

POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Azopolimery supramolekularne powstałe na bazie wiązań wodorowych

Jolanta Konieczkowska¹⁾, Ewa Schab-Balcerzak^{1),*}

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.425

Streszczenie: Artykuł stanowi przegląd literatury dotyczącej fotoaktywnych polimerów supramolekularnych, w których tworzeniu wykorzystano niekowalencyjne oddziaływania — wiązania wodorowe — między cząsteczkami azochromoforu a łańcuchami makrocząsteczek. W pracy przedstawiono poszczególne rodzaje tego typu polimerów oraz wyniki badań ich fotoindukowanej anizotropii optycznej. Porównano azopolimery supramolekularne bazujące na wiązaniach wodorowych z: (i) układami zawierającymi chromofory zdyspergowane w matrycy polimerowej, (ii) układami otrzymanymi w wyniku oddziaływań jonowych oraz (iii) azopolimerami funkcjonalizowanymi. Omówiono także sposoby identyfikacji wiązań wodorowych w azopolimerach supramolekularnych.

Słowa kluczowe: pochodne azobenzenu, azopolimery, polimery supramolekularne, wiązania wodorowe, fotoindukowana anizotropia optyczna, powierzchniowe siatki reliefowe.

Supramolecular azopolymers based on hydrogen bonds

Abstract: The paper is a literature review on photoactive supramolecular polymers formed through non-covalent interactions, *i.e.* hydrogen bonds between azo chromophore molecules and macromolecule chains. The individual kinds of such polymers as well as the results of photoinduced optical anisotropy investigations related to them have been presented. The supramolecular azopolymers based on hydrogen bonds have been compared with (i) systems containing chromophores dispersed in polymer matrix, (ii) supramolecular systems based on ionic interactions and (iii) functionalized azopolymers. Additionally, the methods used for the identification of hydrogen bonds in supramolecular azopolymers were discussed.

Keywords: azobenzene derivatives, azopolymers, supramolecular polymers, hydrogen bonds, photo-induced optical anisotropy, surface relief gratings.

Obserwowany w ostatnich latach dynamiczny rozwój optoelektroniki i fotoniki stał się siłą napędową do

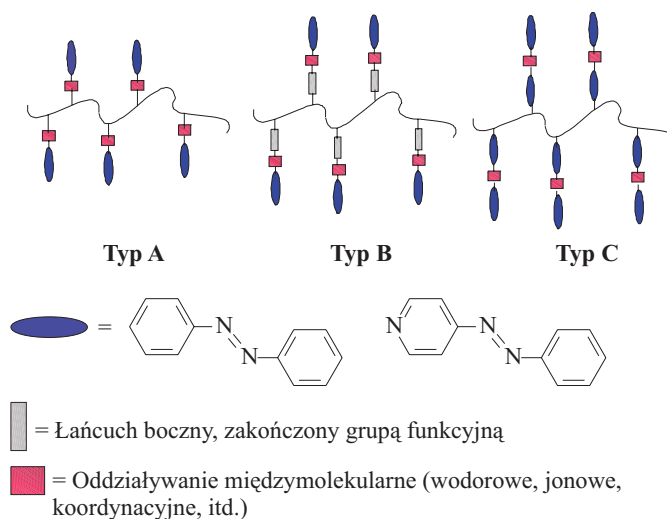
poszukiwania nowych przetwarzalnych, fotoaktywnych materiałów organicznych, mogących zastąpić stosowane do tej pory związki nieorganiczne [1, 2]. Zaletą materiałów organicznych jest praktycznie biorąc nieograniczona możliwość modyfikacji ich właściwości fizykochemicznych w kierunku konkretnych zastosowań oraz łatwość integracji w urządzeniach. Wśród materiałów fotoaktywnych dominującą pozycję zajmują polimery fotochro-

¹⁾ Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: ewa.schab-balcerzak@cmpw-pan.edu.pl

mowe – związki zawierające cząstki bistabilne optycznie, czyli chromofory. Szczególne zainteresowanie budzą pochodne azobenzenu, w których mechanizm fotochromowy polega na izomeracji typu *trans-cis-trans*, zachodzącej w wyniku absorpcji fal elektromagnetycznych [2]. Polimery z udziałem pochodnych azobenzenu w literaturze przedmiotu są określane mianem azopolimerów. Zdolność do odwracalnej fotoizomeracji skutkuje lokalnymi zmianami współczynnika załamania światła (Δn) i współczynnika absorpcji ($\Delta\alpha$), czyli fotoindukowaniem anizotropii optycznej (POA), mającej kluczowe znaczenie w zastosowaniu takich polimerów [3–5]. Materiały tego typu mogą być wykorzystywane w procesach przetwarzania informacji optycznej, do wytwarzania warstw porządkujących ciekłe kryształy (LC) lub układy laserujące [6–9]. Należy wspomnieć również, że naświetlanie azopolimerów interferującymi wiązkami światła spolaryzowanego z zakresu UV-VIS prowadzi także do zmian grubości warstwy polimeru (Δd), w wyniku utworzenia powierzchniowych siatek reliefowych (SRG, z ang. *Surface Relief Gratings*), po raz pierwszy opisanych przez dwie niezależne grupy badawcze Rochona i Tripathy'iego w 1995 roku [10, 11]. Zjawisko to jest skutkiem makroskopowej migracji łańcucha polimerowego, do którego są przyłączone chromofory – głównie pochodne azobenzenu – w wyniku transportu masy, nawet w temperaturze znacznie niższej niż temperatura zeszklenia. Zjawisko to umożliwi otwarcie nowego kierunku rozwoju technik mikro- i nanostrukturalnych [13–16]. Kolejnym ciekawym procesem przebiegającym w azoelastomerach LC jest efekt fotomechaniczny, odkryty w 2001 r. [17]. POA można badać na podstawie pomiaru dichroizmu lub dwójłomności lub też analizy zapisu holograficznego siatek dyfrakcyjnych. Dwie pierwsze metody pozwalają na dokonanie odrębnej oceny zmian współczynników załamania i absorpcji światła. Korzystne są jak największe zmiany tych parametrów (wartość dichroizmu $\cong 1$, dwójłomności $\cong 1$), ale materiały, których dwójłomność fotoindukowana wynosi 0,05 są już uważane za atrakcyjne pod względem potencjalnych zastosowań. Zapis holograficzny siatek dyfrakcyjnych umożliwia natomiast badanie dynamiki wszystkich fotoindukowanych procesów zachodzących w materiale oraz śledzenie modyfikacji powierzchni warstwy polimeru, czyli powstawanie SRG [6, 18–21]. Biorąc pod uwagę sposób wprowadzenia chromoforów do polimeru można wyróżnić trzy rodzaje fotochromowych związków wielkocząsteczkowych. To układy, w których cząsteczki fotoaktywne są (i) zdyspergowane w matrycy polimerowej, (ii) kowalencyjnie połączone z łańcuchami makrocząsteczek – polimery funkcjonalizowane – oraz (iii) połączone z polimerem na zasadzie oddziaływań niekowalencyjnych układy „gość-gospodarz” – polimery supramolekularne. W literaturze są szeroko opisywane azopolimery funkcjonalizowane [6, 22, 23], jednak w ostatnich latach coraz większą uwagę poświęca się azopolimerom supramolekularnym [22, 24, 25]. Polimery

takie charakteryzują się obecnością wiązań wodorowych, koordynacyjnych, oddziaływań jonowych, bądź oddziaływań π - π między łańcuchem polimeru a chromoforem [12, 16, 24–36]. Najpowszechniejszą metodą tworzenia tego typu polimerów jest wykorzystanie wiązań wodorowych między chromoforem a łańcuchem polimeru. Ze względu na swój selektywny i ukierunkowany charakter wiązania wodorowe są niezwykle użytecznym elementem organizującym w różnorodnych układach supramolekularnych. Do grup najczęściej wykorzystywanych do utworzenia tego typu oddziaływań zalicza się: fenolową grupę hydroksylową, karboksylową, aromatyczne aminy zasadowe, grupy aminowe i amidowe [37]. Warto podkreślić, że wiązania wodorowe, w porównaniu z pozostałymi oddziaływaniami niekowalencyjnymi, stanowią stosunkowo silne oddziaływania umożliwiające wygenerowanie efektywnych SRG [24, 26, 31, 33, 38]. Azopolimery supramolekularne to na ogół supramolekularne polimery bocznołańcuchowe, w których ugrupowanie tworzące wiązanie wodorowe znajduje się bezpośrednio przy łańcuchu głównym. Można jednak wyróżnić trzy rodzaje azopolimerów supramolekularnych, przedstawione na schemacie A.



