

# Жидкокристаллические полимеры: тенденции развития и фотоуправляемые материалы

В.П.Шибяев, А.Ю.Бобровский

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет  
Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

Проанализированы и обобщены результаты исследований термотропных жидкокристаллических полимеров, содержащих мезогенные группы в составе основных цепей линейных макромолекул и в боковых ответвлениях гребнеобразных полимеров. Изложена концепция получения жидкокристаллических полимеров путем введения молекул низкомолекулярных жидких кристаллов в состав макромолекул полимеров. Показано, что наличие стержнеобразных анизометричных фрагментов жидких кристаллов в составе основных цепей макромолекул предопределяет высокий уровень ориентационного порядка в расплавах и растворах жидкокристаллических полимеров. Представлены результаты изучения структуры и фотооптических свойств фотохромных гребнеобразных жидкокристаллических полимеров. Рассмотрен механизм структурно-химических изменений, происходящих под действием света в фотоактивных жидкокристаллических соединениях. Приведены примеры создания фотоуправляемых жидкокристаллических полимеров и композитов на их основе. Проанализированы структурно-оптические свойства двойных и тройных жидкокристаллических фотохромных блок-сополимеров с отдельным управлением ориентацией фотохромных и нефотохромных субблоков под действием света. Рассмотрены возможности получения светуправляемых жидкокристаллических гелей. Особое внимание уделено изучению процессов массопереноса в жидкокристаллических полимерах с целью формирования наноструктурированных поверхностей, дифракционных решеток, различного рода надмолекулярных структур. Обсуждены вопросы создания светуправляемых жидкокристаллических дендримеров и голографических сред, а также проблемы, связанные с нелинейно-оптическими свойствами жидкокристаллических полимеров. Отмечены перспективы использования жидкокристаллических полимеров и композитов на их основе в качестве фотоактивных сред в фотонике, оптике, дисплейной технологии, в системах записи и хранения информации.

Библиография — 240 ссылок.

## Оглавление

|   |      |
|---|------|
| I. Введение   | 1024 |
| II. Жидкие кристаллы и жидкокристаллические полимеры. Общие представления                     | 1025 |
| III. Фотохромные гребнеобразные жидкокристаллические полимеры                                 | 1032 |
| IV. Жидкокристаллические фотоактивные блок-сополимеры   | 1041 |
| V. Фотохромные жидкокристаллические дендримеры  | 1047 |
| VI. Фотостимулированный массоперенос в полимерных и олигомерных жидкокристаллических системах | 1047 |
| VII. Полимерные жидкокристаллические фотоактюаторы  | 1053 |
| VIII. Фотохромные жидкокристаллические гели   | 1058 |
| IX. Фотоуправляемые жидкокристаллические композиты  | 1062 |
| X. Фотоиндуцированные дифракционные решетки на основе полимерных холестериков                 | 1064 |
| XI. Жидкокристаллические полимеры как нелинейно-оптические среды                              | 1067 |
| XII. Заключение   | 1068 |

**В.П.Шибяев (V.P.Shibaev).** Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химических превращений полимеров кафедры высокомолекулярных соединений МГУ.

Телефон: +7(495)939–1189, e-mail: lcp@genebee.msu.ru

**А.Ю.Бобровский (A.Yu.Bobrovsky).** Доктор химических наук, профессор РАН, доцент, главный научный сотрудник той же лаборатории.

Телефон: +7(495)939–1189, e-mail: abobrovsky1@gmail.com

Область научных интересов авторов: физическая химия высокомолекулярных соединений, жидкие кристаллы, фотохромные системы.

Дата поступления 12 апреля 2017 г.

## I. Введение

Среди многообразия химических веществ и материалов, создаваемых на их основе, одно из ведущих мест как по объему производства, так и по широте их практического применения принадлежит высокомолекулярным соединениям — полимерам. Достаточно сказать, что, по данным VII Конгресса переработчиков пластмасс, мировое производство термопластичных полимерных материалов в 2013 г. составило 245 млн. т с тенденцией роста к 2015 г. до 260 млн. т.<sup>1</sup>

Используемые человеком материалы всегда играли важную, а часто и определяющую роль в развитии цивилизации. Они дали названия целым эпохам эволюции человечества — каменный век, бронзовый век, железный век... С небольшой долей субъективизма и пристрастности авторов современную эпоху, вероятно, можно назвать веком полимерных материалов.

В настоящее время в научных и прикладных областях исследований полимерных систем прослеживаются три основные тенденции.

Первая тенденция связана с крупнотоннажным производством таких полимеров, как полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) и сополимеры на их основе, поливинилхлорид (ПВХ), полистирол (ПС), полиуретан, различные производные полиэфиров и полиамидов, синтетический каучук, целлюлоза, а также другие полимерные материалы. Основные научные проблемы в отношении этих полимеров носят технологический характер и связаны с разработкой новых подходов к их более экономичному синтезу, поиску новых катализаторов синтеза и путей удешевления производства в целом. Главные требования, которые предъявляют к этим материалам, — высокие физико-механические свойства, термостабильность и устойчивость к деструкции.

Вторая тенденция — создание принципиально новых полимерных материалов с потенциально гораздо меньшими объемами производства, но особые функциональные свойства которых делают их практически незаменимыми для многих отраслей науки, техники и медицины. К их числу относятся хорошо известные модифицированные природные и синтетические полимеры. В качестве примера можно назвать сополимеры акриловых мономеров для получения контактных линз в офтальмологии, искусственных протезов в ортопедии и стоматологии, биоразлагаемые органические полимеры на основе полиэфиров. В последние годы особое внимание привлекают энергосберегающие покрытия и модифицированные полиэферы для использования в оптических приборах и устройствах (в фото- и видеокамерах), природные полимеры (целлюлоза, хитин и их композиты).

Третья тенденция связана с новым классом (типом) полимерных материалов, к которому относятся так называемые интеллектуальные, или «умные» (smart) материалы. Прежде всего это электропроводящие, фотохромные, ионогенные и ионофорные полимеры, флуоресцентные и сенсорные системы на основе полимеров, а также нелинейно-оптические материалы, рН-чувствительные гели и селективные наномембраны, гибкие полимерные пленки для использования в качестве дисплеев и для создания электронной бумаги.

Среди широкого круга указанных выше органических, неорганических и гибридных органо-неорганических «умных» материалов одно из ведущих мест занимают органические жидкокристаллические (ЖК) полимеры, удачно сочетающие физико-механические свойства макромолекулярных веществ (способность к образованию стабильных пленок, волокон и тонкопленочных покрытий) с уникальными оптическими свойствами жидких кристаллов.<sup>2–30</sup> Способность

таких соединений к самоорганизации с образованием различных упорядоченных супрамолекулярных структур, изменяющихся под действием внешних механических и электромагнитных полей, теплового и светового воздействий, представляет существенный интерес для создания новых фото-, термо- и электроуправляемых материалов с локально-регулируемой структурой и оптическими свойствами.

В настоящее время подобные «умные» материалы привлекают пристальное внимание ученых во всем мире, что обусловлено бурно развивающимися информационными технологиями, продукты которых (мониторы компьютеров, ноутбуки, широкоформатные экраны телевизоров и микроэкраны мобильных телефонов и видеокамер) необходимы в современной жизни. Все эти технологические достижения последних лет базируются на использовании результатов фундаментальных исследований электро- и магнитооптических свойств низкомолекулярных жидких кристаллов, структура и оптические свойства которых легко управляются воздействием внешних полей. Наряду с современными техническими устройствами, уже ставшими привычными в повседневной жизни, внимание исследователей привлекают создание и изучение новых типов «умных» материалов, к числу которых принадлежат ЖК-полимеры.

Авторами данного обзора в совместных работах с коллективом сотрудников лаборатории химических превращений полимеров кафедры высокомолекулярных соединений МГУ разработаны принципы синтеза и исследованы несколько сотен ЖК-полимеров и сополимеров с гребнеобразным строением. Полученные результаты в совместных работах с коллегами из российских и зарубежных научных организаций нашли отражение в большом числе публикаций — монографиях, главах в книгах, сборниках, обзорных и оригинальных научных статьях.<sup>2,6,9,11 13,21,31 36</sup>

Отметим, что только с 2013 г. было опубликовано более десятка сборников и обзоров,<sup>19 30</sup> посвященных синтезу, исследованию и применению ЖК-полимеров. Поэтому в данном обзоре мы старались избегать цитирования приведенных в них результатов, надеясь, что читатели сами смогут найти интересующие их сведения.

В настоящем обзоре основное внимание уделено результатам работ отечественных исследователей, проведенных в последние ~15 лет, которые сопоставлены с данными зарубежных авторов, работающих в областях, связанных с исследованиями гребнеобразных ЖК-полимеров и полимерных ЖК-систем (под последними понимаются ЖК-композиты, а также смеси ЖК-полимеров с низкомолекулярными жидкими кристаллами).

Авторы постарались сделать обзор доступным для широкого круга читателей и в то же время представить подробный материал, в полной мере отражающий современные достижения в этой интересной области науки о высокомолекулярных соединениях.

## II. Жидкие кристаллы и жидкокристаллические полимеры. Общие представления

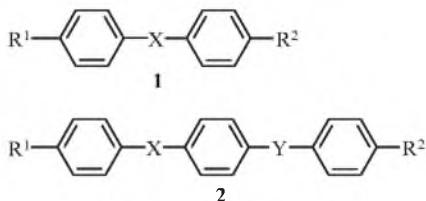
### II.1. Жидкие кристаллы

После чисто академического изучения жидких кристаллов, открытых более ста двадцати лет назад,<sup>37 42</sup> наблюдался фантастический «взлет» их практического применения. В настоящее время трудно себе представить прогресс в той или иной области техники без использования жидких кристаллов, а слово «жидкокристаллический» знакомо (хотя и не всегда понятно) современному человеку.

Что же представляют собой эти необычные соединения? Как следует из названия, жидкокристаллические вещества удивительным образом сочетают свойства жидкостей и твердых кристаллических тел. Они могут течь и принимать форму сосуда, в котором находятся, подобно обычной жидкости, но в то же время обладают анизотропными свойствами, как кристаллические тела. Иными словами, их физические свойства различны в разных направлениях, поэтому их часто называют анизотропными жидкостями. Важно подчеркнуть, что ЖК-состояние является термодинамически стабильным фазовым состоянием, занимающим промежуточное положение между изотропным (аморфным) и кристаллическим состояниями твердого тела, поэтому его также часто называют мезоморфным или мезофазой (от греческого *месос* — промежуточный).<sup>22, 38–41</sup>

Главной особенностью молекул жидких кристаллов являются их анизометричная форма и жесткость составляющих молекул. Наиболее известны и широко распространены так называемые каламитики (от греческого *каламус* — тростник), состоящие из молекул стержнеобразной формы, которые в большинстве случаев включают два (и более) бензольных кольца, связанных между собой непосредственно или с помощью различных химических групп. Примерами могут служить структуры **1**, **2**, в которых  $R^1$  и  $R^2$  — одинаковые или различные алкильные либо алкоксильные группы. Вместо бензольных колец в молекулах могут быть циклогексановые и гетероциклические фрагменты, а также производные холестерина.

Структуры 1, 2



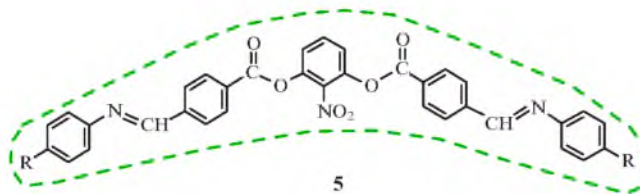
X и Y = N=N, CH=CH, CH=N, C=C, C(O)O

Наряду с каламитиками существуют другие типы жидких кристаллов, молекулы которых могут иметь планкообразную или дископодобную форму. Последние обычно содержат несколько длинных гибких цепей, связанных с центральной (жесткой) частью диска (структуры **3**, **4**); они образуют дискотический тип мезофазы.

Сами молекулы жидких кристаллов часто называют мезогенами, а их жесткие фрагменты — мезогенными группами.

К настоящему времени известны десятки тысяч органических соединений, которые могут находиться в ЖК-состоянии, и их число непрерывно увеличивается. Уже в этом веке синтезированы ЖК-соединения с экзотической формой молекул, такие как бананоподобные жидкие кристаллы, например производное 2-нитрорезорцина (структура **5**).

Структура 5



R = OC<sub>12</sub>H<sub>25-n</sub>

По принципу реализации ЖК-состояния различают два типа жидких кристаллов:

— термотропные (образуются при нагревании или охлаждении);

— лиотропные (образуются при растворении твердых соединений в определенных растворителях).

В данном обзоре мы ограничимся рассмотрением только термотропных жидких кристаллов и термотропных ЖК-полимеров.

Главная особенность молекул жидких кристаллов — асимметричность их строения, которая обеспечивает анизотропию поляризуемости и появление ориентационного порядка. Тенденция к расположению молекул преимущественно параллельно друг другу вдоль их длинных осей характерна именно для каламитиков, т.е. стержнеобразных молекул; в дискотических мезофазах диски располагаются параллельно друг другу вдоль их коротких осей.

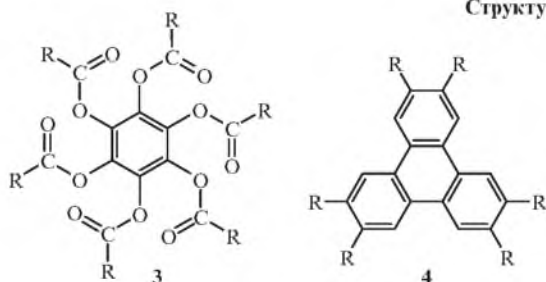
Согласно классификации, предложенной в 1922 г. французским ученым Фриделем,<sup>22</sup> в зависимости от характера расположения молекул жидких кристаллов различают три основных типа ЖК-структур — нематический (N), смектический (Sm) и холестерический (Chol или N\*) (рис. 1). Характер упаковки молекул в этих структурах во многом определяется их геометрической формой и химическим строением. В наиболее простом нематическом типе существует только одномерный ориентационный порядок вдоль длинных (в каламитиках) или коротких (в дискотиках) осей молекул. Поскольку центры тяжести молекул расположены в пространстве хаотично, трансляционный порядок отсутствует.

Смектический тип ближе всего к структуре кристаллических тел, молекулы в нем собраны в слои, а центры тяжести подвижны в двух измерениях. Длинные оси молекул в каждом слое перпендикулярны его плоскости (ортогональные смектики А и В) или наклонены под углом (наклонные смектики С). Расположение молекул в слое бывает как хаотичным (смектики А), так и упорядоченным (смектики В, Е, F, I, J, К и др.).

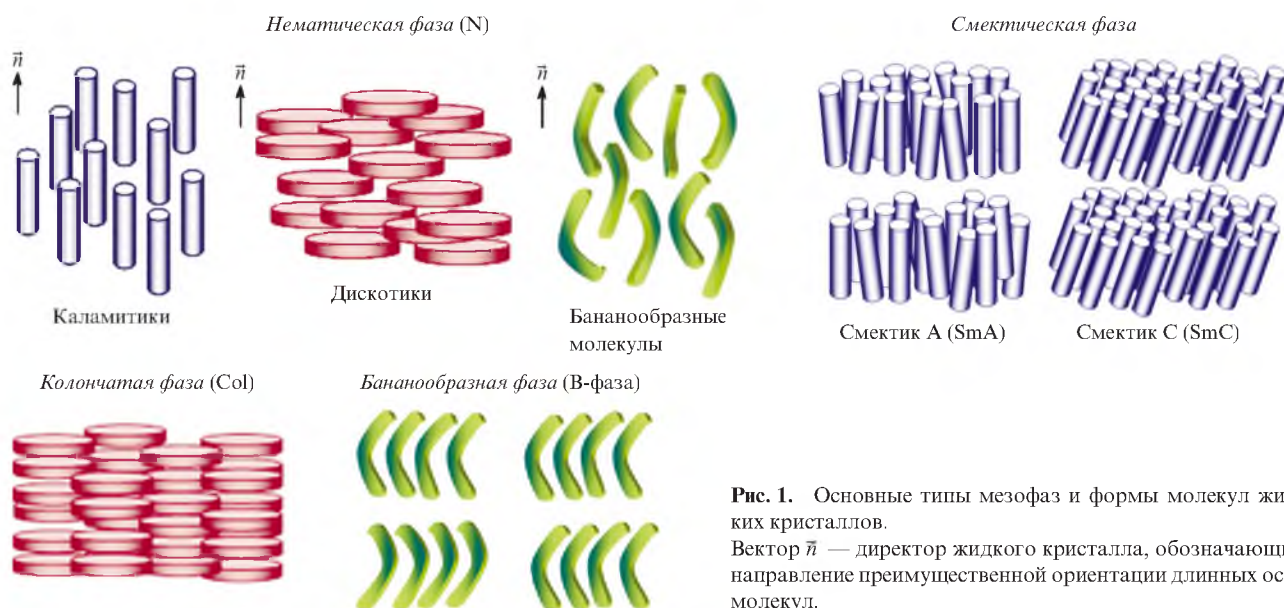
Дискообразные молекулы могут также образовывать колончатые фазы (см. рис. 1). Что касается бананоподобных молекул, структуру которых интенсивно исследуют в настоящее время, то они способны образовывать как неупорядоченную нематическую фазу, так и упорядоченную упаковку, близкую к смектическому типу.

Холестерический тип ЖК-структур характерен для хиральных (оптически активных) соединений. Холестерики во многом подобны нематикам — тем и другим свойственен одномерный ориентационный порядок. Однако хиральные асимметричные центры молекул или введенные в нематике

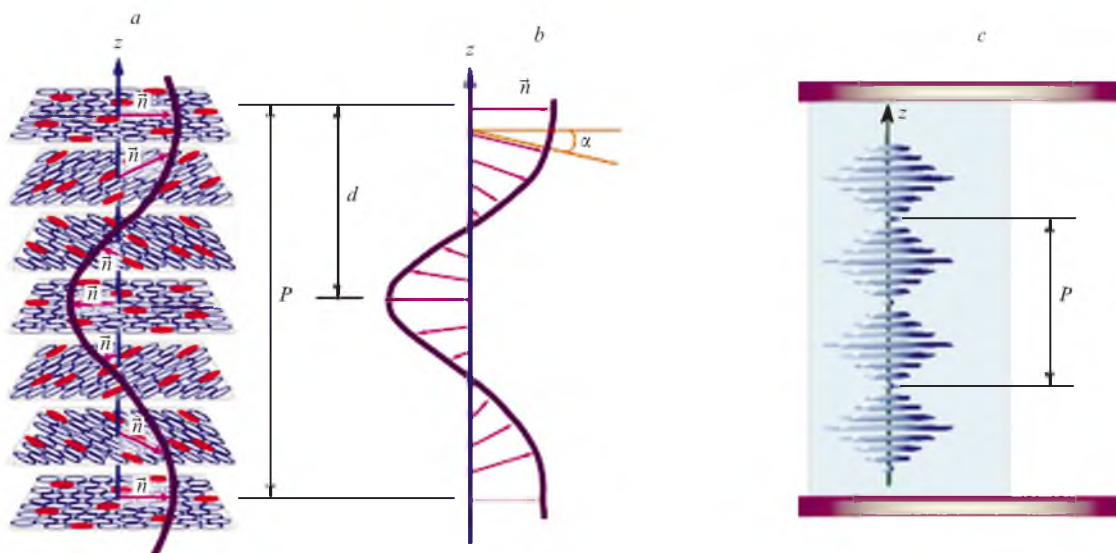
Структуры 3, 4



R = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>C(O)O, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(O)O



**Рис. 1.** Основные типы мезофаз и формы молекул жидких кристаллов. Вектор  $\vec{n}$  — директор жидкого кристалла, обозначающий направление преимущественной ориентации длинных осей молекул.



**Рис. 2.** Упаковка стержнеобразных молекул в холестериках (a), схема спирального расположения директора  $\vec{n}$  (b) и планарная ориентация холестерического кристалла (c).<sup>24</sup>  $z$  — ось спирали,  $P$  — шаг спиральной структуры,  $d$  — период изменения оптических свойств,  $\alpha$  — угол закручивания спирали. Направление директора  $\vec{n}$  описывает спираль.

небольшие количества хиральных веществ заставляют слои<sup>†</sup> поворачиваться относительно друг друга на небольшой угол  $\alpha$ . Через определенное число слоев ориентация молекул повторяется. Так формируется закрученная спиральная супрамолекулярная структура с шагом спирали  $P$  (рис. 2, a, b).

$$P = 2\pi \frac{d}{\alpha} \quad (1)$$

Поэтому холестерики часто называют закрученными нематиками. Такая структура обеспечивает холестерикам их особые оптические свойства.

<sup>†</sup> Следует отметить, что в действительности никаких холестерических слоев не существует, они нужны здесь лишь для объяснения структуры этой мезофазы.

Если поместить тонкий слой жидкого кристалла между двумя покровными стеклами (в так называемую ЖК-ячейку), образуется планарная текстура, в которой оси спиралей перпендикулярны плоскости стекол, а длинные оси молекул параллельны друг другу и поверхности ячейки (см. рис. 2, c). Такая периодическая спиральная структура холестериков определяет их уникальную особенность — селективно отражать падающий свет. Если угол отражения фиксирован, то условия интерференции выполняются только для лучей одного цвета, и тогда слой (или пленка) холестерика кажется окрашенным именно в этот цвет, т.е. возникает эффект избирательного отражения света определенной длины волны ( $\lambda$ ), максимум которой связан с шагом спирали  $P$  соотношением

$$\lambda_{\max} = \vec{n}P \quad (2)$$

Здесь  $\bar{n}$  — средний показатель преломления холестерика. Значение шага спирали зависит от многих факторов — химической природы холестерика, концентрации и геометрической формы хиральных центров (добавок или допанта). Заметим, что область селективного отражения света (значение  $\lambda_{\max}$ ) может лежать в широком спектральном интервале — от УФ- до ИК-области. Важной характеристикой хирального допанта является его закручивающая сила ( $\beta$ ), которая определяется по формуле

$$\beta = \frac{dP^{-1}}{dx} = \bar{n} \left( \frac{d\lambda_{\max}^{-1}}{dx} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (3)$$

где  $x$  — концентрация хирального допанта.

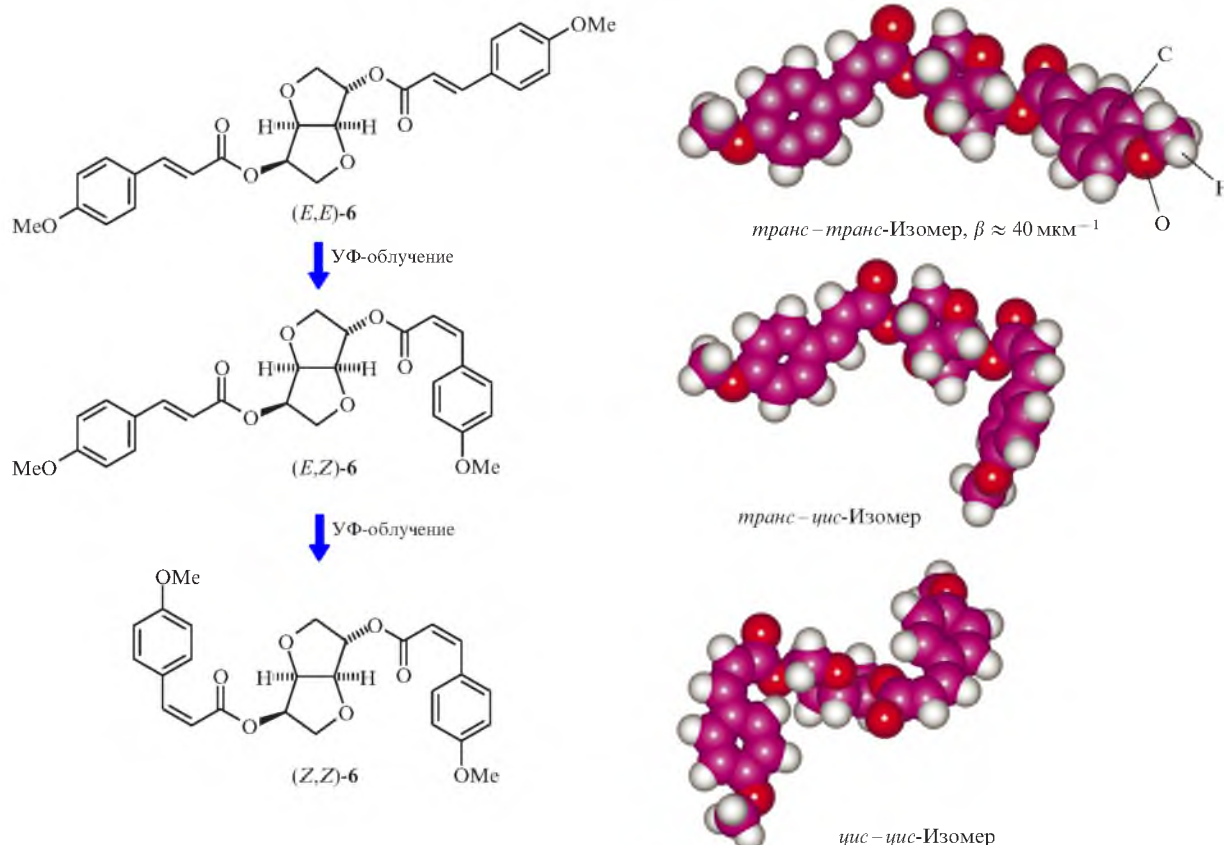
Значение  $\beta$  во многом зависит от геометрической формы молекулы допанта; более асимметричные хиральные фрагменты характеризуются большими значениями  $\beta$ , которые варьируются в очень широких пределах — от нескольких единиц до нескольких сотен обратных микрометров. Особый интерес представляют хирально-фотохромные допаны; их молекулы одновременно содержат хиральные и фотоактивные группы, способные под действием света к изомеризации и резкому изменению своей геометрической формы. Это позволяет с помощью облучения варьировать значение  $\beta$  и тем самым управлять шагом холестерической спирали и селективным отражением света. Пример изменения конфигурации молекулы типичного хирально-фотохромного допанта — производного изосорбида **6** — под действием УФ-облучения приведен на схеме 1.<sup>43</sup> Возможность изменения шага спирали под действием света широко используют для варьирования оптических свойств холестериков во многих технических областях (см. ниже).

Любой тип мезофаз обычно рассматривают как непрерывную анизотропную среду, в небольших микрообъемах которой ( $10^4$ – $10^5$  молекул) мезогены ориентированы параллельно друг другу. Если жидкие кристаллы исследовать в поляризационном оптическом микроскопе (ПОМ), можно увидеть совокупность структурных деталей образца — его макроструктуру, называемую текстурой. Каждый тип мезофаз самопроизвольно образует характерную текстуру, которая выглядит как красивая цветная картинка. Поляризационно-оптические микрофотографии мезофаз двух типов (N и N\*) представлены на рис. 3. Такие микрофотографии часто помещают на обложки научных и научно-популярных изданий. Под действием небольших внешних полей — теплового, механического, магнитного, электрического — текстуры легко перестраиваются. Именно эти структурные перестройки, кардинально меняющие оптические свойства жидких кристаллов, определяют широкие области их применения во всех ЖК-индикаторах.

В качестве примера рассмотрим две различные ориентации жидких кристаллов, помещенных в электрооптическую стеклянную ячейку с токопроводящим покрытием. Выше указывалось, что основной признак жидких кристаллов — это сочетание высокой мобильности молекул (признак жидкости) и анизотропия физических свойств (жидкий кристалл ведет себя подобно кристаллическому телу). Анизотропия физических свойств определяется степенью ориентационного упорядочения молекул, и именно этим порядком обусловлены двойное лучепреломление ( $\Delta n$ ) и анизотропия диэлектрической проницаемости ( $\Delta\epsilon$ ) ЖК-соединений.

Значения двулучепреломления жидких кристаллов обычно весьма велики и меняются в широких пределах — от 0.1 до 0.4 (для сравнения,  $\Delta n$  кварца составляет всего 0.01). Величина и знак  $\Delta\epsilon$  зависят от соотношения между анизотро-

Схема 1



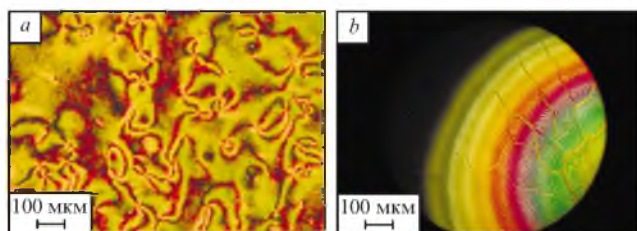


Рис. 3. ПОМ-Изображения типичных текстур нематической (a) и холестерической (b) фаз жидких кристаллов.

пией поляризуемости молекулы и значения постоянного дипольного момента ( $\mu$ ), а также от угла между его направлением и направлением длинной молекулярной оси.

Различие ориентации под действием электрического поля ( $E = 1-3$  В) в зависимости от знака  $\Delta\epsilon$  на примере двух соединений иллюстрирует рис. 4. В случае  $\Delta\epsilon > 0$  реализуется гомеотропная (см. рис. 4,a), а при  $\Delta\epsilon < 0$  — планарная (см. рис. 4,b) ориентация.<sup>22</sup> Знак  $\Delta\epsilon$  связан с направлением дипольного момента молекул. Гомеотропная или планарная ориентация может быть получена и путем специальной обработки подложек.<sup>18, 22</sup>

Возможна также твист-ориентация (закрученная) молекул (см. рис. 4,c); в этом случае длинные оси молекул поворачиваются в направлении от нижнего к верхнему стеклу электрооптической ячейки. Такая ориентация жидких кристаллов достигается специальной обработкой стеклянных пластинок, например так называемыми ориентантами — поверхностно-активными веществами, задающими направление ориентации молекул.

Прикладывая электрическое поле, можно раскручивать холестерическую спираль и тем самым менять ее шаг. Варьируя шаг спирали согласно уравнению (2), можно управлять цветом холестерического образца, помещенного в электрооптическую ячейку.

Именно электрооптическая ячейка, содержащая закрученный нематик, является основой любого ЖК-индикатора. Такое описание индикатора, конечно, очень упрощенное; в реальности это устройство представляет собой многослой-

ный «пирог», который состоит из тонких слоев поляризаторов, электродов, красителей, диффузоров, увеличивающих рассеяние света, и других тонкослойных покрытий, обеспечивающих четкое и яркое цветное или черно-белое изображение на экранах телевизоров, смартфонов, компьютеров и других современных электронных устройств.

## II.2. Жидкокристаллические полимеры

Всплеск исследований в области практического применения низкомолекулярных жидких кристаллов в конце 60-х и начале 70-х годов прошлого века стимулировал первые попытки создания термотропных ЖК-полимеров. Поскольку обычно по степени гибкости макромолекул полимеры подразделяют на гибкоцепные и жесткоцепные, а молекулы низкомолекулярных жидких кристаллов имеют стержнеобразную форму, то при конструировании (дизайне) молекул ЖК-полимеров существуют два альтернативных пути<sup>3, 6, 9, 21</sup> (рис. 5,a,b): применять жесткоцепные макромолекулы, которые, казалось бы, должны формировать ЖК-фазу путем самопроизвольного ориентационного упорядочения макромолекул, либо использовать гибкоцепные макромолекулы,<sup>40, 44, 45</sup> модифицируя их за счет включения в полимерные цепочки жестких стержнеобразных мезогенов типа каламитиков или дискотиков, т.е. молекул низкомолекулярных жидких кристаллов (см. рис. 5,c,d).

Первый путь оказался не совсем удачным, так как жесткоцепные полимеры имели очень высокие температуры плавления, а их гипотетические температуры перехода из кристаллического состояния в ЖК-фазу уже лежали в области химического разложения.<sup>3, 15</sup> Однако, несмотря на это, оказалось, что жесткоцепные полимеры при растворении в подходящих растворителях могут образовывать достаточно стабильные лиотропные жидкие кристаллы. Именно с использованием таких лиотропных систем в 70-х годах прошлого века было впервые получено хорошо известное в настоящее время семейство высокопрочных высокомолекулярных синтетических волокон на основе ароматических полиамидов, растворимых в достаточно агрессивных растворителях (типа серной кислоты).<sup>46-49</sup>

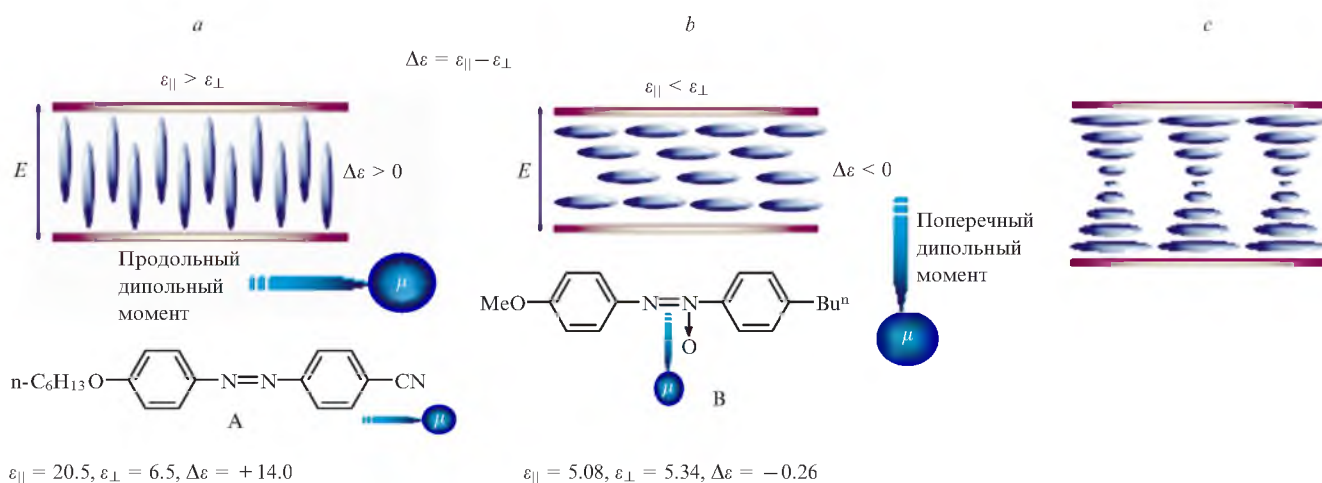


Рис. 4. Примеры трех типов ориентации жидких кристаллов с указанием соотношения анизотропии диэлектрической проницаемости для двух типов молекул А и В.<sup>22</sup>

Ориентация: a — гомеотропная, b — планарная, c — твист;  $\epsilon_{||}$ ,  $\epsilon_{\perp}$  — диэлектрические постоянные при продольном и поперечном дипольном моменте.

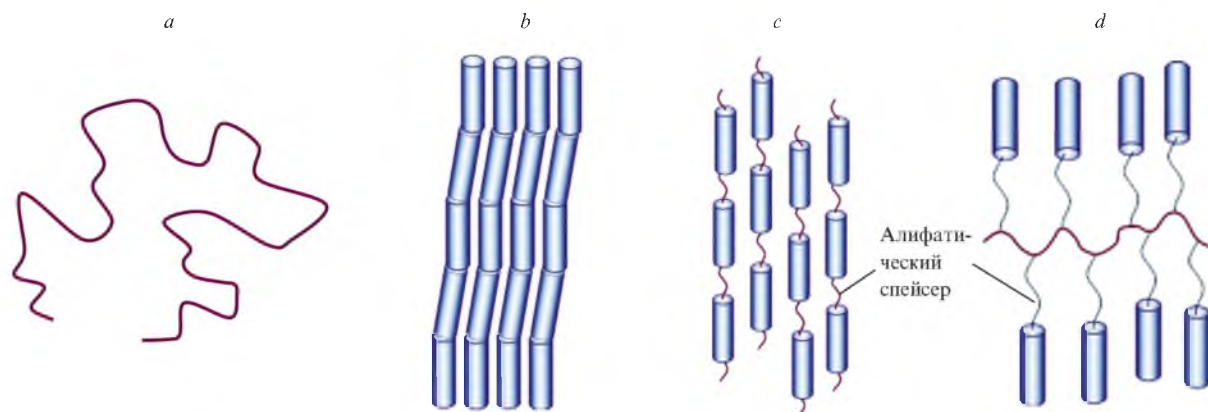


Рис. 5. Схемы строения макромолекул с различной жесткостью.<sup>24</sup>

*a* — гибкоцепной полимер, *b* — жесткоцепной полимер, *c* — ЖК-полимер с мезогенами в основной цепи, *d* — ЖК-полимер с мезогенами в боковых группах (гребнеобразный полимер); цилиндрами обозначены мезогены.

Второй, пожалуй, более удобный путь создания термотропных ЖК-полимеров заключается в химическом связывании гибких и жестких (мезогенных) фрагментов в одной макромолекуле (см. рис. 5, *c, d*). В зависимости от способа связи этих фрагментов образуются ЖК-полимеры одного из двух типов:

— линейного строения, когда мезогенные группы включены в основную цепь (см. рис. 5, *c*);

— разветвленного строения, когда мезогенные группы химически связаны с основной цепью с помощью гибких (обычно алкильных или алкоксильных) развязок — спейсеров; такие ЖК-полимеры называют гребнеобразными (см. рис. 5, *d*).

Гибкие развязки нужны и в линейных структурах — они понижают жесткость макромолекул (за счет своеобразного разбавления), уменьшают температуры плавления полимеров, придают жестким мезогенным группам достаточно высокую автономию, необходимую для кооперативного взаимодействия с образованием мезофазы. Впервые концепция о необходимости наличия спейсера в макромолекулах ЖК-полимеров линейного строения была высказана в работах итальянских исследователей в 1975 г.,<sup>50</sup> а первые гребнеобразные ЖК-полимеры были получены учеными химического факультета МГУ.<sup>51–53</sup> Спустя некоторое время та же концепция была использована немецкими специалистами, получившими близкие по строению гребнеобразные ЖК-полимеры.<sup>54</sup> Как бы то ни было, важно отметить, что разработанный научный принцип создания термотропных ЖК-полимеров получил дальнейшее развитие в многочисленных зарубежных и отечественных исследованиях.<sup>22, 36, 40</sup>

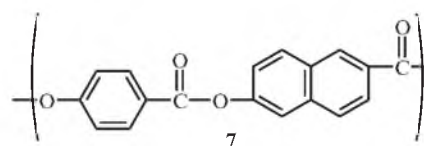
К настоящему времени синтезированы десятки тысяч ЖК-полимеров, и их число с каждым годом продолжает увеличиваться. Полимеры с мезогенами в основных цепях<sup>55</sup> (см. рис. 5, *a, b*) уже нашли широкое практическое применение. Фундаментальные научные исследования, проведенные в нашей стране и за рубежом, привели к созданию промышленного производства высокопрочных высокомодульных волокон на основе лиотропных растворов ароматических ЖК-полиамидов, таких как Kevlar (США), Twaron (Голландия), Терлон и Внивлон (Россия).<sup>22, 38, 49</sup>

Прочность таких волокон в 2–2.5 раза, а модуль упругости в 10–20 раз выше, чем у наиболее прочных нитей из алифатических полиамидов. С учетом низкой плотности по удельной прочности они в 2–4 раза превосходят стальные и стеклянные волокна. Повышенные механические характери-

стики достигаются за счет более совершенной упаковки макромолекул в ЖК-фазе вследствие формирования упорядоченных областей, характеризующихся параллельной агрегацией макромолекул в процессе формирования и вытяжки волокна.

Среди ЖК-полимерных пластиков наиболее широкое применение нашли термотропные ароматические полиэфиры типа Xudar и Vectra (США). Благодаря высоким механическим характеристикам они называются самоармированными пластиками. Такое необычное название определяется их структурной организацией, задаваемой на стадии формирования из расплавов. За счет продавливания анизотропных расплавов через фильтры (калибровочные отверстия) создаются анизотропные структуры, выполняющие роль армирующего материала. В этом случае матрицы и армирующий материал (ЖК-полимер) одинаковы по составу. В качестве спейсеров, нарушающих жесткую линейную структуру макромолекул, используют так называемые звенья нарушители их строения, которые содержат фенильные ядра, препятствующие копланарности соседних звеньев. Примером может служить ЖК-полимер Vectra, состоящий из звеньев гидроксibenзойной и гидроксинафталиновой кислот<sup>15, 26, 55</sup> (структура 7). Этот полимер, выпускаемый по технологии, запатентованной фирмой Celelese (США), имеет высокие механические характеристики и применяется при изготовлении деталей для телекоммуникации, микроэлектроники, аэрокосмической промышленности и волоконно-оптических систем.

