

ЛАБОРАТОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИМЕРОВ

кафедра высокомолекулярных соединений

2009-2014



Заведующий лабораторией

Шибяев Валерий Петрович

доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН,

Заслуженный деятель науки РФ, Заслуженный профессор МГУ,
Лауреат Государственной премии СССР и Ломоносовской премии МГУ

ОСНОВНОЕ НАУЧНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ

Дизайн, синтез и изучение структурно-оптических, электро- и фотооптических свойств многофункциональных жидкокристаллических (ЖК) полимеров и ЖК композитов.

ЦЕЛЬ

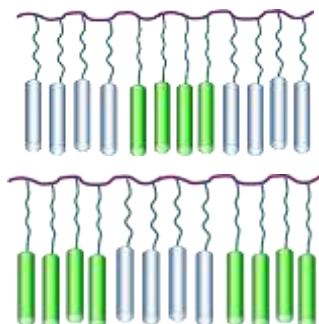
Создание нового поколения стимул-чувствительных, свето- и электроуправляемых материалов для оптики, фотоники, оптоэлектроники, голографии и сенсорики

Многофункциональные гребнеобразные ЖК полимеры, сополимеры и блок-сополимеры – самоорганизованные, функционально-интегрированные полимерные системы

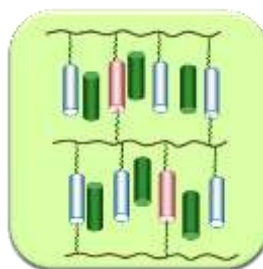


Мезогенные группы количественно доминируют в макромолекуле и определяют их самоорганизацию с образованием ЖК фазы. Остальные боковые группы отвечают за функциональные свойства ЖК полимеров. Сочетание физико-химических свойств макромолекулярных веществ (пленки, пластики, покрытия) со сложной многоуровневой иерархией супрамолекулярной структурой жидких кристаллов и заданной функциональностью боковых групп макромолекул обеспечивают возможность создания уникальных «умных» полимерных систем с термо-, фото- и электроуправляемыми свойствами.

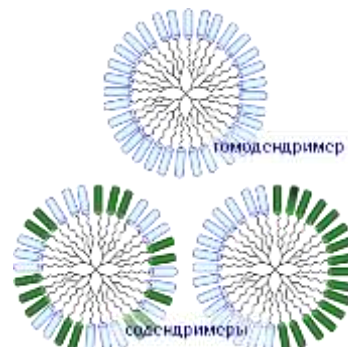
Тройные блок-сополимеры



Полимерные сетки и их ЖК композиты

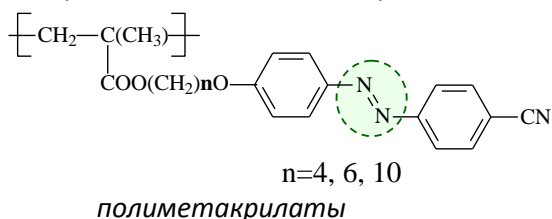


ЖК дендримеры



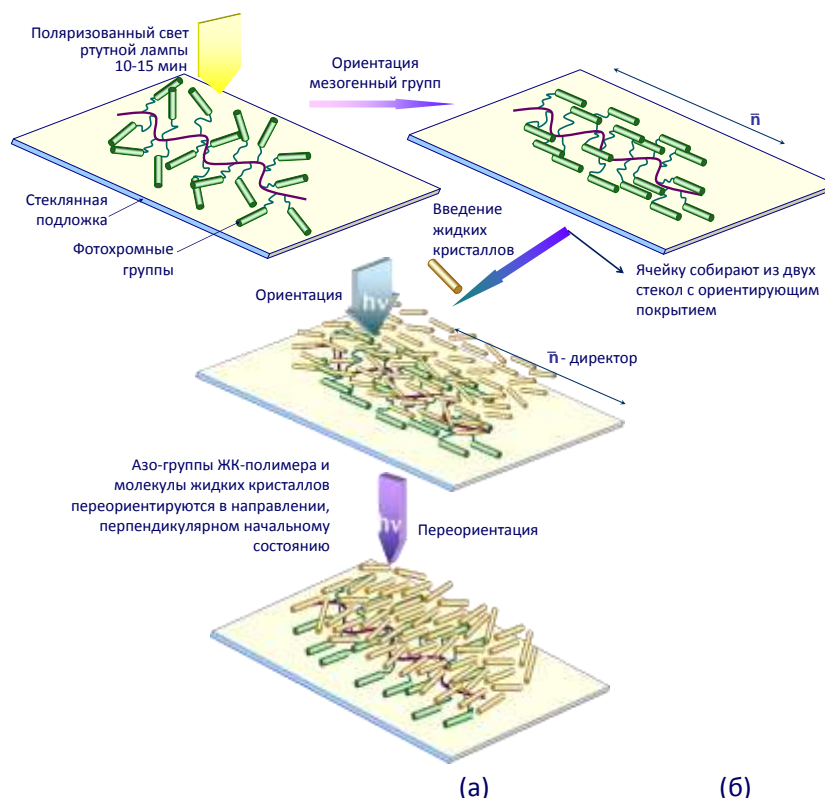
ЖК полимеры – «командные» поверхности для ориентации низкомолекулярных жидких кристаллов (НЖКр)

В последнее время нами активно развиваются исследования фотоориентационных процессов, происходящих в фотохромных ЖК полимерах под действием света. Эти работы направлены на разработку т.н. «командных» поверхностей и фотоориентантов для низкомолекулярных жидких кристаллов (НЖКр), применяемых в дисплейных технологиях. Используя метод «spin-coating» растворы фотохромных ЖК полимеров наносят на стеклянную (или иную подложку) и облучают поляризованным светом, получая таким образом тонкие покрытия на соответствующих субстратах.



