

偶氮聚合物微球光致质量迁移和形变研究

黄 浩, 王晓工*

(清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料重点实验室, 北京 100084)

摘要:偶氮聚合物光致质量迁移行为是近年来国内外的研究热点之一, 涉及到一系列有关光-物质相互作用的基本科学问题。研究偶氮聚合物微球的光致质量迁移行为, 不仅为制备形状各向异性粒子提供了一种全新的途径, 对研究和理解光致质量迁移这一复杂的多尺度运动行为也有重要意义。本文介绍了作者课题组近年来在偶氮聚合物光致质量迁移研究的相关工作, 分析了在不同条件下微球的形变行为和内在机制, 并展望了这一领域的发展趋势。

关键词:偶氮聚合物; 微球; 光致质量迁移; 形状各向异性粒子; 光加工

偶氮聚合物一般是指在分子结构(主链或侧链)中含有芳香族偶氮生色团的光响应性聚合物^[1,2]。偶氮苯及其衍生物是最典型的一类芳香族偶氮化合物, 其具有光致顺反异构的特性。在一定波长的光辐照下, 偶氮苯可以从能量较低的反式构型(trans)异构化为能量较高的顺式构型(cis), 而在特定波长的光或热的作用下, 顺式构型也可回复为反式构型^[3]。由于这类化合物对可见光的强吸收作用, 通常也被称为偶氮生色团。根据偶氮苯基团上的取代基及其光谱特性的不同, 芳香族偶氮生色团可以分为三类, 分别为偶氮苯型、氨基偶氮苯型和假茛菪型^[1~3]。假茛菪型偶氮生色团是指在偶氮苯的两个对位分别连接有强推拉电子基团, 其 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 跃迁在可见光区有明显的重叠, 因而在单一波长的可见光照射下, 假茛菪型偶氮生色团可以发生快速的 trans-cis-trans 异构化循环。这种光致顺反异构化循环过程, 可以赋予含假茛菪型偶氮生色团的聚合物一系列独特而丰富的光响应性质, 如光致双折射、光致二向色性、光致质量迁移等^[1,2]。

近年来, 偶氮聚合物独特的光致质量迁移行为及其在全息光存储、液晶定向层和光加工等领域的应用前景, 正受到越来越多的关注和研究^[1,2,4~6]。1995年, Natansohn 和 Tripathy 课题组分别同时报道, 在干涉的偏振激光辐照下, 偶氮聚合物会发生宏观尺度上的质量迁移, 使偶氮聚合物薄膜表面形成与干涉条纹等周期的表面起伏光栅(surface-relief-grating, SRG)结构^[7,8]。目前, 关于光致质量迁移的机理和物理本质, 仍未有统一的结论。但大量的实验结果证明, 这种光致质量迁移行为具有高度的方向性, 即偶氮聚合物的质量迁移以及材料的宏观形变, 是沿着光场的偏振方向(电场振动方向)进行的^[4,9~12]。我们课题组发现, 偶氮聚合物微球在偏振激光的照射下, 可发生光致质量迁移, 使微球整体沿激光偏振方向发生拉伸形变, 从球形转变为椭圆形乃至棒状^[11,12]。这种光致形变为聚合物粒子的形状不对称化和形状的光调控提供了一种独特的途径。近十多年来, 本课题组对偶氮聚合物微球的光致质量迁移行为进行了持续而深入的研究, 发展并完善了这种单束偏振激光定向操纵粒子形状的方法。通过改变激光辐照条件、聚合物分子结构、微球粒径与初始形貌等因素, 实现了可控调节粒子的形变, 从而制备出具有不同尺寸、形状和各向异性的不对称粒子。此外, 相比于薄膜这种连续化的介质, 偶氮聚合物微球作为孤立的形变单元, 对于研究和理解光致质量迁移这一复杂而奇特的多尺度运动行为, 具有特殊的优势。本文介绍了

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.01.002

收稿:2018-09-25;修回:2018-11-07;

基金项目:国家自然科学基金(51773108);

作者简介:黄浩,2015级博士研究生;

* 通讯联系人:王晓工,教授,博士生导师,E-mail: wxg-dce@mail.tsinghua.edu.cn.

我们课题组近年来在偶氮聚合物微球光致质量迁移研究中的相关进展,分别讨论了偶氮聚合物微球在亚微米尺度和微米以上尺度光致质量迁移的表观行为和内在机制、偶氮聚合物的分子结构对微球光致质量迁移行为的影响、以及多相多组分偶氮聚合物粒子的光致质量迁移特性。最后,本文对该领域的发展前景进行了展望。

1 亚微米尺度偶氮聚合物微球光致质量迁移研究

1.1 偶氮聚合物微球光致质量迁移基本规律

偶氮聚合物微球上的光致质量迁移可导致偶氮聚合物微球的光致形变^[11]。在波长为 488nm 的 Ar⁺ 激光的干涉或均匀线偏振光场照射下,含有假芪型生色团的偶氮聚合物(BP-AZ-CA)微球,在干态下会发生沿激光偏振方向的拉伸形变(如图 1 所示)^[11,12]。随着照射时间的延长,微球逐渐从球形转变为椭球形乃至棒状。研究偶氮聚合物微球光致形变的典型光路如图 2 所示。通常以线偏振的 Ar⁺ 激光器作为光源,以一束近似平行的线偏振激光辐照负载在硅片或铜网上的偶氮聚合物微球,并利用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)进行形貌表征。在偏振激光的照射下,偶氮聚合物发生沿偏振方向(电场分量方向)的宏观质量迁移,使得偶氮聚合物微球转变为形状各向异性的椭球状或棒状粒子。形变粒子的长轴短轴比(l/d)可用来表征其形状各向异性和光致质量迁移的程度。

