

· 综述 ·

偶氮液晶嵌段共聚物自组装和光响应性研究进展*

朱 煜 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 偶氮液晶嵌段共聚物是指分子中带有偶氮苯基团的液晶嵌段共聚物. 偶氮液晶嵌段共聚物兼具偶氮聚合物的光响应性和液晶嵌段共聚物自组装形成多尺度有序结构的特性, 是一类有重要应用前景的新材料. 本文简要综述了近 10 年来偶氮液晶嵌段共聚物的研究进展, 以几种典型的偶氮液晶嵌段共聚物为例, 介绍嵌段共聚物在本体以及溶液状态下自组装, 自组装形貌的光致变化, 以及偶氮液晶嵌段共聚物在光全息存储领域等的研究进展.

关键词 偶氮聚合物, 嵌段共聚物, 液晶, 光响应性, 光全息存储

偶氮聚合物是指在分子结构中包含偶氮苯基团的聚合物, 是一类近年来被广泛研究的光响应性新材料^[1-3]. 在特定波长的光照射下, 偶氮苯基团能够发生可逆的光致顺反异构化反应. 由于顺式和反式构型的偶氮苯的形状和偶极矩等物性存在较大的差别, 顺反异构可以带动聚合物分子和材料在不同尺度上的运动, 从而赋予偶氮聚合物材料许多光响应特性, 如光致液晶相变、“光命令表面”、光诱导双折射以及光致质量迁移等^[3]. 由于这些光响应功能性, 偶氮聚合物材料在全息光存储、光开关、光波导、光折变材料、以及光动力机械等方面具有广阔的应用前景.

嵌段共聚物是由具有不同结构的聚合物嵌段通过共价键相连形成的大分子, 由于其链结构特点, 嵌段共聚物可以在本体和选择性溶剂中自组装形成各种纳米尺度有序结构^[4-6]. 因其自组装特性, 嵌段共聚物在纳米材料制备以及药物控释等领域都具有广泛的应用前景^[7-10]. 近年来, 液晶嵌段共聚物的研究引起了广泛关注, 并取得了重要进展, 已成为液晶高分子和嵌段共聚物相融合的研究前沿^[11-16]. 上述研究表明, 当嵌段共聚物中某一链段为液晶聚合物时, 刚性的液晶基元发生各向异性的排列, 形成向列相、近晶相、层相等液晶相态; 同时, 不同的聚合物链段之间相互

排斥, 倾向于形成微相分离的结构. 这两种相互作用的结果, 使得液晶嵌段共聚物可形成不同于一般柔性链嵌段共聚物的多尺度有序结构.

将偶氮苯官能团引入到嵌段共聚物中可以得到偶氮嵌段共聚物. 嵌段共聚物发生微相分离后, 偶氮嵌段被限制在了纳米尺度的微区内, 其光致运动会受到了微相分离结构的影响; 与此同时, 偶氮聚合物的光致运动也会作用于嵌段共聚物的微相分离结构, 从而表现出与偶氮均聚物所不同的光响应性能. 反式的偶氮苯具有刚性棒状结构, 根据偶氮苯上取代基的不同, 侧链带有偶氮苯基团的聚合物可以呈现出液晶和无定形相态. 因此, 偶氮液晶嵌段共聚物按组成可以分为偶氮嵌段为液晶高分子、共聚嵌段为无定形高分子^[17-21], 偶氮嵌段为无定形高分子、共聚嵌段为液晶高分子^[22, 23], 以及偶氮嵌段和共聚嵌段均为液晶高分子^[24]等类型. 目前, 已报道的主要是第一类型的嵌段共聚物上, 关于后两类偶氮液晶嵌段共聚物的研究才刚刚起步, 只有少量文献.

早期嵌段共聚物主要是通过活性阴离子聚合制备得到的. 利用这种方法直接进行带偶氮苯单体的聚合比较困难. 通常先合成嵌段前体共聚物, 再通过对其中的某一嵌段进行修饰, 将偶氮苯基团引入到该嵌段的侧链上得到偶氮嵌段共聚物.

* 2013-03-27 收稿, 2013-05-07 修稿; 国家自然科学基金(基金号 91027024)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: wxg-dce@mail. tsinghua. edu. cn

doi:10. 3724/SP. J. 1105. 2013. 13109

一些主要的合成方法包括:通过硼氢化反应将聚苯乙烯-聚异戊二烯(PS-*b*-PI)中聚异戊二烯嵌段的双键转换为羟基,然后通过羟基和酰氯之间的反应将偶氮苯基团连接到聚合物的侧链上^[25];通过在聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(SBS)的聚丁二烯嵌段上接枝偶氮聚合物链,得到梳状结构的嵌段共聚物等^[26, 27]。由于受合成方法的限制,关于偶氮嵌段共聚物的合成和研究很少见于报道。近年来,原子转移自由基聚合(ATRP)和可逆加成-断裂链转移聚合反应(RAFT)等可控自由基聚合技术不断发展和完善^[28, 29],为合成嵌段共聚物提供了多种新途径和方法。利用可控自由基聚合方法已合成了各种不同结构的偶氮嵌段共聚物,分子结构从简单的AB型、ABA型嵌段共聚物发展到了更为复杂的星形等拓扑结构的嵌段共聚物等^[30-34]。除了ATRP和RAFT方法外,将点击化学和ATRP方法相结合,得到含有偶氮均聚物与聚多肽两嵌段共聚物也是一种合成新途径^[35]。