Под действием света в пленочных покрытиях происходят процессы E-Z-E изомеризации фотохромных (в частности азобензольных групп) ЖК полимера (см. формулу слева) и наблюдается ориентация мезогенных фрагментов. Последующее нанесение НЖКр на ориентированную полимерную пленку вызывает ориентацию их молекул в направлении длинных осей мезогенных групп, как показано на рисунке.

Введение дихроичных красителей, ориентирующихся в том же направлении, позволяет рассчитать величину дихроизма (D), которая достигает больших величин ($D \sim 0.70-0.75$). Замечательно, что облучение таких ЖК ячеек поляризованным светом с иным направлением поляризации вызывает переориентацию боковых групп полимера и молекул НЖКр. Пример таких ЖК ячеек показан на рисунке (а-в).



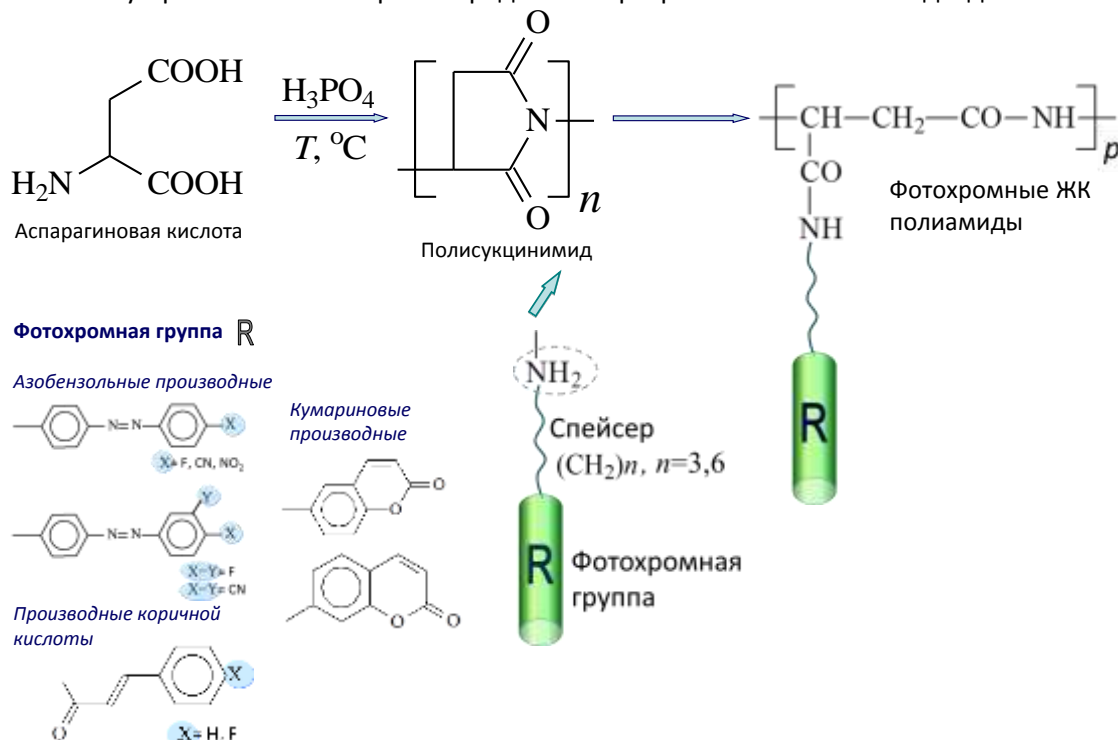
ЖК ячейки, облученные без маски (а) и через маску (б, в) при разном направлении поляризации света



Детально изучены механизм и кинетика ориентационных и переориентационных процессов, и рассмотрены возможности использования указанных процессов для записи скрытой информации, считываемой с применением поляризованного света.

ЖК фотохромные полиамиды – «командные» покрытия для ЖК дисплеев

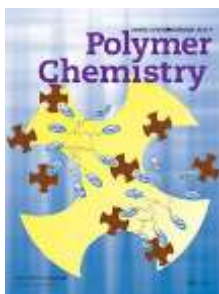
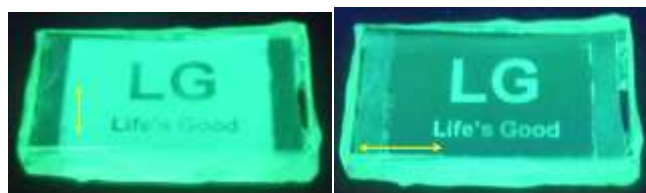
Работы по созданию «командных» покрытий нашли свое продолжение по сотрудничеству с фирмой LG-Chem (Корея), для которой, в отличие от использованных нами полиметакрилатов, имеющих недостаточно высокие температуры стеклования, был осуществлен дизайн и синтез гребнеобразных фотохромных полиамидов с разнообразными фотохромными группами для использования в ЖК дисплейных устройствах. Ниже кратко представлен разработанный нами подход.



