленках ТВС голограммы представляют собой чистые поляризационные решетки без поверхностно-рельефных решеток (SRGs) фотоотклик материалов с точки зрения линейного фотоиндуцированного двулучепреломления $|\Delta n^L|$ рассчитывали согласно следующему выражению:

$$\eta_{\pm 1} = \frac{I_{\pm 1}}{I_0} = \frac{\sin(\Delta\varphi)^2}{2}$$

где $\Delta\varphi = \pi\Delta n^L d/\lambda P_{robe}$ фотоиндуцированная оптическая фазовая задержка, d– толщина пленки, λP_{robe} -длина волны зондирующего луча.

<u>*Исследование дифракционной эффективности*</u> записанных решеток показало, что η растет с увеличением времени записи (Рис.7 а) и его наибольшие значения достигнуты для пленок ТВС*80-2*0-Azo*0.85*. Облучение аморфизованных пленок ТВС приводит к записи дифракционных решеток, которые хорошо видны в поляризационный микроскоп (Рис. 7б, в). Если часть пленки, на которой уже записана решетка, повторно облучается интерференционной картиной, то можно записать еще одну решетку (Рис.7в), так называемое азимутальное мультиплексирование. При этом на дифрактограмме в первом случае будут присутствовать два дифракционных максимума 1-го порядка, а во втором – четыре, если пробный пучок линейно поляризован и записана ортогональная решетка.

Отжиг пленок ТВС, облученных поляризованной интерференционной картиной, приводит к существенному увеличению дифракционной эффективности. Для достижения равновесного состояния образец выдерживали при каждой температуре до постоянства значения величины дифракционной эффективности (~ 20 мин.). Величина усиления дифракционной эффективности зависит от химической структуры блок-сополимеров. Согласно данным, представленным в Табл.3, наблюдается заметное влияние массовой доли субблока PhM на усиление дифракционной эффективности. В целом увеличение массовой доли субблока PhM приводит к более высокому значению η. Следует отметить, что после отжига записанные в пленках ТВС решетки характеризуются свойствами типичных поляризационных решеток, поскольку их дифракционная эффективность не зависит от направления плоскости поляризации линейно поляризованного зондирующего пучка (Рис.7 г.).

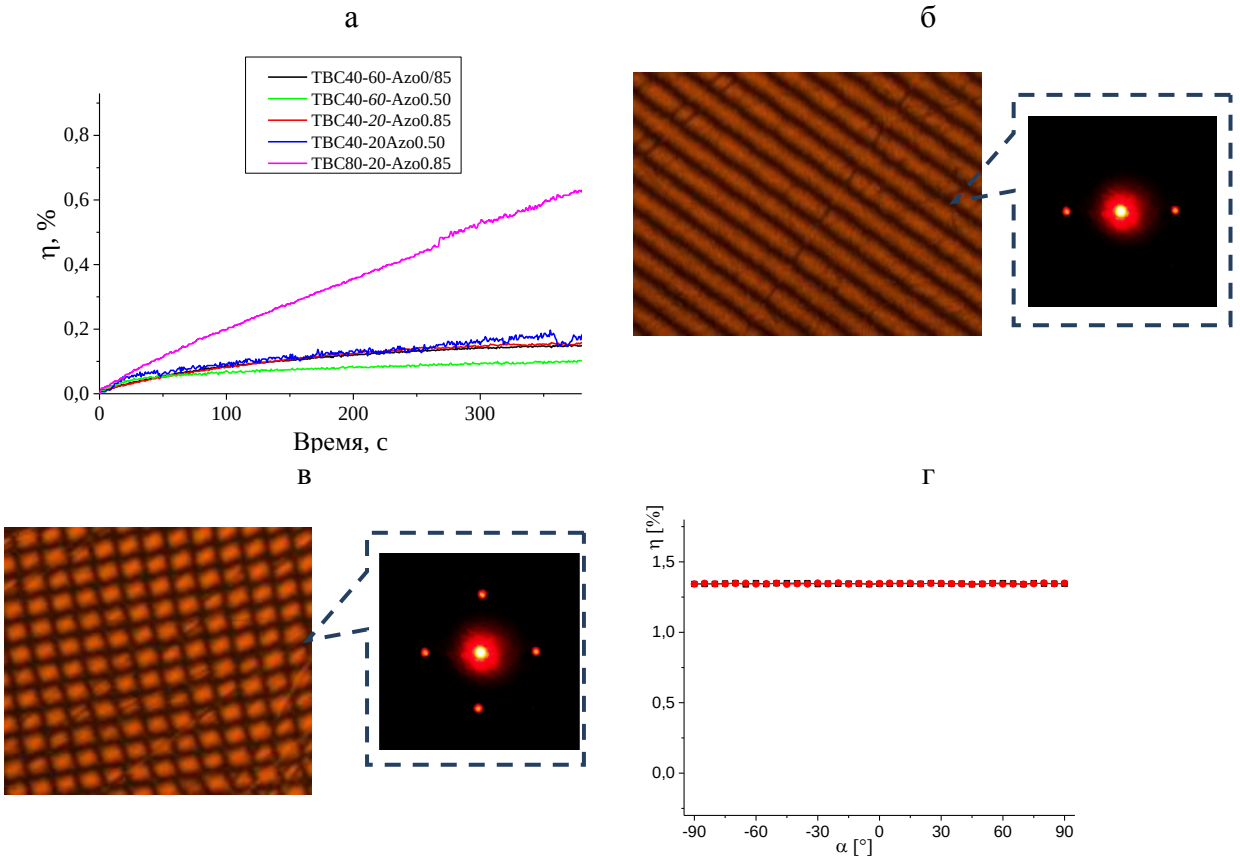


Рисунок.7 *Эволюция дифракционной эффективности решетки в пленках ТВС в зависимости от времени записи (а), ПОМ изображение записанной решетки в пленке ТВС80-20-Azo0.85 и соответствующая дифрактограмма (б), ПОМ изображение записанных двух решеток в пленке ТВС80-20-Azo0.85и соответствующая дифрактограмма в случае линейно-поляризованного пробного пучка He-Ne лазера (в), дифракционная эффективность ± 1 порядка как функция азимутального угла α линейно-поляризованного зондирующего луча для пленки* ТВС40-20-Azo *0.85(г).*

Фотоиндуцированное двулучепреломление $|\Delta n^L_p|$, оцененное по величине дифракционной эффективности после голографической записи демонстрирует Рисунок 8. Видно, что отклик ТВС на воздействия интерференционного поля сильно коррелирует с величиной степени комплексообразования (Azo/VP). Как было указано ранее, вследствие кооперативного эффекта, Azo группы «запускают» ориентацию нефоточувствительных PhM групп. Образцы ТВС со степенью комплексообразования 0.85 достигают более высокого значения фотоиндуцированного двойного лучепреломление $|\Delta n_p^L|$, чем образцы с Azo / VP = 0.5, независимо от длины блоков (Рис.8, красные столбцы). Эта тенденция наблюдается и при отжиге облученных пленок ТВС в которых $|\Delta n_a^L|$ растет за счет стабилизации ориентации Azo групп нефотохромными PhM группами при образовании ЖК фазы (Рис.8, черные столбцы).

Таблица 3. *Весовые доли нематогенного субблока (*ω(PhM)*), значения дифракционной эффективности, достигнутые при облучении (I) и после отжига (II).*

Комплексы	**ω(PhM)**	**Дифракционная эффективность, η**		**Толщина пленки (нм)**
		I	**II**	
ТВС*40-20*-Azo*0.85*	0,65	0.15	1.30	350
ТВС*40-20*-Azo*0.50*	0,70	0.27	0.66	460
ТВС*80-20*-Azo*0.85*	0,79	0.67	1.93	550

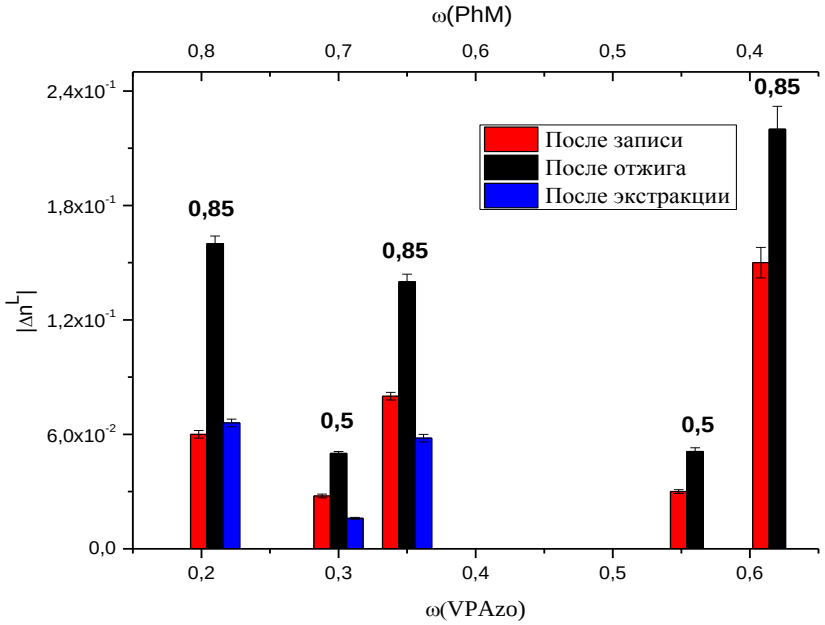


Рисунок 8. *Значения фотоиндуцированного линейного двулучепреломлениядля пленок ТВС после различных процессов: запись голографических решеток, после отжиг пленок и после экстракции Azo групп из пленки ТВС с записанной решеткой.*

3. Получение бесцветных пленок ТВС с записанными голографическими решетками.