Schemat A

W przypadku pierwszego (typ A, schemat A) pochodne azobenzenu są przyłączone bezpośrednio do łańcucha polimeru poprzez oddziaływania wodorowe. W rodzaju B natomiast łańcuchy boczne polimeru są zakończone grupami stanowiącymi donory protonów, umożliwiające przyłączenie – poprzez wiązania wodorowe – chromoforów [39]. W trzecim przypadku (typ C, schemat A) do polimeru zawierającego kowalencyjnie przyłączone azochromofory – stanowiące grupy boczne będące donorem lub akceptorem protonu – poprzez wiązanie wodorowe są dołączone kolejne azocząsteczki, w efekcie powstaje układ bisazowy [28, 40, 41]. W literaturze opisa-

no tylko jeden przykład azopolimeru supramolekularnego, którego łańcuch główny jest zbudowany z azocząsteczek tworzących wiązania wodorowe [42]. W polimerze tym utworzono siatkę reliefową o głębokości modulacji powierzchni 15 nm ($\lambda = 488$ nm, $I = 100$ mW/cm², polaryzacja typu p, czas 40 min), stabilną termicznie do temp. 100 °C, zanikającą w wyniku dalszego ogrzewania. W materiale zbadano ponadto fotoindukowany dichroizm ($\lambda = 488$ nm, $I = 80$ mW/cm², czas 20 min), który wynosił 0,42.

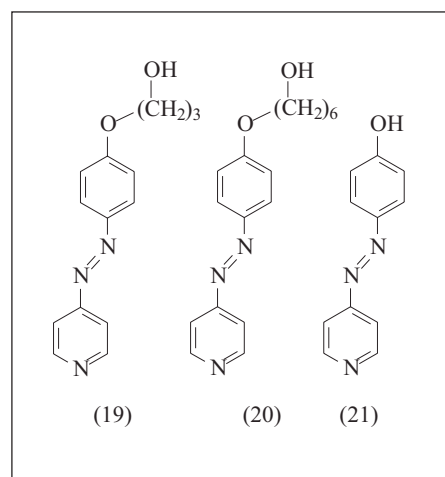
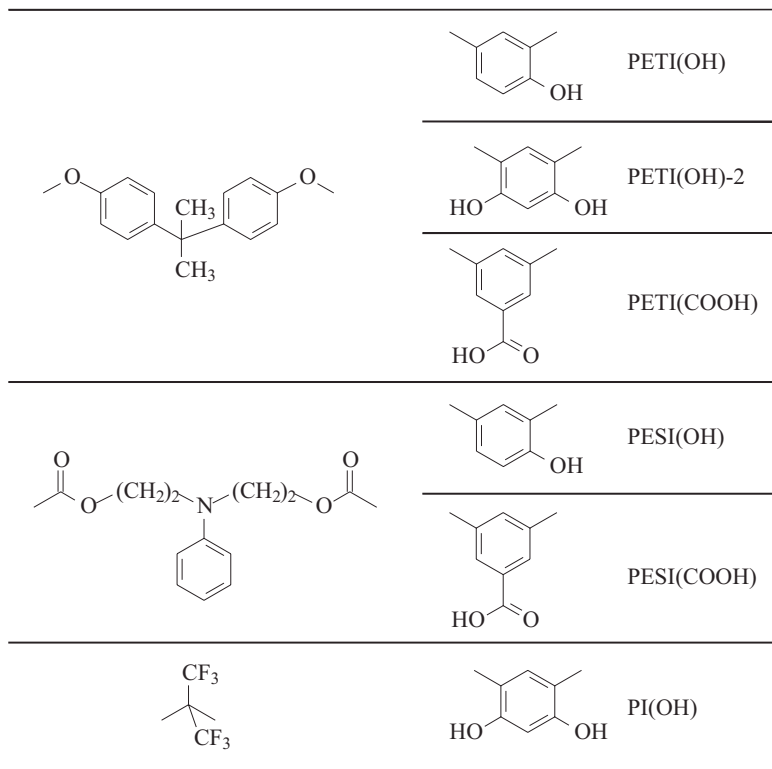
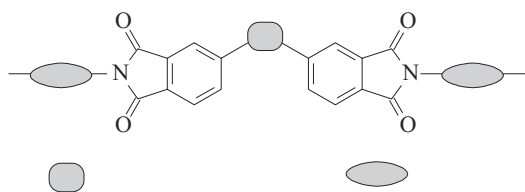
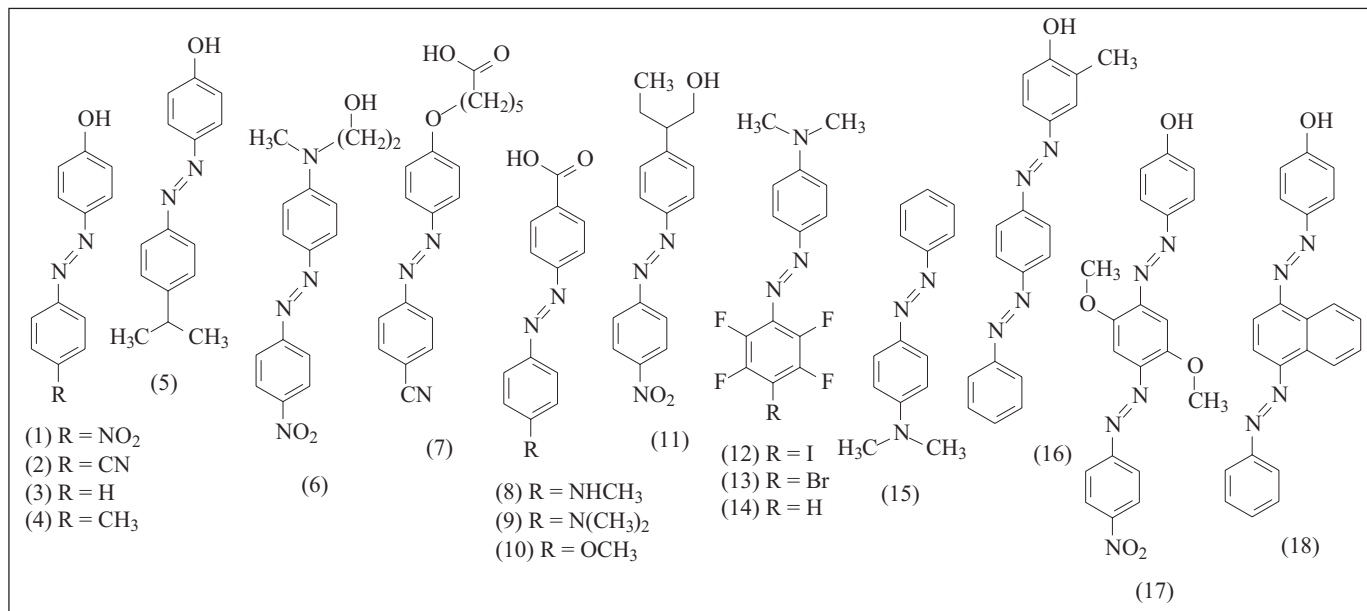
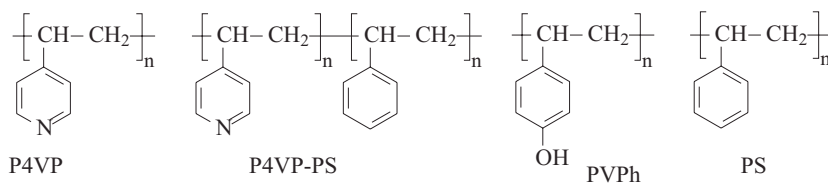
METODY IDENTYFIKACJI WIĄZAŃ WODOROWYCH W AZOPOLIMERACH

