Polymerization Quarterly, 2018

Volume 8, Number 1 Pages 3-16 ISSN: 2252-0449

Abstract

Self-assembly of Amphiphilic Azo Polymers in Solutions

Massoumeh Bagheri* and Akram Golshan Hosseini

Chemistry Department, Science Faculty, Azarbaijan Shahid Madani University, P.O. Box: 53714-161, Tabriz, Iran

Received: 18 June 2017, Accepted: 15 October 2017

mphiphilic polymers are polymers composed of hydrophilic and the hydrophobic structural units. The hydrophilic groups can be carried by azo chromophores or more commonly attached on the other parts of the polymers. Amphiphilic azo polymers include homopolymers, random copolymers, block and grafted copolymers, star-like polymers, tadpole-shaped polymers and dendritic polymers. Amphiphilic polymers can be considered as synthetic counterparts of ubiquitous amphiphilic compounds in nature such as lipids and proteins. Amphiphilic polymers, especially block copolymers, can form a variety of order aggregates, such as micelles and vesicles. When compared to micelles from traditional surfactants, polymeric self-assemblies have recently been recognized for advantages such as superior stability, toughness and micellization depending on selective solvents. In many instances, the morphology of the polymeric self-assembly and its application are closely related. Thus, controlling the morphology of the assembled structures from block copolymers is of great practical value. Self-assembled polymeric materials with well-defined structures such as spheres, rods, vesicles, lamellas and other nanostructures have attracted increasing interests recently due to their potential applications in biomedical engineering, electronics and optics. The self-assembled structures of azo polymers can undergo structural changes both in solution and in the solid state when triggered by light or other external stimuli. Understanding the self-assembling processes can lead to the development of photo responsive materials with new functions for future applications. In this review the self-assembly of amphiphilic azo polymers in solutions are reported.

Key Words

amphiphilic polymer, azo polymer, self-assembly, azobenzene, nanostructure

> (*) To whom correspondence should be addressed. E-mail: massoumehbagheri@yahoo.com

علمی مقالات

خودگردایش پلیمرهای آزوی دومحیطدوست در محلولها

معصومه باقری*، اکرم گلشن حسینی

تبریز، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، صندوق پستی: ۱۶۱–۵۳۷۱۴

دریافت: ۱۳۹۶/۳/۲۸، پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۳

یلیمرهای دومحیطدوست، از واحدهای ساختاری آبدوست و آبگریز تشکیل میشوند. گروههای آبدوست را میتوان با رنگسازهای آزو یا بهطور معمولتر با اتصال بهسایر بخشهای پلیمر وارد کرد. پلیمرهای آزوی دومحیطدوست شامل هوموپلیمرها، کوپلیمرهای تصادفی، کوپلیمرهای دستهای و پیوندی و پلیمرهای شبهستارهای، دنبالهدار و درختی هستند. این پلیمرها به عنوان همتایان سنتزی ترکیبات دومحیطدوست موجود در طبیعت مانند چربیها و پروتئینها حائز اهمیتاند. یلیمرهای دومحیطدوست، بهویژه کویلیمرهای دستهای، میتوانند انواع مختلفی از انبوهههای منظم از قبیل میسلها و وزیکولها را تشکیل دهند. در مقایسه با میسلها (از سطحفعالهای سنتی)، بهتازگی انبوهههای پلیمری بهدلیل داشتن مزایایی نظیر پایداری، چقرمگی و میسلی شدن، بسته به حلال انتخابی شناخته شدهاند. در بسیاری از موارد، شکل شناسی انبوهههای پلیمری و کاربرد آن در ارتباط نزدیک با هم هستند. بنابراین، کنترل شکلشناسی انبوهههای کوپلیمرهای دستهای از ارزش کاربردی بسیاری برخوردار است. مواد پلیمری خودگردایشی با ساختارهای معین از قبيل نانوگوىها، نانوميلهها، وزيكولها، نانولايهها و ساير نانوساختارها بهدليل كاربردهاى بالقوه در مهندسی زیست پزشکی، الکترونیک و اپتیک مورد توجه بسیار قرار گرفتهاند. ساختارهای خودگردایشی پلیمرهای آزو، زمانی که تحت نور یا سایر محرکهای خارجی قرار میگیرند، میتوانند متحمل تغییرات ساختاری در حالت محلول یا جامد شوند. درک فرایند خودگردایش می تواند به گسترش مواد نوریاسخگو با عملکردهای جدید برای کاربردهای آینده منجر شود. در این مقاله، خودگردایش پلیمرهای آزوی دومحیطدوست در محلول مرور میشود. بسپارش فصلنامه علمی- ترویجی سال هشتم، شماره ۱، مفحه ۲۶–۳، ۱۳۹۷ ISSN: 2252-0449

چکیدہ



معصومه باقرى



واژگان کلیدی

پلیمر دومحیطدوست، پلیمر آزو، ذودگردایش، آزوبنزن، نانوساختا*ر*

مقدمه

پلیمرهای دارای آزوبنزن، بهدلیل خواص منحصر به فردی از قبیل انتقال فاز، جهت گیری رنگسازها، تشکیل شبکه برجسته سطح، خاصیت غیرخطی نوری و تغییر شکل نورالقایی که بهدلیل نورایزومری شدن ترانس-سیس آزوبنزن رخ می دهند، مورد توجه ویژه قرار گرفتهاند. پلیمرهای آزو با معماری های مولکولی متفاوت شامل گروه های آزوبنزن زنجیرهای اصلی و جانبی، برای کاربردهای متنوعی سنتز شدهاند [۱].

بهطور کلی، خودگردایش (self-assembly) به فرایندی اشاره دارد که در آن اجزا بهطور خودبهخود و جداگانه یا مرتبط، انبوهههای منظمی را تشکیل میدهند. پلیمرهای آزوی دومحیطدوست با گروههای عاملی و ساختارهای زنجیری مختلف، رفتار خودگردایش متفاوتی را نشان میدهند. انبوههها، دارای رفتارهای جالب نوریاسخگویی شامل تراوایی کنترلشده غشا، میسل های نورپاسخگو و تغییر در طیف بینی فلوئورسان-جذب هستند [۱]. بهخوبی معلوم شده است، از خواص معمول واحدهای مولكولي أزوبنزن، قابليت أنها براي تشكيل انبوهههاي أنتالييمحور (enthalpy-driven aggregates) مانند انبوهههای J یا H است که با جابهجایی بیشینه نوار جذبی طیفی، مشاهده می شود [۱،۲]. انتقال به آبی بیشینه نوار جذبی گونههای آزوبنزن، معمولا به آرایش سر به سر و موازی رنگسازهای آزو نسبت داده می شوند که انبوهه -H نامیده می شوند. در مقابل، انتقال به قرمز معمولا هنگامی مشاهده می شود که رنگسازهای آزو به حالت سر به دم تجمع یابند که انبوهه -J نامیده می شود [۱]. آرایش انبوهههای -H و –J به طور نمایی در شکل ۱ نشان داده شده که به فرایند نوریاسخگویی انبوهههای نسل دوم درختسان فسفات ساخته شده از آزوبنزن دومحيطدوست مربوط است. انبوهههای-H مولکولهای آزوبنزن دومحیطدوست در بسیاری از سامانه ها از قبیل فیلم های Langmuir-Blodgett (LB)، محلولها، دولايهها و وزيكولها مشاهده مي شوند [٢]. حالت تجمع رنگساز آزوبنزن می تواند تا حد زیادی شکل شناسی انبوهههای تشکیل شده را تحت تاثیر قرار دهد [۱].