Также как и в случае полиметакрилатов методом spin-coating раствор фотохромного полиамида наносили на стеклянную подложку и освещали поляризованным УФ-светом, что вызывало ориентацию боковых фотохромных групп полимера. Последующее нанесение НЖКр приводило к ориентации их молекул. Полученные ЖК ячейки с флуоресцентным красителем в поляризованном свете представлены ниже. Фотохромные ЖК полиамиды характеризуются высокой температурой стеклования (150-170°C) и термостабильностью (250-260°C); их электрооптические характеристики не уступают известным коммерческим образцам

Свойства полученных ЖК ячеек

Дихроизм	0.69-0.72
VoltageHoldingRatio (VHR)	96.8-98.2%
Параметр яркости черного (BlackLuminance)	5 баллов



Публикации:

A. Ryabchun, A. Bobrovsky, S.-H. Chun, V. Shibaev «A novel generation of photoactive comb-shaped polyamides for the photoalignment of liquid crystals» // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, **2013**, 51, 19, 4031-4041

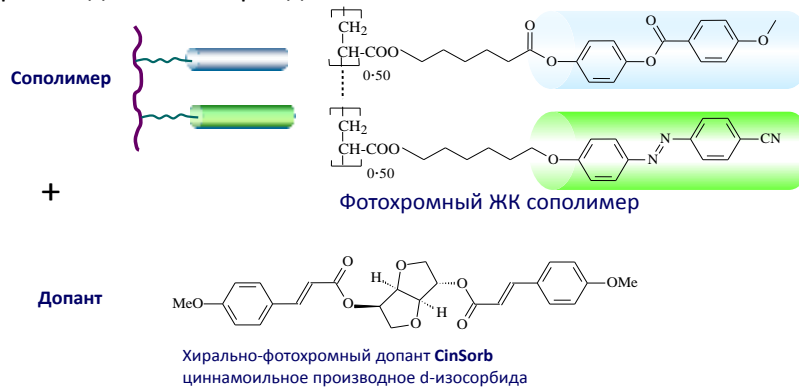
Патент 2011144372 Российской Федерации МПКС08F 289/00 «Фотореактивные полимеры на основе полиамидов и способы их получения» / **Шибаяев В.П., Бобровский А.Ю., Рябчун А.В.,** Уляхин С.Г., S.-H. Chun (Kr), D.-W. Yoo (Kr), S.Y. Hwang (Kr), M.-J. Lee (Kr); заявлено 01.11.2011; опубликовано 10.05.2013, Бюл. №13

Холестерические ЖК полимеры для записи двойного изображения

Среди ЖК полимеров особый интерес представляют холестерические ЖК полимеры, характеризующиеся спиральной супрамолекулярной структурой селективно отражающие свет в различном спектральном диапазоне в интервале от 400 нм до ИК-области. Введение в такие полимеры небольшой концентрации хирально-фотохромных допантов делает такие системы чувствительными к световому воздействию, что открывает интересные возможности для регулирования шага холестерической спирали (P) за счет изменения закручивающей силы допанта (β) под воздействием света в соответствии с уравнением (1):

$$P = 1/c\beta, \text{ где } c - \text{концентрация хиральных звеньев сополимеров или допанта (1).}$$

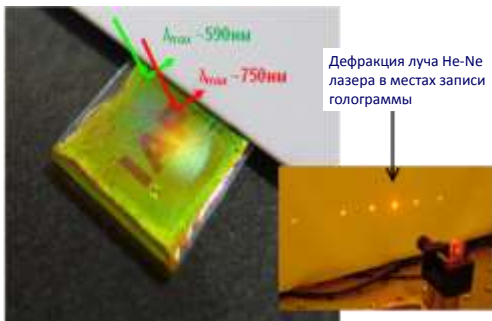
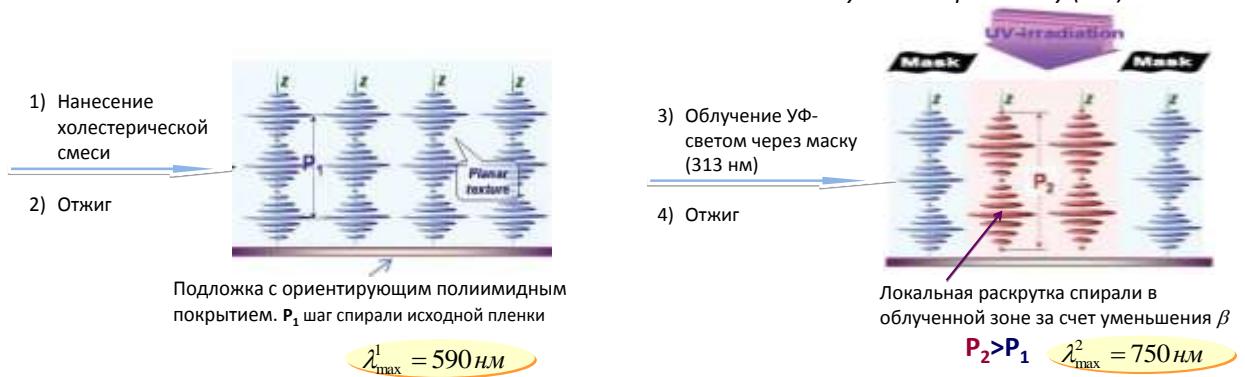
Исследование фото-оптических свойств холестерических полимеров проводили на примере азобензолсодержащего сополимера допированного хирально-фотохромным допантом на основе циннамоильного производного изосорбида.



Исходную холестерическую пленку, имеющую планарную ориентированную структуру подвергали УФ-облучению через маску с аббревиатурой Institute fur Angewandte Polymerforschung (IAP). Это приводит к изомеризации молекул допанта сопровождающейся изменением его геометрической формы и уменьшению закручивающей силы β . В соответствии с уравнением (1) в облученных местах пленки холестерическая спираль раскручивается и область селективного отражения света ($\lambda=590$ нм) смещается в длинноволновую спектральную область ($\lambda=750$ нм), а $P_2 > P_1$. Таким образом на зеленом фоне записывается изображение IAP красного цвета (см. рис.)

