

УДК 541.64:536.4:535.5

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ФОТООПТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФОТОХРОМНЫХ ИОНСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С 4-(10-ДИЭТИЛАМИНОДЕЦИЛОКСИ)АЗОБЕНЗОЛОМ¹

© 2002 г. Е. Б. Барматов*, А. В. Медведев*, С. А. Иванов**, В. П. Шibaев*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

*Химический и **физический факультеты

119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 15.02.2001 г.

Принята в печать 16.05.2001 г.

Протонированием аминогрупп третичного амина 4-(10-диэтиламинодецилокси)азобензола карбоксильными группами полиакриловой кислоты получены новые фотохромные аморфные и жидкокристаллические ионсодержащие гребнеобразные полимеры. При концентрации фотохромной добавки ~29 мол. % в смеси образуется смектическая фаза. Изучен процесс появления наведенного двулучепреломления в образцах аморфизованных смесей под действием лазерного облучения. В отличие от классических нематических гребнеобразных ЖК-полимеров, содержащих азобензольные группы, на кинетической кривой роста фазового сдвига появляется дополнительная медленная компонента. Выявленная особенность фотооптического поведения предположительно вызвана формированием ЖК-фазы в ходе лазерного облучения аморфизованных пленок фотохромных смесей.

ВВЕДЕНИЕ

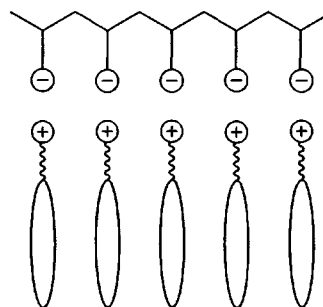
В последние годы нековалентные взаимодействия широко используются для синтеза новых полимерных систем, в частности гребнеобразных полимеров, проявляющих мезоморфные свойства. Так, например, в работах [1–11] успешно использованы кулоновское взаимодействие, а также водородные связи [12–25] для “конструирования” макромолекул гребнеобразных полимеров.

Взаимодействие поликислот (акриловой, метакриловой и т.д.) с молекулами, содержащими источник электронов, таких как первичные, вторичные и третичные амины, приводит к образованию водородно связанных соединений [24], а также комплексов с переносом заряда или полным переносом протона [1–3, 6–9, 12, 13]. Присоединение боковых фрагментов молекул аминов к основной полимерной цепи сопровождается образованием гребнеобразных макромолекул. Сильно выраженная дифильность подобных систем, а также высокая тенденция к микросегрегации боковых групп и полимерной цепи обуславливает проявление мезоморфных свойств даже в отсутствие мезогенных групп в исходных компонентах.

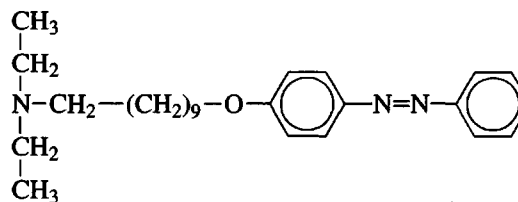
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32943).

E-mail: barmatov@genebee.msu.su (Барматов Евгений Борисович).

Цель настоящей работы – получение новых фотохромных ионсодержащих гребнеобразных полимеров, используя принцип, схематически представленный ниже.



В качестве низкомолекулярного допанта был выбран 4-(10-диэтиламинодецилокси)азобензол (Azo), содержащий одновременно фотохромную азобензольную группу и функциональную третичную аминогруппу, способную к образованию комплекса с переносом протона при взаимодействии с полиакриловой кислотой (ПАК).



Azo

Выбор фотохромного допанта, способного к транс-цис-изомеризации под действием лазерного облучения, преследовал цель создания смесевых фоточувствительных композиций и исследование особенностей их фотооптического поведения, особенно в сопоставлении со свойствами азобензолсодержащих гребнеобразных ЖК-сополимеров, в которых азобензолные фрагменты ковалентно связаны с основной цепочкой макромолекулы и поведение которых уже хорошо изучено [26–30].

Для реализации указанной цели были поставлены следующие конкретные задачи: получение фотохромных смесей на основе ПАК и Azo с различной концентрацией исходных компонентов; изучение фазового состояния смесей с использованием методов оптической поляризационной микроскопии и ДСК; исследование фотооптического поведения ионсодержащих полимеров под действием лазерного облучения и установление влияния концентрации фотохромного допанта Azo на особенности кинетики роста и спада наведенного ДЛП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фотохромного красителя Azo описан в работе [14]. Azo: $T_{пл} = 58-60^\circ\text{C}$, $\lambda_{max} = 348 \text{ нм}$, $\epsilon_{max} = 2778 \text{ л/моль мм}$. ПАК получали радикальной полимеризацией акриловой кислоты в блоке, инициатор ДАК (2%). Средневязкостная молекулярная масса ПАК составляла 152000.

Смеси ПАК–Azo получали растворением исходных компонентов, взятых в соответствующих соотношениях в ТГФ, с последующим удалением растворителя и сушкой в вакууме при $100-110^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Состав комплексов ПАК–Azo считали равным составу исходной смеси ПАК и Azo. Получен ряд образцов ПАК–Azo с различной концентрацией (мол.%) фотохромного соединения.

Смесь	C-1	C-2	C-3	C-4
Мольное соотношение компонентов в смеси ПАК–Azo	1 : 0.2	1 : 0.4	1 : 0.6	1 : 0.8

Микрокалориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы “Mettler” (скорость нагревания 10 град/мин), микроскопические измерения – на поляризационном микроскопе “ПОЛАМ-Р-211”, снабженном нагревательной системой “Mettler FP-82”. Рентгенограммы полимеров снимали на

приборе УРС-55. Использовали CuK_α излучение с длиной волны 1.54 \AA . ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре “Specord M-80” фирмы “Carl Zeiss” (Jena); спектральное разрешение 4 см^{-1} .