上述合成方法的建立,为偶氮液晶嵌段共聚物制备提供了十分有效的手段。在此基础上,偶氮液晶嵌段共聚物研究呈现出了蓬勃发展的态势。由于篇幅的限制,本文主要综述几类偶氮液晶嵌段共聚物的合成,在本体以及溶液状态下的自组装,利用光调控偶氮液晶嵌段共聚物自组装形貌,偶氮液晶嵌段共聚物光全息存储等方面研究,简要介绍该领域取得的研究进展。

1 偶氮液晶嵌段共聚物薄膜的凝聚态结构和光调控

目前利用光响应性来调控嵌段共聚物凝聚态结构的研究主要集中在偶氮嵌段为液晶相的液晶嵌段共聚物体系。Iyoda等报道了一类由聚乙二醇嵌段和侧链偶氮液晶聚合物嵌段组成的两嵌段共聚物(PEG-*b*-PAzoMA)^[17]。该聚合物合成路线包括:利用单端封端的聚乙二醇通过酯化反应得到末端带溴原子的大分子引发剂,再利用ATRP方法引发带有偶氮苯液晶基元的甲基丙烯酸酯单体聚合,得到了一系列不同组成的两嵌段共聚物。研究发现,在一定的组成范围内,PEG链段形成圆柱状的分散相,以六方堆积的形式分散在偶氮聚合物形成的层状液晶连续相中。自该聚合物被合成后,很多后续研究研究了此类液晶嵌段共聚物的微相分离形貌和光响应性能之间的相互作用,发现了许多有趣的现象。

Seki等报道了偶氮苯的光致顺反异构可对ABA三嵌段共聚物的Langmuir-Blodgett(LB)膜的微相分离形貌进行调控^[36]。该共聚物中A段为含偶氮苯的侧链液晶聚合物,B段为PEG嵌段。未经光照时,偶氮苯处于反式构型,嵌段共聚物微相分离的形貌和堆积模型如图1(B)中(a)所示。偶氮聚合物嵌段相以球形或棒状的形貌分散在PEG相形成的连续相中。由于疏水的偶氮苯基团垂直于水面排列,偶氮聚合物微相的高度高于PEG嵌段连续相高度。当用365 nm波长的紫外光照射LB膜时,薄膜的微相分离图案发生了明显的改变,由原来的球形和棒状形貌变为层状微相分离(lamellae)的形貌,如图1(B)中(b)所示。该文作者认为,由于偶氮苯变为顺式后偶氮嵌段微相的高度降低,在保持体积几乎不变的情况下,偶氮聚合物嵌段相区的表面积增加,从而导致上述形貌变化。在光照前后,棒状和球形微区的直径与层状微相条纹的宽度几乎一致,都对应着偶氮嵌段的链长。当偶氮苯在室温下发生缓慢的顺-反热回复异构反应时,这种薄膜微相分离结构的变化是可逆的。如果用可见光照射含有顺式偶氮苯的LB膜时,由于光致异构化的反应速率远远大于聚合物分子链移动的速率,微相分离的图案无法回复。

控制嵌段共聚物微相分离图案的长程有序性一直是研究的热点之一,也是嵌段共聚物应用亟待解决的问题。聚合物薄膜微相分离形貌主要受膜厚与界面等因素影响。目前用来调控嵌段共聚物微相分离结构的手段包括:热退火、溶剂退火、施加剪切力、电场、磁场等^[37]。对于可以形成圆柱相的偶氮液晶嵌段共聚物,也可以利用光控制柱状微区的取向。近年来,Ikeda、Seki以及Zhao等课题组这方面研究取得了一些十分重要的进展。

Ikeda等报道了PEG-*b*-PAzoMA聚合物的薄膜在室温下利用线偏振氩离子激光(光强100 mW·cm⁻²)照射后,再在140℃下退火24 h,原本垂直于薄膜面的PEG柱状微区会发生垂直于偏振光电矢量方向的沿薄膜平面排列(图2)^[38]。该排列方向与偶氮苯液晶基元经线偏振光照射的排列方向相同。作者认为,偶氮苯基元排列方向的改变带动了PEG柱状微区取向的改变。Seki等利用干涉激光在PEG-*b*-PAzoMA与小分子液晶5CB混合物(加入5CB的目的是增加薄膜的流动性)的薄膜表面写入表面起伏光栅时发现:在表面起伏