Исходная пленка

УФ-облучение через маску (IAP)

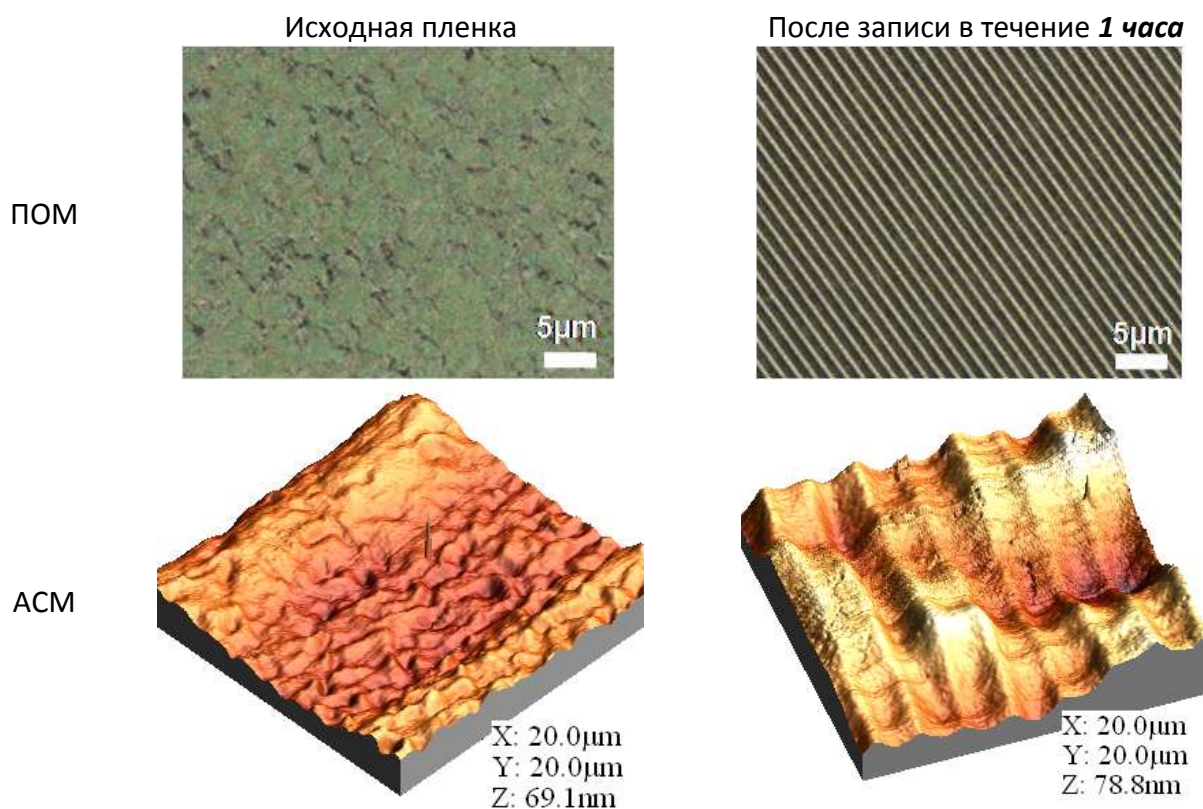


Далее проводится голографическая запись с помощью двух ортогонально-расположенных лучей аргонового лазера ($\lambda=488$ нм). Справа показана дифракционная картина с участка записанной голограммы видимой как яркое радужное отражение (слева).

Разработанные ЖК холестерические системы позволяют осуществлять двойную запись как в виде цветных изображений и голограмм, что позволяет их использовать в качестве эффективных средств защиты от копирования и подделки банкнот, ценных бумаг и другой продукции.

Голографическая запись на холестерических ЖК пленках – метод создания периодической наноструктурированной текстуры полимерных пленок (surface relief grating)

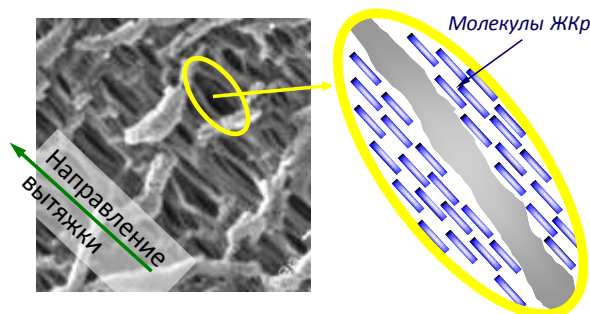
Используя те же холестерические полимеры, описанные в предыдущем разделе, нами было проведено изучение кинетики изменения оптических свойств (циркулярного дихроизма) полимерной пленки и дифракционной эффективности во время голографического эксперимента. На представленных ниже микрофотографиях показаны поверхности пленки, полученные с помощью поляризационно-оптического микроскопа (ПОМ) и рельефы поверхности, снятые с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) до и после записи голограммы в течение 1 часа. Исходная планарная структура характеризуется наличием т.н. «маслянистых бороздок» типичных для холестерической мезофазы; рельеф поверхности пленки содержит некоторое количество «холмов» и «впадин». После облучения появляются четко видимые светлые и темные полосы, а рельеф поверхности характеризуется синусоидальной структурой. Периодичность наблюдаемого рельефа поверхности имеет наноразмерный диапазон, которым, как показало изучение, можно управлять за счет варьирования шага спирали холестерической структуры и толщины пленки.



Создание заданного рельефа поверхности, величиной которого можно управлять с помощью светового воздействия представляет значительный интерес для изучения процессов адсорбции низкомолекулярных веществ и биологических препаратов, создания гидрофильных и гидрофобных поверхностей при изучении поверхностных и каталитических явлений происходящих на границе раздела фаз.

