

文章编号:1007-2780(2015)04-0543-10

光响应液晶嵌段共聚物研究进展

王添洁,于海峰*

- (1. 北京大学 工学院材料科学与工程系 液晶与微纳复合材料实验室,北京 100871;
2. 北京大学 高分子化学与物理教育部重点实验室,北京 100871)

摘要:光响应液晶嵌段共聚物综合了光响应性液晶和嵌段聚合物两类材料的优异特性,是一种多功能性的新型材料。其中以偶氮苯为代表的光响应基团作为液晶基元的嵌段共聚物是其目前研究的主体。本文对光响应液晶材料和嵌段聚合物分别做了简要介绍,阐述了它们各自的优势和特点。对于光响应液晶嵌段共聚物的光响应机理、相分离过程和有序化调控手段进行了重点探讨。在此基础上,介绍了其在光子学、有机纳米模板和聚合物胶束等方面的研究进展。

关键词:光响应液晶;液晶嵌段聚合物;偶氮苯液晶

中图分类号:TQ050.4+25 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20153004.0543

Progress in photoresponsive liquid-crystalline block copolymer

WANG Tian-jie, YU Hai-feng*

- (1. *Liquid Crystal and Micro-Nano Composite Materials Lab, Department of Materials Science and Engineering College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;*
2. *Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, Peking University, Beijing 100871, China*)

Abstract: Photoresponsive liquid-crystalline block copolymers are a kind of block copolymer containing photoresponsive liquid crystalline moieties. As a novel kind of functional material, they combine the characteristics of photoresponsive liquid crystals and block copolymers. The research in this field mainly focus on azobenzene-containing liquid-crystalline block copolymers. In this paper, the photoresponsiveness of liquid crystalline materials and the microphase separation of block copolymers are briefly introduced. Then the mechanism of photoresponsive feature, the process of microphase separation and their regulation are explained in detail. Finally, potential applications in photonics, nanotemplates, nanoparticle arrangement and micelles are also discussed.

Key words: photoresponsive liquid crystal; liquid crystal block copolymer; azobenzene liquid crystal

1 引言

液晶是一种介于液相与固相之间一种相态,自 1888 年被发现以来逐渐得到人们的重视。

Heilmeyer 发现了液晶材料在显示领域的应用后开创了液晶研究的新纪元,激发了人们对于液晶研究的浓厚兴趣。在液晶状态下,分子具有一定的流动性,分子可以相对有序的排布。液晶材料具有诸多特殊的优势,包括自组装性、流动性和长

收稿日期:2015-04-15;修订日期:2015-04-18.

基金项目:自然科学基金委优秀青年基金项目(No. 51322301)

* 通信联系人, E-mail: yuhaifeng@pku.edu.cn

程有序性、分子协同效应、各向异性的物理性能(包括:光学、电学、磁学等)、在聚合物的表面或外场作用下的取向变化等^[1]。液晶的光响应性是液晶分子诸多刺激响应中的一种非常重要的特性,在光的作用下液晶分子可以发生光化学相转变,包括从有序到无序的转变和有序到有序的变化^[1]。在紫外光照下材料结构的变化首先由分子开始,进而拓展到纳米级别的微区域,最终诱导材料在宏观形貌上发生形变^[2],这些改变可依次归类为分子取向变化、相分离结构变化、聚合物材料的形变和质量迁移。

嵌段共聚物(Block Copolymer, BC)是由两种或两种以上的高分子通过化学键接合起来的聚合物^[3]。如果这些聚合物组分是不相溶的,在嵌段共聚物薄膜内通常会发生微观的相分离,随着不同组分体积的变化呈现出不同的相分离结构。这些相分离的尺寸大约在 10~100 nm^[4]。平均场理论解释了 BC 的相分离结构源自于热力学平衡,其组成可以对材料的微观形貌起到决定性的作用^[3]。如两嵌段的 BC 在组分比例对称的情况下可以形成层状结构,随着两个组分含量的变化可以依次形成双连续、柱、球等结构^[5]。除组分含量外,聚合物薄膜厚度、组装环境、退火条件等因素也可以对相分离结构产生重要的影响。目前对于 BC 相分离的研究主要集中在利用其精细的相结构开发光学、电学材料和用于精细加工技术^[3]。除此之外,作为一个新兴的研究热点,利用相分离结构还可以方便地获得排布规整的无机纳米材料^[6]。

液晶嵌段共聚物(Liquid-crystalline block copolymer, LCBC)是指具有液晶聚合物链 Liquid-crystalline polymer, LCP)的嵌段聚合物。该类聚合物结合了 BC 优良的微相分离性能以及 LCP 的各向异性的特性。LCBC 可以通过适当的组装获得规整的微相分离结构。由于微相分离结构经过功能化后具有很好的应用前景,这方面的研究已经成为 LC 领域的一个研究热点。当聚合物液晶单体分子中存在光响应的基团时,该类聚合物即为光响应性液晶嵌段共聚物(Photoreponsive liquid crystal block copolymer, PL-CBC)。该类嵌段共聚物会对特定波长的光照产生刺激响应进而使材料呈现出光响应特性。作为 LCBC 的一个特殊性能,光响应性赋予了材料诸多性能,如:光致液晶相变、“光命令表面”、光诱导双折射、光控质量迁移等^[7],这些性能使材料的进

一步功能化成为可能。目前 PLCBC 在光电子材料^[8]、2D/3D 图像储存^[9-10]、动态光栅^[11-15]、药物递送^[16-17]等领域具有广泛的应用前景。