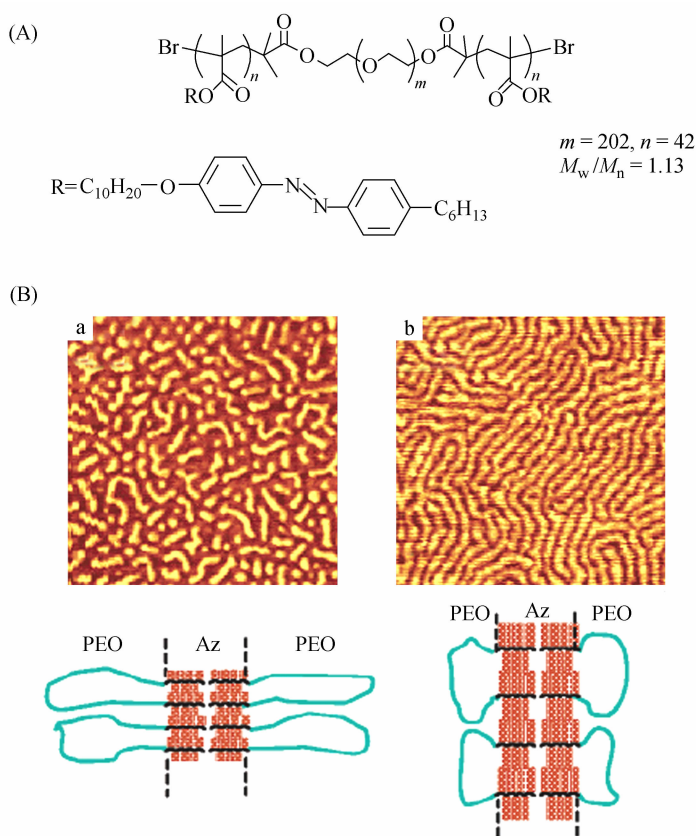


Fig. 1 (A) Chemical structure of the ABA-type triblock copolymer; (B) AFM height images (1 mm $\times$ 1 mm) showing the photoinduced morphological change of a Langmuir-Blodgett film on mica during transformation of azobenzenes from *cis*-form (a) to *trans*-form (b) (Adapted with permission from Ref. [36]; Copyright (2012), American Chemical Society)

光栅的波峰处, PEG 柱状微区垂直于基材排列, 由于此处照射光强为零, 因此柱状微区取向不发生改变; 而处于沟槽处的 PEG 柱状微区平行于基材表面排列, 取向方向垂直于入射光的偏振方向 (图 3)^[39]. 进一步研究表明, 这种光控柱状微区取向变化的现象不仅限于 PEG-*b*-PAzoMA 嵌段共聚物. 将聚乙二醇嵌段换成聚苯乙烯嵌段, 同样可以观察到聚苯乙烯嵌段形成的柱状微区的取向受光调控^[40]. 经线偏振光照射后, 聚苯乙烯柱状微区同样发生垂直于入射光偏振方向相的平面内取向; 此时再用非偏振光照射该薄膜, 聚苯乙烯嵌段柱状微区又回复到起初垂直于基材表面的排列. 光照实验时, 在聚合物表面添加一层周期为 10 微米的掩膜后, 可以清楚看到聚合物中柱状相区的取向变化以及明显的边界 (图 4).

Seki 课题组研究了利用掠入射 X 射线散射方法, 实时检测嵌段共聚物薄膜中偶氮苯液晶基元和聚甲基丙烯酸丁酯形成的柱状相微区在线偏振光照射下取向变化过程^[41]. 与含聚苯乙烯以及

聚乙二醇嵌段的嵌段共聚物不同, 聚甲基丙烯酸丁酯的 T_g 较低, 该嵌段共聚物在 95 $^{\circ}\text{C}$ 下利用线偏振光照射即可取向. 通过比较两个相互垂直方向上 X 射线衍射图案随时间的变化关系, 作者发现柱状相微区和液晶基元的取向过程是高度同步的. 除了 coil-SCLCP 型嵌段共聚物外, Zhao 等设计了一种 rod-SCLCP 型两嵌段共聚物, 其中刚性的 rod 嵌段为聚噻吩, 液晶聚合物嵌段带有侧链偶氮苯基元^[42]. 该聚合物 SCLCP 嵌段的液晶-各向同性转变温度高于刚性嵌段的熔点. 作者发现, 利用表面诱导作用和偏振光可以诱导聚噻吩所形成的条纹状微区发生与偶氮苯液晶基元相平行方向的排列. 上述报道均说明: 偶氮苯的光致取向可以带动纳米尺度上嵌段共聚物微相分离结构取向和形貌的变化. 利用光来控制柱状微相分离结构的排列方向具有非接触、简单方便等许多优点.