کوپلیمرهای دستهای آزوی دومحیط دوست

کوپلیمرهای دستهای دومحیط دوست به علت کاربرد در زمینههای مختلف از قبیل دارورسانی کنترل شده و واکنشگاههای نانو مورد توجه ویژه قرار گرفتهاند [۳]. کوپلیمرهای دستهای دومحیط دوست می توانند انبوهههای خودگردایشی مختلف را از زنجیرهای پلیمری تشکیل دهند. با تنظیم ساختار پلیمر و شرایط تهیه آن، انبوهههایی با



شکل۱- نمایی از آرایش انبوهههای –H و –J مربوط به فرایند نورپاسخگویی انبوهههای نسل دوم درختسان فسفات ساخته شده از آزوبنزن دومحیطدوست [۱].

شکل شناسی های مختلف شامل میسل های میلهمانند، وزیکول ها و نانولوله های توخالی مشاهده شده است. ساختار واحد مونومر، نسبت دسته های آب گریز به آب دوست و وزن مولکولی کوپلیمرها برخی از عوامل مهم در تعیین ساختارهای خودگردایشی هستند. میسل های کروی رایج ترین شکل شناسی حاصل از خودگردایش کوپلیمرهای آزوی دومحیط دوست در محلول ها هستند. همچنین از بین رفتن انبوهه های میسلی، به طور دائم یا بر گشت پذیر، با استفاده از محرک های خارجی از قبیل Hq، نیروی یونی و واکنش اکسایش، بسیار مورد توجه بوده است. از این رو، انبوهه های میسلی پلیمرها برای آزادسازی کنترل شده موادی از قبیل داروی استفاده شده قرار پلی[۶–(۴–(۴–متوکسی فنیل آزو)فنوکسی)هگزیل متاکریلات]– پلی(آکریلیک اسید) (PAzoMA-b-PAA) با افزودن آب به محلول دی اکسانی پلیمر تهیه شده اند [۴].

شکل ۲ تصاویر SEM از شکل شناسی انبوهههای میسلی PAzoMA₃₁-b-PAA₃₃ در دو حالت تابش نور را نشان می دهد. پس از قرارگیری در معرض نور فرابنفش، انبوهههای میسلی بزرگتر بهشدت ازهم گسیخته و تعداد میسلها کاهش می یابد. با تابش دهی مجدد نور مرئی، شکل شناسی اصلی انبوههها با خودگردایش زنجیرهای پلیمری بازیابی شدهاند.

در مطالعات جداگانه، خودگردایش کوپلیمرهای سهدستهای برپایه آزوبنزن و مخلوط آنها با هوموپلیمر پلیاستیرن، با روش دیالیز، میسلهای کروی نورپاسخگو ایجاد کردهاند [۵]. همچنین، انبوهههای کروی نورپاسخگو با قطر میانگین nm ۳۸۰ با روش معمول افزودن آب به محلول تتراهیدروفوران، از کوپلیمر دستهای

مقالات فلمى



۲۰۰nm شکل ۲– تصاویر SEM از میسل های PAzoMA-*b*-PAA پیش و پس از تابش نور فرابنفش و مرئی [۴].

دومحیطدوست نوع AB₂ تهیه شدهاند. هنگامی که این انبوههها در معرض نور قطبیده قرار می گیرند، در جهت آن کشیده می شوند [۶]. در پژوهشی، خودگردایش کوپلیمرهای دستهای دومحیطدوست آزومتاكريلات پلى[۲-(دىمتيل آمينو)اتيل متاكريلات]-b-پلى[۶-(۴-فنيل آزو)فنوكسي)هگزيل متاكريلات] [p(DMAEMA-b-PPHM] و پلى[۲-(دىمتيل آمينو)اتيل متاكريلات]-b-پلى[۶-(۴-(۴-سيانوفنيل آزو) فنوكسى) هگزيل متاكريلات] [p(DMAEMA-b-CPHM)] و يلي [۲-(دىمتيل آمينو)اتيل متاكريلات]-b-پلى[۶-(۴-(۴-بوتوكسى فنيل آزو) فنوكسى)هگزيل متاكريلات] [p(DMAEMA-b-BPHM)] با قابليت تشکیل میسل های هسته-پوسته سخت، مطالعه شدهاند [٧]. کو پلیمر های دودستهای دیمتیل آمینواتیل آکریلات و متاکریلاتها بهطور متفاوت گرد آمدهاند. آزومتاکریلاتها آبگریزتر از آزوآکریلاتها هستند. از این رو، کوپلیمرهای دستهای آزومتاکریلاتها مقادیر شعاع هیدرودینامیکی کمتری دارند و انبوهههای با هسته فشردهتر نيز ايجاد كردهاند. همچنين، تفاوت در اندازه ذرات تاحدودي می تواند به متفاوت بودن مقادیر دمای انتقال شیشه ای دسته های آزوى پليمرها مربوط باشد. مقادير شعاع هيدروديناميكي انبوههها برای دو آزومتاکریلات دیگر (p(DMAEMA₁₇₂-b-CPHM₇) و p(DMAEMA₁₇₂-b-PPHM₉) به تر تيب ۲۶ و ۳۲ nm که نشانگر اثر بسیار کم جانشینی روی واحد آزوبنزن بر اندازه هسته است. مقادیر شعاع هیدرودینامیکی بزرگتر برای p(DMAEMA₁₇₂-b-BPHA₆) نشانگر تشکیل میسل ها با هسته سست در است که با مطالعه پراکندگی نور ایستا (SLS) تایید شدهاند. برای انبوهههای میسلی (p(DMAEMA₁₇₂-b-BPHM₇) و فرات کروی با سطح صاف و اندازه p(DMAEMA₁₇₂-b-BPHA₆) ف

(p(DMAEMA₁₇₂-b-BPHA₆) ذرات کروی با سطح صاف و اندازه بهنسبت یکنواخت مشاهده شده است. با این حال، اندازه ذرات مشاهده شده در تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) کوچکتر از مقدار بهدست آمده از مطالعات پراکندگی نور پویا (DLS) هستند. اندازه ذرات کوچک مشاهده شده از TEM به جمع شدگی هنگام خشکشدن طی مرحله تهیه نمونه نسبت داده

شده است.