Obecność wiązań wodorowych najczęściej jest potwierdzana metodą spektroskopii w podczerwieni (IR). W polimerach na bazie poli-4-winylopirydyny (P4VP) i chromoforów zawierających grupy hydroksylowe, wiązania wodorowe identyfikowano na podstawie zaniku pasma absorpcji przy ok. 933 cm⁻¹, pochodzącego od drgań rozciągających pierścienia pirydyny w P4VP i pojawienia się nowego pasma przy ok. 1009 cm⁻¹, przypisywanego absorpcji wiązania wodorowego [16, 24, 29–33, 38, 43, 45]. Utworzenie wiązań wodorowych potwierdzają także zmiany właściwości absorpcyjnych w podczerwieni samego chromoforu, a mianowicie zanik pasma absorpcji przy ok. 3400 cm⁻¹, charakterystycznego dla drgań rozciągających grupy hydroksylowej, i powstanie nowego pasma przy ok. 3100 cm⁻¹ [22, 30, 32, 45]. W supramolekularnych polimerach utworzonych z poli(metakrylanu metylu) (PMMA) z łańcuchami bocznymi zakończonymi grupami karboksylowymi i chromoforami – pochodnymi azopirydyny – obserwowano pasma absorpcji przy 1684 i 1744 cm⁻¹, pochodzące od drgań rozciągających C=O grupy karboksylowej (pierwsze wynikające z utworzenia dimeru, drugie związane z drganiami grupy karbonylowej w wolnej grupie COOH) [39]. Tworzenie wiązań wodorowych skutkowało zmniejszeniem intensywności pasma przy 1744 cm⁻¹ oraz zwiększeniem intensywności pasma przy 1684 cm⁻¹. Potwierdzenie obecności wiązania wodorowego możliwe jest również z zastosowaniem spektroskopii ¹H NMR. W pracy [22] analizowano widma trzech związków: chromoforu, polimeru-matrycy oraz polimeru supramolekularnego. W widmie ¹H NMR chromoforu obserwowano charakterystyczny sygnał przy ok. 4,34 ppm, pochodzący od grupy hydroksylowej połączonej z alifatycznym łańcuchem, natomiast w widmie polimeru-matrycy obserwowano sygnał przy ok. 10,27 ppm, potwierdzający obecność fenolowej grupy hydroksylowej. Po utworzeniu wiązania wodorowego zmniejszyły się intensywności obu sygnałów pochodzących od grup hydroksylowych oraz przesunęły się w stronę większych wartości, do 10,82 ppm i 4,91 ppm, co było wynikiem wzrostu gęstości elektronowej na skutek wytworzenia oddziaływań pomiędzy wolną parą elektronów donora a atomem akceptora.

BOCZNOŁAŃCUCHOWE SUPRAMOLEKULARNE AZOPOLIMERY TYPU A

Jak wspomniano, bocznołańcuchowe supramolekularne azopolimery stanowią najliczniejszą grupę wśród azopolimerów supramolekularnych, a najczęściej opisywanymi układami są układy typu A (schemat A). Matrycą, stanowiącą łańcuch główny polimeru, wykorzystywaną do utworzenia układów supramolekularnych, mogą być (ko)polimery, takie jak: P4VP [12, 16, 24, 25, 29–33], kopolimery 4-winylopirydyny ze styrenem (P4VP-PS) [43, 45, 46], poli(4-winylofenol) (PVPh) [38, 47, 48], modyfikowany poli(metakrylan metylu) [49, 50], oraz poliestro- i polieteroimidy [22, 51]. Budowę chemiczną wymienionych matryc polimerowych oraz pochodnych azobenzenu zastosowanych do otrzymania układów supramolekularnych, przedstawiają wzory na schemacie B.

Priimagi i współpr. [32, 47] badali polimery supramolekularne, do otrzymania których wykorzystano P4VP i 4-hydroksy-4'-nitroazobenzon [(1), schemat B]. Supramolekularne polimery P4VP-(1) różniły się zawartością chromoforu (10–70 % mas.). Dla porównania przygotowano mieszaninę polistyrenu (PS) z tym samym chromoforem [PS-(1)]. PS nie ma grup funkcyjnych zdolnych do utworzenia wiązań wodorowych, w tym przypadku więc barwnik jest zdyspergowany w inertej matrycy polimerowej. Obecność wiązań wodorowych w P4VP-(1) wyraźnie poprawia jakość otrzymanych warstw. Nawet gdy zawartość chromoforu (kompleks ekwimolarny) wynosiła 70 % mas. nie obserwowano agregacji azozwiązku, w przypadku natomiast układu zdyspergowanego [PS-(1)], chromofor w ilości przekraczającej 40 % mas. wpływał na znaczne pogorszenie jakości warstwy. Wzrost zawartości chromoforu powodował niewielkie (ok. 20 nm), w porównaniu z przesunięciem w układzie PS-(1) (100 nm), przesunięcie hipsokromowe maksimum pasma absorpcji, wynikające ze wzrostu oddziaływań pomiędzy cząsteczkami chromoforów [32]. W P4VP-(1) zawartość chromoforu miała istotny wpływ na indukowaną dwójłomność (Δn). Jej wartość zwiększała się w przybliżeniu liniowo, do 0,044 ($\lambda = 633$ nm, moc 200 μ W) w odniesieniu do 45 % mas. zawartości chromoforu, a następnie gwałtownie rosła do 0,15 w przypadku udziału chromoforu równego 70 % mas. Wartość Δn układu PS-(1) pozostawała natomiast na stałym poziomie 0,01. Wraz z rosnącą zawartością chromoforu w układzie zwiększała się stabilność fotoindukowanej dwójłomności, a mianowicie z poziomu 67 % wartości pierwotnej, czyli fotoindukowanej przy 45 % mas. zawartości chromoforu, do poziomu 95 % przy maksymalnej zawartości pochodnej azobenzenu. Hu i współpr. [30] badali P4VP z chromoforem 1 [(P4VP-(1))] i wykazali możliwość dwufotonowego zapisu danych. Polimer P4VP wykorzystany w swoich badaniach również Vapaavuori ze współpr. [31], stosował przy tym różną ilość pochodnych azobenzenu (2), (3) i (5) (schemat B). Uzyskane układy tworzyły dobrą jakość warstwy na podłożu szklanym,