2 两亲性偶氮液晶嵌段共聚物在溶液中自组装和光响应性

两亲性嵌段共聚物在选择性溶剂中可以形成

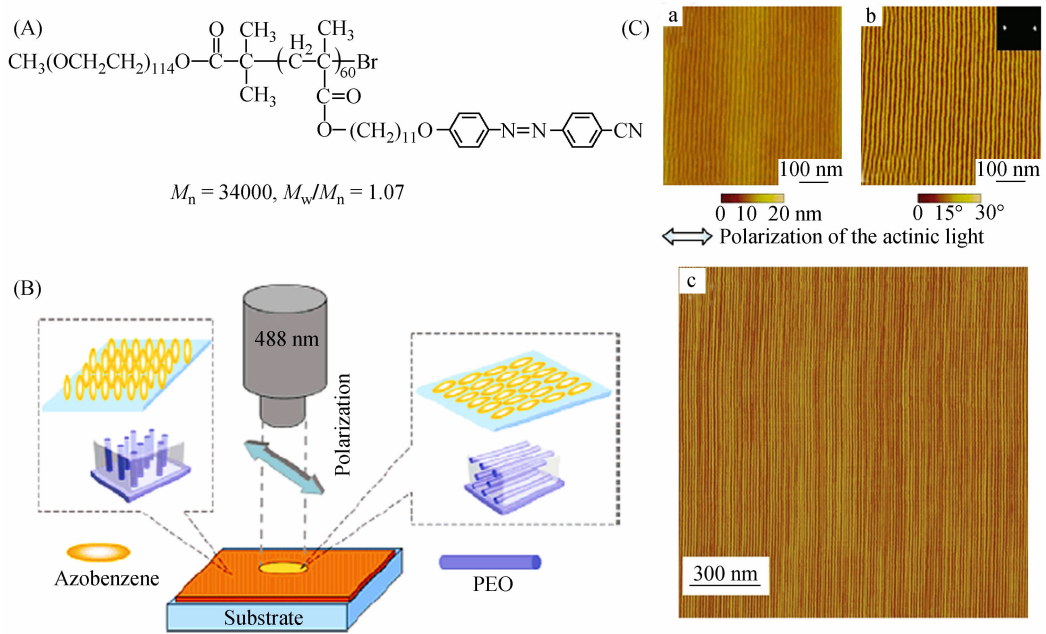


Fig. 2 (A) Chemical structure of the diblock copolymer; (B) Schematic illustration indicating the orientation of the azo moieties and PEG cylinders in the irradiated and non-irradiated areas of the film; (C) AFM height image (a) and phase images (b, c) showing the uniform orientation of the PEG nanocylinders induced by irradiation of linearly polarized laser (Inset of (b) shows the FET image.) (Adapted with permission from Ref. [38]; Copyright (2012), American Chemical Society)

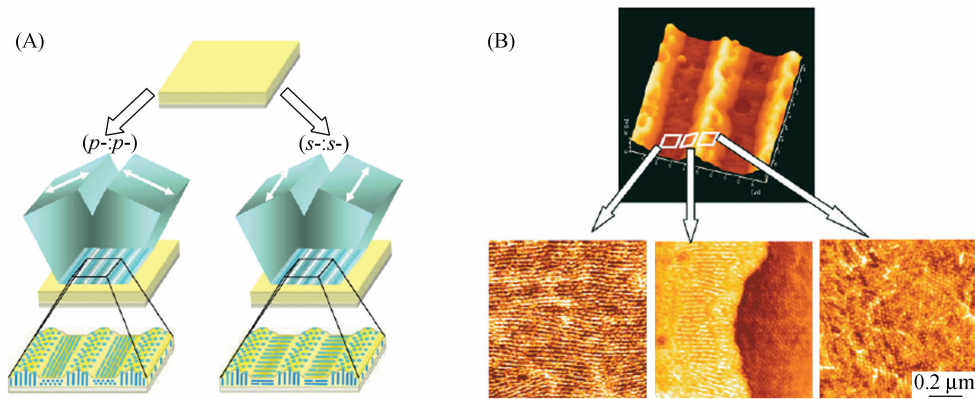


Fig. 3 (A) Schematic illustration showing the correlation between the orientation of the PEG cylinders, their positions in the SRG and the polarization states of the interfering lasers; (B) AFM height images (1 mm $\times$ 1 mm) of three different areas in an SRG (Adapted with permission from Ref. [39])

胶束. 在嵌段共聚物的疏水段引入液晶性偶氮苯基元后, 顺反异构可以改变偶氮聚合物链段的亲疏水性、堆积方式和密度, 这种变化可显著改变聚合物的临界胶束浓度 (CMC) 或者自组装聚集体的形貌. 含有反式偶氮苯的两亲性嵌段共聚物在水中形成聚集体可表现出可逆光响应性. 在受到紫外光照射后发生顺反异构反应时, 聚合物的 CMC 值增大, 自组装聚集体发生解离. 当顺式构型的偶氮苯回复到反式构型后, 嵌段共聚物分子又重新自组装形成聚集体. 这一特性作为一种光

控药物缓释的途径, 吸引了科研工作者的关注. Zhao 等合成了液晶性偶氮聚合物嵌段和亲水性聚丙烯酸嵌段组成的两亲性共聚物, 这种两亲性聚合物在水中形可以形成核壳结构的球状胶束, 并在光照的条件下表现出了可逆的聚集-解聚行为^[20, 43]. 该文作者认为, 由于顺式构型的偶氮苯的偶极矩大于反式构型的偶氮苯, 因此亲水性也大于反式构型的偶氮苯. 当偶氮苯在光照下发生顺-反异构化反应时, 球状胶束会发生解离; 反之游离的聚合物分子则会聚集成胶束. Zhang 等则