由于偶氮苯是生色团中最为著名的一类,本文主要以偶氮苯为例来介绍 PLCBC。

2 PLCBC 及其光响应机理

PLCBC 将 BC 的微相分离特性、液晶基元的各向异性以及生色团的光响应性三者有机的结合到一个体系中,兼具有三者的优势和特点,如图 1 所示。利用嵌段聚合物中不同链段间相容性的差异和调节不同链段组分的比重可以得到不同的微相分离结构。生色团的光响应性则可以在调控微相分离的结构和形态发挥很大作用使清洁、简便

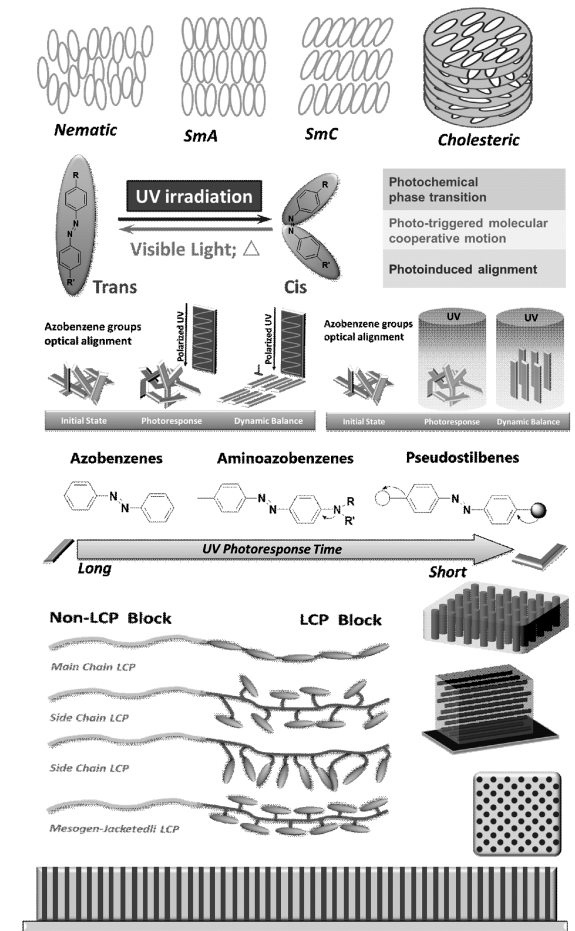


图 1 PLCBC 的性质,包括液晶性、光响应性、有序性、各向异性和微相分离性能

Fig. 1 Properties of PLCBCs, including liquid crystal phase, photoresponse, ordering, anisotropy and microphase separation

的微结构调控成为可能。液晶基元在 PLCBC 中的存在则起到了“润滑剂”的作用,液晶的有序性和流动性使得调控变得更加容易,相分离结构也更加规整。大面积可调控的规整有序微相分离结构也使得 PLCBC 比一般的 BC 具有更加广阔的应用前景和实用价值。偶氮苯基团在光照下发生可逆的分子构型的变化。一般在紫外光照下会由反式转变为顺式构型,在可见光的照射下又可以由顺式恢复为反式,在转变过程中分子的形状和尺寸同时会发生较大的变化。此外,偶氮苯在线性偏振光的照射下可以发生光取向,取向方向垂直于偏振方向。这些特性构成了偶氮苯基团光响应性的基本要素。处于基团两端的取代基会对偶氮苯的光响应速率产生重要的影响,Rau 根据取代基的不同将偶氮苯分为了三类^[18]。第一类为普通偶氮苯(Azobenzenes),这类基团在紫外-可见吸收光谱中 $\pi-\pi^*$ 与 $n-\pi^*$ 的吸收峰几乎没有交叠,光响应的时间较长;第二类为氨基偶氮苯(Aminoazobenzenes),这类基团的特点是在偶氮苯基团的一端存在一个可以供电子的氨基,紫外-可见吸收图谱中 $\pi-\pi^*$ 与 $n-\pi^*$ 的吸收峰有非常明显的交叠,光响应时间有所缩短;第三类为假茛菪型(Pseudostilbenes),这类偶氮苯基团两端分别接有一个供电子基团和一个吸电子基团,其 $\pi-\pi^*$ 与 $n-\pi^*$ 两个吸收峰位置发生了高度的交叠。所有的这三种偶氮苯都可以在紫外光照下产生光响应,其中假茛菪型的响应速率最快。同时,因为这种偶氮苯的 $\pi-\pi^*$ 与 $n-\pi^*$ 吸收峰高度重叠,适用于激发“反式-顺式”转变的紫外光波长同样能够激发“顺式-反式”的转变,从而加快了整个光取向的进程^[2]。

当偶氮苯的两端连接有柔性的基团(如烷基、烷氧基等)时容易显示液晶相,这时的液晶为光响应液晶,可以发生光致相转变、光取向、光控分子协同运动等^[2]。偶氮苯的光致顺反异构可以使材料发生相转变,由光照之前的各向异性的液晶相转变为各向同性相,并伴随着双折射现象消失等性质的变化。在线性偏振光照射下,含有偶氮苯的液晶可以发生同普通偶氮苯类似的取向,使液晶分子沿着垂直于偏振方向排列^[2]。当偶氮苯基团的光响应性带动周围的光惰性液晶分子发生运动时,这称之为光控液晶分子的协同效应。

3 PLCBC 的合成

适于合成 PLCBC 的合成方法一般有阴离子聚合、阳离子聚合、自由基聚合、金属催化聚合、可控自由基聚合等方法。除了采用聚合的方法直接得到 PLCBC 外,还可以通过对嵌段聚合物的后功能化制备 PLCBC。