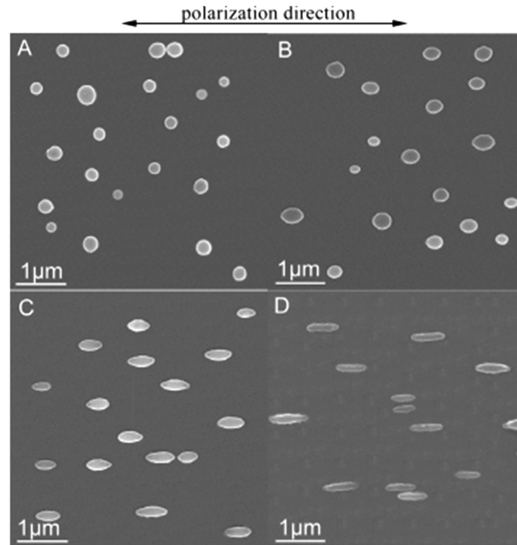


图 1 偶氮聚合物微球经光致形变转变为椭球形或棒状粒子的 SEM 图像^[11]

Figure 1 SEM images of the ellipsoidal and rod-like particles obtained by the photoinduced deformation of azo polymer microspheres^[11]

我们系统研究了激光辐照条件和粒子排布方式等外在因素对其光致质量迁移行为的影响^[11~14]。实验发现,对于这种亚微米尺度的偶氮聚合物微球,随着照射时间的延长,形变程度(l/d)逐渐增加,在照射较长时间后,形变程度会达到饱和^[11~13]。因此,通过调节照射时间,可以准确地控制所得粒子的形状、各向异性和拉伸程度。提高入射激光的光强,也可以加快光致形变和光致质量迁移的进行。同时,由于偶氮聚合物光致质量迁移具有高度的定向性,可以通过调节入射光的偏振方向来调控粒子的形变方向,并实现连续化、多重的形状操纵。例如,经过两次偏振方向相垂直的 Ar⁺ 激光照射各 10min 后,微球可以转变成横截面为正方形或菱形的片状粒子^[12]。而如果使用一束圆偏振光,微球则沿电场的旋转振动平面发生各向同性的拉伸,形变为圆台状或圆饼状。此外,偶氮聚合物微球不但可以作为孤立单元而发生形变,还可以组装成二维的微球阵列并发生光致形变,从而转变为椭球形粒子阵列,继而通过溶剂诱导原

位相反转,可进一步获得二维的不对称孔阵列^[14]。

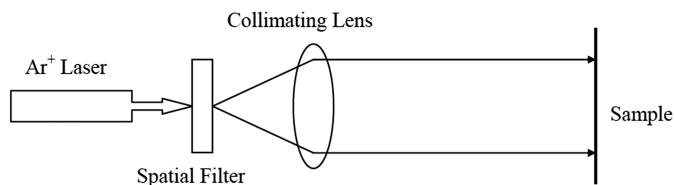


图 2 偶氮聚合物微球光致形变的光路示意图

Figure 2 Schematic illustration of optical setup for the photoinduced deformation of azo polymer microspheres

偶氮聚合物微球的光致形变,源自于含假茛菪型偶氮生色团聚合物的光致质量迁移特性^[1,2]。然而,假茛菪型偶氮生色团对自由基聚合有阻聚的效应,难以利用传统的分散聚合、悬浮聚合、乳液聚合等方法制备此类偶氮聚合物微球。本课题组采用聚合物后重氮偶合方法制备结构可控的偶氮聚合物^[15,16],并利用偶氮聚合物在选择性溶剂中的自组装(疏水聚集)得到了粒径均匀的亚微米尺度微球^[17~24]。有关偶氮聚合物的制备和自组装的研究,可参阅我们有关综述和专著^[2,5]。通过调节物料配方与组装工艺,制备了一系列具有不同粒径、初始形貌和化学组成的亚微米尺度偶氮聚合物微球,并深入研究了这些内在因素对光致质量迁移行为的影响。实验结果证明,在亚微米尺度的一定粒径范围内,在相同的辐照条件下,随着粒径的增加,微球的形变速度提高,形变粒子可获得更大的形变程度(l/d)和形状各向异性^[13,25,26,31]。偶氮聚合物空心球和碗状粒子也可以发生光致形变,微球上各形变单元的拉伸方向仍然沿激光偏振方向^[27,28]。其中空心微球可以被拉伸为独特的空心椭球状粒子和空心纺锤形粒子,如图 3 所示^[27]。

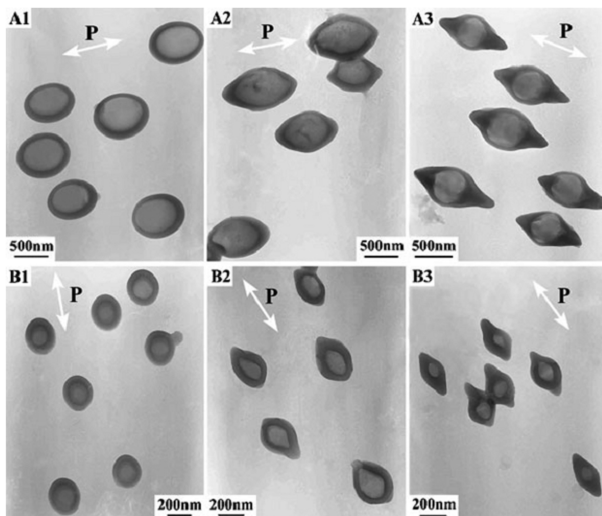


图 3 偶氮聚合物空心微球经光致形变转变为空心椭球状粒子和空心纺锤形粒子的 TEM 图像^[27]