Schemat B

nawet przy maksymalnej zawartości chromoforu, gdzie wiązania wodorowe tworzyły się między każdym pierścieniem pirydyny w polimerze a grupą hydroksylową chromoforu. Na podstawie badań metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) stwierdzono, że polimer P4VP-(2) wykazywał właściwości amorficzne, gdy zawartość azozwiązku nie przekraczała 0,35, natomiast po przekroczeniu tej wartości – wykazywał właściwości ciekłokrystaliczne (LC). Polimery P4VP-(5) i P4VP-(3), były amorficzne niezależnie od udziału chromoforu. Wartość fotoindukowanej dwójłomności ($\lambda = 457$ nm, $I = 150$ mW/cm²) w przypadku niewielkiej zawartości chromoforu była jednakowa dla wszystkich polimerów. Wraz ze wzrostem udziału chromoforu w przypadku polimerów P4VP-(3) i P4VP-(5) dwójłomność najpierw malała, potem nieznacznie rosła, natomiast w przypadku polimeru LC P4VP-(2) obserwowano trzykrotne zwiększenie dwójłomności. Przeprowadzona analiza zapisu holograficznego siatek dyfrakcyjnych ($\lambda = 457/488$ nm, $I = 300$ mW/cm², polaryzacja wiązek typu p, $t = 20$ min) wykazała znacznie mniejszą wydajność dyfrakcji (η) P4VP-(5) (ok. 0,5 %) niż w P4VP-(2) (8 %). W P4VP-(5) nie obserwowano ponadto powstania SRG. Stwierdzono, że oddziaływania pomiędzy chromoforami, powodujące wzrost fotoindukowanej dwójłomności, utrudniały formowanie siatek dyfrakcyjnych, objętościowych i reliefowych. W przypadku polimerów P4VP-(2) o najmniejszej zawartości chromoforu uzyskano SRG o amplitudzie modulacji powierzchni warstwy polimeru ok. 200 nm. W wyniku zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego matrycy polimerowej (M_n) z 5100 do 1000, zwiększono głębokość modulacji powierzchni do 500 nm. Gao i współpr. [25] opisali polimery supramolekularne, do utworzenia których wykorzystano P4VP oraz pochodne azobenzenu (8), (9), (10) (schemat B). POA badano z zastosowaniem holograficznego zapisu siatek dyfrakcyjnych (laser Ar⁺, $\lambda = 488$ nm, $I = 80$ mW/cm², polaryzacja wiązek typu p, $t = 1$ h). Wydajność dyfrakcji rosła w czasie do wartości 18 % po 1 h naświetlania. Stwierdzono istotny wpływ budowy chromoforu – rodzaju podstawnika w pochodnej azobenzenu – na tworzenie SRG. W przypadku P4VP-(10), zawierającego podstawnik metoksyłowy (zawartość chromoforu 25 % mas.), amplituda SRG wynosiła jedynie 10 nm, a w polimerze P4VP-(8), zawierającym podstawnik *N*-metyloaminowy, sięgała 80 nm. Zaobserwowano, że w P4VP-(9) z udziałem 4 % mas. chromoforów z podstawnikiem *N,N*-dimetyloaminowym utworzono głębszą o 10 nm siatkę powierzchniową niż w P4VP-(8) (10 nm), przy tej samej zawartości chromoforu. Otrzymanie układów P4VP-(9) z większą zawartością azozwiązku było niemożliwe z powodu ograniczonej rozpuszczalności chromoforu (9). Dalszym badaniom poddano polimer P4VP-(8), o stosunku grup funkcyjnych chromoforu do polimeru 1:1, w którym utworzono SRG o największej głębokości modulacji powierzchni warstwy $\Delta d = 312$ nm. Stwierdzono ponadto, że wraz ze wzrostem zawartości chromoforu Δd zwiększa się linio-

wo. Umożliwia to zaprojektowanie polimeru o określonej amplitudzie SRG na drodze kontroli zawartości chromoforu. Otrzymane siatki reliefowe były stabilne termicznie do temp. 120 °C. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-VIS, wartość fotoindukowanej dwójłomności, a także procesy relaksacyjne w polimerach PVPh-(6) i P4VP-(6) przedstawiono w pracach [47, 52]. Polimery te, zawierające chromofor w ilości 5–30 % mas., nie wykazywały przesunięcia położenia maksimum absorpcji w zakresie UV-VIS, co można tłumaczyć brakiem oddziaływań między cząsteczkami chromoforów, powodujących ich agregację. W przypadku analogicznego układu opartego na polistyrenie PS-(6), niezawierającego wiązań wodorowych, agregacja następowała już po przekroczeniu 10 % mas. zawartości chromoforu, co skutkowało znacznym hipsochromowym przesunięciem maksimum pasma absorpcji. Widoczny jest niekorzystny wpływ agregacji chromoforu – fotoindukowana dwójłomność ($\lambda = 532$ nm, $I = 150$ mW/cm²) była mniejsza niż 0,01 i zmniejszyła się jeszcze po przekroczeniu 10 % mas. zawartości chromoforu. W układach supramolekularnych fotoindukowana dwójłomność rosła w przybliżeniu liniowo do wartości 0,04 przy 30 % mas. zawartości azozwiązku. Wytworzenie wiązań wodorowych w polimerach PVPh-(6) i P4VP-(6) nie tylko polepszyło rozpuszczalność chromoforu w matrycy, dzięki czemu otrzymano warstwy wysokiej jakości, ale również zahamowało procesy relaksacyjne w wyniku zmniejszenia mobilności chromoforu. Po wyłączeniu źródła światła Δn utrzymywała się na poziomie 80 % pierwotnej wartości, porównywalnie z podobnymi polimerami, w których chromofor (6) jest przyłączony kowalencyjnie do łańcucha polimeru [53]. Stwierdzono ponadto, że oddziaływanie między polimerem PVPh a chromoforem (6) nie jest na tyle silne, by umożliwiło zapisanie siatki reliefowej [47].

W pracy [29] opisano homopolimer P4VP-(7) i kopolimery P4VP-PS-(7) o różnej zawartości bloków polistyrenowych i poli(4-winylopirydynowych). Badaniu fotoindukowanej dwójłomności poddano polimery o stopniu skompleksowania równym 0,5 i 0,25. Największą wartość fotoindukowanej dwójłomności, równą 0,00166 (laser Ar⁺ $\lambda = 488$ nm, 60 min), wykazywał polimer P4VP-(7) z największym udziałem chromoforu. Stwierdzono, że ze względu na separację faz fotoorientacja chromoforu w kopolimerach może być utrudniona.