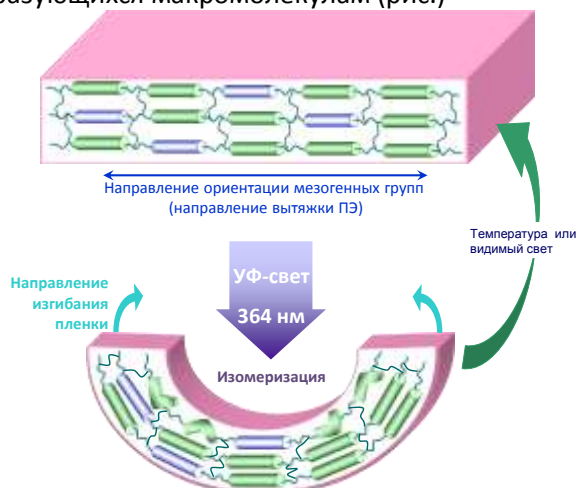
Фотоактюаторы на основе ЖК композитов пористых пленок полиэтилена (ПЭ)

Пористая растянутая пленка ПЭ использована нами как «микроконтейнер» для ориентации молекул жидких кристаллов (ЖКр)



В полимерную пленку можно дополнительно вводить небольшое количество дихроичного красителя. Такие фотохромные пленки могут использоваться как фотохромные материалы для записи информации при облучении поляризованным светом.

Введение ЖК смесей фотохромных (азобензольных) мономеров в пористые пленки ПЭ и их полимеризация ведет к образованию ориентированной ЖК сетки в объеме пор пленки ПЭ. Молекулы мономеров ориентируются стенками пор, задавая ориентацию мезогенным группам образующихся макромолекулам (рис.)



Облучение УФ-светом таких полимер-стабилизированных сшитых пористых пленок ПЭ приводит к изомеризации фотохромных азобензольных групп, изменению их размеров и контракции пленки.

УФ-облучение фотохромных ЖК композитов ПЭ сопровождается их механической деформацией – пленка сгибается при включении УФ-света и разгибается при выключении облучения (см. рис.).

Разработанный нами принцип представляет собой пример создания фотомеханических актюаторов, совершающих механическую работу за счет фотоиндуцированных реакций изомеризации. Данный принцип может быть положен в основу создания искусственных «мускулов» и робототехнических устройств.



A. Ryabchun, A. Bobrovsky, J. Stumpe, V. Shibaev « Novel generation of liquid crystalline photo-actuators based on stretched porous polyethylene films» // Macromolecular Rapid Communications, **2012**, 33, 11, 991–997

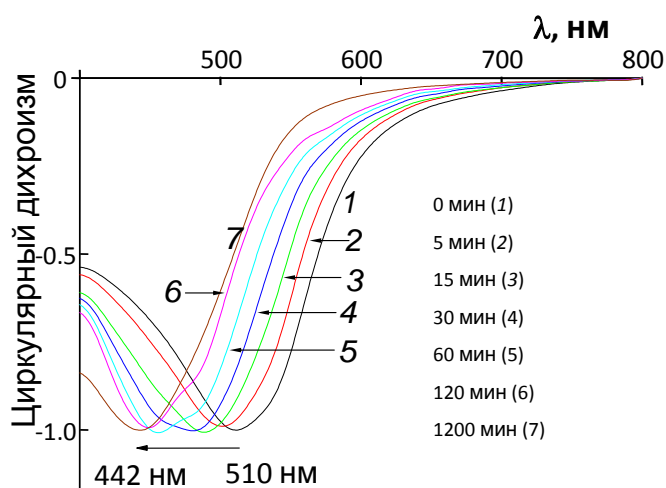
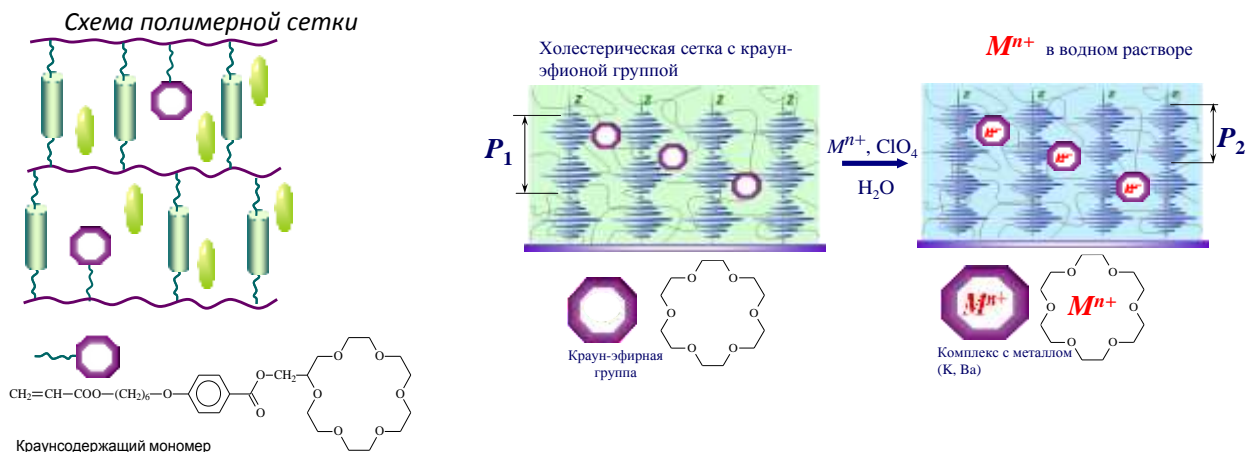
A. Bobrovsky, V. Shibaev, G. Elyashevich, E. Rosova, A. Shimkin, V. Shirinyan, Kung-LungCheng,



«Photochromic composites based on porous stretched polyethylene filled by nematic liquid crystal mixtures» // Polymer for Advanced Technologies, **2010**, 21, 2, 100-112

Фотохромные холестерические ЖК сетки – сенсоры для ионов металлов

Впервые на основе полимер-стабилизированных холестерических ЖК композитов получены сенсорные пленки, содержащие краун-эфирные фрагменты, оптические свойства которых чувствительны к комплексообразованию с ионами калия и бария. Для получения подобных пленок были использованы смеси жидких кристаллов с моно- и бифункциональным акрилатом, хиральным допантом и синтезированным нами краун-эфирным мономером. Схема строения полимерной сетки и структура краунсодержащего мономера показана на рисунке (слева).



