

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



БУГАКОВ МИРОН АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ
ТРИБЛОК-СОПОЛИМЕРЫ: СИНТЕЗ, ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ
И ФОТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения,
химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений в лаборатории химических превращений полимеров Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: ***Бойко Наталья Ивановна***
*доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник
кафедры высокомолекулярных соединений
Химического факультета*

Официальные оппоненты: ***Папков Владимир Сергеевич***
*доктор химических наук, профессор Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им.
А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
заведующий лабораторией физики полимеров*

Билибин Александр Юрьевич
*доктор химических наук, профессор, академик
РАЕН, Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
университет», Институт химии, заведующий
кафедрой химии высокомолекулярных соединений*

Киреев Вячеслав Васильевич
*доктор химических наук, профессор, Федеральное
государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Российский
химико-технологический университет имени Д.И.
Менделеева», заведующий кафедрой химической
технологии пластических масс*

Защита диссертации состоится «29» ноября 2017 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.10 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова, д. 1, стр. 3, Химический факультет, Лабораторный корпус «А», кафедра высокомолекулярных соединений, аудитория 501.

E-mail: bugakov.miron@gmail.com

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/79849017/>

Автореферат разослан «__» октября 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Долгова Алла Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние десятилетия исследователи, работающие в области химии и физики высокомолекулярных соединений, уделяют повышенное внимание синтезу и изучению функционально-интегрированных полимеров с локально-регулируемой структурой и оптическими свойствами, что связано с поиском новых инновационных материалов для оптоэлектроники.

К числу таких «умных» материалов, несомненно, относятся фотохромные жидкокристаллические (ЖК) блок-сополимеры. Блочное строение таких соединений обеспечивает их способность к образованию микросегрегированных систем, способных к спонтанной самосборке, формируя целый набор периодических упорядоченных наноструктур, размер и морфология которых контролируется длиной, химической природой и взаимным расположением составляющих их блоков. Наличие мезогенных групп в макромолекулах определяет формирование определенного типа мезофаз, обеспечивая анизотропию физических свойств системы, а фотохромные группы предопределяют возможность управления оптическими свойствами и морфологией блок-сополимеров за счет фотоиндуцированных ориентационных процессов.

Исследование таких «гибридных» блок-сополимеров, проявляющих необычное конкурентное поведение, обусловленное сочетанием светуправляемой фазово-разделенной супрамолекулярной структуры, вызванной «несмешиваемостью» субблоков, и собственного, различного ЖК порядка внутри каждого блока, является актуальным с точки зрения расширения возможностей регулирования их физико-химических свойств, как за счет управления молекулярным строением, так и за счет светового воздействия.

Степень разработанности темы. На сегодняшний день наиболее изученными являются гребнеобразные фотохромные азобензолсодержащие блок-сополимеры, состоящие из аморфных блоков линейной структуры и гребнеобразных ЖК субблоков. Полученные результаты демонстрируют способность таких блок-сополимеров к перестроению своей супрамолекулярной структуры под воздействием электромагнитных полей, приводящих к изменению их физико-химических свойств, включая оптические характеристики. Однако, гребнеобразные фотохромные блок-сополимеры, построенные только из ЖК субблоков, содержащих различные по химической природе мезогенные боковые звенья, до момента постановки данной работы были представлены в литературе лишь единичными работами, посвященными диблок-сополимерам.

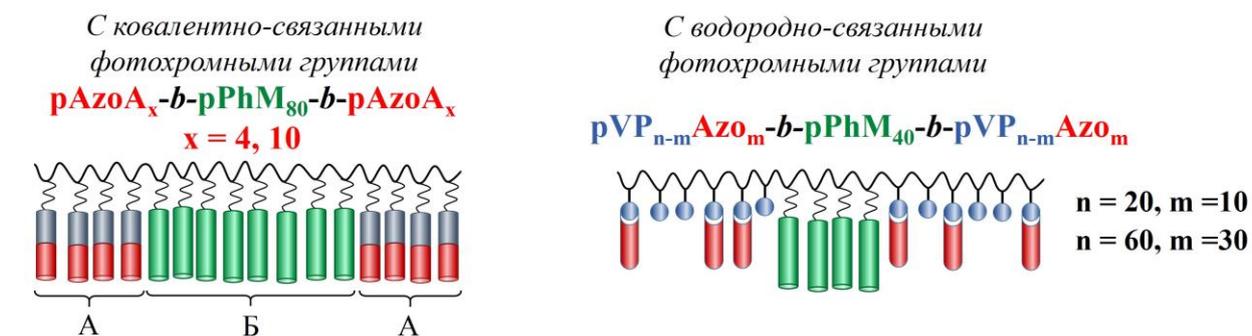
Дизайн фотохромных блок-сополимеров, содержащих мезогенные группы с определенной функциональной нагрузкой в каждом субблоке, открывает перспективы для создания фотоуправляемых материалов с локально (на уровне субблоков) регулируемыми оптическими свойствами, супрамолекулярной структурой и морфологией. Такие полимеры могут представлять практический интерес в качестве новых функциональных материалов для фотоники и электрооптики.

Цель данной работы заключалась в разработке подходов к получению новых гребнеобразных фотохромных ЖК триблок-сополимеров, содержащих мезогенные группы в каждом субблоке, и установлении взаимосвязи между их химическим строением, типом структурной организации, морфологией и характером

фотоориентационных процессов, происходящих в их тонких пленках под действием света, с целью получения информации о возможном отдельном или совместном управлении субблоками в процессе облучения.

В качестве объектов исследования были выбраны симметричные гребнеобразные А-Б-А типа ЖК триблок-сополимеры различного состава и молекулярной массы, в которых мезогенные метоксифенилбензоатные (**PhM**) группы (Б-субблок) были ковалентно связаны с основной полимерной цепью, а мезогенные азобензолсодержащие группы (А-субблоки) присоединялись через ковалентную (**AzoA** фрагменты) или водородную (**Azo** фрагменты) связи (Рис. 1).

Фотохромные ЖК триблок-сополимеры



Образцы сравнения

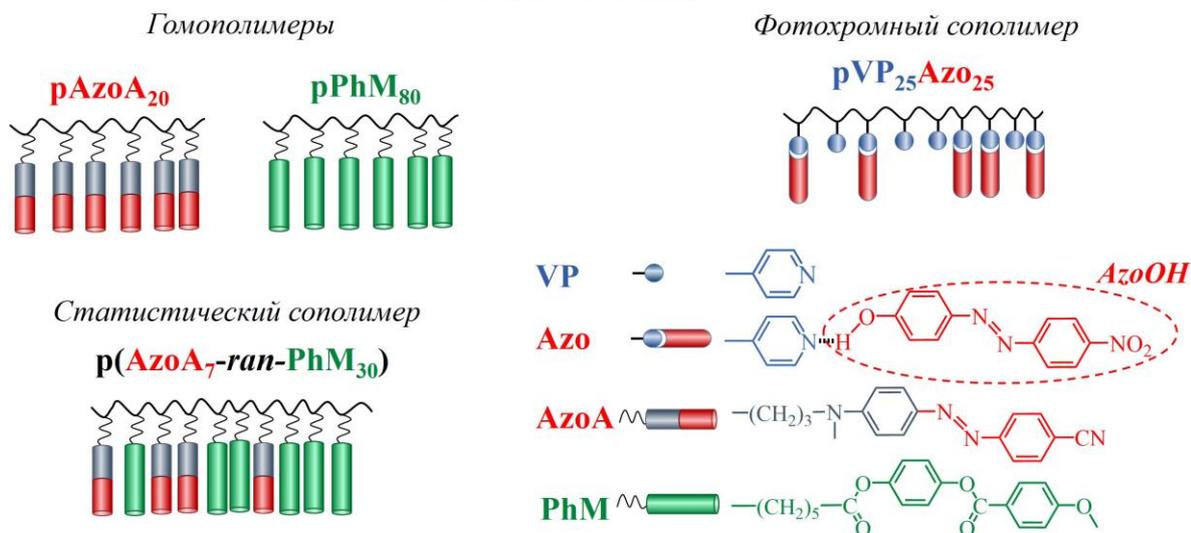


Рис. 1. Схематическое изображение синтезированных в работе полимеров. Подстрочные индексы указывают на степень полимеризации субблоков.

Выбор мезогенных фенилбензоатных групп был обусловлен тем, что такие группы широко используются для получения ЖК полимеров. В тоже время, азобензолсодержащие фрагменты за счет анизометричной формы не только обеспечивают возможность формирования ЖК фазы, но и, являясь хромофорами, придают полимерам чувствительность к световому воздействию благодаря фотоиндуцированным процессам (обратимой *транс-цис* изомеризации и фотоориентации), протекающим в фотохромных группах. Для получения водородно-связанных ЖК полимеров, в качестве А-субблоков использовали поли-4-винилпиридин (**pVP**), легко образующий водородные связи с азобензолсодержащим фенолом (**AzoOH**, Рис. 1).