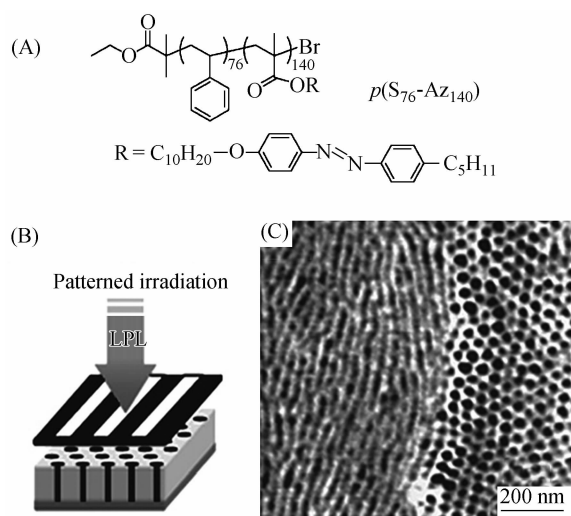


Fig. 4 (A) Chemical structure of the diblock copolymer; (B) Schematic illustration showing the orientation control of the PS cylinders in the film by patterned irradiation of LPL (436 nm); (C) AFM phase image showing different orientations of PS cylinders in one image (1 mm $\times$ 1 mm) (Adapted with permission from Ref. [40]; Copyright (2012), American Chemical Society)

报道了利用此类聚合物制备的囊泡在光照的条件下可以发生变形^[44]. 由于得到囊泡的大小在微米尺度, 可以用显微镜结合光镊技术进行原位观察和调控.

作为药物控释的载体, 囊泡状胶束比实心的球状胶束更具应用潜力. Li 等合成了带有偶氮苯基团的腰挂型侧链液晶聚合物嵌段和 PEG 嵌段连接形成的两嵌段共聚物 PEG-*b*-PMAazo444 (分子结构见图 6(A))^[45, 46]. 该聚合物在选择性溶剂中可组装成壁厚为 14 ~ 15 nm 的囊泡. 基于聚合物的分子量以及 X 射线衍射数据, 该文作者推测囊泡壁为疏水的偶氮聚合物链段双层结构. 内外侧不对称的囊泡具有可控破裂的特性, 其制备方法如图 6(C) 所示^[47]. 即将另一种不具备光响应的两亲性嵌段共聚物 PEG-*b*-PBD (polyethyleneglycol-*b*-polybutadiene) 作为乳化剂包裹在分散在油相中的水滴表面. 与此同时, 在一个离心管中将 PEG-*b*-PMAazo444 分子分散在上下两层油水两相界面上. 然后将包含了 PEG-*b*-PBD 的乳液转移至含有偶氮聚合物的离心管中并迅速离心分离. 得到了外层壁是 PEG-*b*-PMAazo444 分子, 内层壁是 PEG-*b*-PBD 分子的不对称囊泡. 利用同样的方法也可以得到外层壁是 PEG-*b*-PBD 分子, 内层壁是 PEG-*b*-PMAazo444 分子的不对称

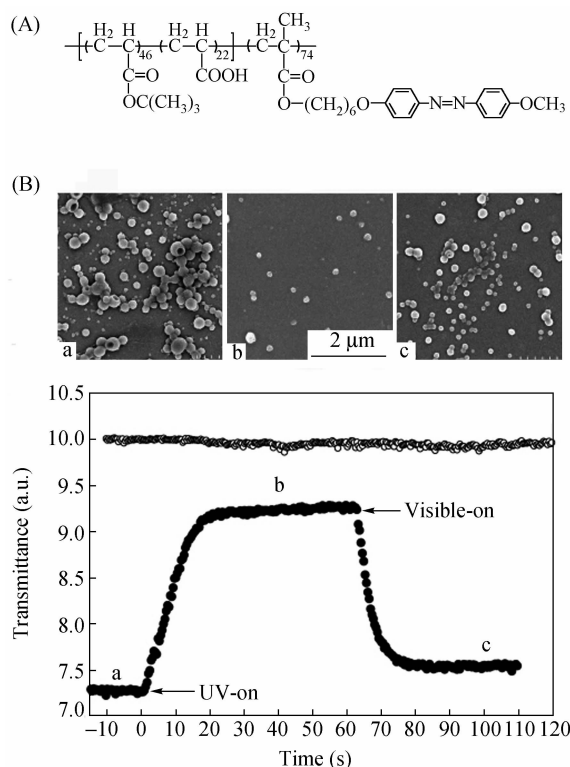


Fig. 5 (A) Chemical structure of the diblock copolymer; (B) Transmittance of the vesicle solution (in dioxane-water) and SEM images of samples cast from solution before illuminated with UV light (360 nm) (a), after UV illumination (b) and after subsequent visible light (440 nm) exposure (c) (Adapted with permission from Ref. [43]; Copyright (2012), American Chemical Society)

囊泡, 以及内外对称的囊泡. 由于这种聚合物囊泡直径可以达到数十微米且比较稳定, 不会像细胞壁那样发生快速的分子交换. 这样就可以用高速摄像机在显微镜下实时监控囊泡的光致变化. 当用紫外光照射时, 含有偶氮聚合物的那一层囊泡壁表面积扩大, 内外两层囊泡壁的面积不一致产生的张力使得囊泡壁出现孔洞, 并迅速扩大. 该文作者利用纸张铺在水表面发生膨胀时边缘出现卷曲的这一日常生活现象, 建立了一个模型来预测孔洞的直径随时间变化的函数关系, 模型预测数据和摄像机捕捉到的实验结果高度吻合. 作者还预测了偶氮嵌段共聚物处于囊泡壁内外侧两种不同的情况下, 囊泡壁破裂时的卷曲方向, 和实验中摄像机捕捉到的画面是一致的, 如图 6(D) 所示.