Полимерные ЖК пленки имеют спиральную холестерическую структуру и при образовании комплексов с ионами металлов в их водных растворах M^{n+} (K^+ и Ba^{++}) изменяют величину шага холестерической спирали (рис. справа). Это сопровождается значительным сдвигом спектра циркулярного дихроизма в коротковолновую область (рис. слева). При этом шаг холестерической спиральной структуры уменьшается $P_2 < P_1$.

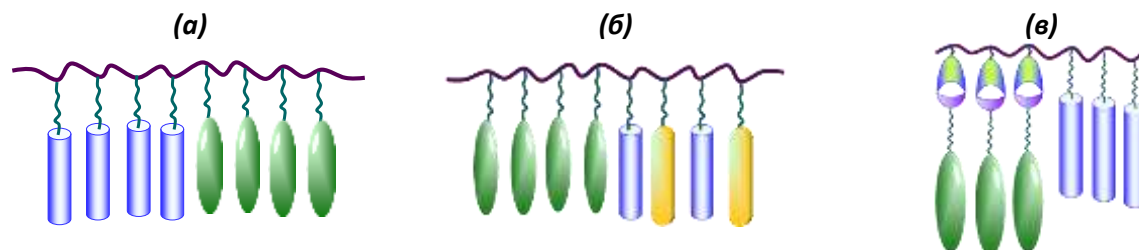
Полученные холестерические шитые полимерные пленки могут быть использованы в качестве стимул-чувствительных материалов легко откликающихся своими оптическими свойствами (т.е. селективным отражением света и шагом холестерической спирали) на взаимодействие с ионами щелочных и щелочноземельных металлов



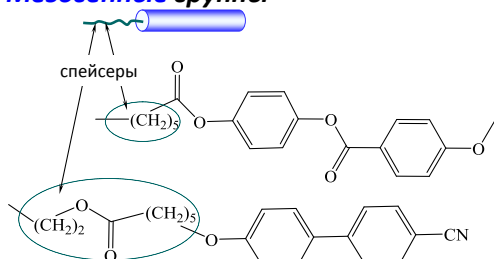
V. Stroganov, A. Ryabchun, A. Bobrovsky, V. Shibaev A novel type of crown ether-containing metal ions optical sensors based on polymer-stabilized cholesteric liquid crystalline films // Macromolecular Rapid Communications, **2012**, 33, 21, 1875-1881

Жидкокристаллические блок-сополимеры

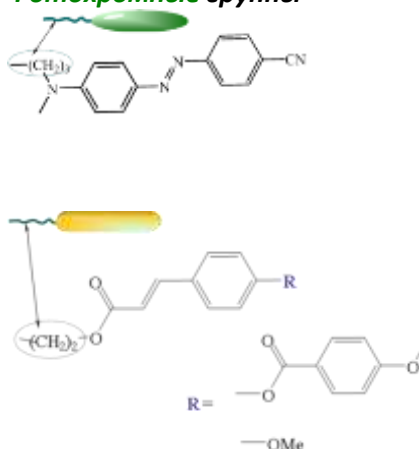
Проводится синтез фотохромных блок-сополимеров, мезогенные группы которых ковалентно (а, б) и нековалентно (через водородную связь) (в) связаны с основной цепью с помощью спейсеров разной длины. Начато исследование фазового состояния, оптических и фотооптических свойств этих необычных и сложных по структуре ЖК блок-сополимеров, сочетающих свойства составляющих их компонентов.



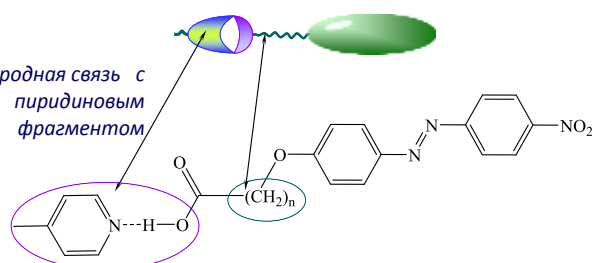
Мезогенные группы



Фотохромные группы



Водородная связь с пиридиновым фрагментом



Бугаков М.А., Бойко Н.И., Черникова Е.В., Шibaев В.П. «Синтез фотохромных жидкокристаллических триблок-сополимеров методом псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи» // Высокомолекулярные соединения, серия Б, **2013**, 55, 5, 591

Шibaев В.П., Иванов М.Г., Бойко Н.И., Черникова Е.В. «Новый подход к синтезу жидкокристаллических трехблочных сополимеров с холестерической структурой» // Доклады академии наук, **2009**, 427, 4, 492



В представленных работах сотрудников лаборатории разработана стратегия молекулярного дизайна и получено новое поколение электро-, фото- и термоактивных ЖК полимерных систем и композитов для их использования в оптике, оптоэлектронике, голографии, фотонике, сенсорике, для дисплейной и робото- техники.

Материалы для
обратимой и необратимой
записи и хранения черно-
белой и цветной
информации



Оптические элементы
– поляризаторы,
спектрозональные
фильтры, отражатели,
фазовые пластинки

Фоточувствительные
сенсорные материалы
на полимерных
холестериках

Фотоактивные свето-
и
электроуправляемые
молекулярные
переключатели



Флуоресцентные
ЖК материалы с
наночастицами и
квантовыми
точками

ЖК полимеры и ЖК композиты

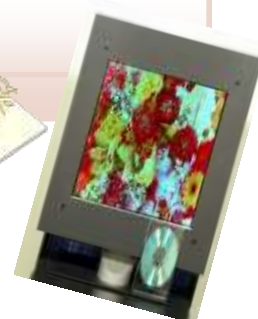
Фотомеханические
актюаторы на основе
ЖК композитов и
сшитых полимеров



Наноструктурированные
покрытия и пленки



Фотоориентируемые и
ориентирующие
(командные) покрытия



Премии и награды за пять лет (2009-2014)

Бобровский А.Ю.,
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник



Премия Президента Российской Федерации для молодых ученых в области науки и инноваций за 2009 год.