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие конкретные задачи:

- Разработать методы получения и осуществить синтез новых симметричных фотохромных ЖК триблок-сополимеров, содержащих мезогенные группы в каждом субблоке, присоединенные к полимерной цепи через ковалентную или водородную связь.
- Синтезировать гомополимеры, соответствующие индивидуальным субблокам триблок-сополимеров, а также статистические сополимеры, являющиеся модельными соединениями по отношению к триблок-сополимерам.
- Изучить фазовое поведение, структуру мезофаз и морфологию всех синтезированных блок-сополимеров и модельных соединений.
- Исследовать фотохимические и фотооптические свойства азобензолсодержащих блок-сополимеров, включая фотоориентационные процессы, проходящие в их тонких пленках под действием поляризованного излучения, а также влияние термической предыстории на данные процессы с целью получения информации о возможном отдельном или совместном управлении субблоками в процессе облучения. Провести сравнительный анализ фотооптических свойств в ряду гомополимер, статистический сополимер и блок-сополимер.
- Изучить возможность записи голографических дифракционных решеток и латентной записи информации на пленках синтезированных азобензолсодержащих триблок-сополимеров.

Научная новизна.

- В работе впервые разработан подход к получению нового класса гребнеобразных фотохромных симметричных ЖК триблок-сополимеров акрилового ряда, содержащих мезогенные группы в каждом из субблоков. Он основан на получении методом радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи по механизму присоединение-фрагментация (ОПЦ-полимеризация) так называемых «базовых» блок-сополимеров, содержащих мезогенные фенилбензоатные группы и реакционно-способные анилиновые или пиридиновые группы, способные в дальнейшем вступать в реакцию азосочетания или образовывать водородную связь с низкомолекулярным фотохромным прекурсором, соответственно.
- Впервые синтезированы новые фотохромные ЖК триблок-сополимеры, содержащие мезогенные группы в каждом субблоке, при этом фотохромные азобензолсодержащие мезогенные группы присоединялись к полимерной цепи через ковалентную или водородную связи.
- Обнаружено формирование микрофазово-разделенных структур в полученных триблок-сополимерах, показаны критерии их образования и установлен характер распределения субблоков макромолекул в микросегрегированных структурах.
- Впервые продемонстрировано влияние природы связывания фотохромных групп в триблок-сополимерах (ковалентная или водородная связь) на характер их фотоориентации под действием линейно-поляризованного света. Облучение свежеприготовленных пленок триблок-сополимеров с ковалентно-связанными азобензольными группами приводит к процессу ориентации только этих групп в то время как фенилбензоатные группы остаются разупорядоченными. В триблок-сополимерах с водородно-связанными азобензольными группами

наблюдается кооперативный процесс фотоориентации фотохромных и нефотохромных групп.

- Впервые показано, что, используя последовательно стадии облучения линейно-поляризованным светом и термического отжига пленок триблок-сополимера с ковалентно-связанными мезогенными азобензольными группами, можно получать образцы с взаимно перпендикулярной ориентацией мезогенных групп разной химической природы.
- Впервые проведено сравнительное исследование процесса записи голографических дифракционных решеток в ряду гомополимер – статистический сополимер – триблок-сополимер, и показано, что в случае триблок-сополимера возможна запись исключительно ориентационной дифракционной решетки при полном отсутствии изменений рельефа поверхности.

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что установлено влияние молекулярного строения fotocувствительных триблок-сополимеров (химическая структура мономерных звеньев субблоков, характер связи между полимерной цепью и фотохромной мезогенной группой, степень полимеризации субблоков) на их физико-химические свойства. Полученные результаты важны для развития представлений о характере фотоориентационных процессов, проходящих в пленках фотохромных ЖК блок-сополимеров под действием светового облучения, а также для разработки теоретических основ предсказания свойств таких блок-сополимеров в массе и тонких пленках.

Практическая значимость работы. Предложенные в работе подходы к получению симметричных фотохромных ЖК триблок-сополимеров, содержащих мезогенные группы в каждом субблоке, позволяют существенно расширить возможности синтеза фотохромных ЖК блок-сополимеров. Это открывает широкие перспективы для создания новых полимерных систем, способных к самопроизвольному образованию сложных периодически упорядоченных надмолекулярных структур, внутренняя организация которых регулируется с помощью света и термического отжига. Такие блок-сополимеры с управляемой модуляцией показателя преломления на нанометровом масштабе могут служить основой для разработки нового поколения перспективных материалов, применяемых в фотооптике, фотонике, голографии.

Методология и методы исследования базировались на комплексном подходе к решению поставленных в диссертации задач, заключающемся в синтетическом дизайне фотохромных ЖК блок-сополимеров и использовании современных экспериментальных и теоретических методов исследования их физико-химических свойств, включая синтезированные модельные полимеры: гомополимеры и статистические сополимеры. В работе применяли следующие методы исследования: гель-проникающая хроматография (ГПХ), поляризационная оптическая микроскопия (ПОМ), рентгеноструктурный анализ (РСА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), поляризационная УФ-видимая спектроскопия, а так же ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

- Подход к синтезу новых фотохромных симметричных ЖК триблок-сополимеров, содержащих мезогенные группы в каждом субблоке и доказательство строения синтезированных блок-сополимеров.
- Структурно-фазовые модели упаковки боковых мезогенных групп в синтезированных фотохромных ЖК триблок-сополимерах.
- Влияние природы связывания фотохромных групп (ковалентная или водородная связь) с основной полимерной цепью на характер фотоориентационных процессов, протекающих в их пленках под действием поляризованного света.
- Раздельное управление мезогенными группами разной химической природы, расположенных в разных субблоках фотохромного ЖК триблок-сополимера путем облучения светом и отжигом.
- Голографическая и латентная запись информации в пленках изученных триблок-сополимеров.

Личное участие автора являлось основополагающим и заключалось в непосредственном участии во всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления полученных результатов.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждена тем, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных подходов и методов: ГПХ, УФ-видимая и ИК спектроскопия, ПОМ, ПЭМ, АСМ, РСА, ДСК. Результаты работы были представлены на Первой всероссийской конференции по жидким кристаллам (Иваново, 17-21 сентября, 2012), Международной конференции аспирантов и студентов «Ломоносов-2013» (Москва, 8-13 апреля, 2013), Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры-2014» и «Полимеры-2017» (Москва, 27-31 января, 2014 и 13-17 июня, 2017), XII Международной конференции по наноструктурированным материалам NANO 2014 (Москва, 13-18 июля, 2014), 6-й Международной Коллоидной Конференции (Берлин, 19-22 июня, 2016), X Международной конференции молодых ученых по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017» (Санкт-Петербург, 4-7 апреля 2017), 14-й Европейской конференции по жидким кристаллам (Москва, 25-30 июня, 2017).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, включая 3 оригинальные статьи, из которых 1 статья опубликована в рецензируемом научном журнале из списка, определенного Минобрнауки РФ, входящим в международные базы данных, 2 статьи опубликованы в рецензируемых научных журналах, индексируемых по базе Web of Science, а также 7 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (160 наименований). Работа изложена на 205 страницах, содержит 111 рисунков, 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность научного направления, практическая и теоретическая значимость и новизна полученных результатов, сформулирована основная цель исследования.

Обзор литературы посвящен рассмотрению современного состояния исследований в области синтеза блок-сополимеров методами радикальной полимеризации с обратимой деактивации цепи и свойств фотохромных ЖК блок-сополимеров с ковалентно- и водородно-связанными азобензольными группами.

На основании рассмотренных литературных данных подводится краткий итог имеющихся в литературе данных по синтезу и исследованию гребнеобразных фотохромных ЖК блок-сополимеров и формулируются задачи работы.

В **экспериментальной части** представлены методики синтеза низкомолекулярных прекурсоров, акрилового анилинсодержащего мономера, гомополимеров, статистических сополимеров и триблок-сополимеров, а также приведено описание использованных в работе физико-химических методов исследования.

Полученные автором **результаты и их обсуждение** представлены в виде трех основных частей, посвященных рассмотрению подходов к синтезу фотохромных ЖК гребнеобразных триблок-сополимеров различного строения, их фазовому состоянию и фотооптическим свойствам.

1. Синтез ЖК триблок-сополимеров, содержащих мезогенные группы в каждом субблоке

Известно, что при радикальной полимеризации азобензолсодержащих акриловых мономеров протекает передача цепи растущих макрорадикалов на азобензольный фрагмент из-за чего теряется контроль над молекулярно-массовыми характеристиками получаемого продукта. Нами был предложен альтернативный двухэтапный подход к макромолекулярному дизайну фотохромных ЖК блок-сополимеров по принципу контролируемая полимеризация – контролируемая функционализация. Этот подход основан на введении азобензольных фрагментов через ковалентную или водородную связи в синтезированные на первом этапе методом ОПЦ-полимеризации макромолекулы блочного строения, содержащие фенилбензоатные мезогенные группы и группы с реакционноспособными фрагментами, такими, как например пиридиновый или анилиновый фрагменты.

Рассмотрим более подробно, на конкретных примерах, синтетические схемы получения фотохромных симметричных ЖК триблок-сополимеров.

1.1. Синтез фотохромных ЖК триблок-сополимеров с ковалентно-связанными азобензолсодержащими группами

Разработанная нами схема синтеза таких блок-сополимеров представлена на Рис. 2.