Для изучения кинетики фотоиндуцированного ДЛП $\Delta n_{инд}$ использовали фотооптическую установку, детально описанную в работах [31, 32]. Вертикально поляризованный “пишущий” луч аргонового лазера ($\lambda_n = 488 \text{ нм}$, интенсивность $I = 0.035-0.125 \text{ Вт/см}^2$) направляли на выбранную часть полимерной пленки. Для регистрации фотоиндуцированных изменений в полимерной пленке ту же часть образца одновременно освещали “считывающим” лазерным лучом (He–Ne-лазер, $\lambda_c = 633 \text{ нм}$). Интенсивность считывающего луча, прошедшего через образец и анализатор, измеряли с помощью фотодиода и специальной регистрирующей системы. Значения $\Delta n_{инд}$ определяли по сдвигу фаз $\varphi(t)$ между компонентами считывающего луча, поляризованными параллельно и перпендикулярно поляризации “пишущего” луча. Для измерения поглощения “пишущего” луча, проходящего через исследуемый образец, использовали мониторный канал.

Образцы для фотооптических исследований готовили в стеклянной сандвичевой ячейке; толщину полимерного слоя регулировали с помощью тефлоновых прокладок. Использовали аморфизованные (оптически изотропные) образцы, получаемые быстрым охлаждением ЖК-полимеров из изотропного расплава в стеклообразное состояние.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение фотохромных смесей ПАК–Azo

Фотохромные смеси C-1–C-4 получали смешением ПАК и третичного амина Azo, используя ТГФ в качестве общего растворителя.

Протекание реакции между компонентами ПАК и Azo подтверждали ИК-спектроскопическими исследованиями (рис. 1). ИК-анализ показал, что увеличение концентрации третичного амина в смеси ПАК–Azo приводит к уменьшению интенсивности полос, лежащих в интервалах $3100-3700$ и $1650-1750 \text{ см}^{-1}$, обусловленных валентными колебаниями $\nu_{\text{O-H}}$ и $\nu_{\text{C=O}}$ соответственно. Данные изменения ИК-спектра обусловлены убылью карбоксильных групп акриловой кислоты с ростом концентрации Azo. На образование комплекса с переносом протона указывает также появление полос 2505 и 2610 см^{-1} , обусловленных валентным колебанием N–H. Сходный характер

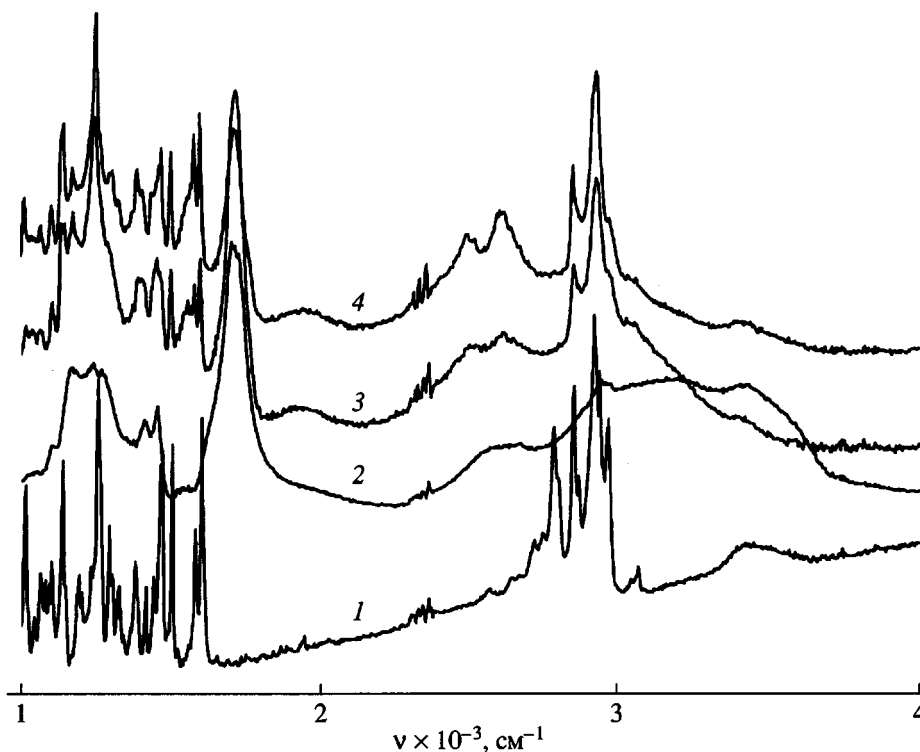
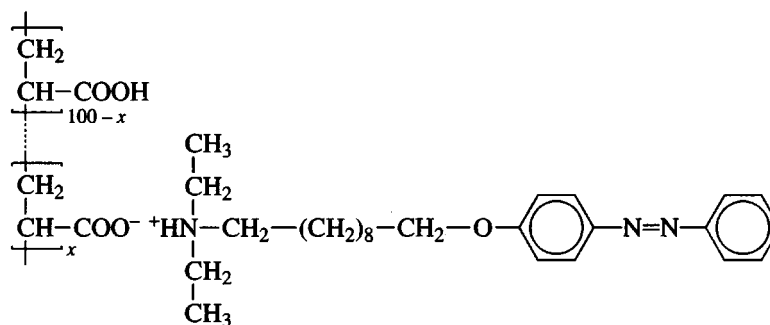


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров Azo (1), ПАК (2), а также их смесей С-2 (3) и С-4 (4).

