

# Фотохромные жидкокристаллические блок-сополимеры как материалы для голографической записи дифракционных оптических элементов с рабочим диапазоном во всей области видимого спектра

М. А. Бугаков<sup>1</sup>, Н. И. Бойко<sup>1</sup>, В. П. Шибаетов<sup>1</sup>, В. Audia<sup>2</sup>, G. Cipparrone<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup> Physics Department, University of Calabria, Rende, Cosenza, Italy

<sup>3</sup> IPCF-CNR LiCryL, University of Calabria, Rende, Cosenza, Italy

В работе показана возможность создания различных дифракционных оптических элементов, используя метод голографической записи в пленках фотохромных жидкокристаллических (ЖК) блок-сополимеров, содержащих водородно-связанные азобензольные группы. Для достижения рабочего спектрального диапазона, охватывающего всю область видимого спектра, разработан подход к удалению азобензольных групп из пленок блок-сополимеров после голографической записи, обеспечивающий сохранение записанного оптического элемента. Установлено, что микросегрегированная структура, характерная для блок-сополимеров, имеет ключевое значение для реализации разработанного подхода. Изучена взаимосвязь между химическим строением, морфологией фотохромных ЖК блок-сополимеров, процессами голографической записи и ее сохранения при удалении азобензольных групп из пленок ЖК блок-сополимеров.

*Ключевые слова:* фотохромные блок-сополимеры, поляризационные дифракционные решетки, азобензолсодержащие полимеры, запись голографических дифракционных решеток.

*Цитирование:* Бугаков, М. А. Фотохромные жидкокристаллические блок-сополимеры как материалы для голографической записи дифракционных оптических элементов с рабочим диапазоном во всей области видимого спектра / М. А. Бугаков, Н. И. Бойко, В. П. Шибаетов, В. Audia, G. Cipparrone // HOLOEXPO 2021 : XVIII Международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2021. — С. 257–261.

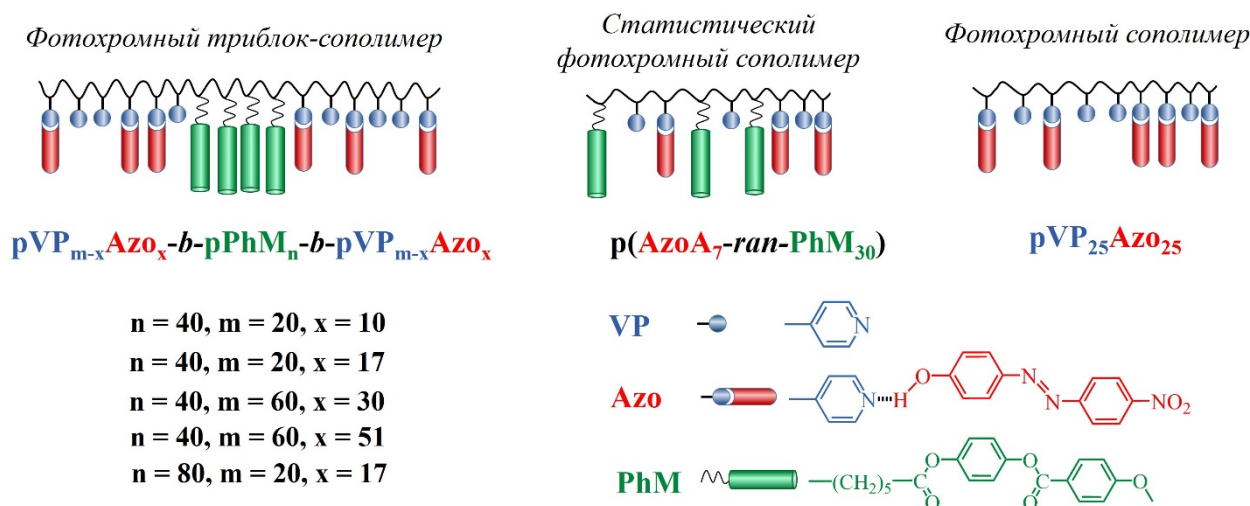
## Введение

Жидкокристаллические (ЖК) полимеры представляют значительный интерес для создания различных оптических элементов [1–4] вследствие присущей им анизотропии физических свойств, чувствительности к внешним полям, а также способности образовывать пленки. Введение в ЖК полимеры фотохромных групп, в частности азобензольных, позволяет управлять оптическими свойствами пленок таких полимеров, например, их двулучепреломлением, с помощью света определенной длины волны и поляризации [5, 6]. Это позволяет рассматривать азобензолсодержащие ЖК полимеры как эффективную среду для голографической записи и получения разнообразных дифракционных решеток, в том числе и поляризационных [7–11]. Однако, из-за чувствительности азобензольных групп к излучению синей и зеленой части видимого спектра, рабочий диапазон полученных оптических элементов, как правило, ограничивается красной и ближней ИК областью спектрального диапазона.