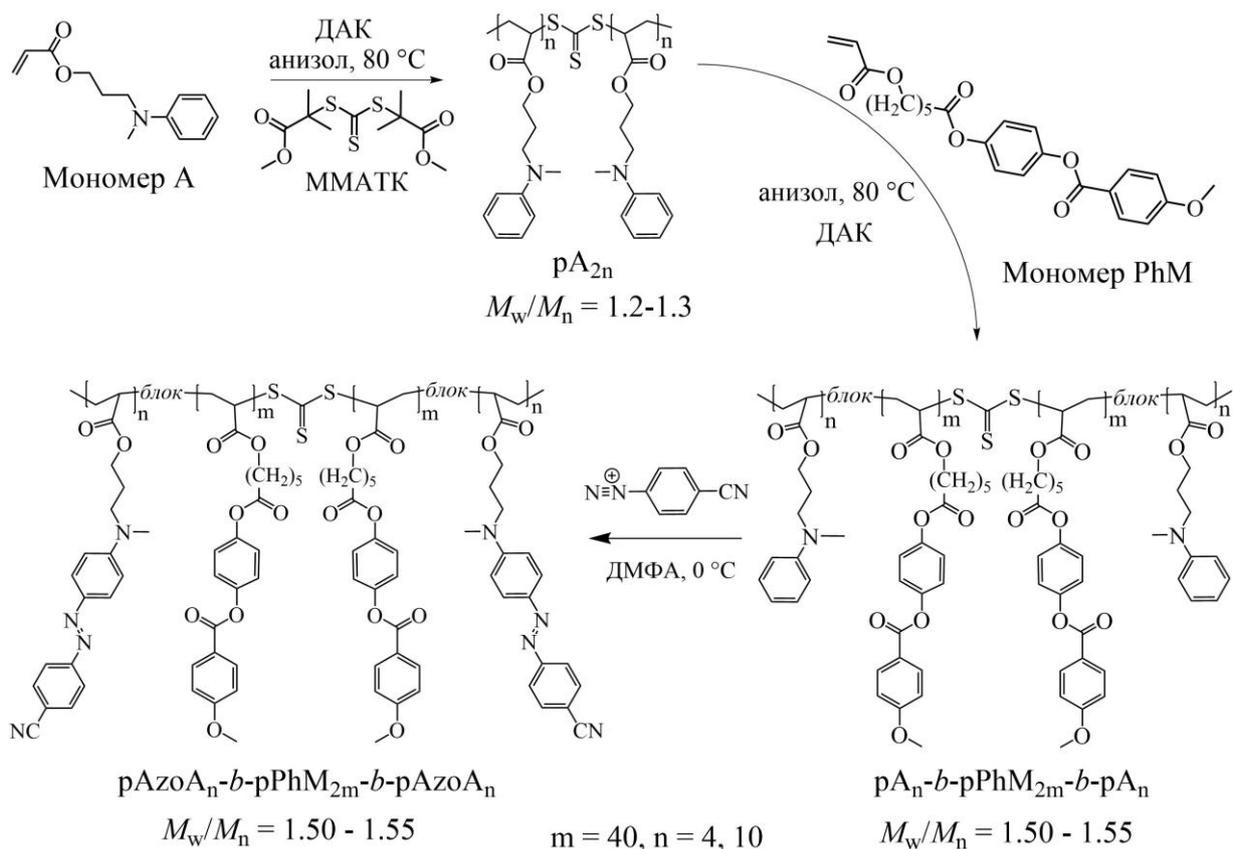


Рис. 2. Схема синтеза симметричных ЖК триблок-сополимеров с ковалентно-связанными мезогенными фотохромными группами.

На первом этапе предложенного подхода доказана реализация механизма ОПЦ-полимеризации для анилинсодержащего мономера А (Рис. 2), проведена оптимизация условий полимеризации (оптимальные концентрация ОПЦ-агента, инициатора ДАК и глубина конверсии), а также доказано, что тритиокарбонатная группа находится в центре макромолекул полученных полимеров. На основании полученных результатов были синтезированы полиОПЦ-агенты pA_8 и pA_{20} (подстрочный индекс указывает на степень полимеризации), молекулярно-массовые характеристики которых приведены на Рис. 2.

Последней стадией данного этапа была блок-сополимеризация полиОПЦ-агентов pA_8 и pA_{20} с мономером PhM, результатом которой стали два триблок-сополимера $pA_{10}-b-pPhM_{80}-b-pA_{10}$ и $pA_4-b-pPhM_{80}-b-pA_4$ (Рис. 2) типа А-Б-А, где центральный субблок, содержащий PhM группы, в обоих триблок-сополимерах имеет одинаковую степень полимеризации, а для периферийных субблоков данная величина равна либо 10, либо 4.

На втором этапе проводили полимераналогичную реакцию азосочетания между триблок-сополимерами и солью диазония (Рис. 2). Наличие в анилиновом фрагменте заместителя с сильными электронодонорными свойствами обеспечило протекание реакции азосочетания с 100% выходом по данным ^1H ЯМР-спектроскопии.

Аналогичный подход, основанный на ОПЦ-полимеризации и полимераналогичной реакции азосочетания, был использован для синтеза фотохромного гомополимера $pAzoA_{20}$ и статистического сополимера $p(AzoA_7-ran-PhM_{30})$ (Рис. 1), который содержит, как и триблок-сополимер $pAzoA_{10}-b-pPhM_{80}-b-pAzoA_{10}$, 20% (мольн.) азобензольных групп (Рис. 2).

1.2. Синтез ЖК триблок-сополимеров с водородно-связанными фотохромными группами

Первый этап синтеза ЖК триблок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами заключался в проведении ОПЦ-полимеризации в присутствии ММАТК с целью получения двух полиОПЦ-агентов: поливинилпиридинов **pVP₄₀** и **pVP₁₂₀**. Далее полученные полиОПЦ-агенты вводили в блок-сополимеризацию с мономером **PhM**, в результате которой получены триблок-сополимеры **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀** и **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀** (Рис. 3).

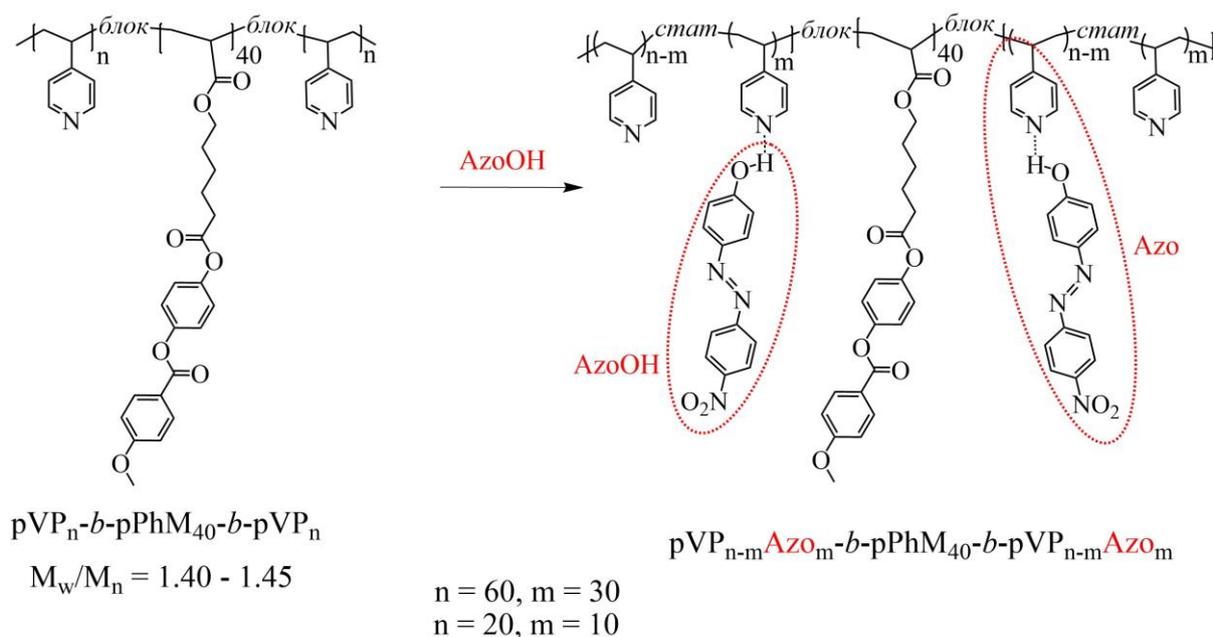


Рис. 3. Схема синтеза ЖК триблок-сополимеров с водородно-связанными фотохромными группами.

В случае рассматриваемых триблок-сополимеров связь между азобензольным фрагментом и макромолекулой осуществлялась через нековалентное взаимодействие, а именно через водородную связь (Рис. 3). Поскольку есть вероятность неполного связывания азобензольного производного **AzoOH** с пиридиновым фрагментом макромолекулы блок-сополимера, сначала была изучена серия модельных водородно-связанных полимеров на основе гомополимера **pVP₅₀** и **AzoOH**. Методом ИК-спектроскопии установлено, что при доли азобензольного производного **AzoOH** равной 75% (мольн.) и ниже по отношению к звеньям поливинилпиридина наблюдается их полное связывание. Так как пленки, полученные из полимеров с содержанием **AzoOH** более 50%, обладали заметным рассеянием света, то для изучения фазового поведения и фотооптических свойств доля **AzoOH** выбрана равной 50%. Такое содержание фотохромов в полимере обеспечивает полное связывание низкомолекулярного компонента и высокую прозрачность получаемых пленок. Исходя из полученных данных, для блок-сополимеров доля **AzoOH** по отношению к звеньям винилпиридина также выбрана равной 50%.