3 偶氮液晶嵌段共聚物用于全息光存储

偶氮聚合物材料的一个很重要的潜在用途就是用作全息光存储的介质^[48]. 光辐照可以改变偶

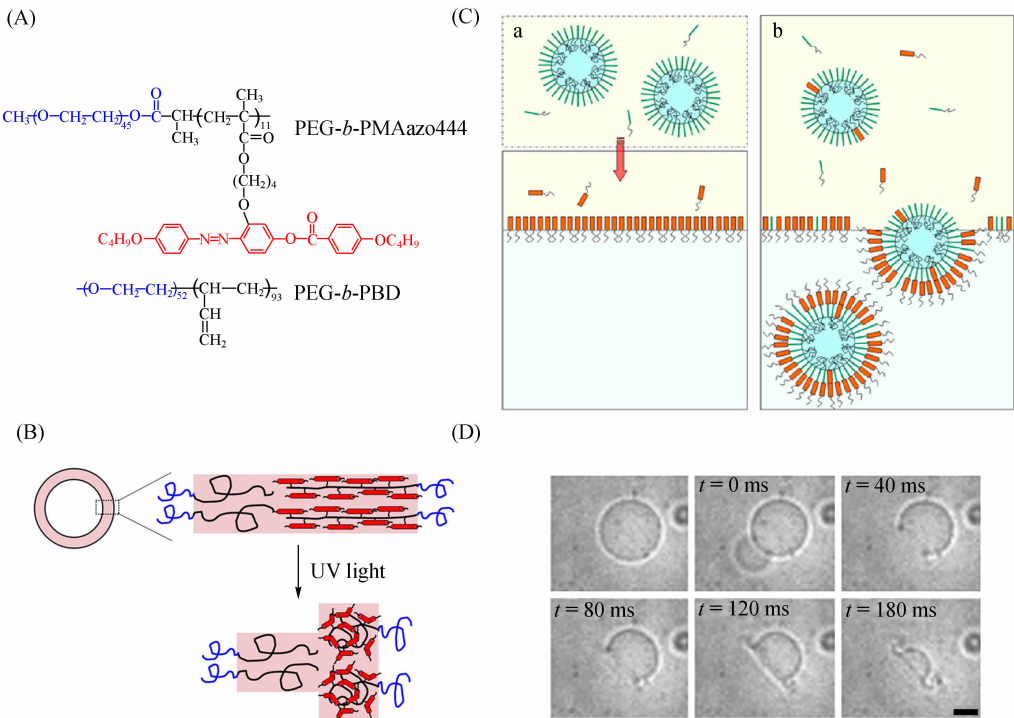


Fig. 6 (A) Chemical structure of the two diblock copolymers; (B) Structure of the asymmetric vesicle; (C) Schematic illustration of the preparation method of asymmetric polymersomes; (D) Snapshots of an asymmetric polymersome bursting under UV illumination taken by using a high-speed digital camera (Adapted with permission from Ref. [47])

氮聚合物中生色团的取向或者相态,因而可调控材料的折射率。但在实际应用时,偶氮聚合物材料有一些需要克服的缺陷:用作全息存储材料的膜通常较厚,偶氮苯对光的强吸收会限制了透射光的均匀性;偶氮聚合物的液晶相中常存在由向错带来的织构,会使散射入射光发生散射;偶氮聚合物在利用干涉光照射时,表面会形成光致表面起伏光栅,表面起伏光栅本身角度分辨率较低,不适合用于全息存储。上述三种问题都可以通过用偶氮嵌段共聚物代替偶氮聚合物得到解决^[49, 50]。偶氮嵌段在薄膜中形成分散相时,由于偶氮苯基团总含量减少,对吸收光的强度也就大大降低。同时,由于嵌段共聚物微相分离的尺度为10~100纳米,远小于可见光波长,不会产生光散射。对于处于分散相中的偶氮嵌段而言,其宏观质量迁移受到微相分离结构的抑制,不会形成表面起伏光栅等表面结构。

在选择偶氮嵌段共聚物用作全息存储媒介时,与偶氮嵌段相连的非光活性嵌段必须具有较高的 T_g ,以及较好的透光性等^[49, 50]。Schmidt等合成了由苯乙烯嵌段和偶氮液晶嵌段组成的多组分共聚物(图7(A))所示,偶氮聚合物质量分数约

为8.4%);通过与聚苯乙烯共混(质量分数:嵌段共聚物5%,聚苯乙烯95%)得到的混合物(偶氮苯组分的质量分数小于0.5%)^[49, 50]。利用注射成膜的方法得到厚度约为1.1 mm的透光良好的膜(图7(B))。在薄膜中,偶氮苯链段聚集形成球形分散相,相区直径为10~20 nm。该聚合物膜可从多角度写入稳定的全息光栅,在经过多次的读写及擦除实验后,材料的性能没有明显的下降。