Интересной особенностью блок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами является возможность удаления из них фотохромных групп под действием селективного растворителя. Выбор растворителя задается его способностью растворять азобензольное производное и не растворять полимер. Так, выдержка пленки ТВС с записанной голографической решеткой в диэтиловом эфире (экстракция) приводит к практически полному удалению азобензольных групп (Рис.9), в то время как ориентация мезогенных фенилбензоатных групп, наведенная вследствие кооперативного эффекта между фотохромными и не фотохромными группами, сохраняется. Время выдержки пленок ТВС, необходимое для ее полного обесцвечивания, сильно зависит от химической структуры блок-сополимеров и варьировалась от 15 мин для ТВС40-60-Azo0,85 до 2 ч для ТВС80-20-Azo0,85. Такая разница объясняется различной морфологией ТВС: ламеллярная морфология по-видимому способствует проникновению растворителя, сокращая время, необходимое для полного изменение цвета пленки, а цилиндрическая, с непрерывной матрицей, образованной PhM звеньями - препятствует проникновению этилового эфира, тем самым продлевая время, необходимое для процесса экстракции.

Значения двулучепреломления в пленках ТВС после экстракции эфиром $|\Delta n_s^L|$ представлены на Рис.8 (синие столбцы).Видно, что обработка пленок ТВС приводит к снижению фотоиндуцированного двулучепреломления после отжига $|\Delta n_a^L|$. Пленки ТВС в которых преобладает фотохромный субблок относительно нематогенного pPhM субблока (ω(VPAzo) $\geq$0,56), т.е. ТВС40-60-Azox, проявляют полное стирание решетки после процесса экстракции. С другой стороны, ТВС с малым весом фотохромного блока (ω(VPAzo) $\leq$0,35) демонстрирует существенные $|\Delta n_s^L|$ значения после удаления красителя селективной экстракцией, что позволяет получать бесцветные образцы со стабильной решеткой при длительном воздействии белого, зеленого и даже синего света достаточно высокой интенсивности (Рис.9).

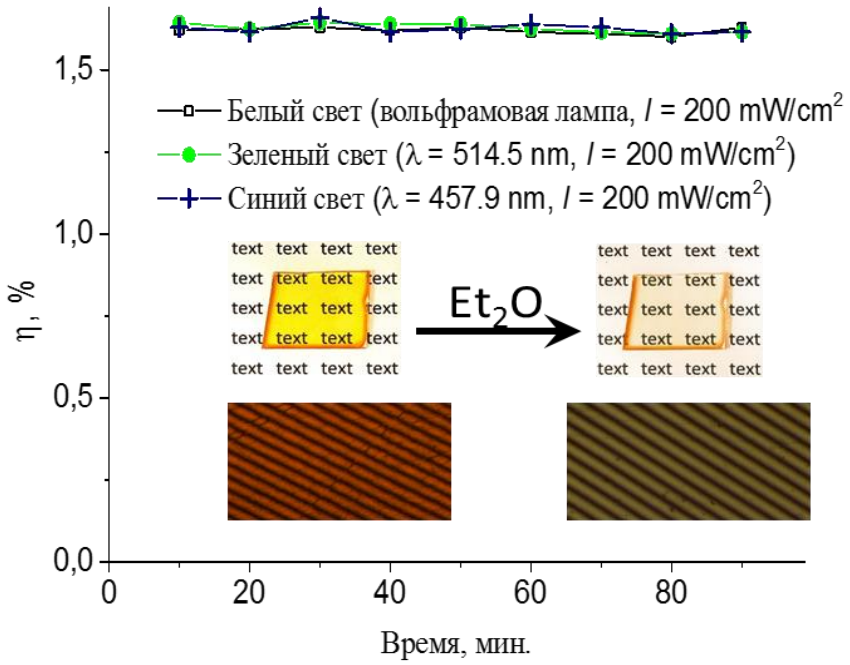


Рисунок 9. *Тестирование фотостабильности пленки TBC80-20-Azo0.85 после селективного удаления Azo хромофора: зависимость линейного двулучепреломления при облучении пленки различными источниками. На врезке фотография пленки до и после экстракции диэтиловым эфиром и соответствующие ПОМ изображения.*

Полученные результаты показывают, что вклад в оптическую анизотропию TBC в процессе вымывания диэтиловым эфиром вносят сохраняющие свою ориентацию PhM группы. Эти результаты предполагают, что относительное снижение линейного фотоиндуцированного двулучепреломления сильно зависит от степени полимеризации pPhM субблокаи соотношения Azo / VP групп в TBC.

Таким образом, в рамках данного проекта фоточувствительные комплексы триблок-сополимеров (TBC), содержащих центральный ЖК фенилбензоатный субблок и периферийные поливинилиридиновые субблоки с водородно-связанными азобензольными группами различной степени комплексообразования, представляют большой интерес, как среды для записи поляризационных решеток с использованием голографической техники. Установлено, что записанные дифракционные решетки являются поляризационными и для их голографической записи характерны те же особенности изменения ориентации фотохромных и нефотохромных групп, что и при фотоориентации под действием линейно-поляризованного света. Фотостабильность пленок TBC, с записанной поляризационной решеткой, после вымывания красителя позволяет рассматривать такие блок-сополимеры в качестве отличных кандидатов для создания

дифракционных оптических элементов с рабочим диапазоном во всей области видимого спектра

1.3.2. Изучение новых механочувствительных холестерических ЖК композитов и фотохромных полимерных сеток.

Этот раздел включает рассмотрение трех различных холестерических систем, включая 1) эластичные механочувствительные холестерические плёнки, 2) фотохромные и флуоресцентные ЖК композиты на основе пористых холестерических сеток и 3) фотохромные полимер-стабилизированные системы (представлена кинетика электрооптического отклика)

Результаты этих исследований кратко представлены в соответствующих разделах.

1. Механочувствительные композиты на основе холестерических жидких кристаллов диспергированных в эластичных полидиметилсилоксановых матрицах.

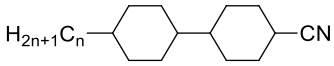
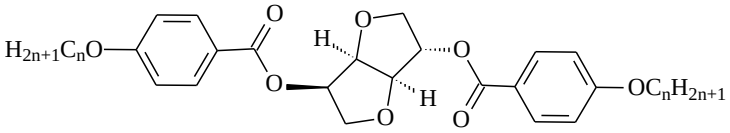
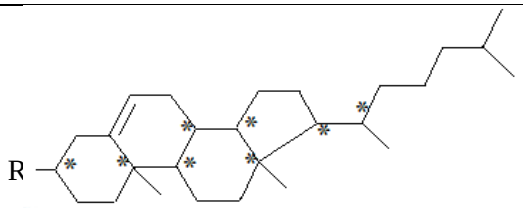
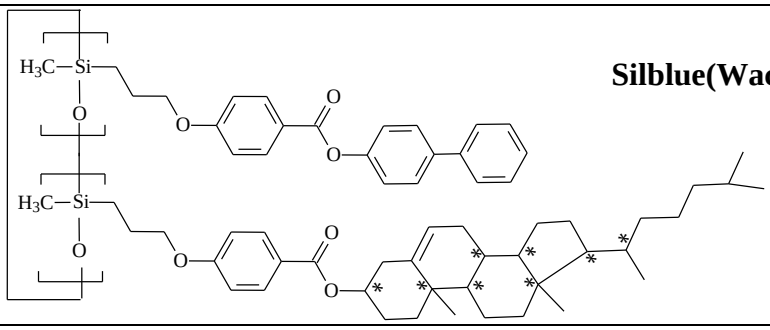
Основная задача этой части проекта – это получение механочувствительных композитов на основе эластичных полимерных матриц, содержащих капли холестерических жидких кристаллов микронного размера, а также «сэндвичевые» образцы, состоящие из слоя холестерика, помещённого между двумя эластичными полимерными плёнками. Ожидается, что растяжение плёнок таких композитов будет приводить к сдвигу пика селективного отражения света, т.е. изменению цвета плёнок. Согласно поставленной задаче, такие композиты должны обладать селективным отражением света в видимой области спектра и способны претерпевать многократную обратимую эластическую деформацию.

В ходе выполнения проекта, для получения таких композитов были приготовлены стабильные холестерические смеси, состав которых и структура компонентов приведены в табл. 4. За счёт варьирования состава смесей удалось получить селективное отражение света в синей, зелёной и красной областях спектра (табл. 4). Смесь **Chol 1** обладает высокой вязкостью за счёт высокого содержания олигомерного циклосилоксана.

В качестве полимерных матриц был использован сшитый полидиметилсилоксан, (ПДМС) так как он обладает хорошими механическими свойствами и ЖК смеси в нём абсолютно нерастворимы. Использование стирол-этилен-бутадиен-стирольного триблок-сополимера (**SEBS**) не позволило получить композиты с требуемыми свойствами из-за

полной или частичной растворимости в этом полимере всех приготовленных холестерических смесей.