2. Фазовое поведение и структура фотохромных ЖК триблок-сополимеров

В данном разделе рассмотрено фазовое поведение синтезированных ЖК триблок-сополимеров на основе методов ДСК, ПОМ, РСА, ПЭМ и АСМ, а также проведено сопоставление их структурно-фазового поведения с соответствующими образцами сравнения.

2.1. Триблок-сополимеры с ковалентно-связанными фотохромными группами

Чтобы разобраться в фазовом поведении триблок-сополимеров, необходимо обсудить фазовое состояние образующих их субблоков (в данном случае гомополимеров). По данным ДСК и ПОМ полимер **pPhM₈₀** образует нематическую (N) мезофазу с характерной мраморной текстурой. Для полимера **pAzoA₂₀** наблюдается веерная текстура, характерная для смектической A (SmA) мезофазы, что подтверждается данными РСА (Рис. 4).

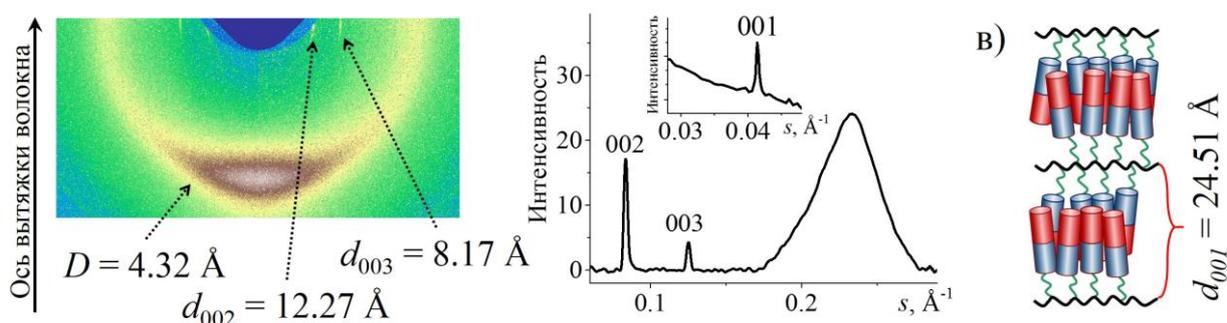


Рис. 4. Рентгенограмма (а) и дифрактограмма (б) гомополимера **pAzoA₂₀**; схема упаковки азобензолсодержащих групп в SmA фазе (в).

На рентгенограмме его ориентированного волокна (Рис. 4а,б) присутствуют три малоугловых рефлекса, индексируемых как $d_{001} = 24.51$, $d_{002} = 12.27$ и $d_{003} = 8.17 \text{ \AA}$ и являющихся порядками отражения от смектических слоев и один диффузный рефлекс 4.32 \AA в больших углах рассеяния, соответствующий неупорядоченному расположению мезогенных групп в слое. Учитывая, что длина боковой мезогенной группы со спейсером равна 21.19 \AA , можно предположить, что в мезофазе азобензолные группы упаковываются с их полным перекрыванием, как это показано на Рис. 4в. Характер расщепления рефлексов свидетельствует о реализации в полимере SmA мезофазы, в которой мезогенные группы располагаются перпендикулярно плоскости смектических слоев, а слои направлены вдоль оси вытяжки волокна.

В образце ЖК триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** на макроскопическом масштабе методом ПОМ наблюдается образование нематической ЖК фазы с характерной шпирен текстурой. Однако на его рентгенограмме присутствуют те же малоугловые рефлексы от SmA фазы, что и на рентгенограмме гомополимера **pAzoA₂₀** (Рис. 5а). С другой стороны, на рентгенограмме статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)**, который имеет аналогичное соотношение мезогенных групп, но их распределение вдоль полимерной цепи случайно, смектические рефлексы отсутствуют. Данный

результат косвенно указывает на образование микрофазово-разделенной структуры в триблок-сополимере **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**.

Исследование методом АСМ поверхности отожженной пленки данного триблок-сополимера выявило наличие микрофазово-разделенной структуры с характерным размером структурных элементов 10-15 нм (Рис. 5б).

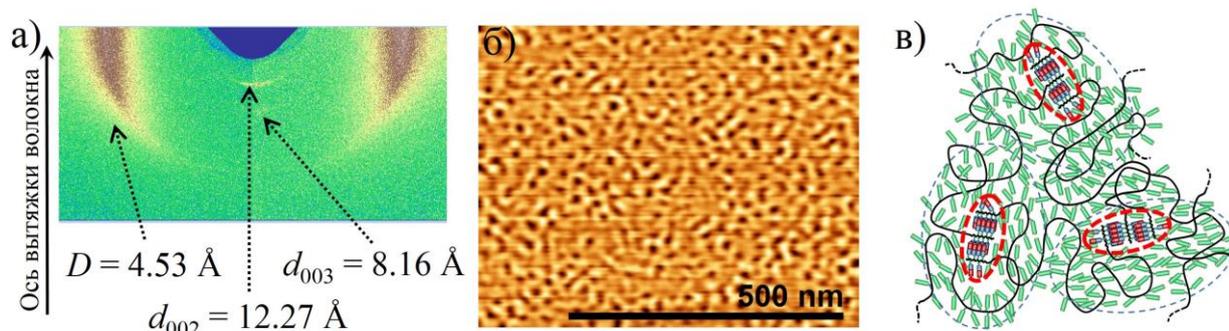


Рис. 5. Рентгенограмма (а) ЖК триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, топографическое изображение (б) его отожженной пленки, полученное методом АСМ и модель микрофазово-разделенной структуры (в), предложенной для триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**.

Площадь, занимаемая темными участками на Рис. 5б, составляет порядка 20%, что соответствует мольному содержанию азобензольных групп в триблок-сополимере **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**. На основе полученных данных была предложена структурная модель, в которой азобензольные субблоки образуют дискретные домены, расположенные в непрерывной нематической матрице, состоящие из фенилбензоатных звеньев (Рис. 5в).

Таблица 1. Температуры и теплоты фазовых переходов фотохромных ЖК триблок-сополимеров и соответствующих образцов сравнения

| Полимер | $T_{ст}$, °C | Температуры плавления ЖК фаз, °C | Теплота плавления ЖК фазы, Дж/г |
|--|---------------|----------------------------------|---------------------------------|
| pAzoA₂₀ | 75 | SmA* 155 I** | 2.2 |
| pPhM₈₀ | 25 | N** 125 I | 0.9 |
| p(AzoA₇-ran-PhM₃₀) | 37 | N 108 I | 0.7 |
| pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄ | 33 | N 122 I | 0.9 |
| pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀ | 33 | LC**** 136 I | 1.4 |

*SmA – смектическая ЖК фаза. **I – изотропный расплав. ***N – нематическая ЖК фаза. ****LC – микрофазово-разделенная структура, в которой дискретные смектические азобензосодержащие микрофазы окружены нематической матрицей, состоящей из PhM групп.

На рентгенограмме триблок-сополимера **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄** присутствует только диффузное гало, при отсутствии малоугловых рефлексов, что свидетельствует о реализации только нематической ЖК фазы в полимере. Методом АСМ в пленке данного триблок-сополимера не обнаружены какие-либо признаки микрофазово-разделенной структуры. Полученные результаты указывают, что в данном случае наблюдается смешение субблоков разной химической природы и образование единой нематической ЖК фазы, как и в случае статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)**. По всей видимости, такое поведение триблок-сополимера **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄** связано со слишком низкой степенью полимеризации азобензольных субблоков.

Фазовое состояние и температуры фазовых переходов полимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами представлены в таблице 1.

2.2. Триблок-сополимеры с водородно-связанными фотохромными группами

Поскольку исследование фазового поведения водородно-связанных ЖК блок-сополимеров представляет непростую задачу, рассмотрим сначала свойства составляющих их компонентов. Для триблок-сополимеров **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀** и **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀** характерно образование нематической ЖК фазы, обусловленной наличием нематогенных фенилбензоатных групп в центральном субблоке. Это выражается в образовании характерной мраморной текстуры, наблюдаемой методом ПОМ (Рис. 6а).

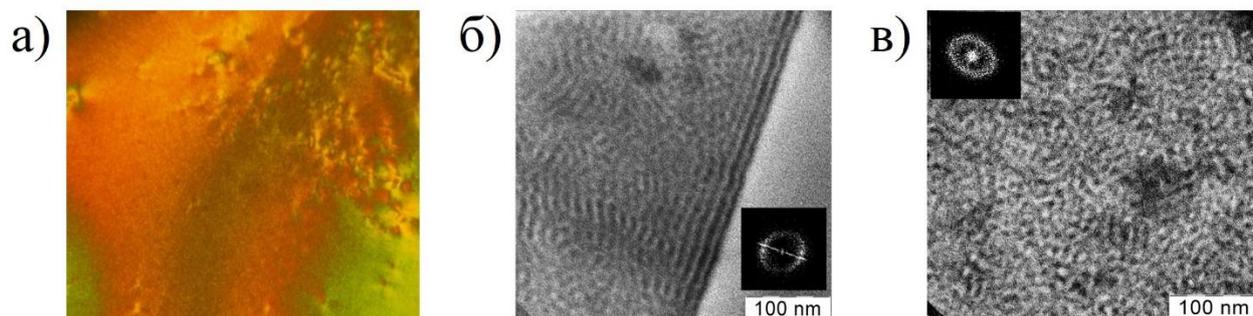


Рис. 6. Микрофотография мраморной текстуры триблок-сополимера **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀**, полученная методом ПОМ (а), микрофотография микрофазово-разделенной структуры триблок-сополимера **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀** (б) и триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** (в), полученные методом ПЭМ. Образцы для метода ПЭМ контрастировали в парах йода. На врезках приведены изображения, рассчитанные на основе изображений ПЭМ алгоритмом быстрого преобразования Фурье.