Figure 3 TEM images of the hollow ellipsoidal particles and hollow spindle-like particles obtained from the photoinduced deformation of azo polymer hollow microspheres^[27]

1.2 分子结构对微球光致质量迁移行为的影响

偶氮聚合物的光致质量迁移行为,与多尺度的光响应行为以及伴随而来的高分子链段的运动有关。聚合物的分子结构会对其光致质量迁移行为和光响应速度有明显的影响。如上所述,偶氮聚合物微球可作为孤立的形变单元,在单束偏振光的照射下即能发生光致质量迁移,微球整体的形变程度可以直接反映出该聚合物材料发生光致质量迁移的速度和能力。因此,研究偶氮聚合物微球及其光致形变,为阐明这类光响应性聚合物构-效关系的提供了一种有效途径,有利于深入理解光致质量迁移行为的本质。近

年来,本课题组利用聚合物后重氮偶合方法与常规聚合方法(包括 ATRP、RAFT 等可控自由基聚合方法)相结合的方式,制备了一系列具有明确化学结构的假芪型偶氮均聚物、无规共聚物和嵌段共聚物。其中几类典型的偶氮聚合物的分子结构如图 4 所示。通过改变偶氮聚合物的主链结构、分子量、偶氮生色团类型、官能化度、柔性间隔基长度,系统研究了分子结构对偶氮聚合物微球光致质量迁移行为的影响。

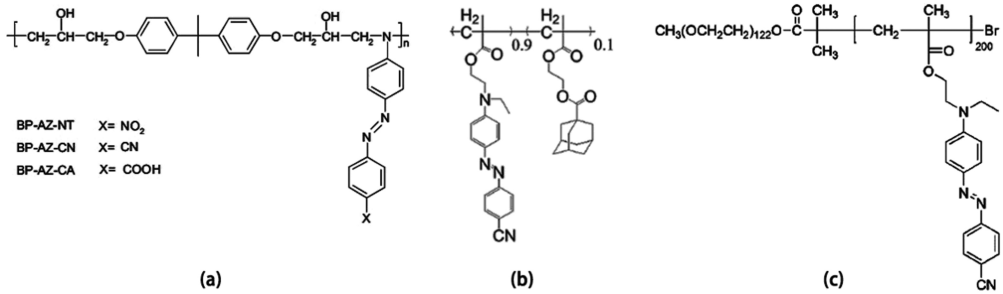


图 4 通过聚合物后重氮偶合方法制备的几种典型的假芪型偶氮聚合物

其中,(a)、(b)、(c)分别为 BP-AZ 系列的偶氮均聚物、无规共聚物 PAZO-ADMA 和嵌段共聚物 PEG-*b*-PCN。

Figure 4 Chemical structures of several typical pseudo-stilbene type azo polymers synthesized by the post-polymerization azo coupling reaction

(a) The azo homopolymer (BP-AZ-X) with the backbone of epoxy resin; (b) The azo random copolymer PAZO-ADMA; (c) The azo block copolymer PEG-*b*-PCN.

在这些工作中,我们通过调控自组装工艺,使具有不同分子结构的偶氮聚合物通过疏水聚集、形成尺寸几乎相同的微球,以消除初始粒径对其光致质量迁移行为的干扰。研究发现:随着偶氮聚合物官能化度(偶氮生色团含量)的提高,微球的形变程度几乎呈线性增加,这说明偶氮生色团及其光响应行为是偶氮聚合物光致质量迁移的来源和驱动力^[29];对于侧链型偶氮聚合物而言,增加偶氮生色团与聚合物主链之间柔性间隔基的长度,会减弱侧链的偶氮生色团驱动主链运动的作用力,使得微球的形变速率减小,不利于其光致质量迁移的发生^[30];相比于具有较高分子量的偶氮聚合物,室温下处于玻璃态的偶氮小分子材料(偶氮分子玻璃)具有明显更快的微球形变速度和饱和形变量,这是因为高分子的链缠结对其链段的运动有阻碍作用,但偶氮分子玻璃微球的力学性能和耐溶剂性能不如高分子量的偶氮聚合物^[25,26];分子量分布的宽窄对于光致质量迁移速率没有明显影响^[31];增加主链的柔顺性或降低主链的极性也会提高偶氮聚合物光致质量迁移的速率^[32,33]。