Таблица 4. *Структурные формулы компонентов и состав холестерических смесей для получения композитов на основе полисилоксанов (λ_{max} -длина волны селективного отражения света, $T_{пр}$ – температура просветления (изотропизации)).*

Название	Химическая структура
Нематик	 n=2, 3, 4, 7, **MLC6816 (Merck)**
Хиральные допанты	 n=4,**ButSorb**n=6,**HexSorb**
Холестерические производные холестерина	 R = $C_8H_{17}COO$, **CholPel** R = C_4H_9COO, **CholVal** R = Cl, **CholCl**
Холестерический циклосилоксан	 **Silblue(Wacker)**

Смесь	MLC6816	SilBlue	CholPel	CholVal	CholCl	Hexsorb	Butsorb	λ_{max}, нм	$T_{пр}$, °C
Chol 1	40.7	49.0	10.3					690	111
Chol 2			34.0	33.1	32.9			761	75
Chol 3			35.7	35.8	28.5			793	75
Chol 4			61,4	19,8	18,8			565	64
Chol 5	94.1					3.0	2.9	480	67

Рассмотрим оптические свойства образцов «сэндвичевого» типа, которые были приготовлены, помещая слой холестерической смеси **Chol 1** между двумя

полисилоксановыми плёнками толщиной 0.1 мм. При растяжении таких образцов, наблюдается сдвиг пика селективного отражения света в коротковолновую область спектра, в среднем на ≈ 40 нм (спектр циркулярного дихроизма плёнки приведен на рис. 10). При длительном удерживании такого «сэндвича» в растянутом положении, пик релаксирует в исходное состояние в течение нескольких минут.

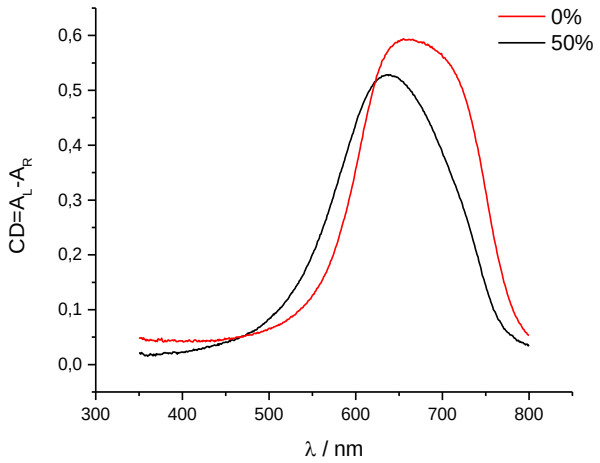


Рис. 10. *Спектр циркулярного дихроизма«сэндвичевого» образца на основе смеси* ***Chol-1*** *до и после растяжения на 50%.*

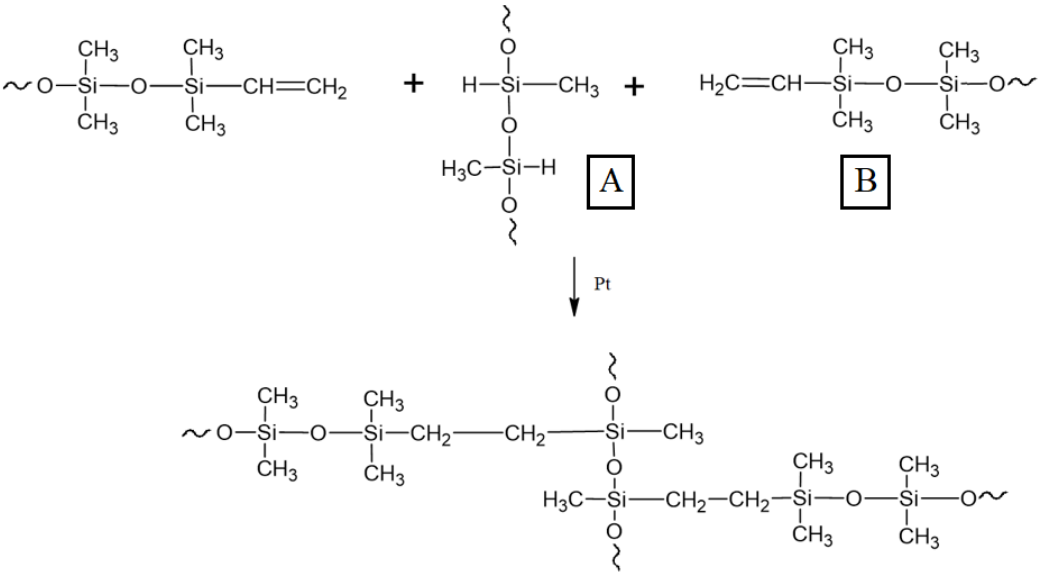


Рис. 11. *Схема получения сшитого полидиметилсилоксана по реакции гидросилилирования при смешении компонентов А и В в присутствии платинового катализатора.*

В случае композитов второго типа, с диспергированными каплями холестериков, использовали полимерные матрицы на основе сшитых полисилоксанов полученных по реакции гидросилилирования (рис. 11). Использовали прекурсоры двух марок: WACKER

SilGel® 612 и Ecoflex™ 00-50. Компоненты А и В растворяли в толуоле вместе с холестерической смесью. В ходе медленного испарения толуола протекала реакция сшивания и наблюдалось фазовое разделение - формирование капель холестерической смеси микронного размера (см. отчёт за первый год).

В таблице 5 представлен состав полученных механочувствительных композитов, а рис. 12 демонстрирует спектры отражения плёнок композитов в зависимости от степени одноосного растяжения. Как видно из рис. 12а, при растяжении композита **1** наблюдается увеличение интенсивности отражения плёнки, в то время как положение максимума остаётся практически неизменным. Для композита **3**, который отличается маркой полидиметилсилоксана и составом ЖК смеси, растяжение приводит не только к росту интенсивности отражения, но и сдвигу пика в коротковолновую область спектра (рис. 12б).

Таблица 5. *Состав механочувствительных холестерических композитов на основе полидиметилсилоксановых матриц.*

Композит	Соотношение компонентов А:В	ЖК-смесь	Содержание ЖК смеси, вес%
1	2:1 (WACKER)	**Chol 2**	25.0
2	2:1 (WACKER)	**Chol 3**	25.0
3	1:1 (Ecoflex)	**Chol 4**	21.5
4	1:1 (Ecoflex)	**Chol 5**	27.0

Как видно из фото плёнки композита **3**, цвет плёнки хорошо заметен визуально (рис. 13). Необходимо отметить, что после прекращения деформации пик селективного отражения света возвращается в исходное положение. Кинетика данного процесса будет изучена нами в дальнейшей работе.

На основании полученных экспериментальных данных предложен следующий механизм сдвига селективного отражения света плёнок композитов. Одноосное растяжение приводит к деформации капель вдоль направления растяжения композита и их сжатию в перпендикулярном направлении (рис. 14а), что приводит к механической компрессии холестерической структуры. Так как шаг спирали прямо пропорционален длине волны селективного отражения – уменьшение шага спирали приводит к сдвигу пика селективного отражения света в коротковолновую область (рис. 14б); при этом наблюдается существенное увеличение интенсивности отражения. Это может быть связано с совершенствованием планарной ориентации холестерика в деформированных анизометричных каплях жидкого кристалла.

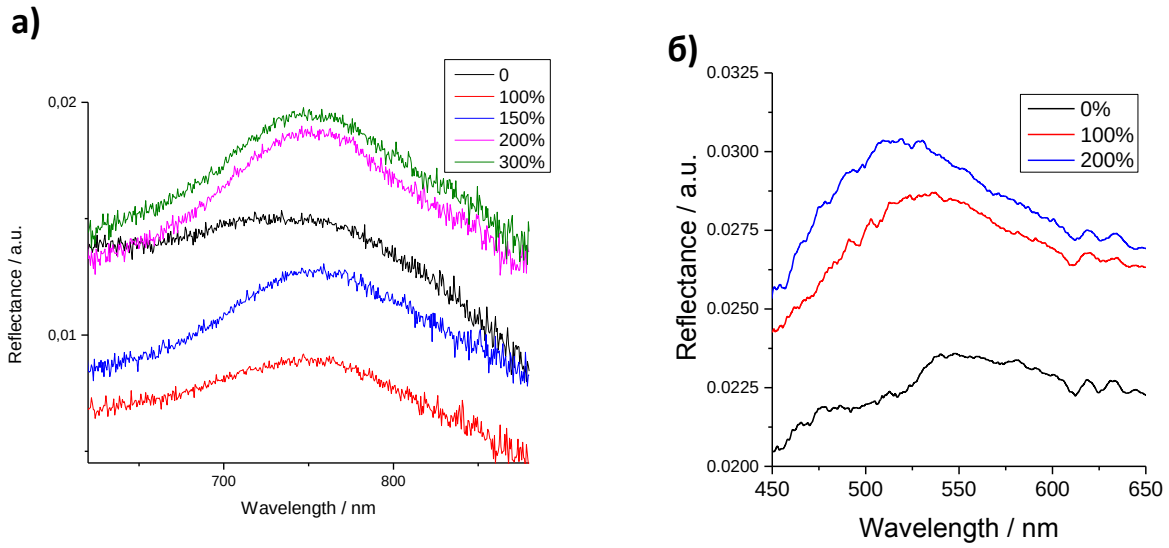


Рис. 12. *Спектры отражения плёнок композитов* ***1*** *(а) и* ***3*** *(б) в зависимости от степени их вытяжки (указана на рис.).*

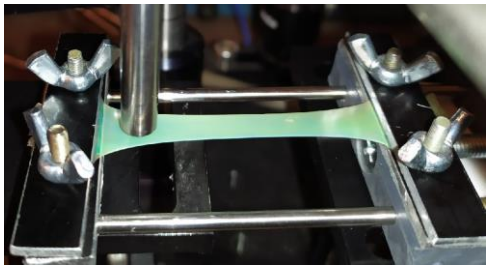


Рис. 13. *Фотография плёнки композита* ***3*** *растянутой до степени растяжения 350 %.*