Структура 7



Современные пластики на основе ЖК-полиэфиров (часто называемые суперпластиками) получают удобным способом литья под давлением (экструзией расплавов). Такие самоармированные пластики имеют очень высокие значения модуля упругости (60–70 ГПа) и прочности на разрыв (до 700 МПа) при небольшом разрывном удлинении (1.5–2%). Важная особенность ЖК-полиэфиров — низкие значения коэффициента термического расширения

( $\leq 10^{-6}$  град $^{-1}$ ), что сопоставимо со значением коэффициента термического расширения у неорганических стекол ( $5 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ ) и существенно меньше, чем у обычных нежидкокристаллических полимеров ( $10^{-4}$  град $^{-1}$ ).

Прекрасные механические характеристики, термостабильность и удобство переработки обеспечили широкое практическое использование термотропных ЖК-полимеров с мезогенами в основной цепи в виде конструкционных и армирующих материалов в электронной и авиационной индустрии, космической технике, ракетостроении, при создании защитных пуленепробиваемых материалов (бронезилов). По последним данным (март 2017) компании «BCS Research» Market Research Reports, мировой рынок термотропных ЖК-полимеров в 2016 г. составлял 1.2 млрд. долл. США, а к 2021 г. должен достигнуть 1.5 млрд. долл.

### III.3. Гребнеобразные жидкокристаллические полимеры

В то время как ЖК-полимеры с мезогенами в основных цепях уже прочно завоевали ряд областей практического использования, исследователи ЖК-полимеров гребнеобразного строения только начинают прорабатывать возможные области их применения.

Гребнеобразные ЖК-полимеры представляют собой уникальный класс гибридных материалов, удивительным образом сочетающих «материальные» свойства макромолекулярных соединений, а также оптические и другие свойства жидких кристаллов. Именно такое необычное сочетание свойств в одном материале представляет фундаментальный научный интерес. Детальным изучением этих соединений занимаются ученые, работающие в области химии и физики полимеров, твердого тела, материаловедения и биологии. По существу ЖК-полимеры являются типичными представителями так называемой мягкой материи и демонстрируют весьма своеобразные типы структур, промежуточных между структурами твердых тел и неупорядоченных фаз.

Уникальные свойства этих соединений иллюстрирует рис. 6. Видно, что ЖК-состояние полимеров реализуется в интервале температур между температурой стеклования ( $T_g$ ) (или температурой плавления, если полимер кристаллизуется) и температурой изотропизации ( $T_{iso}$ ), выше которой полимер теряет ЖК-свойства и переходит в изотропный расплав. В указанном интервале температур ( $T_g - T_{iso}$ ) ЖК-полимер ведет себя подобно низкомолекулярным жидким кристаллам, образуя нематическую, смектическую или холестерическую фазы, и легко подвергается воздействию внешних полей (механического ( $\sigma$ ), электрического ( $E$ ) или магнитного ( $H$ )). Уникальность ЖК-полимера заключается в том, что после охлаждения образца ниже  $T_g$  он сохраняет «замороженную» структуру, присущую упомянутым фазам, и те анизотропные свойства, которые были приданы ему либо собственной структурой мезофазы, либо «навязаны» воздействием внешнего поля.

Таким образом, возможность фиксации анизотропной структуры мезофазы в твердом теле с присущими ЖК-полимеру особыми оптическими свойствами открывает интересные и необычные возможности для создания новых инновационных материалов с уникальным комплексом управляемых оптических и иных физико-химических и механических свойств.<sup>9, 21, 24</sup>

К настоящему времени разработаны способы получения не только простых типов гребнеобразных ЖК-полимеров (см. рис. 5, d), но и более сложных по архитектуре полимерных систем. Предложены подходы к созданию гребнеобразных ЖК-сополимеров, макромолекулы которых могут содержать различные мезогенные и немезогенные группы, обладающие собственными функциональными свойствами,<sup>40, 55</sup> а также дендритные соединения.<sup>56</sup>

Гипотетическое строение макромолекулы многофункционального ЖК-сополимера, содержащего мезогенные (1), хиральные (2), фотохромные (3), электроактивные (4) и реакционноспособные (5) функциональные группы, которые спо-

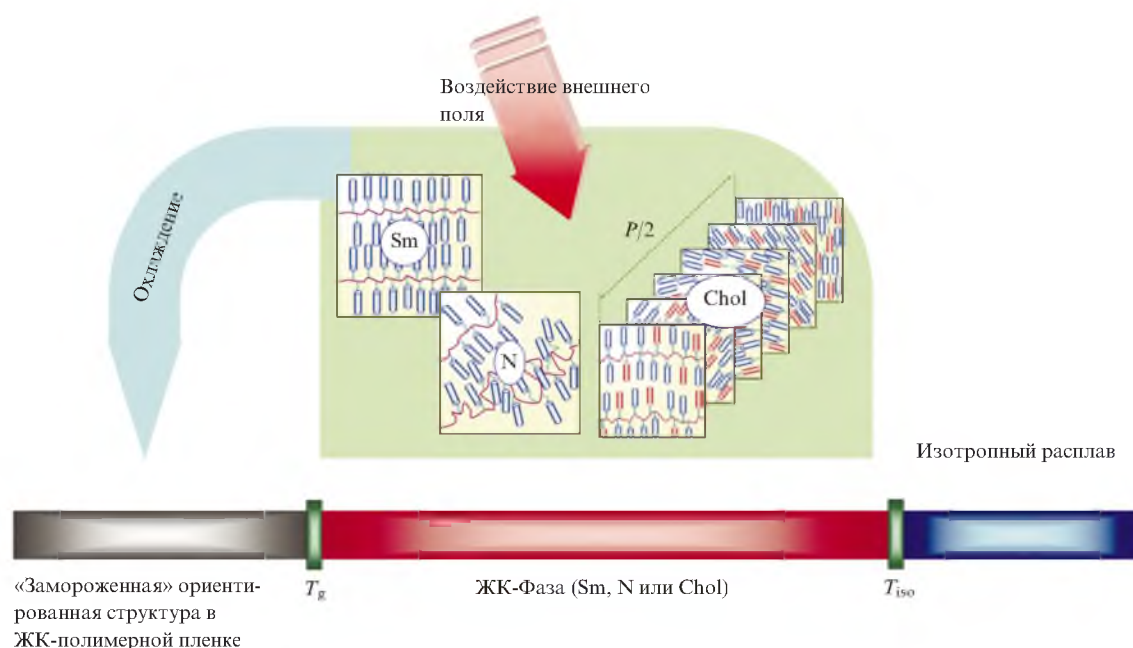
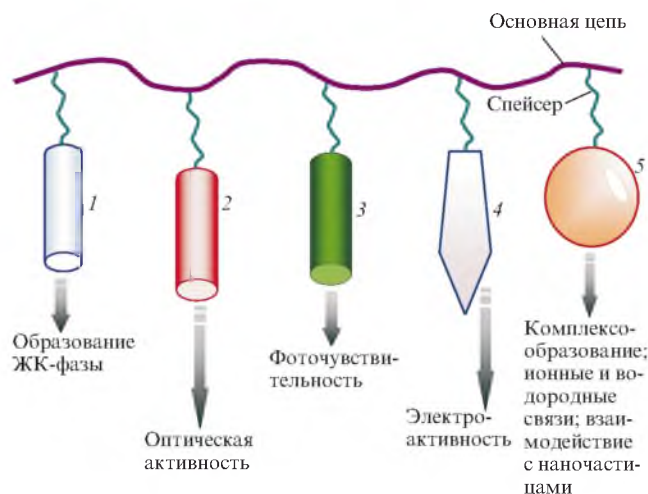


Рис. 6. Схема, иллюстрирующая область существования различных типов мезофаз в ЖК-полимере и возможность их фиксации («замораживания») с заданной ориентацией молекул в результате охлаждения или под действием внешних полей.<sup>24</sup>





**Рис. 7.** Схематическое изображение макромолекулы многофункционального гребнеобразного ЖК-полимера.<sup>36,55</sup>  
1–5 — см. текст.

способны к комплексообразованию или образованию водородных связей, иллюстрирует рис. 7. Ключевым структурным элементом такой макромолекулы являются количественно доминирующие мезогенные группы, определяющие способность полимера к самоорганизации и формированию ЖК-фазы. Каждая из прочих молекулярных группировок (взятая либо отдельно, либо вкупе с другими) придает конечному материалу именно те функциональные свойства (фотохромные, электрические, хиральные, ионофорные и др.), которыми по желанию исследователя должен обладать ЖК-полимер.

Подобные полимеры обычно получают методом сополимеризации монофункциональных наноразмерных мономеров, т.е. по существу в основе их получения лежит типичный метод создания наноматериалов «снизу – вверх».<sup>56</sup> Здесь уместно напомнить, что близкий принцип самосборки реализован в живых организмах, в которых сложные (многофункциональные) макромолекулы белков «собираются» из двадцати аминокислот. Эта первичная структура белковых молекул определяет дальнейшие более сложные процессы создания вторичной и третичной структур.

В данном случае из мономеров с функциональными группами размером порядка нескольких нанометров «собираются» сложные структурно-организованные и функционально-интегрированные многофункциональные ЖК-полимерные системы.

### III. Фотохромные гребнеобразные жидкокристаллические полимеры

Напомним (см. Введение), что в данном обзоре основное внимание уделено рассмотрению и обобщению результатов исследований фотоориентационных процессов, протекающих в фотохромных ЖК-полимерных системах разнообразного молекулярного строения. При этом не ставилась задача рассмотреть чисто химические подходы к получению такого рода соединений; эти данные можно найти в большом числе отечественных и зарубежных публикаций. Основное внимание в обзоре сфокусировано на анализе физико-химических процессов, которые протекают в фотохромных полимерных системах под влиянием внешних полей и сопровождаются изменениями их молекулярной и супрамолекулярной струк-

туры, вследствие чего появляются желаемые оптические свойства. В зависимости от молекулярного строения среди таких фотохромных ЖК-систем можно выделить следующие несколько групп.

Первая группа включает полимеры, сополимеры и дендримеры, схематические изображения которых представлены на рис. 8. Все приведенные типы гомо- и сополимеров содержат мезогенные и фотохромные группы. Фотохромные группы могут быть мезогенными, способствующими формированию ЖК-фаз, или немезогенными; в последнем случае их концентрация должна быть не настолько велика (по крайней мере не более 50%), чтобы препятствовать образованию ЖК-фаз.

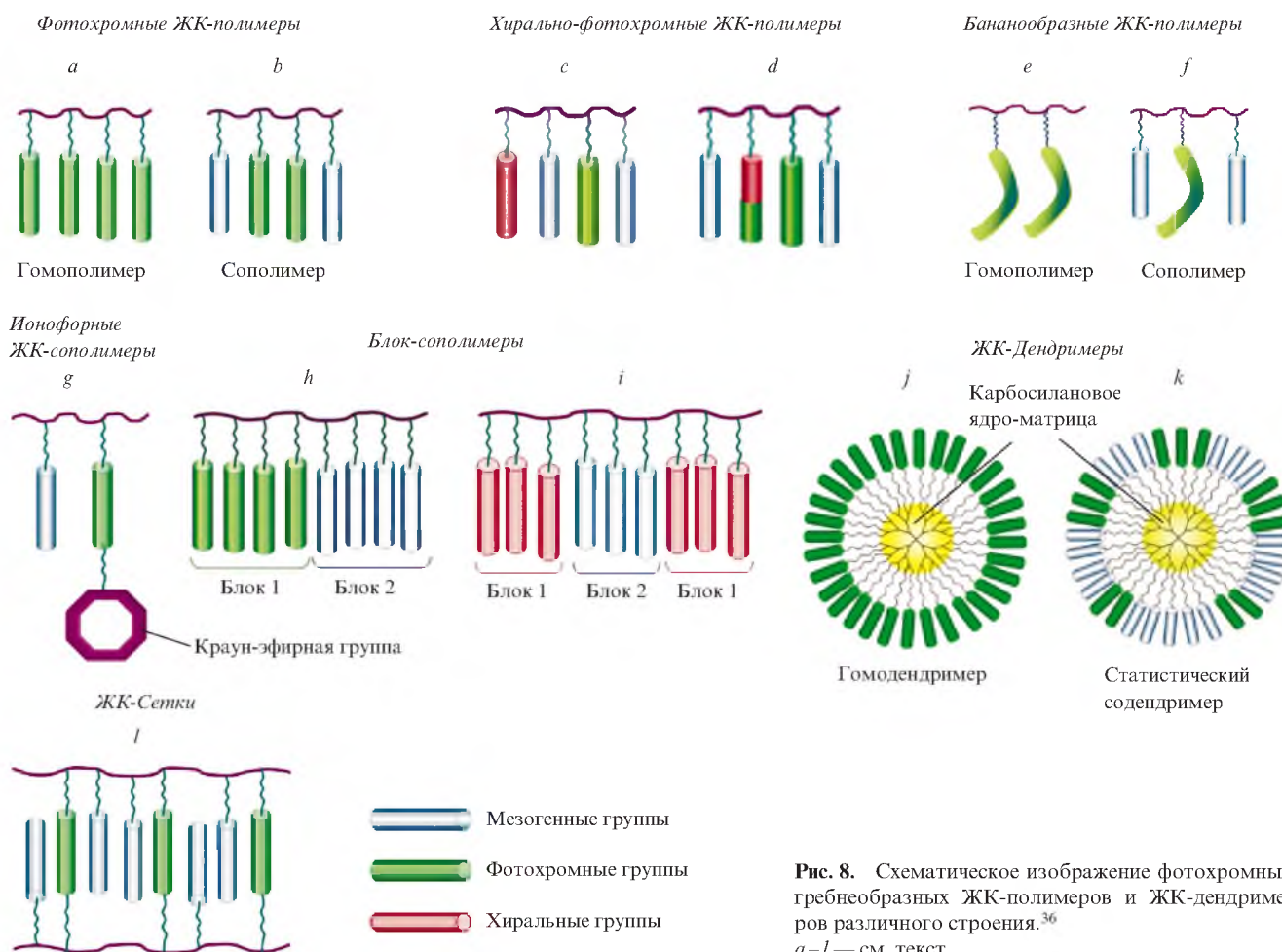
Кроме того, помимо мезогенных и фотохромных фрагментов (см. рис. 8, *a, b*), ЖК-сополимеры могут содержать хиральные боковые группы, включенные в состав сополимера как индивидуальные мономерные звенья (см. рис. 8, *c*): хиральные и фотохромные фрагменты также могут быть совмещены в одном мономерном звене (см. рис. 8, *d*). Возможно включение в состав ЖК-сополимеров фотохромных бананообразных и ионофорных групп, способных к комплексообразованию с частицами металлов (см. рис. 8, *e–g*). Особый тип ЖК-соединений представляют двойные и тройные блок-сополимеры, характеризующиеся наличием разнородных субблоков (см. рис. 8, *h, i*). В последние годы особый интерес вызывают шитые ЖК-полимерные сетки (см. рис. 8, *l*).<sup>25</sup>

Вторая группа включает ЖК-композиты, представляющие собой фотополимеризующиеся смеси на основе моно- и бифункциональных мономеров. В процессе полимеризации образуются полимерстабилизированные шитые ЖК-композиты, которые содержат молекулы низкомолекулярных жидких кристаллов (см. рис. 8, *l* и рис. 9). В качестве мономеров и низкомолекулярных жидких кристаллов могут использоваться хиральные соединения, что открывает возможности для создания хиральных ЖК-сеток и композитов.

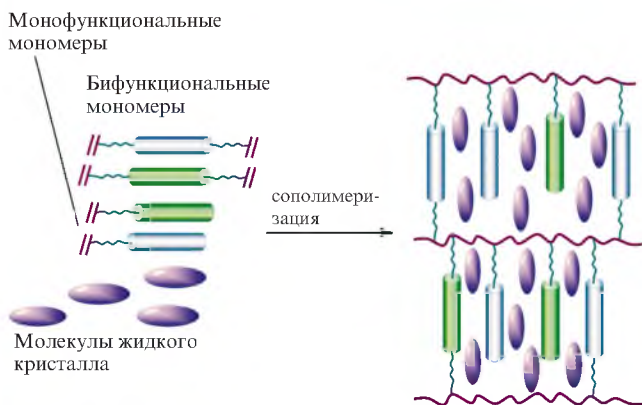
Третья группа включает такой экзотический тип ЖК-соединений, как сверхразветвленные гомо- и сополимеры дендритного строения. В зависимости от номера генерации они могут содержать от 8 (первая генерация) до 128 (пятая генерация) мезогенных и фотохромных терминальных групп (см. рис. 8, *j, k*), которые, как и в случае гребнеобразных полимеров, характеризуются наличием спейсеров, связанных с основной карбосилановой (или какой-либо другой) матрицей метиленовыми цепочками различной длины.

Особую группу фотохромных ЖК-композитов образуют микропористые ориентированные пленки полиолефинов (ПЭ и ПП), используемые в качестве наноконтейнеров, в асимметричные поры которых вводят молекулы низкомолекулярных жидких кристаллов. При наличии в составе ЖК-смесей молекул дихроичных красителей и фотохромов, спонтанно ориентированных стенками пор (вместе с ЖК-молекулами), открываются уникальные возможности для создания полимерных фото- и термоуправляемых фотохромных полиэтиленовых и полипропиленовых пленочных материалов для разнообразных практических применений.

Поскольку все приведенные выше системы характеризуются различными типами мезофаз, во многом определяющих их специфические оптические свойства, мы сконцентрировали внимание на рассмотрении результатов фотооптического поведения каждой из указанных групп соединений. Особое внимание уделено выявлению общности и различий фотооптических свойств соединений с учетом образуемых ими типов мезофаз (нематических, смектических или холестерических).



**Рис. 8.** Схематическое изображение фотохромных гребнеобразных ЖК-полимеров и ЖК-дендримеров различного строения.<sup>36</sup>  
 a–l — см. текст.



**Рис. 9.** Схема получения фотохромных ЖК-полимерных сеток и композитов на их основе путем сополимеризации моно- и бифункциональных мономеров в присутствии жидких кристаллов.<sup>36</sup>

Упомянутый выше «жидкокристаллический бум» в области полимерных соединений, наблюдавшийся в 70-х–90-х годах прошлого века, относился как к работам химического характера, связанным с созданием методов синтеза этих «полимерных кентавров природы», так и к теоретическим и чисто физическим исследованиям, особенно в плане сопоставления их оптических параметров с аналогичными характеристиками низкомолекулярных жидких кристаллов.

По числу и качеству работ в области ЖК-полимеров можно особо выделить исследования, посвященные изучению их оптических, фото- и электрооптических свойств. Оптические и электрооптические свойства достаточно подробно рассмотрены в публикациях отечественных (см.<sup>13, 35, 36</sup>) и зарубежных (см.<sup>27–30</sup>) ученых. В этой части обзора мы сконцентрировали основное внимание на анализе свойств фотохромных ЖК-полимеров и их композитов.

### III.1. Фотоориентационные процессы в жидкокристаллических полимерах

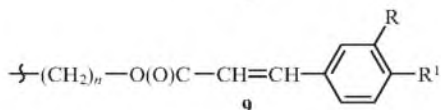
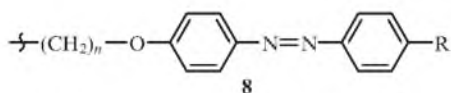
Первые работы по получению и изучению фотохромных гребнеобразных ЖК-полимеров с наиболее широко используемыми фотохромными азобензольными группами относятся к концу 80-х–началу 90-х годов прошлого столетия. Эти исследования во многом базировались на работах болгарских ученых, обнаруживших, что низкомолекулярные производные азобензола, которые механически включены в матрицы ряда обычных полимеров (желатина, полиметилметакрилата), под действием УФ-облучения, вызывающего *транс–цис*-изомеризацию фотохрома, способны ориентироваться с появлением дихроизма.<sup>57</sup>

Обнаружение фотоориентации хромофоров в полимерных пленках стимулировало серию работ по изучению механизма, динамики и кинетики протекающих фотохимических и фотоориентационных процессов в Японии,<sup>58, 59</sup> Германии<sup>60–62</sup> и Канаде.<sup>63, 64</sup> В дальнейшем данное направление исследований получило значительное развитие, чему способствовало установление научного сотрудничества между спе-

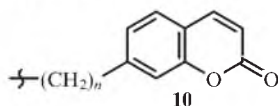
циалистами МГУ и Университета имени Гумбольда (Берлин),<sup>65,66</sup> а впоследствии и Института Фраунгофера прикладных исследований полимеров (Потсдам). Результаты таких исследований, проведенных в различное время, детально рассмотрены в обзорах<sup>21,31,35,36,40</sup>, а также в монографии<sup>3</sup>.

В данном разделе главное внимание уделено краткому рассмотрению фотоиндуцированных и (в основном) фотоориентационных процессов в ЖК-полимерных системах, содержащих фотохромные группы в составе макромолекул. Принцип «работы» таких систем под действием света основан на фотохимических превращениях фотохромов, ковалентно или нековалентно связанных с макромолекулами полимеров. В зависимости от химического строения фотоактивных фрагментов такими превращениями могут быть реакции *E*–*Z*-изомеризации, циклизации, димеризации, сшивания и полимеризации. В качестве фотоактивных фрагментов широко используют различные производные азобензола (фрагмент **8**), коричной кислоты (**9**) и кумарина (**10**), которые включают в состав ЖК-полимеров в качестве боковых групп, связывающихся с основной цепью с помощью метиленовых спейсеров различной длины.

#### Структуры 8–10



R = H, CN, NO<sub>2</sub>, OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; R<sup>1</sup> = H,



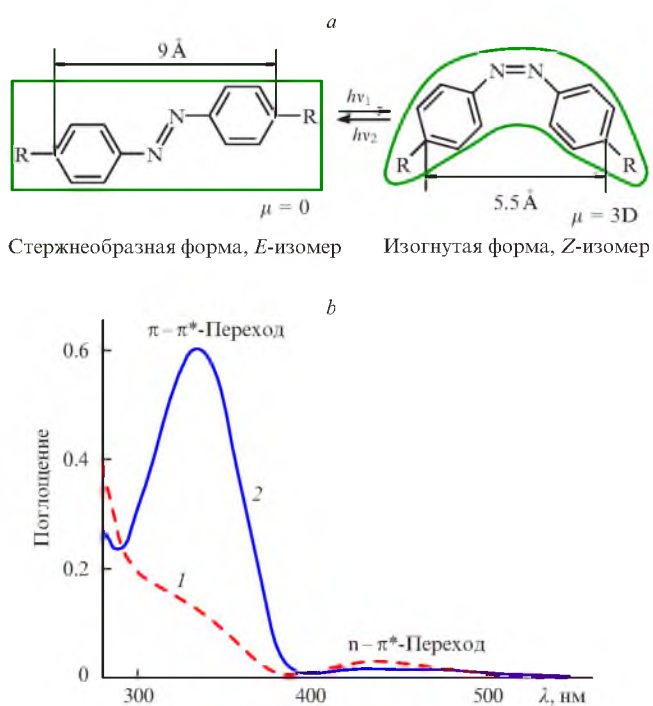
*n* = 2–11

Фотохромные фрагменты **8–10** характеризуются двумя особенностями. Так, азобензолсодержащие полимеры с N=N-связями и циннамоильные с C=C-связями под действием света претерпевают обратимую *E*–*Z*-изомеризацию. Кроме того, производные коричной кислоты и кумарина способны претерпевать {2+2}-фотоциклоприсоединение. Как известно, фотохромизм представляет собой индуцированное светом обратимое превращение вещества А (фотохрома) в вещество В; А и В различаются спектрами поглощения



Пример фотохимического превращения производного азобензола и спектры поглощения его *цис*- и *транс*-изомеров представлены на рис. 10.

Независимо от типа и строения фотохромных соединений свет индуцирует химические реакции в фотоактивных группах **8–10**, которые выполняют своеобразную роль «молекулярных включателей», запускающих весь цикл дальнейших структурно-химических превращений. Однако различие в строении фотоактивных фрагментов сказывается на их дальнейшем поведении после протекания реакции изомеризации. Так, для азо-, кумарин- и циннамоильных производных важнейшую роль играют фотоориентационные процессы,

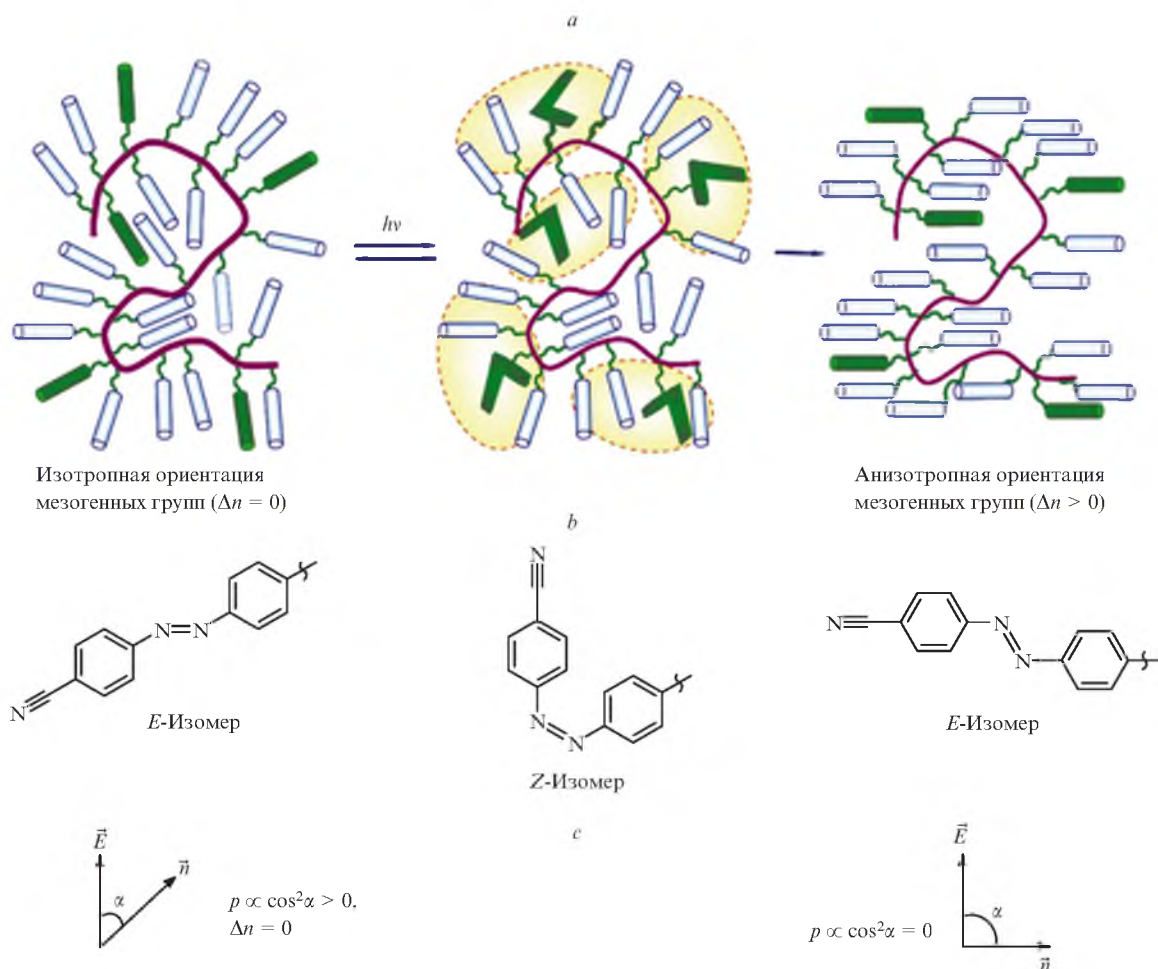


**Рис. 10.** Фотохимические превращения производного азобензола (а) и спектры поглощения его *цис*- (1) и *транс*-изомеров (2) (b).<sup>21</sup>

которые подробно рассмотрены на примере азобензолсодержащих ЖК-полимеров (см. ниже).

Облучение пленок таких ЖК-полимеров прежде всего индуцирует *E*–*Z*-изомеризацию азобензолсодержащих звеньев (рис. 11). При этом, поскольку вероятность поглощения фотона (*p*) азобензольными группами прямо пропорциональна квадрату косинуса угла между направлениями вектора электрического поля и длинных осей мезогенных фотохромных групп ( $\alpha$ ), то сначала наблюдается процесс фотоотсеlections. Другими словами, азофрагменты, длинные оси которых перпендикулярны плоскости поляризации света, не изомеризуются, а изомеризующиеся азофрагменты переходят в *цис*-форму, имеющую скрученную (свернутую) конформацию, которая существенно отличается от конформации стержнеобразного азобензольного заместителя. Затем происходит фотоориентация фотохромов, длинные оси которых располагаются перпендикулярно плоскости поляризации света. Последовательно протекающие этапы прямой и обратной изомеризации вовлекают соседние нефотохромные группы в фотоориентационный процесс, несущий кооперативный характер. Результатом этого процесса является локальная фотоиндуцированная ориентация всех боковых групп полимера, что сопровождается появлением существенного дихроизма и наведенного двулучепреломления ( $\Delta n_{\text{ind}}$ ), значение которого зависит от структуры и исходного фазового состояния полимера и может варьироваться в пределах от 0.15 до 0.30.<sup>67</sup>

Типичная кинетическая кривая роста фотоиндуцированного двулучепреломления в процессе облучения пленки ЖК-полимера поляризованным светом представлена на рис. 12. Выключение облучения сопровождается небольшим уменьшением  $\Delta n_{\text{ind}}$ ; стабильное двулучепреломление ( $\Delta n_{\text{stab}}$ ) может сохраняться в полимерных пленках в течение продолжительного времени (годы), что дает возможность использовать их для записи информации и изображений за счет различия значений двулучепреломления необлученных и

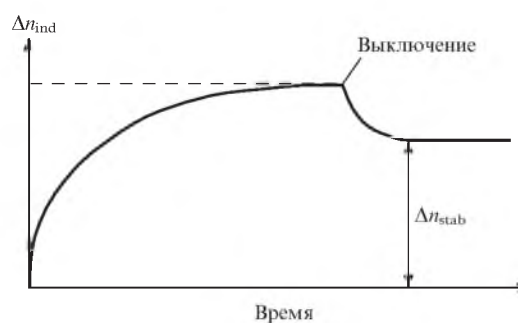


**Рис. 11.** Схемы возникновения фотоиндуцированной анизотропии в пленках азобензолсодержащих полимеров.<sup>21</sup> *a* — изменение ориентации фотохромных и мезогенных групп, *b* — *транс-цис-транс*-изомеризация азобензольных групп, *c* — изменение направления директора  $\vec{n}$  относительно электрического вектора световой волны  $\vec{E}$  в процессе фотоориентации.  $\Delta n$  — двулучепреломление.

облученных областей одного и того же образца. Иными словами, открывается уникальная возможность локальной записи скрытых изображений под действием облучения.

Пример записи тест-решетки и изображение кошки на полимерных ЖК-пленках акрилового типа, содержащих азобензольные фрагменты с цианбифенильными боковыми группами, приведены на рис. 13. Необходимо отметить три важные особенности рассмотренных фотоиндуцированных процессов. Во-первых, данная поляризационная запись является обратимой. Меняя поляризацию пишущего луча, информацию можно записать или стереть, что позволяет использовать полученные полимеры в качестве реверсивных оптических материалов для записи графических символов (см. рис. 13, *a*) и изображений (см. рис. 13, *b*, демонстрирующий возможность записи изображения с разной градацией серого цвета).

Вторая отличительная особенность всех изученных азобензолсодержащих полимеров связана с возможностью плавного регулирования значений наведенного фотоиндуцированного двулучепреломления (величины  $\Delta n_{\text{ind}}$ ; см. рис. 12). Это означает, что при записи можно регулировать так называемую шкалу серости, записывать и стирать записанное изображение только за счет изменения направления плоскости поляризации пишущего и стирающего лучей. При этом важно отметить, что аморфизованные пленки ЖК-полимеров характеризуются максимальными значениями  $\Delta n_{\text{ind}}$ ,



**Рис. 12.** Типичная кривая роста фотоиндуцированного двулучепреломления во время облучения полимерной пленки лазерным лучом. Релаксация величины  $\Delta n_{\text{ind}}$  приводит к сохранению стабильного значения  $\Delta n_{\text{stab}}$  после выключения облучения.

лежащими в пределах 0.25–0.30, в то время как нематические полимеры с планарной текстурой имеют значения  $\Delta n_{\text{ind}}$  в интервале от 0.15 до 0.20. Представляет интерес обнаруженная возможность значительного увеличения  $\Delta n_{\text{ind}}$  (до 30%) для предварительно облученных закаленных (быстро охлажденных) образцов ЖК-полимеров с их последующим нагре-

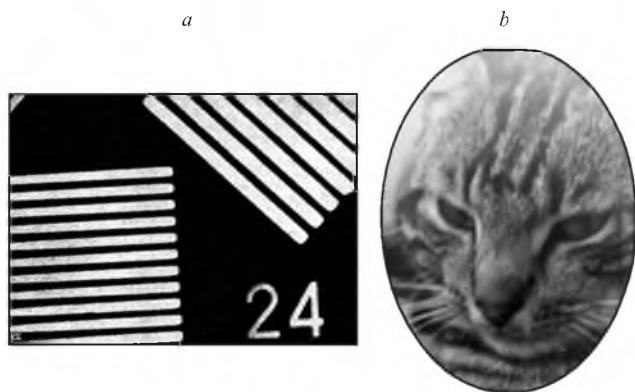


Рис. 13. Пример записи тест-решетки (а) и изображение кошки (b) на азобензолсодержащих полимерах.<sup>21</sup>

вом выше температуры стеклования.<sup>67</sup> Этот так называемый gain-эффект, наблюдавшийся также в работе<sup>68</sup>, объясняется дополнительной самоорганизацией предварительно облученной исходной пленки ЖК-полимера вследствие ориентации мезогенных групп при температуре выше  $T_g$ .

И наконец, третья важная особенность фотоиндуцированных процессов и свойств фотохромных ЖК-полимеров заключается в том, что записанное изображение является невидимым (латентным) для невооруженного глаза и может быть считано только в поляризованном свете (например, с использованием скрещенных поляризаторов).

Разработанные материалы и найденные закономерности их фотооптических свойств были запатентованы совместно с исследователями фирмы Вауег и университета имени Гумбольдта<sup>69</sup> и легли в основу создания полимерных пленок для разнообразных систем с оптической памятью, использующихся в картографии, для изготовления микрофиш, идентификационных документов и др. Немецкая фирма Certego разработала технологию получения подобных пленок. Интересно, что уже достаточно старые фундаментальные исследования<sup>65–67</sup> в настоящее время оказались востребованными в области криптографии — для защиты от подделки и проверки подлинности ценных документов, банковских бумаг и идентификационных карт.<sup>70</sup>

### III.2. Фотоориантанты и командные поверхности

Возможность фотоориентации ЖК-полимеров, рассмотренная в предыдущем разделе, лежит в основе создания так называемых командных поверхностей и фотоориантантов для низкомолекулярных жидких кристаллов, использующихся в дисплейной технологии.

Известно, что практическое применение жидких кристаллов возможно лишь в том случае, если тем или иным способом удастся хорошо ориентировать ЖК-материал, т.е. расположить молекулы ЖК-соединения или его фрагменты строго определенным образом относительно ограничивающих поверхностей. Воздействуя внешним электромагнитным или механическим полем, можно варьировать ориентацию молекул жидких кристаллов, что приведет к изменению их оптических характеристик. Этот принцип лежит в основе работы всех современных электрооптических ЖК-устройств — телевизоров, ноутбуков, мобильных телефонов и др.

Для ориентации жидких кристаллов в ЖК-ячейках в основном применяют классический метод механического натирания тонкого полиимидного слоя, а также напыление

металлов, нанесение поверхностно-активных веществ, на которые помещают тонкий слой ЖК-материала.<sup>71</sup> Этот простой метод широко используют в дисплейной технологии, несмотря на его очевидные недостатки — появление электростатического заряда на поверхности подложки и ее загрязнение материалом, применяемым для натирания, образование дефектов на покрытии и др.

В последние годы наиболее перспективным методом получения ориентированных слоев для ЖК-дисплеев является создание фотоориентирующих поверхностей на основе различных полимерных соединений и красителей.<sup>17,18</sup> Принцип этого метода заключается в использовании низкомолекулярных фотохромных жидких кристаллов или фотохромных ЖК-полимеров, которые наносят на стеклянные подложки и воздействуют поляризованным светом определенной длины волны. Свет индуцирует одноосную планарную ориентацию фотохромных молекул низкомолекулярных жидких кристаллов или боковых фотохромных мезогенных и немезогенных групп ЖК-полимеров.

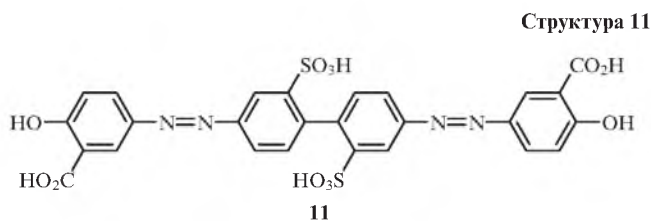
Такой бесконтактный метод воздействия поляризованного света, вызывающий появление фотоиндуцированной оптической анизотропии и дихроизма в тонких полимерных пленках за счет, например, обратимой *транс-цис*-изомеризации азобензолсодержащих слоев на твердых подложках, получил распространение для создания командных поверхностей, которые позволяют управлять оптическими свойствами нанесенных на них низкомолекулярных жидких кристаллов. Этот метод назван photoalignment. Его широко использовали японские исследователи, которые в качестве ориантантов применяли разнообразные фотохромные низкомолекулярные азобензол- и стильбенсодержащие соединения.<sup>17,18</sup> Облучение этих соединений, как правило локализованных на стеклянных подложках, линейно поляризованным светом позволяет модифицировать поверхностные свойства субстрата за счет ориентации фотохромов таким образом, что последующее нанесение жидких кристаллов приводит к их планарной ориентации.

В исследованиях, активно проводившихся в разных странах, получено большое количество фотохромных соединений, которые способны выступать в роли командных поверхностей. Однако, несмотря на громадное число низкомолекулярных фотоориантантов, синтезированных с использованием азосоединений, пиннамоилпроизводных, фульгидов и других веществ, трудно решаемыми остались проблемы термостабильности, цикличности процессов ориентации и хорошей совместимости с жидкими кристаллами (последние частично растворяясь в поверхностном слое фотоориантанта ухудшали ориентацию).

Из множества фотоориантантов в качестве наиболее эффективного можно выделить такое сложное по строению соединение, как 4,4'-бис(4-гидрокси-3-карбоксифенилазо)-2,2'-дисульфобифенил (**11**). Данное соединение успешно использовано для ориентации как низкомолекулярных жидких кристаллов,<sup>18</sup> так и ЖК-полимеров.<sup>72</sup> Однако, несмотря на это, в качестве фотоориантантов целесообразнее использовать фотохромные пленки ЖК-полимеров.