Рябчун А.В.,
кандидат химических наук, научный сотрудник

Научная стипендия фонда Alexander von Humboldt, Германия, 2013
Стипендия Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова талантливым молодым ученым, Москва, 2012
Научный грант Doctoral Candidates and Young Academics and Scientists by German Academic Exchange Service (DAAD), Германия, 2011
Победитель конкурса «Лучшие аспиранты РАН», Россия, 2010
Стипендия южно-корейской компании «LG-Chem», Москва, 2010



Бугаков М.А.,
аспирант

Диплом за лучший доклад молодого ученого на Шестой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры — 2014» (вручает проректор МГУ, академик РАН Хохлов А.Р.)
Премия и диплом за лучший доклад молодого ученого на конференции «Ломоносов-2014»



Количество грантов, гос. контрактов и х/д, РФФ (2009-2014)

Гранты РФФИ:

инициативные (а)	4
ориентированные фундаментальные научные исследования по актуальным междисциплинарным темам (офи-м)	4

Грант РФФИ для молодых ученых (номер проекта 12-03-31115), 2012 (Рябчун А.В.)

Российский Научный фонд

Конкурс: «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами» 2014-2016

Грант 14-1300379: «Новое поколение фото- и электроуправляемых ЖК полимеров и ЖК композитов для фотоники: дизайн и синтез макромолекул различной архитектуры, контроль супрамолекулярной структуры и оптических свойств», руководитель – **Шibaев В.П.** (дхн, проф., чл-корр. РАН)



Контракт с фирмой LG-Chem

«Синтез и изучение фотохромных полиамидов для создания фотоориентантов для ЖК дисплеев», руководитель – **Шibaев В.П.** (дхн, проф., чл-корр. РАН), 2010-2013

Контракт с Industrial Technology Research Institute (ITRI) (Тайвань)

«Фотохромные жидкокристаллические композиты на основе полиэтилена», руководитель – **Шibaев В.П.** (дхн, проф., чл-корр. РАН), 2009



ЗАЩИТА КАНДИДАТСКИХ И ДОКТОРСКИХ ДИССЕРТАЦИЙ

Докторская диссертация

Бобровский А.Ю., в.н.с.

Многофункциональные фотохромные жидкокристаллические полимерные системы

2010

Кандидатские диссертации

Рябчун А.В., аспирант (*руководитель*: Бобровский А.Ю., внс, дхн)

Фотоиндуцированные и ориентационные процессы в жидкокристаллических (ЖК) полимерах и ЖК композитах

2012

Лецинер И.Д., аспирант (*руководитель*: Бойно Н.И., внс, дхн)

Амфифильные карбосилановые дендримеры с мезогенными группами - синтез, фазовое поведение и самоорганизация в тонких пленках.

2009

Образцов А.А., аспирант (*руководитель*: В.П. Шibaев, проф.)

Водородно-связанные жидкокристаллические полимерные смеси с низкомолекулярными фотохромными допантами

2009

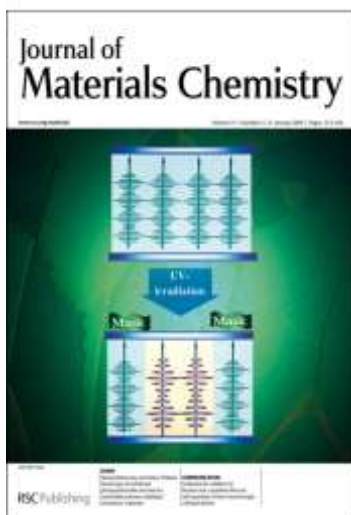
Медведев А.С., аспирант (*руководитель*: В.П. Шibaев, проф.)

Фотохромные краунсодержащие гребнеобразные жидкокристаллические полимеры

2009

НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

A. Bobrovsky, V. Shibaev
 «Novel type of combined photopatternable and electro-switchable polymer-stabilized cholesteric materials» // Journal of Material Chemistry, **2009**, 19, 3, 366 – 372 (основной результат данной работы помещен на обложку журнала)

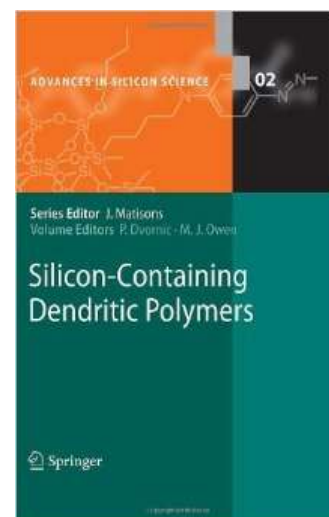


В.П. Шибяев
 «Жидкокристаллические полимеры – прошлое, настоящее и будущее» // Высокомолекулярные соединения, серия А, **2009**, 51, 11, 1863-1929

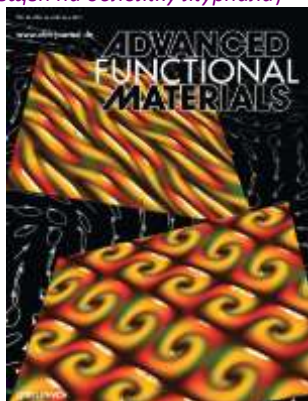


В.П. Шибяев
 «Жидкокристаллические полимерные системы – от прошлого к настоящему» // Высокомолекулярные соединения, серия А, **2014**, 56, 6, 593-630