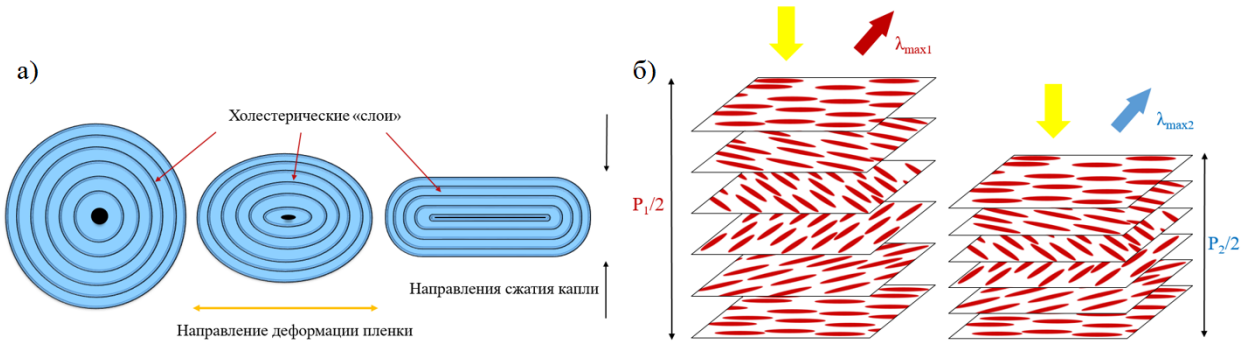


Рис. 14. *Возможный механизм механооптического отклика композитов: а) -схема поперечного сечения капли с Frank-Pryce текстурой при тангенциальных граничных условиях, б) - схематическая структура холестерика с разным шагом спирали P_1 и P_2 и длиной волны селективного отражения света λ_{max1} и λ_{max2} соответственно.*

Таким образом, в ходе выполнения проекта были получены механически стабильные плёнки композитов на основе сшитого полидиметилсилоксана с диспергированными в нём каплями холестериков. Показано, что они обладают селективным отражением света. При деформации таких композитов наблюдается изменение их оптических свойств – увеличение интенсивности селективного отражения света и сдвиг длины волны максимума в коротковолновую область.

Данный результат открывает перспективы механоиндуцированного управления оптическими свойствами эластичных полимерных материалов. Другими словами, возможно создание новых цвето-управляемых эластичных пленок активированных механических воздействием.

2. Новые фотохромные и флуоресцентные композиты на основе пористых холестерических сеток с широким пиком селективного отражения света.

Получены новые фотохромные композиты на основе пористых холестерических сеток. Для синтеза пористых сеток была приготовлена смесь **PhotopolChol7**, состав которой (структурные формулы компонентов и их содержание) приведены в табл. 6. Температура просветления смеси 53-54 ºС, длина волны селективного отражения λ_{max}~720 нм (рис. 15)

Образцы готовили с использованием стёкол покрытых поливиниловым спиртом и натёртых в одном направлении при помощи специально сконструированного устройства. Толщину задавали при помощи спейсера в виде стеклянных шариков 20 мкм.

Фотополимеризацией планарно-ориентированных слоёв этой смеси под действием УФ света с последующим удалением низкомолекулярных незаполимеризованных компонентов растворением в этаноле получали пористые полимерные матрицы. Для реализации широкого пика селективного отражения света использовали разработанный ранее в проекте метод двухстадийного облучения смеси: на первой стадии использовали относительно коротковолновый УФ свет (313 нм – 80 мкВт/см^2), затем облучали светом 365 нм (0.7 мВт/см^2). В ходе первого этапа облучения, кроме фотополимеризации, происходит процесс фотоизомеризации хирально-фотохромного допанта **CinSorb**(табл. 6), сопровождающийся раскруткой холестерической спирали. Из-за неоднородности интенсивности УФ-света в плёнке и конкурирующего процесса фотополимеризации, приводящего к сильному роста вязкости смеси, наблюдается значительное уширение пика селективного отражения света (рис. 15). Дальнейшее облучение светом 365 нм приводит к полной полимеризации моно- и диакрилатов.

***Таблица 6**. Структурные формулы и содержание компонентов фотополимеризующейся смеси **PhotopolChol7** для получения пористых холестерических сеток.*

Название	Химическая структура
Нематический диакрилат RM257 (10.5%)	$CH_2{=}CHCOO(CH_2)_3O$—C6H4—COO—C6H3(CH3)—OOC—C6H4—$O(CH_2)_3OOCCH{=}CH_2$
Моноакрилат AAeth (16.0%)	$CH_2{=}CHCOO(CH_2)_6O$—C6H4—OOC—C6H4—OCH_3
Нематическая смесь E7 (68.2%)	NC—C6H4—C6H4—C_5H_{11} 50.6% NC—C6H4—C6H4—C_7H_{15} 25.2% NC—C6H4—C6H4—OC_8H_{17} 17.8% NC—C6H4—C6H4—C6H4—C_5H_{11} 6.4%
Хиральный допант HexSorb (1.9%)	$H_{13}C_6O$—C6H4—C(=O)—O—C6H7O2—O—C(=O)—C6H4—OC_6H_{13}
Хирально-фотохромный допант CinSorb (1.9%)	CH_3O—C6H4—CH=CH—C(=O)—O—C6H7O2—O—C(=O)—CH=CH—C6H4—OCH_3
Фотоинициатор Irgacure 651 (1.0%)	C6H5—C(OMe)(OMe)—C(=O)—C6H5
Ингибитор термо-полимеризацииInh (0.5%)	C6H2(OH)(tBu)(tBu)(Me)

Удаление низкомолекулярных компонентов смеси вызывает усадку полимерной сетки и сдвиг пика селективного отражения света в зелёную область спектра (λ_{max}~550 нм) (рис. 15). При этом интенсивность отражения сильно падает, что связано с возникновением пористой структуры, светорассеянием и уменьшением толщины плёнки.

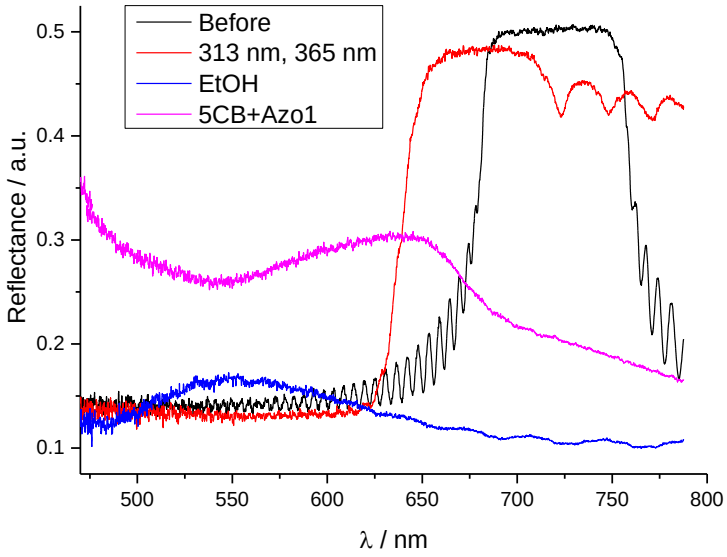


Рис. 15. *Спектры отражения смеси* ***PhotopolChol7*** *до, послеоблучения УФ светом 313 нм в течение 2 мин и 365 нм (10 мин), после удаления низкомолекулярных компонентов этанолом и заполнения смесью* ***5CB+Azo1*** *(14.7%).*

Полученные таким образом пористые матрицы были заполнены фотохромной и флуоресцентной смесью (состав смесей приведён на рис. 16). Это приводит к сдвигу пика селективного отражения света в красную область спектра (рис. 17). Облучение композита с фотохромной смесью **5CB+Azo1** УФ светом (375 нм) приводит к заметном сдвигу пика селективного отражения света в область меньших длин волн с одновременным уменьшением его ширины (рис. 17). Это связано с процессом фотоизомеризации фотохрома **Azo1** и фотоиндуцированной изотропизации фотохромной смеси (рис. 18), что сопровождается, во-первых, уменьшением её двулучепреломления Δn. Так как ширина пика селективного отражения пропорциональна значению Δn, то резкое падение этой величины приводит к сужению пика. Во-вторых, изотропизация смеси снижает её термодинамическую совместимость с полимерной сеткой, что приводит к её усадке и, как следствие, коротковолновому сдвигу пика селективного отражения света.

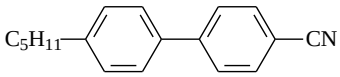
Обнаруженные спектральные изменения достаточны для реализации записи изображения за счёт облучения с использованием маски. На рис. 19 представлен пример такой фотозаписи. Полученное изображение, однако, нестабильно и в течение одного дня происходит его стирание за счёт диффузии фотохромной смеси в порах сетки.

Заполнение пористой полимерной холестерической сетки смесью нематика **E48** и флуоресцентного допанта **DCM** (рис. 16 б) позволило получить композиты с циркулярно-поляризованной флуоресценцией (рис. 20). Как видно из рисунка, широкий пик отражения

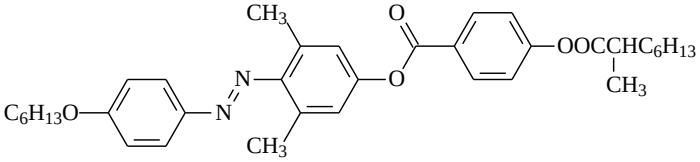
холестерического композита полностью перекрывает пик флуоресценции флуорофора DCM, что приводит к значительной его поляризации: интенсивность право-циркулярно-поляризованной эмиссии намного меньше (рис. 20).Это связано с тем, что в холестерическом композите реализуется право-закрученная надмолекулярная структура, которая отражает свет с правой циркулярной поляризацией.

Были рассчитаны значения фактора диссимметрии флуоресценции (g_e) по формуле $g_e=2(I_L-I_R)/(I_L+I_R)$, где I_L, I_R – интенсивности право- и лево-циркулярно-поляризованной эмиссии, соответственно. Максимальное значения g_e для полученных плёнок составило 0.40.