Учитывая современную тенденцию к миниатюризации большинства технических и бытовых электронных приборов (дисплейной техники, мобильных и телекоммуникационных систем), мы задались целью получить полимерные фотоориантанты описанными выше методами. В качестве основных объектов исследования был синтезирован ряд полиметакриловых азобензолсодержащих полимеров.<sup>72,73</sup>

Схема эксперимента отражена на рис. 14. Растворы полимеров наносили на стеклянную подложку методом spin-coating и облучали линейно поляризованным светом ( $I$ ), что



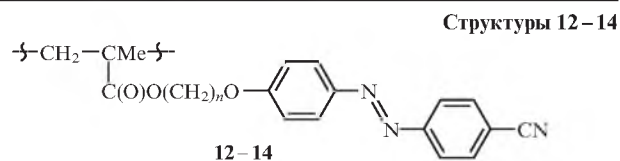
вызывало ориентацию фотохромных мезогенных групп ЖК-полимера (2). Далее собирали ЖК-ячейку из двух стекол с ориентирующим покрытием и вводили жидкий кристалл (3), молекулы которого ориентировались в направлении длинных осей боковых мезогенных групп. Важно отметить, что изменение направления поляризации УФ-света (4) вызывало переориентацию как боковых групп полимера, так и молекул жидкого кристалла.

Введение в такую систему небольшой концентрации (обычно <math><0.5-1\text{ мас.}\%</math>) дихроичных красителей позволяет рассчитать наведенный дихроизм ( $D$ ), значения которого для ряда полиметакриловых эфиров **12–14** представлены в табл. 1. Для сравнения приведены значения дихроизма у тех же полимерных пленок, которые ориентированы методом натирания. Видно, что такие пленки отличаются существенно меньшими значениями дихроизма. Отметим, что макси-

мальные значения  $D$  характерны для ЖК-полимеров с наиболее коротким спейсером.

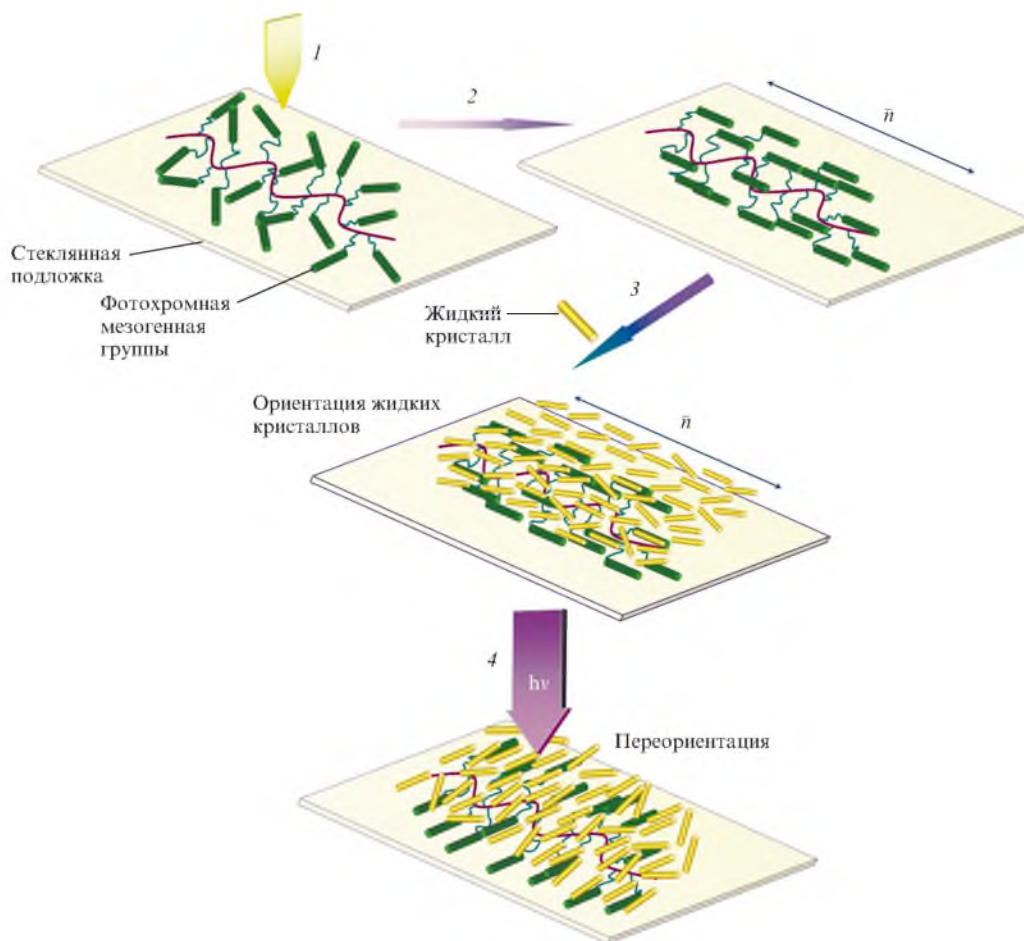
Возможность многократного воспроизведения ориентационных и переориентационных процессов во время циклического облучения с различным направлением поляризации света иллюстрирует рис. 15: положительные и отрицательные значения дихроизма весьма близки по абсолютной величине, что открывает интересные возможности для практического использования этих особенностей фотохромных ЖК-полимеров.

Одно из возможных применений рассмотренных выше систем — запись латентной информации (см. предыдущий раздел). Наиболее удачным для этой цели оказался полимер



**12:**  $n = 4$  (G 58, N 159, I) (см.‡); **13:**  $n = 6$  (G 48, SmA 135, I);  
**14:**  $n = 10$  (G 58, SmA 165, I)

‡ Здесь и для других структур указаны фазы: G — стеклообразная, N — нематическая, SmA — смектическая фаза А, I — изотропная; числа — температура, °С.



**Рис. 14.** Схема процессов ориентации мезогенных групп под действием поляризованного света, введения жидких кристаллов в ячейку и переориентации фотохромных групп ЖК-полимера и молекул жидкого кристалла.<sup>72</sup>  
 1–4 — см. текст.

**Таблица 1.** Значения дихроизма для ЖК-полимеров **12–14**, полученные после их облучения или натирания ячейки.<sup>72</sup>

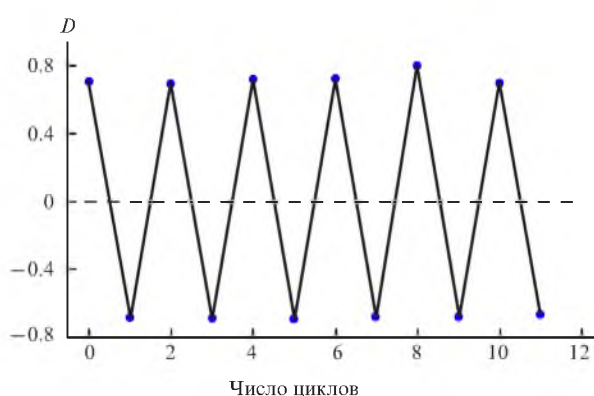
| Полимер   | После облучения | После переориентации | После натирания ячейки |
|-----------|-----------------|----------------------|------------------------|
| <b>12</b> | 0.72            | –0.70                | 0.40                   |
| <b>13</b> | 0.69            | –0.64                | 0.55                   |
| <b>14</b> | 0.71            | –0.42                | 0.65                   |

метакрилового ряда **12**, содержащий спейсер с четырьмя метиленовыми группами. Была приготовлена<sup>73</sup> ЖК-ячейка, которую облучали в течение 10 мин поляризованным полихроматическим светом ртутной лампы при определенном направлении поляризации. Далее меняли направление плоскости поляризации и облучали ячейку через маску. Затем ячейку заполняли нематической ЖК-смесью, содержащей 0.1 мас.% мероцианинового красителя.

Микрофотографии ЖК-ячейки, облученной поляризованным светом, приведены на рис. 16. В отсутствие поляризаторов изображение аббревиатуры МГУ невооруженным глазом не видно, но в поляризованном свете, т.е. при наложении поляризатора на ЖК-ячейку, оно становится видимым, причем, меняя положение поляризатора, можно получать негативное или позитивное изображение. Такие фотоориентационные покрытия представляют интерес для применения в оптоэлектронике, фотонике и дисплейной технологии.

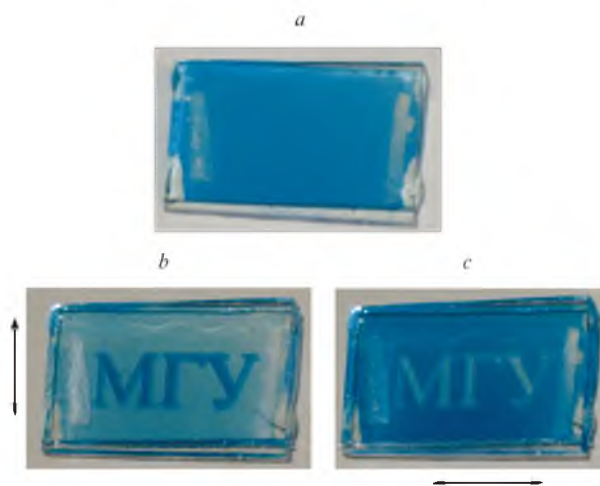
Рассмотренные выше данные по фотоориентации жидких кристаллов были получены с использованием ЖК-полиметакрилатов.<sup>72</sup> К сожалению, недостаточно высокие температуры стеклования ( $\sim 50$ – $60^\circ\text{C}$ ), а также хорошая растворимость в низкомолекулярных жидких кристаллах ограничивают применение этих покрытий. С целью создания фотоориентантов с более высокими температурами стеклования (по крайней мере выше  $100$ – $120^\circ\text{C}$ ) и не растворяющихся в жидких кристаллах разработан метод синтеза фотохромных полиамидов, которые характеризуются более высокой термостабильностью (схема 2).

В работах<sup>72–74</sup> и патенте<sup>75</sup> подробно описано получение около десяти новых полиамидов, содержащих указанные выше типы фотоактивных групп с различными заместителями. Все эти полимеры имеют высокие температуры



**Рис. 15.** Изменение дихроизма ЖК-ячейки ( $\lambda = 610$  нм) во время циклического облучения с различным направлением поляризации.<sup>72</sup>

Перед облучением в каждом цикле направление поляризации изменяли на  $90^\circ$ .



**Рис. 16.** Микрофотографии ЖК-ячейки, заполненной нематической ЖК-смесью на основе полимера **12**, в неполяризованном (*a*) и поляризованном свете (*b*, *c*).<sup>73</sup> Стрелками указаны направления поляризации света.

стеклования (от  $150$  до  $170^\circ\text{C}$ ), а область термостабильности их мезофазы находится в интервале  $250$ – $260^\circ\text{C}$ . К достоинствам фотохромных гребнеобразных полиамидов относятся хорошая растворимость во многих органических растворителях и способность к образованию тонких полимерных покрытий.

Полиамидные покрытия получали методом spin-coating разбавленных растворов полиамидов. Спектр поляризованного поглощения и полярная диаграмма ЖК-ячейки с образцом одного из полиамидных фотоориентантов с цианоазобензольными фотохромными группами, содержащего низкомолекулярную смесь жидкого кристалла и 0.5 мас.% дихроичного красителя, представлены на рис. 17.

Сопоставление данных по дихроизму и другим характеристикам показало, что полиамиды не уступают коммерческим полиимидам, используемым в дисплейных устройствах.<sup>75</sup> Преимущества полученных соединений — высокие температуры стеклования и термостабильность.

Как видно из рис. 17, молекулы красителя, как и молекулы низкомолекулярного жидкого кристалла, имеют хорошую одноосную ориентацию ( $D = 0.67$ ); эта ориентация направлена перпендикулярно плоскости поляризации УФ-света, используемого для облучения ЖК-ячейки. Для исследованных в лаборатории компании LG-Chem (Южная Корея) полиамидов были измерены очень важные для индустрии ЖК-дисплеев параметры Voltage Holding Ratio (VHR) и «яркость черного» (blacktype Luminance, BL). Оказалось, что для синтезированных полиамидов VHR составляет  $96.8$ – $98.2\%$ , а BL характеризуется максимальным значением 5 баллов, что соответствует очень высокой степени ориентации молекул жидкого кристалла.<sup>75</sup>

Выше было показано, что для азобензолсодержащих полимеров существует уникальная возможность многократного изменения направления ориентирующего действия командного покрытия путем облучения УФ-светом с различным направлением поляризации. Это позволяет использовать гребнеобразные фотохромные полиамиды с азобензольными группами для обратимой записи скрытых изображений. Микрофотографии ЖК-ячейки с командным покрытием, полученным на основе фотохромного полиамида, представлены на рис. 18.

Схема 2

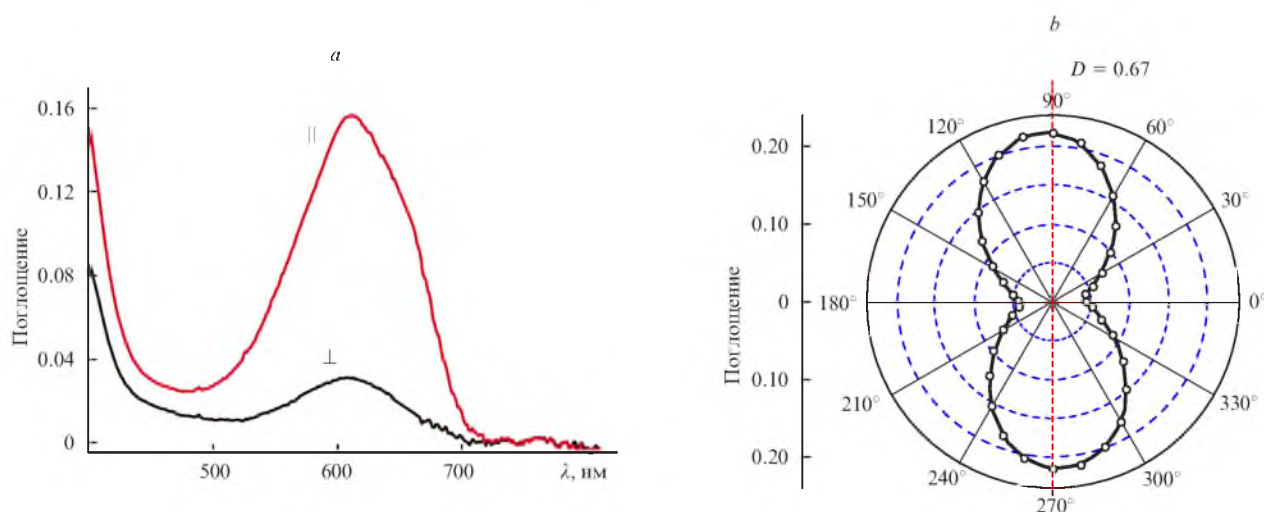
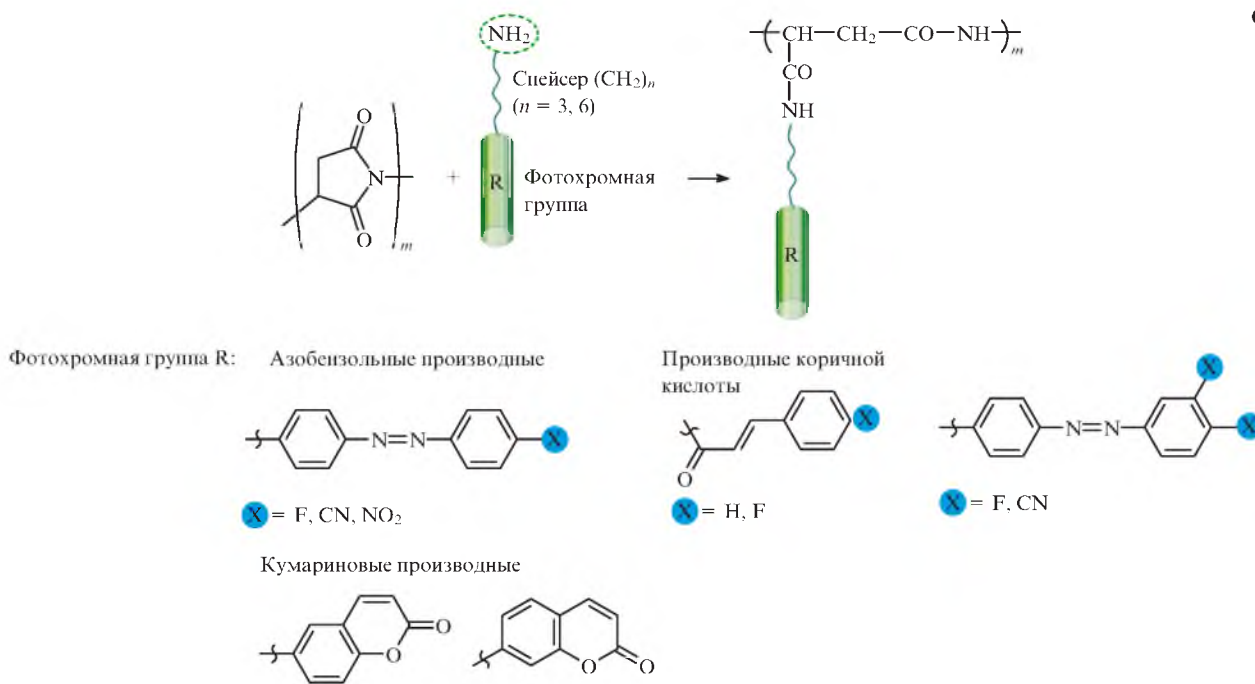


Рис. 17. Спектр поляризованного поглощения (a) и полярная диаграмма поглощения (b) ЖК-ячейки с образцом одноосно ориентированного гребнеобразного полиамида, содержащего ЖК-смесь и 0.5 мас.% дихроичного красителя на основе мероцианина.<sup>73</sup>

До заполнения жидким кристаллом ячейку облучали сначала УФ-светом с одной поляризацией, а затем через маску светом с перпендикулярной поляризацией. После облучения ячейку заполняли низкомолекулярным жидким кристаллом с флуоресцентным красителем. В обычном свете невооруженным глазом изображения не видно (см. рис. 18, a), но при использовании поляризатора записанная аббревиатура отчетливо видна. Необходимо отметить, что запись букв LG характеризуется высокой контрастностью. Подобный принцип записи можно использовать и в современных дисплеях 3D-телевизоров для создания изображений. Полученные фотоактивные полиамиды представляются весьма перспективными для создания нового поколения термостабильных высокоэффективных фотоориентантов.

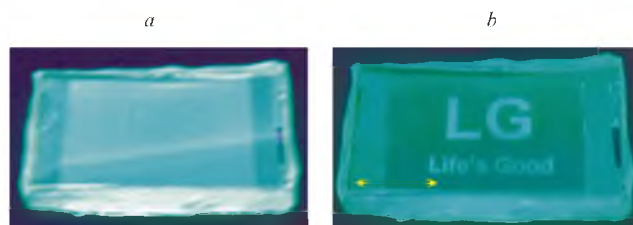


Рис. 18. Изображение ЖК-ячейки с фотоориентированным полиамидным покрытием в обычном (a) и поляризованном (b) свете.<sup>74</sup> Стрелкой указано направление поляризации света.



Как указывалось выше, число фотооптических исследований ЖК-полимеров с фотохромными группами в основных цепях невелико. Среди них следует выделить оригинальную работу<sup>76</sup> немецких ученых, посвященную синтезу и изучению жесткоцепного полимера поли(*n*-фенилена), содержащего азобензольную группу в составе основной цепи и смежный с ней бензольный фрагмент с двумя длинными боковыми *n*-додецильными группами (соединение **15**). По существу это типичный гребнеобразный полимер, в котором боковые алифатические цепочки формируют гексагональную упаковку, как в классических гребнеобразных полимерах.<sup>23</sup>

Пленка полимера характеризуется слоевой гексагональной (видимо, смектической) упаковкой боковых групп. Под действием УФ-света происходит реакция *E*–*Z*-изомеризации азобензольных групп (схема 3), при этом очень быстро (в течение ~5 с) искажается линейная конфигурация основной цепи (структура **15** превращается в изомер **16**), что в свою очередь нарушает копланарную упаковку боковых цепей додецильных групп. Дальнейшее облучение приводит к аморфизации пленки за счет индуцированного *E*–*Z*-изомеризацией кооперативного эффекта фотоориентации, а последующее облучение видимым светом вновь возвращает структуру пленки в исходное состояние. Авторы провели аналогию между этим процессом с застезжкой типа «молния» и назвали его «молекулярной молнией», которую можно «расстегнуть» и «застегнуть», воздействуя светом (рис. 19). Важно отметить, что при наличии всего 20% образовавшихся *Z*-изомеров резко ускоряется разупорядочение боковых групп (т.е. «расстегивание молнии»); это явно свидетельствует в пользу кооперативного характера данного эффекта.

Предложенный механизм «молекулярной молнии» во многом подобен процессам, реализуемым при конструировании молекулярных машин, которые работают за счет энергии света.

Таким образом, рассмотренные кооперативные процессы фотоориентации, наблюдаемые при облучении азобензолсодержащих ЖК-сополимеров, нашли необычное приложение для регулирования процессов структурообразования в гребнеобразных полимерах, содержащих азобензольные группы не в боковых, а в основных цепях макромолекул.<sup>76</sup>

### III.3. Принцип фоторегулирования шага спирали холестерических полимерных систем

В предыдущих разделах были рассмотрены принципы фоторегулирования оптических свойств полимерных нематиче-

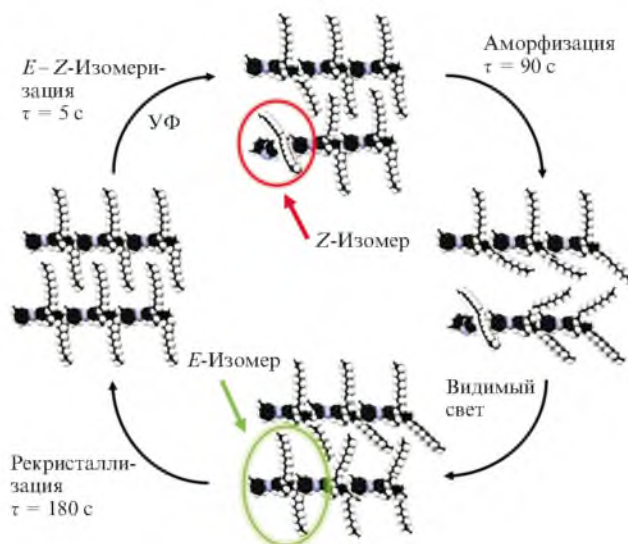
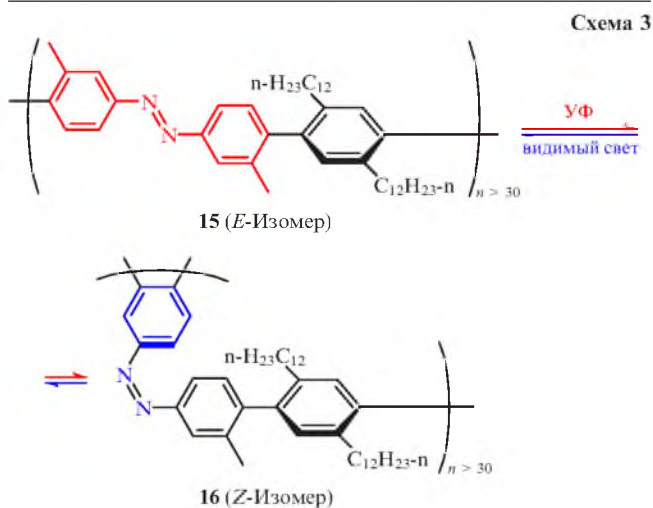
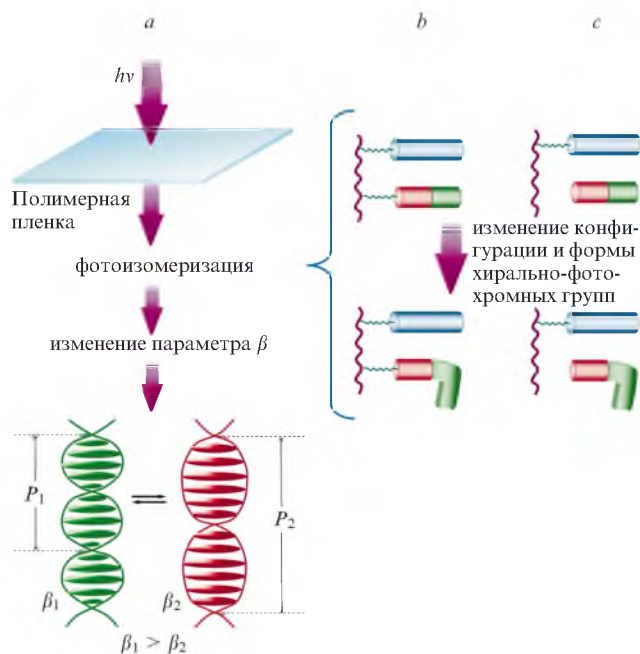


Рис. 19. Схема работы «молекулярной молнии» — *E*–*Z*-изомеризационного процесса «растегивания» и «застегивания» азобензольных групп, т.е. разрушения и восстановления упаковки додецильных групп под действием УФ- и видимого света.<sup>76</sup>

ских систем, которые позволяют создавать фотоактивные материалы для черно-белой записи и хранения информации. Однако значительно больше возможности открывает использование ЖК-полимеров, образующих холестерический тип мезофазы. Холестерическая мезофаза, характеризующаяся спиральной супрамолекулярной структурой, открывает уникальные возможности для управления не только оптическими свойствами (прозрачностью, рассеянием света), но и цветом полимерных пленок. Согласно уравнениям (2), (3), воздействуя светом на холестерические пленки, можно изменять шаг холестерической спирали и длину волны селективного отражения света ( $\lambda_{\max}$ ) за счет варьирования, во-первых, концентрации введенного оптически активного допанта, а во-вторых, его закручивающей силы  $\beta$  (см. уравнение (3)). Во втором случае открывается возможность записи цветных изображений на цветном фоне.

В публикациях<sup>77–84</sup> убедительно показано, что принцип варьирования закручивающей силы спирали прекрасно работает при использовании как сополимеров, содержащих хирально-фотохромные фрагменты в составе боковых групп макромолекул (см. рис. 8, *c, d*), так и смесевых композиций нематических полимеров, допированных хирально-фотохромными молекулами. Облучение полимерной пленки холестерика (рис. 20, *a*) приводит к фотоизомеризации хирально-фотохромных звеньев при их ковалентном связывании с основной цепью (см. рис. 20, *b*), а также в случае механической смеси нематического полимера, допированного хирально-фотохромными соединениями (см. рис. 20, *c*). Следствием фотоизомеризации фотохромных групп является уменьшение  $\beta$  ( $\beta_2 < \beta_1$ ) в силу снижения анизотрии *Z*-изомерных фрагментов. Спиральная структура холестерика раскручивается, что в соответствии с уравнением (2) приводит к увеличению шага спирали ( $P_2 > P_1$ ) и сдвигу  $\lambda_{\max}$  в длинноволновую область спектра. Пример, демонстрирующий изменение под действием УФ-света конфигурации и геометрической формы хирально-фотохромного фрагмента в пленке одного из изученных нами сополимеров, приведен на схеме 4. Под действием УФ-света исходный

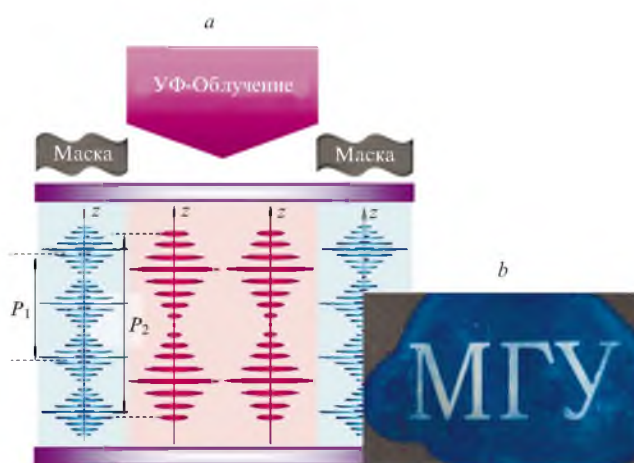
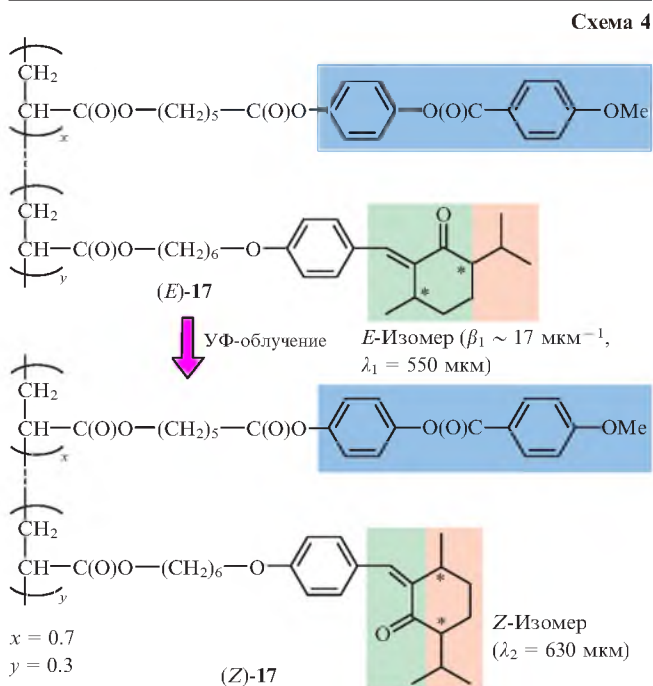


**Рис. 20.** Схема раскрутки холестерической спирали при облучении полимерной пленки за счет фотоизомеризации допанта и изменения параметра  $\beta$  (a) для холестерического сополимера (b) и смеси нематического полимера с хирально-фотохромным допантом (c).<sup>36</sup>

зеленый цвет пленки ( $\lambda_1 = 550$  нм) за счет раскрутки спирали становится красным ( $\lambda_2 = 630$  нм).

Разработанный принцип изменения параметра  $\beta$  был использован для записи информации путем локального УФ-облучения полимерных холестерических пленок с применением маски (рис. 21).

Для приведенных на схеме 4 производных бензилиден-ментанона процесс раскрутки спирали необратим, однако



**Рис. 21.** Схема записи (a) изображения (b) на холестерической полимерной пленке сополимера 17.<sup>81</sup>

позднее были синтезированы сополимеры с азобензолсодержащими хирально-фотохромными группами, в которых этот процесс обратим.<sup>82, 83</sup>

Анализ литературы показал существенный интерес исследователей к холестерическим полимерам, связанный с возможностью создания тонких полимерных пленок, которые могут быть использованы по крайней мере в двух направлениях. Прежде всего — в качестве поляризационных и спектрально-селективных светофильтров, отражателей и светоотражающих покрытий в широкой спектральной области (во всей видимой и ИК-части спектрального диапазона).<sup>11, 21, 55</sup> Второе направление связано с возможностью использования фотохромных холестерических полимеров для записи цветного изображения на цветном фоне (см. выше).

#### IV. Жидкокристаллические фотоактивные блок-сополимеры

Среди большого числа публикаций, посвященных изучению свойств синтезированных к настоящему времени блок-сополимеров разнообразного строения, относительно немного работ посвящено жидкокристаллическим блок-сополимерам. По-видимому, такая ситуация объясняется не только трудностью получения строго охарактеризованных образцов с использованием специальных методов анионной и свободнорадикальной «живой» полимеризации, но и отсутствием достаточно полного арсенала структурно-физических методов их исследования у специалистов, занимающихся синтезом этих интересных соединений.

Среди двухблочных жидкокристаллических блок-сополимеров можно выделить несколько типов. Прежде всего это жидкокристаллические блок-сополимеры линейного и гребнеобразного строения, состоящие из линейных аморфных (А) и жидкокристаллических (В) субблоков или из двух блоков в виде сочетания линейных и разветвленных сегментов макромолекулы (рис. 22).

Число известных сополимеров первого типа (см. рис. 22, a) весьма невелико, некоторые их свойства рассмотрены в обзорах<sup>85, 86</sup>.

Мы не нашли публикаций о линейных жидкокристаллических блок-сополимерах, состоящих из двух линейных ЖК-субблоков А и В. Основные сведения в литературе посвящены ЖК-сополимерам второго типа (см. рис. 22, b). И, наконец, совсем мало статей о полимерах третьего типа

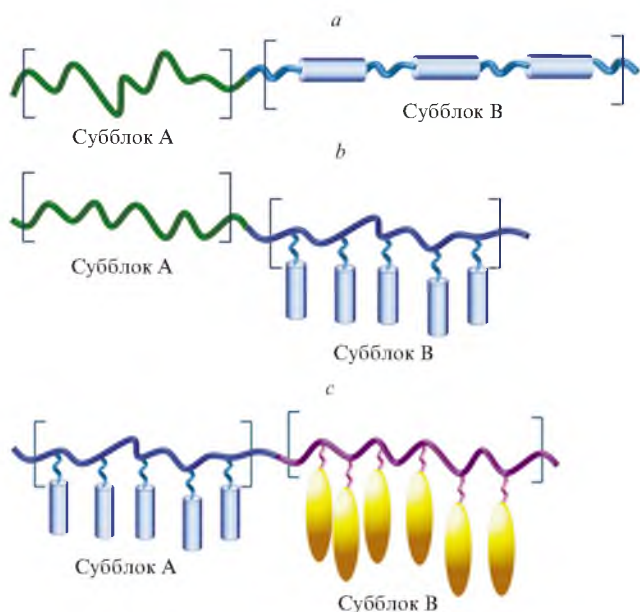


Рис. 22. Различные варианты молекулярного строения жидкокристаллических блок-сополимеров.

*a–c* — см. текст.

(см. рис. 22, *c*), состоящих из двух ЖК-субблоков гребнеобразного строения.

Наряду с указанными выше двухблочными ЖК-сополимерами существуют трехблочные ЖК-сополимеры типа  $A_n$ - $b$ - $V_m$ - $b$ - $A_n$ , а также более сложные трехблочные молекулярные структуры типа  $A_n$ -[statAB]- $A_n$ , в которых центральный блок представлен статистическим сополимером, состоящим из звеньев А и В, а обрамляющие его субблоки могут соответствовать фрагментам  $A_n$  или  $V_m$ .

Повышенный интерес исследователей к созданию и изучению жидкокристаллических блок-сополимеров связан с их уникальной способностью к образованию микросегрегированных систем, склонных к спонтанной самосборке ЖК-субблоков. В работе<sup>87</sup> описаны возможности формирования в двух- и трехблочных сополимерах набора периодических упорядоченных наноструктур, размер и морфология которых контролируются химической природой, концентрацией и взаимным расположением составляющих их субблоков и типов ЖК-фаз.

Жидкокристаллические блок-сополимеры, изображенные на рис. 22, *c*, как правило, характеризуются двухуровне-

вой самоорганизацией, микрофазовым расслоением на масштабах порядка десятка нанометров, обусловленным несмешиваемостью отдельных блоков и анизотропным упорядочением боковых мезогенных групп в ЖК-блоке на несколько меньших масштабах.

Примерами некоторых типов двухблочных ЖК-сополимеров, которые построены по этому принципу, могут служить соединения **18–20** (указаны фазовые переходы полимеров: SmA, SmC — смектические фазы А и С соответственно, SmX — не идентифицированная смектическая фаза).<sup>87–89</sup> Это ЖК-сополимеры, состоящие из субблоков аморфных полимеров и ЖК-субблоков гребнеобразного строения.

Такие двухблочные сополимеры в качестве аморфного субблока обычно содержат полистирол, полиметилметакрилат, а также наиболее распространенные полиэтиленгликольные (ПЭГ) сегменты (соединение **20**), длину которых легко варьировать. В качестве второго ЖК-блока могут выступать как «чисто мезогенные» субблоки (соединение **18**), так и фотохромные сегменты (соединения **19, 20**).

Схемы возможного строения двухблочных сополимеров, образующихся на основе полимеров второго типа (см. рис. 22, *b*) и состоящих из ЖК- и аморфных субблоков разного состава, представлены на рис. 23. По мнению японских авторов,<sup>87–89</sup> их строение мало чем отличается от иерархии структур, наблюдаемых не для фотоактивных жидкокристаллических блок-сополимеров, а для обычных двухблочных сополимеров без фотохромных групп. При низкой концентрации фотохромных ЖК-субблоков в подобных системах основной матрицей ЖК-сополимеров служат аморфные субблоки. С увеличением концентрации ЖК-субблоков появляются типичные ЖК-образования, из которых в аморфной матрице могут формироваться ламеллярные и цилиндрические структуры, и в конечном итоге, при значительном количестве ЖК-компонента, матрицей служат уже ЖК-субблоки (см. рис. 23).

Гипотетические изображения структурных образований блок-сополимеров на рис. 23, построенные на основе теоретических рассуждений, далеко не всегда подтверждаются экспериментальными данными.

Рассмотрение микросегрегированной структуры аморфных нежидкокристаллических блок-сополимеров и построение их фазовых диаграмм обычно проводят на основе самосогласованной теории среднего поля с учетом параметра взаимодействия Флори–Хаггинса, а также степени полимеризации, т.е. длины субблоков и их объемной доли. К сожалению, число подобного рода теоретических исследований жидкокристаллических блок-сополимеров весьма

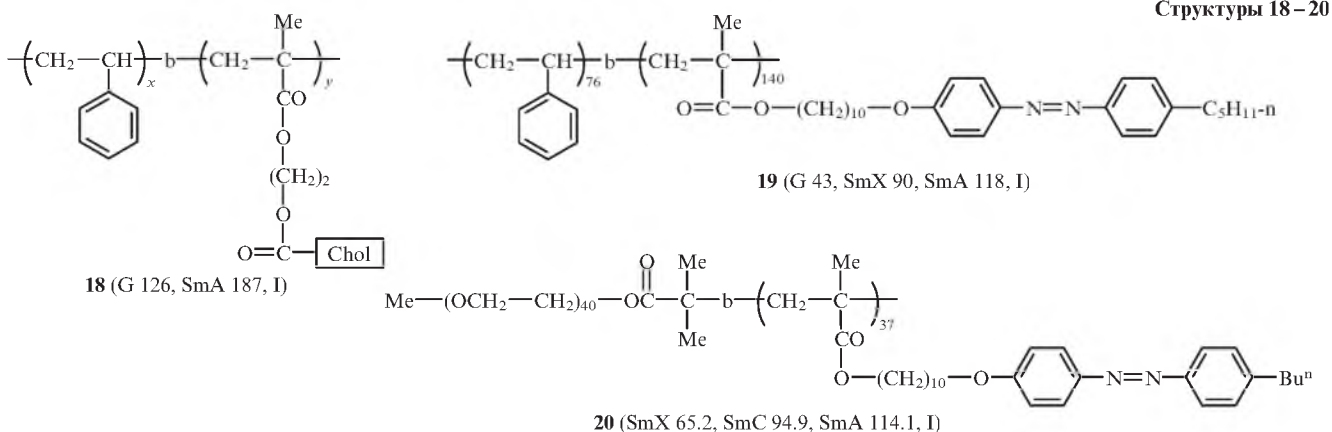




Рис. 23. Схемы строения двухблочных сополимеров второго типа (см. рис. 22.b) с микрофазно-разделенной структурой (доля ЖК-блока увеличивается слева направо).<sup>29</sup>

невелико,<sup>90</sup> хотя теоретический подход, исходящий из заданных параметров молекулярного строения, мог бы существенно помочь при интерпретации структурных данных и фотооптического поведения таких систем. В этом отношении следует отметить работы Потемкина и Бодровой (см., например, статью<sup>91</sup>), в которых предпринята попытка сопоставить теоретические и экспериментальные результаты.

Все фотооптические и фотоориентационные процессы, рассматриваемые в данном обзоре, основываются прежде всего на строгом анализе исходной структуры фотохромных жидкокристаллических блок-сополимеров, которая в дальнейшем подвергается воздействию света и определяет характер перестройки и конечную надмолекулярную структуру, индуцируемую этим воздействием.

При использовании фотохромных жидкокристаллических блок-сополимеров открываются значительно большие (по сравнению с обычными блок-сополимерами) возможности не только для управления их оптическими и фотооптическими свойствами. Дело в том, что световое или тепловое воздействие на жидкокристаллические блок-сополимеры во многих случаях инициирует процессы фазового разделения, при этом создаются предпосылки для появления новой структурной организации отдельных субблоков, которая при соответствующих условиях отжига (или охлаждения) может сохраняться в твердой фазе — в полимерном блоке или полимерной пленке (покрытии).