продуктов реакции ПАК–третичный амин обнаружен в работах [6–9]. Структура смесей при не-

полном замещении кислотных групп ПАК молекулами амина Azo представлена ниже.



Как показали детальные спектральные исследования модельных соединений, проведенные в работе [8], в образовании комплексов кислот с третичными аминами существенную роль играют также внутримолекулярные бифуркатные водородные связи. Кроме того, в исследованной смеси ПАК–Azo не исключена возможность образования комплекса с переносом заряда.

На рис. 2 приведена фазовая диаграмма смесей ПАК–Azo, построенная на основании данных ДСК, поляризационной микроскопии и рентгеновского анализа. На рис. 3 представлены ДСК-кри-

вые Azo и исследованных смесей С-1–С-4. Увеличение содержания фотохромной добавки слабо влияет на температуры стеклования T_c смесей С-1 и С-2. При этом T_c смесей С-1 и С-2 заметно меньше, чем для ПАК. Для образцов С-3 и С-4 стеклование на кривых ДСК не обнаруживается из-за перекрывания с интенсивным эндотермическим пиком ($\Delta H = 124$ Дж/г), вызванным плавлением кристаллической структуры Azo.

Введение фотохромного допанта в аморфный полимер приводит к индукции ЖК-порядка при соотношении ПАК–Azo = 1 : 0.4 (28.6 мол. % Azo).

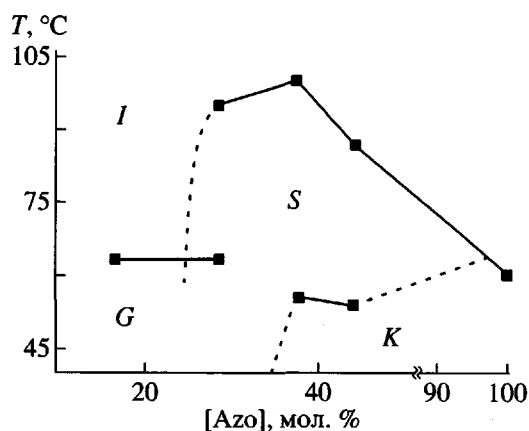


Рис. 2. Фазовая диаграмма смеси ПАК–Азо.

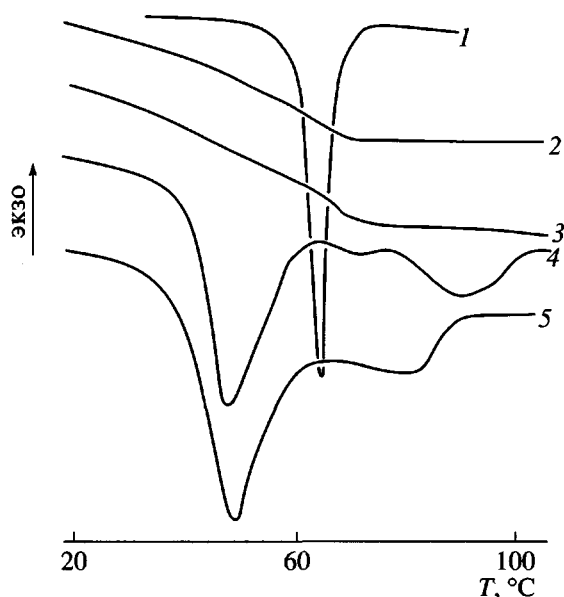


Рис. 3. ДСК-кривые, снятые в режиме нагрева, для фотохромного допанта Азо (1) и смесей С-1 (2), С-2 (3), С-3 (4) и С-4 (5). Масштаб кривых для разных смесей различен.

В то же время на кривых ДСК пик плавления ЖК-фазы в смеси С-2 отсутствует, что, по-видимому, обусловлено низким значением энтальпии перехода. Температура просветления $T_{пр}$ данной смеси, по данным поляризационной микроскопии, составила 93°C. Для смесей С-3 и С-4 регистрируются два эндотермических пика, соответствующих плавлению кристаллической и ЖК-фазы. Высокие значения теплот плавления ЖК-фазы, $\Delta H = 6-8$ Дж/г, а также наличие малоугловых рефлексов на рентгенограммах смесей указывают на образование смектической фазы в образцах С-2–С-4. Детальное исследование ЖК-структуры смесей является предметом дальнейшего исследо-

вания. Увеличение концентрации Азо приводит к некоторому повышению температуры просветления $T_{пр}$ смесей вплоть до состава ПАК–Азо = 1 : 0.6 (37.5 мол.% Азо). Дальнейшее увеличение доли фотохромного допанта сопровождается падением $T_{пр}$.

Таким образом, исследование фазового состояния смесей показало, что присоединение длинных палочкообразных молекул Азо к полимерным цепям ПАК посредством ионных связей приводит к появлению гребнеобразного полимера, образующего термотропную ЖК-фазу смектического типа.

Фотооптическое поведение смесей

Для фотооптических исследований использовали аморфизованные образцы, полученные быстрым охлаждением смеси из изотропного расплава до комнатной температуры. Аморфный характер полученных образцов подтверждался их оптической прозрачностью.

Рассмотрим особенности фотооптических процессов, происходящих в пленках смесей С-1–С-4 под действием лазерного облучения. В данной части работы особое внимание будет уделено влиянию содержания фотохромного допанта Азо на особенности и параметры кинетических кривых роста наведенного ДЛП.