最早的含偶氮苯基团的两嵌段 PLCBC 是采用活性阴离子聚合得到的^[19],藉此一系列的具有规整结构的 PLCBC 被合成。然而由于阴离子聚合的十分苛刻的聚合条件限制了其发展。如它需要(1)单体和试剂必须高度纯化;(2)反应环境需要严格干燥;(3)提纯活性大分子引发剂十分困难;(4)需要很低的聚合温度。

鉴于采用阴离子聚合的诸多不利因素,当可控的自由基聚合被提出后之后迅速得到了广泛的重视,目前已经成为制备 BC 的主流方法。可控自由基聚合以原子转移自由基聚合(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)^[20-21]、可逆加成-断裂链转移聚合(Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT)^[22]、氮氧化物调控聚合(Nitroxide-mediated polymerization, NMP)3种最为常见^[23]。这3种方法中又以 ATRP 的应用最为普遍,ATRP 非常适合 PLCBC 的制备,合成过程中只需要除水除氧,较阴离子聚合更加便捷易于操作,且能够很好地控制聚合物分子量分布,得到结构规整的聚合物结构。可控自由基聚合可以依据实验需要设计不同聚合物结构,从简单的 AB 型、ABA 型、ABC 型到复杂的星型聚合物,采用这种方法制备出的 BC 非常适宜相分离研究要求材料结构规整、可控性强的特点。

4 微观相分离及其调控

由于 PLCBC 不同嵌段之间的不相溶性,其本体薄膜内部会发生微相分离。含量相对较多的组分形成连续相,较少的组分则会形成纳米级的分散结构。依据组分含量的不同由少到多可依次形成球、柱、层等多种相结构。PLCBC 继承了 BC 的绝大多数优点,同时还保留有 LCP 的多种特性。其中液晶相的存在被认为可以加快相分离并

诱导分子有序排布,有利于形成规整的纳米相分离结构。此外,分子的协同效应使液晶相的有序排布带动非液晶相的变化,可以更快地形成规整的相分离结构。处在平衡态的 PLCBC 拥有最小的界面能、最大的聚合物构象熵值和最小的弹性形变。当 PLCBC 中液晶组分作为连续相时其各种性质与液晶均聚物相似^[24]。当非液晶段成为连续相时,连续相的性质往往比作为分散相的液晶段对材料的影响大。如聚环氧乙烷(PEO)可以为 PLCBC 提供亲水性、离子电导率和结晶性^[24]。聚苯乙烯(PS)可以提高材料的 T_g 并限制偶氮苯基团的光取向^[25]。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的加入可以为材料提供很好的光学透明性^[25]。

相分离的过程实际上是 BC 发生组装的过程,在 BC 中互不混溶的组分在一定条件下自发的聚集实现相分离。经过组装之后的 BC 膜会形成性质完全不同的两种或多种纳米级区域。利用这些区域不同的性能可以很好地实现 BC 的功能化,赋予它们多种用途。除了 BC 不同分子链自身的性质外,相分离过程对相结构形成的影响也是不容忽视的,恰当的工艺可以帮助我们调控纳米相畴的排布和取向,从而获得更规整更清晰的相分离结构,或者人为的对相结构进行改变和调整,实现微尺度下纳米结构的可调控性。通常 PLCBC 的相分离调控的方法有摩擦法、光取向、退火、电场、磁场等。

退火是实现 PLCBC 相分离最基本也是最常用的手段(现实的相分离是聚合物本身性质决定的,退火是为了加快其达到热力学平衡),其他的相分离调控手段也多是在退火条件下加上能够诱导纳米相畴排布的附加条件来实现相结构的控制。退火又可分为热退火和溶剂退火^[26]。热退火是利用高温使聚合物段移动加快,加速相分离的过程 PLCBC 的退火一般选择在略低于清亮点的液晶态下进行。溶剂退火一般是在可溶解 PLCBC 的溶剂蒸汽气氛下进行的,溶剂蒸汽可以降低 PLCBC 的玻璃化转变温度(T_g),加快分子组装并促进相分离结构的形成。

摩擦取向的方式最先应用于小分子液晶,是液晶显示的最常见的取向方法。近年来,一些研究人员将这一方法引入到 PLCBC 领域,采用机械摩擦的方法获得了大面积规整的相分离结构。

首先需在基板上涂布一层聚酰亚胺(PI)或聚乙烯醇(PVA)薄膜,经过摩擦后在表面旋涂得到 PLCBC 薄膜,退火后即可得到相应的相分离结构。在超分子协同作用下,液晶分子会沿着摩擦方向取向,作用于非液晶相畴,使相分离结构更加规整。Yu 等人研究了聚环氧乙烷(PEO)基两亲性 PLCBC 的薄膜自组装的特性,通过摩擦取向制备了厘米量级的面内高度有序的纳米阵列^[27-28],排布方向平行于摩擦方向,如图 2 所示。

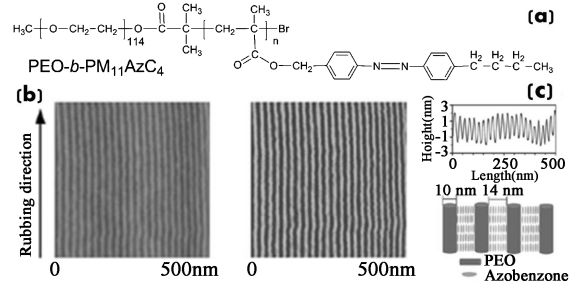


图 2 聚环氧乙烷(PEO)基 PLCBC 的摩擦取向^[27-28]:(a) 化学结构;(b)微相分离纳米柱的 AFM 表面图(左)与相图(右);(c)薄膜的表面高度(上)与微相分离结构的示意图