При рассмотрении фотоактивных и фотоориентационных свойств жидкокристаллических блок-сополимеров, состоящих из аморфных и ЖК-субблоков, один из важнейших вопросов связан с изучением и установлением закономерностей между характером фотостимулированной ориентации фотоактивных субблоков и ее влиянием на инертные (не фотоактивные) субблоки. Поскольку процесс фотоиндуцированных превращений протекает в условиях фазово-разделенной сегрегации отдельных доменов, образованных разными субблоками (зачастую разного размера), изучение конечной структуры таких сложных по фазовому состоянию систем представляет весьма непростую задачу.

В данном обзоре мы, не повторяя известные экспериментальные данные, остановимся на рассмотрении некоторых более общих проблем, связанных с изучением жидкокристаллических блок-сополимеров и обсудим новые подходы к возможному использованию этих интересных гибридных систем.

Анализ результатов большинства экспериментальных работ показал, что основная особенность всех блок-сополимеров, в том числе и жидкокристаллических, заключается в формировании микрофазно-разделенной структуры, определяющей все их физико-химические свойства. Однако при изучении воздействия света и электрического поля на эти системы возникает ряд проблем, связанных с тем, что в ЖК-

субблоках происходят не только фотохимические процессы, но и значительные структурные перестройки, которые охватывают как фотохромные, так не фотохромные аморфные, ЖК- и даже кристаллические фазы, составляющие субблоки двойных и тройных блок-сополимеров. Происходящие под влиянием внешних воздействий структурные превращения существенно зависят не только от исходного молекулярного строения жидкокристаллических блок-сополимеров (концентрации ЖК-субблоков и их молекулярной массы), но и от уже изменившейся вследствие внешнего воздействия структуры блок-сополимеров. При этом существенное значение имеют условия проведения эксперимента (температура, доза облучения, величина электрического поля и т.п.), которые часто меняют динамику происходящих процессов, механизм и направление химических и структурных превращений.

Весьма важным фактором при рассмотрении процессов в ЖК-субблоках является учет изменений, происходящих на межфазных границах в образцах, зачастую меняющих ориентацию ЖК-фрагментов из-за появления внутриблочных границ раздела и т.п. Эти вопросы имеют принципиальное значение при анализе результатов исследований влияния электромагнитного излучения на жидкокристаллические блок-сополимеры. Важнейшим этапом таких исследований является проведение систематических экспериментов с целью изучения молекулярной и надмолекулярной структуры блок-сополимеров при направленном изменении их молекулярных параметров — длины, концентрации и характера распределения субблоков в макромолекулах.

Однако число экспериментальных работ по исследованию влияния состава жидкокристаллических блок-сополимеров при варьировании концентрации каждого из индивидуальных компонентов (субблоков) в настоящее время весьма невелико. Это не дает оснований говорить о справедливости ряда найденных закономерностей в их структурных и фотооптических свойствах. Для подтверждения сказанного приведем несколько экспериментальных результатов.

Рассмотрим процесс 3D-ориентационного контроля<sup>92</sup> (так назвали его авторы) для двухблочного жидкокристаллического блок-сополимера **19**, состоящего из полистирольного и азобензолсодержащего субблоков. На основании анализа спектральных данных и результатов атомно-силовой микроскопии (АСМ) была предложена<sup>93</sup> следующая схема структуры исходного блок-сополимера **19** и его образцов, подвергнутых облучению поляризованным и неполяризованным светом (рис. 24). По мнению авторов, исходная пленка, подвергнутая отжигу, характеризуется расположением цилиндрических доменов обоих субблоков перпендикулярно по отношению к подложке. После облучения плоскополяризованным светом ( $\lambda = 436$  нм) и последующего отжига происходит переориентация цилиндрических доменов, а при последующем облучении светом с ортогональной поляризацией меняется расположение цилиндрических доменов, при этом рассчитанное значение фотоиндуцированного дихроизма мезогенных групп оказывается равным 0.68.

Несколько иную ситуацию наблюдали авторы работы<sup>94</sup> для жидкокристаллического блок-сополимера **21**, содержащего длинный полиэтиленгликолевый «хвост», химически связанный с мезогенным цианозосодержащим субблоком.

Исходный жидкокристаллический блок-сополимер характеризуется гексагональной упаковкой цилиндрических доменов, которые образованы субблоками полиэтиленоксида (ПЭО), расположенными перпендикулярно поверхности стеклянной подложки благодаря «гомеотропной» ориентации азобензольных мезогенов в составе смектиче-

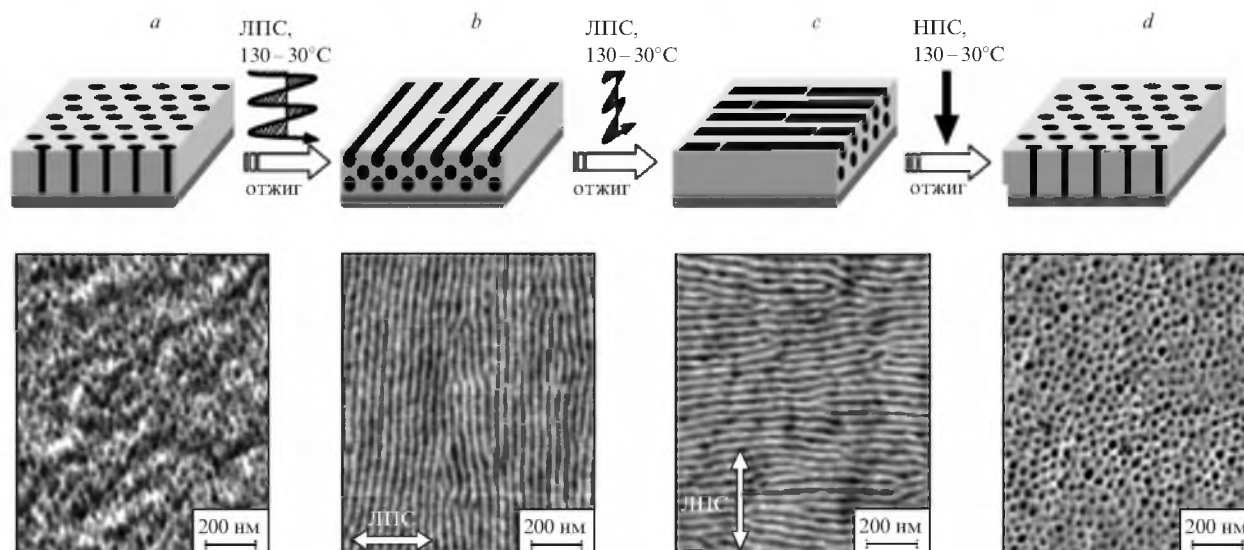


Рис. 24. Исходная структура жидкокристаллического блок-сополимера **19** (а), ее изменение под действием облучения линейно-поляризованным (ЛПС) (b, c) и неполяризованным светом (НПС) (d).<sup>93</sup>

ских слоевых структур. Однако после облучения при комнатной температуре ( $\lambda = 488$  нм) и последующего отжига при температуре немного ниже температуры изотропизации наблюдается переориентация мезогенов и реализуется совершенная планарная упаковка доменов полиэтиленоксида, вытянутых в направлении, перпендикулярном поляризации лазерного луча. Авторы объяснили такой характер переориентации доменов кооперативным процессом, в результате которого на одном и том же образце реализуется совершенная перпендикулярная и параллельная ориентация наноцилиндров, составленных из различных субблоков (рис. 25).

В дальнейших исследованиях<sup>95</sup> была несколько усложнена молекулярная структура жидкокристаллического блок-сополимера за счет включения в состав его макромолекулы еще одного мезогенного фрагмента, содержащего цианобифенильную группу. Молекулярное и супрамолекулярное кооперативное воздействие поляризованного света на образец такого жидкокристаллического блок-сополимера отражено на схеме 5. Под влиянием поляризованного света происходит *E-Z*-изомеризация азобензольных групп, что вызывает кооперативное движение соседних инертных мезогенных групп и их совместную фотоиндуцированную ориентацию (правая часть на схеме 5), которая, по словам авторов, оказывает супрамолекулярное кооперативное воздействие на полиэтиленгликолевую часть блок-сополимера. Результатом такого воздействия является самоорганизация ПЭО-субблоков. Конечная пленка жидкокристаллического блок-сополимера, подвергнутая облучению, оказывается прозрачной и может быть использована для записи тест-решеток и изображений. Обращает на себя внимание тот факт, что подобная ориентация всего образца трехблочного

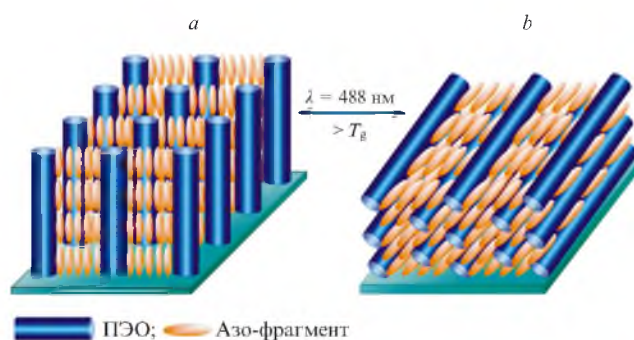
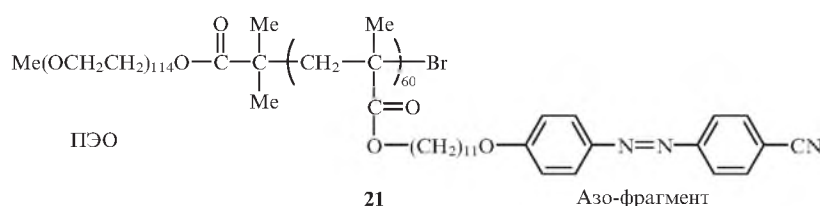


Рис. 25. Перпендикулярная (а) и параллельная (b) ориентация наноцилиндров, полученных для одного и того же образца блок-сополимера **21** после отжига и лазерного облучения.<sup>94</sup>

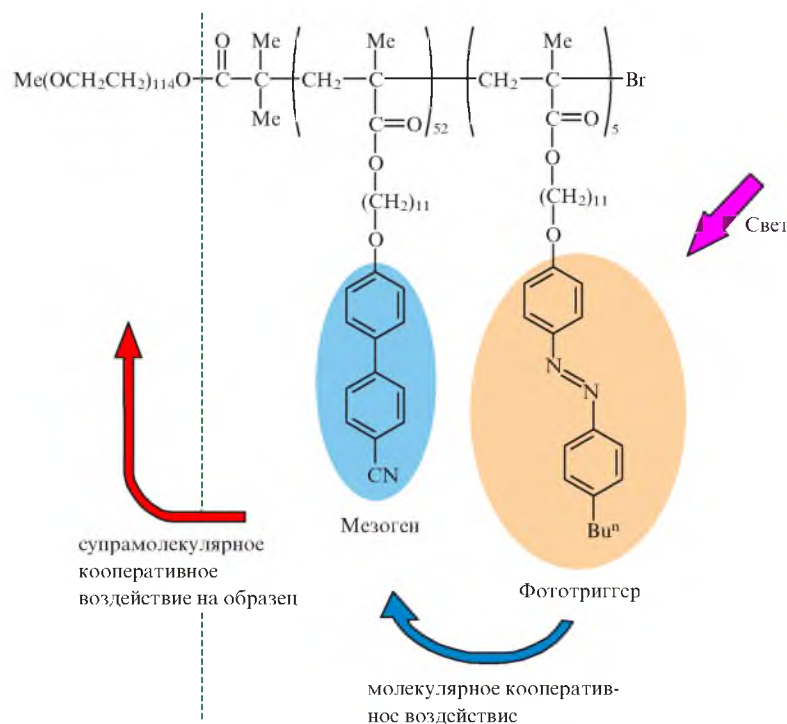
сополимера осуществляется путем включения в сополимер всего 5% азобензольных звеньев!

В работе<sup>96</sup> осуществлен синтез трехблочных жидкокристаллических сополимеров полиэтиленоксида с различной концентрацией ЖК-блоков эфира холестерина (ХОЛ), окаймляющих кристаллизующиеся блоки макромолекул ПЭО (рис. 26). Несмотря на то что в составе макромолекул этого блок-сополимера отсутствуют фотохромные группы, эта работа имеет принципиальное значение: в ней продемонстрирована возможность резкого изменения супрамолекулярной структуры блок-сополимеров путем изменения состава их компонентов (см. рис. 26, b, c). Авторы, варьируя концентрацию ЖК-субблока холестерина от 30 до 80 мас.%, показали, как изменяется надмолекулярная структура блок-сополи-



Структура 21

Схема 5



мера: при низкой концентрации мезогенных групп (до 50 мас.%) реализуется структура, названная «ЖК-ламели в ламелях ПЭО» (см. рис. 26,*b*); при повышении концентрации ЖК-блоков (> 60 мас.%) подавляется формирование ламелей ПЭО-блоков, которые выделяются из ламеллярной ЖК-фазы в виде аморфных цилиндрических доменов (см. рис. 26,*c*).

Авторы работы<sup>96</sup> считают, что образование различного рода иерархических структур в зависимости от числа и длины субблоков напрямую связано с формированием изолированных наноразмерных микрофаз, оказывающих определяющее влияние на образующиеся супрамолекулярные структурные элементы. Можно представить, как сильно усложнится вся структурная картина подобных трехблочных ЖК-сополимеров при включении в их состав фотохромных фрагментов.

Из последних работ, посвященных синтезу двух- и трехблочных фотохромных ЖК-сополимеров, которые состоят только из ЖК-субблоков,<sup>97–99</sup> рассмотрим исследования

фотооптических свойств фотохромных двухблочных ЖК-сополимеров, содержащих фотохромные азобензольные фрагменты (рис. 27). При рентгеноструктурном изучении обоих блок-сополимеров выявлено существование микрофазно-разделенной ламеллярной структуры, схематически изображенной на рис. 28.

В соответствии с данной моделью предполагается чередование смектических (из субблоков (Азо)<sub>25</sub>) и нематических (из субблоков (МФБ)<sub>53</sub>) мезофаз. В более коротком блок-сополимере (МФБ)<sub>26</sub>-b-(Азо)<sub>12</sub> при таком же (2 : 1) соотношении фенилбензоатных и азобензольных мезогенных групп в макромолекуле происходит смешивание коротких субблоков с образованием общей нематической фазы с элементами смектического порядка.<sup>98</sup>

С целью изучения возможности управления оптическими свойствами указанных диблок-сополимеров их образцы в виде аморфизованных пленок (полученных методом spin-coating), а также образцы азобензолсодержащего гомополи-

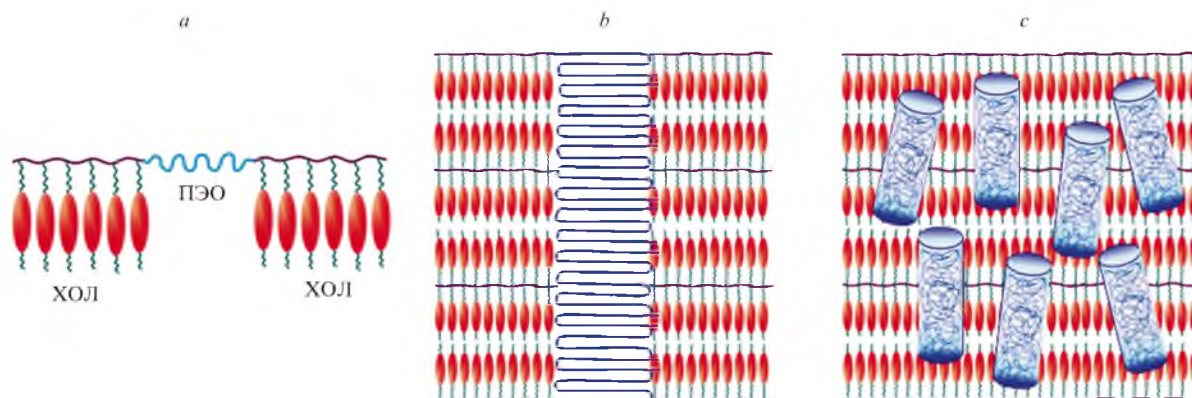
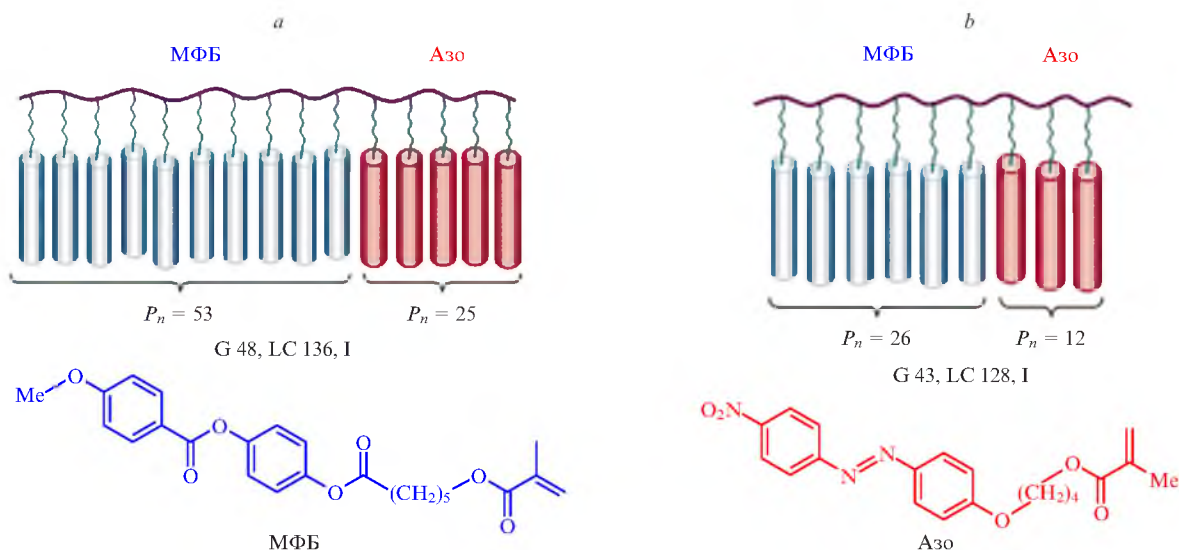


Рис. 26. Схемы строения макромолекулы жидкокристаллического блок-сополимера (*a*) и расположение индивидуальных субблоков ПЭО и мезогенных фрагментов (ХОЛ) в его структуре при низкой (*b*) и высокой (*c*) концентрации мезогенных групп.<sup>96</sup>



**Рис. 27.** Схемы строения жидкокристаллических ди- и триблок-сополимеров акрилового ряда с разной длиной метоксифенилбензоатных (МФБ) и азобензолсодержащих (Азо) субблоков.  $P_n$  — степень полимеризации. На рисунке также указаны фазовые переходы блок-сополимеров; LC — ЖК-фаза с неустановленной структурой.

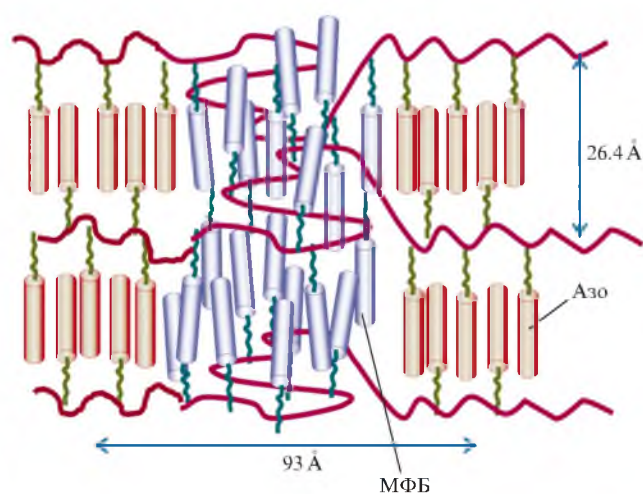
мера облучали линейно поляризованным светом и рассчитывали значения фотоиндуцированного дихроизма.

Кинетические кривые индуцированного дихроизма для рассматриваемых образцов представлены на рис. 29. Видно, что с увеличением продолжительности облучения наблюдается значительный рост линейного дихроизма как для гомополимера, так и для двухблочного сополимера. Максимальное значение  $D \approx 0.7$  для гомополимера достигается очень быстро, но затем несколько уменьшается, в то время как для обоих образцов блок-сополимеров дихроизм возрастает, что свидетельствует об усилении ориентационной способности боковых азобензольных групп, способствующих кооперативной ориентации и нефотохромных фрагментов. Последующий отжиг полимерных образцов выше их температуры стеклования приводит к росту наведенного

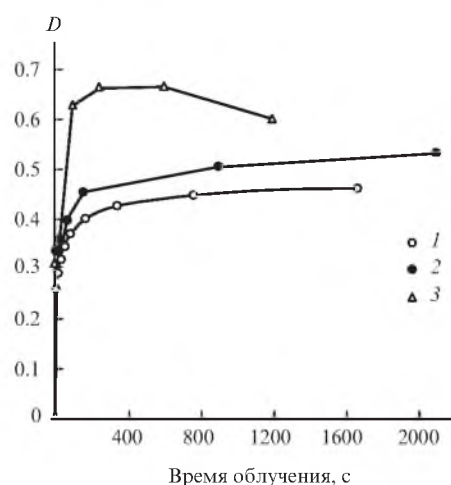
дихроизма ( $D_{\text{Азо}} = 0.7$ ) для обоих типов блок-сополимеров, что свидетельствует об отсутствии влияния молекулярной структуры блок-сополимеров на их ориентацию.

Иная ситуация наблюдается для тройного блок-сополимера, состоящего только из ЖК-субблоков. Так, для жидкокристаллического триблок-сополимера (Азо)<sub>4</sub>-b-(МФБ)<sub>80</sub>-b-(Азо)<sub>4</sub>, образующего единую нематическую мезофазу, ориентация хромофоров практически не наблюдается ( $D_{\text{Азо}} = 0.08$ ), а значения дихроизма не зависят от фазового состояния пленки (аморфизованная она или жидкокристаллическая). Вероятно, это связано с низким содержанием хромофорных групп в блок-сополимере (степень полимеризации 4).

Другой характер ориентационных процессов наблюдается для полностью жидкокристаллического триблок-сопо-



**Рис. 28.** Предполагаемая схема упаковки боковых групп макромолекул диблок-сополимера (МФБ)<sub>53</sub>-b-(Азо)<sub>25</sub> в микросегрегированной ламеллярной структуре.<sup>98</sup>



**Рис. 29.** Кинетические зависимости индуцированного дихроизма в аморфизованных пленках диблок-сополимеров (МФБ)<sub>53</sub>-b-(Азо)<sub>25</sub> (1), (МФБ)<sub>26</sub>-b-(Азо)<sub>12</sub> (2) и азобензольного гомополимера (Азо)<sub>25</sub> (3).<sup>98</sup>

лимера с более длинными fotocувствительными субблоками (степень полимеризации 10). В аморфизованных пленках триблок-сополимера  $(Azo)_{10}$ -b-(МФБ) $_{80}$ -b-(Azo) $_{10}$  (рис. 30) азобензольные группы ориентируются под действием света ( $D_{Azo} = 0.23$ ) независимо от присутствия нефоточувствительных фенолбензоатных звеньев (см. рис. 30, a, b). В этом случае фотоориентация азобензольных групп не сопровождается кооперативной перестройкой фенолбензоатных групп (см. рис. 30, b,  $D_{МФБ} = 0.05$ ). Однако последующий отжиг такой полимерной пленки при высокой температуре ( $\sim 120^\circ\text{C}$ ) способствует ориентации нефоточромных групп МФБ за счет стимулированного кооперативного эффекта, который одновременно усиливается за счет gain-эффекта<sup>68</sup> (см. раздел III.1). В результате этих процессов значительно увеличивается дихроизм обоих фотохромных фрагментов в индивидуальных субблоках ( $D_{Azo} = 0.71$  и  $D_{МФБ} = 0.57$ , см. рис. 30, c). Однако изменение направления поляризации света при дальнейшем облучении такой организованной полимерной пленки ведет к разупорядочению ориентации как фотохромных, так и не фотохромных групп; дихроизм резко уменьшается ( $D_{Azo} = 0.02$  и  $D_{МФБ} = 0.49$ , см. рис. 30, d).

Полученные результаты демонстрируют интересные возможности для управления ориентацией боковых групп, расположенных в разных субблоках полностью жидкокристаллических триблок-сополимеров, с использованием линейно поляризованного света и последующей термической обработки. Возможность адресного изменения локальных свойств отдельных субблоков дает основание рассматривать такие триблок-сополимеры как базис при создании новых перспективных материалов для фотоники и голографии.

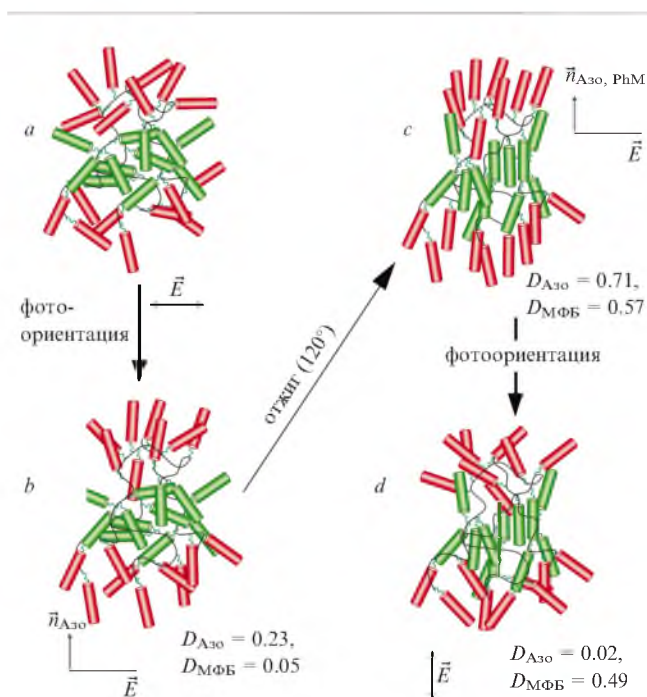


Рис. 30. Схема ориентационных процессов в исходной пленке триблок-сополимера  $(Azo)_{10}$ -b-(МФБ) $_{80}$ -b-(Azo) $_{10}$  (a) после облучения (b), отжига (c) и последующей переориентации (d).<sup>99</sup>

## V. Фотохромные жидкокристаллические дендримеры

Среди фотохромных ЖК-полимеров со сложной архитектурой молекул особый интерес вызывают ЖК-дендримеры.<sup>100</sup> Несмотря на сферическую форму молекул, наличие в составе дендримеров анизометричных мезогенных групп предопределяет их способность к формированию ЖК-фаз различного типа. К настоящему времени синтезированы несколько сотен разнообразных ЖК-дендримеров, содержащих все классические мезогенные группы, которые, как и в случае гребнеобразных полимеров, связаны с основной сферической матрицей с помощью алифатических спейсеров разной длины. В качестве полимерной матрицы используют полисилоксановые, полипропиленовые, карбосилановые, фосфазеновые и другие производные.

Мы кратко рассмотрим лишь фотоактивные азобензол-содержащие карбосилановые ЖК-дендримеры и поведение этих экзотических молекул под действием облучения. Были синтезированы и исследованы пять поколений карбосилановых дендримеров, содержащих 8, 16, 32, 64 и 128 мезогенных фотохромных групп.<sup>100</sup> Молекулярные структуры ЖК-дендримеров трех поколений представлены на рис. 31.

Прежде всего отметим, что результаты детального исследования структур и характера упаковки молекул показали существенное различие между дендримерами низших (первой–третьей) и высших (четвертой, пятой) поколений. Дендримеры низших поколений характеризуются слоевой, как правило смектической, структурой с антипараллельной упаковкой мезогенных групп и образованием так называемых H-агрегатов (рис. 32, a, c). У дендримеров высших поколений ввиду большого числа мезогенных групп на периферии молекул (см. рис. 32, b) подобная агрегация отсутствует. Жидкокристаллические дендримеры высших поколений образуют колончатые фазы за счет упаковки дискообразных молекул дендримеров в виде цилиндрических колонок (см. рис. 32, d).<sup>100</sup>

При анализе результатов фотооптических исследований и кинетики роста дихроизма обнаружено существенное различие в поведении ЖК-дендримеров разных поколений (рис. 33). Для дендримеров низких поколений увеличение номера поколения приводит к сильному снижению эффективности ориентации. Это объясняется частичным разрушением смектической структуры при увеличении размера матрицы. В то же время дендримеры четвертой и пятой поколений демонстрируют высокие значения фотоиндуцированного дихроизма: значение  $D$  достигает 0.6 для дендримера пятой поколения, что, по-видимому, объясняется особенностями ориентации колонок вдоль вектора поляризации света.

Таким образом, разветвленное центросимметричное строение дендримеров определяет их удивительные фотооптические свойства, которые существенно отличаются от свойств гребнеобразных полимеров.

## VI. Фотостимулированный массоперенос в полимерных и олигомерных жидкокристаллических системах

В предыдущих главах рассмотрены фото- и электроиндуцированные эффекты, обусловленные в основном вращательной диффузией хромофоров под действием света и сопровождающиеся процессами изомеризации. Еще одним интересным процессом, вызванным воздействием облучения, является эффект массопереноса, обнаруженный в середине 90-х годов прошлого века.<sup>103–107</sup> С тех пор этот эффект



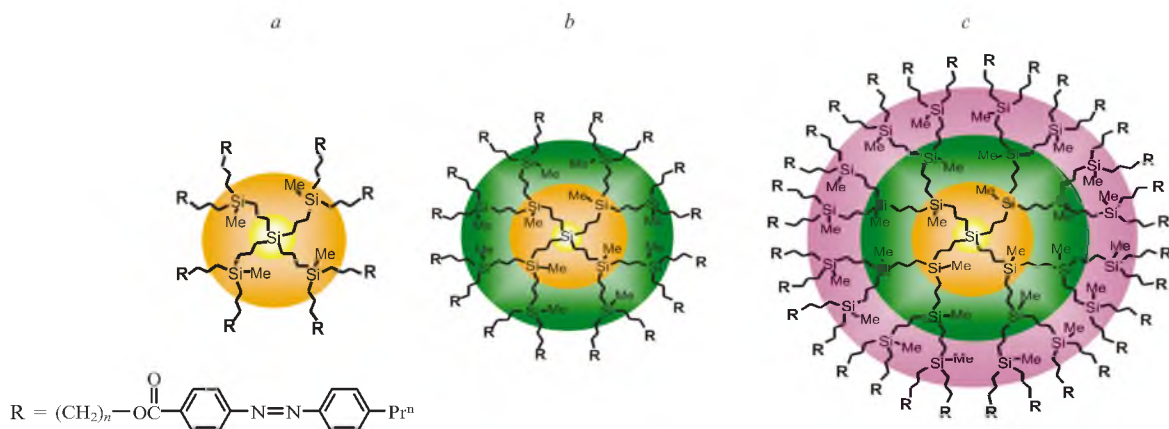


Рис. 31. Карбосилановые дендримеры первой (*a*), второй (*b*) и третьей генераций (*c*) с мезогенными фотохромными группами R.<sup>100</sup>

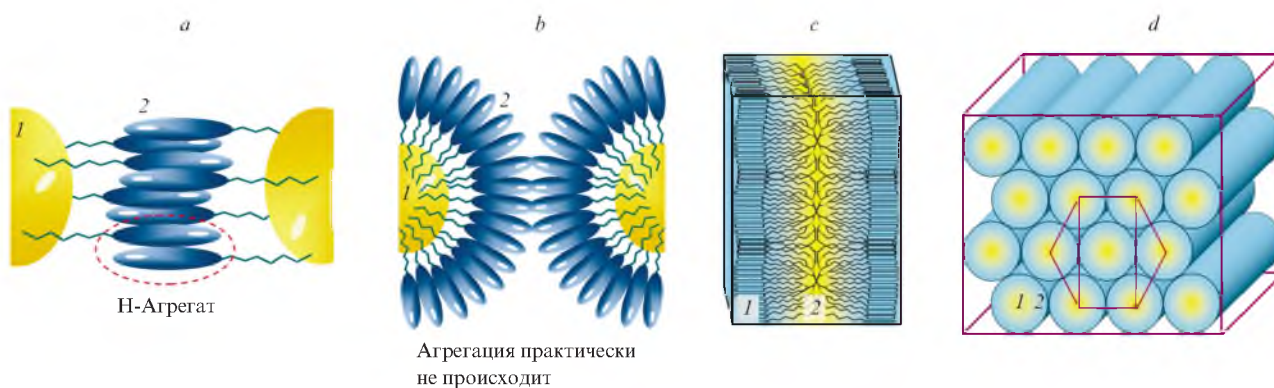


Рис. 32. Схемы локальной упаковки фотоактивных мезогенных групп (*a, b*) и молекул (*c, d*) в образцах ЖК-дендримеров.<sup>100, 101</sup> *a, c* — образцы низших генераций; *b, d* — образцы высших генераций; 1 — дендритная матрица, 2 — мезогенные группы.

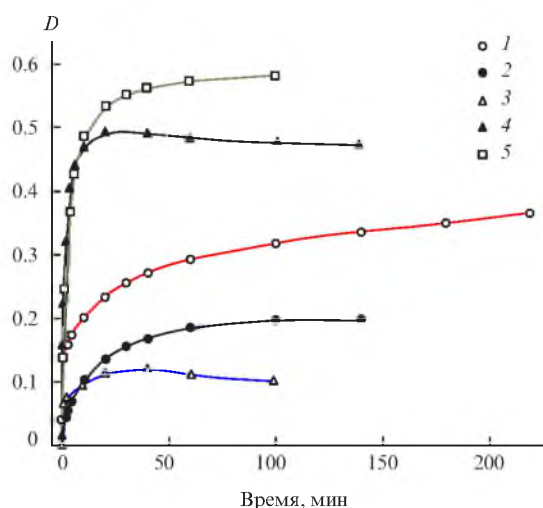


Рис. 33. Кинетические зависимости дихроизма для дендримеров первой (1), второй (2), третьей (3), четвертой (4) и пятой (5) генераций.<sup>102</sup>

вызывает большой интерес, так как позволяет конструировать на наноразмерном масштабе сложный поверхностный рельеф.<sup>108</sup> Такое конструирование перспективно с точки зрения создания сложных оптических элементов для фотоники, поверхностей с фоторегулируемой смачиваемостью.

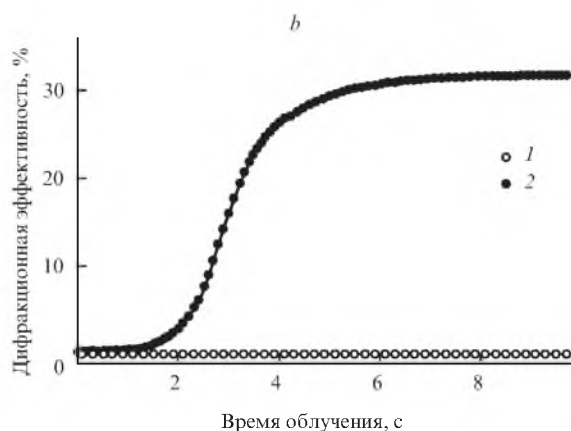
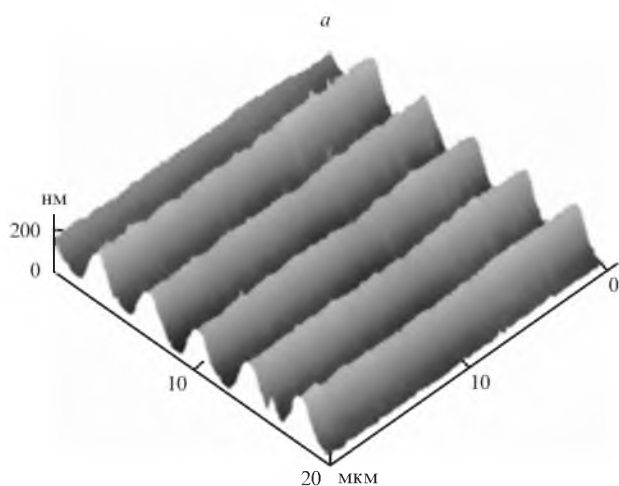
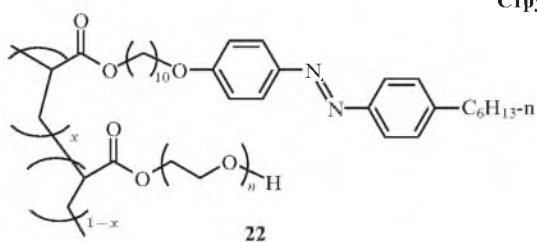
#### VI.1. Формирование периодических решеток за счет фотоиндуцированного массопереноса

Большинство публикаций, в которых обсуждаются периодические решетки, посвящены формированию регулярного периодического рельефа в пленках аморфных азобензолсодержащих полимеров (см. раздел III). К настоящему времени опубликовано большое число работ по этой теме,<sup>103–130</sup> в том числе обзоров и монографий (см., например,<sup>56, 116, 117</sup>). В первом приближении эффект формирования регулярного периодического рельефа связан с поступательным макроскопическим перемещением хромофоров (вместе с полимерными цепями) из областей с большой интенсивностью света в зоны с малой интенсивностью. Однако этот механизм совершенно не объясняет случаи формирования рельефа при облучении пленок светом с пространственно однородной интенсивностью и периодически варьируемой поляризацией. Несмотря на публикацию ряда теоретических работ,<sup>104, 123–130</sup> в которых рассмотрены эффекты фото-

флюидизации (резкого снижения вязкости) или фотодеформации, однозначная интерпретация механизма массопереноса в настоящее время отсутствует.

Полимерные ЖК-системы изучены с точки зрения формирования регулярного периодического рельефа в меньшей степени.<sup>119–122</sup> В данном контексте необходимо упомянуть работы<sup>119, 120</sup>, в которых показано, что предварительное облучение пленок смектических азобензолсодержащих полимеров, например соединения **22**, приводит к существенной интенсификации процесса формирования поверхностного рельефа (рис. 34, *a*). При выдерживании пленок этих сополимеров в парах формальдегида происходят их химическое сшивание за счет гидроксильных групп и дополнительная

Структура 22



**Рис. 34.** АСМ-Скан регулярного периодического рельефа (*a*) и кинетика роста дифракционной эффективности первого порядка (*b*) при облучении интерферирующими пучками аргонового лазера свежеприготовленной пленки азобензолсодержащего полимера (*1*) и пленки, облученной УФ-светом (*2*).<sup>119</sup>

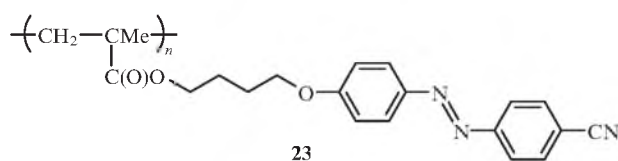
стабилизация фотоиндуцированного поверхностного рельефа.

В связи с большим числом публикаций на тему периодического рельефа мы рассмотрим менее изученные, но не менее интересные эффекты, связанные с изменением морфологии поверхности при облучении одиночным сфокусированным пучком лазера,<sup>131–138</sup> а также спонтанное формирование периодического рельефа и способы управления им в холестерических олигомерах.<sup>139–144</sup>

В ряде публикаций показано, что облучение сфокусированным пучком лазера пленок аморфных азобензолсодержащих полимеров может привести к образованию в них однородных углублений — так называемых кратеров. Направление преимущественного массопереноса в таких пленках совпадает с направлением поляризации света.<sup>131–133</sup> Более того, иногда облучение одиночным пучком лазера приводит к спонтанному формированию периодического рельефа;<sup>134–137</sup> в этом случае ориентация фотоиндуцированной решетки и направление течения материала определяются направлением поляризации света.