خودگردایش مجموعهای از کوپلیمرهای دودستهای متشکل از دسته حامل رنگسازهای آزو نوع شبهاستیلبن (stilbene-like) و دسته پلی(اتیلن گلیکول) (PEG) بررسی شده است [۸،۹]. انبوهههای با شکل شناسیهای متفاوت از کوپلیمرهای دودستهای دومحیطدوست پلی(اتیلن گلیکول)-b-پلی(۲-(N-اتیل-N-(۴-(۲-سیانوفنیل آزو)فنیل)-آمینو)اتیل متاکریلات) (PEG-b-PCN)، از راه انحلال کوپلیمرها در تتراهیدروفوران و افزایش تدریجی آب در محلول تشکیل شدهاند [۹].

شکل ۳-الف تصویر TEM انبوهه های میسل های کروی تشکیل شده از PEG₁₂₂-b-PCN₂₄ را با اندازه حدود ۳ ۲۰ نشان می دهد. همچنین، بعضی انبوهه های سطح بالای تشکیل شده از این میسل های کوچک را نیز می توان در تصویر مشاهده کرد. میسل ها با توزیع وزن باریک، هسته ای از دسته های PCN و تاجی از دسته های PEG را تشکیل داده اند. با توجه به طول نسبی PEG و PCN این انبوهه ها می توانند بیشتر به شکل میسل های ستاره مانند باشند. هنگامی که تعداد واحده ای تکراری دسته PCN افزایش می یابد، شکل شناسی های پیچیده تری از این مجموعه کوپلیمرهای دسته ای ایجاد می شود. PEG₁₂₂-b-PCN₆ انبوهه های میله مانند تشکیل داده و انبوهه ها نیز برای تشکیل برخی ساختارهای درختی (شکل ۳-ب) سازمان دهی شده اند. قطر میانگین انبوهه های میله مانند

PEG₁₂₂-*b*-PCN₁₂₉ که شامل دسته PCN با بلندی درخور توجه است، نانولولههای توخالی با ضخامت دیواره حدود nm ۲۰-(شکل۳-پ) را تشکیل داده است. همانطور که در شکل ۳-ت نشان داده شده است، برخی انبوهههای پیچیدهتر نیز وجود دارند. برخی از بلندترین نانولولههای توخالی به چند ده میکرومتر میرسند. ضخامت دیواره برای ساختارهای توخالی تا اندازهای یکنواخت و nm ۶۰- است. شکل ۳-ث تصویر TEM نوعی از انبوهههای متشکل از PEG₁₂₂-*b*-PCN₂₂₄ را با بلندترین دسته PCN



شکل ۳- تصویر TEM از انبوهههای با شکلشناسیهای متفاوت تشکیل شده از کوپلیمرهای دودستهای دومحیطدوست حاوی آزوبنزن PEG-b-PCN (الف) PEG₁₂₂-b-PCN₂₄ (ب) PEG₁₂₂-b-PCN₆₂ (پ،ت) PEG₁₂₂-b-PCN و (ث) PEG₁₂₂-b-PCN₂₄ [۹].

> در این مجموعه نشان میدهد. گویهای کلوئیدی در ریزنگارهای TEM مشاهده میشود. مشاهدهها نشان میدهند، توزیع اندازه گویها بهنسبت باریک است [۹].

> سرعت افزایش آب در فرایند تهیه، اثر آشکاری بر شکل شناسی انبوههها دارد. زمانی که سرعت افزایش آب کم است (۰/۵ mL/h)، کوپلیمرهای دسته ای PEG₁₂₂-b-PCN₁₂₉ نانولولههای توخالی نشان داده شده در شکل ۳-پ را تشکیل میدهند. برای سرعت

> > (الف

زیاد افزایش آب (۷/۲ mL/h)، وزیکولهای غولپیکر همزمان با گویهای کلوئیدی در تصاویر TEM (شکل ۴-الف) مشاهده شدهاند. زمانی که سرعت افزایش آب بسیار بیشتر شود (۷۲ mL/h)، انبوههها، شکل شناسیهای نامنظمی (شکل ۴-ب) را نشان میدهند [۹].

در مطالعه جداگانهای، وزیکولهای غولپیکر با قطر چندمیکرومتر از کوپلیمرهای دودستهای دومحیطدوست متشکل



شکل ۴- تصویر TEM از انبوهههای تشکیل شده از PEG₁₂₂-b-PCN₁₂₉) در سرعتهای افزایش آب متفاوت: (الف) ۷/۲ mL/h با مقیاس ۵۰۰ nm و (ب) ۲۰۰ mL/h ۷۲ با مقیاس ۲۰۰ mL/۱].

Þ.

ویالات واری



شکل ۵- نمایی از ساختار وزیکولهای خودگردایشی متشکل از کوپلیمرهای دودستهای دومحیطدوست حاوی آزوبنزن: (الف) و (ب) SEM وزیکولها و (پ) ریزنگار بخشهای فرانازک بریده شده از وزیکولها [۲].

از پلی(آکریلیک اسید) و پلی[۶–(۴–(۴–متیل فنیل آزو)-فنوکسی) هگزیل آکریلات] (PAA-b-PAzoM) حاصل شدهاند [۲]. در این سامانهها، هنگامی که مقدار آب به حدود ۷٪۶۰ میرسد، واحدهای آزوبنزن شروع به تشکیل انبوهههای –H میکنند. انتقال به طول موجهای کم القاشده به وسیله انبوهههای –H با طولانی شدن زمان دیالیز میکرووزیکولهای خودگردایشی طی افزایش تدریجی مقدار آب، بیشتر می شود و قطبیت محلول نیز هم زمان افزایش مییابد. نتایج نشان دادهاند، انبوهههای –H درون وزیکولها رشد کردهاند. ساختار ممکنی از وزیکولهای خودگردایشی -PAA-b PAzoM در شکل ۵ ارائه شده است. بخش الف و ب بزرگنمایی تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) وزیکولها در فیلمهای پوششیافته چرخشی هستند. فروپاشی آشکار وزیکولها می تواند به علت فرایند خشکشدن مشاهده شود. وزیکولها هنگام قرارگیری در معرض تابش نور فرابنفش در ۳۳ ۳۵ ۳ با شدت

۰ mW.cm⁻² متحمل تغییر شکل گوشمانند شدهاند [۲].