Периферийные поливинилпиридиновые субблоки аморфны. Экспериментально удалось определить только температуру стеклования ЖК субблока, в то время как сигнал от растекловывания периферийных субблоков перекрывался с более интенсивным пиком от плавления ЖК фазы центрального субблока.

Методом ПЭМ показано, что для триблок-сополимеров **pVP₂₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₂₀** и **pVP₆₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₆₀** характерно образование ламеллярной микрофазово-разделенной структуры (Рис. 6б). Периодичность наблюдаемой структуры составляет около 17 нм.

Теперь рассмотрим фазовое состояние полимеров, содержащих водородно-связанные азобензольные группы. Водородно-связанный полимер **pVP₂₅Azo₂₅** не образует ЖК фазы т.е. является аморфным. Температура стеклования данного полимера заметно ниже, чем у исходного гомополимера **pVP₅₀** (Таблица 2), вследствие пластифицирующего действия введенного низкомолекулярного производного **AzoOH**.

Таблица 2. Температуры и теплоты фазовых переходов ЖК триблок-сополимеров, содержащих винилпиридиновые звенья и соответствующих образцов сравнения

| Полимер | $T_{ст}, ^\circ\text{C}$ | Температуры плавления ЖК фазы, $^\circ\text{C}$ | Теплоты плавления ЖК фаз, Дж/г |
|--|--------------------------|---|--------------------------------|
| pVP₅₀* | 110 | - | - |
| pVP₂₅Azo₂₅* | 85 | - | - |
| pVP_{20-b}-pPhM_{40-b}-pVP₂₀ | 36 | N** 111 I*** | 0.5 |
| pVP_{60-b}-pPhM_{40-b}-pVP₆₀ | 34 | N 110 I | 0.4 |

*Полимер является аморфным. **N – нематическая ЖК фаза. ***I – изотропный расплав.

Исходя из вышесказанного, можно утверждать, что периферийные субблоки триблок-сополимеров **pVP₃₀Azo_{30-b}-pPhM_{40-b}-pVP₃₀Azo₃₀** и **pVP₁₀Azo_{10-b}-pPhM_{40-b}-pVP₁₀Azo₁₀** аморфны, а для центрального фенилбензоатного субблока характерно образование нематической ЖК фазы.

Введение в триблок-сополимеры **pVP_{60-b}-pPhM_{40-b}-pVP₆₀** и **pVP_{20-b}-pPhM_{40-b}-pVP₂₀** фотохромного производного **AzoOH** приводит к изменению типа микрофазово-разделенной структуры, образуемой триблок-сополимером, с ламеллярной на цилиндрическую вследствие изменения соотношения объемных долей субблоков (Рис. 6в).

Таким образом, введение низкомолекулярного азобензольного производного **AzoOH** в ЖК триблок-сополимеры **pVP_{20-b}-pPhM_{40-b}-pVP₂₀** и **pVP_{60-b}-pPhM_{40-b}-pVP₆₀** приводит к изменению температуры стеклования субблока, содержащего звенья винилпиридина, а также может изменять тип образуемой триблок-сополимером микрофазово-разделенной структуры.

3. Фотоориентационные процессы в тонких пленках ЖК триблок-сополимеров

Известно, что при облучении пленок азобензолсодержащих полимеров линейно-поляризованным светом наблюдается наведение фотоиндуцированной ориентации (дихроизма) азобензольных групп. Это явление связано с циклическим процессом *транс-цис-транс* фотоизомеризации азобензольных групп (Рис. 7а), эффективность протекания которого зависит от угла между азобензольным фрагментом и плоскостью поляризации света, сопровождающегося вращательной диффузией хромофоров, что приводит к ориентации азобензольных групп

перпендикулярно плоскости поляризации света (*фотоориентации*, Рис. 7б). Для оценки степени ориентации мезогенных групп использовалась величина линейного дихроизма D :

$$D = \frac{A_{\perp} - A_{\parallel}}{A_{\perp} + A_{\parallel}},$$

где A_{\parallel} и A_{\perp} – поляризованное поглощение, измеренное при параллельной и взаимно перпендикулярной ориентации плоскости поляризации сканирующего луча спектрометра и облучающего света, соответственно. Поскольку все синтезированные полимеры образовывали различные типы мезофаз, то для изучения фотоориентационных процессов, протекающих в них под действием линейно-поляризованного света, все образцы «приводили» к одному и тому же исходному состоянию путем аморфизации пленок, используя метод spin-coating.

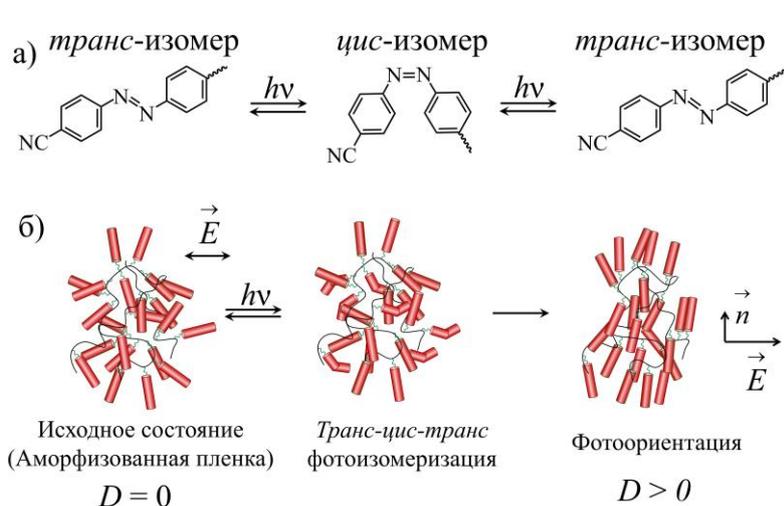


Рис. 7. Общая схема протекания процесса транс-цис-транс изомеризации азобензольных производных (а) и схема наведения фотоиндуцированной анизотропии в аморфизованных пленках азобензолсодержащих полимеров под действием линейно-поляризованного света (б).

3.1. Фотоориентационные процессы в пленках ЖК триблок-сополимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами

Облучение аморфизованных пленок ЖК полимеров **pAzoA₂₀**, **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** и **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** линейно-поляризованным светом вызывает наведение фотоиндуцированного дихроизма (D) азобензольных групп (Рис. 8а). При этом уменьшению величины A_{\parallel} соответствует примерно равное увеличение A_{\perp} (A_{\parallel} и A_{\perp} – поглощение пленкой полимера света, поляризованного параллельно и перпендикулярно плоскости поляризации сканирующего луча спектрометра, соответственно) (Рис. 8б). Это указывает, что при облучении пленок линейно-поляризованным светом происходит ориентация **AzoA** групп. Характер роста и предельное значение фотоиндуцированного дихроизма для триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** практически совпадают с данными, полученными для гомополимера **pAzoA₂₀** и существенно отличаются от результатов для сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)**, имеющего тот же состав, что и триблок-сополимер. Такое поведение указывает на практически идентичное окружение хромофоров в гомополимере **pAzoA₂₀** и триблок-сополимере

pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀, что согласуется с данным о микрофазовом разделении в триблок-сополимере **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**.

Для триблок-сополимера **pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄** наблюдается наименьшее предельное значение фотоиндуцированного дихроизма (Рис. 8а), что, по всей видимости, связано с низкой долей **AzoA** групп, которые равномерно распределены в фенилбензоатной матрице т.к. триблок-сополимер не образует микрофазово-разделенной структуры (раздела 2.1).