Fig. 2 Rubbing orientation of polyethylene oxide (PEO)-based PLCBC. (a) Chemical structure; (b) AFM height (left) and phase (right) images; (c) the cross-section of the film surface and possible scheme for microphase separation

光取向是一种非接触式的方便清洁的调控方式,光强度、波长、偏振乃至干涉条纹都是可以根据需要调控的。如前所述,偶氮苯类可以通过偏振光取向,将这一特性应用于 PLCBC 的有序化调控,可以促进分子的规整排布和相分离结构的形成。2006 年,Morikawa 等人研究 PLCBC 薄膜中纳米柱的光控排列^[29],当薄膜的厚度小于 60 nm 时候,偶氮液晶段和微相分离的纳米柱发生了面内取向,如图 3(a)所示。通过干涉光照射薄膜诱导形成表面起伏光栅结构,在薄膜厚的区域(波峰)纳米柱发生面外取向,而薄的区域(波谷)纳米柱发生面内取向,如图 3(b)中所示。

Yu 等人通过液晶段和 PEO 段的微相分离的超分子协同运动,由线性偏振光诱导取向并结合退火处理获得了高度有序的 PEO 纳米柱的面内取向阵列,而未照射区域里的 PEO 纳米柱是垂直

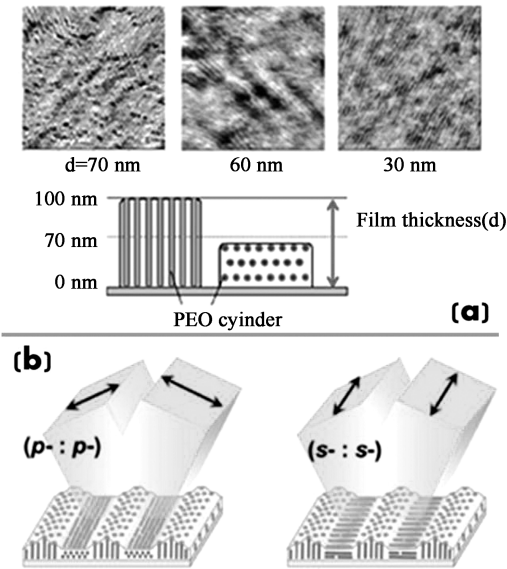


图 3 聚环氧乙烷(PEO)基 PLCBC 的光控取向^[29]: (a) PEO 纳米柱的取向方向依赖于薄膜的厚度; (b) 干涉光诱导形成表面起伏光栅的薄膜同时提供了面外取向和面内取向的 PEO 纳米柱

Fig. 3 Holographic pattern of PEO-based PLCBCs: (a) the alignment direction of PEO cylinders dependence on the film thickness; (b) a surface relief grating of the interference film is formed while providing a photoinduced orientation and the outer side surface the orientation of the PEO cylinders

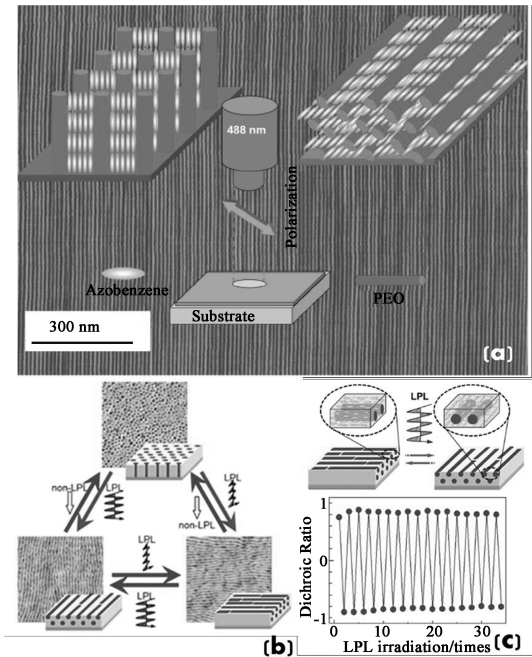


图 4 PLCBC 微相分离的三维光调控^[32]: (a) 聚环氧乙烷(PEO)基 PLCBC 的光取向; (b) 可三维重写的 PS 纳米柱; (c) 可重复的光控取向聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA)基 PLCBC

Fig. 4 Three-dimensional photoalignment of PLCBC: (a) alignment of PEO nanocylinders; (b) rewritable PS cylinders; (c) realignment poly (butyl methacrylate) (PBMA) based PLCBC

于基板排列的,如图 4(a)所示^[30]。在这一实例中采用的是近晶型 PLCBC,此外他们还研究了一维有序的向列型 PLCBC。结果表明,即使是一维有序和低粘度的向列相液晶的取向也能够获得规整的 PEO 纳米柱阵列^[31],同时这种低粘度的薄膜更有利于加工和大量制备。

Seki 等人研究了聚苯乙烯(PS)基的 PLCBC,表明微相分离的 PS 纳米柱在三维方向上可以重新排列^[32]。如图 4(b)所示,直接退火可以得到纳米柱的面外排列(Out-of-plane);线偏振光照射可以诱导 PS 纳米柱平行排列,且纳米柱的方向与偏振光的偏振方向垂直;当线性偏振光的偏振方向发生 90° 偏转时,之前面内排列(In-plane)的纳米柱也相应旋转 90°。需要指明的是,该报道的纳米柱的有序规整性有所下降,他们认为这可能是由于 PS 链的 T_g 比较高,而 Yu 等人