а)

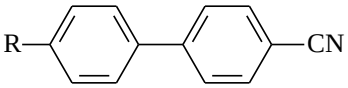


Нематик **5CB** (85%)

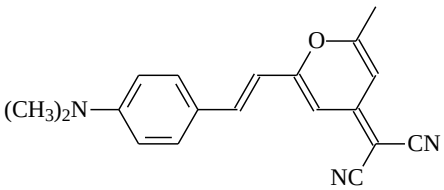


Азобензольный фотохром **Azo1** (14.7 вес%)

б)



Нематическая смесь **E48** (R – алкил, алкокси)



Флуоресцентный краситель**DCM** (1.0 вес%)

Рис. 16*. Структурные формулы и состав фотохромной (а) и флуоресцентной (б) ЖК смесей, использованных для заполнения пористых холестерических сеток.*

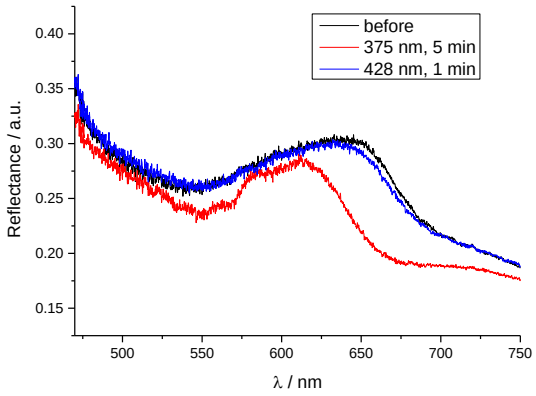


Рис. 17. *Спектры отражения плёнки композита на основе сетки полученной из смеси* ***PhotopolChol7*** *облучением УФ светом 313 нм в течение 2 мин и 365 нм (10 мин). После удаления низкомолекулярных компонентов этанолом и высушивания сетку заполняли смесью* ***5CB+Azo1*** *(14.7%) и облучали светом с длинами волн указанными на рис.*

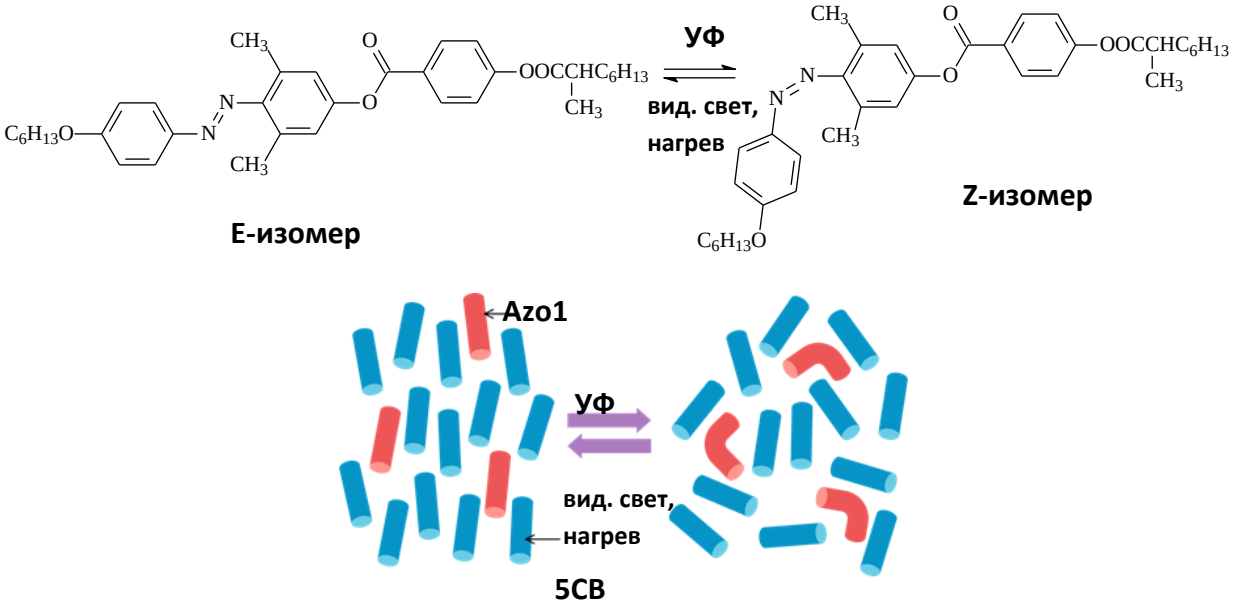


Рис. 18. *Схема изомеризации молекул допанта* ***Azo1*** *и фотоиндуцированного фазового перехода.*

Рис. 19. *Фотография образца сетки заполненной смесью* ***5CB+ Azo1*** *(14.7%) после облучения светом 375 нм с использованием маски. Сетка получена из смеси* ***PhotopolChol7*** *облучением УФ светом 313 нм (2 мин) и 365 нм (10 мин). Диаметр изображения – 9 мм.*

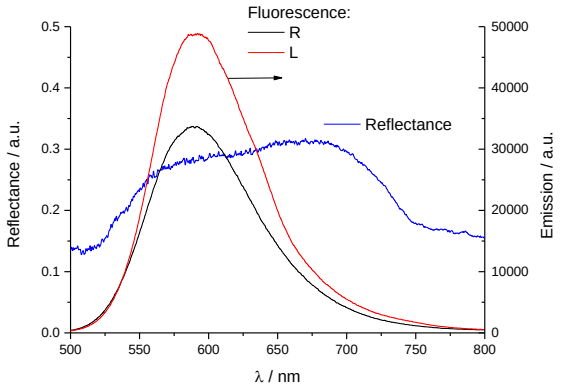


Рис. 20. *Спектры отражения и циркулярно-поляризованной флуоресценции плёнки композита на основе* ***PhotopolChol7****, заполненного смесь* ***E48+DCM*** *(1.0%) (возбуждение 473 нм).*

Таким образом, полученные пористые холестерические сетки являются перспективными матрицами для создания фотохромных и флуоресцентных ЖК-композитов. В частности, в ходе выполнения проекта был обнаружен значительный фотооптический отклик полимерных сеток, наполненных фотохромной нематической смесью и продемонстрирована возможность записи изображения. В случае флуоресцентных композитов достигнуты существенные значения степени циркулярной поляризации эмиссии; в дальнейшем планируется получить гибридные флуоресцентные и фотохромные композиты с целью фотоуправления степенью циркулярной поляризации их эмиссии.

3. Кинетика электрооптического отклика в холестерических фотохромных полимер-стабилизированных системах.

С целью изучения фото- и электрооптического отклика в холестерических полимер-стабилизированных системах было приготовлено более десятка новых полимеризующихся смесей, некоторые из которых приведены в табл. 7. В качестве нематических низкомолекулярных матриц были использованы нематик пентацианбифенил **5CB**, смеси производных цианобифенила **E7**, цианобициклогексана **MLC6816**, фтор-замещённых толанов **HBM2**. Для индуцирования холестерической фазы был использован хиральный допант **HexSorb** (см. табл. 4 со структурными формулами этих соединений). Полимерная сетка была получена при полимеризации нематогенного диакрилата **RM257** (табл. 5) или фотохромных азобензол-содержащих диакрилатов **DAAzo6** или **DMAD6** (табл. 6). Диакрилат **DMAD6** содержит латеральные метильные заместители в азобензольном фрагменте, что увеличивает его светочувствительность и стабилизирует фотоиндуцированную Z-форму. Полимеризация была инициирована

термоинициатором **AIBN**, либо фотоинициаторами серии **Irgacure**. Однако использование последних не привело к получению полимерной сетки, что связано, по-видимому, с сильным поглощением азобензольных фотохромов в той же спектральной области и эффектом передачи цепи на азобензольный фрагмент. Смесь с азобензольным моноакрилатом **CholAzoNet 4** (Net-сетка)демонстрирует фазовое разделение, как и смесь **CholAzoNet 8** на основе нематика **HBM2**.

Остальные смеси стабильны и при полимеризации при температурах 45-50°C (в зависимости от температуры просветления смеси) в течение примерно недели были успешно получены полимер-стабилизированные планарно-ориентированные слои холестериков в стандартных электрооптических твист-ячейках толщиной 5 мкм (использовали полиимидные ориентирующие покрытия и прозрачные ITO– электроды).

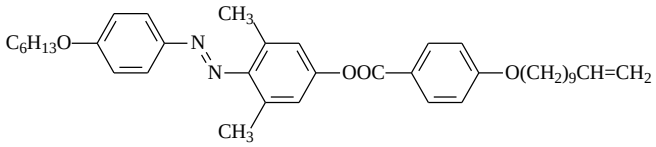
На рис. 21 представлены типичные спектры пропускания приготовленных образцов до и после УФ облучения. Наряду с пиком поглощения около 450 нм, соответствующему n-π* электронному переходу азобензольных хромофоров в красной области спектра, наблюдается широкий минимум, который соответствует пику селективного отражения света ячеек. УФ облучение образцов с высоким содержанием азобензольных допантов **Azo1**, **Azo2** приводит к сильным спектральным изменениям, а именно сдвигу пика селективного отражения света и его вырождению (рис. 21, образец на основе смеси **CholAzoNet 5**). Для систем с 4-6% азобензольного диакрилата спектральные изменения не столь значительны (рис. 21, образец на основе смеси **CholAzoNet3**) и пик селективного отражения света сохраняется. Спектральные изменения полностью или частично обратимы: облучение синим светом восстанавливает изначальный спектр.