此外,偶氮生色团的类型(偶氮苯两侧连接的取代基类型)决定了其电子跃迁能带及光谱特征,并影响其在特定波长下的光致顺反异构、光致质量迁移行为等一系列光响应特性^[1~3]。一般而言,不带有明显推拉电子结构的偶氮苯型生色团,在单波长激光照射下,仅能发生单向的反式到顺式的光致异构,其顺式到反式的热异构化较慢。这类基团可以用作分子探针,但无法有效地产生光致质量迁移行为;而在偶氮苯两侧分别连接有强推拉电子基团的假芪型偶氮生色团,由于其光谱中 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 跃迁的重叠,在单一波长的光照射下,能发生反复的顺反异构循环并产生光致质量迁移。我们利用聚合物后重氮偶合的方法,制备了一系列具有不同对位吸电子取代基的假芪型偶氮聚合物,并借助于偶氮微球的光致形变,研究了对位吸电子基和激发波长对其光致质量迁移行为的影响^[32,34,35]。对于对位取代基分别为羧基(CA)、氰基(CN)、三氟甲基(CF)和乙酯基(CR)的偶氮聚合物,其光谱特性相似,最大吸收峰(λ_{max})的位置均位于 440±10nm 区间内。带有这一类取代基的偶氮聚合物微球,在 488nm 激光照射下的形变速率要明显大于 532nm 激光照射下的形变速率^[34,35]。而对于对位取代基为硝基(NT)的偶氮聚合物,由于 NT 的强吸电子能力,其吸收峰有大幅红移, λ_{max} 的位置通常在 480nm 以上。尽管 488nm 的激发光更接近其最大吸收峰,但实验结果证明,NT 取代的偶氮聚合物微球,在 532nm 激光照射下,具有比 488nm 激光照射更快的形变速率^[34,35]。上述关于对位取代基和激发波长对于微球形变速率的复杂影响,可能源自于顺反异

构化速率的波长依赖性。对于假苈型偶氮生色团而言,顺反异构化速率和光致取向速率的最大值,位于激发波长在最大吸收峰靠近长波一侧的某波长处,而非正位于最大吸收峰,这与我们的实验结果相吻合^[36]。此外,在相同的激发波长下,不同对位取代基的偶氮聚合物微球的光致质量迁移速度也有所区别。当然,这种影响更加复杂。对位取代基的类型除了会影响其在特定波长下的顺反异构速率等光响应性质之外,也会影响聚合物的亲疏水性、偶极相互作用力、微球的组装程度等等,并最终影响微球的形变速率。例如,CA 取代的偶氮聚合物微球,无论是在 488nm 还是 532nm 激光照射下,形变速率都要快于 NT、CR 和 CN 的微球^[32,34,35]。可能的原因是,由于羧基具有较强的亲水性,在疏水聚集的过程中,所获得的微球在水分散液中具有更大程度的溶胀和更加疏松的结构,使得微球的形变受到更少的空间阻碍,同时羧基能与主链上的羟基或其它侧链的羧基形成氢键,使得偶氮生色团能更加有效地带动其它链段发生协同运动所致。

2 微米以上尺度偶氮聚合物微球的光致质量迁移研究

在亚微米尺度偶氮聚合物微球的相关研究基础之上,近年来,本课题组也对微米以上尺度偶氮聚合物微球的光致质量迁移行为进行了研究^[37,38]。然而,利用上述疏水聚集或自组装的方法,很难制备出粒径相对均匀的、远大于微米尺度的偶氮聚合物微球。可使用溶液分散法(乳液-溶剂挥发法)来制备。即先将偶氮聚合物溶解于与水不互溶的有机溶剂(如二氯甲烷)中,将其滴入到搅拌的 PVA 水溶液中形成 O/W 乳液。待乳液中的有机溶剂挥发完全之后,就得到了相应的偶氮聚合物微球^[37]。此外,还利用了微流控装置产生 O/W 乳液,获得了粒径单分散的微米以上尺度的偶氮微球^[38]。

使用微流控方法制备单分散的偶氮分子玻璃(IAC-4)微球,其初始直径为 $14.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$ ^[38]。偶氮分子玻璃具有比偶氮聚合物具有更快的光响应速度,有利于我们表征这种大尺度粒子的光致形变行为。在 488nm 的单束线偏振激光辐照下,IAC-4 微球逐渐转变为具有三维不对称结构的蘑菇形粒子,如图 5 所示。其形变程度、粒子形状和各向异性可以通过改变激光光强、偏振态和辐照时间来进行准确的调节。与亚微米尺度的偶氮微球发生的整体形变截然不同,这种十几微米尺度的 IAC-4 微球的光致质量迁移行为,仅发生在上半球的表面层。其原因为,波长为 488nm 的可见光在 IAC-4 中的穿透深度不到 $1 \mu\text{m}$,只有入射光所穿透的微球表面层能接收到足够多的能量,以产生光致顺反异构和光致质量迁移。此外,微球的表面层不仅能发生沿入射光偏振方向的拉伸形变,也会逐渐朝向基板发生形变。我们认为,这一特殊的光致质量迁移现象,源于大尺度的偶氮微球的弯曲表面对入射光的折射,从而使得微球内部的折射光的电场振动方向,不仅有沿入射光偏振方向(x 轴)的分量,也有沿垂直基板方向(z 轴)的分量。后者即为驱动微球表面层产生朝向基板方向形变的根源,而总的形变方向仍与各个表面层区域的电场方向相一致。此外,使用圆偏振激光入射,则微球的上表面层会发生沿入射光电场振动平面(xOy)的各向同性的形变、以及朝向基板的形变,微球整体转变为另一种形状的蘑菇形粒子,其形变方向仍能与电场振动方向的计算相吻合。因此,相比于之前关于亚微米尺度偶氮微球以及偶氮平整薄膜的研究,该工作立足于更大的空间尺度和弯曲的微球表面,进一步证明了光致质量迁移的高度定向性,拓展了光致质量迁移行为的研究尺度,对于理解其内在机理提供了全新的思路和实验方法。同时,该工作也为微米尺度粒子形貌的可控、定向、多层次的光学操纵提供了新的途径。