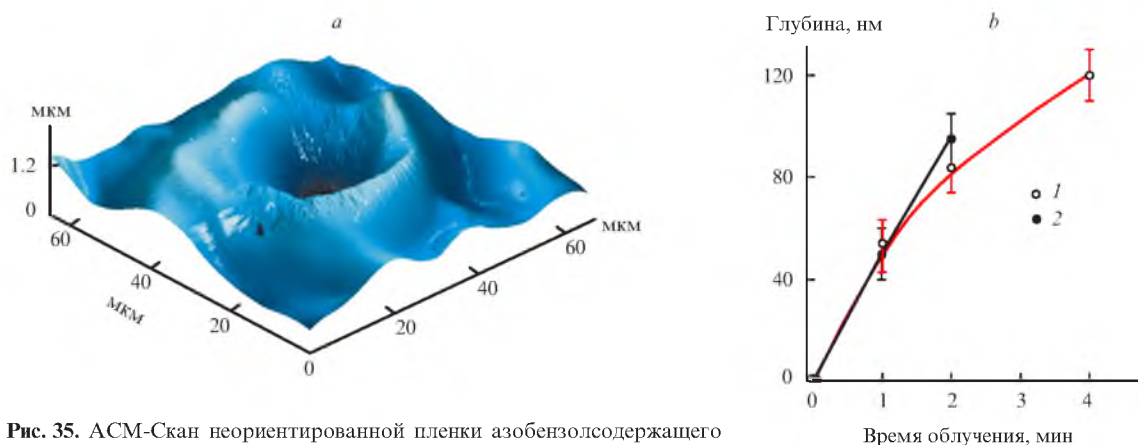
Под действием сильно сфокусированного пучка лазера кратеры формируются и в ЖК-полимерах. В работе<sup>138</sup> изучены процессы массопереноса в гребнеобразном нематическом ЖК-полимере с азобензольными боковыми группами **23**, а также в холестерической смеси этого полимера с небольшим количеством хирального допанта **6**.

Структура 23



Показано, что глубина образующихся кратеров составляет десятки нанометров и зависит от времени экспозиции (рис. 35, *a*). Одним из важных результатов изучения полимера **23** и холестерической смеси на его основе является то, что наличие хирального допанта и спиральная надмолекулярная структура не влияют на диаметр, глубину и кинетику формирования кратеров (см. рис. 35, *b*). При изучении одноосно ориентированных пленок нематического ЖК-полимера выявлено принципиальное отличие его свойств от свойств аморфных пленок азобензолсодержащих полимеров. Как было указано выше, в случае аморфных пленок массоперенос всегда происходит преимущественно в направлении, совпадающем с поляризацией света. Иная ситуация наблюдается для ориентированных пленок нематического полимера: направление массопереноса совпадает с направлением изначальной ориентации хромофоров в пленке и не зависит от направления поляризации (рис. 36).

Проведено исследование фотооптических свойств двух фотохромных полимеров (**24**, **25**), азобензольные группы которых содержат метильные латеральные заместители в *орто*-положении.<sup>143</sup> У обоих полимеров одинаковые азобензольный фотохромный фрагмент и основная цепь, но разные длины спейсеров и концевых алифатических групп (6 или 10 метиленовых звеньев). Латеральные метильные заместители в азобензольных хромофорах значительно увеличивают светочувствительность данных систем (по сравнению с незамещенными аналогами). Светочувствительность таких полимеров настолько высока, что воздействие низкоинтенсивного красного света гелий-неонового лазера ( $\lambda = 633$  нм) приво-

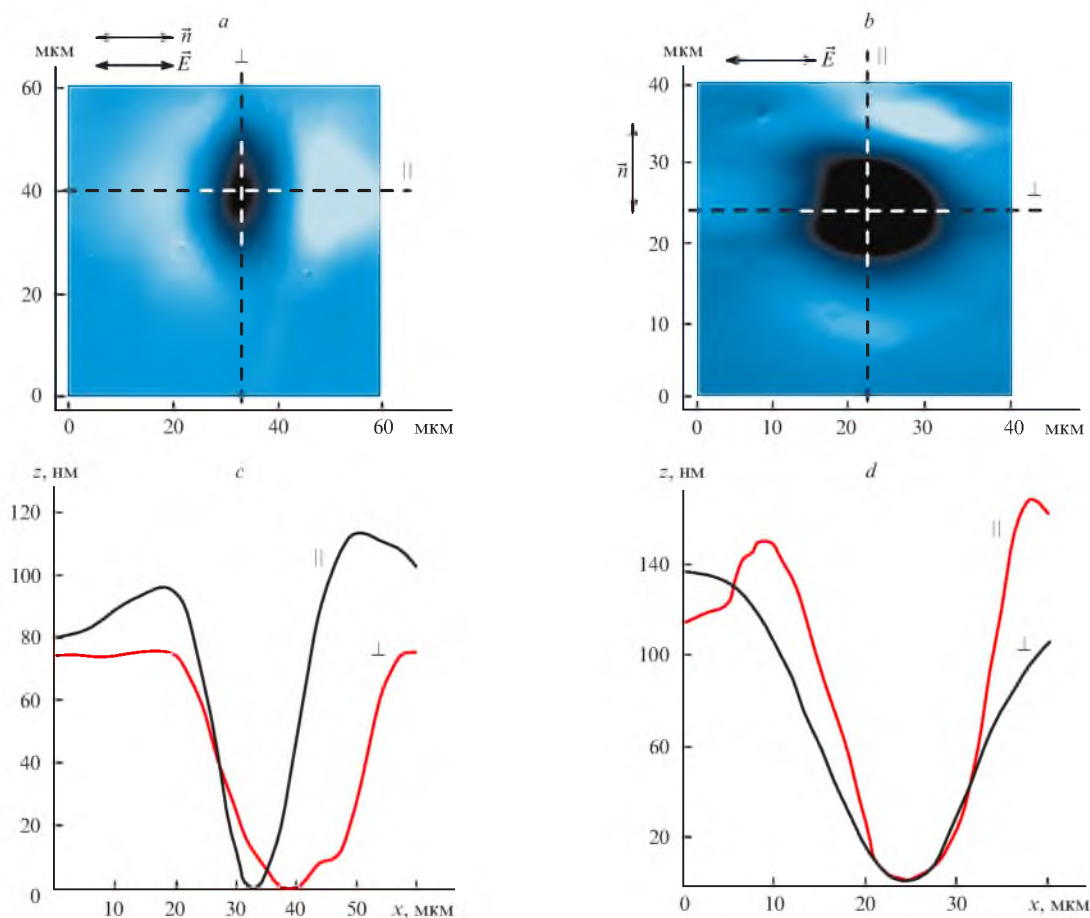


**Рис. 35.** АСМ-Скан неориентированной пленки азобензолсодержащего полимера **23** после облучения (4 мин) пучком лазера ( $\lambda = 532$  нм) (*a*) и кинетика роста глубины кратера (*b*) в ходе облучения нематического полимера **23** (1) и холестерической смеси на его основе (2).<sup>138</sup>

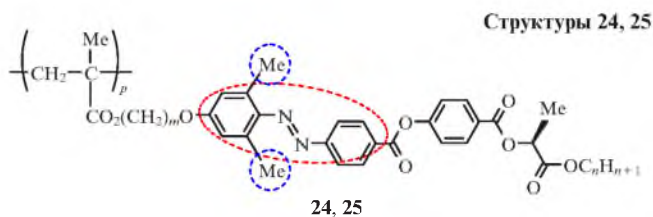
дит к эффективно протекающему процессу фотоориентации.<sup>143</sup>

Особый интерес представляют результаты изучения влияния сильно сфокусированных пучков зеленого ( $\lambda = 532$  нм) и красного ( $\lambda = 633$  нм) света на топографию поверхности пленок рассматриваемых полимеров с использованием специально сконструированной установки, объединяющей поляризационно-оптическую и атомно-силовую

микроскопию.<sup>144</sup> Под действием сильно сфокусированного пучка (диаметром 30 мкм) зеленого света в пленках обоих полимеров формировались анизотропные кратеры (рис. 37,*a*), т.е. в случае зеленого света поведение этих полимеров полностью аналогично поведению ранее изученных азобензолсодержащих полимеров. Преимущественное направление массопереноса совпадало с направлением поляризации света. Однако под действием красного света наблю-



**Рис. 36.** АСМ-Сканы ориентированной пленки полимера **23**, облученной светом лазера с поляризацией вдоль (*a*) и перпендикулярно (*b*) направлению ЖК-директора, и профили сечения кратеров по указанным направлениям (*c*, *d*).<sup>138</sup>



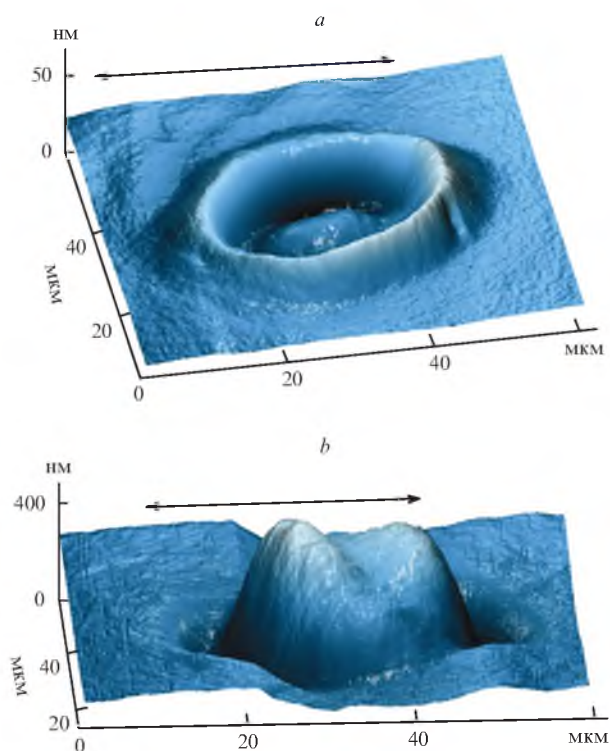
24:  $m = 6, n = 10$  (G 20, N\* 72, I);

25:  $m = 10, n = 6$  (G 20, SmA<sub>1</sub>\* 82, I)

далась противоположная картина — формировались «холмы» (см. рис. 37, *b*).

Очевидно, что наблюдаемые эффекты связаны с фотоиндуцированной диффузией хромофоров в ходе многочисленных циклов *E–Z–E*-фотоизмеризации (см. раздел III.1), однако причины столь существенного влияния длины волны света пока не ясны. Тем не менее полученные данные демонстрируют большой потенциал использования сильно сфокусированных пучков лазера для формирования различных поверхностных структур в фотохромных гребнеобразных полимерах.

Интересный фотомеханический эффект возникает при облучении микрометровых частиц аморфных<sup>115,145–147</sup> и жидкокристаллических азобензолсодержащих полимеров,<sup>148</sup> включенных в различные нефоточувствительные матрицы (такие как гели, эластомеры), а именно наблюдается деформация частиц вдоль направления поляризации света. Данный эффект на примере частиц ЖК-полимера **26** проиллюстрирован на рис. 38. Экспериментально установлено, что

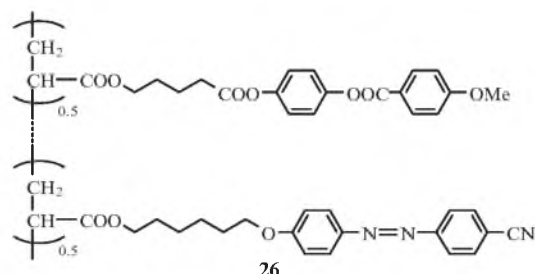


**Рис. 37.** Поверхностные структуры, образующиеся под действием сфокусированного зеленого (*a*) и красного (*b*) света на пленке полимера **24**.<sup>144</sup>

Стрелками указано направление поляризации света.

азобензолные хромофору в ходе деформации ориентируются перпендикулярно плоскости поляризации света, но какова взаимосвязь процессов фотодеформации и фотоориентации, пока неизвестно. Деформация термически и фотохимически обратима: облучение неполяризованным светом или нагрев частиц выше температуры стеклования приводит к возвращению изначальной сферической формы.

**Структура 26**

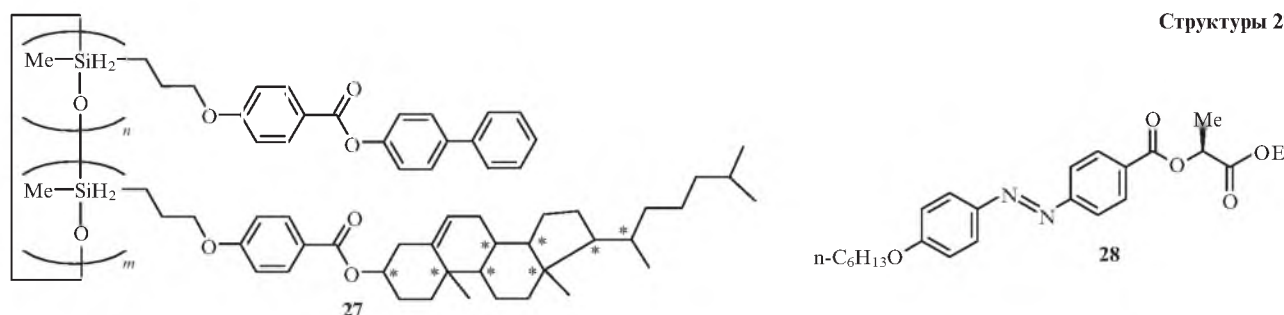


**Рис. 38.** Микрофотографии частицы ЖК-полимера **26** в ходе деформации под действием поляризованного УФ-света (общее время экспозиции — 3 мин).<sup>148</sup>

## VI.2. Фотоуправление топографией поверхности олигомеров

Выше были рассмотрены фотохромные ЖК-системы, в которых периодический поверхностный рельеф индуцируется воздействием света. Однако существует класс жидкокристаллических олигомеров и полимеров, в которых такой рельеф возникает самопроизвольно. Эти системы характеризуются спиральной супрамолекулярной структурой, т.е. образуют холестерическую фазу (см. раздел II). Спонтанное образование еще в середине 90-х годов прошлого века,<sup>149,150</sup> однако лишь недавно предложены<sup>139–141</sup> подходы к манипулированию поверхностной морфологией таких систем. С этой целью проведено исследование топографии холестерических пленок на основе левозакрученных циклосилоксановых олигомеров **27** с введенной в их состав хиральной правовращающей фотохромной добавкой на основе изосорбида **6** (3–4 мас.%)<sup>43,139–141</sup> или азобензольного допанта **28** (10 мас.%)<sup>142</sup>

На поверхности таких систем формируется двойная спираль, раскручивающаяся вправо по часовой стрелке (рис. 39). Облучение УФ-светом пленок смесей с допантом **6** приводит к *E–Z*-измеризации допанта и уменьшению закручивающей силы. Олигоциклосилоксан характеризуется левозакрученной спиральной надмолекулярной структурой, а хирально-фотохромный допант **6** индуцирует образование

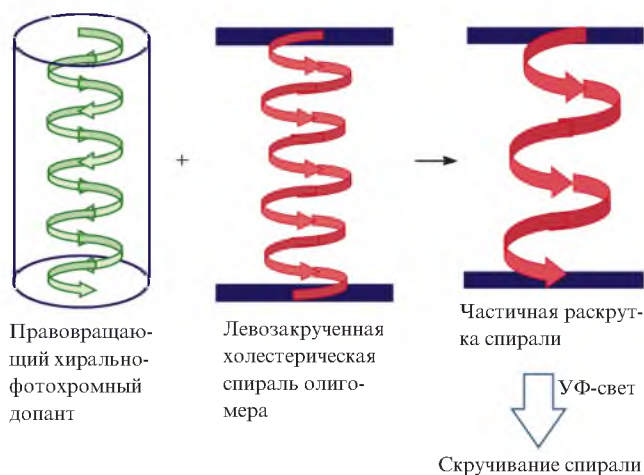


правой холестерической структуры. Введение допанта приводит к частичной раскрутке холестерической спирали, а последующее облучение УФ-светом — к *E-Z*-изомеризации молекул допанта, что понижает его закручивающую силу и, как следствие, ведет к закручиванию спирали и смещению селективного отражения света в коротковолновую область спектра (см. рис. 39).

Возможность тонкой настройки шага холестерической спирали позволила обнаружить корреляцию между его значением и периодом поверхностных спиральных образований. Показано, что значение периода практически линейно зависит от шага спирали, однако для смесей с большим шагом спирали ( $\sim 700$  нм) наблюдается формирование морфологии «отпечатков пальцев».<sup>139</sup>

Результаты наблюдения перестройки топографии поверхности пленок после облучения УФ-светом в различных температурных интервалах (от 50 до 100 °С) представлены в работе<sup>151</sup>. Примеры изменения топографии поверхности пленок при закрутке холестерической спирали приведены на рис. 40. Основные изменения в пленках наблюдали в течение первых двух часов.

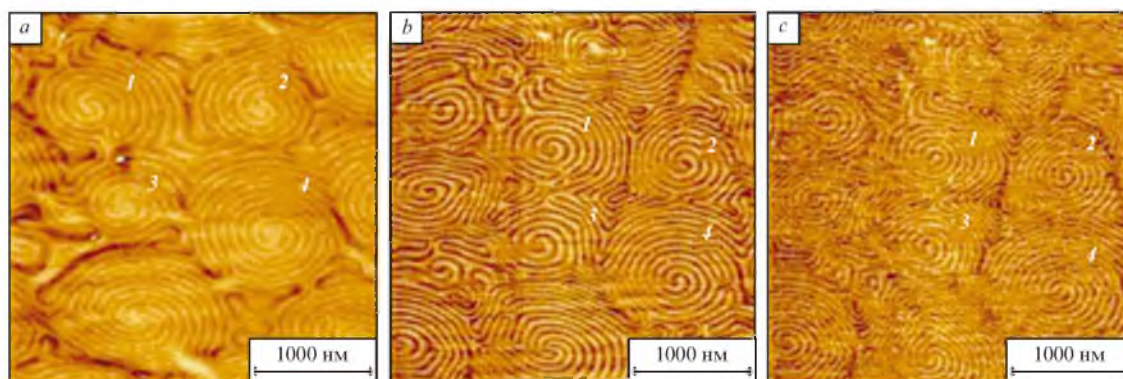
Холестерическая смесь находится при комнатной температуре в стеклообразном состоянии; чтобы раскрутить спираль, образец нагревают выше температуры стеклования. Облучение УФ-светом с последующим отжигом приводит к уменьшению среднего периода поверхностного рельефа с 576 до 356 нм. При этом двойные спирали вращаются против часовой стрелки в центре конфокальных доменов и увеличивается площадь поверхности, занимаемая дефектными областями между доменами. При тетрагональной упаковке доменов (см. позиции 1–4 на рис. 40) в пространстве между ними образуется двойная спираль, раскручивающаяся про-



**Рис. 39.** Схема, объясняющая частичную раскрутку холестерической спирали при введении допанта **6** в олигомер **27** и последующее скручивание спирали при УФ-облучении и фотоизомеризации допанта.<sup>12</sup>

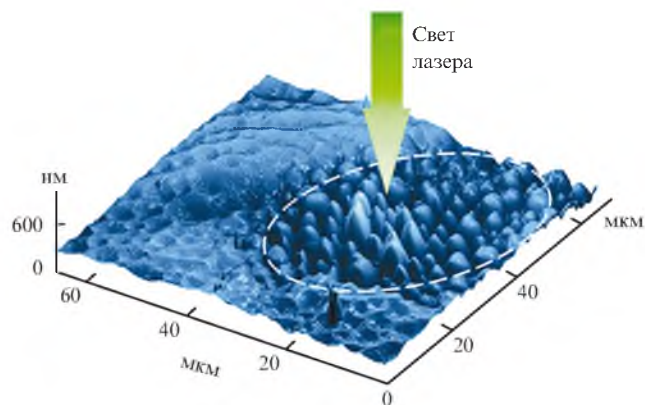
тив часовой стрелки. В менее симметричных случаях в дефектных областях формируются новые дисклинация. На основе полученных экспериментальных результатов предложен механизм переориентации и перемещения холестерических слоев вблизи поверхности пленки, вызванных уменьшением шага холестерической спирали.

В работе<sup>142</sup> исследованы смеси циклосилоксана **27** с азобензольным допантом **28**. Были приготовлены два типа



**Рис. 40.** Изображения поверхности холестерической пленки смеси олигомера **27** с допантом **6** после УФ-облучения при комнатной температуре.<sup>151</sup>

Поверхность до нагрева (a), после выдерживания при 70 °С в течение 41 (b) и 141 мин (c). Размер изображения 20 × 20 мкм<sup>2</sup>. 1–4 — выбранные домены.



**Рис. 41.** АСМ-Скан медленно охлажденной пленки циклосилоксана **27**, допированного соединением **28**, после локального облучения светом лазера ( $\lambda = 532$  нм).<sup>142</sup> Облученный участок отмечен пунктирной линией.

образцов смеси: медленно ( $1 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) и быстро охлажденные пленки после отжига при  $140^\circ\text{C}$ . Медленно охлажденные пленки образуют углубления со спиральной структурой (рис. 41), а быстро охлажденные — «холмы» (рис. 42,а). Облучение сфокусированным поляризованным светом с  $\lambda = 532$  нм пленок обоих типов приводит к образованию анизометричных «холмов» (см. рис. 41, 42,б,с). Этот процесс сопровождается одноосной фотоориентацией хромофоров и мезогенных групп перпендикулярно плоскости поляризации света и деформацией холмов в этом же направлении (см. рис. 42,б). Наблюдаемые изменения топографии связаны с совокупностью процессов, которая включает фотоиндуцированный нагрев пленки и изменение шага холестерической спирали, процесс фотоориентации хромофоров и мезогенных групп, а также их кооперативный массоперенос.

Таким образом, полученные данные об особенностях изменения структуры поверхностного рельефа холестерических пленок представляют значительный интерес для понимания процессов формирования наноструктурированных элементов, таких как доменные образования, во многом определяющих оптические свойства холестериков.

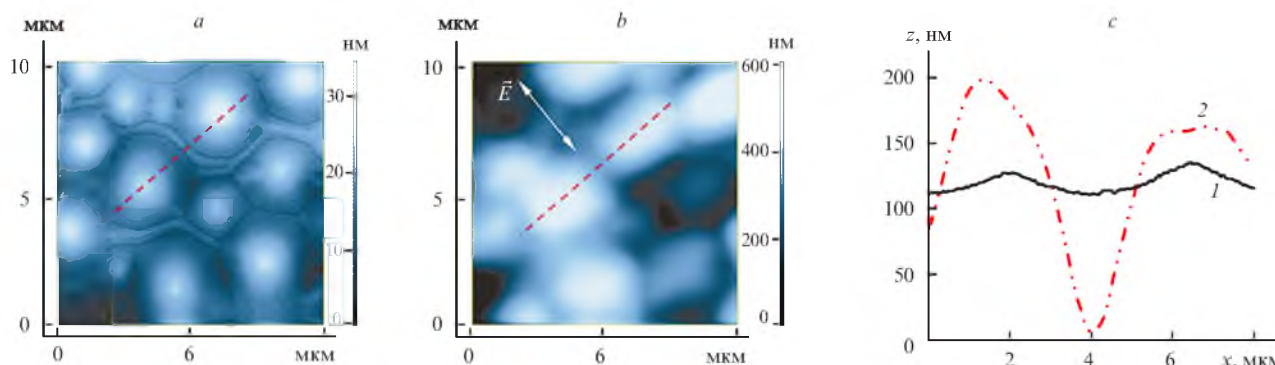
## VII. Полимерные жидкокристаллические фотоактюаторы

Фотоактюаторы — материалы, способные энергию света преобразовывать в механическую работу. Иными словами, облучение образцов этих материалов приводит их в движение — сгибание, изменение линейных размеров и т.д. Идея создания полимерных фотоактюаторов была высказана еще в 1967 г. в статье<sup>152</sup>, автор которой сделал следующее предположение: если ввести изомеризующиеся хромофоры в состав макромолекул полимера, то свет может приводить к изменению конформации полимерной цепи. Однако прошло не одно десятилетие, прежде чем эта идея была реализована. Одна из первых работ, посвященных таким системам, была опубликована лишь в 2001 г.<sup>153</sup> Авторам удалось реализовать 20%-ную контракцию пленки фотохромного ЖК-эластомера, который был получен реакцией гидросилилирования полиметилгидросилоксана **29** смесью соединений **30–34**.

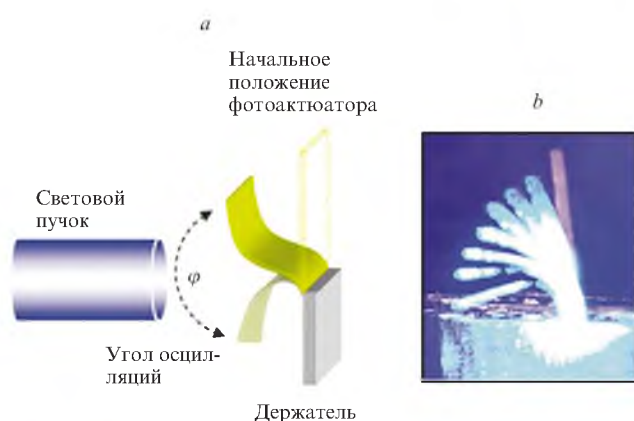
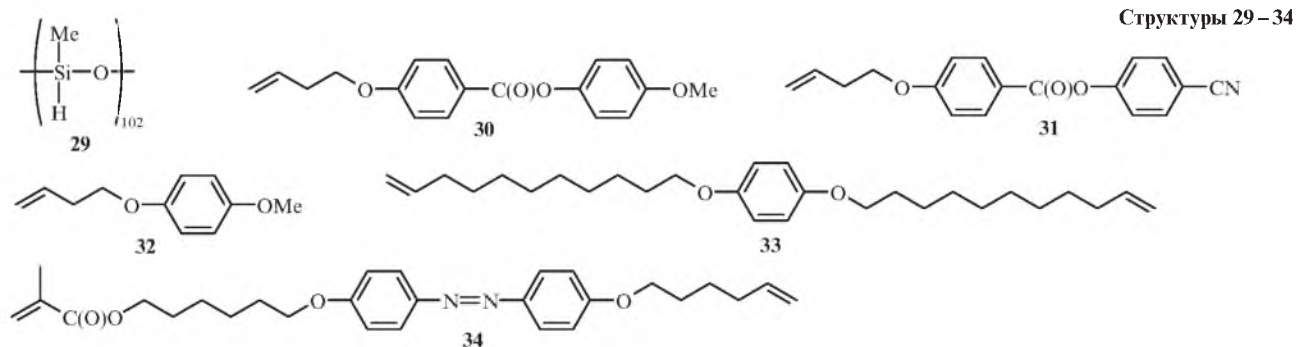
Эффект сокращения линейных размеров пленки связан с обратной *E–Z*-изомеризацией фотохромных азобензольных групп и переходом ориентированного ЖК-эластомера в изотропное состояние за счет низкой анизотрии *Z*-формы, которая разрушает мезофазу. Однако скорости фотоиндуцированной деформации и релаксации для данной системы оказались крайне низкими: при комнатной температуре временная константа сокращения, равна 14 мин, а релаксации — 230 мин.

Проблема увеличения скорости отклика была решена девятью годами позднее в работе<sup>154</sup> на примере полимерных сеток на основе азобензолсодержащих моно- и диакрилатов. Авторы показали, что пленки таких образцов могут быстро колебаться с большой амплитудой (рис. 43) под действием света лазера разной длины волны ( $\lambda = 457, 488, 514$  нм) и даже под действием сфокусированного солнечного света. Было показано, что частота осцилляций зависит от интенсивности света, линейных размеров пленки и может достигать 270 Гц. Пожалуй, статья<sup>154</sup> представляет собой первую демонстрацию эффективного фотоактюатора, быстро управляемого светом относительно небольшой интенсивности.

К настоящему времени опубликовано большое число статей, в том числе несколько объемных обзоров, посвященных полимерным ЖК-фотоактюаторам (см., например, работы<sup>154–163</sup>), проведено несколько международных конференций по этой актуальной теме. Поэтому мы рассмотрим



**Рис. 42.** АСМ-Сканы быстро охлажденной пленки циклосилоксана **27**, допированного соединением **28**, до (а) и после облучения (б) зеленым светом и профили сечения поверхностного рельефа до (1) и после (2) облучения (с).<sup>142</sup> Штриховыми линиями указаны места сечений поверхностного рельефа.



**Рис. 43.** Схема эксперимента, демонстрирующего быстрые осцилляции полимерной пленки (а), и фотография пленки, деформирующейся под действием луча лазера (б).<sup>154,155</sup>

а: полимерная пленка устанавливается вертикально и колеблется относительно горизонтальной плоскости падения лазерного луча с полным углом колебаний  $\varphi$ .

лишь несколько публикаций с наиболее интересными, на наш взгляд, результатами в этой области.

В работе<sup>158</sup> продемонстрирована возможность регулировать направление сгиба пленки фотоактюатора за счет изменения направления поляризации света. Это позволило создать материалы с памятью формы на основе таких систем. Пленки фотоактюаторов получали радикальной сополимеризацией диакрилатов **35** и **36**.

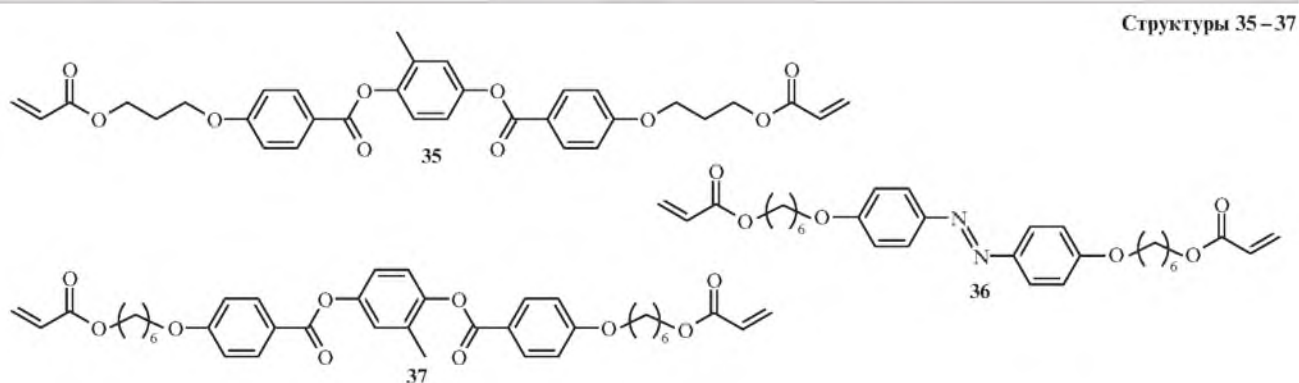
Линейно поляризованный свет ( $\lambda = 442$  нм) был использован для фотоиндуцированной фиксации геометрии пленки. Зависимость направления сгиба от направления поляризации представлена на рис. 44. Если направление поляризации света совпадает с длинной осью пленки, наблюдается ее

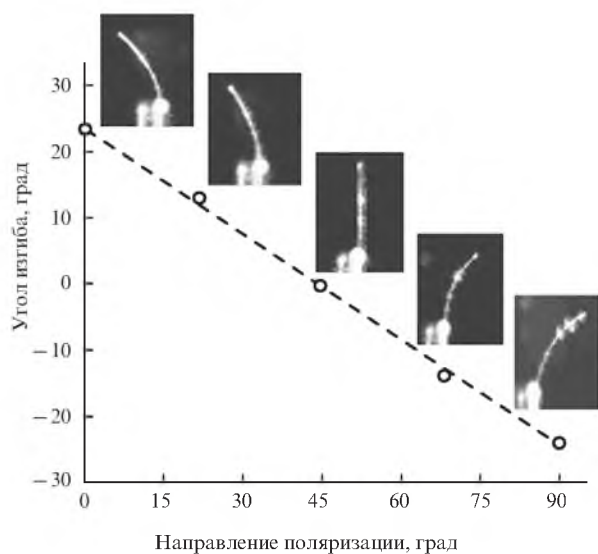
сгибание по направлению к источнику света, и наоборот. Очевидно, что такое различие обусловлено процессом кооперативной фотоориентации азобензольных и фенилбензоатных групп эластомера, однако точный механизм изгиба так и не был установлен. Продемонстрированное в работе<sup>158</sup> сочетание термо- и фотофиксации формы существенно расширяет функциональные возможности актюаторов.

В большинстве публикаций, посвященных фотоактюаторам, ЖК-эластомеры получают радикальной полимеризацией ЖК-мономеров в стеклянной ячейке (с ориентирующим покрытием или без него); для извлечения свободной пленки ячейку разбирают.

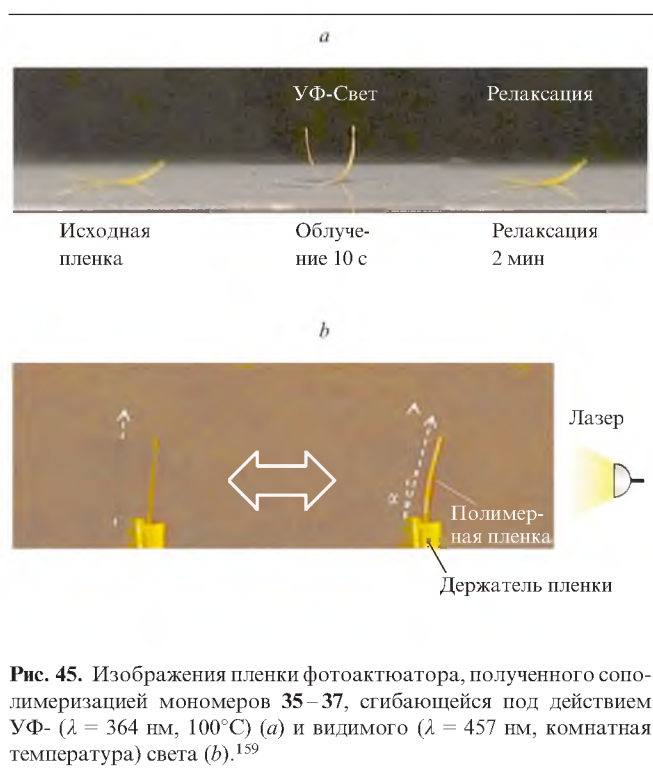
Нами предложен<sup>159</sup> другой подход к созданию фотоактюаторов, заключающийся в полимеризации мезогенных и фотохромных моно- и диакрилатов в матрице пористого полиэтилена. Пористые ориентированные пленки полиолефинов служат удобными «наноконтейнерами» для низкомолекулярных жидких кристаллов; стенки пор ориентируют ЖК-директор строго вдоль направления вытяжки пленки. Разработанный подход заключается в создании внутри пор ПЭ фотохромной полимер-стабилизированной сетчатой структуры с азобензольными фрагментами, способными к *E-Z*-изомеризации под действием света. В состав фотохромной полимеризующейся смеси входили азобензолсодержащий диакрилат **36** (50%), нематогенные диакрилаты **35** (12%) и **37** (36%), а также термоинициатор; смесь вводили в пористые ПЭ-пленки при 95°C, после чего проводили термическую полимеризацию.

Процесс полимеризации моно- и бифункциональных мономеров сопровождался формированием сетки, «пронизывающей» весь объем полимерной пленки. Полученные спитые, но достаточно гибкие пленки фотоактюаторов чувствительны к воздействию УФ- ( $\lambda = 365$  нм) и видимого ( $\lambda = 457$  нм) света. Под действием УФ-облучения происходит *E-Z*-изомеризация фотохромных азобензольных групп, что сопровождается уменьшением их анизотрии и вызывает механическую деформацию полимерной пленки —





**Рис. 44.** Зависимость угла изгиба пленки, полученной сополимеризацией соединений **35** и **36**, от угла между ее длинной осью и направлением поляризации синего света ( $\lambda = 442$  нм).<sup>158</sup> На вставке — фотографии пленки; свет падает с левой стороны.

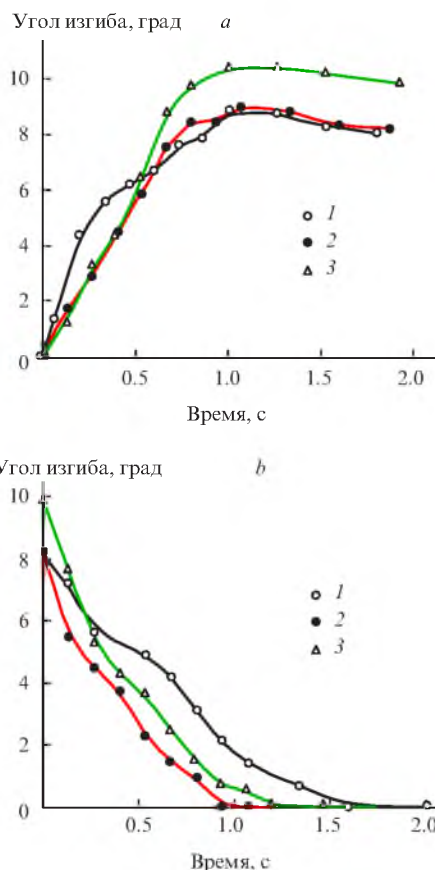


**Рис. 45.** Изображения пленки фотоактюатора, полученного сополимеризацией мономеров **35**–**37**, сгибающейся под действием УФ- ( $\lambda = 364$  нм,  $100^\circ\text{C}$ ) (a) и видимого ( $\lambda = 457$  нм, комнатная температура) света (b).<sup>159</sup>

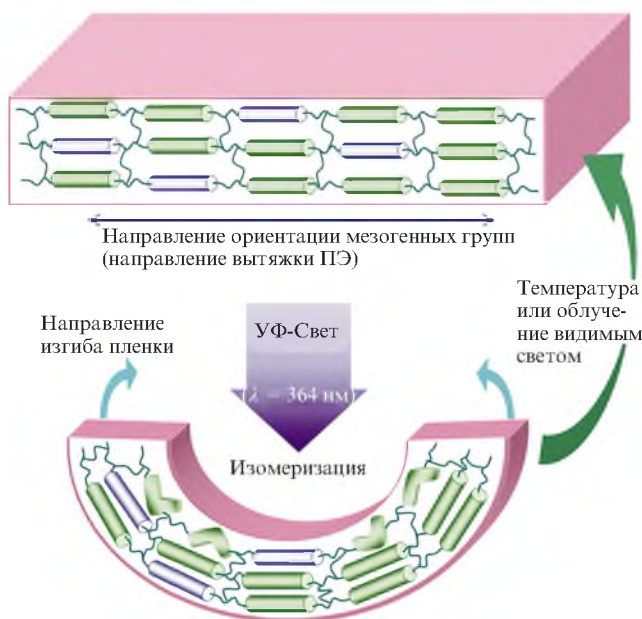
полимерная пленка сгибается (рис. 45 и 46,a), а после выключения облучения — разгибается (релаксирует). Схема, представленная на рис. 47, демонстрирует механизм изгиба под действием УФ-света.

Следует отметить, что изгиб пленки в случае видимого света происходит в другую сторону по отношению к изгибу при УФ-облучении (см. рис. 45,b), т.е. в данном случае механизм процесса сложнее и включает в себя фотоориентацию фотохромных групп, а также, по-видимому, фотоиндуцированный нагрев пленки.