پلیمرهای ستارهای آزوی دومحیطدوست

خودگردایش پلیمر ستارهای از نوع AB₃ تشکیل شده از یک آزوپلیمر (PAzo) و سه بازوی یکسان از پلی(N،N–دیاتیل آکریل آمید) (PDEAA)، مطالعه شده است [۳]. انبوههها با انحلال پلیمرهای ستارهای PAzo₁₇-(PDEAA₁₄)₃ 'PAzo₁₇-(PDEAA₂₂)₃ و PAzo₁₇–(PDEAA₅₅)3 در تتراهیدروفوران که حلال مناسبی برای بخش آزو و بازوهای PDEAA است و در پی آن، با افزایش تدریجی آب تهیه شدهاند که بهطور همزمان تیرگی محلولها در دمای محیط اندازه گیری می شود. در این مطالعه معلوم شده است، افزایش ناگهانی تیرگی نشانگر تشکیل انبوهههاست. زمانی که تیرگی به مقدار تقریبا ثابتی میرسد، تعلیقها برای حذف حلال آلی در برابر آب دیالیز شده و پس از آن، محلول میسلی پایدار PAzo₁₇-(PDEAA₅₅), بەدست مىآيد. در حالى كە براى PDEAA₁₂) و PDEAA₁₄) و PDEAA₁₄) و PDEAA₁₄) و PDEAA₂₂) نشان میدهد بازوی کوتاه PDEAA، قابلیت تثبیت انبوههها را در آب ندارد. برای PAzo₁₇-(PDEAA₅₅), آب ندارد. برای ادو توزیع اندازه متفاوت نشان داده شده است. ذرات با قطر حدود m۱ nm (شکل ۶–الف) مربوط به میسل های منفرد تشکیل شده از هسته آزوپلیمر و تاج PDEAA بوده و ذرات درشت تر (شکل ۶–ب) به انبوهههای میسلهای منفرد و تشکیل انبوهههای پیچیده در برخی از نواحی شبکه نسبت داده شده است که در شکل قابل مشاهده هستند [۳]. در مطالعه دیگری در باره کویلیمر ستارهای تشکیل شده از آزوپلیمر آبگریز و سه بازوی پلیاتیلن گلیکول آبدوست، وقتى كه نسبت آبگريز به آبدوست، ٧٨ به ٢٢ بود،





شکل ۶- تصاویر TEM از تعلیق آبی پلیمر ستارهای PAzo₁₇-(PDEAA₅₅)3 (طول مقیاس برابر ۲۰۰ nm است) [۳].



خودگردایش پلیمرهای آزوی دومحیطدوست در محلوله

وزیکولهای پلیمری پایدار نورپاسخگو در نتیجه خودگردایش ایجاد شدهاند [۱۰].

پلیمرهای آزوی دومحیط دوست دنباله دار

پلیمرهای دنبالهدار (tadpole) مانند پلیمرهای نیمه تله چلیک (semitelechelic) عامل دارند. به طور کلی، پلیمرهای دنباله دار دارای گروه واکنش پذیری در انتهای زنجیر پلیمری هستند که باعث ایجاد ویژگیهای معماری و خواص خودگردایشی منحصر به فردی نسبت به پلیمرهای خطی، ستاره ای، شاخه دار و شانه ای شکل می شود. مشارکت یک واحد اولیگومری چندوجهی سیلسسکویی اکسان (POSS) در ساختار پلیمر، به خاطر ساختار شبیه قفس و هشت گروه آلی در گوشه ها، روش موثری برای ساخت پلیمرهای دنباله دار است. پلیمر دنباله دار PEG-POSS-Azo تهیه شده توسط gwag و همکاران، در نتیجه خودگردایش در محلول آبی، وزیکول های بزرگ نور پاسخگو با ضخامت حدود ma

درختسانهای آزوی دومحیط دوست

در دو دهه گذشته، خانواده جدیدی از پلیمرها به نام درختسانها یا پلیمرهای درختی با معماری مولکولی سهبعدی برای کاربردهای مختلف، بهویژه در سامانههای رهاسازی مورد توجه قرار گرفتهاند. در بسیاری از سامانههای رهاسازی، کنترل سرعت جنبه مهمی است. این سامانهها باید به برخی محرکهای خارجی ویژه از قبیل pH، آنزیم، تابش یا گرما حساس باشند. درختسانهای زیادی با گونههای پاسخگو به محرک طراحی شدهاند که آزوبنزن نامزد بسیار ایدهآلی است [۱]. مشابه کوپلیمرهای دستهای با ساختار خطی، درختسانهای آزوی دومحیطدوست نیز انبوهههایی با

شکل شناسی های مختلف در محلول تشکیل میدهند. درختسان آزوى دومحيطدوست تهيه شده توسط گروه يژوهشي Kumari و همکاران انبوهههای میسلی به اندازه ۱۵ nm را تشکیل دادهاند [۱۲]. تشکیل گویهای با اندازه میکرومتر در محلول آبی با pH کمتر از ۸ برای نسل های بالاتر درختسان های یلی(یروییلن ایمین) عامل دار شده با گروههای آزو در پیرامون مشاهده شده است [۱۳]. این گویها، وزیکولهای غولپیکری با ساختار پیازمانند چندلایهای هستند که با تزریق محلول تتراهیدروفوران درختسان در آب گرم تشکیل شدهاند. توزیع اندازه و ساختار وزیکولها به گروههای استخلافی درختسان و pH محلول بستگی دارد. وزیکولها در طول موج بیشینه ۳۰۰ nm نشر فلوئورسان نشان میدهند که به π-π گونههای آزوبنزن ناشی از تشکیل میسل نسبت داده شده است. نتیجه مشابهی از فلوئورسان ناشی از میسلی شدن نیز برای محلول های میسلی کوپلیمر دودستهای آزوی دومحیط دوست مشاهده شده است [۱۴]. نمایی از تشکیل ساختار لایهای در شکل ۸ نشان داده شده است.