Priimagi i współpr. w kolejnych pracach [48, 54] analizowali wpływ rodzaju niekowalencyjnego oddziaływania halogenowego [(4VP-(12), P4VP-(13), P4VP-(14)] i wodorowego [P4VP-(5)], zawartości (stopień skompleksowania 0,1 i 0,2) i budowy chromoforów na zapis siatek dyfrakcyjnych (laser Ar⁺, polaryzacja kołowa, $\lambda = 488$ nm i $I = 300$ mW/cm²), czyli na wartości η i Δd SRG. Wykazano, że układy, w których tworzą się oddziaływania halogenowe [P4VP-(12), P4VP-(13), P4VP-(14)] mogą stanowić interesującą alternatywę dla polimerów tworzących wiązania wodorowe [P4VP-(5)]. Wartości zarówno η , jak i Δd SRG rosły w szeregu P4VP-(14) < P4VP-(13) <

P4VP-(5) < P4VP-(12). Wydajność dyfrakcji wynosiła, odpowiednio, 1,8 %, 1,6 % i 1,1 % w odniesieniu do polimerów P4VP-(12), P4VP-(5) i P4VP-(13). W polimerze P4VP-(14) nie stwierdzono powstania siatki dyfrakcyjnej. Amplituda SRG w polimerach P4VP-(12), P4VP-(5) i P4VP-(13) wynosiła, odpowiednio, 55 nm, 30 nm i 10 nm. W pracy [38] opisano badania zależności między ciężarem cząsteczkowym matrycy PVPh oraz zawartością chromoforu (15) a zapisem holograficznym siatek dyfrakcyjnych (polaryzacja typu p, $\lambda = 457$ nm i $I = 200$ mW/cm², $t = 30$ min). Zastosowano PVPh o $\overline{M}_w = 20\,000$, 11 000 i 1000–5000. Największą, zarówno wydajność dyfrakcji ($\eta = 0,4$ %), jak i Δd siatki reliefowej (440 nm), otrzymano w przypadku polimeru o najmniejszym \overline{M}_w i największej zawartości chromoforu (65 % mas.). Nie obserwowano przy tym zmniejszenia wartości η aż do temp. 100 °C, niezależnie od \overline{M}_w . Ponownie więc wykazano, że – podobnie jak w polimerach funkcjonalizowanych – jest możliwe zwiększenie wartości η i Δd w wyniku zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego polimeru, bez utraty stabilności termicznej otrzymanych siatek. Ponadto, wzrost η i Δd następuje wraz z zawartością chromoforu w matrycy.

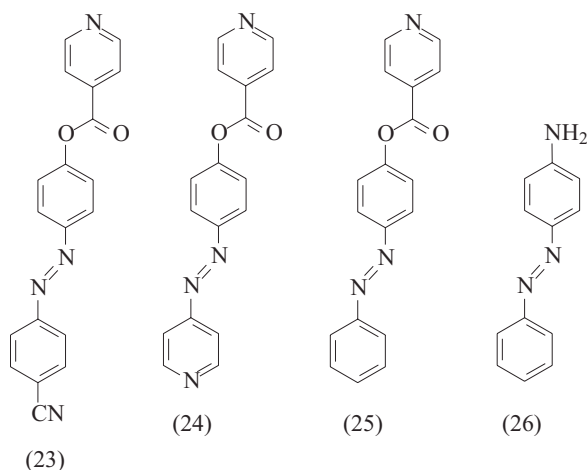
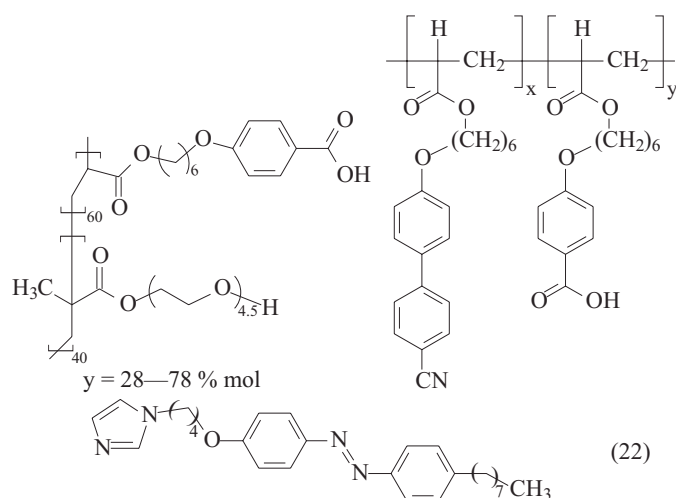
W literaturze pojawiły się również doniesienia dotyczące supramolekularnych układów zawierających chromofory z dwiema grupami azowymi [16, 24, 33]. Ze względu na duży stosunek długości do szerokości oraz relatywnie małą mobilność cząsteczki chromoforu, układy takie mogą lepiej stabilizować fotoindukowaną dwójłomność niż chromofory zawierające pojedynczą grupę azową [16, 33]. Polimery tego typu opisali Vapaavuori i współpr. [33], do ich utworzenia zastosowali P4VP oraz bisazochromofory (16) i (17) (schemat B) (stosunek grup funkcyjnych polimeru do grup funkcyjnych chromoforu mieścił się w przedziale od 1:0,06 do 1:1). Stwierdzono wyjątkowo duże modulacje głębokości powierzchni warstwy polimeru P4VP-(16), sięgające 400 nm i 625 nm, przy zawartości chromoforu, odpowiednio, 15 i 60 % mas. ($\lambda = 457$ nm, polaryzacja p, $I = 300$ mW/cm²). Wydajność dyfrakcji osiągnęła wartość 44 %. Otrzymane SRG usuwano termicznie, przy czym nie stwierdzono procesu degradacji. Po naświetlaniu polimeru wiązką lasera o jednakowych parametrach, można było otrzymać SRG o takich samych amplitudach. Przyłączenie grup metoksylowych do pierścienia fenyloвого znajdującego się pomiędzy wiązaniami azowymi oraz do grupy nitrowej w pozycji para do wiązania N=N (17) spowodowało zwiększenie zakresu absorpcji chromoforu, co umożliwiło fotoindukowanie dwójłomności wiązką światła o długościach 514 nm i 633 nm. Otrzymane wartości fotoindukowanej Δn w odniesieniu do P4VP-(17) były większe niż w odniesieniu do polimeru P4VP-(16), największą wartość równą 0,065 wykazywał układ o stosunku wiązań wodorowych 0,7, natomiast procesy relaksacyjne zachodziły w stopniu zaniedbywalnym. Wytworzone siatki SRG charakteryzowały się głębokimi modulacjami powierzchni (osiągnięte maks. 250 nm) przy zapisie wią-