此外,我们还利用单束光和干涉光场下的光致质量迁移,实现了微米以上尺度偶氮聚合物微球的表面形貌加工^[37]。以偶氮聚合物(PAZO-ADMA)为材料,以炭烯为致孔剂,使用溶液分散的方法,制备了粒径约为 $50 \mu\text{m}$ 的 PAZO-ADMA 多孔微球。其中,PAZO-ADMA 上的金刚烷基团(ADMA)可显著提高偶氮聚合物在二氯甲烷中的溶解性,有利于制备具有良好形貌的多孔微球。与上述十几微米的偶氮微球不同,对于这种几十微米的偶氮聚合物微球,通过亚微米深度表面层的光致质量迁移行为已很难实现微球形状的改变。可以利用这种表面的质量迁移行为,在维持微球球形结构的同时,实现其表面形貌和

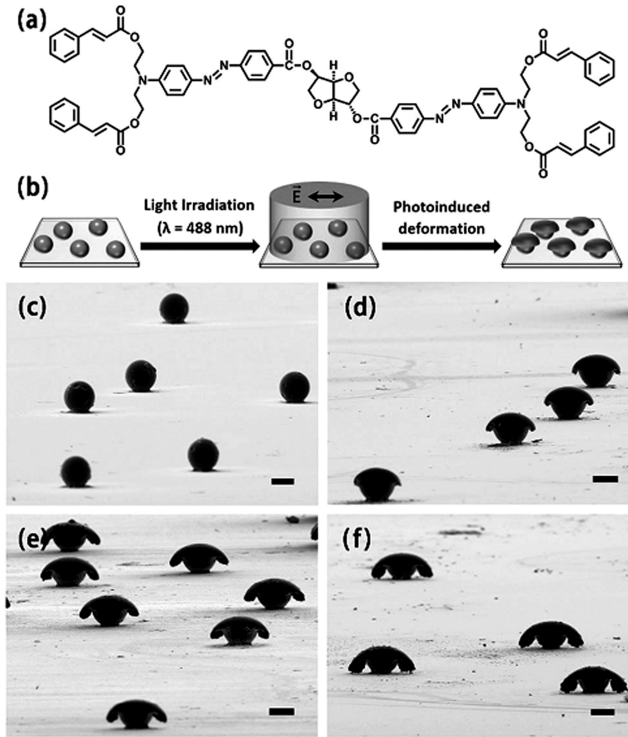


图 5 直径为 $14\mu\text{m}$ 的单分散偶氮分子玻璃微球发生表面层的光致形变,并转变为蘑菇形粒子^[38]

Figure 5 The photoinduced deformation asymmetrically generated on the surface layer of monodispersed azo molecular glass microspheres with the diameter of $14\mu\text{m}$, which transformed into mushroom-like particles^[38]

微观结构的进行光调控。实验发现,在均匀的单束偏振激光照射下,微球上表面的圆孔结构(孔径为几十到几百纳米)会逐渐发生定向收缩,乃至完全闭合,靠近微球顶端的区域具有更快的孔闭合速率。而在干涉的偏振激光照射下,与偶氮聚合物薄膜形成 SRG 相似,微球的上表面会形成周期性的表面起伏形貌,如图 6 所示。经上表面写入起伏光栅结构的偶氮聚合物微球,在光学显微镜的反射模式下能显示出类似于结构色的光学衍射效应。

3 偶氮聚合物多相多组分粒子的光致质量迁移研究

3.1 具有类似核-壳结构的偶氮聚合物微球的光致质量迁移

除了上述单组分的偶氮聚合物微球,我们还利用自组装的方法,制备了双组分(PEAPE/BP-AZ-CA)的偶氮聚合物微球,并研究了其光致质量迁移行为和两组分配比之间的关系^[39]。其中,PEAPE 的偶氮生色团为偶氮苯型、不具备光致质量迁移的特性;BP-AZ-CA 带有假茛菪型偶氮生色团,能发生光致质量迁移。在自组装过程中,PEAPE 具有更大的疏水性、会先于 BP-AZ-CA 发生疏水聚集,因此微球的核层主要由 PEAPE 组成,而其壳层主要由 BP-AZ-CA 组成。因此,在单束线偏振激光照射下,对于两组分配比接近于 1 : 1 的复合微球,仅壳层的 BP-AZ-CA 能发生光致质量迁移,而微球整体则转变为“蝌蚪形”或“纺锤形”粒子,如图 7(b)、7(c)所示。对于 BP-AZ-CA 含量为 80%(wt)的双组分微球,其光致形变行为与上述的亚微米尺度偶氮微球类似,即微球发生均匀的拉伸形变并转变为椭球形粒子,如图 7(a)所示;而对于 BP-AZ-CA 含量为 10%(wt)的双组分微球,由于主要组分为 PEAPE,其仅能发生小尺度形变,并转变为不规则的“鹅卵石形”粒子,如图 7(d)所示。除此之外,我们还使用了两种均带有假茛菪型偶氮生色团的聚合物(BP-AZ-CA、BP-AZ-NT)制备了双组分微球,其中疏水性更强的 BP-AZ-NT 主要存在于核层^[40]。由于两种偶氮聚合物均能发生光致质量迁移,因此在单束线偏振激光照射下,两种组分为 1 : 1