На рис. 4 в логарифмических координатах показаны изменения $\Delta n_{инд}$ для образцов смесей, выраженные в виде временной зависимости фазового сдвига ϕ/π между компонентами считывающего луча, поляризованными параллельно и перпендикулярно электрическому вектору “пишущего” луча. Для всех смесей лазерное облучение приводит к появлению и нарастанию фазового сдвига ϕ/π при облучении.

В соответствии с общепринятой моделью [31] фотоиндуцированных превращений при облучении пленки поляризованным светом при временах экспозиции $t < 0.5$ с наблюдается быстрый линейный рост ДЛП, связанный с *транс-цис*-изомеризацией молекул красителя. Момент *транс-цис*-перехода параллелен плоскости поляризации активирующего облучения, что приводит к появлению анизотропии в системе. Дальнейшее облучение сопровождается многочисленными циклами *транс-цис-транс*-изомеризации, в результате чего наблюдается эффект фотоориентации молекул красителя в направлении, перпендикулярном электрическому вектору “пишущего” луча.

Для смеси С-1 кинетическая кривая роста сдвига фаз ϕ/π (рис. 4, кривая 1) имеет типичный

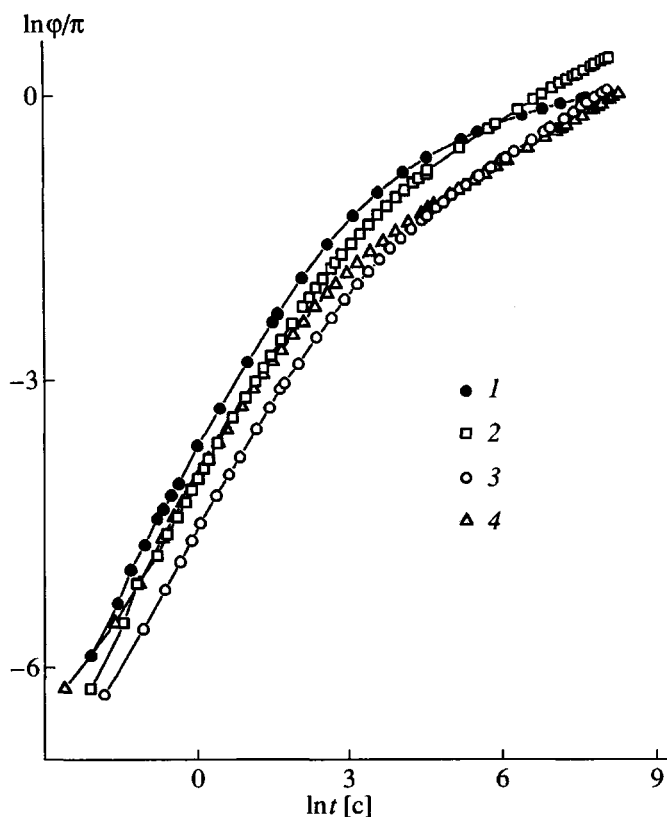


Рис. 4. Рост сдвига фаз φ/π в зависимости от продолжительности облучения пленок С-1 (1), С-2 (2), С-3 (3) и С-4 (4), снятые при комнатной температуре. Интенсивность облучения $P = 0.035 \text{ Вт/см}^2$.

для фотохромных сополимеров вид [31, 32]. При облучении образца в течение некоторого времени t достигается некоторое стационарное значение $\Delta n_{\text{инд}}$. Для описания кинетики роста и спада ДЛП с учетом поглощения лазерного излучения в образце использовали уравнение [32]

$$\varphi(t) = \frac{2\pi\Delta n_{\text{max}}}{\lambda_c \alpha} \left\{ \ln K - \int_1^K \exp\left[-\left(\frac{\hat{t}}{z}\right)^\beta\right] \frac{dz}{z} \right\}; \quad (1)$$

$$\hat{t} = \frac{t}{\tau_0}; \quad C = \tau I,$$

где $\lambda_c = 633 \text{ нм}$ – длина волны “считывающего” луча, τ – характерное время нарастания ДЛП на поверхности образца, α – коэффициент поглощения полимерной пленки для записывающего луча, $\ln K = \alpha d$, d – толщина образца; β – константа в функции Колярауша–Вильямса–Ваттса

$$\Delta n = \Delta n_{\text{max}} [1 - \exp[-(t/\tau)^\beta]] \quad (2)$$

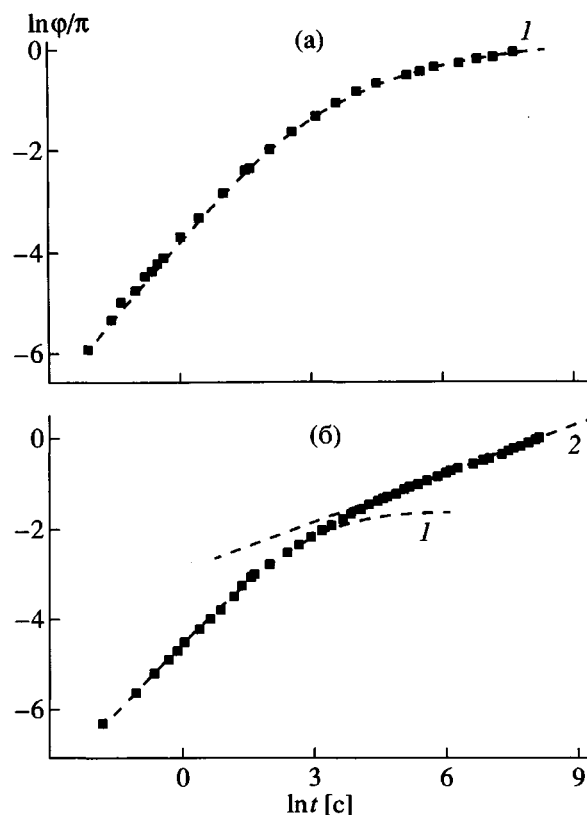


Рис. 5. Рост сдвига фаз φ/π в зависимости от длительности облучения пленок С-1 (а) и С-3 (б) ($P = 0.035 \text{ Вт/см}^2$). Точки – экспериментальные данные, штриховые линии – расчет с использованием уравнений (1) и (3). 1 – быстрый, 2 – медленный процессы.