در درختسان ساخته شده از آزوبنزن دومحیط دوست، به ویژه در درختسانی از نسل بالاتر (به دلیل ساختار متراکم) گونه های آزوبنزن می توانند در بخش های متفاوتی از درختسان در نظر گرفته شوند. در نتیجه، گونه های آزوبنزن ممکن است، رفتار های خود گردایشی متفاوتی را مطابق با فاصله آن ها از گروه آب دوست نشان دهند [۱]. تشکیل میسل های وزیکولی و برخی از ساختار های کروی و تکلایه، برای نسل اول تا سوم (G_1 ، G_0) درختسان های فسفاتی ساخته شده از آزوبنزن دومحیط دوست، با استفاده از دو روش رقیق سازی و فراصوت دهی در محلول ها مشاهده شده است [۱]. از نوار جذبی بیشینه در طیف UV-Vis تعلیق انبوهه ها برای تشخیص حالت خود گردایشی گونه آزوبنزن استفاده شده است.

تصلنامه علمی-ترویجی، سال هشتم، شماره ۱، بهار ۲۹۲



شکل ۷- تصاویر پلیمر PEG-POSS-Azo₇ پیش و پس از تابش نور فرابنفش به مدت TEM ۲: min (الف) پیش و (ب) پس از تابش و SEM (راب) پیش و (ب) پس از تابش و (ب) پس از تابش و (ب) پس از تابش و (ب)

خودگردایش پلیمرهای آزوی دومحیطدوست در محلولها



وتقالات وأرجى

شکل ۸- نمایی از تشکیل ساختار دولایهای: (i) تزریق درختسان در محلول آبی با pH کمتر از ۸ (ii) پروتوندارشدن اتمهای نیتروژن، (iii) وارونگی ساختاری درختسان و (iv) خودگردایش درختسانهای پروتوندارشده برای تشکیل وزیکولهای چندلایه شامل دولایههای به هم جفتشده [۱۳].

طیف جذبی انبوهههای تهیه شده با دو روش رقیق سازی و فراصوت دهی، به ویژه برای انبوهههای G_1 و G_2 ، متفاوت هستند که نشانگر تشکیل انبوهه های متفاوت با دو روش مختلف است. در روش رقیق سازی، نوار جذبی بیشینه تمام درختسان ها انتقال به آبی، یعنی تشکیل انبوهه های -H را نشان داده اند. افزون بر این با افزایش نسل درختسان، انبوهه های -H سست تری تشکیل شده اند. افزایش نسل درختسان به معماری مولکولی فشرده منجر می شود که حالت انبوهه ها را از دو جنبه تحت تاثیر قرار می دهد. اول اینکه با افزایش نسل، فاصله گونه های آزوبنزن مجاور کاهش می یابد. همچنین، گونه های آزوبنزن برای تشکیل انبوهه های -H به راحتی نمی توانند رشد یافته از یک مرکز فاصله وجود دارد. با این حال، جهت گیری گونه های آزوبنزن برای تشکیل انبوهه های -H بسیار دشوار است.

خالب خود دردایسی سست سکیلسده برای درخسانهای نسل بالاتر به علت ساختار مولکولی پرشاخه و اثر ممانعت فضایی است. جذب بیشینه انبوهههای G تهیه شده از هر دو روش، انتقال به آبی حدود nm ۵۵ را در مقایسه با نوار متناظر آن در محلول

تتراهیدروفوران نشان میدهد که بیانگر انبوهههای -H رنگسازهای آزوست. برای درختسان G₁، انبوهههای -H قوی وجود نداشت. جذب بیشینه انبوهههای تهیهشده با روش رقیقسازی، انتقال به آبی حدود ۳۰ nm و در انبوهههای تهیهشده با روش فراصوت، انتقال به آبی حدود ۲۰ nm بوده و نیز جذب پهن تری نشان دادهاند. در روش رقیقسازی، تغییر سریع در محیط اطراف مولکولهای دومحیطدوست باعث شده است، رنگسازهای آزوبنزن سریع تجمع یابند. تفاوت در خصلت آبدوستی رنگسازها مانع ساختهشدن انبوهههای پایدار ترمودینامیکی شده است. در صورتی که در روش فراصوت حالت پایدار ترمودینامیکی زیادی، نهتنها از انبوهههای سر به سر H، بلکه از انبوهههای سر به دم J نیز مطابق با قابلیت آبدوستی آنها انجام گرفته است. برای انبوهههای G₂ از روش رقیقسازی حدود ۱۴ nm انتقال به آبی دیده شده که نشانگر حالت انبوهههای –H سست گونههای آزوبنزن است. در روش فراصوتدهی، نوار جذبی پهن نشانگر حالتهای خودگردایشی چندگانه رنگسازهای آزوبنزن است. در نتیجه، طیف UV-Vis نشان داده است که درختسان ها به تشکیل ساختارهای سست تری با افزایش نسل درختسان تمایل دارند.

با استفاده از روش رقیقسازی، انبوهههای G0، ساختار دولایهای بسیار مسطحی را نشان دادهاند (شکل ۹-الف)، که حالت انبوهه -H قوى رنگسازها مانع انحناي لازم براي تشكيل تكلايه كوچک یا ساختار کروی است [۱۵]. G₁ گویهای کامل تری نسبت به G₂ دارد (شکل ۹-ب)، در حالي که G₂ به انبوهه هاي کروي بزرگتر با ساختار متخلخل به قطر چندصد نانومتر تجمع يافته است. خصلت آبدوستی مولکولها، چگالی رنگسازها و ساختارهای مولکولی، همگی به انبوهههای با اندازه متفاوت منجر می شوند. خاصیت آبدوستی ضعیف و رنگسازهای زیاد در مولکول، باعث تجمع آسانتر G₂ شده و انبوهههای بزرگتری ایجاد می شوند. افزون بر این، انبوهههای G1 نمی توانند به عنوان میسل های تاج کو تاه (crew-cut) طبقهبندی شوند، زیرا قطر انبوههها بسیار بزرگتر از قطر مولکول G₁ است. گمان میرود، انبوهههای کروی دارای ساختار پیازی G دولایهای هستند [۱۳]. همچنین، تصاویر TEM انبوهههای تهیه شده از روش فراصوت دهی در شکل ۹ آورده شده است. انبوهه های G، وزیکولهای دوکی شکل هستند که می توانند به عنوان انبوهههای لولهشده از ساختار دولایهای مسطح در نظر گرفته شوند. انبوهههای G، به شکل وزیکول اند. ضخامت غشای وزیکول ها حدود ۱۰ nm تخمین زده شده که نشان میدهد غشا دارای ساختار دولایهای است. برای _G وزیکولهای کروی متخلخل مشاهده شده است.