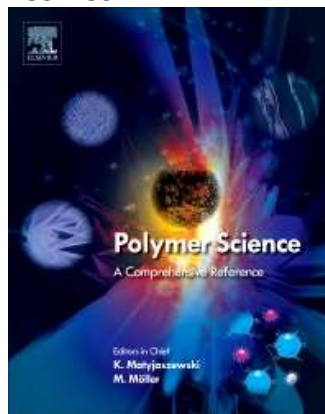
V.P. Shibaev, N.I. Boiko,
 «Liquid crystalline silicon-containing dendrimers» // in book “Silicon-containing dendritic polymers” (Eds. P. Dvornik, M. Owen), Springer, London, **2009**, 237-283



U. Ruiz, P. Pagliusi, C. Provenzano, V.P. Shibaev, G. Cipparrone «Supramolecular chiral structures: smart polymer organization guided by 2D polarization light patterns» // Adv. Funct. Mater., **2012**, 22, 14, 2964–2970 (основной результат данной работы помещен на обложку журнала)

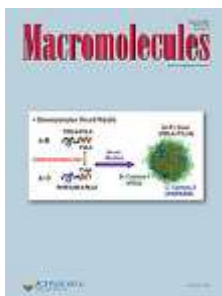


V.P. Shibaev глава 1.10: «Liquid Crystalline polymers» / Polymer Science: A Comprehensive reference (Eds. K. Matyjaszewski, M. Moller), Энциклопедическое издание, Elsevier B.V., **2012**, 1, 259-285



A. Bobrovsky, V. Shibaev,
 «Polarised light-induced orientation and reorientation processes and unexpected ‘memory effect’ in side-chain azobenzene-containing LC polymers» // Liquid Crystals, **2012**, 39, 3, 339–345





A. Bobrovsky, V. Shibaev, A. Bubnov, V. Hamplová, M. Kašpar, M. Glogarova «Effect of molecular structure on chiro-optical and photo-optical properties of smart liquid crystalline polyacrylates» // *Macromolecules*, **2013**, 46, 11, 4276–4284

I.D. Leshchiner, N.I. Boiko, J. Kumar, R.M. Richardson, A.M. Muzafarov, **V.P. Shibaev**. Synthesis and physical behavior of amphiphilic dendrimers with layered organization of hydrophilic and hydrophobic blocks // *Colloid and Polymer Science*, **2013**, 291, 4, 927-936



O. Sinitsyna, A. Bobrovsky, I. Yaminsky, **V. Shibaev** «Peculiarities and mechanism of surface topography changes in photochromic cholesteric oligomer-based films» // *Colloid and Polymer Science*, **2014**, 292, 7, 1567-1575

Важнейшие Российские и Международные конференции

25-th International Liquid Crystals Conference, Ireland, Dublin, 2014

A. Bobrovsky, V. Shibaev «Light-induced surface mass-transfer phenomena in photochromic LC polymer systems», (invited lecture), abstr., PE17

Шестая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры-2014», Москва, 2014

В.П. Шibaев «Жидкокристаллические полимеры – от прошлого к настоящему» (пленарный доклад)

А.Ю. Бобровский, В.П. Шibaев «Фотохромные ЖК полимеры и ЖК фотоактюаторы»

Н.И. Бойко, М.А. Бугаков, М.Г. Иванов, В.П. Шibaев «Жидкокристаллические гребнеобразные триблок-сополимеры: взаимосвязь молекулярной архитектуры, фазового поведения, морфологии и оптических свойств»

XII Международная конференция по наноструктурированным материалам (NANO 2014), 13-18 июля, 2014, Москва, Россия

А.Ю. Bobrovsky, V.P. Shibaev «Light-Induced Surface Mass-Transfer Phenomena in Photochromic LC Polymer Systems», (invited lecture), abstr., p. 83

Вугаков М.А., Boiko N.I., Shibaev V.P. Effect of molecular architecture of azobenzene-containing LC copolymers on photoinduced orientation processes. abstr., p. 198.

8-ая Всероссийская научная конференция «Технология и материалы для экстремальных условий (фотоника и нанопотоника)», Звенигород, М.О., 2013

В.П. Шibaев, А.Ю. Бобровский, А.В. Рябчун «Жидкокристаллические (ЖК) многофункциональные полимеры и ЖК композиты – основные тенденции развития и применения», Материалы докладов, стр. 24-31

Первая Российская конференция по жидким кристаллам, Иваново, 2012

В.П. Шibaев «Жидкокристаллические (ЖК) полимеры и ЖК композиты – тенденции развития и перспективы», (пленарный доклад), тезисы, стр. 33

14-th International Topical Meeting «Optics of Liquid Crystals», Armenia, Yerevan, 2011

A. Bobrovsky, V. Shibaev «Multifunctional photochromic LC polymers systems» (invited lecture), abstr., I-5

Всероссийская конференция «Фотоника органических и гибридных наноструктур», Черноголовка, М.О., 2011

В.П. Шibaев «Фотоуправляемые жидкокристаллические (ЖК) полимеры и ЖК композиты», (пленарный доклад), тезисы, стр. 169

Пятая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры-2010», Москва, 2010

А.Ю. Бобровский, В.П. Шibaев «Многофункциональные фотохромные жидкокристаллические полимерные системы», (пленарный доклад), тезисы, стр. 81



В.П. Шibaев «Жидкие кристаллы – кентавры природы» // Природа, **2012**, 1, 61-69

В.П. Шibaев «Полимерные кентавры» // Природа, **2012**, 6, 12-24

Фестиваль науки в МГУ, 2010

Лекция **В.П. Шibaева**

«Кентавры природы – жидкие кристаллы и жидкокристаллические полимеры»



Выступление Шibaева В.П. в программе «Большая наука. Есть только миг.» ТВ ОР 2013