Кривая нарастания $\Delta n_{\text{инд}}$ для С-1 хорошо описывается формулой (1) (штриховая линия 1 на рис. 5а).

На кинетических кривых смесей С-2–С-4 (рис. 5, кривые 2–4), в отличие от С-1, имеется дополнительный медленный линейный участок роста $\Delta n_{\text{инд}}$ (штриховая линия 2 на рис. 5б). Таким образом, увеличение содержания фотохромного допанта Азо существенно изменяет форму кинетических кривых.

Для смесей С-2–С-4 экспоненциальное приближение (1) дает плохое совпадение с экспериментальными данными, поэтому для описания временной зависимости фазового сдвига φ/π кинетическую кривую разбивали на две части (рис. 5б). Первую “быструю” часть аппроксимировали уравнением (1). Вторую “медленную” часть, соответствующую почти линейному росту φ/π , описывали той же функцией (1) для $\hat{t} \ll 1$

$$\varphi/\pi = Bt^\beta \quad (3)$$

Таблица 1. Характеристики и основные кинетические параметры смесей, использованных для фотооптических экспериментов (мощность лазерного луча $P = 0.035 \text{ Вт/см}^2$); $\Delta n_{\text{max}} = \Delta n_1 + \Delta n_{\text{II}}$. Облучение проводили при комнатной температуре

Образец	d , мкм	$\Delta n/\alpha$, мкм	C , Дж/см ²	α , мкм ⁻¹ (488 нм)	$\Delta n_1 \times 10^3$	β	β	B , с ^{-β}	$\Delta n_{\text{II}} \times 10^3$
C-1	46	0.048	0.22	0.14	6.6 ± 0.3	1 ± 0.01	Отсутствует		
C-2	48	0.032	0.20	0.14	4.4 ± 0.2	1 ± 0.01	0.25 ± 0.01	0.10 ± 0.004	5.2 ± 0.2
C-3	23	0.025	0.25	0.11	2.9 ± 0.1	1 ± 0.01	0.35 ± 0.02	0.05 ± 0.002	11.2 ± 0.2
C-4	27	0.017	0.10	0.16	2.8 ± 0.1	1 ± 0.01	0.32 ± 0.02	0.07 ± 0.003	8.0 ± 0.3

Примечание. Значения Δn_{II} приведены для времени облучения 3400 с.

Здесь B – некоторая константа. Результаты расчета кинетических параметров для смесей C-1–C-4, проведенные с использованием уравнений (1) и (3), суммированы в табл. 1.

Появление медленного процесса при увеличении содержания красителя довольно необычно. Действительно, в смесях ПАК–Azo меняется только концентрация красителя, что должно количественно отразиться лишь на кинетических параметрах роста фотоиндуцированного ДЛП, а не затрагивать вид кривой роста сдвига фаз.

Наблюдаемые закономерности, по-видимому, являются следствием различных структурных перестроек в полимерной пленке образца C-1 и в пленках образцов C-2–C-4 в ходе лазерного облучения. Как показали данные микрокалориметрии и оптической поляризационной микроскопии, смесь C-1 аморфна, и только для этого образца кинетическая кривая имеет классический вид.

Смеси C-2–C-4 образуют ЖК-фазу смектического типа (рис. 3). Как отмечалось в экспериментальной части, фотооптический эксперимент проводили с использованием аморфизованных образцов, получаемых быстрым охлаждением ЖК-смесей из изотропного расплава в стеклообразное состояние. Несмотря на то что образцы оптически прозрачны (изотропны), в них могут присутствовать элементы локального ЖК-порядка. Кроме того, фотоориентация фотохромных молекул в ряде случаев приводит к формированию ЖК-фазы в ходе лазерного облучения [31–34].

Основная причина появления дополнительно медленного участка на кинетической кривой, на наш взгляд, связана с постепенным появлением ЖК-порядка в аморфизованном образце в ходе лазерного облучения. Облучаемая смесь постоянно “подпитывается” ЖК-фазой, что создает условия для роста ДЛП. Например, для смеси C-1

максимально достижимая величина ДЛП ограничена низкими значениями упорядоченности аморфных соединений². Появление ЖК-фазы увеличивает максимально достижимую величину параметра порядка фотохромных групп, способствуя росту ДЛП в ходе облучения. Таким образом, индуцирование ЖК-порядка в ходе облучения, с одной стороны, по-видимому, замедляет процесс фотоориентации, а с другой, – создает условия для роста ДЛП.

Как видно из табл. 1, увеличение содержания фотохромного допанта сопровождается закономерным уменьшением ДЛП быстрого процесса Δn_1 , что косвенно указывает на уменьшение доли аморфной части в образцах. В то же время вклад медленного процесса в ДЛП Δn_{II} растет. Например, для смесей C-2, C-3 и C-4 он составляет 54, 79 и 74% соответственно.