ويتلكث وشرى



شکل ۹- تصاویر TEM انبوههها: (الف) G₀ و (ب) G₁ تهیهشده با روش رقیقسازی و (پ) G₀ (ت) G₁ و (ث) G₂ تهیهشده با روش فراصوتدهی [۱].

> کویلیمرهای دستهای خطی درختی حتی شکل شناسیهای متنوعتری را از راه خودگردایش محلولی نشان دادهاند [۱۶]. برای مثال، کویلیمرهای دستهای از دستههای پلی(اتیلن گلیکول) با وزنهای مولکولی مختلف و چهار نسل اول از درختسانهای حاوی آزوبنزن بر پایه ۲،۲-بیس(هیدروکسیمتیل)پروپیونیک اسید به عنوان دسته های آب گریز (Azo) تشکیل یافتند. تشکیل میسلهای استوانهای، میسلهای ورقمانند، میسلهای لولهای و نیز پلیمروزیکولها (پلیمرزومها) برای این مجموعه از کوپلیمرهای دستهای خطی-درختی دومحیطدوست مشاهده شده است. برای PEG₄₅-Azo₂ (نسبت وزن آبدوست به آبگریز برابر ۶۷/۳۳)، نانوالیافی با ساختار هسته-پوسته و قطر داخلی ۸ nm و برای (۳۳/۶۷ (نسبت وزن آبدوست به آبگریز برابر ۳۳/۶۷) انبوههها همزمان میسلهای ورقمانند و میسلهای لولهای مشاهده شده است. میسل های لولهای بهعنوان واسطههایی در گذار از انبوهه های ورق مانند به وزیکول ها به نظر می رسند. پلیمر -وزیکول ها با قطری در محدوده PEG₄₅-Azo₁₆ برای PEG₄₅-Azo₁₆ دیده شده است (نسبت وزن آبدوست به آبگریز برابر ۲۰:۸۰). مشاهده cryo-TEM نشان داده است که انبوهههای میسلهای ورقمانند،

میسلهای لولهای و پلیمرزومها از غشایی با ساختار دولایه تشکیل شدهاند. تابش نور فرابنفش بر محلول پلیمرزومهای آبی میتواند باعث تشکیل چین و چروک در غشای وزیکول شود.

هوموپلیمرها و کوپلیمرهای تصادفی آزوی چندپراکنده

پلیمرهای آزوی دارای دوقطبی قوی، CH-Az-CA و CH-Az-CF، با گروههای انتهایی بهترتیب کربوکسیلیک اسید آبدوست و تری فلوئورومتیل آبگریز، از پیش پلیمر بر پایه اپوکسی (CH-AN) تهیه شدهاند [۱۷]. پیش پلیمر (CH-AN) نیز از پلیمرشدن مرحلهای بین (۴،۱–سیکلوهگزاندیمتانول دی گلیسیدیل اتر) و آنیلین ساخته شده است. در این مطالعه، اهمیت برهم کنشهای دوقطبی-دوقطبی در خودگردایش هوموپلیمرها در محلول آشکار شده است. پلیمرهای دارای گروههای جانبی دوقطبی قوی قابلیت تشکیل بهطوری که بیش از نقطه مقدار بحرانی آب، اندازه انبوههها بهتدریج تا رسیدن به اندازه بیشینه (ساختار میکروژل متورم) افزایش یافتهاند که نشاندهنده تجمع کامل زنجیرهای پلیمری است. سپس با

خودگردایش پلیمرهای آزوی دومحیطدوست در محلولها

ŀ.

فصلنامه علمي-ترويجي، سال هشتم، شماره 1، بهار 333

ویالات وایی

برای تشکیل گویهای کلوئیدی پایدارتر و انبوهههای با اندازه کوچکتر از بین میروند.

شکل ۱۰-الف نشان میدهد، زمانی که مقدار آب (۷ ٪۲۱) کمی بیش از مقدار بحرانی آب (۷ ٪۱۸) است، زنجیرهای پلیمری برای تشکیل ذراتی با اندازه مقیاس چندنانومتری شروع به تجمع کردهاند. با افزایش مقدار آب زیر ۷ ٪۵۰ اندازه انبوهه ها رشد کرده و تشکیل انبوهه های با ساختار هسته-پوسته دادهاند، که هسته نسبتا متراکم و پوسته سست دارند (شکلهای ۱۰-ب و پ). زمانی که مقدار آب از ۷ ٪۲۵ تا ۷ ٪۴۰ افزایش یافت، اندازه گویهای کلوئیدی نیز به طور شایان توجهی افزایش یافته است. بیش از ۷ ٪۵۰، با افزایش مقدار آب، انبوهه ها به تدریج برای تشکیل میکرو گوی ها فروپاشیدهاند (شکلهای ۱۰-ت و ث). در نهایت، در مقدار آب ۷ ٪۰۰، میکرو گوی های یکنواخت در تعلیق تشکیل شدهاند (شکل ۱۰-ج).

برخی تمایزهای درخور توجه میان هوموپلیمرها و کوپلیمرهای دستهای وجود دارد. اگرچه ساختارهای هسته-پوسته در

حالتهای میانی (شکلهای ۱۰-پ و ت) دیده شده است، اما اندازه گویها در مقایسه با میسلهای تشکیل شده از کوپلیمر دستهای بسیار بزرگتر است. برای کوپلیمر دستهای، پوسته میسل را دسته آبدوست تشکیل میدهد که باید ضخامت کمتری از طول دسته داشته باشد. بدین معنی که ساختارهای هسته-پوسته مشاهده شده در اینجا با سازوکار متفاوت با سازوکار جدایی میکروفاز برای کوپلیمرهای دستهای، تشکیل شدهاند. از سوی دیگر، چنین رفتار خودگردایشی برای پلیمر بدون گروه جانبی دوقطبی (CH-AN) مشاهده نمی شود. گروههای دوقطبی قوی بهعنوان گروههای عامل مشاهده نمی شود. از تشکیل انبوهههای چگال و رسوب عمل میکنند [۱۷].

گویهای کلوئیدی از پلیمرهای بر پایه اپوکسی دارای گروههای آزو تهیه شدهاند. هنگامی که گویهای کلوئیدی در معرض پرتوهای تداخلیافته یا پرتو واحدی از لیزر *Ar قطبیده خطی (²N۰ mW/cm، ۴۸۸ nm) قرار میگیرند، به مقدار شایان توجهی در امتداد جهت قطبش نور کشیده میشوند [۱۸،۱۹]. همچنین، گویهای کلوئیدی



شکل ۱۰- تصاویر TEM انبوهههای هوموپلیمر CH-AZ-CA در محلول دیمتیل فرمامید-آب با مقدار آب متفاوت: (الف) v ٪۲۱، (ب) v ٪۵۷، (پ) v ٪۰۴، (ت) v ٪۰۶، (ث) v ٪۸۰ و (ج) v ٪۰۹ [۷۷]. ویٹالات واری



شکل ۱۱– نمایی از فرایند تشکیل گوی و تصاویر TEM بهدست آمده از محلولهای تعلیقی با مقدار آب متفاوت (مقیاس nm ۱۰۰) [۲۲].