Необходимо отметить и высокую скорость обратимых процессов фотоиндуцированного изгиба и релаксации в слу-

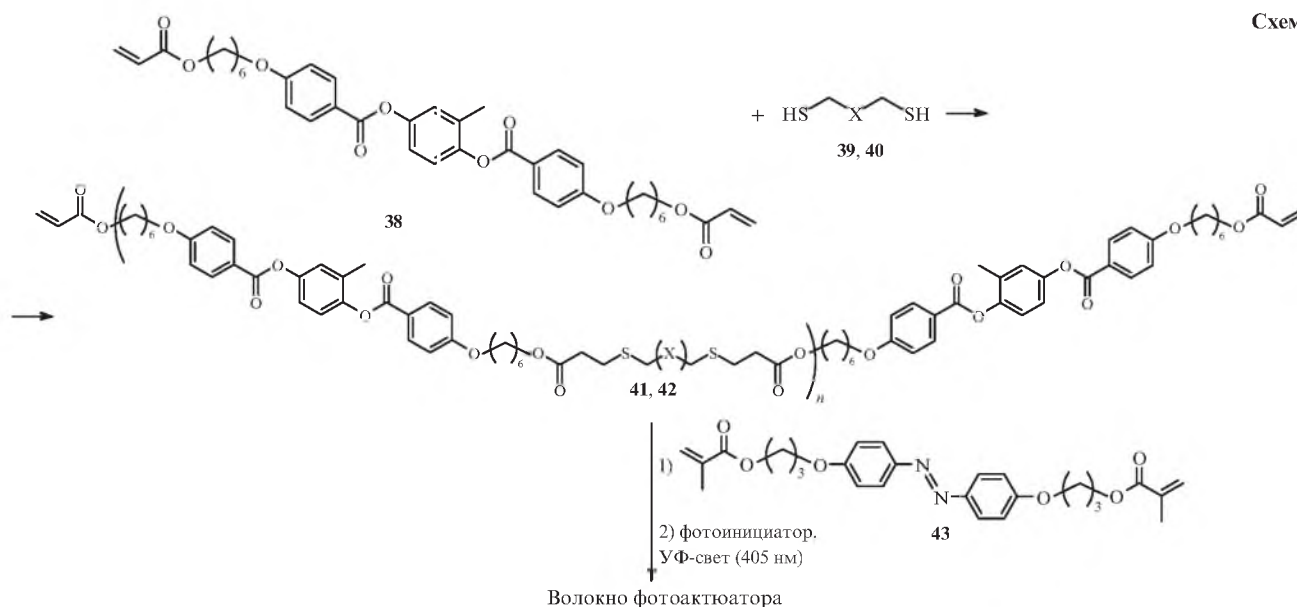


**Рис. 46.** Кинетические зависимости угла изгиба пленки фотоактюатора, полученного сополимеризацией мономеров **35**–**37**, в ходе облучения видимым светом с разной интенсивностью (a) и в ходе релаксации (b). (Рисунок взят из архива материалов, подготовленных к публикации работы<sup>159</sup>.) Интенсивность,  $\text{мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ : 1 — 380, 2 — 444, 3 — 520.



**Рис. 47.** Принцип работы ЖК-фотоактюатора на основе ЖК-полимерной сетки, образовавшейся после полимеризации мономеров **35**–**37** в матрице пористого полиэтилена.<sup>159</sup>





X = CH<sub>2</sub> (39, 41), CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub> (40, 42)

чае видимого света: оба процесса происходят менее чем за 2 с. Эффект изгиба связан с процессами *E*–*Z*-фотоизомеризации азобензольных хромофоров, их фотоориентацией под действием поляризованного света, а также с термоиндуцированным нагревом пленок.

Развитие исследований в данном направлении привело к разработке фотомеханических устройств, во многом похожих на различные биологические объекты.<sup>160–163</sup> Так, в работе<sup>160</sup> предложен новый метод для изготовления массива миниатюрных параллельных волокон, действующих как своеобразные «реснички» для движения потока жидкости. Волокна состоят из сшитого гребнеобразного ЖК-полимера, полученного двухстадийной полимеризацией. На первой стадии из реагентов **38**–**40** реакцией присоединения по Михаэлю (схема 6) получены олигомеры **41** и **42**, которые затем были сшиты путем фотополимеризации в присутствии азобензолсодержащего диакрилата **43** и фотоинициатора.

Методика получения волокон отражена на рис. 48,а, а на рис. 48,б представлена их фотография.<sup>160</sup>

Под действием УФ-облучения волокна, полученные указанным способом, кооперативно изгибаются в сторону источника УФ-света (рис. 49). Механическая деформация волокон связана с процессом *E*–*Z*-фотоизомеризации азобензольных групп (как и в упомянутой выше работе<sup>153</sup>). Вследствие высокой оптической плотности волокон процесс происходит преимущественно с одной стороны волокна (которая ближе к источнику света), что и приводит к его изгибу.

При помещении волокон в жидкость кооперативный изгиб волокон создает поток, способный эффективно перемещать небольшие предметы (см. рис. 49). Средняя скорость перемещения составила 0.56 мм·с<sup>–1</sup> при 80°С.

В работе<sup>161</sup> продемонстрировано оптически индуцированное обратимое формирование сложных топографических структур в эластичных пленках азобензолсодержащих ЖК-полимеров. За счет использования поверхностной ориентации были получены сложные структуры с различной локальной ориентацией ЖК-директора. Облучение таких пленок

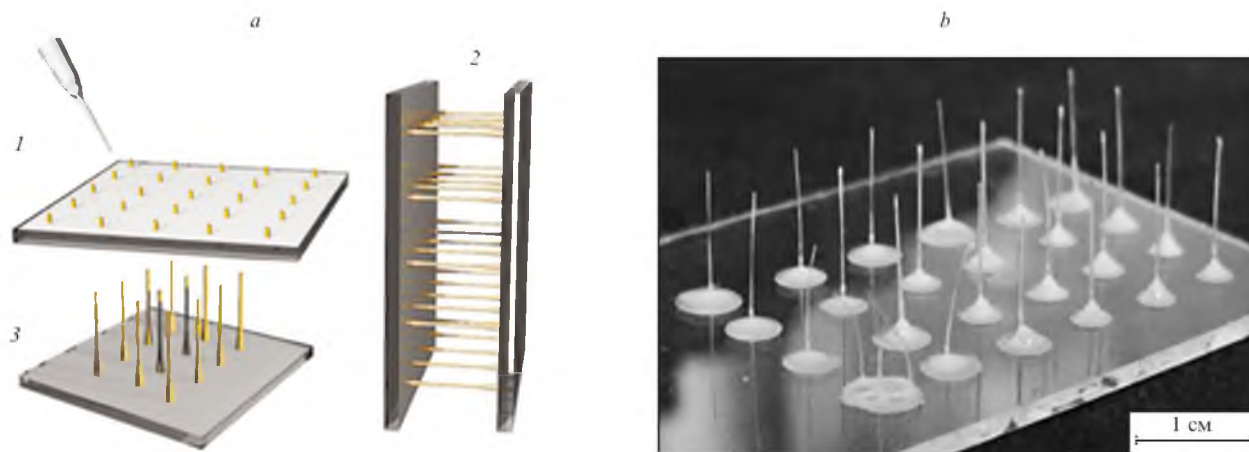
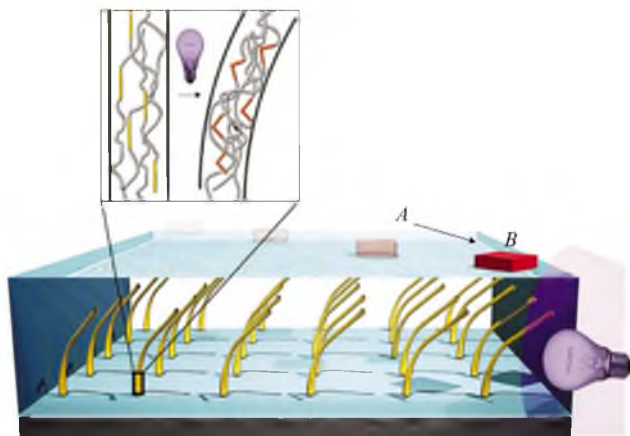


Рис. 48. Схема (а) и фотография полученных волокон (б).<sup>160</sup>

а: 1 — капли полимеризующей смеси **41** (**42**) + **43** помещают на стеклянную подложку в определенном порядке; 2 — при разделении пластинок формируются волокна; 3 — массив волокон получается после полимеризации и обрезания волокон с одной стороны.



**Рис. 49.** Схема кооперативного изгиба фоточувствительных волокон, вследствие которого плавающий предмет перемещается из положения *A* в положение *B*.<sup>160</sup>

УФ-светом ( $\lambda = 365$  nm) приводило к их фотомеханической деформации и обратимому переключению формы пленки из двумерной в трехмерную. Форма пленки была метастабильной после выключения УФ-облучения, но легко возвращалась в плоскую форму при воздействии видимого света ( $\lambda = 532$  nm). Авторы считают, что такие материалы перспективны для различных применений в оптике и медицине.

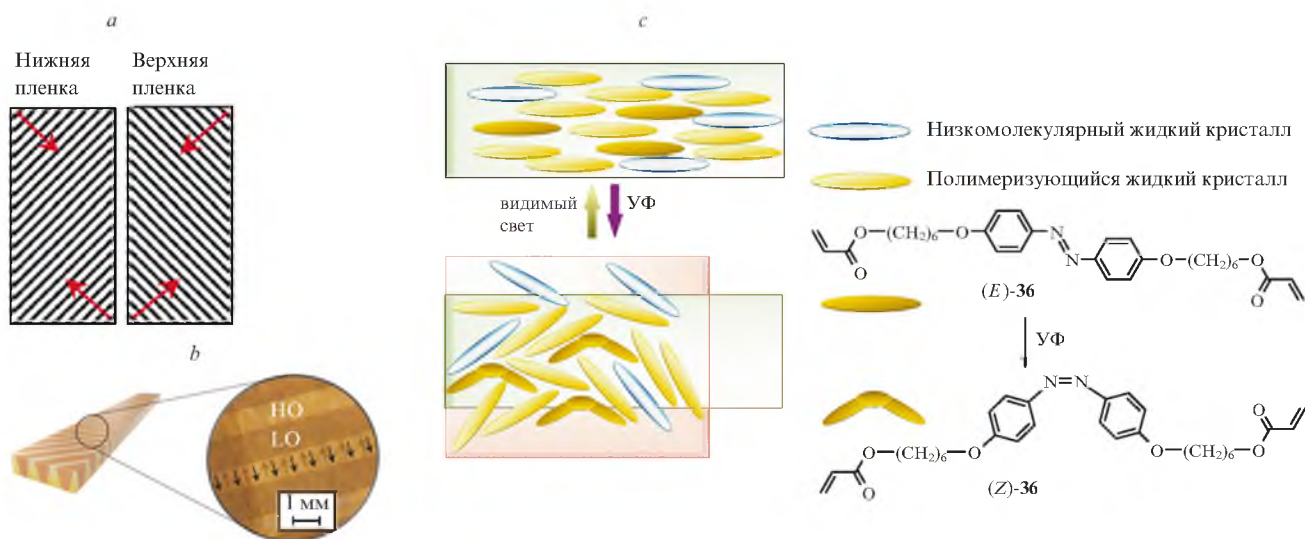
В работе<sup>162</sup> описан интересный вид фотоактюаторов, имитирующих действие стручка растения с помощью полученных фотополимеризацией эластомерных «пружин». Многие растения размножаются взрывным раскрытием созревших стручков. Обычно стручки имеют плоский корпус, состоящий из двух узких частей с двумя волокнистыми слоями, ориентированными под углом  $+45^\circ$  и  $-45^\circ$  по отношению к продольной оси стручка (рис. 50,*a*). Когда стручок высыхает, каждый его волокнистый слой сжимается

перпендикулярно своей ориентации (показано стрелками), вызывая зеркальное седловидное искажение, что провоцирует взрывное раскрытие стручка. Авторы использовали эту аналогию и получили ЖК-сетки с периодически чередующимися слоями. Один ряд слоев полимеризовали в состоянии пониженного ЖК-порядка (см. рис. 50,*b*), следовательно, удлинение этих слоев при дальнейшем УФ-облучении было ничтожно малым. Другие слои полимеризовали при сохранении высокой степени ЖК-порядка, вследствие чего при дальнейшем облучении они проявляли анизотропное изменение формы (см. рис. 50,*c*). Различие в степени ЖК-упорядочения было реализовано при помощи полимеризации под действием света разной длины волны: в случае УФ-света одновременно протекали полимеризация и *E-Z*-изомеризация (см. рис. 50,*c*), что снижало степень ЖК-упорядочения. При облучении видимым светом степень ЖК-порядка была намного выше.

Механизм срабатывания клапана искусственного стручка демонстрирует рис. 51. Из пленки были вырезаны две ленты — зеркально-симметричные полоски (1), которые были соединены в одну (2). Под действием УФ-света полученная полоска актюатора изгибалась вдоль длинной оси (3), затем — вдоль короткой оси, формируя центральную полость (4) (сворачивалась в трубочку), а затем полоски расходились друг от друга и скручивались в спираль.

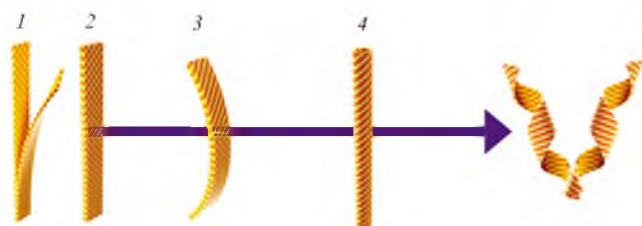
Таким образом, была продемонстрирована возможность создания фотомеханических устройств на основе ЖК-полимеров, в которых потенциальная энергия запасается в виде упругой и может быстро высвободиться под действием света.

Жидкокристаллические фотоактюаторы могут найти применение в областях, связанных с конструированием разнообразных механических устройств, управляемых светом, микророботов, клапанов, микронасосов для микрофлюидики и т.д.



**Рис. 50.** Схема молекулярного дизайна фотоактюаторов, имитирующих стручки растений.<sup>162</sup>

*a* — жесткие волокна ориентированы перпендикулярно друг к другу в каждом из двух клапанов, составляющих семенной пакет, стрелками указано направление, в котором материал сжимается при высыхании; *b* — ЖК-сетка с периодически чередующимися слоями высокого (НО) и пониженного (ЛО) ЖК-порядка; *c* — схема фотоизомеризации азобензольного диакрилата **36**, вследствие которой происходит разупорядочение ЖК-сетки и деформация пленки.



**Рис. 51.** Механизм срабатывания клапана искусственного «стручка». <sup>162</sup>  
1–4 — см. текст.

### VIII. Фотохромные жидкокристаллические гели

В коллоидной химии гелями называют системы с жидкой дисперсионной средой, в которых частицы гелеобразователя образуют пространственную сетку. В случае высокомолекулярных соединений трехмерный полимерный каркас удерживается за счет межмолекулярных контактов и зацеплений макромолекул; пустоты такой сетки заполняются растворителем, в котором полимер, как правило, нерастворим, но может набухать, значительно увеличивая размеры образца. Наличие трехмерной сетки сообщает гелям механические свойства твердого тела — отсутствие текучести, способность сохранять форму и прочность, проявляя при деформации пластичность и упругость. Вещества, в том числе и полимеры, образующие трехмерную сетку, называют гелеобразователями.

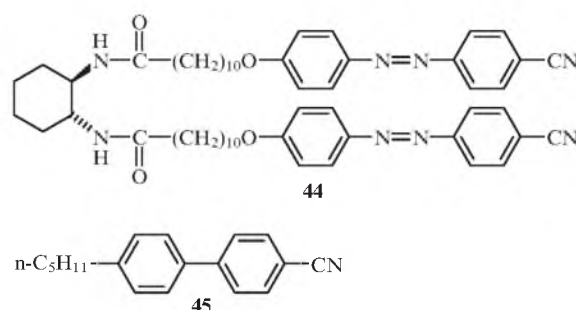
Гели занимают особое место среди «умных» материалов различного типа. Интерес к таким системам связан прежде всего с возможностью быстрого и в некоторых случаях обратимого изменения их механических свойств и линейных размеров (вследствие усадки или набухания) под действием различных факторов — воздействия света, изменения pH,

температуры, механической деформации и т.д. Большой потенциал использования имеют светочувствительные гели, так как свет — мощный и удобный инструмент быстрого дистанционного и локализованного воздействия на механические свойства любых материалов, в том числе гелей. <sup>164–176</sup>

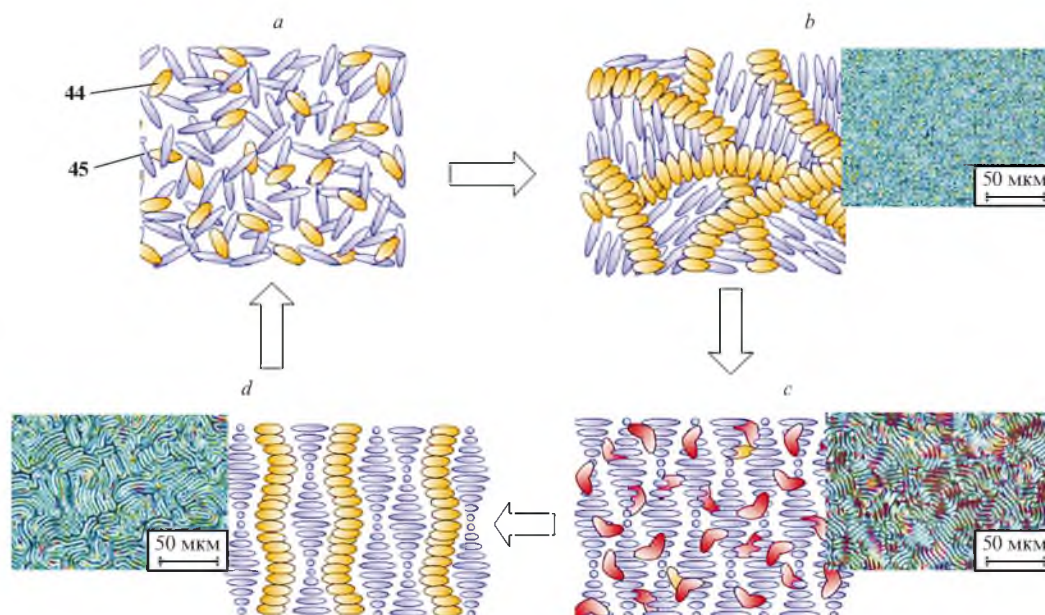
В данном обзоре внимание сфокусировано на ЖК-гелях, которые сочетают в себе уникальные оптические свойства жидких кристаллов со способностью к гелеобразованию за счет введения низкомолекулярных или полимерных гелеобразователей. <sup>174–187</sup> Рассмотрены в основном работы с описанием фоточувствительных ЖК-гелей, воздействие света на которые приводит к существенным изменениям структуры и фотоиндуцированному переходу гель–золь.

Работа <sup>176</sup> — одна из первых, посвященных таким системам. В ней описано фотоиндуцированное плавление геля с водородно-связанным фотохромным хиральным гелеобразователем **44** в дисперсионной среде нематика **45**.

Структуры **44**, **45**



Полученная смесь характеризуется рядом структурных состояний, переход между которыми осуществляется при изменении температуры и под действием УФ-облучения (рис. 52). При нагревании выше температуры изотропизации и плавления геля образуется обычный однородный раствор,

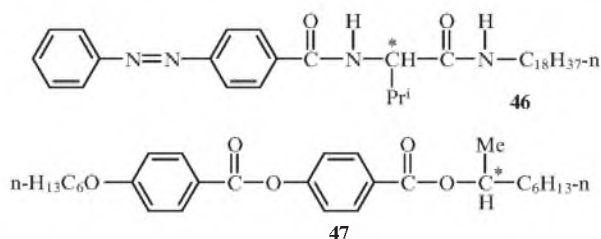


**Рис. 52.** Схемы структурных превращений смеси нематика с 3 мас.% гелеобразователя и ПОМ-изображения текстур. <sup>176</sup>  
a — исходный однородный раствор соединения **44** в нематике **45**; b — гель, полученный охлаждением раствора при комнатной температуре; c — образование холестерической фазы после УФ-облучения; d — образование водородных связей и холестерического геля при выдерживании облученной смеси при комнатной температуре.

не проявляющий анизотропных свойств (см. рис. 52,*a*). При охлаждении появляется нематический гель за счет формирования водородных связей между молекулами гелеобразователя (см. рис. 52,*b*). Облучение УФ-светом приводит к плавлению геля и растворению молекул **44** в нематике (см. рис. 52,*c*). Это связано с процессом *E*–*Z*-изомеризации азобензольных групп; *Z*-форма соединения **44** не способна формировать гель из-за низкой анизотрии молекул. Вследствие хиральности молекул **44** нематическая фаза переходит в холестерическую, что видно из характерной текстуры «отпечатков пальцев». При выдерживании облученной смеси при комнатной температуре в течение недели происходят обратная *Z*–*E*-изомеризация и фиксация холестерической фазы (см. рис. 52,*d*). При дальнейшем нагреве холестерического геля до 120°C ЖК-фаза и гель плавятся (см. рис. 52,*a*). Описанный в работе<sup>176</sup> материал представляет интерес с точки зрения возможности оптической записи информации (рис. 53).

Интересный пример создания электропереключаемых дифракционных решеток на основе холестерических гелей, которые наряду с гелеобразователем **46** содержат нематическую смесь производных цианобифенила, допированную

Структуры **46**, **47**



хиральным соединением **47**, рассмотрен в работе<sup>177</sup>. Путем УФ-облучения исходного геля (рис. 54,*a*) с использованием периодической маски были созданы дифракционные решетки за счет локального фотоиндуцированного плавления геля (см. рис. 54,*b–d*).

Полученные вследствие облучения решетки могут управляться внешним электрическим полем. Воздействие поля приводит к быстрым изменениям дифракционной эффектив-

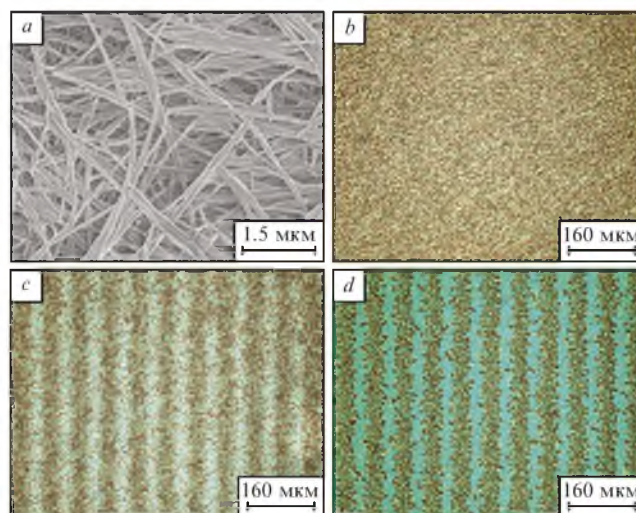


Рис. 54. СЭМ-Изображение волокнистых агрегатов, образованных гелем на основе смеси нематика, гелеобразователя **46** (1%) и хирального допанта **47** (5%) (*a*), и ПОМ-изображения ЖК-геля в ходе облучения УФ-светом (*b–d*).<sup>177</sup> Продолжительность УФ-облучения, мин: *b* — 0, *c* — 5, *d* — 10.

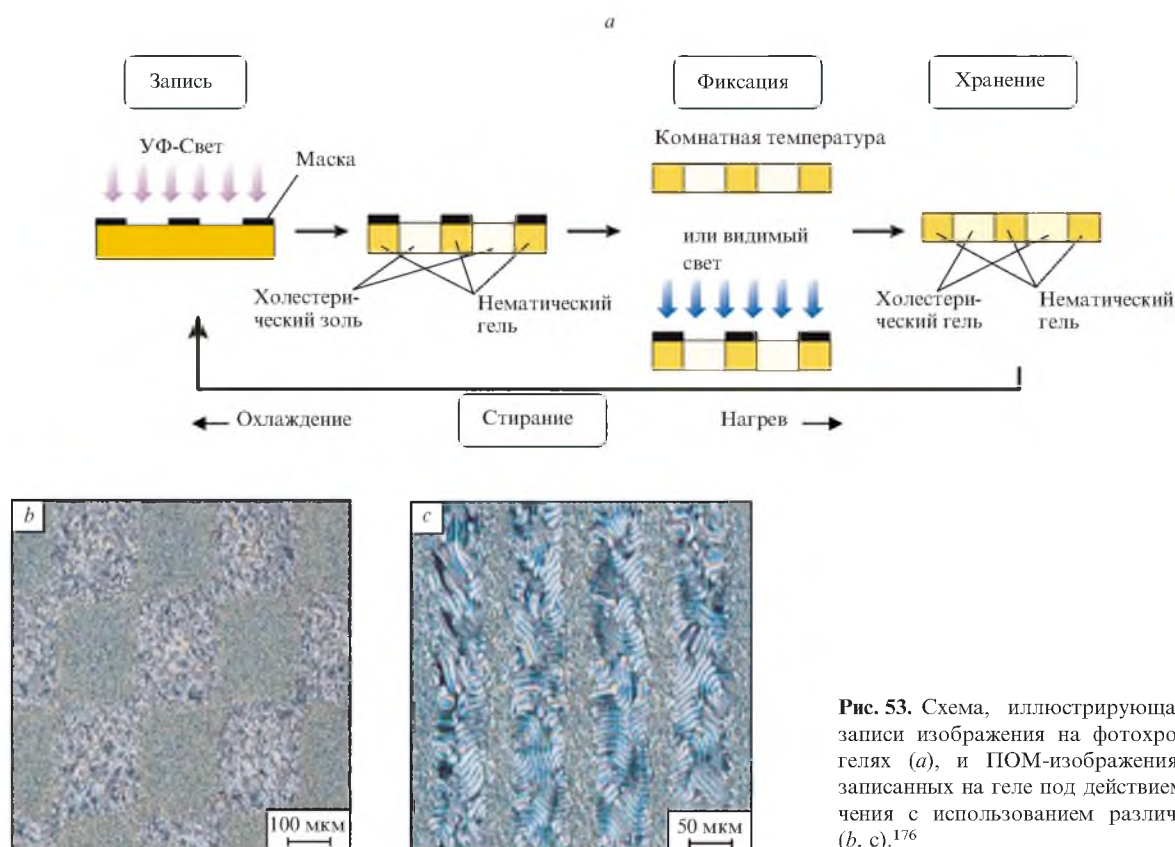
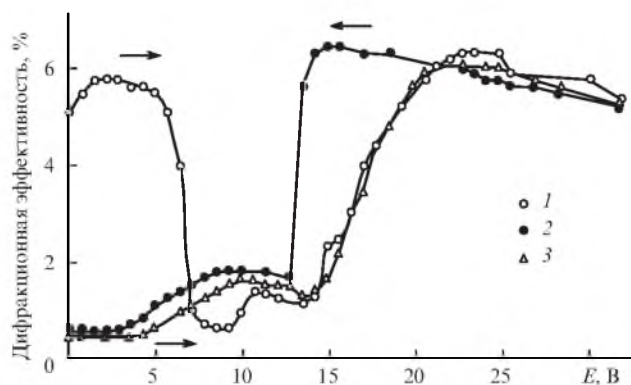


Рис. 53. Схема, иллюстрирующая принцип записи изображения на фотохромных ЖК-гелях (*a*), и ПОМ-изображения структур, записанных на геле под действием УФ-облучения с использованием различных масок (*b*, *c*).<sup>176</sup>



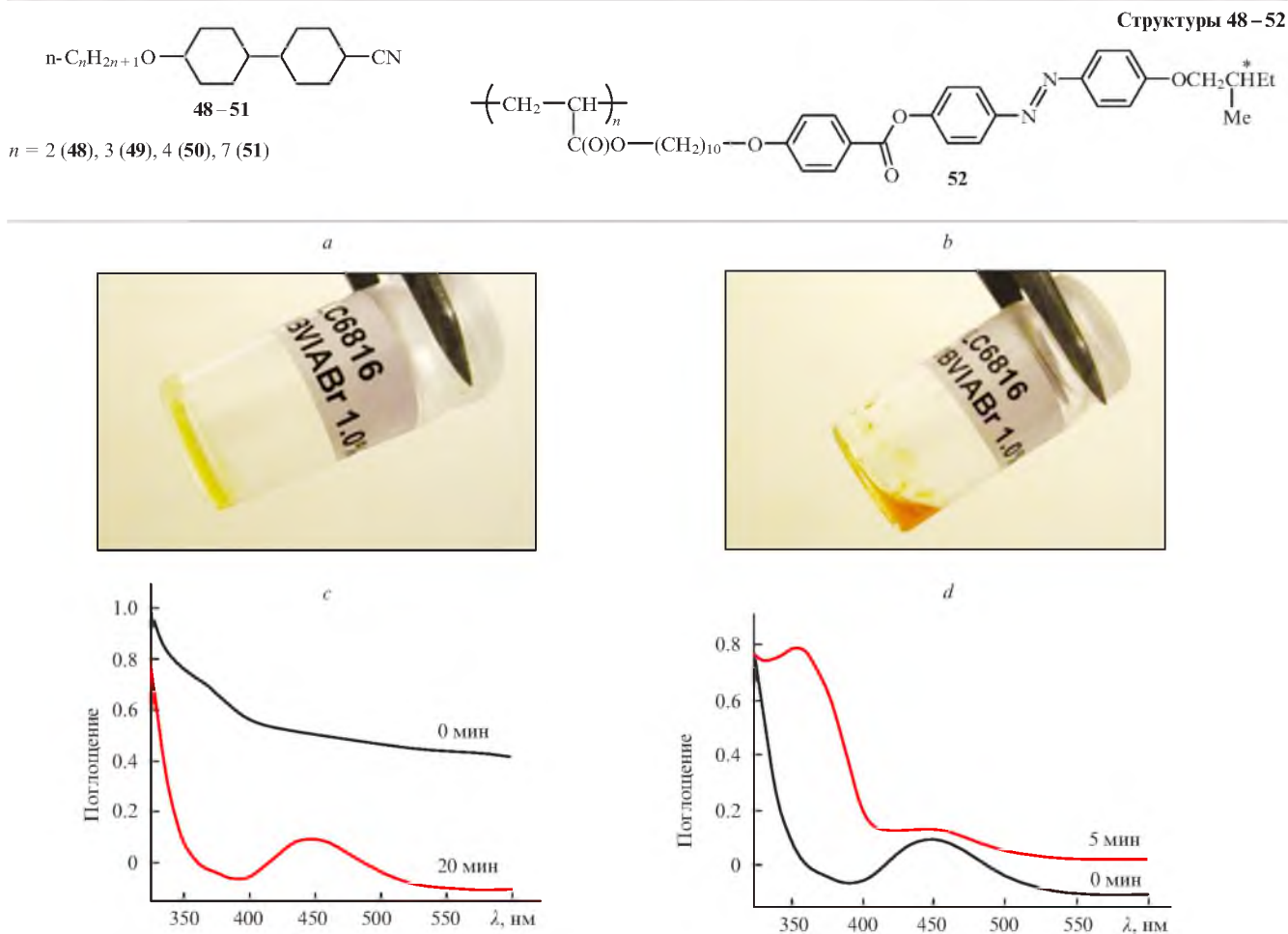
**Рис. 55.** Зависимости дифракционной эффективности первого порядка фотоиндуцированной решетки на основе фотохромного ЖК-геля от приложенного электрического поля.<sup>177</sup>  
1–3 — см. текст. Стрелками указано изменение электрического поля: → — увеличение, ← — уменьшение.

ности, характер которых с увеличением поля непрост: в ходе первого цикла изменения поля (зависимость 1 на рис. 55) вначале наблюдается уменьшение дифракционной эффективности, а затем — рост. Снижение на первом этапе при низких

значениях поля связано с переходом планарной текстуры в неориентированную конфокальную, которая сильно рассеивает свет. За счет этого дифракционная эффективность падает. Затем конфокальная текстура переходит в прозрачную гомеотропную, что и приводит к росту дифракционной эффективности. В ходе последующих циклов приложения поля (зависимости 2 и 3 на рис. 55) его увеличение сопровождается ростом дифракционной эффективности. Времена включения и выключения дифракционной решетки составили 65 и 50 мс соответственно, что превышает характерные времена перехода Фредерика для чистого жидкого кристалла (единицы миллисекунд).<sup>188</sup>

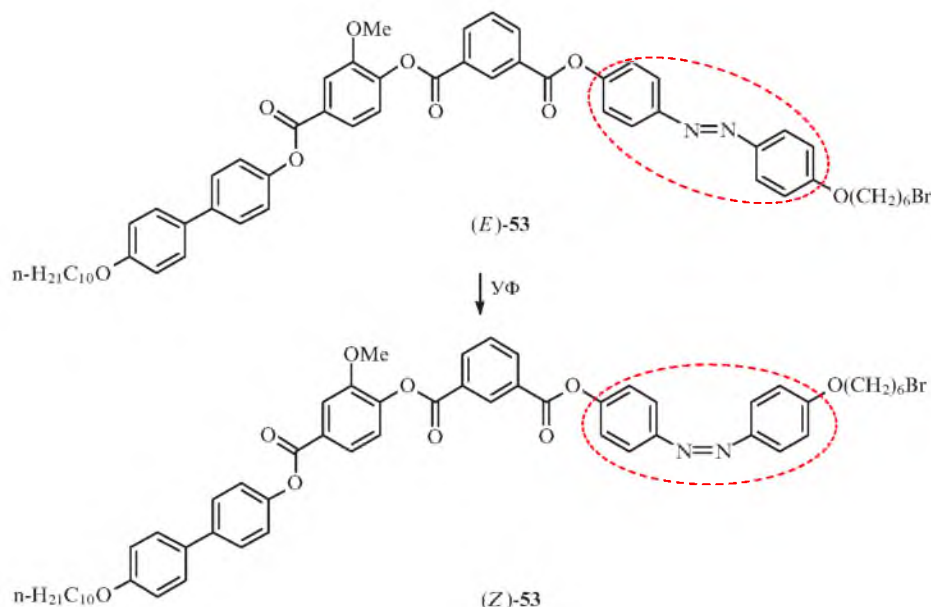
Таким образом, использование фотохромных гелеобразующих соединений позволяет получать фотохромные ЖК-гели с рядом интересных оптических свойств и открывает возможность управления этими свойствами путем изменения внешнего электрического поля. Однако необходимо отметить, что, несмотря на значительные достижения в этой области, в указанных выше работах не был исследован эффект изменения механических свойств ЖК-гелей (текучести) под действием света.

В работах<sup>186, 187</sup> проведено исследование возможности использования полимерных и низкомолекулярных фотохромных соединений в качестве гелеобразующих компонентов для низкомолекулярных жидких кристаллов нематического и холестерического типов. В качестве фотохромных



**Рис. 56.** Фотографии нематической смеси соединений 48–51 и бананообразного гелеобразователя 53 (1.0%) до (а) и после (b) УФ-облучения ( $\lambda = 380$  нм) и спектры поглощения геля, содержащего 2.6 мас.% фотохрома 53 в ходе УФ-облучения (c) и последующего облучения видимым светом ( $\lambda = 436$  нм) (d).<sup>187</sup>

Схема 7



гелеобразователей были синтезированы и изучены азобензолсодержащие соединения, способные образовывать при комнатной температуре упорядоченные фазы. Проведен систематический поиск эффективных гелеобразователей (таких как низкомолекулярные и полимерные азобензол- и циннамоилсодержащие соединения) для низкомолекулярных жидких кристаллов разного типа (производных цианобифенила, циклогексана и т.д.).

Для нематической ЖК-смеси соединений **48**–**51** (коммерческая смесь производных цианобифенила) были найдены два эффективных фотохромных азобензолсодержащих гелеобразователя — полимер **52** и бананообразное фотохромное соединение (*E*)-**53**. Показано, что при нагреве ЖК-смеси, допированной 1–3 мас.% гелеобразователя **52**, до 120°C (изотропный расплав) происходит полное растворение компонентов с появлением гомогенного прозрачного расплава. Однако после охлаждения до комнатной температуры наблюдается сильное помутнение и формируется твердый гель (рис. 56,а).

При УФ-облучении геля на основе низкомолекулярного гелеобразователя (*E*)-**53** происходит плавление геля (см. рис. 56,б). Это связано с процессом *E*–*Z*-изомеризации фотохрома (схема 7), что приводит к плавлению кристаллов допанта и растворению образовавшегося *Z*-изомера **53** в жидком кристалле (см. также рис. 57).

Результаты изучения фотооптических свойств фотохромных гелей представлены на рис. 56,с,д. Как видно из рис. 55,с, гель обладает низким светопропусканием и поглощает свет во всем спектральном диапазоне, что обусловлено светорассеянием за счет наличия двух фаз — нематической и кристаллической. Небольшое «плечо» в спектре при длинах волн ~360 нм связано с электронным π–π\*-переходом азобензольных хромофоров в *E*-форме. УФ-Облучение приводит к снижению поглощения; это вызвано плавлением геля. В фотостабилизированном состоянии на спектрах отчетливо виден пик с максимумом около 450 нм, что соответствует электронному π–π\*-переходу азобензольного хромофора в *E*- и *Z*-форму. Последующее облучение видимым светом приводит к снижению интенсивности электронного π–π\*-перехода и сильному увеличению поглощения в области электронного π–π\*-перехода азобензольных хромофоров в *E*-форме (см. рис. 56,д). Одновременно наблюдается увели-

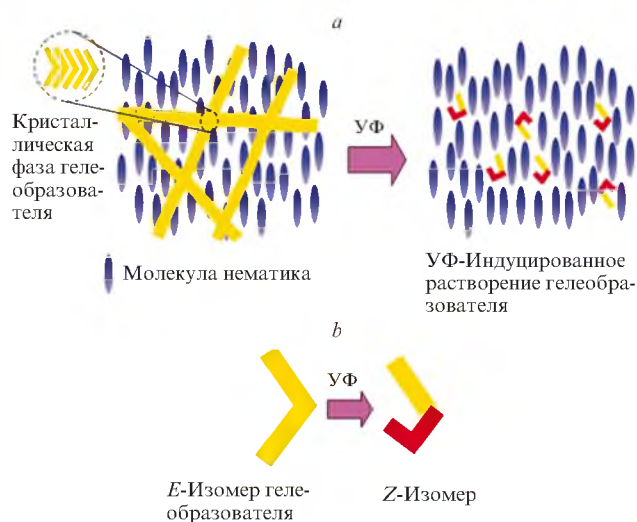


Рис. 57. Схемы трансформации структуры (а) и плавления (б) геля на основе бананообразного соединения (*E*)-**53** под действием УФ-света.<sup>187</sup>

чение поглощения во всей области спектра, что связано с обратным процессом — кристаллизацией *E*-изомера в ходе *Z*–*E*-изомеризации и гелеобразованием.

В рассмотренной работе<sup>187</sup> впервые были получены фотохромные ЖК-гели, доказана возможность их обратного плавления под действием УФ-облучения, что представляет значительный интерес с точки зрения применения эффекта фотоиндуцированного плавления гелеобразных систем.

Таким образом, фотохромные ЖК-гели — это новый класс «умных» материалов, которые демонстрируют ряд интересных фотоиндуцированных превращений, таких как фотоизомеризация и изотермическое плавление под действием света. Эти эффекты были использованы для фотооптической записи изображения и создания фото- и электроуправляемых дифракционных решеток.<sup>176,177</sup> Полученные к настоящему времени данные позволяют сделать

вывод о значительных перспективах их дальнейшего изучения и использования.

## IX. Фотоуправляемые жидкокристаллические композиты

Внимание исследователей давно привлекают методы создания ЖК-композитов путем приготовления смесей жидких кристаллов с неорганическими материалами (кремнеземом, пористым стеклом) и полимерами. В плане практического использования преимущества таких систем очевидны: они удачно сочетают свойства полимеров (способность образовывать пленки, волокна и покрытия), а также нематических и холестерических жидких кристаллов (способность к ориентационным перестройкам под действием внешних полей с изменением оптических характеристик — прозрачности, светорассеяния, цвета и др.). Примерами таких уже достаточно распространенных материалов могут служить полимер-диспергированные жидкие кристаллы и термочувствительные пленки на основе холестериков.<sup>189–192</sup>

Необходимо отметить еще один подход, активно развиваемый на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ, — введение разнообразных низкомолекулярных соединений, в том числе красителей и жидких кристаллов, в так называемые крейзованные полимерные пленки. Такие пористые пленки обычно получают путем деформирования твердых полимеров в адсорбционно активных средах (в них растворяют указанные низкомолекулярные соединения, адсорбирующиеся на стенках пор и на границах раздела твердое тело/жидкость). Большой материал по этому вопросу можно найти в публикациях Бакеева и Волынского (например, в монографии<sup>193</sup>).

В работах<sup>194–200</sup> рассмотрен новый принцип создания полимерных ЖК-композитов, основанный на использовании высокоориентированных пористых пленок таких широко распространенных полимеров, как полиэтилен или полипропилен, содержащих в порах жидкие кристаллы и фотохромные соединения.