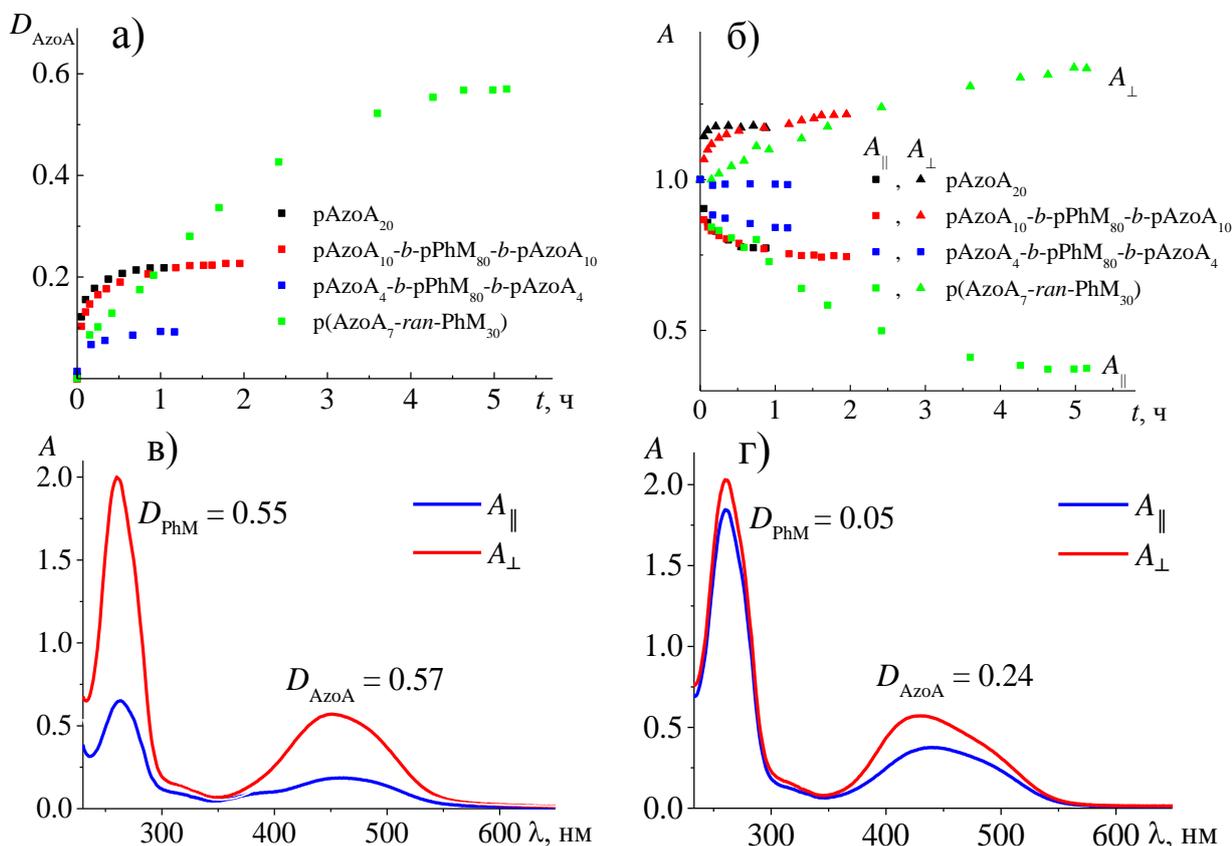


Рис. 8. Кинетика роста дихроизма (D_{AzoA}) **AzoA** групп (а) и изменение компонент поляризованного поглощения **AzoA** групп A_{\parallel} и A_{\perp} отнесенные к значению до облучения (б) при облучении аморфизованных пленок полимеров линейно-поляризованным светом; поляризационные спектры поглощения пленки статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** (в) и триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** (г) после облучения линейно-поляризованным светом. Условия облучения: $\lambda = 546$ нм, $I = 1.5$ мВт/см².

В ходе облучения пленок статистического сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** вместе с **AzoA** фрагментами ориентируются и **PhM** группы т.е. наблюдается кооперативный процесс фотоориентации фотохромных и нефотохромных групп. Это приводит к равным значениям дихроизма, рассчитанным на длинах волн поглощения азобензольных и фенилбензоатных групп (Рис. 8в, Таблица 3). Противоположная ситуация наблюдается для триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**, где при облучении пленок дихроизм **PhM** групп равен практически нулю т.е. кооперативный эффект отсутствует (Рис. 8г, Таблица 3)

Повторное облучение фотоориентированного образца азобензолсодержащего полимера линейно-поляризованным светом, но с другой ориентацией плоскости поляризации может привести к *фотопереориентации* азобензольных групп. Для фотохромного гомополимера **pAzoA₂₀** и триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** значение дихроизма при фотопереориентации равно аналогичному значению, достигаемому при фотоориентации, что указывает на обратимость процессов фотоориентации (Таблица 3). Для сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** при фотопереориентации значение дихроизма существенно ниже, чем при фотоориентации. Как было установлено, такое поведение связано с образованием гомеотропной ориентации мезогенных групп (т.е. с выстраиванием длинных осей мезогенных групп перпендикулярно плоскости подложки).

Таблица 3. Предельные значения дихроизма азобензольных и фенилбензоатных групп, достигаемых при фотоориентации и фотопереориентации пленок азобензолсодержащих полимеров ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

| Полимер | Фотоориентация | | Фотопереориентация | |
|--|-------------------|------------------|--------------------|------------------|
| | D_{AzoA} | D_{PhM} | D_{AzoA} | D_{PhM} |
| pAzoA₂₀ | 0.22 | 0 | -0.22 | 0 |
| p(AzoA₇-ran-PhM₃₀) | 0.57 | 0.55 | -0.15 | -0.17 |
| pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀ | 0.24 | 0.05 | -0.21 | -0.05 |
| pAzoA₄-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₄ | 0.08 | 0 | - | - |

Известно, что отжиг фотоориентированных пленок ЖК полимеров может приводит к росту дихроизма. Для пленки сополимера **p(AzoA₇-ran-PhM₃₀)** отжиг вызывает лишь незначительное увеличение дихроизма (с 0.57 до 0.67) как **AzoA**, так и **PhM** групп, а нагрев выше температуры изотропизации приводит к разупорядочиванию мезогенных групп и падению дихроизма до нуля. В случае триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** отжиг фотоориентированной пленки при температуре около $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к подстраиванию **PhM** групп под ориентацию **AzoA** фрагментов т.е. наблюдается кооперативный эффект (Рис. 9).

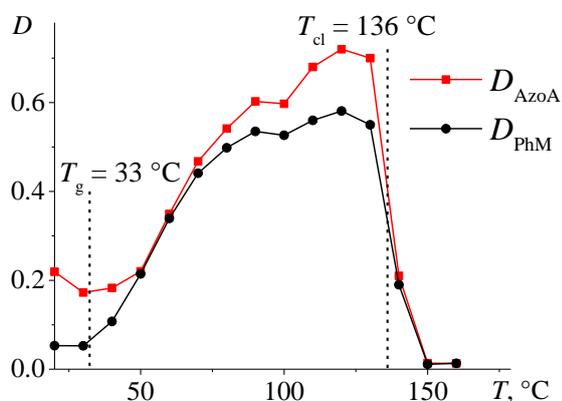


Рис. 9. Изменение значения дихроизма азобензольных (D_{AzoA}) и фенилбензоатных (D_{PhM}) групп фотоориентированной пленки триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** при различных температурах отжига. T_g – температура стеклования, T_{cl} – температура изотропизации.

Отжиг при температурах выше $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ вызывает рост величины дихроизма **AzoA** и **PhM** групп. Если предположить, что температура стеклования **AzoA** субблока приблизительно равна $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, то нагрев выше этой температуры будет приводить к

образованию SmA фазы в азобензольных микрофазах. Это в свою очередь приведет к увеличению дихроизма **AzoA** фрагментов и, вследствие кооперативного эффекта, вызовет рост упорядоченности **PhM** групп. Такое объяснение полностью согласуется с результатами по фазовому поведению триблок-сополимера.

Кроме того, в пленке данного триблок-сополимера можно индуцировать взаимно перпендикулярную ориентацию мезогенных групп разной химической природы. Для этого необходимо провести фотоориентацию (Рис. 10, состояние II), затем отжечь пленку при температуре 50°C, вызвав тем самым ориентацию **PhM** групп, но сохранив **AzoA** микрофазы в аморфизованном состоянии (состояние III) и, наконец, провести фотопереориентацию **AzoA** групп (состояние IV).

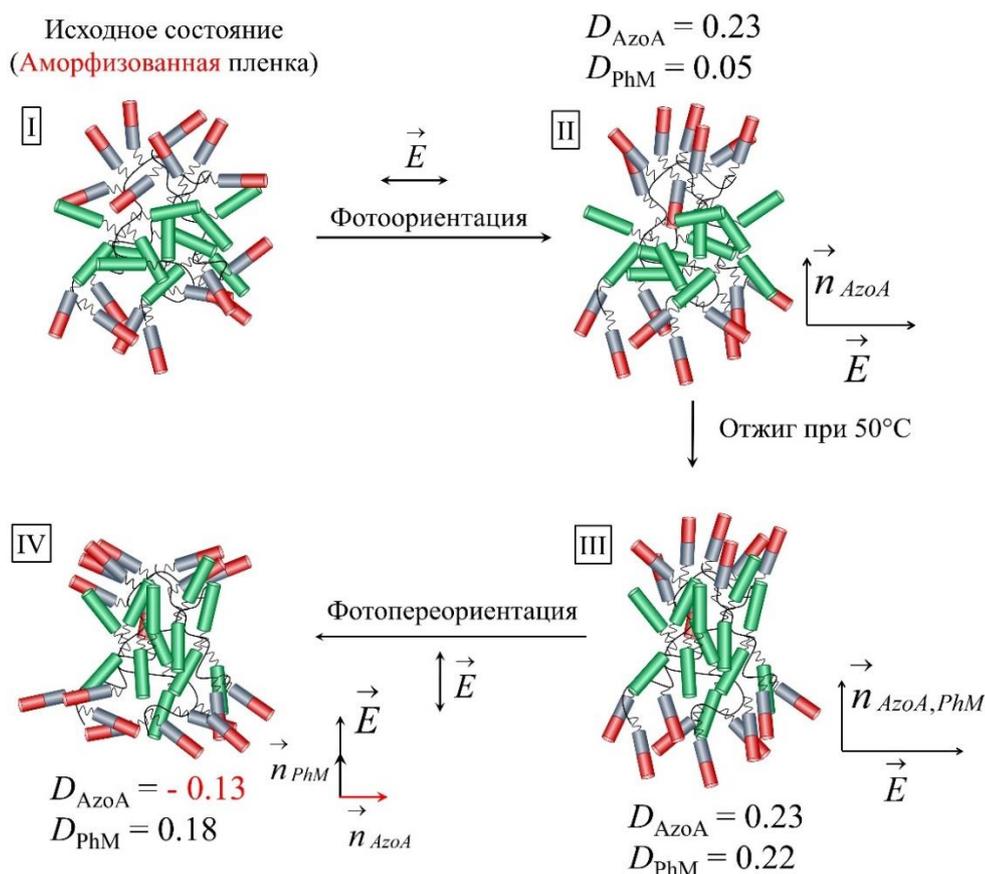


Рис. 10. Схематическое изображение ориентационных процессов, протекающих при облучении линейно-поляризованным светом и отжиге в пленках триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**.