نورحساس از کوپلیمر تصادفی حاوی آزوبنزن تهیه شدهاند که غلظت ابتدایی پلیمر و نسبت دو حلال هنگام تهیه گویهای کلوئیدی، بر اندازه میانگین و توزیع اندازه گویهای کلوئیدی اثرگذار است. این گویها برای تهیه تکلایه گویهای کلوئیدی با ساختار ششگوش تنگچین (closed-packed hexagonal) استفاده شدهاند که با تابش نور لیزر به دلیل جهت گیری رنگسازهای آزو درون گویها، خاصیت تکفامی آشکاری را نشان میدهند [۲۰]. در مطالعه مشابهی تغییر شکل گویهای کلوئیدی تشکیل شده از پلیمر آزو با اعمال نور لیزر مشاهده شده است [۲۱].

حوزههای کلوئیدی یکنواخت از راه تجمع آبگریز تدریجی پلیمرها در محلول آبی تشکیل می شوند. مثالی در این باره نوعی گوی های کلوئیدی نورپاسخگو از پلی {۲-[۴-(فنیل آزو)فنوکسی] اتیل آکریلات-co-آکریلیک اسید} (PPAPE) هستند که از تجمع آبگریز تدریجی زنجیرهای پلیمری در تعلیق تتراهیدروفوران-آب با افزایش مقدار آب به دست آمدهاند [۲۲]. زمانی که مقدار آب به



شکل ۱۲- تصاویر TEM میکرو گویهای توخالی با غلظت ابتدایی پلیمر ۱/۵ mg/mL در محلول تتراهیدروفوران [۲۵].

مقدار بحرانی آن میرسد، زنجیرهای پلیمری شروع به تجمع کرده و گویهای کلوئیدی را تشکیل میدهند.

هستهزایی و فرایند رشد تدریجی گویها در شکل ۱۱ آورده شده است. به سبب فرایند خودگردایش، گویهای کلوئیدی دارای هسته و پوسته به ترتیب از زنجیرهای آبگریز و آب دوست تشکیل می شوند. در مطالعه دیگری هوموپلیمر آزوی بر پایه پلی یورتان، انبوهههایی با ساختارهای متفاوت را با تنظیم مقدار آب تشکیل دادهاند، به طوری که با افزایش مقدار آب، منافذ دیده شده در انبوههها کاهش می یابد. در نهایت، در مقدار آب ۷ ٪۵۰، نه تنها اندازه انبوههها به حداکثر مقدار خود رسیدهاند، بلکه تمام منافذ با زنجیرهای پلیمری متراکم پرشدهاند [۲۳].

همچنین، تشکیل گوی کلوئیدی از راه خودگردایش برای کوپلیمرهای تصادفی دومحیطدوست عاملدار شده با زنجیرهای جانبی آزوی شاخهدار [۲۴] و هوموپلیمرهای چندپراکنده با رنگسازهای آزوی نوع رانشی-کششی (push-pull) [۱۸،۲۱]



.[ΥV] PAN-stat-P₄VP/MY

تصلنامه علمى-ترويجى، سال هشتم، شماره 1، بهار 233

وقالات فأجى

مشاهده شده است. مطالعه جدید نشان داده است، هوموپلیمرها و کوپلیمرهای تصادفی آزوی چندپراکنده میتوانند ساختارهای پیچیدهتری مانند میکروگویهای توخالی و ساختارهای برخال (fractal) را با خودگردایش در محلولها تشکیل دهند [۲۵،۲۶]. نوعی هوموپلیمر آزوی دومحیطدوست بر پایه اپوکسی به شکل میکروگویهای توخالی تجمع یافتهاند [۲۵]. تصاویر TEM میکروگوی ها در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

در مطالعه DLS میکرو گوی ها زمانی که مقدار آب از ۲۰۰ به ۷ ۲۰۰ افزایش یافته است، شعاع انبوهه ها دچار کاهش درخور توجهی از ۲۷۹ به ۱۴۰ nm شدهاند. این موضوع نشان میدهد، انبوهه های پلیمری موجود در تعلیق با مقدار آب ۷ ۲۰۰ ویژگی های انبوهه های سست را دارد. با افزایش آب، انبوهه های سست زنجیرهای پلیمری برای تشکیل کلوئیدهایی با بخش درونی صلب از راه برهم کنش های آب گریزی فرومی پاشند. در این مطالعه، به جای افزایش مستقیم آب به تعلیق، با افزایش مخلوط آب و تتراهیدروفوران رقیق سازی انجام شده است. این عمل از



(الف)



بههم آمیختن انبوهههای سست با یکدیگر جلوگیری میکند. نتایج نشان دادهاند، گویهای توخالی از انبوهههای سست از راه تبخیر تدریجی تتراهیدروفوران تشکیل شدهاند. روش آسان، جدید و مقرون بهصرفه خودگردایش یونی برای ساخت نانوگویهای توخالی پلیمری از کوپلیمر تصادفی پلی(آکریلونیتریل)-stat-پلی(۴-وینیل-پیریدین) (PAN-stat-P4VP) و رنگ آزوبنزن زرد متانیل (MY) استفاده شده است [۲۷].

اندازه نانو گویها همگن بوده و با تغییر نسبتهای مولی کوپلیمرها به رنگ آزو و همچنین نسبتهای مولی مونومرهای کوپلیمرها، بهراحتی قابل کنترل است. نمایی از فرایند تشکیل نانو گویهای توخالی در شکل ۱۳ آورده شده است. این موضوع نتیجه گیری مفیدی از برهمکنشهای آبدوستی و آب گریزی بین کمپلکس آزو و مولکولهای حلال و همچنین انرژی خمشی دولایههاست. در آغاز، زمانی که PAN-stat-P4VP/MY در دیمتیل فرمامید خالص حل شود، انبوهههای آشکاری تشکیل نمی شود، زیرا دیمتیل فرمامید حلال خوبی برای PAN-stat-P4VP/MY است. با افزایش







شکل ۱۴– تصاویر TEM گویهای کلوئیدی و انبوهههای برخال از PPAPE تشکیل شده در محلول آبی با مقادیر pH متفاوت: (الف) ۵/۸، (ب) ۰/۸، (پ) ۸/۵ و (ت) ۱۱/۷ [۲۶].