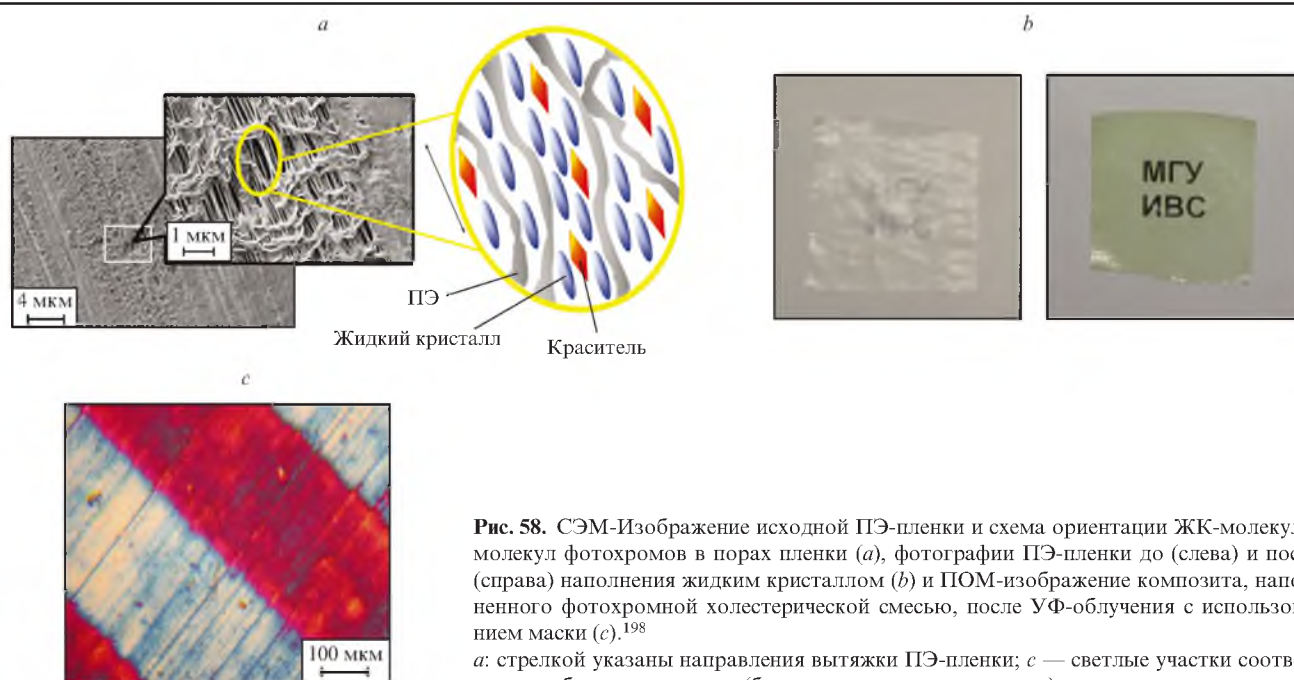
Микропористые ПЭ-пленки толщиной 10–25 мкм впервые были получены в Институте высокомолекулярных со-

единений РАН методом экструзии расплава полимера с последующими отжигом, одноосным растяжением и термофиксацией.<sup>194</sup> После такой обработки пленки полимера становятся непрозрачными, приобретают молочно-белый цвет (за счет высокопористой ориентированной структуры). Общая пористость таких пленок составляет 40–50%. Данные электронной микроскопии показали наличие высокопористой структуры с большим количеством фибрилл, ориентированных по направлению вытяжки (рис. 58,а). В работах<sup>194–201</sup> использованы лабораторные образцы, полученные из Института высокомолекулярных соединений РАН, а также пористые ПП-пленки фирмы Celgard.

Композиты на основе ПЭ с жидким кристаллом, в качестве которого использовали коммерческие нематические смеси различного состава, готовили нанесением на поверхность ПЭ-пленки слоя жидкого кристалла (избыток последнего удаляли). Нематики выбирали так, чтобы средние показатели преломления ЖК-смеси и ПЭ совпадали. После введения ЖК-смеси в образец ПЭ-пленка становилась прозрачной (см. рис. 58,б), а в скрещенных поляризаторах наблюдалось появление яркой окраски, что свидетельствовало о сильном двулучепреломлении (см. рис. 58,с) с направлением оптической оси, совпадающим с направлением вытяжки ПЭ-пленки. Это означает, что молекулы жидкого кристалла ориентируются строго по направлению растяжения образца.

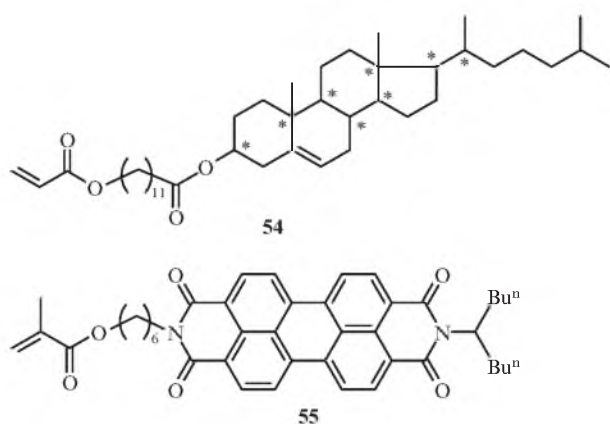
Направление ориентации подтвердилось при введении в ЖК-матрицу небольших количеств дихроичных красителей — азобензольного, мероцианинового, стильбенового и др. Было показано, что значения дихроизма в таких системах лишь на ~20% меньше, чем в стандартных стеклянных ячейках с ориентирующим полиимидным покрытием.<sup>198</sup> Это означает, что степень ориентации ЖК-молекул в композитах довольно высока и сопоставима со степенью ориентации, полученной стандартными методами за счет ориентирующих подложек или под действием внешних полей.

Наличие сильного ориентирующего влияния стенок пор позволило реализовать фотооптическую запись на композитах, которые содержат в высокой концентрации хирально-фотохромный допант **6**, растворенный в нематической мат-



**Рис. 58.** СЭМ-Изображение исходной ПЭ-пленки и схема ориентации ЖК-молекул и молекул фотохромов в порах пленки (а), фотографии ПЭ-пленки до (слева) и после (справа) наполнения жидким кристаллом (б) и ПОМ-изображение композита, наполненного фотохромной холестерической смесью, после УФ-облучения с использованием маски (с).<sup>198</sup>  
а: стрелкой указаны направления вытяжки ПЭ-пленки; с — светлые участки соответствуют облученным зонам (большое двулучепреломление)

Структуры 54, 55

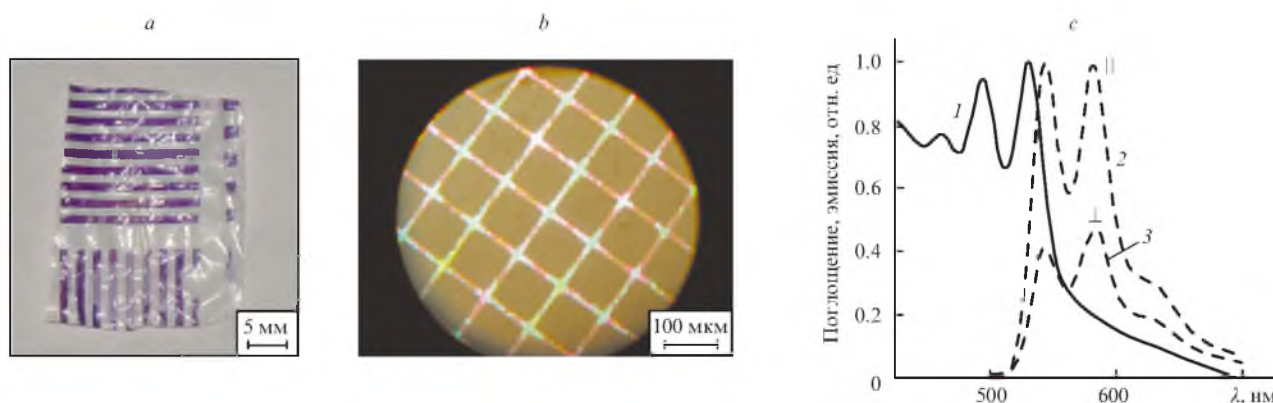


рипе. Для ЖК-композиата с экстремально малым шагом спирали ( $< 200$  нм) наблюдалось частичное формирование спирали. Воздействие УФ-света и *E-Z*-изомеризация допанта приводят к полной раскрутке спирали внутри пор композиата. Это проявляется в большом увеличении двулучепреломления и дихроизма дополнительно введенного красителя.<sup>195</sup> При облучении таких пленок через маску была продемонстрирована возможность записи тест-решетки (см. рис. 58,с).

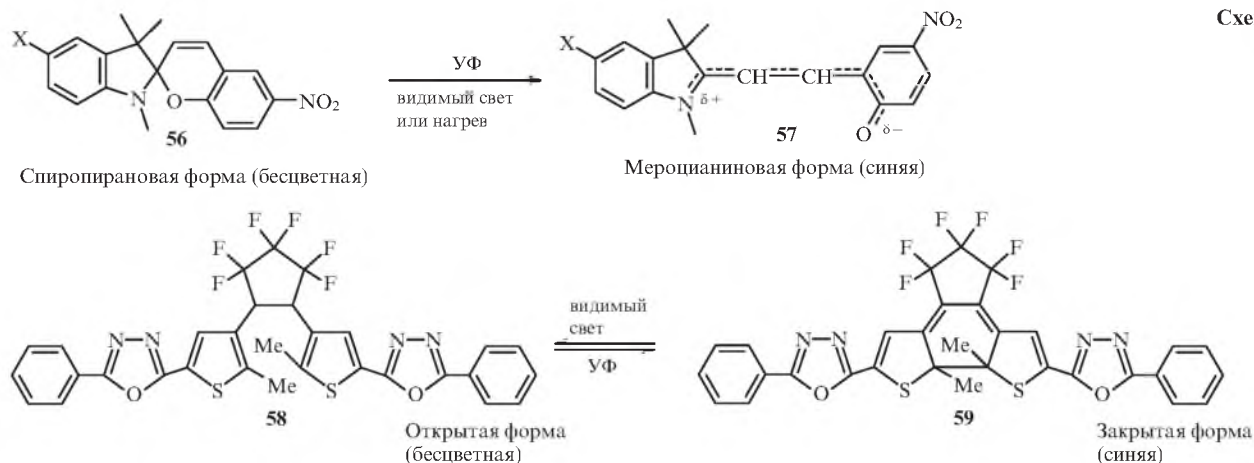
Однако недостатком описанных выше ПЭ-композиатов является возможность диффузии компонентов низкомолекулярного ЖК-наполнителя. Для исключения этого эффекта были использованы ЖК-смеси, содержащие в своем составе моноакрилаты **54**, **55** и диакрилат **37** с добавками фотоинициатора. Облучение таких систем УФ-светом приводит к фотополимеризации, формированию трехмерной полимерной сетки, стабилизирующей структуру, и улучшению механических свойств композиата.

Такой метод стабилизации позволил получить ряд фотохромных пленок с фотоактивными компонентами на основе спиропирана **56**, **57**, диарилэтилена **58**, **59** (рис. 59,а,б), а также приготовить пленки, содержащие флуоресцентные периленовые фрагменты **55**. Спиропирановые и диарилэтиленовые производные характеризуются ярко выраженным фотохромизмом и способны под действием УФ-света изомеризоваться с образованием окрашенного продукта фотореакции (схема 8).<sup>198</sup>

Микрофотография пленки фотохромного жидкокристаллического ПЭ-композиата представлена на рис. 59,а, на котором темные участки пленки шириной 0.5 мм соответствуют ЖК-сетке, содержащей фотохром в мероцианиновой (окрашенной) форме. На рис. 59,б приведено ПОМ-изображение этого композиата: яркие полосы соответствуют ЖК-полимеру, обладающему более высоким по сравнению с ПЭ-матрицей двулучепреломлением. Обе пленки облучали УФ-светом ( $\lambda = 365$  нм) через маску, затем незаполимеризо-



**Рис. 59.** Фотография пленки жидкокристаллического ПЭ-композиата на основе шитой сетки полимера, содержащего спиропирановый фотохром **57** (а),<sup>198</sup> ПОМ-изображение ПЭ-композиата, полученного полимеризацией смеси моно- и диакрилатов с использованием маски (б) и спектры поглощения (1) и поляризованной флуоресценции (2, 3) ПЭ-композиата, содержащего периленовые флуорофоры **55** (с).<sup>196</sup>





ванную часть ЖК-смеси удаляли путем растворения в ацетоне.

Жидкокристаллические ПЭ-композиты, содержащие периленовые флуорофоры **55**, характеризуются линейно поляризованной эмиссией (см. рис. 59,с), что связано с их хорошей ориентацией в матрице ЖК-полимера, введенного в пористую ПЭ-пленку.

Другой подход к фоторегулированию оптических свойств жидкокристаллических ПЭ-композитов реализован с использованием азобензольных допантов<sup>197</sup> или азобензолсодержащего сополимера, включенного в поры полиолефина.<sup>200</sup> В этом случае воздействие УФ-света приводило к изомеризации азосоединения, сопровождающейся переходом из нематической фазы в изотропную, что также вызывает снижение двулучепреломления. Это позволило осуществить обратимую запись оптического изображения. Изображение сополимера при комнатной температуре было стабильно не менее 15 сут, что обеспечивалось сополимеризацией компонентов, введенных в пористую матрицу ПЭ, и латеральными метильными заместителями азобензольного хромофора, стабилизирующими фотоиндуцированную Z-форму азобензольных групп.

К сожалению, при маленьком размере пор невозможен переход Фредерикса для нематиков, введенных в такие композиты. Было обнаружено, что приложенное электрическое поле 300–350 В не способно индуцировать переориентацию ЖК-молекул, а увеличение поля приводит к пробое пленок. Однако в работе<sup>201</sup> удалось реализовать электрооптическое переключение сегнетоэлектрической ЖК-смеси (которая образует фазу SmC\*), введенной в поры ПЭ. Время переключения таких композитов составило ~30 мс при напряжениях насыщения порядка  $2 \cdot 10^7$  В·м<sup>-1</sup>. Была также предложена простая теоретическая модель переориентации молекул сегнетоэлектрических жидких кристаллов в порах ПЭ, которая хорошо согласуется с экспериментом.<sup>201</sup>

Рассмотренные выше новые подходы к созданию фотохромных и флуоресцентных жидкокристаллических ПЭ- и ПП-композитов открывают не только перспективы для создания многофункциональных материалов на основе таких широко распространенных полимеров, как полиолефины, но и показывают возможные пути получения светууправляемых ЖК-композитов на основе других пористых полимерных материалов.

## Х. Фотоиндуцированные дифракционные решетки на основе полимерных холестериков

Важными элементами различных устройств в оптике и спектроскопии являются дифракционные решетки, действие которых основано на использовании явления дифракции света. Обычно такие решетки представляют собой совокупность большого числа регулярно расположенных штрихов (щелей, выступов), нанесенных на некоторую поверхность, либо слоев (пленок) с периодически варьируемым поглощением или показателем преломления. В силу быстрого отклика на воздействие слабых внешних полей и уникальных оптических свойств жидкие кристаллы весьма перспективны для создания фото- и электроуправляемых решеток. Наиболее распространенными способами создания таких решеток в ЖК-системах является задание периодического изменения ориентации ЖК-директора за счет специальной обработки подложки<sup>202–207</sup> или путем варьирования внешнего электрического поля, которое приводит к периодической модуляции направления ЖК-директора.<sup>208–215</sup>

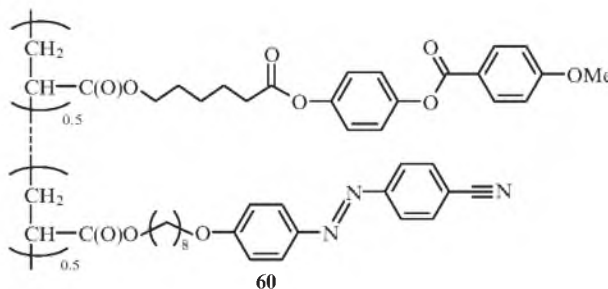
Полимерные ЖК-системы малоперспективны с точки зрения создания быстро переключаемых оптических сред,

однако существуют богатые возможности для получения на их основе пассивных оптических элементов, параметры которых можно задавать различными способами ориентации и деформации поля ЖК-директора, в том числе при помощи света или электрического поля.<sup>17,20</sup>

Наиболее изученным способом создания периодических структур в полимерных системах является голографическая запись. Еще в середине 80-х годов прошлого столетия немецким ученым<sup>216,217</sup> удалось успешно реализовать голографическую запись дифракционных решеток и изображений на пленках азобензолсодержащих полимеров. К настоящему времени опубликовано большое число работ, посвященных записи решеток разного типа на аморфных и нематических пленках полимеров за счет процессов фотоориентации (см. раздел III) или формирования периодического поверхностного рельефа.<sup>218–223</sup> Следует отметить, что смектические и холестерические полимерные системы в этой связи практически не изучены. Смектическая фаза обычно сильно подавляет процессы фотоориентации и массопереноса и в неориентированной форме обладает сильным светорассеянием. Холестерическая фаза проявляет огромную оптическую активность, что сильно усложняет запись решеток и оценку их оптических (поляризационных) характеристик.

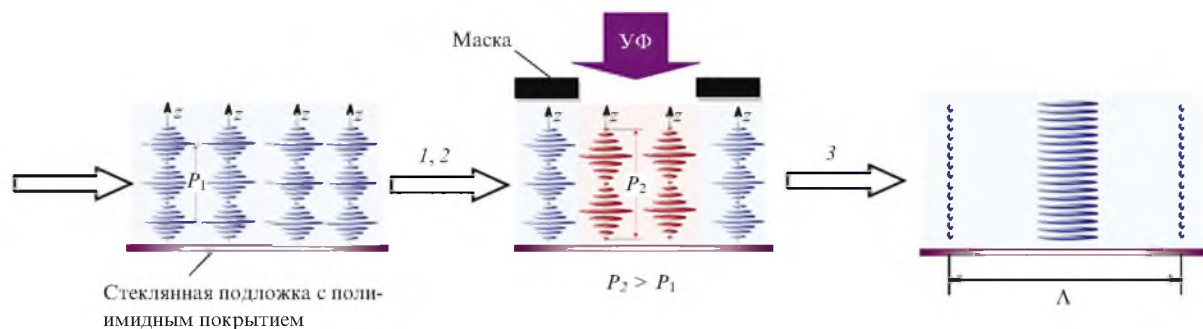
Тем не менее в ряде работ изучали формирование периодических дифракционных решеток на полимерных холестериках за счет процессов фотоориентации.<sup>224–229</sup> Отметим работу<sup>227</sup>, в которой на примере холестерической смеси нематического сополимера **60** с хирально-фотохромным допантом **6** была продемонстрирована двойная запись изображения (рис. 60). Одно изображение удалось записать за счет фоторегулирования шага спирали (в ходе фотоизомеризации хирального допанта), другое (поверх уже записанного) — при голографической записи решеток (за счет фотоориентации азобензольных групп).

Структура 60



Пленки смеси получали на стеклянной подложке, покрытой натертым полиимидным покрытием для задания планарной ориентации (см. рис. 60). Затем пленку облучали УФ-светом (стадия 1), который вызывал необратимую E–Z-изомеризацию допанта, сопровождающуюся сильным падением его закручивающейся силы вследствие снижения анизотрии молекул. Отжиг пленки (стадия 2) приводил к раскрутке холестерической спирали и сдвигу пика селективного отражения света в длинноволновую область. Затем образец облучали двумя интерферирующими пучками аргонного лазера с ортогональной поляризацией (стадия 3).

На рис. 61 представлены фотографии дифракционной решетки, записанной в течение продолжительного времени, которая легко стирается термическим отжигом (стадии 1, 2), а также дифракционной решетки, записанной поверх аббревиатуры IAP (стадия 3). Фотоиндуцированное изменение шага спирали также может быть использовано для записи



**Рис. 60.** Схема двойной записи на пленках фоточувствительного азобензольного полимера **60**, допированного хирально-фотохромным допантом **6**.<sup>227</sup>

1–3 — см. текст;  $P$  — шаг спирали;  $z$  — ось холестерической спирали,  $\Lambda$  — период сформированной решетки (показаны только мезогенные группы; см. описание эксперимента в тексте; на рисунке представлен предельный случай, когда голографическая запись приводит к полному разрушению холестерической структуры).

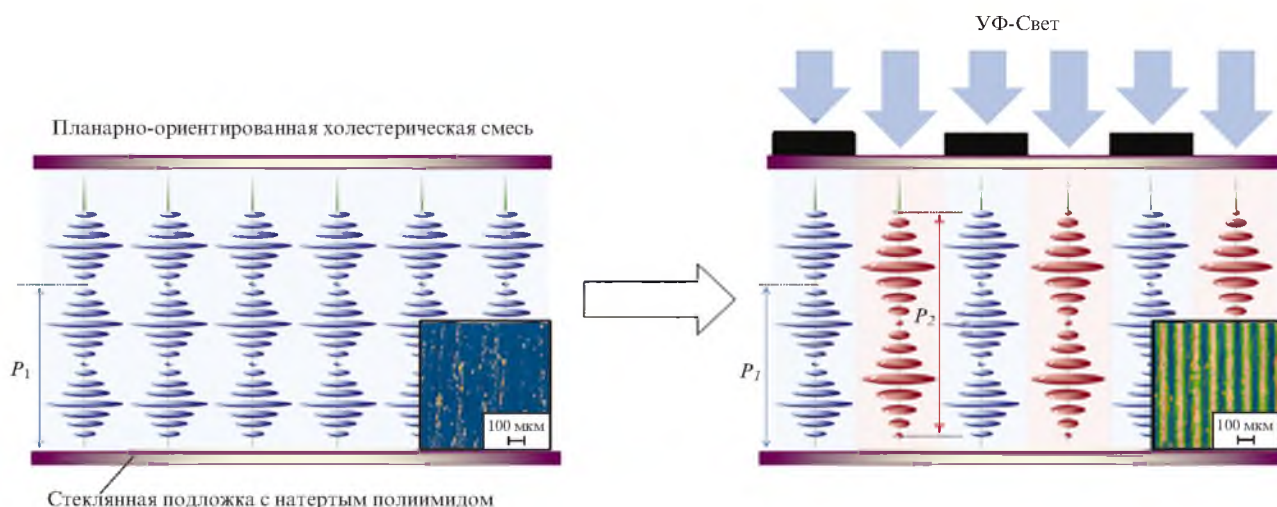
поляризационно-чувствительных дифракционных решеток. В работе<sup>228</sup> изучена такая возможность на примере простой смеси нематического полимера **61**, допированного хирально-фотохромным допантом **6** (3.6 мас.%). Облучение пленок

смеси через периодическую маску-трафарет (рис. 62) позволило получить решетки, которые обладают не только высокой эффективностью (до 40%), но и чувствительны к

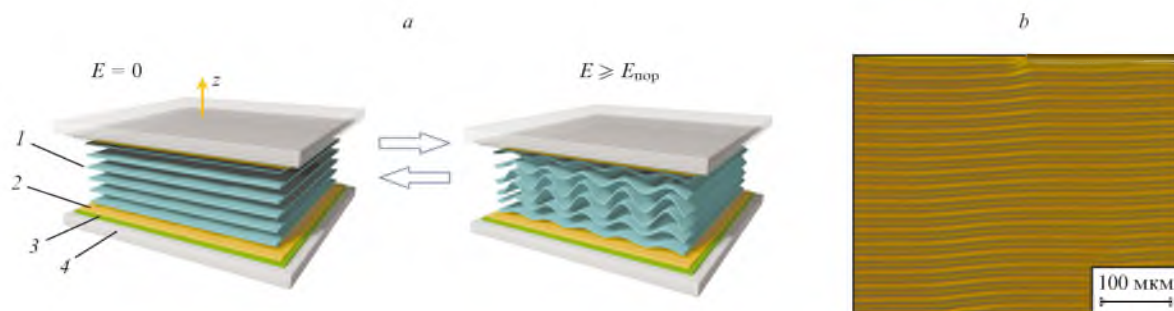


**Рис. 61.** Двойная запись изображения на пленке холестерической полимерной смеси.<sup>227</sup>

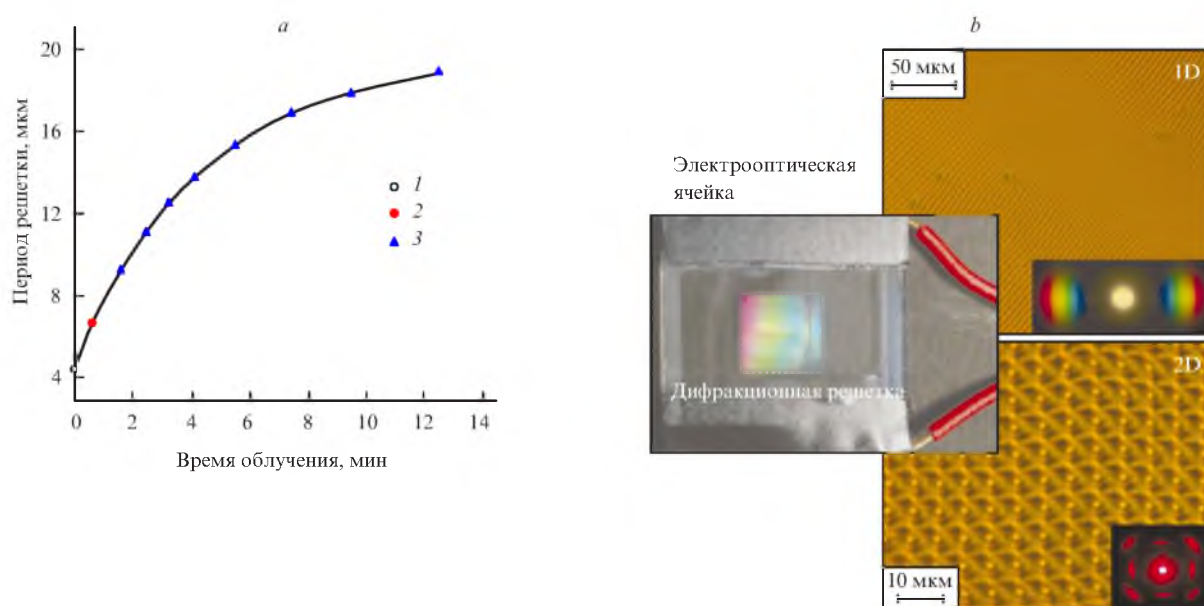
1 — облучение с использованием маски, 2 — отжиг, 3 — запись дифракционной решетки (1 мин). Справа внизу показана картина дифракции пучка гелий-неонового лазера на решетке, записанной поверх цветной аббревиатуры IAP (Institut für Angewandte Polymerforschung).



**Рис. 62.** Схема записи дифракционной решетки за счет фотоиндуцированной раскрутки холестерической спирали в смеси **61** + **6**.<sup>228</sup> На вставках — ПОМ-изображения наблюдаемых текстур.



**Рис. 63.** Принципиальная схема создания дифракционных решеток на основе холестерических материалов (а) и ПОМ-изображение модулированной текстуры (b).<sup>229</sup>  
1 — холестерический слой, 2 — полиимидный ориентант, 3 — прозрачные электроды, 4 — стеклянная подложка;  $E_{\text{пор}}$  — пороговое напряжение деформации текстуры.



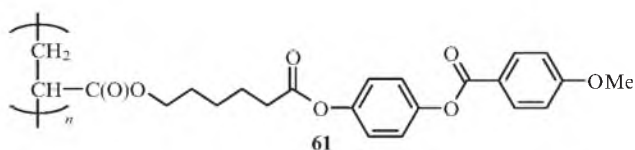
**Рис. 64.** Изменение периода и типа электроиндуцированной дифракционной решетки в полимерной смеси **61** + **6** под действием УФ-света (а), фотография дифракционной решетки, стабилизированной в стеклообразном состоянии полимера, и ПОМ-изображения текстур одно- (1D) и двумерных (2D) электроиндуцированных решеток (b).<sup>229</sup>

а: к ячейке было приложено переменное электрическое поле 3.8 В; 1 — GM, 2 — DM ( $\perp$ ), 3 — DM ( $\parallel$ );  $\parallel$ ,  $\perp$  — направление решеток, параллельное или перпендикулярное направлению натирания полиимидного ориентирующего слоя.

б: в правом нижем углу микрофотографий приведены картины дифракции света.

определенному спектральному диапазону и направлению циркулярной поляризации пробного пучка.<sup>228</sup>

#### Структура **61**



Выше упоминался еще один способ получения периодической пространственной модуляции оптических свойств — за счет приложения внешнего магнитного или электрического поля. В работе<sup>229</sup> реализовано фоторегулирование параметров электроиндуцированной дифракционной решетки в полимерных холестериках. Использовали холестерическую

смесь, которая состояла из нематического гомополимера **61** и хирально-фотохромного допанта **6** (0.6 мас. %), позволяющего необратимо регулировать шаг холестерической спирали.

Основная идея создания дифракционных решеток на основе холестерической мезофазы состоит в приложении слабых внешних электрических полей к планарно ориентированным холестерическим слоям (рис. 63,а), т.е. в направлении, параллельном оси спирали ( $z$ ). При определенных значениях шага спирали, соотношения  $d/P$  ( $d$  — толщина слоя) в пределах от 0.25 до 2 и электрического поля выше критического, происходит периодическое синусоидальное искажение поля директора холестерического слоя. При этом проявляется модулированная текстура, наблюдаемая при помощи поляризационного микроскопа (см. рис. 63,с). Подобные текстуры являются фазовыми дифракционными решетками, которые возникают в результате периодического

модулирования показателя преломления среды. Свойства таких решеток напрямую связаны с параметрами холестерической мезофазы, такими как шаг спирали, толщина слоя и константа упругости. Это открывает огромные возможности для создания контролируемых дифракционных решеток на основе разработанных холестерических материалов путем регулирования шага спирали.

Подробно изучены особенности индуцирования дифракционных решеток в полученной смеси. Путем подбора параметров впервые для полимерных систем удалось реализовать в одном образце последовательность всех возможных типов холестерических решеток. Кинетическая кривая изменения параметров решетки на основе полимерной смеси под действием УФ-света представлена на рис. 64,а. Важно отметить, что решетки в такой системе формируются при приложении поля при повышенной температуре (выше  $T_g$  полимера). В зависимости от шага спирали смеси образуются два типа решеток: DM-решетки (Developable Modulation), возникающие по всему образцу быстро и одновременно; GM-решетки (Growing Modulation), растущие из дефектов и постепенно заполняющие ячейку. Быстрое охлаждение образца до комнатной температуры (ниже  $T_g$  полимера) позволяет стабилизировать сформированную решетку даже в отсутствие внешнего электрического поля. Безусловно, это важное преимущество полученной смеси по сравнению с низкомолекулярными холестерическими жидкими кристаллами, для которых выключение поля приводит к быстрому исчезновению решеток. Необходимо также отметить, что, варьируя параметры электрооптической ячейки, удалось получить не только одномерные, но и двумерные дифракционные решетки, текстуры которых приведены на рис. 64,б.

Таким образом, новые полимерные холестерические материалы с фотоконтролируемым шагом спирали перспективны для создания эффективных оптических элементов, в частности дифракционных решеток различного типа с контролируемыми параметрами, которые найдут применение в оптике, оптоэлектронике и спектроскопии. Их особенностью являются уникальные оптические свойства, позволяющие реализовать чувствительность решеток к разным спектральным диапазонам и циркулярной поляризации света.

## XI. Жидкокристаллические полимеры как нелинейно-оптические среды

Одно из быстро развивающихся направлений в области создания и изучения полимерных материалов — фотоника, использующая лазерное излучение для модифицирования свойств полимеров, которые в свою очередь меняют свойства падающего на них света. Жидкие кристаллы и ЖК-полимеры, сочетающие ориентационный порядок с высокой чувствительностью к воздействию внешних полей, представляют собой исключительно интересные объекты с точки зрения их нелинейно-оптических свойств. Воздействие световой волны на диполи ЖК-молекул вызывает переориентацию директора жидкого кристалла, что сопровождается изменением показателя преломления необыкновенной волны. Возникающая «гигантская» ориентационная оптическая нелинейность примерно на девять порядков превышает керровскую нелинейность обычных жидкостей; это связывают с кооперативными процессами, возникающими в жидких кристаллах при наличии в них ансамблей анизотропно-ориентированных жестких молекул.

Первые эксперименты по изучению нелинейно-оптических эффектов в нематических жидких кристаллах подробно

рассмотрены в монографии<sup>230</sup>, а также в ранних работах Китаевой, Золотко,<sup>231</sup> Зельдовича и Табириана.<sup>232</sup>

В совместных исследованиях<sup>233,234</sup> специалистов МГУ и Физического института им. П.Н.Лебедева РАН впервые исследовано взаимодействие света с нематическими жидкими кристаллами, содержащими небольшие добавки (0.1–0.5 мас.%) гребнеобразного сополимера **62** с боковыми азобензольными группами. Под действием света в таких образцах происходит переориентация директора перпендикулярно направлению электрического поля. При освещении планарно ориентированных образцов световым пучком в его поперечном сечении возникает абберационная картина, которая характеризуется определенным числом абберационных колец (рис. 65). Как при нормальном, так и при наклонном падении света на образец время формирования картины составляет от 20 с до 1 мин (в зависимости от мощности лазерного излучения и угла падения светового пучка на образец). Характерное время релаксации светоиндуцированного показателя преломления составляет ~15 с.

При охлаждении образца ниже температуры стеклования картина абберационных колец сохраняется. Важно отметить, что при введении всего 0.5 мас.% гребнеобразного сополимера **62** в нематическую матрицу ее коэффициент нелинейности увеличивается в 60 раз. Ранние достижения в этой области были связаны с изучением воздействия одного падающего пучка света на образцы жидких кристаллов. Они были описаны<sup>232,235</sup> в рамках светоиндуцированных эффектов Фредерикса, сопровождаемых явлениями самофокусировки и самодиффузии. В последнее время существенное внимание уделяется изучению процессов переориентации мезофаз под действием нескольких падающих волн, в том числе под действием интерференционных полей.

Структура 62

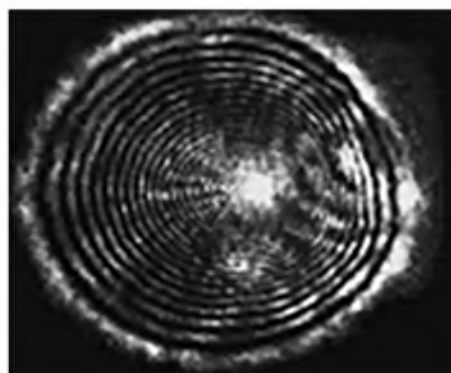
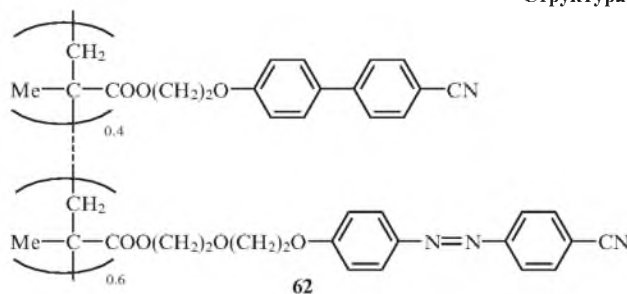
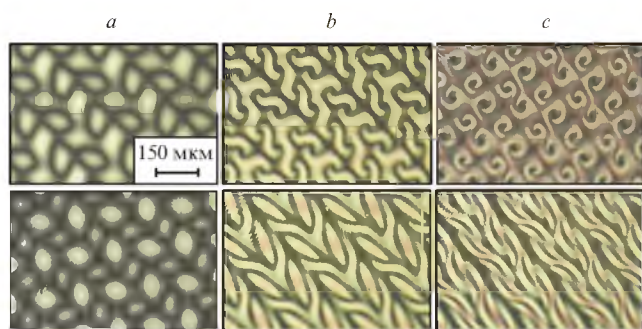


Рис. 65. Картина абберационных колец, возникающих при прохождении лазерного луча ( $\lambda = 476$  нм) через планарно ориентированный образец жидкого кристалла, содержащего сополимер **62** (0.5 мас.%).<sup>233</sup>



**Рис. 66.** Микрофотографии характерных периодических структур, наводимых лазерными пучками на образце ЖК-сополимера **62**.<sup>236</sup>

Доза облучения, Дж·см<sup>-2</sup>: *a* — 0.7, *b* — 7.0, *c* — 40.

Микрофотографии голограмм (в поляризованном свете) получены с использованием ортогонально расположенных пучков линейно- (верхний ряд) и циркулярно-поляризованного (нижний ряд) света.

Рассматривая нелинейные оптические явления, происходящие в ЖК-соединениях с фотохромными группами, необходимо учитывать все процессы взаимодействия нескольких волн, в том числе с различной поляризацией и разным направлением распределения. В частности, в ограниченных световых пучках может происходить самофокусировка света, а также могут меняться количественные характеристики перехода Фредерика.

Как показано в экспериментах,<sup>236</sup> проведенных на указанном выше образце сополимера, облучение левым или правым циркулярно-поляризованным светом вызывает появление светоиндуцированной хиральности, и свет становится эллиптически-поляризованным. Это дает основание предполагать формирование некой фотоиндуцированной хиральной структуры в полимерной пленке. Микрофотографии спиральных структур, полученных после облучения пленок сополимера **62** правым и левым циркулярно-поляризованным светом, представлены на рис. 66.

Изменяя геометрию расположения, число, интенсивность интерферируемых линейно- и циркулярно-поляризованных лазерных пучков и их направление (левое, правое), а также угол их падения на образец, можно наблюдать формирование достаточно сложных типов хиральных супрамолекулярных структур.

Несмотря на то что механизм формирования этих структур недостаточно ясен, к ним проявляется большой интерес. По существу речь идет о возможности создания новых типов гиротропных сред с фотоиндуцированной хиральностью и пространственной модуляцией показателя преломления. В данном направлении открываются интересные возможности для разработки теории формирования структур такого рода. На основе этих полимеров возможен дизайн уникальных по геометрии оптически активных «световых структур» и получение материалов с заданной периодической топографией поверхности.

## XII. Заключение

Рассмотренные в данном обзоре фотоиндуцированные процессы в фотоактивных полимерных ЖК-системах охватывают далеко не все многообразие явлений, наблюдаемых при воздействии внешнего электромагнитного поля на ЖК-объекты, строение и структура которых могут значительно различаться. В настоящее время интерес к синтезу и исследованию

ЖК-полимеров по сравнению с 70-ми–80-ми годами прошлого века несколько снизился, тем не менее только за последние пять лет были опубликованы не менее десяти фундаментальных сборников (см., например,<sup>19, 20, 22, 23, 25, 26, 38, 49</sup>), каждый из которых насчитывает более 600–700 страниц, а также фундаментальные статьи (см., например,<sup>21, 29, 30, 40, 55, 87, 117, 163, 178</sup>), охватывающие наиболее актуальные проблемы химии и физики ЖК-полимеров и их композитов.

Как было показано в разделе II, ЖК-полимеры с мезогенными группами в основной цепи послужили основой для получения полимерных материалов главным образом конструкционного назначения — высокопрочных высокомодульных волокон, применяемых в качестве армирующих материалов, а также пластиков, широко используемых для получения крупногабаритных изделий разнообразного назначения в автомобильной, авиационной и космической индустрии. В несколько меньших объемах их применяют для изготовления прецизионных деталей для электронной, радиотехнической и телекоммуникационной аппаратуры.

В первом из указанных направлений используется присущий ЖК-фазе высокий ориентационный порядок, легко реализуемый в процессе получения волокон из ЖК-расплавов или растворов, который сохраняется в сформированном изделии (твердом теле). Во втором направлении, при изготовлении достаточно сложных по геометрии деталей привлекают внимание термостабильность и низкий температурный коэффициент расширения ( $10^{-6}$  см<sup>-1</sup>), свойственные большинству ЖК-полимеров. Такие свойства позволяют существенно повысить качество научных приборов и современных мобильных электронных устройств, зачастую работающих в достаточно широких температурных диапазонах.