Таблица 7. *Состав смесей и структурные формулы некоторых компонентов фотополимеризующихся смесей для получения полимер-стабилизированных холестерических сеток.*

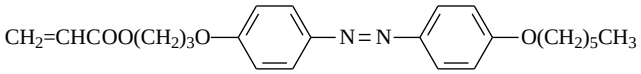
Смесь	Нематическая матрица / вес%				Азобензольный допант / вес%		Хиральный допант / вес%	Нематогенный диакрилат **RM257** / вес%	Фотохромный диакрилат / вес%		Фотохромный моноакрилат	Инициатор / вес%			$T_{пр}$ / °C	λ_{max}(до полимер.) / нм
	5CB	**E7**	**MLC 6816**	**HBM 2**	**Azo1**	**Azo2**	**HexSorb**		**DMAD 6**	**DAAzo 6**	**AAzo3-6**	**AIBN**	**Irgacure 651***	**Irgacure 819***		
CholAzoNet 0		88.0 (E48)					5.0			6.0		1.0				520
CholAzoNet 1	52.4					36.3	4.6	5.9				0.9			56-60	
CholAzoNet 2		89.1					3.2		6.6			1.0			48-51	>900
CholAzoNet 3		90.4					4.6		4.0			1.0			47-50	643
CholAzoNet4		78.2					4.4			6.6	7.2	1.0			Фазовое разделение	-
CholAzoNet5		74.0			15.4		4.5	5.1				1.1			53-55	659
CholAzoNet6		83.9					4.5	4.8	5.7			1.0			48-50	653
CholAzoNet7		68.9			15.9		4.4	9.7				1.0			56-57	695
CholAzoNet8				73.5	15.9			4.8				1.0			Фазовое разделение	
CholAzoNet 9			89.2				4.7		5.1			1.0			64-67	704
CholAzoNet10			88.9				4.6		5.0				1.0		44-46	632
CholAzoNet11			89.4				4.6		5.0					1.0	46-49	631
CholAzoNet12			89.4				4.6			5.0		1.0			53-54	631

*) В смеси с фотоинициаторамиIrgacure был добавлен также ингибитор термоиндуцированной полимеризации **Inh**:

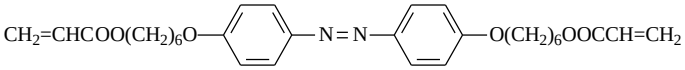
HBM2 - нематическая смесь с высоким отрицательным значение Δε (производные толанов, предоставлена проф. В.С. Безбородовым)



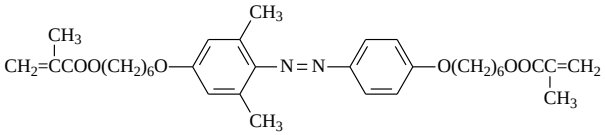
Azo2



AAzo3-6



DAAzo6



DMAD6

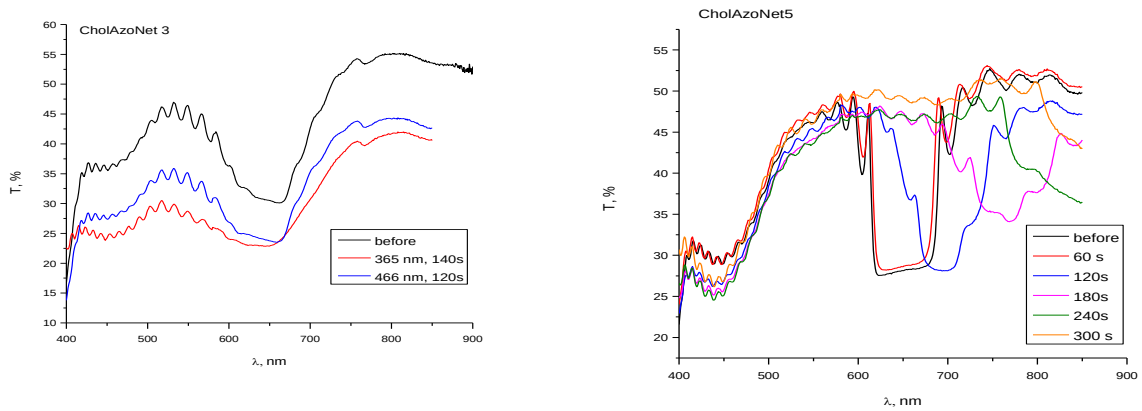


Рис. 21. *Спектры пропускания двух образцов полимер-стабилизированных холестериков до и после УФ облучения.*

В дальнейшем сравнение кинетики фотооптического отклика позволит сравнить влияние локализации фотохромной группы (в полимерной сетке или в растворённом виде) и её типа (с и без латеральных заместителей) на электрооптический отклик до и после УФ-облучения.

На примере одной из смесей (**CholAzoNet0**, см. табл. 7) были получены предварительные данные по влиянию УФ облучения и изомеризации азобензольных фотохромов, включённых непосредственно в полимерную сетку. Принципиальная схема установки для изучения электрооптического отклика пленок холестерических жидких кристаллов показана на рис. 22. В качестве пробного светового пучка использовали лазерный диод с длиной волны 505 нм (что соответствует пику селективного отражения света смеси). Световой пучок проходит через диафрагму (Д), линейный поляризатор (П), ахроматическую фазовую пластинку λ/4 и нормально падает на исследуемый образец. К подложкам ЖК ячейки с нанесённым токопроводящим слоем ITOприкладывали синусоидальное напряжение с частотой 10 кГц. После образца световой пучок попадает на фотодиод со встроенным преобразователем ток-напряжение. Сигнал от фотодиода (ФД) поступает на микроконтроллер с аналого-цифровым преобразователем (М/АЦП), обеспечивающим его запись на компьютере ПК, и синхронизацию записи с подачей напряжения от генератора (Г) на образец.

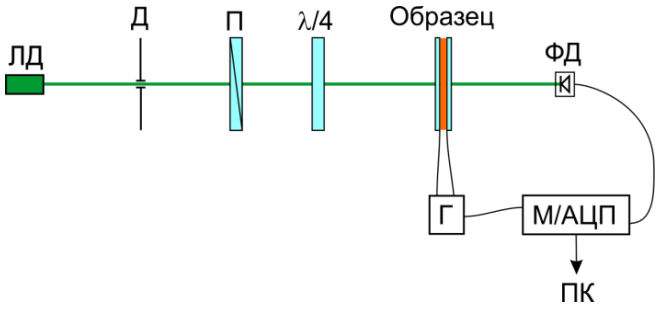


Рис. 22. *Схема экспериментальной установки для изучения кинетики электрооптического отклика в холестерических полимер-стабилизированных системах (подробности в тексте).*

На рис. 23 показаны временные зависимости пропускания полимер-стабилизированной пленки на основе смеси **CholAzoNet0** при приложении электрического поля до и после облучении УФ светодиодом (длина волны λ_{max} = 398 нм, время облучения t = 60 с, интенсивность ~100 мВт/см^2), приводящим к E-Z фотоизомеризации азобензольных фрагментов.

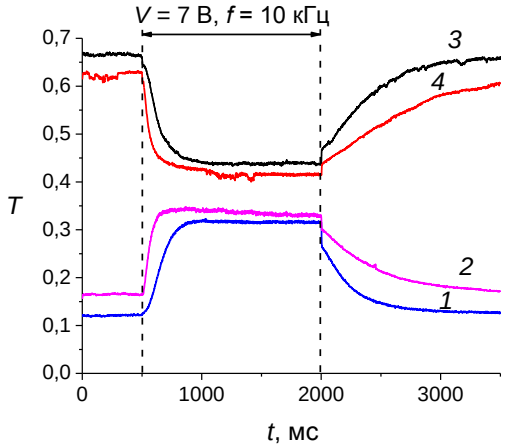


Рис. 23. *Временные зависимости пропускания пленки полимер-стабилизированного холстерика (смесь* ***CholAzoNet 0****, табл. 7) при приложении переменного электрического поля (V = 7 В, f = 10 кГц), полученные при освещении образца светом правой (1, 2) или левой (3,4) циркулярной поляризации до (1, 3) и после облучения (2, 4) УФ светом (395 нм, 100 мВт/см^2, 60 с).*

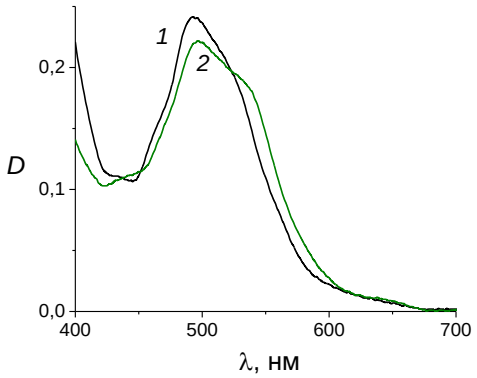


Рис. 24. *Спектры поглощения пленки полимер-стабилизированного холестерика* ***CholAzoNet 0*** *до (1) и после (2) облучения УФ светодиодом (398 нм).*

Уменьшение пропускания света с левой циркулярной поляризацией при приложении электрического связано только с увеличением рассеяния в образце за счет развития доменной структуры. Увеличение пропускания света с правой циркулярной поляризацией обусловлено изменением пика селективного отражения за счет

переориентации молекул жидкого кристалла в электрическом поле. При этом облучение УФ слабо влияет на глубину электрооптической модуляции (рис. 23), что связано с незначительным сдвигом пика селективного отражения под действием УФ (рис. 24). Однако происходит существенное изменение времен переключения. Так, при аппроксимации начального и конечного участков изменения интенсивности прошедшего пучка экспоненциальными зависимостями ($\exp(\Delta t/t_1)$ и $\exp(-\Delta t/t_2)$), были оценены характерные времена включения t_1 = 82 мс и релаксации t_2 = 247 мс до облучения УФ и t_1 = 28 мс и t_2 = 466 мс после облучения. Таким образом, Z-E фотоизомеризация существенным образом влияет на кинетику изменения пропускания ячейки в электрическом поле.