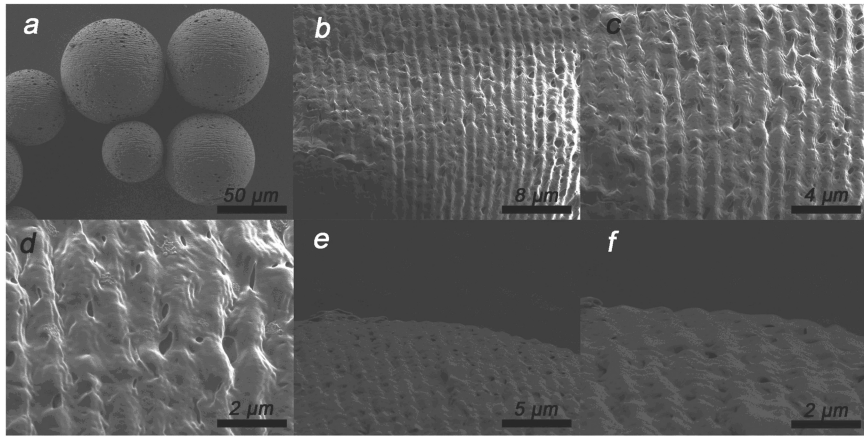


图 6 使用干涉光场对直径约为 $50\mu\text{m}$ 的偶氮聚合物(PAZO-ADMA)微球的上表面写入类似于 SRG 的表面起伏结构 (a)-(f)为从不同角度、不同放大倍率观察微球上表面起伏形貌的 SEM 图像^[37]。

Figure 6 Surface-relief-grating (SRG) was inscribed onto the upper surface of azo polymer (PAZO-ADMA) microspheres with diameter of about $50\mu\text{m}$, upon irradiation with an interference optical pattern (a-f) are the SEM images of the modulated patterns on upper microspheres, respectively observed with different magnifications and from different observation angles^[37]

配比的复合微球的形变程度主要取决于壳层材料(BP-AZ-CA)的迁移速度,并不是两种偶氮聚合物均相微球光致形变程度的简单平均。

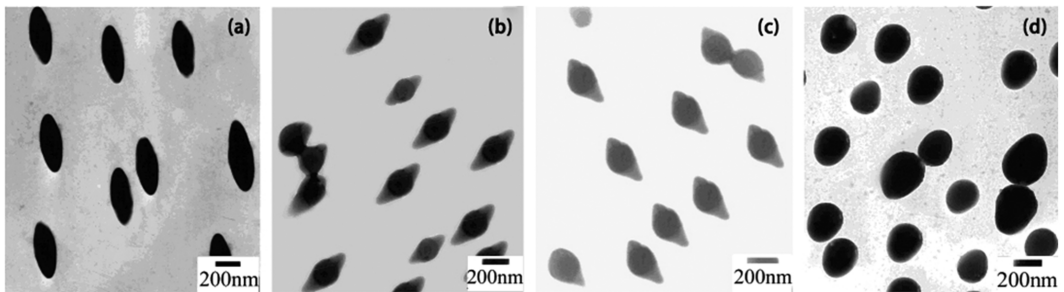


图 7 具有不同 BP-AZ-CA 含量的双组分(PEAPE/BP-AZ-CA)偶氮聚合物微球光致形变后的 TEM 图像 其中,(a)-(d)的微球中 BP-AZ-CA 的含量为 80%(wt)、60%(wt)、40%(wt)和 10%(wt),经线偏振激光照射后分别 转变为椭球形粒子(a)、纺锤形粒子(b-c)和鹅卵石形粒子(d)^[39]。

Figure 7 TEM images of the PEAPE/BP-AZ-CA hybrid microspheres containing different amount of BP-AZ-CA and after the photoinduced deformation

The weight percentage of BP-AZ-CA in the hybrid microspheres of (a-d) was respectively 80%(wt), 60%(wt), 40%(wt) and 10%(wt), which transformed into (a) ellipsoidal particles, (b-c) spindle-like particles and (c) cobble-like particles after the linearly polarized light irradiation^[39].

3.2 偶氮聚合物 Janus 粒子的光致质量迁移

我们还研究了偶氮聚合物 Janus 粒子的制备和光致质量迁移行为^[41~44]。Janus 粒子是通过溶液分散法和液滴中的聚合物相分离来制备的。如图 8 所示,Janus 粒子的尺寸在微米数量级,形状呈雪人形,其中红色一侧为光响应性的偶氮聚合物(PAZO-ADMA),透明的一侧为非光响应性的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[41]。通过调节制备条件,可实现两种聚合物完全的相分离。在单束线偏振激光的辐照下,PAZO-ADMA 一侧会发生光致质量迁移,而 PMMA 一侧则保持原有的形状。同时,由于 Janus 粒子在基板上是随机取向的,根据其取向方向与入射光偏振方向夹角的不同,这种两侧对称的雪人形 Janus 粒