Другое назначение имеют гребнеобразные ЖК-полимеры, содержащие мезогенные группы в боковых ответвлениях. Эти полимеры скорее следует отнести к функциональным материалам, которые в зависимости от наличия в их составе различных мезогенных или иных функциональных групп можно рассматривать как «умные» материалы, легко откликающиеся на внешнее воздействие изменением своей молекулярной и супрамолекулярной структуры с соответствующим изменением физико-химических свойств. Такие стимул-чувствительные ЖК-полимеры представляют собой наглядный и яркий пример самоорганизованных термо-, фото- и электроуправляемых полимерных материалов, уникальные свойства которых могут использоваться в разнообразных современных областях — фотонике, оптоэлектронике, дисплейной технике, в голографии, для создания систем записи и хранения информации, а также сенсорных устройств.

В исследовании стимул-чувствительных ЖК-полимеров, пожалуй, наиболее актуальное направление — создание светоуправляемых фотоактивных ЖК-полимерных систем и ЖК-композитов. При бесконтактном воздействии света на полимерные пленки изменяются конфигурация и конформация молекул хромофоров. В составе макромолекул или в виде допантов в ЖК-полимерах хромофоры выполняют своеобразную роль «включателей», стимулируя дальнейшие изменения структуры ЖК-материала.

Именно это положено в основу «работы» фотомеханических актюаторов, которые могут быть использованы не только в качестве молекулярных машин,<sup>56, 237</sup> но и для создания биомиметических устройств, подобных искусственным мускулам. В этом отношении следует отметить оригинальную публикацию<sup>238</sup>, авторы которой разработали прототип искусственных мускулов, синтезировав сетчатый ЖК-сополимер («включателем» служил азобензольный шпатель),

что позволило получить достаточно механически прочные обратимо деформирующиеся под действием света образцы с короткими временами включения и релаксации.

В настоящее время разработка методов получения и исследования сетчатых ЖК-полимеров представляет значительный научный и практический интерес. Различные аспекты этих проблем достаточно полно рассмотрены в коллективной монографии<sup>25</sup>, написанной ведущими исследователями в области полимерных ЖК-систем.

Представленные в нашем обзоре данные относятся к ЖК-полимерам, в которых фотохромные группы ковалентно связаны с макромолекулами, либо фотохромные соединения использованы в качестве допантов, механически введенных в ЖК-полимеры. Однако в большом числе работ фотохромные группы были присоединены к полимерной матрице за счет образования водородных связей.<sup>239</sup> К сожалению, на основании данных работ, среди которых мало систематических исследований фотооптических процессов, трудно сформулировать их главные закономерности и провести сопоставление с ковалентно-связанными ЖК-полимерами.

На наш взгляд, несомненный интерес представляют работы, посвященные процессам фотофлюидизации и фотодеформации, т.е. массопереносу в ЖК-полимерных системах под действием света и формированию поверхностного микро- и макрорельефа. Как показано в работах<sup>141,151</sup>, открываются интересные возможности для создания необычных наноструктурированных поверхностей с фотоуправляемым рельефом.

Другая перспективная область исследований, имеющая большой потенциал практического применения, связана с созданием фотоуправляемых дифракционных решеток,<sup>227–229</sup> а также с использованием интерферирующих лазерных пучков для голографической записи информации и изображений большого объема на ЖК-полимерах. Все эти направления непосредственно связаны с исследованиями в области фотоники, телекоммуникационных и информационных технологий.<sup>235,236</sup>

Весьма интересны работы по созданию гибридных систем ЖК-полимеров и ЖК-композитов, допированных наночастицами. На первых этапах таких работ (около двух десятков лет назад) основное внимание уделялось разработке методов введения нанообъектов как в жидкие кристаллы, так и в ЖК-полимеры.<sup>23,56</sup> Основная идея таких исследований была направлена на создание гибридных материалов, сочетающих анизотропию ЖК-фазы и способность наночастиц к флуоресценции. Несмотря на трудности получения подобных гибридных соединений, удалось разработать метод синтеза ЖК-композитов на основе холестерических сеток<sup>240</sup> и полупроводниковых наночастиц селенида кадмия и сульфида цинка. Полученные прозрачные пленки содержат до ~6% квантовых точек и характеризуются яркой циркулярно-поляризованной флуоресценцией. К сожалению, несмотря на значительное количество опубликованных работ в этом направлении, трудности получения квантовых точек, модифицированных жидкими кристаллами (для лучшего совмещения с ЖК-полимерами), ограничивают проведение детальных исследований таких полимерных гибридов. В то же время создание фотоуправляемых систем могло бы привести к получению материалов с регулируемой флуоресценцией, необходимых для высокоэффективных световодов, которые увеличивают яркость подсветки экранов современных телевизоров, смартфонов и других электронных устройств.

Несомненно, что мир больших молекул открывает практически неограниченные возможности для создания новых функциональных материалов. Цепное строение молекул, уже

содержащих анизометричные мезогенные и фотохромные группы, позволяет и дальше модифицировать их молекулярную структуру за счет введения различных (по желанию исследователя) молекулярных функциональных фрагментов, что должно обеспечить постоянно обновляемую и «долгую жизнь» ЖК-полимерам.

Авторы выражают глубокую благодарность своим коллегам по работе Н.И.Бойко, А.В.Рябчуну и М.А.Бугакову, совместные публикации с которыми были использованы при работе над обзором, а также С.А.Амелехиной за компьютерное оформление текста и рисунков.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00379).

## Литература

1. М.Л.Кацевман. В кн. *VII Российский Конгресс переработчиков пластмасс*. Москва, 2014. С.???
2. V.P.Shibaev, N.A.Plate. *Polym. Sci. USSR*, **19**, 1065 (1978) [*Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **16**, 923 (1977)]
3. N.A.Plate, V.P.Shibaev. *Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals*. Plenum Press, New York, 1987
4. *Liquid Crystalline Order in Polymers*. (Ed. A.Blumstein). Academic Press, New York, 1978
5. *Polymer Liquid Crystals*. (Eds A.Ciferri, W.R.Krigbaum, R.B.Meyer). Academic Press, New York, 1982
6. *Liquid Crystal Polymers. Advances in Polymer Science*. (Eds M.Gordon, N.A.Plate). Springer-Verlag, Berlin, 1984
7. *Applied Liquid Crystal Polymers. Vol. 169. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. (Eds M.Takeda, K.Imira, N.Koide, N.A.Plate). Gordon and Breach Science Publishers, New York; London; Paris, 1989
8. C.B.McArdle. *Side Chain Liquid Crystal Polymers*. blacktypeoie, Glasgow; London, 1989
9. V.P.Shibaev, S.V.Belyayev. *Polym. Sci. USSR*, **32**, 2384 (1990) [*Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **32**, 165 (1990)]
10. *Liquid Crystal Polymers: from Structures to Applications*. (Ed. A.A.Colyer). Elsevier Applied Science, London; New York, 1992
11. *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*. (Eds V.P.Shibaev, L.Lam). Springer-Verlag, New York, 1994
12. V.P.Shibaev, A.Yu.Bobrovsky, N.I.Boiko. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 729 (2003)
13. *Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media*. (Ed. V.P.Shibaev). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 1996
14. X.J.Wang, Q.F.Zhou. *Liquid Crystal Polymers*. World Scientific, Singapore, 2004
15. A.M.Donald, A.H.Windle. *Liquid Crystalline Polymers*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006
16. T.Seki, S.Nagano, M.Hara. *Polymer*, **54**, 6053 (2013)
17. *Smart Light-Responsive Materials. Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals*. (Eds Y.Zhao, N.Ikeda). Wiley, Hoboken, NJ, 2009
18. V.G.Chigrinov, V.M.Kozenkov, H.S.Kwok. *Photoalignment of Liquid Crystalline Materials: Physics and Applications*. Wiley, Chischester, 2008
19. *Responsive Materials and Methods: State-of-the-Art Stimuli-Responsive Materials and Their Applications. (Advance Materials Series)*. (Eds A.Tiwari, H.Kobayashi). Wiley, Hoboken, NJ, 2013
20. *Intelligent Stimuli-Responsive Materials*. (Ed. Q.Li). Wiley, Hoboken, 2013
21. V.P.Shibaev. *Polym. Sci., Ser. A*, **56**, 727 (2014) [*Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **56**, 593 (2014)]
22. *Handbook of Liquid Crystals. 8 vol. set. (2nd Ed.)*. (Eds J.Goodby, P.G.Collings, T.Kato, C.Tschierske, H.Gleeson, P.Raynes). Wiley-VCH, Verlag GmbH, Weinheim, 2014
23. *Nanoscience with Liquid Crystals. From Self-Organized Nanostructures to Applications*. (Ed. Q.Li). Springer, 2014

24. V.P.Shibaev. *Nature*, (6), 12 (2012) [Ипрупода, (6), 12 (2012)]
25. *Cross-Linked Liquid Crystalline Systems*. (Eds D.Broer, G.Crawford, S.Zumer). CRC Press, Boca Raton, 2011
26. *Liquid Crystal Polymers. Vols 1, 2*. (Eds V.K. Thakur, M.R.Kessler). Springer, Heidelberg; New York; London, 2016
27. *Liquid Crystal Beyond Displays*. (Ed. Q.Li). Wiley, Hoboken, NJ, 2012
28. *Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications*. (Eds H.Tian, J.Zhang). Wiley-VCH, Weinheim, 2016
29. H.Yu. *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 781 (2014)
30. K.Hari, Q.Li. *Chem. Rev.*, **116**, 15089 (2016)
31. V.P.Shibaev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **243**, 201 (1994)
32. V.P.Shibaev. In *Liquid Crystalline Polymers*. (Ed. N.Plate). Plenum Press, New York; London, 1993. P. 193
33. D.J.Broer, J.A.Van Haaen, P.Van de Witte, C.Bastiaansen. *Macromol. Symp.*, **154**, 1 (2000)
34. H.-Y.Zhong, L.Chen, R.Yang, Z.-Y.Meng, X.-M.Ding, X.-F.Liu, Y.-Z.Wang. *J. Mater. Chem. C*, **5**, 3306 (2017)
35. V.P.Shibaev. *Int. J. Polym. Mater.*, **45**, 307 (2000)
36. V.P.Shibaev. *Polym. Sci., Ser. A*, **51**, 1131 (2009) [Высокомолекулярные соединения. Сер. А, **51**, 1863 (2009)]
37. F.Reinitzer. *Monatsh. Chem.*, **9**, 421 (1888)
38. D.Dummar, T.Sluckin. *Soap, Science and Flat-Screen TVs. A History of Liquid Crystals*. University Press, Oxford, 2014
39. А.С.Сонин. *Жидкие кристаллы. Т. 1, 2*. URSS, Москва, 2016
40. V.P.Shibaev. In *Polymer Science: a Comprehensive Reference. Vol. 1*. (Eds K.Matyjaszewski, M.Moller). Elsevier, Amsterdam; Oxford; Waltham, MA, 2012. P. 259
41. T.Sluckin, D.Dummar, H.Stegemeyer. *Crystals that Flow*. Taylor and Francis, London; New York, 2004
42. Л.М.Блинов. *Жидкие кристаллы: структура и свойства*. URSS, Москва, 2012
43. A.Yu.Bobrovsky, N.I.Boiko, V.P.Shibaev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **363**, 35 (2001).
44. L.Onsager. *Ann. New York Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949)
45. P.J.Flory. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **234**, 60 (1956)
46. A.R.Khokhlov, A.N.Semenov. *Physica A*, **108**, 546 (1981)
47. S.P.Papkov. In *Liquid Crystalline Polymers*. (Ed. N.A.Plate). Plenum Press, New York, 1983. P. 39
48. A.V.Volokhina, Ya.Kudravytsev. In *Liquid Crystalline Polymers*. (Ed. N.A.Plate). Plenum Press, New York, 1983. P. 383
49. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. (3rd Edn.). (Ed. H.Mark). Wiley, Hoboken, NJ, 2013
50. A.Roviello, A.J.Sirigu. *Polym. Sci., Polym. Lett.*, **13**, 455 (1975)
51. Ya.S.Freidzon, V.P.Shibaev, N.A.Plate. In *Proceedings of All-Union Conference on Liquid Crystals*. Ivanovo, 1974. P. 214
52. А.с. 525709 СССР; *Бюл. изобрет.*, (31), 25 (1976)
53. V.P.Shibaev, Ya.S.Freidzon, N.A.Plate. *Dokl. AN USSR*, **227**, 1412 (1976) [Докл. АН СССР, **227**, 1412 (1976)]
54. H.Finkelmann, H.Ringsdorf, J.Wendorff. *Makromol. Chem.*, **179**, 273 (1978)
55. V.Shibaev. *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, 1 (2016)
56. Ч.Пул, Ф.Онэс. *Нанотехнологии*. Техносфера, Москва, 2004
57. T.Todorov, L.Nikolova, K.Stoyanova, N.Tomova. *Appl. Opt.*, **24**, 785 (1985)
58. T.Ikeda, O.Tsutsumi. *Science*, **268**, 1873 (1995)
59. K.Ichimura. *Chem. Rev.*, **100**, 1847 (2000)
60. M.Eich, J.Wendorff, B.Reck, H.Ringsdorf. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 59 (1987)
61. J.Wendorff, M.Eich. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **169**, 133 (1989)
62. B.Sapich, A.Vix, J.Rabe, J.Stumpe. *Macromolecules*, **38**, 10480 (2005)
63. A.Natansohn, P.Rochon, J.Gosselin, S.Xie. *Macromolecules*, **25**, 2268 (1992)
64. A.Natansohn, P.Rochon. *Chem. Rev.*, **42**, 1329 (2000)
65. L.Lasker, T.Fisher, J.Stumpe, S.Kostromin, S.Ivanov, V.Shibaev, R.Ruhmann. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **246**, 347 (1994)
66. S.Ivanov, I.Yakovlev, S.Kostromin, V.Shibaev, L.Lasker, J.Stumpe, D.Kreysig. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 709 (1991)
67. V.P.Shibaev, S.G.Kostromin, S.A.Ivanov. *Polym. Sci., Ser. A*, **39**, 36 (1997) [Высокомолекулярные соединения. Сер. А, **39**, 43 (1997)]
68. T.Bieringer, R.Wuttke, D.Haarer, U.Gefner, J.Rübner. *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 1375 (1995)
69. Patent US 5543261 (1996)
70. Патент РФ 014999 (2011)
71. K.Takatoh, M.Hasegawa, M.Koden, M.Itoh, R.Hasegawa, M.Sakamoto. *Alignment Technologies and Applications of Liquid Crystal Devices*. Taylor and Francis, London; New York, 2005
72. A.B.Ryabchun, A.Yu.Bobrovsky, V.P.Shibaev. *Polym. Sci., Ser. A*, **52**, 812 (2010) [Высокомолекулярные соединения. Сер. А, **52**, 1420 (2010)]
73. A.Bobrovsky, A.Ryabchun, V.Shibaev. *J. Photochem. Photobiol., A*, **218**, 137 (2011)
74. A.Ryabchun, A.Bobrovsky, S.-H.Chun, V.Shibaev. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **51**, 4031 (2013)
75. Патент РФ 2011144372 (2013)
76. C.Weber, T.Liebig, M.Gensler, L.Pithan, S.Bommel, D.Bléger, J.P.Rabe, S.Hecht, S.Kowarik. *Macromolecules*, **48**, 1531 (2015)
77. V.P.Shibaev, A.Yu.Bobrovsky, N.I.Boiko. *J. Photochem. Photobiol., A*, **155**, 3 (2003)
78. A.Yu.Bobrovsky, N.I.Boiko, V.P.Shibaev. *Adv. Mater.*, **11**, 1025 (1999)
79. A.Yu.Bobrovsky, N.I.Boiko, V.P.Shibaev. *Liq. Cryst.*, **27**, 219 (2000)
80. V.P.Shibaev, A.Yu.Bobrovsky, N.I.Boiko, K.Schaumburg. *Polym. Int.*, **49**, 931 (2000)
81. A.Yu.Bobrovsky, V.P.Shibaev. *J. Mater. Chem.*, **12**, 1284 (2002)
82. V.P.Shibaev, A.Yu.Bobrovsky, N.I.Boiko. *Macromol. Symp.*, **174**, 319 (2001)
83. A.Yu.Bobrovsky, V.P.Shibaev. *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 367 (2002)
84. A.Yu.Bobrovsky, N.I.Boiko, V.P.Shibaev. *J. Photochem. Photobiol., A*, **172**, 140 (2005)
85. S.B.Darling. *Prog. Pol. Sci.*, **32**, 1152 (2007)
86. A.-V.Ruzette, L.Leibler. *Nat. Mater.*, **4**, 19 (2005)
87. T.Seki. *Polym. J.*, **46**, 751 (2014)
88. H.Yu, T.Ikeda. In *Smart Light-Responsive Materials*. (Eds Y.Zhao, T.Ikeda). Wiley, Hoboken, NJ, 2008
89. H.Yu, K.Okano, A.Shishido, T.Ikeda, K.Kamata, M.Komura, T.Iyoda. *Adv. Mater.*, **17**, 2184 (2005)
90. B.D.Olsen, M.Shah, V.Ganesan, R.A.Segalman. *Macromolecules*, **41**, 6809 (2008)
91. I.Potemkin, A.Bodrova. *Macromolecules*, **42**, 2817 (2009)
92. A.V.Berezkin, C.M.Papadakis, I.I.Potemkin. *Macromolecules*, **49**, 415 (2016)
93. Y.Morikawa, T.Kondo, S.Nagano, T.Seki. *Chem. Mater.*, **19**, 1540 (2007)
94. H.F.Yu, T.Ikeda, T.Ikeda. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11010 (2006)
95. H.Yu, T.Kobayashi. *Molecules*, **15**, 570 (2010)
96. Y.Zhou, S.Ahn, R.K.Lakhman, M.Gopinadhan, C.O.Osuji, R.M.Kasi. *Macromolecules*, **44**, 3924 (2011)
97. M.A.Bugakov, N.I.Boiko, E.V.Chernikova, V.P.Shibaev. *Polym. Sci., Ser. B*, **55**, 294 (2013) [Высокомолекулярные соединения. Сер. Б, **55**, 591 (2013)]
98. N.I.Boiko, M.A.Bugakov, E.V.Chernikova, A.A.Piryazev, Ya.I.Odarchenko, D.A.Ivanov, V.P.Shibaev. *Polym. Chem.*, **6**, 6358 (2015)
99. M.Bugakov, N.Boiko, V.Shibaev. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **54**, 1602 (2016)
100. V.P.Shibaev, N.I.Boiko. In *Silicon-Containing Dendritic Polymers*. (Eds P.Dvornik, M.Owen). Springer, London, 2009. P. 237
101. B.I.Ostrovskii, S.N.Sulyanov, N.I.Boiko, V.P.Shibaev, S.B.Astaf'ev, L.G.Yanusova, W.H.de Jeu. *Eur. Phys. J., Ser. E*, **36**, 134 (2013)
102. A.Yu.Bobrovsky, N.I.Boiko, V.P.Shibaev. *Polymer*, **56**, 263 (2015)

103. P.Rochon, E. Batalla, A.Natansohn. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 136 (1995)
104. D.Y.Kim, S.K.Tripathy, L.Li, J.Kumar. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1166 (1995)
105. C.J.Barrett, A.L.Natansohn, P.L.Rochon. *J. Phys. Chem.*, **100**, 8836 (1996)
106. D.Y.Kim, L.Li, X.L.Jiang, V.Shivshankar, J.Kumar, S.K.Tripathy. *Macromolecules*, **28**, 8835 (1995)
107. X.L.Jiang, L.Li, J.Kumar, D.Y.Kim, V.Shivshankar, S.K.Tripathy. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2618 (1996)
108. S.Lee, H.S.Kang, J.-K.Park. *Adv. Mater.*, **24**, 2069 (2012)
109. S.Lee, H.S.Kang, A.Ambrosio, J.-K.Park, L.Marrucci. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 8209 (2015)
110. J.Vapaavuori, A.Priimagi, M.Kaivola. *J. Mater. Chem.*, **20**, 5260 (2010)
111. L.M.Saiz, P.Ainchil, I.A.Zucchi, P.A.Oyanguren, M.J.Galante. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **53**, 587 (2015)
112. N.Hurduc, B.C.Donose, A.Macovei, C.Paius, C.Ibanescu, D.Scutaru, M.Hamel, N.Branza-Nichita, L.Rocha. *Soft Matter*, **10**, 4640 (2014)
113. A.Laventure, J.Bourotte, J.Vapaavuori, L.Karperien, R.G.Sabat, O.Lebel, C.Pellerin. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 798 (2017)
114. X.Wang, J.Vapaavuori, X.Wang, R.G.Sabat, C.Pellerin, C.G.Bazuin. *Macromolecules*, **49**, 4923 (2016)
115. X.Zhou, Y.Du, X.Wang. *Macromol. Chem. Phys.*, **216**, 765 (2016)
116. P.Rochon, A.Natansohn. *Chem. Rev.*, **102**, 4139 (2002)
117. N.K.Viswanathan, D.Y.Kim, S.Bian, J.Williams, W.Liu, L.Li, L.Samuels, J.Kumar, S.K.Tripathy. *J. Mater. Chem.*, **9**, 1941 (1999)
118. N.Zetsu, T.Seki. *Macromolecules*, **37**, 8692 (2004)
119. N.Zetsu, T.Ogasawara, R.Arakawa, S.Nagano, T.Ubukata, T.Seki. *Macromolecules*, **40**, 4607 (2007)
120. P.S.Ramanujam, N.C.R.Holme, S.Hvilsted. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1329 (1996)
121. N.C.R.Holme, L.Nikolova, P.S.Ramanujam, S.Hvilsted. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1518 (1997)
122. I.Naydenova, L.Nikolova, T.Todorov, N.C.R.Holme, P.S.Ramanujam, S.Hvilsted. *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 1257 (1998)
123. C.J.Barrett, P.L.Rochon, A.L.Natansohn. *J. Chem. Phys.*, **109**, 1505 (1998)
124. J.Kumar, L.Li, X.L.Jiang, D.-Y.Kim, T.S.Lee, S.Tripathy. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2096 (1998)
125. T.G.Pedersen, P.M.Johansen, N.C.R.Holme, P.S.Ramanujam, S.Hvilsted. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 89 (1998)
126. O.Baldus, S.J.Zilker. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, **72**, 425 (2001)
127. D.Bublitz, B.Fleck, L.Wenke. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, **72**, 931 (2001)
128. Y.B.Gaididei, P.L.Christiansen, P.S.Ramanujam. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, **74**, 139 (2002)
129. J.D.Lee, M.J.Kim, T.Nakayama. *Langmuir*, **24**, 4260 (2008)
130. V.Toshchevnikov, M.Saphiannikova, G.Heinrich. *J. Phys. Chem. B*, **113**, 5032 (2009)
131. S.Bian, W.Liu, J.Williams, L.Samuels, J.Kumar, S.Tripathy. *Chem. Mater.*, **12**, 1585 (2000)
132. S.Bian, L.Li, J.Kumar, D.Y.Kim, J.Williams, S.K.Tripathy. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1817 (1998)
133. C.Fiorini, N.Prudhomme, G.de Veyrac, I.Maurin, P.Raimond, J.-M.Nunzi. *Synth. Met.*, **115**, 121 (2000)
134. A.Ambrosio, S.Girardo, A.Camposeo, D.Pisignano, P.Maddalena. *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 093102 (2013)
135. S.A.Kandjan, R.Barille, E.Ortyl, S.D.Seignon, S.Kucharski, J.-M.Nunzi. *Proc. SPIE*, **6259**, 62590T (2006)
136. R.Barillé, J.-M.Nunzi, S.Ahmadi-Kandjani, E.Ortyl, S.Kucharski. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 048701 (2006)
137. R.Barille, J.-M.Nunzi, S.A.Kandjani, E.Ortyl, S.Kucharski. *Opt. Commun.*, **280**, 217 (2007)
138. A.Bobrovsky, K.Mochalov, A.Chistyakov, V.Oleinikov, V.Shibaev. *J. Photochem. Photobiol., A*, **275**, 30 (2014)
139. A.Bobrovsky, O.Sinitsyna, S.Abramchuk, I.Yaminsky, V.Shibaev. *Phys. Rev. E*, **87**, 012503 (2013)
140. O.Sinitsyna, A.Bobrovsky, I.Yaminsky, V.Shibaev. *Colloid Polym. Sci.*, **292**, 1567 (2014)
141. O.V.Sinitsyna, A.Yu.Bobrovsky, G.B.Meshkov, I.V.Yaminsky, V.P.Shibaev. *J. Phys. Chem. B*, **119**, 12708 (2015)
142. A.Bobrovsky, K.Mochalov, A.Chistyakov, V.Oleinikov, V.Shibaev. *Macromol. Chem. Phys.*, **213**, 2639 (2012)
143. A.Bobrovsky, V.Shibaev, M.Cigl, V.Hamplova, D.Pociecha, A.Bubnov. *J. Polym. Sci., A*, **54**, 2962 (2016)
144. A.Bobrovsky, K.Mochalov, V.Oleinikov, V.Shibaev. *Phys. Rev. E*, (in the press)
145. X.Zhou, Y.Du, X.Wang. *ACS Macro Lett.*, **5**, 234 (2016)
146. J.Li, L.Chen, J.Xu, K.Wang, X.Wang, X.He, H.Dong, S.Lin, J.Zhu. *Langmuir*, **31**, 13094 (2015)
147. S.J.Yeo, K.J.Park, K.Guo, P.J.Yoo, S.Lee. *Adv. Mater.*, **28**, 5268 (2016)
148. A.Ryabchun, J.Stumpe, A.Bobrovsky. *ACS Mater. Interfaces*, (in the press)
149. R.Meister, H.Dumoulin, M.-A.Halle, P.Pieranski. *J. Phys. II*, **6**, 827 (1996)
150. R.Meister, H.Dumoulin, M.-A.Halle, P.Pieranski. *Phys. Rev. E*, **54**, 3771 (1996)
151. O.Sinitsyna, A.Bobrovsky, G.Meshkov, I.Yaminsky, V.Shibaev. *J. Phys. Chem. B*, **121**, 5407 (2017)
152. R.Lovrien. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **57**, 236 (1967)
153. H.Finkelmann, E.Nishikawa, G.G.Pereira, M.Warner. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 015501 (2001)
154. S.Serak, N.Tabiryan, R.Vergara, T.J.whitetypo, R.A.Vaia, T.J.Bunning. *Soft Matter*, **6**, 779 (2010)
155. H.Yu, T.Ikeda. *Adv. Mater.*, **23**, 2149 (2011)
156. T.Ube, T.Ikeda. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 10290 (2014)
157. D.Liu, D.J.Broer. *Langmuir*, **30**, 13499 (2014)
158. K.M.Lee, H.Koerner, R.A.Vaia, T.J.Bunning, T.J.whitetypo. *Soft Matter*, **7**, 4318 (2011)
159. A.Ryabchun, A.Bobrovsky, J.Stumpe, V.Shibaev. *Macromol. Rapid Commun.*, **33**, 991 (2012)
160. A.H.Gelebart, M.Mc Bride, A.P.H.J.Schening, C.N.Bowman, D.J.Broer. *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 5322 (2016)
161. S.Ahn, T.H.Ware, K.M.Lee, V.P.Tondiglita, T.J.whitetypo. *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 5819 (2016)
162. S.J.Aβhoff, F.Lancia, S.Iamsaard, B.Matt, T.Kudernac, S.P.Fletcher, N.Katsonis. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **56**, 3261 (2017)
163. S.Palagi, A.G.Mark, S.Y.Reigh, K.Melde, T.Qiu, H.Zeng, C.Parmeggiani, D.Martella, A.Sanchez-Castillo, N.Kapernaum, F.Giesselmann, D.S.Wiersma, E.Lauga, P.Fischer. *Nat. Mater.*, **15**, 647 (2016)
164. Z.-X.Liu, Y.Feng, Z.-C.Yan, Y.-M.He, C.-Y.Liu, Q.-H.Fan. *Chem. Mater.*, **24**, 3751 (2012)
165. H.Yamaguchi, Y.Kobayashi, R.Kobayashi, Y.Takashima, A.Hashizume, A.Harada. *Nat. Commun.*, **3**, 603 (2012)
166. R.Yang, S.Peng, W.Wan, T.C.Hughes. *J. Mater. Chem. C*, **2**, 9122 (2014)
167. Y.Ogawa, C.Yoshiyama, T.Kitaoka. *Langmuir*, **28**, 4404 (2012)
168. K.Tiefenbacher, H.Dube, D.Ajami, J.Rebek. *Chem. Commun.*, **47**, 7341 (2011)
169. Y.Wu, S.Wu, X.Tian, X.Wang, W.Wu, G.Zou, Q.Zhang. *Soft Matter*, **7**, 716 (2011)
170. K.Tanaka, S.Fukuoka, H.Miyaniishi, H.Takahashi. *Tetrahedron Lett.*, **51**, 2693 (2010)
171. D.Chen, H.Liu, T.Kobayashi, H.Yu. *J. Mater. Chem.*, **20**, 3610 (2010)
172. Y.Matsuzawa, N.Tamaoki. *J. Phys. Chem. B*, **114**, 1586 (2010)
173. C.Wang, Q.Chen, F.Sun, D.Zhang, G.Zhang, Y.Huang, R.Zhao, D.Zhu. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 3092 (2010)
174. P.Deindörfer, A.Eremin, R.Stannarius, R.Davisa, R.Zentel. *Soft Matter*, **2**, 693 (2006)
175. S.Balamurugan, G.-Y.Yeap, W.A.K.Mahmood, P.-L.Tan, K.-Y.Cheong. *J. Photochem. Photobiol., A*, **278**, 19 (2014)



176. M.Moriyama, N.Mizoshita, T.Yokota, K.Kishimoto, T.Kato. *Adv. Mater.*, **15**, 1335 (2003)
177. Y.Zhao, X.Tong. *Adv. Mater.*, **15**, 1431 (2003)
178. T.Kato, N.Mizoshita, M.Moriyama, T.Kitamura. *Top. Curr. Chem.*, **256**, 219 (2005)
179. T.Kato, Y.Hirai, S.Nakaso, M.Moriyama. *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1857 (2007)
180. Y.Fuchigami, T.Takigawa, K.Urayama. *ACS Macro Lett.*, **3**, 813 (2014)
181. M.Müller, W.Schöpf, I.Rehberg, A.Timme, G.Lattermann. *Phys. Rev. E*, **76**, 061701 (2007)
182. C.Romero-Nieto, M.Marcos, S.Merino, J.Barberá, T.Baumgartner, J.Rodríguez-López. *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 4088 (2011)
183. J.-W.Chen, C.-C.Huang, C.-Y.Chao. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 6757 (2014)
184. S.Diring, F.Camerel, B.Donnio, T.Dintzer, S.Toffanin, R.Capelli, M.Muccini, R.Ziessel. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 18177 (2009)
185. G.G.Nair, S.Krishna Prasad, V.Jayalakshmi, G.Shanker, C.V.Yelamaggad. *J. Phys. Chem. B*, **113**, 6647 (2009)
186. A.Bobrovsky, V.Shibaev, V.Hamplová, M.Kašpar, M.Glogarová. *Colloid Polym. Sci.*, **288**, 1375 (2010)
187. A.Bobrovsky, V.Shibaev, V.Hamplova, V.Novotna, M.Kaspar. *RSC Adv.*, **5**, 56891 (2015)
188. S.P.Palto, L.M.Blinov, M.I.Barnik, V.V.Lazarev, B.A.Umanskii, N.M.Shtykov. *Crystallogr. Rep.*, **56**, 622 (2011)
189. Г.М.Жаркова, А.С.Сонин. *Жидкокристаллические композиты*. Наука, Новосибирск, 1994
190. P.S.Drzaic. *Liquid Crystal Dispersions*. World Scientific, Singapore, 1995
191. N.Kumano, T.Seki, M.Ishii, H.Nakamura, T.Umemura, Y.Takeoka. *Adv. Mater.*, **23**, 884 (2011)
192. Y.Gao, P.Song, T.Zhang, W.Yao, H.Ding, J.Xiao, S.Zhu, H.Cao, H.Yang. *RSC Adv.*, **3**, 23533 (2013)
193. А.Л.Вольинский, Н.Ф.Бакеев. *Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров*. Химия, Москва, 1985
194. Г.К.Ельяшевич, И.С.Курындин, В.К.Лаврентьев, А.Ю.Бобровский, В.Букóсек. *Физика тв. тела*, **54**, 1787 (2012)
195. A.Bobrovsky, V.Shibaev, G.Elyashevitch, A.Shimkin, V.Shirinyan. *Liq. Cryst.*, **34**, 791 (2007)
196. A.Bobrovsky, V.Shibaev, G.Elyashevitch. *J. Mater. Chem.*, **18**, 691 (2008)
197. A.Bobrovsky, V.Shibaev, G.Elyashevitch, E.Rosova, A.Shimkin, V.Shirinyan, A.Bubnov, M.Kaspar, V.Hamplova, M.Glogarova. *Liq. Cryst.*, **35**, 533 (2008)
198. A.Bobrovsky, V.Shibaev, G.Elyashevich, E.Rosova, A.Shimkin, V.Shirinyan, K.-L.Cheng. *Polym. Adv. Technol.*, **21**, 100 (2010)
199. A.Bobrovsky, V.Shibaev, S.Abramchuk, G.Elyashevitch, P.Samokhvalov, V.Oleinikov, K.Mochalov. *Eur. Polym. J.*, **82**, 93 (2016)
200. A.Bobrovsky, V.Shibaev, M.Cigl, V.Hamplova, F.Hampl, G.Elyashevitch. *J. Mater. Chem. C*, **2**, 4482 (2014)
201. E.Pozhidaev, A.Bobrovsky, V.Shibaev, G.Elyashevich, M.Minchenko. *Liq. Cryst.*, **37**, 517 (2010)
202. T.Nose, T.Miyaniishi, Y.Aizawa, R.Ito, M.Honma. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 051701 (2010)
203. Ch.-H.Lin, R.-H.Chiang, Sh.-H.Liu, Ch.-T.Kuo, Ch.-Y.Huang. *Opt. Express*, **20**, 26837 (2012)
204. A.Ryabchun, A.Bobrovsky, J.Stumpe, V.Shibaev. *Adv. Opt. Mater.*, **3**, 1273 (2015)
205. R.Eelkema, M.Pollard, N.Katsonis, J.Vicario, D.Broer, B.Feringa. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14397 (2006)
206. R.Thomas, Y.Yoshida, T.Akasaka, N.Tamaoki. *Chem. – Eur. J.*, **18**, 12337 (2012)
207. K.Yuna, N.Tamaoki. *J. Mater. Chem. C*, **2**, 9258 (2014)
208. S.Belyaev, L.Blinov. *Sov. Phys. JETP*, **43**, 96 (1976) [*Журн. эксперим. теорет. физики*, **70**, 184 (1976)]
209. V.Chigrinov, V.Belyaev, S.Belyaev, M.Grebenkin. *Sov. Phys. JETP*, **50**, 994 (1979) [*Журн. эксперим. теорет. физики*, **77**, 1981 (1979)]
210. D.Subacius, Ph.Bos, O.Lavrentovich. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1350 (1997)
211. D.Subacius, S.Shiyonovskii, Ph.Bos, O.Lavrentovich. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3332 (1997)
212. S.Shiyonovskii, D.Subacius, D.Voloschenko, Ph.Bos, O.Lavrentovich. In *Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE)*. Vol. 3475. SPIE-INT Soc. Optical Engineering, Bellingham, WA, 1998. P. 56
213. J.-J.Wu, Y.-Sh.Wu, F.-Ch.Chen, Sh.-H.Chen. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 1318 (2002)
214. A.Y.-G.Fuh, Ch.-H.Lin, Ch.-Y.Huang. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 211 (2002)
215. L.Zhang, L.Wang, U.S.Hiremath, H.K.Bisoyi, G.G.Nair, C.V.Yelamaggad, A.M.Urbas, T.J.Bunning, Q.Li. *Adv. Mater.* (2017); DOI: 10.1002/adma.201700676
216. M.Eich, J.H.Wendorff. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 467 (1987)
217. M.Eich, J.H.Wendorff. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 59 (1987)
218. A.Rahmouni, Y.Bougdid, S.Moujdi, D.V.Nesterenko, Z.Sekkat. *J. Phys. Chem. B*, **120**, 11317 (2016)
219. J.Noga, A.Sobolewska, S.Bartkiewicz, Z.Galewski. *Liq. Cryst.*, **43**, 758 (2016)
220. A.S.Matharu, D.Chambers-Asman, S.Jeeva, S.Hvilsted, P.S.Ramanujam. *J. Mater. Chem.*, **18**, 3011 (2008)
221. L.M.Goldenberg, O.Kulikovska, J.Stumpe. *Langmuir*, **21**, 4794 (2005)
222. Ch.Probst, Ch.Meichner, H.Audorff, R.Walker, K.Kreger, L.Kador, H.-W.Schmidt. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **54**, 2110 (2016)
223. L.M.Goldenberg, V.Lisinetskii, A.Ryabchun, A.Bobrovsky, S.Schrader. *ACS Photonics*, **1**, 885 (2014)
224. R.Ortlec, C.Brauchle, A.Müller, G.Riepl. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **10**, 189 (1989)
225. A.Bobrovsky, V.Shibaev, J.Wendorff. *Liq. Cryst.*, **34**, 1 (2007)
226. A.Ryabchun, A.Sobolewska, A.Bobrovsky, V.Shibaev, J.Stumpe. *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.*, **52**, 773 (2014)
227. A.Ryabchun, A.Bobrovsky, A.Sobolewska, V.Shibaev, J.Stumpe. *J. Mater. Chem.*, **22**, 6245 (2012)
228. A.Ryabchun, A.Bobrovsky, Y.Gritsai, O.Sakhno, V.Shibaev, J.Stumpe. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 2554 (2015)
229. A.Ryabchun, A.Bobrovsky, J.Stumpe, V.Shibaev. *Adv. Opt. Mater.*, **3**, 1462 (2015)
230. С.М.Араделян, Ю.С.Чилингарян. *Нелинейная оптика жидких кристаллов*. Наука, Москва, 1984
231. В.Ф.Китаева, А.С.Золотко. *Письма в журн. теорет. эксперим. физики*, **36**, 66 (1982)
232. Б.Я.Зельдович, Н.В.Табириян. *ЖЭТФ*, **79**, 2388 (1980)
233. A.S.Zolot'ko, I.A.Budagovsky, V.N.Ochkin, M.P.Smayer, A.Yu. Bobrovsky, V.P.Shibaev, N.I.Boiko, A.I.Lysachkov, M.I.Barnik. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **488**, 265 (2008)
234. I.A.Budagovsky, A.S.Zolot'ko, V.N.Ochkin, M.P.Smayer, S.A.Shvetsov, A.Yu.Bobrovsky, N.I.Boiko, V.P.Shibaev, M.I.Barnik. *Polym. Sci., Ser. A*, **53**, 655 (2011) [*Высокомолекулярное соединение. Сер. А*, **53**, 1337 (2011)]
235. В.Ф.Китаева, А.С.Золотко, Н.Н.Соболев. *Успехи физ. наук*, **138**, 324 (1982) [*Sov. Phys. Usp.*, **25**, 758 (1982)]
236. U.Ruiz, P.Pagliusi, C.Provenzano, V.P.Shibaev, G.Cipparrone. *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 2964 (2012)
237. B.L.Feringa. *Soft Matter*, **4**, 1349 (2008)
238. J.Garcia-Amoros, D.Velasko. In *Liquid Crystalline Polymers. Vol. 2. Processing and Applications*. (Eds V.K.Thakur, M.R.Kessler). Springer, Switzerland, 2015. P. 437
239. M.Roohikan, V.Toader, A.Rey, L.Reven. *Langmuir*, **32**, 8442 (2016)
240. A.Bobrovsky, K.Mochalov, V.Oleinikov, A.Sukhanova, A.Prudnikau, M.Artemyev, V.Shibaev, I.Nabiev. *Adv. Mater.*, **24**, 6216 (2012)