报道的 PEO 基的 PLCBC 的 PEO 链 T_g 较低导致相应的纳米柱规整性大大提高。因此,他们又重新合成了一类基于聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA)的 PLCBC 并研究了其薄膜的光控取向^[33]。PBMA 链的特点是拥有低的表面张力和低的 T_g 。出乎意料的是直接退火后其自组装的纳米柱是无规面内排列的。这可能是由于低表面张力的 PBMA 聚集覆盖在空气表面所造成的,这会诱导 PLCBC 的微相分离界面也选择性地平行于空气表面,将使液晶链更好地发生面内光取向。PLCBC 的液晶相的均一排列可以在线偏振光的控制下发生面内任何方向的取向,如图 4(c)所示。再取向过程在几分钟内就可以达到平衡。掠角 X 射线散射(GI-SAXS)测试采用同步 X 射线源,可以实时地提供自组装薄膜再取向过程中的转变数据。研究发现,近晶相区域和微相分离的 PBMA 纳米柱的再取向过程是同步的。这种存在于液晶

相和微相分离 PBMA 相间强烈的协同运动被清晰地证实了。这种快速的再取向过程应该主要是由于低 T_g 的 PBMA 造成的。

用导电的 ITO 玻璃作为基板,在电场作用下对小分子液晶的调控是液晶显示的基本原理。液晶的这一性质同样适用于 PLCBC。与小分子液晶不同的是,在电场作用下液晶分子取向后会影 响相分离结构,影响相分离取向方向。Kamata 等将 PLCBC 涂布于两层 ITO 导电玻璃之间,经过组装后得到了与电场方向一致的 PEO 纳米柱^[34]。此外利用 PLCBC 与小分子之间的氢键等超分子作用可以在交流电场作用下快速调节纳米相分离结构的排列^[35]。因此采用电场调控是一种非常有效的获得纳米结构的方法。

磁场对 PLCBC 的作用与电场类似,可以通过超分子协同效应影响相分离的过程。磁场相比一些机械取向对材料的形状要求并不严格,安全系数更高。已有文献报道在 PLCBC 薄膜内通过磁场作用可以形成有序取向的 PS 纳米柱状结构。但是磁场对连续相的影响并不像非连续相那么显著,当相分离结构为层状结构时磁场对相分离的结构影响微乎其微^[36-37]。

除以上所述的主流方法外,调控 PLCBC 有序结构的方法还有多种,如溶剂退火^[38]、调节膜厚、基板表面改性、与均聚物共混等^[39]。

5 应 用

随着研究的不断深入,人们对 PLCBC 的诸多性质有了更多的了解。在此基础上开发出了这类材料的多种用途,本文介绍了其实用性较强且研究较为深入的几种。

光子学是研究作为信息和能量载体的光子行为及其应用的科学。广义地讲,光子学是关于光子及其应用的科学。它的研究内容主要包括光子的产生、传输、控制以及探测规律等。PLCBC 中存在的光响应基团可以对特定波长的光的刺激发生响应,利用这一性质可以在光子学方面获得广泛的应用。

全息光储存是 PLCBC 的一个非常重要的应用。其作用机理是利用生色团的光响应性,在光的作用下调控 PLCBC 中液晶基元的取向或者相态,将信息保存下来实现光存储。考察全息存储

性能主要有衍射效率、响应时间以及可擦除次数等指标。采用全息储存可以记录目标物体完整的三维信息,如图 5(a)所示。一般认为全息存储可以分为两类^[40-41]:一类是相位型(图 5(a)左),这种储存模式的信息记录是利用表面结构和折射率的改变实现的;另一类是振幅型(图 5(a)右),这种储存模式是利用密度的改变来记录信息。总体而言,第一类的衍射效率要强于第二类。因此相位型全息储存是目前该领域中最 为热点的研究方向。相比于均聚物,在实际应用过程中 PLCBC 可以更好地克服一些材料自身的缺陷,如光惰性液晶基团的加入提高了光的透过率、相分离尺度为 10~100 nm(远小于可见光的波长)可以防止光散射的发生;受微观相分离影响,宏观的质量迁移被抑制防止了表面起伏的出现等。

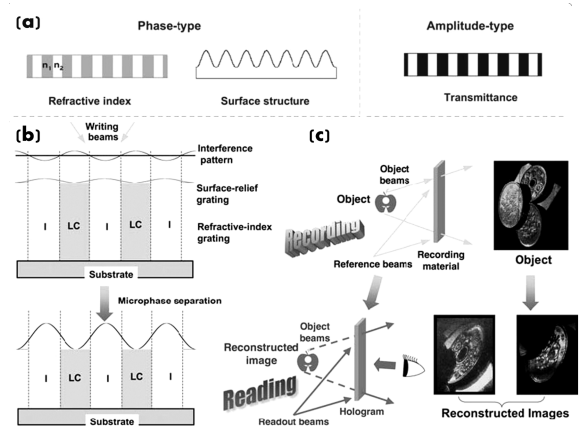


图 5 PLCBC 在全息存储中的应用^[40-41]: (a) 全息光储存分类; (b) 液晶相与各向同性相的微观相分离结构对相位型光栅表面起伏的增强; (c) 全息光储存应用于 3D 图像储存

Fig. 5 Applications of PLCBC in holographic storage: (a) holographic optical storage category; (b) enhancement of surface relief by microphase separation; (c) holographic optical storage of 3D images

Schmidt 等合成了含有聚苯乙烯(PS)与偶氮苯 LCP 的 PLCBC,经注射成膜得到 1.1 mm 厚度的透光性良好的薄膜^[42]。在薄膜中偶氮苯 LCP 形成直径约为 10~20 nm 的纳米球,均匀地分散于 PS 的连续相中。用这种 PLCBC 薄膜为介质,可多角度稳定地写入全息光栅且具有良好的可擦除和读写性。研究表明,在光存储方面 BC 较于 PMMA 或偶氮苯的均聚物具有明显的优