Одним из способов расширения рабочего диапазона оптических элементов на основе азобензолсодержащих ЖК полимеров является удаления фотохромных групп из образца пленки полимера после оптической записи. Реализация такого подхода была продемонстрирована нами на примере фотохромных симметричных ЖК триблок-сополимеров гребнеобразного строения [12]. Исследованные ЖК триблок-сополимеры содержали в периферийных субблоках водородно-связанные азобензольные группы, а центральные субблоки включали ковалентно-присоединенные нефотохромные фенилбензоатные фрагменты. В пленках таких блок-сополимеров записывали изображение, путем их облучения линейно-поляризованным светом через маску. Изображение маски, записанное в полученных образцах за счет фотоиндуцированного двулучепреломления, сохранялось после удаления азобензольных групп, которые экстрагировали путем выдерживания пленки полимера в специально подобранной органическом растворителе.

Исходя из вышесказанного, целью данной работы стала реализация голографической записи поляризационных дифракционных решеток в аморфизованных пленках азобензолсодержащих полимеров, с последующим удалением азобензольных фрагментов из полимерной пленки. Это позволило получить поляризационные дифракционные решетки, не поглощающие во всем диапазоне видимого света. В качестве азобензолсодержащих полимеров нами были использованы ЖК триблок-сополимеры симметричного строения с центральным нефотохромным нематогенным субблоком и периферийными фотохромными аморфными субблоками (рис. 1). Всего было изучено пять ЖК триблок-сополимеров, отличающихся степенью полимеризации составляющих их субблоков и содержанием фотохромных групп. Также были исследованы модельные полимеры: фотохромный полимер, моделирующий поведение фотохромного субблока триблок-сополимеров и статистический сополимер (рис. 1). Для исследования возможности голографической записи использовали аморфизованные пленки сополимеров, полученные методом *spin-coating*. Для записи решеток пленки полимеров облучали интерференционной картиной от двух лучей аргонового лазера ( $\lambda = 457$  нм,  $P = 50$  мВт) поляризованных циркулярно и имеющих противоположную поляризацию. Период интерференционной картины задавался углом между лучами и был равен 25 мкм. За процессом записи решеток наблюдали по интенсивности 1-ого дифракционного максимума дифракционной картины красного луча (He-Ne лазер,  $\lambda = 633$  нм). Дифракционную эффективность (ДЭ) рассчитывали как процентное отношение интенсивности первого дифракционного максимума к исходной интенсивности пробного луча.

Набор образцов ЖК блок-сополимеров, исследованных в работе, позволил проследить влияние объемной доли центрального и периферийных фотохромных субблоков, а также соотношение между пиридиновыми фрагментами и низкомолекулярным азобензольным производным на дифракционную эффективность записываемых решеток в аморфизованных пленках триблок-сополимеров. Полученные значения ДЭ для образцов ЖК блок-сополимеров лежат в диапазоне от 17% до 67% в зависимости от состава триблок-сополимера [13]. В ходе



**Рис. 1.** Химическая структура фотохромных триблок-сополимеров и модельных полимеров (фотохромного сополимера и статистического сополимера) изученных в работе

облучения интерференционной картиной для рассматриваемых ЖК блок-сополимеров характерно отсутствие модуляция толщины пленки т. е. наблюдается запись только поляризационной дифракционной решетки без поверхностно-рельефной. Установлено, что термический отжиг образцов ЖК блок-сополимеров с записанными голографическими решётками выше их температуры стеклования приводит к росту ДЭ за счет образования нематической ЖК фазы. В случае модельного фотохромного полимера ( $pVP_{25}Azo_{25}$ ) и статистического сополимера ( $pAzoA_7-ran-PhM_{30}$ ) достигаемые значения ДЭ были существенно ниже (0,09 и 0,30, соответственно), что указывает на меньшую эффективность данных полимеров как сред для голографической записи по сравнению с триблок-сополимерами. Кроме того, термический отжиг образцов модельных полимеров не вызывал роста ДЭ записанных в них решеток, поскольку данные полимеры не образуют ЖК фазы.

Для расширения рабочего спектрального диапазона записанных решеток разработана методика удаления азобензольных фрагментов из плёнок полимеров путем выдержки образцов в специально подобранном органическом растворителе (диэтиловом эфире). Используя данный подход удалось практически полностью удалить азобензольные фрагменты из пленок ЖК триблок-сополимеров и получить практически бесцветные пленки, не поглощающие излучение видимого диапазона. При этом, в случае ЖК триблок-сополимеров записанные предварительно дифракционные решетки сохранялись, в то время как для статического сополимера, имеющего то же соотношение мономерных звеньев, что и один из триблок-сополимеров, удаление азобензольных групп приводило к стиранию записанной решетки. Это указывает, что ключевое значение для сохранения записанной решетки при удалении азобензольных групп имеет микрофазовое расслоение, наличие которого было доказано для всех исследованных триблок-сополимеров методом просвечивающей электронной микроскопии. Стоит отметить, что удаление азобензольных фрагментов приводило к некоторому падению

ДЭ, величина которого зависела от соотношения объёмных долей фотохромного и нефотохромного субблока. Путем подбора оптимального соотношения объёмных долей субблоков, составляющих блок-сополимер удалось минимизировать падение ДЭ при вымывании азобензольного производного.