Из полученных данных можно сделать вывод, о том что облучение УФ полимер-стабилизированного холестерического жидкого кристалла (ХЖК) влияет на морфологию полимерной сетки, приводя к локальному нарушению планарной ориентации и, возможно, разупорядочению ЖК фазы. Время включения уменьшается за счет появившегося преднаклона директора. В то время как время релаксации увеличивается из-за неоднородности равновесной ориентации.

В заключение можно отметить, что фотоконтролируемое управление временами переключения в пленках полимер-стабилизированных холестерических жидких кристаллов открывает новые возможности для создания адаптивных модуляторов света.

1.4. Сведения о достигнутых конкретных научных результатах в отчетном году

Ниже представлены конкретные научные результаты, полученные в 2020 году в соответствии с научными направлениями, представленными в разделе 1.3 (1.3.1. и 1.3.2)

1.4.1. ЖК блок-сополимеры, как материалы для голографической записи поляризационных дифракционных решеток.

Получено пять комплексов гребнеобразных фотохромных жидкокристаллических триблок-сополимеров регулярного строения $A_nБ_mA_n$ типа, содержащих центральный субблок (Б) с ковалентно-присоединенными мезогенными фенилбензоатными (PhM) группами и периферийные поливинилпиридиновые pVP субблоки (А), с водородно-связанными азобензольными группами. Синтезированные методом ОПЦ-полимеризации триблок-сополимеры (ТБ) различались как длиной мезогенного pPhM (m = 40 и 80 мономерных звеньев) так и поливинилпиридинового (pVP) (n = 20 и 60 звеньев) субблоков. В эти блок-сополимеры путем образования водородной связи с пиридиновыми звеньями вводили в различных соотношениях азобензолсодержащий фенол Azo, степень связывания *x* (комплексообразования) которого составляла 0.5 и 0.85 мол.% по отношению к VP звеньям и контролировалась методом ИК-спектроскопии. Полученные комплексы (TBCm-n-Azox) образовывали нематическую мезофазу и характеризовались ламелярной или цилиндрической морфологией в зависимости от состава и строения комплекса.

Исследования фотоориентационных процессов, вызванных в аморфизованных пленках ТВС, индуцированные облучением линейно-поляризованным светом, показали, что в процессе облучения наблюдается ориентация как Azo групп, так и нефотохромных мезогенных PhM групп перпендикулярно плоскости поляризации света. При этом фотоориентация сопровождается кооперативным эффектом между фотохромными и нефотохромными группами, что проявляется в росте значений наведенного дихроизма D для обоих типов групп. Отжиг фотоориентированных пленок приводит к росту значений D, что объясняется образованием ЖК фазы в образцах выше температуры стеклования pPhM субблока.

Запись голографических дифракционных решеток в пленках ТВС осуществлялась интерференционной картиной, создаваемой двумя когерентными лучами от аргонового лазера с взаимно противоположной циркулярной поляризацией, направленными на одну

область пленки. В ходе записи измерялась дифракционная эффективность η и величина фотоиндуцированного двулучепреломления $|\Delta\eta^L|$. Было установлено, что значения η и $|\Delta\eta^L|$ растут с увеличением времени записи и эти значения коррелируют с весовой долей азосодержащего блока в ТВС. Наибольшие значения достигнуты для пленок ТВС80-20-Azo0.85. Отжиг пленок ТВС с записанной решеткой приводит к увеличению значений η и $|\Delta\eta^L|$ за счет стабилизации ориентации Azo групп нефотохромными PhM группами при образовании ЖК фазы. Записанные решетки являются поляризационными, поскольку их значения η не зависят от направления плоскости поляризации линейно поляризованного зондирующего пучка.

Обработка отожжённых пленок ТВС с записанной решеткой селективным растворителем для экстрагирования из них Azo групп приводит к практически полному удалению азобензольных групп, в то время как фотоориентация фенилбензоатных групп, наведенная облучением вследствие кооперативного эффекта между Azo и PhM группами, сохраняется. Установлено, что пленки ТВС с малой весовой долей фотохромного блока (ω(VPAzo) ≤0,35) демонстрируют существенные $|\Delta\eta^L|$ значения после удаления красителя селективной экстракцией, что позволяет получать бесцветные образцы со стабильной решеткой при длительном воздействии белого, зеленого и даже синего света высокой интенсивности.

Полученные результаты демонстрируют возможность использования синтезированных ТВС в качестве потенциальных материалов для создания дифракционных оптических элементов с рабочим диапазоном во всей области видимого спектра.

1.4.2. Изучение новых механочувствительных холестерических ЖК композитов и фотохромных полимерных сеток.

1. Механочувствительные композиты на основе холестерических жидких кристаллов диспергированных в эластичных полидиметилсилоксановых матрицах.

В ходе выполнения проекта были получены механически стабильные плёнки композитов на основе сшитого полидиметилсилоксана с диспергированными в нём каплями холестериков.Для этого были приготовлены стабильные холестерические смеси (табл. 1), которые за счёт варьирования состава обладают селективным отражением света в синей, зелёной и красной областях спектра. В качестве полимерной матрицы был

использован сшитый полидиметилсилоксан, так как он обладает хорошими механическими свойствами и ЖК смеси в нём абсолютно нерастворимы.

Полимерные матрицы были синтезированы реакцией гидросилилирования. Было обнаружено, что, в зависимости от типа полидиметилсилоксановой матрицы и холестерической смеси при одноосном растяжении композитов наблюдается увеличение интенсивности селективного отражения света, либо сдвиг пика отражения в коротковолновую область спектра.

На основании полученных экспериментальных данных предложена модель сдвига селективного отражения света плёнок композитов, которая рассматривает деформацию капель холестерика при растяжении плёнок композитов и механическое «сжатие» спиральной холестерической структуры. Это приводит к уменьшению шага спирали и, как следствие, сдвигу пика селективного отражения света в коротковолновую область.

Полученные результаты открывают перспективы механоиндуцированного управления оптическими свойствами эластичных полимерных материалов (изменение цвета селективного отражения).

2. Новые фотохромные и флуоресцентные композиты на основе пористых холестерических сеток с широким пиком селективного отражения света.

Получены новые фотохромныеи флуоресцентные композиты на основе пористых холестерических сеток. Пористые сетки получали фотополимеризацией планарно-ориентированных слоёв смеси моно-, диакрилатов с нематиком, хиральным и хирально-фотохромным допантами под действием УФ света с последующим удалением низкомолекулярных незаполимеризованных компонентов. Для реализации широкого пика селективного отражения света использовали разработанный ранее в проекте метод двухстадийного облучения смеси: на первой стадии использовали относительно коротковолновый УФ свет (313 нм), затем облучали светом 365 нм. В ходе первого этапа облучения, кроме фотополимеризации, происходит процесс фотоизомеризации хирально-фотохромного допанта, сопровождающийся раскруткой холестерической спирали и уширением пика селективного отражения. Дальнейшее облучение светом 365 нм приводит к полной полимеризации моно- и диакрилата.

Полученные таким образом пористые матрицы были заполнены фотохромной и флуоресцентной смесью. Облучение композита с фотохромной смесью УФ светом (375

нм) приводит к заметном сдвигу пика селективного отражения света в область меньших длин волн с одновременным уменьшением его ширины, что связано с процессом фотоизомеризации фотохрома ифотоиндуцированной изотропизацией фотохромной смеси.

Следует отметить, что процесс фотоизомеризации термо- и фото-обратим; в нашем случае облучение светом с длиной волны 428 нм приводит к быстрому восстановлению исходной формы и положения пика селективного отражения света.

Продемонстрирована возможность записи цветного изображения на таких системах за счёт облучения с использованием маски.

Заполнение пористой полимерной холестерической сетки смесью нематика и флуоресцентного допанта позволило получить композиты с циркулярно-поляризованной флуоресценцией. Широкий пик отражения холестерического композита полностью перекрывает пик флуоресценции флуорофора, что приводит к значительной его поляризации: интенсивность право-циркулярно-поляризованной эмиссии намного больше.

Таким образом, полученные пористые холестерические сетки являются перспективными матрицами для создания фотохромных и флуоресцентных ЖК-композитов. В частности, в ходе выполнения проекта был обнаружен значительный фотооптический отклик полимерных сеток, наполненных фотохромной нематической смесью и продемонстрирована возможность записи изображения. В случае флуоресцентных композитов достигнуты существенные значения степени циркулярной поляризации эмиссии. В дальнейшем, на основании полученных данных планируется получить гибридные флуоресцентные и фотохромные композиты с целью фотоуправления степенью циркулярной поляризации их эмиссии.

3. Кинетика электрооптического отклика в холестерических фотохромных полимер-стабилизированных системах.

С целью изучения фото- и электрооптического отклика в холестерических полимер-стабилизированных системах было приготовлено более десятка новых полимеризующихся смесей. Путем их полимеризацией при температурах 45-50°C (в зависимости от температуры просветления смеси) были успешно получены полимер-стабилизированные планарно-ориентированные слои холестериков в стандартных электрооптических твист-ячейках.

Изучены фотооптические свойства полученных образцов, и обнаружено, что УФ облучение образцов с высоким содержанием азобензольных допантов приводит к сильным спектральным изменениям, а именно сдвигу пика селективного отражения света и его вырождению. Для систем с 4-6% азобензольного диакрилата спектральные изменения не столь значительны. Спектральные изменения полностью или частично обратимы: облучение синим светом восстанавливает изначальный спектр.