子可以分别转变为流线形粒子、蘑菇形粒子和蜗牛形粒子等。在此基础上,还将超顺磁性的 Fe_3O_4 纳米粒子引入到偶氮聚合物 Janus 粒子中,赋予其光场和磁场双重响应的特性^[42]。在外加磁场的帮助下,Janus 粒子可发生取向,通过调节静磁场方向和激光的偏振方向的夹角,可控制基板上的 Janus 粒子均一地转变为流线形粒子(夹角为 0°)或蘑菇形粒子(夹角为 90°)。这使其在原有化学不对称性的基础之上,利用光操纵的方式,实现了粒子形状的对称性破缺调控。由偶氮分子玻璃(IA-Chol)和 PDMS 构成的 Janus 粒子和草莓形粒子、以及亚微米尺度的偶氮聚合物 Janus 粒子在单束线偏振光辐照下可表现出独特的光致形变行为^[43,44]。相关工作有助于从不同的角度和层次、深入理解光致质量迁移这一独特而复杂的光响应行为。

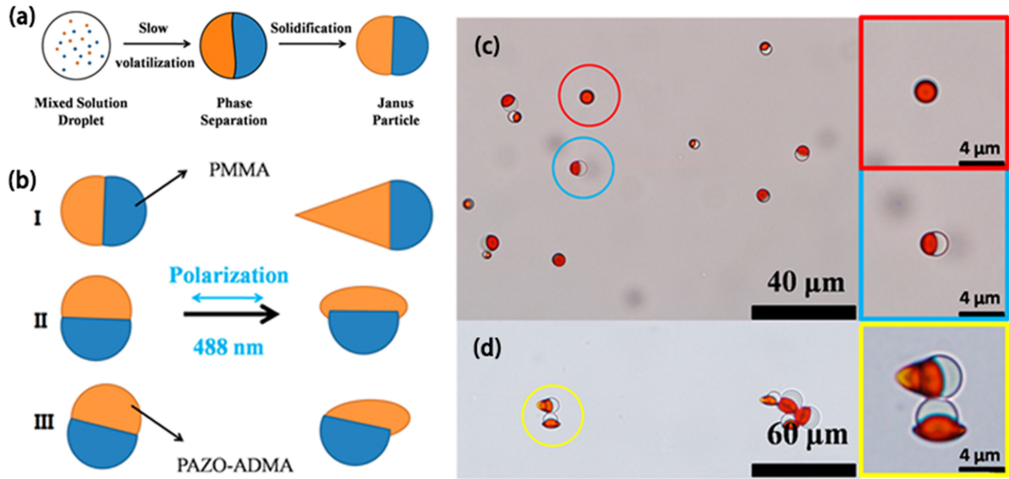


图 8 (a)利用液滴中的聚合物相分离,制备偶氮聚合物(PAZO-ADMA)与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的 Janus 粒子;(b)PAZO-ADMA/PMMA Janus 粒子的三种不同的光致形变模式;(c)形变前和(d)形变后的 PAZO-ADMA/PMMA Janus 粒子的光学显微镜图像^[41]

Figure 8 (a) Procedure to fabricate Janus particles composed of azo polymer and PMMA, using polymer phase separation in emulsion droplets. (b) Three deformation patterns of the PAZO-ADMA/PMMA Janus particles. (c-d) OM images of the PAZO-ADMA/PMMA Janus particles (c) before and (d) after photoinduced deformation^[41]

4 总结与展望

偶氮聚合物光致质量迁移涉及到一系列有关光-物质相互作用的基本科学问题,是近年来国内外研究的热点之一。偶氮聚合物微球可通过光致质量迁移行为实现光致形变,即在单束偏振激光的照射下,微球发生沿电场分量方向的拉伸形变。通过调控微球粒径和形貌、聚合物分子结构、入射光场的偏振态和分布,可对其光致质量迁移行为进行调控,从而制备出一系列具有不同尺寸、形状和各向异性的不对称粒子,在药物递送、自驱动粒子、传感器等领域有潜在的应用价值。同时,偶氮聚合物微球作为一类特殊的孤立形变单元,在研究偶氮聚合物光致质量迁移这一特殊而复杂的光响应行为方面有重要价值。我们认为,应当从空间尺度上进一步拓展偶氮聚合物微球光致质量迁移的研究范围,并基于光-物质相互作用的基本原理,从多尺度的层次上探索光致质量迁移的物理本质。此外,将偶氮聚合物与其它功能性有机/无机材料复合,制备 Janus 粒子或其它多相多组分粒子,并探索其在光学、生物、传感等领域的应用。这些具有挑战性的前沿交叉课题将会是未来的研究方向。

参考文献:

[1] Natansohn A, Rochon P. Chem Rev, 2002, 102(11): 4139~4176.