Таким образом, в данной работе показана возможность голографической записи поляризованных дифракционных решеток в аморфизованных пленках фотохромных ЖК триблок-сополимеров, содержащих водородно-связанные азобензольные группы, проведен анализ влияния строения триблок-сополимеров на дифракционную эффективность записанных решеток, оптимизировано соотношение объёмных долей субблоков триблок-сополимеров для достижения относительно высокой дифракционной эффективности и показана возможность удаления фотохромных групп с целью расширения рабочего спектрального диапазона полученных дифракционных решеток.

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-13-00029).

### Список источников

- [1] **Nersisyan, S.** [Fabrication of liquid crystal polymer axial waveplates for UV-IR wavelengths](#) / S. Nersisyan, N. Tabiryan, D. M. Steeves, B. R. Kimball // Optics Express. — 2009. — Vol. 17. — № 14. — P. 11926–11934.
- [2] **Yin, K.** [Reflective Polarization Volume Lens with Small f-Number and Large Diffraction Angle](#) / K. Yin, Z. He, S. Wu // Advanced Optical Materials. — 2020. — Vol. 8. — № 11. — P. 2000170. — 7 p.
- [3] **De Sio, L.** [Beam shaping diffractive wave plates \[Invited\]](#) / L. De Sio, D. E. Roberts, Z. Liao, J. Hwang, N. Tabiryan, D. M. Steeves, B. R. Kimball // Applied Optics. — 2018. — Vol. 57. — № 1. — P. A118–A121.
- [4] **Ryabchun, A.** [Cholesteric Liquid Crystal Materials for Tunable Diffractive Optics](#) / A. Ryabchun, A. Bobrovsky // Advanced Optical Materials. — 2018. — Vol. 6. — № 15. — P. 1800335. — 20 p.
- [5] **Bobrovsky, A.** [Comparative study of photoorientation phenomena in photosensitive azobenzene-containing homopolymers and copolymers](#) / A. Bobrovsky, N. Boiko, V. Shibaev, J. Stumpe // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 2004. — Vol. 163. — № 3. — P. 347–358.
- [6] **Bugakov, M.** [Functionally integrated liquid crystalline photochromic triple block copolymer with locally light- and thermal-controllable sub-blocks](#) / M. Bugakov, N. Boiko, V. Shibaev // Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics — 2016. — Vol. 54. — № 16. — P. 1602–1611.
- [7] **Vapaavuori, J.** [Efficient surface structuring and photoalignment of supramolecular polymer—azobenzene complexes through rational chromophore design](#) / J. Vapaavuori, V. Valtavirta, T. Alasaarela, J.-I. Mamiya, A. Priimagi, A. Shishido, M. Kaivola // Journal of Materials Chemistry. — 2011. — Vol. 21. — № 39. — P. 15437–15441.
- [8] **Priimagi, A.** [Efficient Surface-Relief Gratings in Hydrogen-Bonded Polymer–Azobenzene Complexes](#) / A. Priimagi, K. Lindfors, M. Kaivola, P. Rochon // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2009. — Vol. 1. — № 6. — P. 1183–1189.
- [9] **Sobolewska, A.** [Biphotonic photochromic reaction results in an increase in the efficiency of the holographic recording process in an azo polymer](#) / A. Sobolewska, J. Zawada, S. Bartkiewicz // Langmuir. — 2014. — Vol. 30. — № 1. — P. 17–21.

- [10] **Provenzano, C.** [Polarization Holograms in a Bifunctional Amorphous Polymer Exhibiting Equal Values of Photoinduced Linear and Circular Birefringences](#) / C. Provenzano, P. Pagliusi, G. Cipparrone, J. Royes, M. Piñol, L. Oriol // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2014. — Vol. 118. — № 40. — P. 11849–11854.
- [11] **Cipparrone, G.** [Polarization Holographic Recording in Amorphous Polymer with Photoinduced Linear and Circular Birefringence](#) / G. Cipparrone, P. Pagliusi, C. Provenzano, V. P. Shibaev // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2010. — Vol. 114. — № 27. — P. 8900–8904.
- [12] **Bugakov, M.** [Azobenzene-containing liquid crystalline block copolymer supramolecular complexes as a platform for photopatternable colorless materials](#) / M. Bugakov, N. Boiko, S. Abramchuk, X. Zhu, V. Shibaev // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2020. — Vol. 8. — № 4. — P. 1225–1230.
- [13] **Audia, B.** [Photopatterning of Azobenzene-Containing Liquid Crystalline Triblock Copolymers: Light-Induced Anisotropy and Photostabilization](#) / B. Audia, M. A. Bugakov, N. I. Boiko, P. Pagliusi, G. Cipparrone, V. P. Shibaev // *Macromolar Rapid Communications*. — 2020. — Vol. 41. — № 20. — P. 2000384. — 7 p.