kami o długościach 405 nm i 514 nm ($I = 100$ mW/cm²) [24]. Priimagi i współpr. w kolejnej pracy [47] opisali badania układów P4VP-(1), P4VP-(11) i P4VP-(18) (schemat B). Na podstawie analizy stabilności fotoindukowanej Δn (zawartość chromoforu 10 % mas.) stwierdzono, że decydujące znaczenie ma budowa chromoforu. Najmniejszy spadek wartości dwójłomności (do poziomu 90 % uzyskanej wartości maksymalnej) obserwowano w przypadku polimeru zawierającego chromofor z dwoma wiązaniami azowymi i układem naftalenowym w swojej strukturze [(18), schemat B]. Natomiast w przypadku polimerów P4VP-(1) i P4VP-(11) Δn wynosiła, odpowiednio, 80 % i 70 % wartości pierwotnej, co sugeruje, że wiązania wodorowe wytworzone w P4VP-(1) były mocniejsze niż w P4VP-(11), w którym grupa hydroksylowa była przyłączona do alifatycznego łańcucha. W pracy [43] przedstawiono badania fotoindukowanej dwójłomności w polimerach zawierających chromofor (18) oraz polimer P4VP lub kopolimer P4VP-PS. Stwierdzono, że fotoindukowana dwójłomność rośnie wraz ze wzrostem zawartości chromoforu w matrycy polimerowej, do wartości 0,08 ($\lambda = 488$ nm, moc 6 mW) w przypadku P4VP-PS-(18) z udziałem 40 % mas. chromoforu. Większe wartości Δn wykazywały układy bazujące na matrycy P4VP-PS niż bazujące na matrycy P4VP. Największą stabilność Δn , wynoszącą 72 % wartości fotoindukowanej, odnotowano w odniesieniu do polimeru P4VP-PS-(18) zawierającego 15 % mas. chromoforu. Ze wzrostem udziału barwnika wartość ta zmniejszała się do 60 % wartości fotoindukowanej w przypadku polimeru P4VP-PS-(18) zawierającego 40 % mas. chromoforu. Jako matryce polimerowe zastosowano także poliostro- (PESI) i polieteroimidy (PETI), wiązania wodorowe tworzyły się wówczas między grupami hydroksylowymi lub karboksylowymi polimeru a pochodnymi azopirydyny, różniącymi się liczbą grup metylowych zakończonych grupami OH [(19), (20), schemat B] [22]. W toku badań zapisu siatek dyfrakcyjnych (laser Ar⁺, $\lambda = 488$ nm, $I = 250$ mW/cm², $t = 3$ h) zaobserwowano powstanie głębszych SRG ($\Delta d = 95$ nm) w układach, w których matrycę stanowiły polimery z grupami hydroksylowymi w łańcuchu głównym [PETI(OH) i PESI(OH)] niż w układach polimerów z grupami karboksylowymi [PETI(COOH) i PESI(COOH)]. Na wartość Δd miała także wpływ budowa chromoforu. Większe Δd wykazywały polimery z udziałem chromoforu z dłuższym łańcuchem alifatycznym (20). Ponadto, korzystniejsze okazało się zastosowanie w charakterze matrycy polieteroimidu, prawdopodobnie ze względu na bardziej giętki łańcuch. Badano stabilność termiczną otrzymanych siatek w procesie ogrzewania do temp. 100 °C, utrzymywanej przez 1,5 h. W przypadku warstw, w których amplitudy SRG były niewielkie, po ogrzaniu następowało ponad 50-proc. zmniejszenie ich głębokości. Natomiast w polimerach wykazujących większe wartości Δd obserwowano ok. 30-proc. zmniejszenie amplitudy siatki. W pracy [51] po raz pierwszy porównano holograficzny zapis siatek dyfrakcyjnych w układach supramoleku-

larnych z zapisem siatek ich kowalencyjnych odpowiedników (Ar^+ , $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, $I = 250 \text{ mW/cm}^2$, polaryzacja typu p, $t = 60 \text{ min}$). Badano poliimidy PETI(OH), PETI(OH)-2 i PI-(OH) domieszkowane chromoforami (20) i (21) (schemat B) oraz ich analogi, w których chromofor (20) przyłączono kowalencyjnie do polimeru. Niezależnie od rodzaju polimeru i chromoforu zarówno wydajności dyfrakcji, jak i amplitudy siatek reliefowych były stosunkowo niewielkie ($\eta \leq 0,20 \%$ i $\Delta d = 26 \text{ nm}$). Na podstawie analizy układów supramolekularnych stwierdzono, że proces zapisu siatek dyfrakcyjnych był efektywniejszy w układach wykorzystujących chromofor (20) niż w układach z chromoforem (21). Większe lub porównywalne wartości η i Δd otrzymano w przypadku polimerów funkcjonalizowanych niż układów supramolekularnych.

BOCZNOŁAŃCZOWE SUPRAMOLEKULARNE AZOPOLIMERY TYPU B

W literaturze opisano również przykłady azopolimerów supramolekularnych typu B (przestawionych na schemacie A), charakteryzujących się tym, że wiązanie



Schemat C

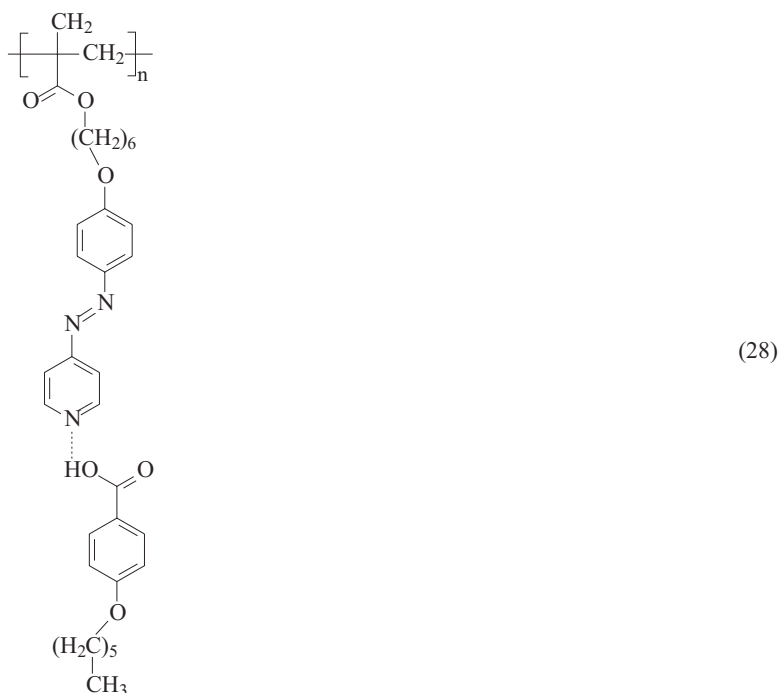
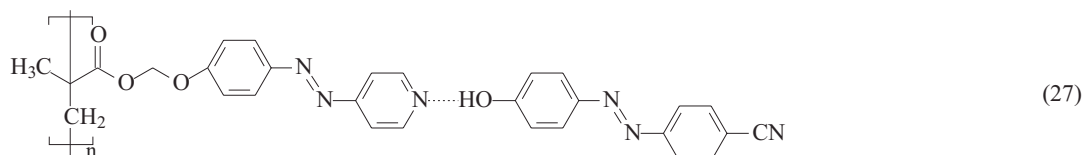
wodorowe tworzy się w pewnej odległości od łańcucha głównego [39, 55], co jest spowodowane obecnością w polimerze bocznego łańcucha, zakończonego grupą funkcyjną zdolną do utworzenia wiązania wodorowego. W pracy [55] przedstawiono polimer LC (*Liquid Crystalline*) (22) o budowie zaprezentowanej na schemacie C, w którym wytworzono wiązania wodorowe między grupami karboksylowymi występującymi w łańcuchu bocznym a pierścieniem imidazolu z chromoforu.

W publikacji [55] po raz pierwszy opisano powstanie siatki reliefowej w supramolekularnym azopolimerze LC. Amplituda wytworzonej SRG była mała i wynosiła zaledwie 20 nm (laser Ar^+ , polaryzacja s, $\lambda = 488 \text{ nm}$ i $I = 4 \text{ mW/cm}^2$). Ogrzanie polimeru do temp. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ spowodowało zwiększenie głębokości modulacji powierzchni do 110 nm oraz wydajności dyfrakcji do 2%. Autorzy ekstrahowali cząsteczki chromoforu; spodziewali się, że wartość modulacji powierzchni SRG po ich usunięciu pozostanie niezmienną. Ekstrakcja chromoforu skutkowałą jednak zanikiem siatek reliefowych. Kolejny przykład supramolekularnych polimerów typu B [(23)–(26), schemat C] opisano w publikacjach [39, 56]. Medvedev i współpracownicy [39] badali układy wykorzystujące w charakterze matrycy modyfikowany poli(metakrylan metylu) LC. Wiązania wodorowe tworzyły się między grupą karboksylową łańcucha bocznego polimeru a pierścieniem pirydyny w chromoforach (23), (24), (25) i grupą aminową w (26). Wprowadzenie chromoforu powodowało pojawienie się mezofazy nematicznej w smektycznej matrycy polimerowej. Fotoindukowana dwójłomność ($I = 0,15 \text{ W/cm}^2$) wynosiła 0,001 i po wyłączeniu źródła światła obserwowano spadek 10–20% jej wartości w ciągu 300–600 s. Stwierdzono wpływ zawartości chromoforu na fotoindukowany dichroizm, zmniejszenie zawartości chromoforu z 31 do 10% mol powodowało zmniejszenie wartości dichroizmu z 0,33 do 0,13 ($I = 100 \text{ mW/cm}^2$, czas naświetlania 1 h).