势^[43]。在 BC 中的不同组分仍然能够体现着各自的特点,可以根据需要通过组分的调控凸显其某些特性,如可以通过降低偶氮聚合物的含量使其形成分散相,在对光取向没有明显影响的同时还能抑制表面起伏结构的形成。

近年来,纳米材料一直是最热的研究方向之一,目前已在信息、生物、能源、环境等领域具有了广泛的应用。PLCBC 纳米微相结构可以用于纳米结构的控制、基于纳米模板的纳米工程和纳米材料的功能化等。要获得 PLCBC 规整的纳米相分离结构,嵌段结构的规整性和窄分子量分布是两个首要条件。在 PLCBC 中微观相分离与液晶弹性形变之间的相互作用被称为超分子协同作用^[30],这是一种非常有效的调控微相分离结构的方法。PLCBC 不同于均聚物和共混物,尺度小于 100 nm 的相分离结构可以消除可见光的散射,因此可以表现出更好的光学特性。

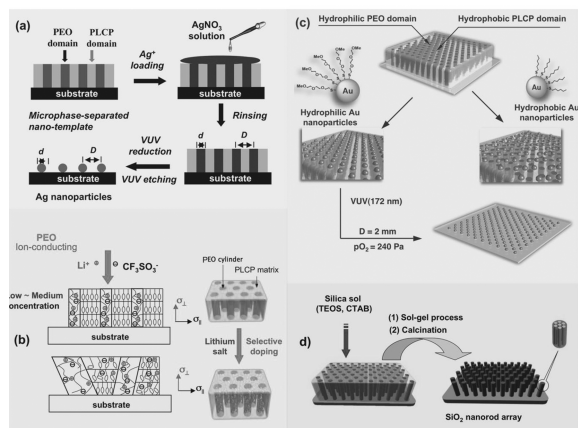


图6 PLCBC 的在纳米领域的应用^[44-47]: (a) 银纳米粒子的规整排布; (b) 各向异性的离子传输通道; (c) 规整排布的金纳米粒子; (d) SiO_2 纳米棒

Fig. 6 Applications of PLCBC in nanotechnology^[44-47]: (a) regular arrangement of silver nanoparticles; (b) anisotropic ion transport channel; (c) regular arrangement of gold nanoparticles; (d) SiO_2 nanorods

如图 6(a)所示,可以向 PLCBC 中微相的 PEO 纳米柱引入银(Ag)离子,再通过真空紫外(VUV)刻蚀掉聚合物部分同时发生还原反应,可以获得高密度、规整排布的银纳米粒子阵列^[44]。这一研究表明,利用宏观尺度的调控手段对微观结构进行调控是可行的,并且可以突破传统的光刻技术在尺寸

上的限制。不仅如此,这种超分子组装的作用还可以在纳米尺度上调控多种功能型材料,如导电 RuO_2 、磁性纳米粒子、导电聚合物等。此外,由于 PEO 是一种固体电解质,掺杂有银离子的 PEO 纳米柱可以用于各向异性的离子传输通道,如图 6(b)所示^[45]。利用具有相分离结构的不同纳米相畴的亲疏水性的不同,可以选择性地吸附经过表面改性的纳米粒子(图 6(c)),使其规整地分布到 PL-CBC 膜的表面,再经过 VUV 处理得到规整排布的金纳米粒子^[46]。将溶胶-凝胶技术与 PLCBC 纳米模板刻蚀技术结合起来,可以获得规整排列的 SiO_2 纳米棒状结构。如图 6(d)所示,这些紧密堆排的 SiO_2 纳米棒直径大约为 2 nm,都垂直于基板,而高度为数百个纳米,可以应用于波导、激光器、生物大分子的分离等多个领域^[47]。

众所周知,两亲性的 BC 可以在溶液中通过自组装形成胶束。而偶氮苯基团的顺式构型偶极矩要大于反式构型,相应的亲水性也会大于反式构型,因此光照之后可以改变 PLCBC 的疏水段的亲疏水性和液晶段的分子形貌。这些改变会使自组装结构的堆积方式、堆积密度等随之发生改变,从而直接影响到聚合物的临界胶束浓度(CMC)和胶束的形态。目前已有大量文献报道了利用偶氮苯分子的光响应性对胶束进行调控,通过光照刺激调整胶束的聚集与解聚。将 PLCBC 的这一性质应用于药物递送领域可以起到非常好的效果。Zhao 等合成了一种含有两亲性的 PLCBC,亲水性的聚甲基丙烯酸和疏水性的光响应性 LCP^[48-49],这种 PLCBC 可以在水溶液中形成具有核壳结构的胶束。紫外光照可以有效控制球状胶束的聚集与解聚。Zhang 等的工作表明,光照不但可以诱导胶束发生聚集与解聚,还可以使微米级大小的囊泡发生可逆的形变^[50]。Li 等研究了具有中空结构的光控囊泡,这种囊泡具有亲水性 PEG 链段和疏水性的腰接型的侧链偶氮苯聚合物^[51-53]。光致构型的转变可以用于药物递送,使用两亲性 PLCBC 作为纳米凝胶可以使药物渗透过生物膜^[53-54]。