Важно отметить, что, согласно литературным данным [31, 32], для аморфных и ЖК-пленок кинетика фотоиндуцированного ДЛП имеет классический вид и описывается уравнением (1). На наш взгляд, решающий фактор, приводящий к образованию дополнительной ветви на кинетической кривой, состоит именно в постепенном появлении ЖК-фазы в аморфизованной пленке в ходе лазерного облучения.

Образование ЖК-фазы в ходе лазерного облучения подтверждается следующим экспериментом. Методом оптической поляризационной микроскопии были измерены температуры исчезновения ДЛП $T_{\text{пр}}^*$ в участках аморфизованной пленки, повергнутых лазерному облучению. Предварительно образцы прошли термическую обработку в течение 7 сут при 70°C, что на ~10°C превышает

² Согласно литературным данным, параметр ориентации аморфных пленок составляет величину ~0.2 [31], что существенно ниже аналогичной характеристики для ЖК-полимеров (~0.8) [33].

Таблица 2. Влияние длительности хранения при $20 \pm 2^\circ\text{C}$, а также термической обработки на величину $\Delta n_{\text{инд}}$ для смесей С-1–С-4

Смесь	Значение $\Delta n_{\text{инд}} \times 10^3$			
	исходный образец	длительность хранения		термическая обработка при 70°C в течение 7 дней*
		1 ч	1 год	
С-1	6.6 ± 0.3	3.7 ± 0.3	Отсутствует	Отсутствует
С-2	16.3 ± 0.2	11.5 ± 0.3	10.8 ± 0.3	6.5 ± 0.3
С-3	14.1 ± 0.2	10.3 ± 0.3	10.1 ± 0.3	10.0 ± 0.3
С-4	13.9 ± 0.2	12.0 ± 0.3	11.8 ± 0.3	15.0 ± 0.2

* Термическую обработку проводили для образцов, предварительно хранившихся при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 1 года.

T_c смесей. Такие условия благоприятны для формирования ЖК-фазы в аморфизованных смесях ПАК–Азо, что должно способствовать усилению фотостимулированной ориентации мезогенных групп [31]. Ниже приведены полученные значения $T_{\text{пр}}^*$ и величины $T_{\text{пр}}$ для исходных смесей ПАК–Азо.

Образец	С-2	С-3	С-4
$T_{\text{пр}}/T_{\text{пр}}^*, ^\circ\text{C}$	95/85	100/95	87/75

Измеренные температуры просветления $T_{\text{пр}}^*$ достаточно близки к $T_{\text{пр}}$ исходных смесей ПАК–Азо (рис. 2). Нагревание полимерной пленки практически не сказывается на ее оптических свойствах – образцы сохраняют оптическую прозрачность. В выбранных условиях наведенное ДЛП для смеси С-1 полностью исчезает, что указывает на отсутствие в этом образце фотоиндуцированного ЖК-порядка. В то же время в образцах С-2–С-4 ДЛП сохраняется (табл. 2) вплоть до $T_{\text{пр}}^*$. Таким образом, эксперимент подтверждает предположение о формировании элементов ЖК-порядка в образцах аморфизованных смесей в процессе лазерного облучения.

На рис. 6 приведены кривые релаксации смесей С-1, С-2 после выключения лазерного облучения. На начальном этапе (время 0–10 с) спад наведенного ДЛП удовлетворительно описывается в рамках уравнения (3). При $t > 10$ с наблюдаются существенные отклонения от функции Кольрауша–Вильямса–Ваттса. Ниже приведены величины β , полученные для начального участка спада

ДЛП (интенсивность облучения лазерным лучом $P = 0.035 \text{ Вт/см}^2$).

Образец	С-1	С-2	С-3	С-4
β	0.85 ± 0.012	0.81 ± 0.058	0.75 ± 0.007	0.69 ± 0.01

Величина β характеризует ширину спектра времен релаксации протекающих в пленке фотооптических процессов.

Как оказалось, для всех исследованных случаев $\beta < 1$. Это свидетельствует об одновременном протекании множества процессов, отличающихся друг от друга по характеристическим временам τ . Величина β сильно отличается от значения β в процессе нарастания ДЛП в смесях С-1–С-4 ($\beta \sim 1$, табл. 1). Таким образом, механизмы релаксации и роста ДЛП оказываются различными.

Как было отмечено выше, рост ДЛП на начальном этапе определяется процессом *транс-цис*-изомеризации, в то время как при выключении облучения начинается одновременно происходить множество процессов: темновая *цис-транс*-релаксация, исчезновение различных структурных образований, способных существовать в фотостационарном состоянии. Другими словами, идет достижение нового фотостационарного состояния.

Величина спада фазового сдвига ϕ/π за время 0.5 ч для смесей С-1–С-4 после лазерного облучения мощностью $P = 0.035 \text{ Вт/см}^2$ в течение 3400 с представлена ниже.