3.2. Запись голографических дифракционных решеток в пленках ЖК триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**

Описанные выше особенности кооперативного поведения азобензольных и фенилбензоатных групп при фотоориентации и отжиге пленок триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀** наблюдались на масштабах всего образца. Однако, весьма интересным и важным с практической точки зрения является случай, когда разные участки образца облучаются светом с разной поляризацией, что приводит к модуляции фотоиндуцируемой ориентации азобензольных групп. Для проведения такого эксперимента был использован подход, широко применяемый для записи

голографических поляризационных дифракционных решеток и заключающийся в облучении пленки триблок-сополимера результатом интерференции двух когерентных лучей лазера с противоположной циркулярной поляризацией. Получаемая интерференционная картина характеризуется постоянной интенсивностью света, но периодически меняющейся ориентацией плоскости поляризации линейно-поляризованного света. После облучения в течение 30 с дифракционная эффективность записанной решетки составила примерно 0.025% (Рис. 11а). Однако, при отжиге наблюдается значительный рост дифракционной эффективности (Рис. 11б). Дифракционная эффективность при отжиге увеличивается примерно в 70 раз, достигая значения 2%. Низкое значение дифракционной эффективности, полученное при записи решетки на аморфизованной пленке триблок-сополимера, по всей видимости, связано с относительно низкой долей и низким значением дихроизма **AzoA** групп. Кроме того, в аморфизованной пленке вследствие отсутствия кооперативного эффекта в ходе записи могут участвовать только **AzoA** группы т.е. в процессе участвует только 1/5 материала пленки.

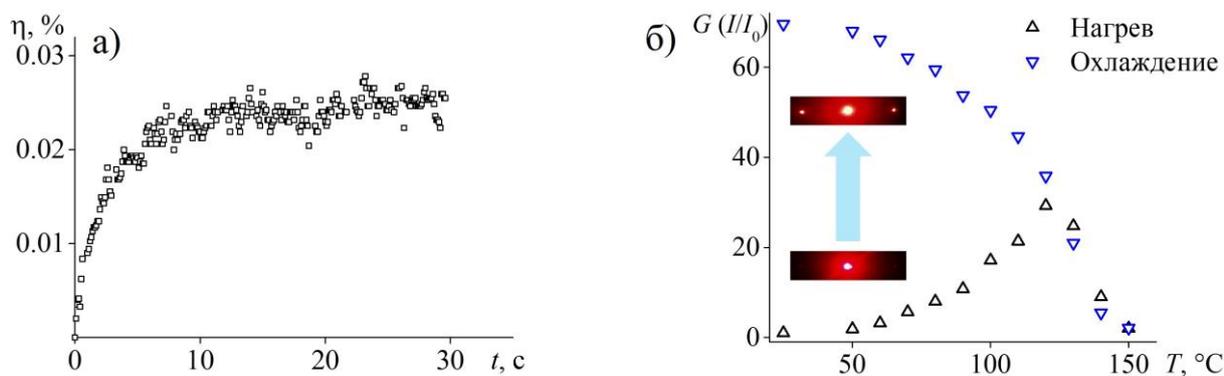


Рис. 11. Рост дифракционной эффективности (η) в ходе обучения (а) и усиление дифракционной эффективности (G) в ходе отжига при различных температурах (б) облученных пленок триблок-сополимера **pAzoA₁₀-b-pPhM₈₀-b-pAzoA₁₀**. На врезке приведены фотографии дифракционной картины луча He-Ne лазера, прошедшего через пленку триблок-сополимера (до и после отжига).*

Рост дифракционной эффективности при отжиге объясняется, во-первых, ростом дихроизма **AzoA** групп (вследствие образования SmA фазы), а также «подстройкой» **PhM** групп, которые составляют 4/5 от общего количества мезогенных групп в образце, под ориентацию фотохромных фрагментов (кооперативный эффект между группами разной химической природы).

Таким образом, для записи голографических поляризационных дифракционных решеток и последующего отжига характерны те же особенности изменения ориентации фотохромных и нефотохромных групп, что и при фотоориентации в пленках триблок-сополимера.

*Измерения выполнены к.х.н Рябчуном А.В. в Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research, (Потсдам-Гольм, Германия).

3.3. Фотоориентационные процессы в пленках ЖК триблок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами

Как и в случае полимеров с ковалентно присоединёнными азобензольными группами, облучение аморфизованных пленок полимеров **pVP₂₅Azo₂₅**, **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** и **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** линейно-поляризованным светом вызывает ориентацию азобензольных групп перпендикулярно плоскости поляризации света. Однако, в данном случае величина фотоиндуцированного дихроизма **Azo** групп для триблок-сополимеров оказывается несколько выше, чем для модельного полимера **pVP₂₅Azo₂₅** (Рис. 12а).

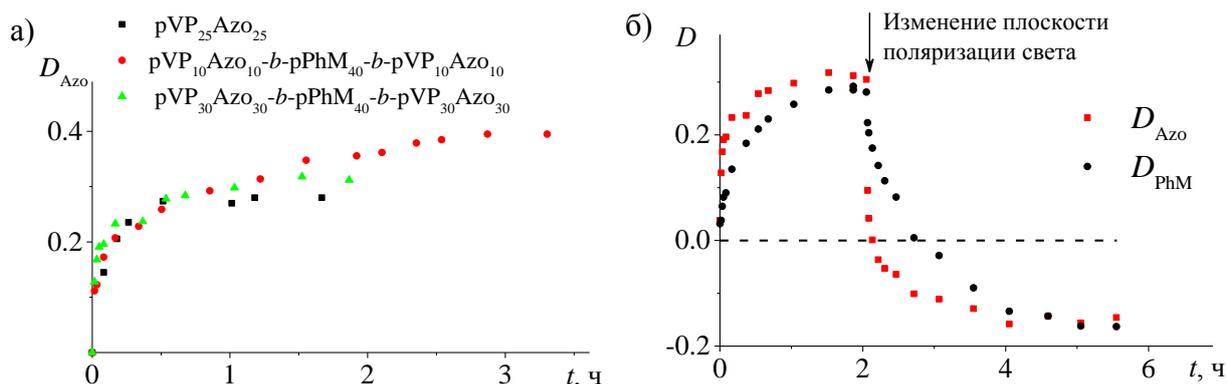


Рис. 12. Кинетика роста дихроизма **Azo** групп (D_{Azo}) в аморфизованных пленках полимеров (а) и кинетика роста дихроизма **Azo** (D_{Azo}) и **PhM** (D_{PhM}) групп в аморфизованной пленке триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** (б) при облучении линейно-поляризованным светом ($\lambda = 457$ нм, $I = 70$ мВт/см²).

Кроме того, при облучении линейно-поляризованным светом аморфизованных пленок триблок-сополимеров **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** и **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** вместе с ориентацией **Azo** фрагментов наблюдается также и ориентация нефотохромных **PhM** групп т.е. фотоориентация сопровождается кооперативным эффектом между фотохромными и нефотохромными группами (Рис. 12б). Интересно, что рост дихроизма **PhM** групп происходит несколько медленнее, чем рост дихроизма **Azo** групп. 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. Также следует отметить, что фотопереориентация в случае триблок-сополимеров с водородно-связанными **Azo** группами приводит к меньшим значениям фотоиндуцированного дихроизма (Рис. 12б). Это связано с накоплением в ходе облучения гомеотропно ориентированных **Azo** групп.

Отжиг фотоориентированных пленок триблок-сополимеров **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀** и **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** выше температуры стеклования приводит к росту дихроизма **Azo** групп: с 0.37 до 0.56 и с 0.29 до 0.47, соответственно. В тоже время дихроизм **PhM** групп меняется незначительно: с 0.28 до 0.33 для **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** и с 0.41 до 0.48 для **pVP₁₀Azo₁₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₁₀Azo₁₀**. С другой стороны, при отжиге фотоориентированной пленки модельного полимера **pVP₂₅Azo₂₅** рост дихроизма незначителен (0.25 против 0.27). Рост дихроизма в ходе отжига фотоориентированных пленок мезогенсодержащих полимеров обычно связывают с

образованием ЖК фазы. Следовательно, низкое значение дихроизма полимера **pVP₂₅Azo₂₅** обусловлено его аморфным состоянием, а триблок-сополимеров – образованием нематической ЖК фазы **PhM** субблоком в ходе отжига пленки. Таким образом, наличие нематогенного **PhM** субблока в триблок-сополимерах способствует наведению большей величины дихроизма **Azo** групп как в ходе фотоориентации, так и при отжиге.