6 结论与展望

PLCBC 是近年来高分子研究领域的一个热点方向,随着研究的逐渐深入,大量科研成果被陆

续报道。人们逐渐对以偶氮苯为主的 PLCBC 的制备、光响应性能、相分离结构等有了比较全面的认识,开发出了很多微相分离的调控手段。其中最重要的就是利用液晶分子的规整取向,通过超分子协同作用在体系中获得了规整的纳米结构。在此基础上,提出了许多有潜力的应用。本文总结了该领域的一些较有影响的科研成果,对该领域的研究现状作了一个概括性的阐述。现阶段人们对 PLCBC 材料的研究主要集中在含有偶氮苯生色团及其应用,然而偶氮苯光致异构的特点决定这类 PLCBC 在稳定性、化学改性和化学合成

等方面都有一定的局限性,限制了这类材料的应用开发。为了克服这些缺陷与不足,人们一方面继续挖掘偶氮苯类 PLCBC 的潜在应用价值,在聚合物合成、自组装和光响应性上深入探索。另一方面也逐渐开始尝试开发非偶氮苯类的 PLCBC,如含有刚性二苯乙烯、肉桂酸酯、查尔酮等的 PLCBC。这些基元的光响应机理与偶氮苯基团有很大的不同。它们的出现丰富了 PLCBC 的种类,拓展可应用的领域。相信随着研究的进一步深入,PLCBC 理论将得以丰富,其应用价值也将进一步获得人们的认可。

参 考 文 献:

- [1] Ikeda T. Photomodulation of liquid crystal orientations for photonic applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13(9): 2037-2057.
- [2] Natansohn A, Rochon P. Photoinduced motions in azo-containing polymers [J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(11): 4139-4176.
- [3] Fasolka M J, Mayes A M. Block copolymer thin films: physics and applications [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2001, 31(1): 323-355.
- [4] Bates F S, Fredrickson G H. Block copolymer thermodynamics: theory and experiment [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1990, 41(1): 525-557.
- [5] Thomas E L, Lescanec R L, Frank F C, *et al.* Phase morphology in block copolymer systems [and discussion] [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Physical and Engineering Sciences*, 1994, 348(1686): 149-166.
- [6] Watanabe S, Fujiwara R, Hada M, *et al.* Site-specific recognition of nanophase-separated surfaces of amphiphilic block copolymers by hydrophilic and hydrophobic gold nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(7): 1120-1123.
- [7] 朱煜, 王晓工. 偶氮液晶嵌段共聚物自组装和光响应性研究进展[J]. 高分子学报, 2013(8): 962-970.
Zhu Y, Wang X G. Recent developments in liquid crystalline azo block copolymers: self-assembly and photoresponsive properties [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2013(8): 962-970. (in Chinese)
- [8] Yu H. Recent advances in photoresponsive liquid-crystalline polymers containing azobenzene chromophores [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(17): 3047-3054.
- [9] Ikeda T, Tsutsumi O. Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid-crystal films [J]. *Science*, 1995, 268(5219): 1873-1875.
- [10] Hirai T, Hirano T, Komazawa I. Preparation of $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ phosphor fine particles using an emulsion liquid membrane system [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10(10): 2306-2310.
- [11] Hasegawa M, Yamamoto T, Kanazawa A, *et al.* A dynamic grating using a photochemical phase transition of polymer liquid crystals containing azobenzene derivatives [J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(8): 675-677.
- [12] Hasegawa M, Yamamoto T, Kanazawa A, *et al.* Photochemically induced dynamic grating by means of side chain polymer liquid crystals [J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(10): 2764-2769.
- [13] Hasegawa M, Yamamoto T, Kanazawa A, *et al.* Real-time holographic grating by means of photoresponsive polymer liquid crystals with a flexible siloxane spacer in the side chain [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9(11): 2765-2769.
- [14] Yamamoto T, Yoneyama S, Tsutsumi O, *et al.* Holographic gratings in the optically isotropic state of polymer azobenzene liquid-crystal films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88(5): 2215-2220.