BOCZNOŁAŃCZOWE SUPRAMOLEKULARNE AZOPOLIMERY TYPU C

Przykłady supramolekularnych azopolimerów typu C (schemat A), opisane w pracach [13, 41] przedstawia schemat D.

W polimerze (27) wiązania wodorowe utworzyły się między pierścieniem azopirydyny znajdującym się w łańcuchach bocznych PMMA a grupą hydroksylową pochodnej azobenzenu [41]. Wraz ze wzrostem zawartości 4-hydroksy-4'-cyanoazobenzenu zaobserwowano wzrost dwójłomności (He-Cd laser, $\lambda = 442 \text{ nm}$, $I = 317 \text{ mW/cm}^2$) z 0,0265 do 0,1. Po wyłączeniu wiązki liniowo spolaryzowanego światła następował wzrost wartości Δn układów, w których stosunek azochromoforu do azopolimeru przekraczał wartość 0,25, co jest zjawiskiem rzadko spotykanym. Znaczna większość azopolimerów amorficznych i ciekłokrystalicznych charakteryzuje się spadkiem wartości fotoindukowanej dwójłomności po



Schemat D

zaprzestaniu naświetlania wiązką światła. Przeprowadzone badania wykazały, że obecność wiązania wodorowego i oddziaływań π - π pomiędzy chromoforami zwiększa stabilność dwójłomności. Stwierdzono, że wzory zapisane optycznie w warstwach matrycy [modyfikowanego azopirydyną poli(metakrylanu metylu)] są znacznie mniej trwałe (1 dzień) niż zapisane w polimerach supramolekularnych (27) (4 miesiące). Należy podkreślić, że w wymienionym supramolekularnym polimerze uzyskano gęstość zapisu ok. 0,93 Gbit/cm², czyli ok. 20 razy większą niż w tradycyjnych płytach DVD. W pracy [13] opisano badania dwójłomności ($\lambda = 350$ nm, $I = 25$ mW/cm²) w polimerze supramolekularnym (28) (schemat D), z wiązaniami wodorowymi utworzonymi między ugrupowaniem azopirydyny znajdującej się w łańcuchu bocznym PMMA a grupą karboksylową pochodnej azobenzenu. PMMA z ugrupowaniem azopirydyny wykazywał dwójłomność równą 0,005, która zmniejszyła się o 50 % po odcięciu źródła światła. Zastosowanie światła spolaryzowanego kołowo prowadziło do całkowitego zniesienia dwójłomności. Kolejne cykle fotoindukowania i usuwania dwójłomności nie powodowały zmniejszenia jej wartości. Wytworzenie wiązania wodorowego między łańcuchem bocznym polimeru a pochodną azobenzenu (28) prowadziło do zwiększenia Δn do wartości 0,0075, nieznacznie malejącej po usunięciu źródła światła. W tym przypadku zastosowanie wiązki światła lasera spolaryzowanego kołowo nie doprowadziło do całkowitego usunięcia dwójłomności, a jedynie do zmniejszenia jej wartości. W powtarzanych cyklach indu-

kowania i usuwania dwójłomności zaobserwowano natomiast zaskakujące zjawisko wzrostu wartości Δn .

PODSUMOWANIE

Fotoaktywne polimery supramolekularne mogą stanowić interesującą alternatywę dla azopolimerów funkcjonalizowanych i układów, w których chromofory są zdyspergowane w matrycy polimerowej. Łatwy sposób otrzymywania azopolimerów supramolekularnych w porównaniu z metodami wytwarzania polimerów funkcjonalizowanych, pozwala uniknąć często kłopotliwej i wieloetapowej, a przez to drogiej syntezy. Istnienie oddziaływań niekwalencyjnych między barwnikiem a matrycą polimerową w wielu układach pozwala wykluczyć niekorzystne zjawiska prowadzące do destabilizacji POA, takie jak: separacja fazowa, migracja chromoforu wewnątrz warstwy i na jej powierzchni, odparowanie czy sublimacja fotoaktywnych cząsteczek, występujące w polimerach z udziałem zdyspergowanego chromoforu. Utworzenie niekwalencyjnego połączenia między łańcuchem polimeru a chromoforem skutkuje dobrą jakością warstw, nawet w przypadku dużej zawartości w układzie małowielkościowych związków fotoaktywnych. Możliwe jest także selektywne usuwanie chromoforu, w wyniku zastosowania odpowiedniego rozpuszczalnika. Wiele układów supramolekularnych tworzy mezofazę ciekłokrystaliczną, stabilizującą POA. Stwierdzono również, że rozpuszczalność azopolimerów z wytworzonymi oddziaływaniami niekwalencyjnymi jest

lepsza niż polimerów sfunkcjonalizowanych. Na podstawie niniejszego obszernego przeglądu literaturowego można stwierdzić, że polimery, w których wytworzono wiązania wodorowe wykazują zbliżone, a nawet większe wartości dwójłomności i jej stabilność, dichroizm, amplitudę modulacji powierzchni siatek reliefowych oraz wydajność dyfrakcji niż polimery funkcjonalizowane. Największe wydajności dyfrakcji oraz modulacje siatek dyfrakcyjnych wykazywały polimery P4VP-(16) ($\eta = 44\%$, $\Delta d = 400$ i 625 nm), P4VP-(9) ($\eta = 18\%$, $\Delta d = 312$ nm) oraz P4VP-(2) ($\eta = 8\%$, $\Delta d = 500$ nm). Natomiast największą fotoindukowaną dwójłomnością charakteryzowały się polimery P4VP-(1) ($\Delta n = 0,15$) oraz P4VP-(18) ($\Delta n = 0,08$), przy czym zachowywały 60 % pierwotnej wartości Δn po wyłączeniu źródła światła. Zalety polimerów supramolekularnych stwarzają możliwości ich różnorodnych zastosowań w procesach optycznego przetwarzania informacji.