- [2] Wang X G. *Azo Polymers: Synthesis, Functions and Applications*. Berlin; Springer, 2017.
- [3] Rau H. *Photochemistry and Photophysics*. Rabek J F, ed. Boca Raton FL; CRC Press, 1990.
- [4] Lee S H, Kang H S, Park J K. *Adv Mater*, 2012, 24(16): 2069~2103.
- [5] Wang D R, Wang X G. *Prog Polym Sci*, 2013, 38(2): 271~301.
- [6] Priimagi A, Shevchenko A. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2014, 52(3): 163~182.
- [7] Rochon P, Batalla E, Natansohn A. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(2): 136~138.
- [8] Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(10): 1166~1168.
- [9] Karageorgiev P, Neher D, Schulz B, Stiller B, Pietsch U, Giersig M, Brehmer L. *Nat Mater*, 2005, 4(9): 699~703.
- [10] Juan M L, Plain J, Bachelot R, Royer P, Gray S K, Wiederrecht G P. *Acs Nano*, 2009, 3(6): 1573~1579.
- [11] Li Y B, He Y N, Tong X L, Wang X G. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(8): 2402~2403.
- [12] Li Y B, He Y N, Tong X L, Wang X G. *Langmuir*, 2006, 22(5): 2288~2291.
- [13] Liu J P, He Y N, Wang X G. *Langmuir*, 2009, 25(10): 5974~5979.
- [14] Li Y B, Tong X L, He Y N, Wang X G. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(7): 2220~2221.
- [15] Wang X G, Kumar J, Tripathy S K, Li L, Chen J, Marturunkakul S. *Macromolecules*, 1997, 30(2): 219~225.
- [16] Wang X G, Yang K, Kumar J, Tripathy S K, Chittibabu K G, Li L, Lindsay G. *Macromolecules*, 1998, 31(13): 4126~4134.
- [17] Li Y B, Deng Y H, He Y N, Tong X L, Wang X G. *Langmuir*, 2005, 21(14): 6567~6571.
- [18] Deng Y H, Li Y B, Wang X G. *Macromolecules*, 2006, 39(19): 6590~6598.
- [19] Li Y B, Deng Y H, Tong X L, Wang X G. *Macromolecules*, 2006, 39(3): 1108~1115.
- [20] Wang D R, Ye G, Wang X G. *Macromol Rapid Comm*, 2007, 28(23): 2237~2243.
- [21] Wang D R, Liu J P, Ye G, Wang X G. *Polymer*, 2009, 50(2): 418~427.
- [22] Wang D R, Ren H F, Wang X Q, Wang X G. *Macromolecules*, 2008, 41(23): 9382~9388.
- [23] Li N, Li Y B, Wang X G. *Polymer*, 2012, 53(18): 3975~3985.
- [24] Zhou Y Q, Liu B Y, Wang X G. *Polymer*, 2016, 97: 1~10.
- [25] Wang J L, Wang S H, Zhou Y Q, Wang X G, He Y N. *Acs Appl Mater Inter*, 2015, 7(30): 16889~16895.
- [26] Tang B, Zhou Y Q, Xiong Z Y, Wang X G. *Rsc Adv*, 2016, 6(69): 64203~64207.
- [27] Li N, Ye G, He Y N, Wang X G. *Chem Commun*, 2011, 47(16): 4757~4759.
- [28] 刘俊鹏, 和亚宁, 王晓工. *高分子学报*, 2010, 11: 1294~1298.
- [29] Liu J P, He Y N, Wang X G. *Langmuir*, 2008, 24(3): 678~682.
- [30] Wang D R, Ye G, Zhu Y, Wang X G. *Macromolecules*, 2009, 42(7): 2651~2657.
- [31] Liu B Y, Zhou Y Q, Zhou X R, Wang X G. *Macromol Chem Phys*, 2017, 218(10): 1700020.
- [32] Zhou Y Q, Tang B, Wang X G. *Polymer*, 2015, 60: 292~301.
- [33] Zhou Y Q, Wang X G. *Macromol Chem Phys*, 2015, 216(20): 2040~2047.
- [34] Liu J P, He Y N, Wang X G. *Polymer*, 2010, 51(13): 2879~2886.
- [35] Zhou Y Q, Liu B Y, Wang X G. *Polymer*, 2017, 111: 229~238.
- [36] Kim M, Lee J, Chun C, Kim D, Higuchi S, Nakayama T. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208(16): 1753~1763.
- [37] Zhou X R, Du Y, Wang X G. *Macromol Chem Phys*, 2016, 217(6): 765~772.
- [38] Huang H, Su Y C, Zhou X R, Liao C Y, Hsu C E, Du Y, Xu J H, Wang X G. *Soft Matter*, 2018, 14(28): 5847~5855.
- [39] Deng Y H, Li N, He Y N, Wang X G. *Macromolecules*, 2007, 40(18): 6669~6678.
- [40] 刘俊鹏, 和亚宁, 王晓工. *高分子学报*, 2010, 6: 771~775.
- [41] Zhou X R, Du Y, Wang X G. *Acs Macro Lett*, 2016, 5(2): 234~237.
- [42] Zhou X R, Du Y, Wang X G. *Chem An Asian J*, 2016, 11(15): 2130~2134.
- [43] Hsu C E, Du Y, Wang X G. *Langmuir*, 2017, 33(40): 10645~10654.
- [44] Zhou X R, Chen S P, Liu B Y, Wang X G. *Chem An Asian J*, 2016, 11(23): 3443~3448.

Photoinduced Mass Transfer and Deformation of Azo Polymer Microspheres

HUANG Hao, WANG Xiao-gong*

(Department of Chemical Engineering, Key Laboratory of Advanced Materials (MOE), Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Photoinduced mass transfer behavior of azo polymers has aroused extensive research interest in recent years, which involves a series of basic scientific problems about light-matter interactions and promising application prospects. Azo polymer microspheres can act as a unique type of isolated deformation unit to show photoinduced mass transfer behavior. The research in this area not only offers a novel method for the preparation of shape-anisotropic particles through photoinduced shape-manipulation, but also provides a valuable tool for studying the complex multi-scale motions of photoinduced mass transfer behavior. This article presents and summarizes the progresses in the photoinduced mass transfer and deformation of azo polymer microspheres in recent years. The deformation behavior and its intrinsic mechanism of azo polymer microspheres under different conditions are comprehensively discussed. A perspective of the future research and applications in this field is also presented.

Key words: Azo polymer; Microsphere; Photoinduced mass transport; Shape-anisotropic particles; Photo-fabrication