Образец	С-1	С-2	С-3	С-4
Величина спада $\phi/\pi, \%$	44	32	27	14

С увеличением содержания фотохромного допанта уменьшается величина спада ϕ/π , что объяс-

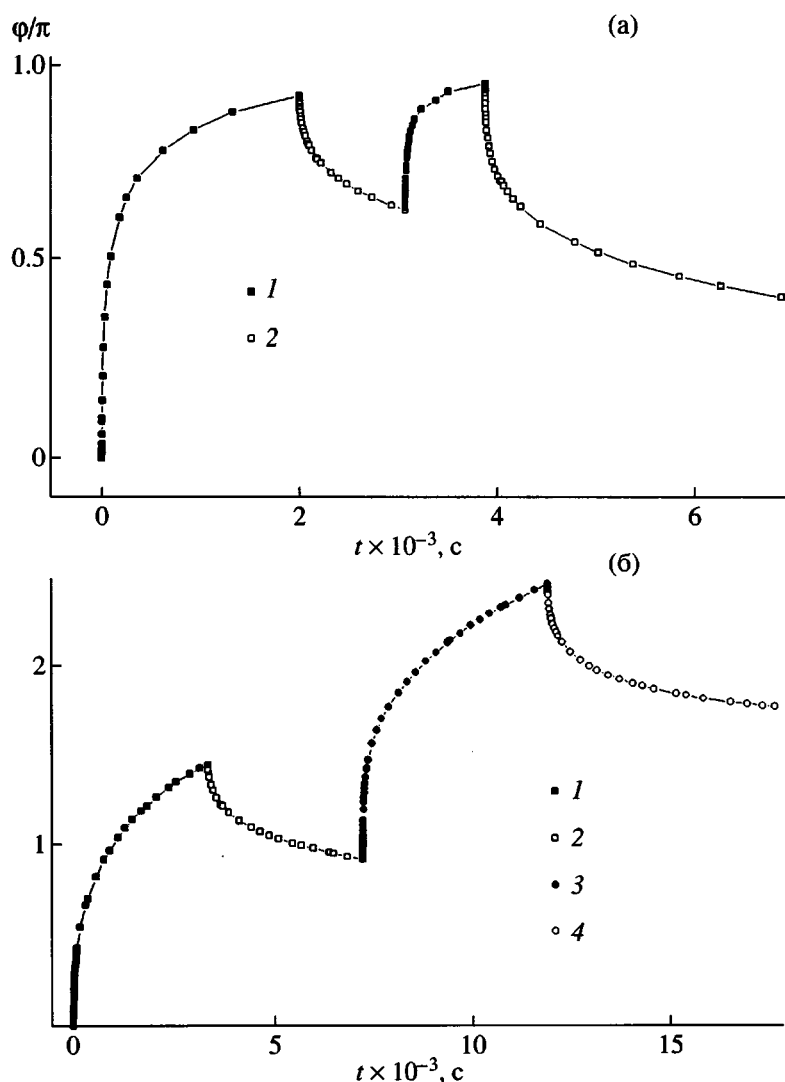


Рис. 6. Рост (1, 3) и спад (2, 4) фазового сдвига φ/π для смесей С-1 (а) и С-2 (б). Интенсивность лазерного облучения P на участках 1 и 3 составляет 0.035 и 0.125 Вт/см² соответственно.

няется совершенствованием фазового состояния смесей в ходе облучения. Достигнутый при активации светом ориентационный порядок, эффективнее фиксируется в ЖК-фазе, чем в аморфном состоянии.

Влияние длительности хранения и термической обработки смесей ПАК–Azo на величину ДЛП представлено в табл. 2. Как было указано выше, для образца С-1 менее чем за 1 год наблюдается полное исчезновение фотоиндуцированного ДЛП. Смеси С-2–С-3 достаточно стабильны во времени, а также устойчивы к термообработке. Более того, обнаружено, что термообработка образца С-4 приводит к значительному росту ДЛП. Аналогичный эффект на образцах аморфизован-

ных ЖК-полимеров обнаружен в работах [31, 32]. По мнению авторов [32], он обусловлен самопроизвольным совершенствованием ориентированной ЖК-структуры в участках полимерной пленки, подвергнутых облучению.

Рассмотрим поведение систем при циклическом облучении (рис. 6). Смесь С-1 подвергнута облучению по следующей схеме. Начальное облучение ($P = 0.035$ Вт/см²)–релаксация–повторная экспозиция с той же интенсивностью–релаксация. Для образца С-2 мощность повторной экспозиции увеличена до 0.125 Вт/см². В процессе цикла плоскость поляризации активирующего луча не изменялась.

Для образца С-1 (рис. 6а) скорость фотохимических изменений при начальном облучении ($C = 0.22$ Дж/см²) больше скорости при повторной экспозиции ($C = 0.15$ Дж/см²). Это можно объяснить наличием к моменту повторного облучения некоторой величины ДЛП, что указывает на частичную ориентацию молекул красителя. Сдвиг фаз для первого и повторного цикла облучения достигает фотостационарного значения; при длительном облучении обсуждаемые кривые стремятся к одному и тому же значению сдвига фаз. Иная ситуация наблюдается для образцов С-2–С-4. Повторное облучение мощностью 0.125 Вт/см² приводит к существенному росту сдвига фаз, а фотостационарное состояние при повторном облучении не достигается (рис. 6б).