LITERATURA

- [1] Schab-Balcerzak E., Grobelny L., Sobolewska A., Miniewicz A.: *European Polymer Journal* **2006**, 42, 2859. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.05.013>
- [2] Yesodha S.K., Pillai C.K., Tsutsumi N.: *Progress in Polymer Science* **2004**, 29, 45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.07.002>
- [3] Schab-Balcerzak E.: *Polimery* **2008**, 53, 663.
- [4] Schab-Balcerzak E., Sobolewska A., Miniewicz A. i in.: *Polymer Journal* **2007**, 39, 659. <http://dx.doi.org/10.1295/polymj.PJ2006227>
- [5] Schab-Balcerzak E.: *Polimery* **2006**, 51, 524.
- [6] Schab-Balcerzak E.: „Nowe polimery fotochromowe zawierające ugrupowania azobenzenowe: synteza, wybrane właściwości oraz badania fotoindukowanej anizotropii optycznej”, Prace naukowe Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, Zabrze 2009, ISBN 978-83-926523-1-1.
- [7] Schab-Balcerzak E., Sęk D., Grabiec E. i in.: *High Performance Polymers* **2001**, 13, 35. <http://dx.doi.org/10.1088/0954-0083/13/1/304>
- [8] Barrett C.J., Mamiya J., Yager K.G., Ikeda T.: *Soft Matter* **2007**, 3, 1249. <http://dx.doi.org/10.1039/b705619b>
- [9] Natansohn A., Rochon P.: *Chemical Reviews* **2002**, 102, 4139. <http://dx.doi.org/10.1021/cr970155y>
- [10] Rochon P., Batalla E., Natansohn A.: *Applied Physics Letters* **1995**, 66, 136. <http://dx.doi.org/10.1063/1.113541>
- [11] Kim D.Y., Tripathy S.K., Li L., Kumar J.: *Applied Physics Letters* **1995**, 66, 1166. <http://dx.doi.org/10.1063/1.113845>
- [12] Vappvuori J., Mahimwalla Z., Chromik R.R. i in.: *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, 1, 2806. <http://dx.doi.org/10.1039/c3tc30246f>
- [13] Zhao Y.: *Pure and Applied Chemistry* **2004**, 76, 1499. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200476071499>
- [14] Chen X., Lu X., Cui K.: *Polymer* **2011**, 52, 3243. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.023>
- [15] Hong D.-J., Park S.-E., Park L.-A.: *Langmuir* **1999**, 15, 6515. <http://dx.doi.org/10.1021/la990265v>
- [16] Hu D., Chen K., Zou G., Zhang Q.: *Journal of Polymer Research* **2012**, 19, 9983. <http://dx.doi.org/10.1007/s10965-012-9983-5>
- [17] Finkelmann H., Nishikawa E., Pereira G.G., Warner M.: *Physical Review Letters* **2001**, 87, 015501. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.015501>
- [18] Sobolewska A., Miniewicz A.: *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, 1536. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0670211>
- [19] Schab-Balcerzak E., Siwy M., Jarzabek B. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 120, 631. <http://dx.doi.org/10.1002/app.33202>
- [20] Zlatanova K., Markovsky P., Spassova L., Danev G.: *Optical Materials* **1996**, 5, 279. [http://dx.doi.org/10.1016/0925-3467\(96\)00009-2](http://dx.doi.org/10.1016/0925-3467(96)00009-2)
- [21] Schab-Balcerzak E.: *Polish Journal of Chemistry* **2008**, 82, 2293.
- [22] Schab-Balcerzak E., Sobolewska A., Stumpe J. i in.: *Optical Materials* **2012**, 35, 155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.07.029>
- [23] Lu D., Wang Y., Wang H.: *European Polymer Journal* **2010**, 46, 1417. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.04.024>
- [24] Koskela E.J., Vappvuori J., Hautala J. i in.: *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 2363. <http://dx.doi.org/10.1021/jp210706n>
- [25] Gao J., He Y., Liu F.: *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 3877. <http://dx.doi.org/10.1021/cm0707197>
- [26] Jin C., Zhao Y., Wang H. i in.: *Colloid and Polymer Science* **2012**, 290, 741. <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-011-2586-6>
- [27] Li D., Brisson J.: *Polymer* **1998**, 39, 793. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00371-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00371-6)
- [28] Toh L.C., Xu J., Lu X.: *Liquid Crystals* **2008**, 35, 241. <http://dx.doi.org/10.1080/02578290701862355>
- [29] Barrio J., Blasco E., Oriol L. i in.: *The Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2013**, 51, 1716. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.26523>
- [30] Hu D., Hu Y., Huang W., Zhang Q.: *Optics Communications* **2012**, 285, 4941. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2012.07.115>
- [31] Vapaavuori J., Priimagi A., Valtavirta V. i in.: *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 15437. <http://dx.doi.org/10.1039/c1jm12642c>
- [32] Priimagi A., Vapaavuori J., Rodriguez F.J. i in.: *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 6358. <http://dx.doi.org/10.1021/cm800908m>
- [33] Vappvuori J., Priimagi A., Kaivola M.: *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 5260. <http://dx.doi.org/10.1039/c0jm00021c>
- [34] Wu J., Lu X., Yi Z. i in.: *Macromolecules* **2013**, 46, 3376. <http://dx.doi.org/10.1021/ma400247h>
- [35] Zhao F., Wang C., Zeng Y., Zhang J.: *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 130, 406. <http://dx.doi.org/10.1002/app.39097>

- [36] Zhao F., Wang C., Zeng Y. i in.: *Chemical Physics Letters* **2013**, 558, 100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.12.043>
- [37] Brandt K., Siwy M., Lach D.: *Wiadomości chemiczne* **2000**, 54, 390.
- [38] Priimagi A., Lindfors K., Kaivola M., Rochon P.: *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, 1, 1183. <http://dx.doi.org/10.1021/am9002149>
- [39] Medvedev A.V., Barmatov E.B., Medvedev A.S.: *Macromolecules* **2005**, 38, 2223. <http://dx.doi.org/10.1021/ma048192w>
- [40] Zhu X., Beginn U., Moller M. i in.: *The Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 16928. <http://dx.doi.org/10.1021/ja065968v>
- [41] Wu S., Duan S., Zhang Q. i in.: *The Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 5202. <http://dx.doi.org/10.1039/c000073f>
- [42] Gao J., He Y., Hu H. i in.: *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 14. <http://dx.doi.org/10.1021/cm061902n>
- [43] Saiz L.M., Oyanguren P.A., Galante M.J., Zuccich I.A.: *Nanotechnology* **2014**, 25, 065601. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/25/6/065601>
- [44] Wu S., Huang J., Beckemper S. i in.: *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 4989. <http://dx.doi.org/10.1039/c2jm16442f>
- [45] Zhao F., Wu J., Pan Z., Zhang Q.: *Optics Communications* **2012**, 285, 4180. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2012.07.115>
- [46] Kato T., Hirota N., Fujishima A., Frechet J.M.: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1996**, 34, 57. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19960115\)34:1<57::AID-POLA5>3.0.CO;2-0](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19960115)34:1<57::AID-POLA5>3.0.CO;2-0)
- [47] Priimagi A., Kaivola M., Virkki M. i in.: *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials* **2010**, 19, 57. <http://dx.doi.org/10.1142/S0218863510005091>
- [48] Priimagi A., Cavallo G., Forni A. i in.: *Advanced Functional Materials* **2012**, 22, 2572. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201200135>
- [49] Ya Q., Dong X.-Z., Chen W.-Q., Duan X.-M.: *Dyes and Pigments* **2008**, 79, 159. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dye-pig.2008.02.004>
- [50] Zhai J., Shen Y., Si J., Qiu I., Hirao K.: *Journal of Physics D: Applied Physics* **2001**, 34, 3466. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/34/24/307>
- [51] Schab-Balcerzak E., Konieczkowska J., Siwy M. i in.: *Optical Materials* **2014**, 36, 892. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2013.12.017>
- [52] Priimagi A., Kaivola M.: *Applied Physics Letters* **2007**, 90, 121 103. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2714292>
- [53] Brown D., Natansohn A., Rochon P.: *Macromolecules* **1995**, 28, 6116. <http://dx.doi.org/10.1021/ma00122a019>
- [54] Priimagi A., Cavallo G., Metrangolo P., Resnati G.: *Accounts of Chemical Research* **2013**, 46, 2686. <http://dx.doi.org/10.1021/ar400103r>
- [55] Zettsu N., Ogasawara T., Mizoshita N. i in.: *Advanced Materials* **2008**, 20, 516. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200701110>
- [56] Shibaev V., Bobrovsky A., Boiko N.: *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, 729. [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00086-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00086-2)

Otrzymano 6 VIII 2014 r.