偶氮液晶共聚物光存储材料还包括利用 ATRP 合成的聚甲基丙烯酸酯 (PMMA) 嵌段与偶氮嵌段组成的嵌段共聚物^[21]。对其光致双折射和光全息存储的性能进行研究表明,嵌段共聚物相较于 PMMA 和偶氮无规共聚物具有明显的优势。对于嵌段共聚物而言,偶氮苯含量非常低时亦可以形成液晶相,而液晶相的存在可以增强光致取向。对于不同组成比的嵌段共聚物,其性能明显不同。当偶氮嵌段较长为连续相时,偶氮聚合物的光致双折射行为和偶氮均聚物比较接近,在发生微相分离的薄膜中,光致表面起伏光栅只是部分被抑制;当偶氮嵌段较短为分散相时,聚合物虽表现出较大的光致双折射,而表面起伏光栅则被完全抑制。

段共聚物^[22, 23]. 在适当的嵌段长度比的条件下, 这种聚合物可以形成六方柱状相以及层状相等微相分离结构, 带有强推拉电子型取代基的偶氮嵌段形成的微相分散在近晶型液晶相形成的连续相中. 偶氮嵌段在纳米微区中可以发生和偶氮均聚物中相似的光致取向行为, 偶氮苯基团的取向不会传递给液晶聚合物, 其光致质量迁移行为也受到了微相分离结构的抑制. 这种分子设计的思路具有一定的普适性. 这种嵌段共聚物的优点还在于可以利用不同的外场来调控不同组分的性质, 相比于其它仅仅由偶氮聚合物作为信息存储介质的材料外, 具有更多的结构和性能可调控性.

4 结论

本文简要介绍了几种典型的偶氮液晶嵌段共

聚物的合成、自组装、凝聚态结构以及特殊的光响应性能. 在近 10 年的时间里, 已经制备了多种不同类型的偶氮液晶嵌段共聚物, 揭示了许多自组装和凝聚态结构控制的规律, 逐步阐明了光响应性能和嵌段共聚物各层次结构间的相互依赖关系. 可控自由基聚合等聚合新方法为偶氮液晶聚合物合成提供了可行的途径, 合成研究拓展了偶氮聚合物和光响应功能性材料的种类. 上述研究表明, 偶氮液晶嵌段共聚物是一类值得深入探索的光响应性功能材料. 在可以预见的未来, 在已经报道研究成果的基础上, 偶氮液晶嵌段共聚物的合成、自组装和光响应性方面还会有进一步深入研究和拓展. 偶氮嵌段共聚物聚合物有关的基础理论和实际应用都是具有重要意义的研究课题.

REFERENCES

1 Xie S, Natansohn A, Rochon P. *Chem Mater*, 1993, 5: 403 ~ 411
2 Delaire J A, Nakatani K. *Chem Rev*, 2000, 100: 1817 ~ 1845
3 Natansohn A, Rochon P. *Chem Rev*, 2002, 102: 4139 ~ 4176
4 Bates F S, Fredrickson G H. *Phys Today*, 1999, 52: 32 ~ 38
5 Abetz V, Simon P F W. *Adv Polym Sci*, 2005, 189: 125 ~ 212
6 Gohy J F. *Adv Polym Sci*, 2005, 190: 65 ~ 136
7 Hamley I W. *Nanotechnology*, 2003, 14: R39 ~ R54
8 Lazzari M, Lopez-Quintela M A. *Adv Mater*, 2003, 15: 1583 ~ 1594
9 Park C, Yoon J, Thomas E L. *Polymer*, 2003, 44: 6725 ~ 6760
10 Kim H C, Park S M, Hinsberg W D. *Chem Rev*, 2010, 110: 146 ~ 177
11 Walther M, Finkelmann H. *Prog Polym Sci*, 1996, 21: 951 ~ 979
12 Poser S, Fischer H, Arnold M. *Prog Polym Sci*, 1998, 23: 1337 ~ 1379
13 Lee M, Cho B K, Zin W C. *Chem Rev*, 2001, 101: 3869 ~ 3892
14 Tenneti K K, Chen X F, Li C Y, Tu Y F, Wan X H, Zhou Q F, Sics I, Hsiao B S. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 15481 ~ 15490
15 Tu Y F, Wan X H, Zhang D, Zhou Q F, Wu C. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 10201 ~ 10205
16 Yi Y, Fan X H, Wan X H, Li L, Zhao N, Chen X F, Xu J, Zhou Q F. *Macromolecules*, 2004, 37: 7610 ~ 7618
17 Tian Y Q, Watanabe K, Kong X X, Abe J, Iyoda T. *Macromolecules*, 2002, 35: 3739 ~ 3747
18 Cui L, Zhao Y, Yavrian A, Galstian T. *Macromolecules*, 2003, 36: 8246 ~ 8252
19 Tong X, Cui L, Zhao Y. *Macromolecules*, 2004, 37: 3101 ~ 3112
20 Wang G, Tong X, Zhao Y. *Macromolecules*, 2004, 37: 8911 ~ 8917
21 Yu H F, Naka Y, Shishido A, Ikeda T. *Macromolecules*, 2008, 41: 7959 ~ 7966
22 Zhu Y, Zhou Y Q, Chen Z, Lin R, Wang X G. *Polymer*, 2012, 53: 3566 ~ 3576
23 Zhu Y, Wang X G. *Dyes and Pigments*, 2013, 97: 222 ~ 229
24 Zhao Y, Qi B, Tong X, Zhao Y. *Macromolecules*, 2008, 41: 3823 ~ 3831
25 Mao G P, Wang J G, Clingman S R, Ober C K, Chen J T, Thomas E L. *Macromolecules*, 1997, 30: 2556 ~ 2567
26 Bai S Y, Zhao Y. *Macromolecules*, 2001, 34: 9032 ~ 9038
27 Zhao Y, Bai S Y, Dumont D, Galstian T V. *Adv Mater*, 2002, 14: 512 ~ 514
28 Matyjaszewski K, Xia J H. *Chem Rev*, 2001, 101: 2921 ~ 2990
29 Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Aust J Chem*, 2009, 62: 1402 ~ 1472
30 Tang X D, Gao L C, Fan X H, Zhou Q F. *J Polym Sci Pol Chem*, 2007, 45: 2225 ~ 2234
31 He X H, Zhang H L, Yan D Y, Wang X Y. *J Polym Sci Pol Chem*, 2003, 41: 2854 ~ 2864