3.4. Особенности записи изображений на пленках триблок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами

Интересной особенностью блок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами является возможность удаления фотохромных групп под действием селективного растворителя. Выбор растворителя задается его способностью растворять азобензольное производное и не растворять полимер. Для рассматриваемых систем таким растворителем оказался диэтиловый эфир. Экстракция **AzoOH** из фотоориентированной пленки триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** диэтиловым эфиром позволила полностью удалить хромофор и получить бесцветные пленки. При этом ориентация **PhM** групп, наведенная вследствие кооперативного эффекта между фотохромными и нефотохромными группами при облучении пленок триблок-сополимера линейно-поляризованным светом, полностью сохраняется (Рис. 13а, б). Если исходный процесс фотоориентации проводить через маску т.е. записать изображение, то после удаления фотохромных групп это изображение сохранится (Рис. 13в-е).

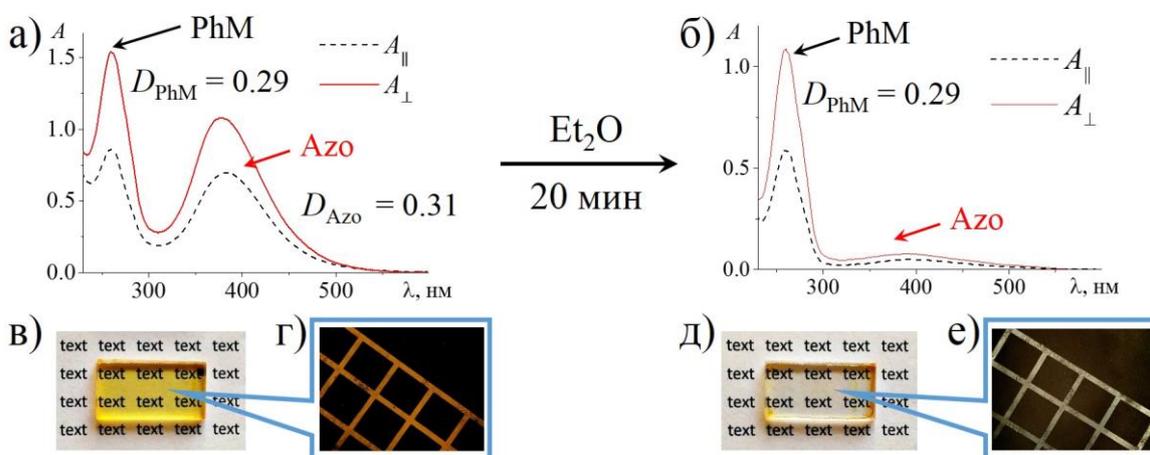


Рис. 13. Поляризационные спектры поглощения в УФ-видимой области (а, б), фотографии (в, д) и микрофотографии, полученные методом ПОМ (г, е) до (а, в, г) и после (б, д, е) экстракции соединения **AzoOH** диэтиловым эфиром из пленки триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀**.

Таким образом, облучение линейно-поляризованным светом через маску и последующее воздействие растворителя на пленку триблок-сополимера **pVP₃₀Azo₃₀-b-pPhM₄₀-b-pVP₃₀Azo₃₀** позволяет получить бесцветный и прозрачный образец с записанным фазовым изображением, которое можно наблюдать только в скрещенных поляризаторах (так называемая латентная запись).

ВЫВОДЫ

1. Впервые методом радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи синтезированы симметричные жидкокристаллические фотохромные триблок-сополимеры типа А-Б-А, содержащие мезогенные группы в каждом из субблоков. Центральный субблок (Б) триблок-сополимеров содержит ковалентно присоединенные к основной полимерной цепи фенилбензоатные группы, а периферийные субблоки (А) ковалентно или водородно присоединенные фотохромные азобензольные группы.
2. Определены термодинамические параметры фазовых переходов и структурные типы мезофаз триблок-сополимеров и модельных полимеров. Изучены особенности формирования микрофазово-разделенных структур в пленках фотохромных ЖК триблок-сополимеров и предложены структурно-фазовые модели упаковки в них мезогенных групп.
3. На примере ЖК триблок-сополимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами впервые продемонстрирована возможность независимого фотоуправления ориентацией фотохромных и нефотохромных групп путем облучения линейно-поляризованным светом с последующим отжигом пленок блок-сополимеров. Установлено, что для триблок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами при облучении линейно-поляризованным светом возможно лишь кооперативное изменение ориентации фотохромных и нефотохромных групп.
4. Впервые осуществлена запись голографических поляризационных дифракционных решеток на пленках триблок-сополимеров с ковалентно присоединенными азобензольными группами и показано, что отжиг приводит к увеличению дифракционной эффективности приблизительно на два порядка.
5. Впервые показана возможность сохранения оптически записанной информации на пленках триблок-сополимеров с водородно-связанными азобензольными группами даже после удаления фотохромного низкомолекулярного азобензольного производного, благодаря наличию мезогенных групп в нефотохромном субблоке. Это открывает перспективы для создания новых материалов не поглощающих излучение видимого диапазона света для латентной записи информации.

Список печатных работ по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых по базе Web of Science:

1. Bugakov M. A., Boiko N. I., Chernikova E. V., and Shibaev V. P. / Synthesis of photochromic liquid-crystalline triblock copolymers by pseudoliving reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization. // Polym. Sci. Ser. B. – 2013. – V. 55. – № 5–6. – P. 294–303. (IF = 0.621).
(Русская версия: Бугаков М. А., Бойко Н. И., Черникова Е. В., Шibaев В. П. / Синтез фотохромных жидкокристаллических триблок-сополимеров методом псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи. // Высок. Соед. Сер. Б. – 2013. – Т. 55. – № 5. – С. 591–600).
2. Boiko N. I., Bugakov M. A., Chernikova E. V., Piryazev A. A., Odarchenko Y. I., Ivanov D. A., and Shibaev V. P. / Liquid crystalline side-chain triblock copolymers consisting of a nematic central subblock edged by photochromic azobenzene-containing fragments: their synthesis, structure and photooptical behaviour. // Polym. Chem. – 2015. – V. 6. – № 35. – P. 6358–6371. (IF = 5.375).
3. Bugakov M., Boiko N., and Shibaev V. / Functionally integrated liquid crystalline photochromic triple block copolymer with locally light- and thermal-controllable sub-blocks. // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. – 2016. – V. 54. – № 16. – P. 1602–1611. (IF = 3.318).

Тезисы докладов на научных конференциях:

1. Бугаков М.А., Бойко Н.И., Шibaев В.П. Жидкокристаллические фоточувствительные триблок-сополимеры: фазовое поведение, фотохимические и фотоориентационные свойства. Первая всероссийская конференция по жидким кристаллам, 17 – 21 сентября 2012, Иваново. Сборник тезисов докладов, с 142.
2. Бугаков М.А. Взаимосвязь молекулярной архитектуры, фотохимических и фотооптических свойств азобензолсодержащих полимеров различного строения. Международная конференция аспирантов и студентов «Ломоносов-2013», 8 — 13 апреля 2013 года, Москва. Сборник тезисов докладов, с 88
3. Бугаков М.А., Бойко Н.И., Черникова Е.В., Шibaев В.П. Дизайн и синтез жидкокристаллических фотохромных триблок-сополимеров. VI Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры – 2014», 27 – 31 января 2014, Москва. Сборник тезисов докладов, с 99.
4. Бойко Н.И., Бугаков М.А., Иванов М.Г., Шibaев В.П. Жидкокристаллические гребнеобразные триблок-сополимеры: взаимосвязь молекулярной архитектуры, фазового поведения, морфологии и оптических свойств. VI Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры – 2014», 27 – 31 января 2014, Москва, Сборник тезисов докладов, с 155.
5. Bugakov M.A., Boiko N.I., Shibaev V.P. Effect of molecular architecture of azobenzene-containing LC copolymers on photoinduced orientation processes. XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), July 13-18, 2014, Moscow, Russia. Abstr., p. 198.
6. Bugakov M.A., Boiko N.I., Shibaev V.P. Photoorientation processes in thin films of photochromic block and random liquid crystalline copolymers. 6th International Colloids Conference, June 19-22, 2016, Berlin, Germany (электронная версия).
7. Бойко Н.И., Бугаков М.А., Шibaев В.П. Жидкокристаллические полимеры с ковалентно- и водородно-связанными азобензолсодержащими группами: влияние молекулярной архитектуры на фотооптические свойства. VII Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры – 2017», 13 – 17 июня, 2017, Москва. Сборник тезисов докладов, с 387.
8. Boiko N., Bugakov M., Shibaev V. Light-controllable orientation processes in side-chain azobenzene-containing LC copolymers and triblock copolymers. 14th European Conference on Liquid Crystals, June 25-30, 2017, Moscow, Russia (электронная версия).