- [15] Yamamoto T, Ohashi A, Yoneyama S, *et al.* Phase-type gratings formed by photochemical phase transition of polymer azobenzene liquid crystal rapid switching of diffraction beams in thin films [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(12): 2308-2313.
- [16] Addison T, Cayre O J, Biggs S, *et al.* Polymeric microcapsules assembled from a cationic/zwitterionic pair of responsive block copolymer micelles [J]. *Langmuir*, 2010, 26(9): 6281-6286.
- [17] Chang X, Dong C M. Synthesis of hyperbranched polypeptide and PEO block copolymer by consecutive thiol-ene chemistry [J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(9): 3329-3337.
- [18] Rau, H. *Photoisomerization of Azobenzenes* [M]//J. K. Rabek, Ed.; In Photochemistry and Photophysics, Boca Raton, FL: CRC Press, 1990.
- [19] Bohnert R, Finkelmann H. Liquid-Crystalline side-chain AB block copolymers by direct anionic polymerization of a mesogenic methacrylate [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1994, 195(2): 689-700.
- [20] Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. Metal-catalyzed living radical polymerization [J]. *Chemical Reviews*, 2001, 101(12): 3689-3746.
- [21] Matyjaszewski K, Xia J. Atom transfer radical polymerization [J]. *Chemical Reviews*, 2001, 101(9): 2921-2990.
- [22] Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis [J]. *Polymer*, 2008, 49(5): 1079-1131.
- [23] Hawker C J, Bosman A W, Harth E. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations [J]. *Chemical Reviews*, 2001, 101(12): 3661-3688.
- [24] Yu H, Kobayashi T, Yang H. Liquid-crystalline ordering helps block copolymer self-assembly [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(29): 3337-3344.
- [25] Morikawa Y, Kondo T, Nagano S, *et al.* Photoinduced 3D ordering and patterning of microphase-separated nanostructure in polystyrene-based block copolymer [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(7): 1540-1542.
- [26] Ahmed R, Priimagi A, Faul C F J, *et al.* Redox-active, organometallic surface-relief gratings from Azobenzene-containing polyferrocenylsilane block copolymers [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(7): 926-931.
- [27] Tian Y. Synthesis, nanostructures, and functionality of amphiphilic liquid crystalline block copolymers with Azobenzene moieties [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(9): 3739-3747.
- [28] Yu H, Li J, Ikeda T, *et al.* Macroscopic parallel nanocylinder array fabrication using a simple rubbing technique [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(17): 2213-2215.
- [29] Morikawa Y. Optical alignment and patterning of nanoscale microdomains in a block copolymer thin film [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(7): 883-886.
- [30] Yu H, Iyoda T, Ikeda T. Photoinduced alignment of nanocylinders by supramolecular cooperative motions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(34): 11010-11011.
- [31] Yu H, Kobayashi T, Hu G H. Photocontrolled microphase separation in a nematic liquid-crystalline diblock copolymer [J]. *Polymer*, 2011, 52(7): 1554-1561.
- [32] Morikawa Y. Photoinduced 3D ordering and patterning of microphase-separated nanostructure in polystyrene-based block copolymer [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(7): 1540-1542.
- [33] Nagano S. Synergy effect on morphology switching: real-time observation of photo-orientation of microphase separation in a block copolymer [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(24): 5884-5888.
- [34] Kamata K, Iyoda T. Alignment control and templating process in amphiphilic block copolymer thin film [C]// *Proc. JSPS-CAS Core University Program Seminar on Target Materials*.
- [35] Chao C Y, Li X, Ober C K, *et al.* Orientational switching of mesogens and microdomains in hydrogen-bonded side-chain liquid-crystalline block copolymers using AC electric fields [J]. *Advanced Functional Materials*, 2004, 14(4): 364-370.
- [36] Hamley I W. *Introduction to Block Copolymers* [M]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2004: 1-30.
- [37] Osuji C, Ferreira P, Mao G, *et al.* Alignment of self-Assembled hierarchical microstructure in liquid crystalline diblock copolymers using high magnetic fields [J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 9903-8.
- [38] Tong X, Han D, Fortin D, *et al.* Highly oriented nanofibrils of regioregular poly (3-hexylthiophene) formed via

- block copolymer self-assembly in liquid crystals [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(2): 204-208.
- [39] Yu H. Photoresponsive liquid crystalline block copolymers: From photonics to nanotechnology [J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(4): 781-815.
- [40] Collier R J, Burckhardt C B, Lin L H. *Optical Holography* [M]. USA: Academic Press, 1971.
- [41] Smith H M. *Holographic Recording Materials* [M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 1977.
- [42] Häckel M, Kador L, Kropp D, *et al.* Holographic gratings in diblock copolymers with azobenzene and mesogenic side groups in the photoaddressable dispersed phase [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(10): 1722-1727.
- [43] Yu H, Naka Y, Shishido A, *et al.* Well-defined liquid-crystalline diblock copolymers with an azobenzene moiety: synthesis, photoinduced alignment and their holographic properties [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(21): 7959-7966.
- [44] Li J, Kamata K, Watanabe S, *et al.* Template-and vacuum-ultraviolet-assisted fabrication of a Ag-nanoparticle array on flexible and rigid substrates [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(9): 1267-1271.
- [45] Li J, Kamata K, Komura M, *et al.* Anisotropic ion conductivity in liquid crystalline diblock copolymer membranes with perpendicularly oriented PEO cylindrical domains [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(23): 8125-8128.
- [46] Watanabe S, Fujiwara R, Hada M, *et al.* Site-specific recognition of nanophase-separated surfaces of amphiphilic block copolymers by hydrophilic and hydrophobic gold nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(7): 1120-1123.
- [47] Chen A, Komura M, Kamata K, *et al.* Highly ordered arrays of mesoporous silica nanorods with tunable aspect ratios from block copolymer thin films [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(4): 763-767.
- [48] Wang G, Tong X, Zhao Y. Preparation of azobenzene-containing amphiphilic diblock copolymers for light-responsive micellar aggregates [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(24): 8911-8917.
- [49] Tong X, Wang G, Soldera A, *et al.* How can azobenzene block copolymer vesicles be dissociated and reformed by light? [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(43): 20281-20287.
- [50] Su W, Han K, Luo Y, *et al.* Formation and photoresponsive properties of giant microvesicles assembled from azobenzene-containing amphiphilic diblock copolymers [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2007, 208(9): 955-963.
- [51] Yang J, Lévy D, Deng W, *et al.* Polymer vesicles formed by amphiphilic diblock copolymers containing a thermotropic liquid crystalline polymer block [J]. *Chemical Communications*, 2005(34): 4345-4347.
- [52] Yang J, Piñol R, Gubellini F, *et al.* Formation of polymer vesicles by liquid crystal amphiphilic block copolymers [J]. *Langmuir*, 2006, 22(18): 7907-7911.
- [53] Mabrouk E, Cuvelier D, Brochard-Wyart F, *et al.* Bursting of sensitive polymersomes induced by curling [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106(18): 7294-7298.
- [54] Patnaik S, Sharma A K, Garg B S, *et al.* Photoregulation of drug release in azo-dextran nanogels [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2007, 342(1): 184-193.

作者简介: 于海峰(1975—),男,河北秦皇岛人,特聘研究员,博士生导师,主要从液晶与微纳复合材料研究。E-mail: yuhaifeng@pku.edu.cn

王添洁(1989—),男,山东长清人,博士研究生,主要从事液晶微纳复合材料研究。E-mail: wangtianjie@pku.edu.cn