ВЫВОДЫ

Получен ряд ионсодержащих смесей ПАК с низкомолекулярным фотохромным допантом Azo. При увеличении концентрации Azo наблюдается индукция смектической фазы. Исследование фотооптического поведения смесей С-1–С-4 показало, что лазерное облучение приводит к появлению наведенного ДЛП, а выключение облучения сопровождается некоторым падением ДЛП. Остаточное ДЛП стабильно в течение длительного времени. Обнаружено, что, в отличие от классических азосодержащих ЖК-полимеров, на кинетической кривой роста фазового сдвига аморфизованных образцов С-2–С-4 появляется дополнительная медленная часть. Обнаруженная особенность фотооптического поведения, по-видимому, вызвана формированием ЖК-фазы в ходе облучения лазерным облучением аморфизованных пленок фотохромных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Paleos C.M., Tsiourvas D., Photis Dais* // *Liq. Cryst.* 1989. V.5. № 6. P. 1747.
2. *Ujue S., Iimura K.* // *Chem. Lett.* 1990. P. 995.
3. *Bazuin C.G., Brandys F.A., Eve T.M., Plante M.* // *Macromol. Symp.* 1994. V. 84. P. 183.
4. *Lei H., Zhao Y.* // *Polym. Bull.* 1993. V. 31. P. 645.
5. *Bazuin C.G.* Mechanical and Thermophysical Properties of Polymer Liquid Crystals / Ed. by Brostow W. London: Chapman and Hall, 1998. P. 59.
6. *Bazuin C.G., Tork Amir* // *Macromolecules.* 1995. V.28. № 26. P. 8877.
7. *Tsiourvas D., Paleos C.M., Skoulios A.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 23. P. 7191.
8. *Тальрозе Р.В., Платэ Н.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 11. С. 1766.
9. *Talrose R.V., Kuptsov S.A., Sycheva T.I., Bezborodov V.S., Plate N.A.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 28. P. 8689.
10. *Gohy J.F., Vanhoorne P., Jerome R.* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 10. P. 3376.
11. *Барматов Е.Б., Пebaлк Д.А., Барматова М.В., Шibaев В.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 1999. Т. 41. № 8. С. 1281.
12. *Barmatov E., Pebalk D., Barmatova M., Shibaev V.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. V. 21. № 7. P. 369.
13. *Barmatov E., Prosvirin A., Barmatova M., Galyametdinov Yu., Haase W, Shibaev V.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. V. 21 № 6. P. 281.
14. *Барматов Е.Б., Медведев А.В., Иванов С.А., Барматова М.В., Шibaев В.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 2. С. 261.
15. *Барматов Е.Б., Пebaлк Д.А., Барматова М.В., Шibaев В.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 1. С. 53.
16. *Барматов Е.Б., Пebaлк Д.А., Барматова М.В., Шibaев В.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 2. С. 252.
17. *Barmatov E.B., Barmatova M.V., Chenskay T.B., Shibaev V.P.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1999. V. 332. P. 2941.
18. *Барматов Е.Б., Барматова М.В., Ченская Т.Б., Гроховская Т.Е., Шibaев В.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 1999. Т. 41. № 3. P. 488.
19. *Kato T., Frechet M.J.* // *Macromolecules.* 1989. V. 22. № 9. P. 3818.
20. *Kato T., Frechet M.J.* // *Macromol. Symp.* 1995. V. 98. P. 311.
21. *Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P.* // *Liq. Cryst.* 1997. V. 23. № 3. P. 447.
22. *Барматов Е.Б., Барматова М.В., Гроховская Т.Е., Шibaев В.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 4. С. 535.
23. *Shibaev V.P., Barmatov E.B., Barmatova M.V.* // *Colloid Polym. Sci.* 1998. V. 276. № 8. P. 662.
24. *Barmatov E.B., Bobrovsky A.Yu., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P.* // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1999. V. 37. № 16. P. 3215.
25. *Barmatov E., Barmatova M., Kremer F., Shibaev V.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. V. 201. № 17. P. 2597.
26. *Барматов Е.Б., Барматова М.В., Kremer F., Шibaев В.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 4. С. 665.
27. *Filippov A.P., Andropov V.V., Barmatov E.B., Kremer F., Barmatova M.V., Shibaev V.P.* // *Liq. Cryst.* 2000. V. 27. № 12. P. 1585.
28. *Barmatov E., Filippov A., Andreeva L., Barmatova M., Kremer F., Shibaev V.* // *Macromol. Rapid Commun.* 1999. V. 20. P. 521.
29. *Барматов Е.Б., Медведев А.В., Иванов С.А., Барматова М.В., Шibaев В.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 3. С. 468.
30. *Natansohn A., Rochon P., Gosselin J., Xie S.* // *Macromolecules.* 1992. V. 25. P. 2268.

31. *Shibaev V.P., Kostromin S.G., Ivanov S.A.* // *Polymers as Electrooptical Active Media* / Ed. by Shibaev V.P. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
32. *Шибяев В.П., Костромин С.Г., Иванов С.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1997. Т. 39. № 1. P. 43.
33. *Stumpe J., Fischer Th., Rutloh M., Meier J.R.* // *Polym. Prepr.* 1998. V. 39. № 2. P. 308.
34. *Shibaev V.P.* // *Int. J. Polym. Mater.* 2000. 45. № 3/4. P. 307.

Phase State and Photooptical Behavior of Photochromic Ion-Containing Compositions of Poly(acrylic acid) and 4-(10-Diethylaminodecyloxy)azobenzene

E. B. Barmatov*, A. V. Medvedev*, S. A. Ivanov**, and V. P. Shibaev*

* *Faculty of Chemistry, Moscow State University, Lenin gory, Moscow, 119899 Russia*

** *Faculty of Physics, Moscow State University, Lenin gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—New photochromic amorphous and ion-containing comb-shaped LC polymers were prepared by the protonation of amino groups of tertiary amine, 4-(10-diethylaminodecyloxy)azobenzene, by the carboxylic groups of poly(acrylic acid). When the concentration of a photochromic additive in the composition is equal to ~29 mol %, the smectic phase is formed. For the amorphized compositions, the development of birefringence induced by laser irradiation was studied. As compared with the classical nematic comb-shaped LC polymers containing azo benzene groups, the corresponding kinetic curve describing an increase in the phase difference is characterized by an additional slow component. The above photooptical behavior may be conceivably related to the development of an LC phase as induced by the laser irradiation of the amorphized films of photochromic compositions.