На примере одной из смесей были получены предварительные данные по влиянию УФ облучения и изомеризации азобензольных фотохромов, включённых непосредственно в полимерную сетку. Обнаружено, что УФ свет слабо влияет на глубину электрооптической модуляции, что связано с незначительным сдвигом пика селективного отражения, однако происходит существенное изменение времен переключения. Так, при аппроксимации начального и конечного участков изменения интенсивности прошедшего пучка экспоненциальными зависимостями ($\exp(\Delta t/t_1)$ и $\exp(-\Delta t/t_2)$), были оценены характерные времена включения t_1 = 82 мс и релаксации t_2 = 247 мс до облучения УФ и t_1 = 28 мс и t_2 = 466 мс после облучения. Таким образом, E-Z фотоизомеризация существенным образом влияет на кинетику изменения пропускания ячейки в электрическом поле.

Из полученных данных следует, что облучение УФ полимер-стабилизированных холестериков влияет на морфологию полимерной сетки, приводя к локальному нарушению планарной ориентации и, возможно, разупорядочению ЖК молекул. Время включения уменьшается за счет появившегося преднаклона директора, в то время как время релаксации увеличивается из-за неоднородности равновесной ориентации.

Результаты полученные в этом году проекта демонстрируют новые возможности для создания адаптивных модуляторов света на основе фотоконтролируемого управления временами переключения в пленках полимер-стабилизированных систем.

1.5. Описание выполненных в отчетном году работ и полученных научных результатов для публикации на сайте РНФ.

(на русском языке)

В работе представлены результаты двух новых научных направлений, объединенных жидкокристаллической (ЖК) тематикой, посвященной получению ЖК блок-сополимеров для голографической записи дифракционных решеток и новых фотохромных и флуоресцентных ЖК композитов на основе пористых холестерических сеток для создания фотопереключаемых устройств и записи цветных изображений.

В первой части проекта впервые разработан подход к созданию бесцветных полимерных пленок на основе гребнеобразных ЖК блок-сополимеров с записанными поляризационными дифракционными решетками с рабочим диапазоном во всей области видимого света. В основу этой разработки положен принцип получения комплексов симметричных линейно-гребнеобразных триблок-сополимеров (ТВС), содержащих центральный нематогенный фенилбензоатный pPhM субблок гребнеобразного строения и периферийные поливинилпиридиновые pPV линейные субблоки с водородно-связанными фотохромными азобензольными Azo группами. Голографическая запись на пленках таких комплексов приводит к реализации поляризационных дифракционных решеток вследствие кооперативной ориентации как Azo фотохромов так и мезогенных PhM групп. Последующая промывка пленок комплексов селективным растворителем (диэтиловым эфиром) приводит к удалению из нее Azo групп с сохранением ориентации PhM ЖК групп. В результате получаются бесцветные полимерные пленки, в которых сохраняются стабильные к воздействию света поляризационные решетки. Установлено, что морфология пленок ТВС влияет на процесс вымывания Azo групп. Показано, что вклад в дифракционную эффективность и величину наведенного линейного двулучепреломления в таких комплексах вносят как длина pPhM субблока, так и соотношение Azo / VP групп. Продемонстрированный подход позволяет разрабатывать новое семейство материалов линейно-гребнеобразного строения для различных оптических элементов, которые могут быть использованы во всем видимом спектральном диапазоне.

Во второй части проекта, посвященной созданию эластичных ЖК пленок, были получены механически стабильные плёнки ЖК композитов на основе сшитого полидиметилсилоксана (ПДМС) с диспергированными в нём каплями холестериков. В зависимости от типа ПДМС матрицы и состава холестерической смеси при одноосном

растяжении композитов наблюдается увеличение интенсивности селективного отражения света, либо сдвиг пика отражения в коротковолновую область спектра. Предложен механизм сдвига селективного отражения света плёнок ЖК композитов, который рассматривает деформацию капель холестерика при растяжении плёнок композитов и механическое сжатие супрамолекулярной холестерической (спиральной) структуры. Это приводит к уменьшению шага спирали и, как следствие, сдвигу пика селективного отражения света в коротковолновую область. Полученные результаты открывают перспективы механоиндуцированного управления оптическими свойствами эластичных полимерных материалов.

Получены новые фотохромные и флуоресцентные композиты на основе пористых холестерических сеток заполненных фотохромной и флуоресцентной смесями. Облучение композитов с фотохромной смесью УФ светом приводит к заметном сдвигу пика селективного отражения света в область меньших длин волн с одновременным уменьшением его ширины. Это связано с процессом фотоизомеризации фотохрома и фотоиндуцированной изотропизацией фотохромной смеси. Процесс фотоизомеризации термо- и фото-обратим: облучение синим светом приводит к быстрому восстановлению исходной формы и положения пика селективного отражения света. Продемонстрирована возможность записи цветного изображения на таких системах за счёт облучения с использованием маски.

Заполнение пористой полимерной холестерической сетки смесью нематика и флуоресцентного допанта позволило получить композиты с циркулярно-поляризованной флуоресценцией. **Полученные пористые холестерические сетки являются перспективными матрицами для создания фотохромных и флуоресцентных ЖК-композитов.**

С целью изучения фото- и электрооптического отклика в холестерических полимер-стабилизированных системах приготовлено более десятка новых полимеризующихся смесей. В результате полимеризации были успешно получены полимер-стабилизированные планарно-ориентированные слои холестериков в стандартных электрооптических твист-ячейках. На примере одной из смесей были получены предварительные данные по влиянию УФ облучения и изомеризации азобензольных фотохромов, включённых непосредственно в полимерную сетку. Обнаружено, что УФ свет слабо влияет на глубину электрооптической модуляции, что связано с незначительным сдвигом пика селективного отражения, однако происходит существенное изменение времен переключения. Это связано с изменением морфологии

полимерной сетки, что приводит к локальному нарушению планарной ориентации и разупорядочению ЖК молекул.

Результаты, полученные в проекте, демонстрируют новые возможности для создания адаптивных модуляторов света на основе фотоконтролируемого управления временами переключения в пленках полимер-стабилизированных систем.

(на английском языке)

For first time a novel approach for creation of colorless polymer films, based on comb-shaped LC block copolymers, for holographic recording of polarizing diffraction gratings with a working range in the entire visible light region has been suggested in this Project. The basis of this approach consists in a preparation of complexes of symmetrical linearly-comb-shaped triblock copolymers (TBC) containing a central nematogenic phenylbenzoate pPhM block of comb-shaped structure and peripheral polyvinylpyridine pPV linear subblocks with hydrogen-bonded photochromic azobenzene Azo groups. Holographic recording on films of such complexes leads to the realization of polarization diffraction gratings due to the cooperative orientation of both Azo and PhM groups. Subsequent rinsing the film by selective solvent leads to removing of azobenzene groups with dichroism of the PhM groups being preserved. As a result, colorless polymer films with stable to light recorded polarization gratings are obtained. It is found that the morphology of the TBC films affects the process of washing-up the Azo groups. It is shown that the pPhM block length and the Azo / VP ratio of groups contribute to the diffraction efficiency and the value of the induced linear birefringence in such complexes.

The demonstrated approach allows developing of a new family of materials based on the linearly-comb-shaped block-copolymer for various optical elements used in the entire visible spectral range.

In the second part of the project, devoted to creation of elastic LC films, mechanically stable films of composites based on cross-linked polydimethylsiloxane (PDMS) with dispersed cholesteric liquid crystal droplets were obtained. Depending on the type of the PDMS matrix and the cholesteric mixture composition, during uniaxial stretching of the samples, an increase in the intensity of selective light reflection or a shift of the reflection peak to the short-wavelength region of the spectrum was observed. A mechanism for this shift is proposed, which corresponds to the deformation of cholesteric droplets during stretching of the composite films and mechanical compression of the cholesteric helical structure. This leads to a decrease in the helix pitch and, as a consequence, a shift in the peak of selective light reflection to the short-

wavelength region. The results obtained open up perspectives for mechanically induced control of the optical properties of elastic polymer materials.

New photochromic and fluorescent composites based on porous cholesteric networks filled with photochromic and fluorescent mixtures were obtained. Irradiation of the composites with UV light leads to a noticeable shift of the selective reflection of light to the region of shorter wavelengths with a simultaneous decrease in its width. This is due to the process of photoisomerization of photochrome and photoinduced isotropization of the photochromic mixture. The process of photoisomerization is thermo- and photo-reversible: exposure to blue light leads to a rapid restoration of the original shape and position of the peak of selective light reflection. The possibility of recording a color image on such systems by irradiation using a mask has been demonstrated.

Filling the porous polymer cholesteric network with mixture of nematic and fluorescent dopant made it possible to obtain composites with circularly polarized fluorescence. The obtained porous cholesteric networks are promising matrices for the creation of photochromic and fluorescent LC composites.

In order to study the photo- and electro-optical response in cholesteric polymer-stabilized systems, more than a dozen new polymerizable mixtures were prepared. As a result of polymerization the polymer-stabilized planarly-oriented layers of cholesterics in standard electro-optical twist cells were obtained. Using one of the mixtures as an example, preliminary data were obtained on the influence of UV irradiation and isomerization of azobenzene photochromes incorporated directly into the polymer network. It was found that UV light weakly affects the depth of electro-optical modulation, which is associated with an insignificant shift of the selective reflection peak, but there is a significant change in the switching times. This is due to a change in the morphology of the polymer network, which leads to local disruption of the planar orientation and disordering of LC molecules. **The results obtained in the project demonstrate new possibilities for creating adaptive light modulators based on photocontrol of switching times in films of polymer-stabilized systems.**