- 32 He X H, Yan D Y, Mai Y Y. *Eur Polym J*, 2004, 40, 1759 ~ 1765
- 33 Deng W, Albouy P A, Lacaze E, Keller P, Wang X G, Li M H. *Macromolecules*, 2008, 41, 2459 ~ 2466
- 34 Deng W, Deng Y H, Wang X G. *Acta Polym Sin*, 2009, 128 ~ 133
- 35 He X H, Gao C Y, Sun W Q, Huang W, Lin S L, Yan D Y. *J Polym Sci Pol Chem*, 2013, 51, 1040 ~ 1050
- 36 Kadota S, Aoki K, Nagano S, Seki T. *J Am Chem Soc*, 2005, 127, 8266 ~ 8267
- 37 Li M Q, Ober C K. *Mater Today*, 2006, 9, 30 ~ 39
- 38 Yu H F, Iyoda T, Ikeda T. *J Am Chem Soc*, 2006, 128, 11010 ~ 11011
- 39 Morikawa Y, Nagano S, Watanabe K, Kamata K, Iyoda T, Seki T. *Adv Mater*, 2006, 18, 883 ~ 886
- 40 Morikawa Y, Kondo T, Nagano S, Seki T. *Chem Mater*, 2007, 19, 1540 ~ 1542
- 41 Nagano S, Koizuka Y, Murase T, Sano M, Shinohara Y, Amemiya Y, Seki T. *Angew Chem Int Edit*, 2012, 51, 5884 ~ 5888
- 42 Han D H, Tong X, Zhao Y, Zhao Y. *Angew Chem Int Edit*, 2010, 49, 9162 ~ 9165
- 43 Tong X, Wang G, Soldera A, Zhao Y. *J Phys Chem B*, 2005, 109, 20281 ~ 20287
- 44 Su W, Han K, Luo Y H, Wang Z, Li Y M, Zhang Q J. *Macromol Chem Physic*, 2007, 208, 955 ~ 963
- 45 Yang J, Levy D, Deng W, Keller P, Li M H. *Chem Commun*, 2005, 34, 4345 ~ 4347
- 46 Li M H, Yang J, Pinol R, Gubellini F, Levy D, Albouy P A, Keller P. *Langmuir*, 2006, 22, 7907 ~ 7911
- 47 Mabrouk E, Cuvelier D, Brochard-Wyart F, Nassoy P, Li M H. *P Natl Acad Sci USA*, 2009, 106, 7294 ~ 7298
- 48 Shishido A. *Polym J*, 2010, 42, 525 ~ 533
- 49 Hackel M, Kador L, Kropp D, Frenz C, Schmidt H W. *Adv Funct Mater*, 2005, 15, 1722 ~ 1727
- 50 Hackel M, Kador L, Kropp D, Schmidt H W. *Adv Mater*, 2007, 19, 227 ~ 231

RECENT DEVELOPMENTS IN LIQUID CRYSTALLINE AZO BLOCK COPOLYMERS: SELF-ASSEMBLY AND PHOTORESPONSIVE PROPERTIES

Yu Zhu, Xiao-gong Wang

(*Department of Chemical Engineering, Laboratory of Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Azobenzene-containing liquid crystalline block copolymers represent a special category of block copolymers and functional materials. The combination of photoresponsive properties of azo polymers and hierarchical supramolecular structures of liquid crystalline block copolymers leads to their unique characteristics and functions. Research in this field has generated a number of new block copolymers and recorded some newly discovered properties of the copolymers. In this review, a few examples were chosen to discuss the recent developments in this area with emphasis on the photoinduced morphological changes and holographic properties of this type of polymers and materials.

Keywords Azo polymer, Block copolymer, Liquid crystal, Photoresponsive properties, Holography