فصلنامه علمي-ترويجي، سال هشتم، شماره ١، بهار ٣٢



کلوئیدی است. زمانی که H به ۸-۷ افزایش یافته است، بعضی از گویهای کلوئیدی شروع به تفکیک از سمت پوسته کردهاند که شکل شناسی منشعب ستارهمانند را نشان میدهند (شکل ۱۴-ب). در Hqهای بیشتر (۸/۵ ۸/۸ = pH) گویهای کلوئیدی باقیمانده هنوز می توانند دیده شوند و انبوههها به انشعاباتی با ساختار درختی توسعه یافتهاند (شکل ۱۴-پ). زمانی که Hq به ۹/۴ افزایش یافته است، ساختارهایی با شاخههای سوزنی شکل می توانند در کل تصویر دیده شوند، حتی در Hqهای بیشتر (۱۱/۷، ۱۹/۶ = ph)، خوشهها بیشتر به شکل شناسی مشابه با برگهای روی هم افتاده درخت سرو تبدیل شدهاند (شکل ۱۴-ت).

نتيجه گيري

پلیمرهای آزوی دومحیط دوست با گروههای عاملی و ساختارهای زنجیری مختلف رفتار خودگردایش متفاوتی را در محلول نشان میدهند. با تنظیم ساختار پلیمر و شرایط تهیه آن، انبوهههای با شکل شناسیهای مختلف را شامل گویهای کلوئیدی، میسلهای میلهمانند، وزیکولها و نانولولههای توخالی و حتی ساختارهای پیچیدهتری مانند میکروگویهای توخالی و ساختارهای برخال را میتوان مشاهده کرد. خواص نور حساس منحصر به فرد مربوط به این ساختارهای خودگردایشی در برنامههای کاربردی متفاوتی استفاده می شوند.

مراجع

- Zhang W., Xie J., Yang Z., and Shi W., Aggregation Behaviors and Photoresponsive Properties of Azobenzene Constructed Phosphate Dendrimers, *Polymer*, 48, 4466-4481, 2007.
- Su W., Han K., Luo Y., Wang Z., Li Y., and Zhang Q., Formation and Photoresponsive Properties of Giant Microvesicles Assembled from Azobenzene-Containing Amphiphilic Diblock Copolymers, *Macromol. Chem. Phys.*, 208, 955-963, 2007.
- Blasco E., Schmidt B.V.K.J., Barner-Kowollik C., Pinol M., and Oriola L., Dual Thermo- and Photo-Responsive Micelles Based on Miktoarm Star Polymers, *Polym. Chem.*, 4, 4506-4514, 2013.
- 4. Wang G., Tong X., and Zhao Y., Preparation of Azobenzene-

آب به محلول پلیمری، برهمکنشهای آب گریزی بین MY و آب و برهمکنشهای واندروالسی بین گونههای MY باعث تشکیل ساختارهای دولایهمانند میشود که گروههای پیریدیم آبدوست در دو سطح دولایه ماندهاند. با افزایش بیشتر آب، دولایهها برای تشکیل نانوگویهای توخالی خمیده میشوند که گروههای آبدوست در سطح داخلی و بیرونی نانوگویهای توخالی قرار گرفتهاند. انتقال به قرمز بیشینه نوار جذبی گونه آزو به علت انبوهه های -J گونه MY در بخش درونی دولایه است. اندازه نانوگویهای توخالی با آثار مشترک برهمکنشهای آبدوست-آبگریز بین کمپلکس آزو و حلالها و همچنین انرژی خمشی مکانیکی دولایهها کنترل می شوند. برای کنترل اندازه نانو گوی های توخالی، افزایش مقدار AN، به دلیل افزایش برهمکنشهای آبگریزی در طول زنجیرهای پلیمری، به کاهش قطر منجر می شود. افزایش مقدار MY، بهدلیل افزایش انرژی خمشی دولایه بهخاطر ساختار صلب MY، به افزایش قطر منجر می شود. در مطالعه دیگری روی همین کویلیمر، نانوگویهای توخالی از خودگردایش کوپلیمر و m–متیل قرمز از راه پیوند هیدروژنی ایجاد شدند [۲۸].

کوپلیمر آزوی تصادفی دومحیطدوست پلی(۲-(۴-(فنیل آزو) فنوکسی)اتیل آکریلات-کو-آکریلیک اسید) (PPAPE)، به شکل ساختارهای برخال خودگردایشیاند [۲۶]. شکل ۱۴ تبدیل شکل شناختی کلوئیدهای کروی را به انبوهههای برخال نشان می دهد، زمانی که Hq محلول از ۸/۸ به ۱۱/۷ تغییر می یابد. شکل ۱۴-الف نشان می دهد، شکل شناسی در Hq کمتر از ۶ به شکل گوی های

Containing Amphiphilic Diblock Copolymers for Light-Responsive Micellar Aggregates, *Macromolecules*, **37**, 8911– 8917, 2004.

- Lin S., Wang Y., Cai C., Xing Y., Lin J., Chen T., and He X., Tuning Self-Assembly and Photo-Responsive Behavior of Azobenzene-Containing Triblock Copolymers by Combining Homopolymers, *Nanotechnology*, 24, 85602-85611, 2013.
- Wei R.B., Wang X.G., and He Y.N., Synthesis, Self-Assembly and Photo-Responsive Behavior of AB₂ Shaped Amphiphilic Azo Block Copolymer, *Chin. Chem. Lett.*, 26, 857–861, 2015.
- Ravi P., Sin S.L., Gan L.H., Gan Y.Y., Tam K.C., Xia X.L., and Hu X., New Water Soluble Azobenzene-Containing Diblock Copolymers: Synthesis and Aggregation Behavior, *Polymer*,

۱۵

فصلنامه علمي-ترويجي، سال هشتم، شماره 1، بهار ۲۹۳

46, 137–146, 2005.

- Wang D., Ye G., and Wang X., Synthesis of Aminoazobenzene Containing Diblock Copolymer and Photoinduced Deformation Behavior of Its Micelle-Like Aggregates, *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 2237–2243, 2007.
- Wang D., Ren H., Wang X., and Wang X., Amphiphilic Diblock Copolymers Functionalized with Strong Push–Pull Azo Chromophores: Synthesis and Multi-Morphological Aggregation, *Macromolecules*, **41**, 9382–9388, 2008.
- Blasco E., Schmidt B.V.K.J., Barner-Kowollik C., Pinol M., and Oriol L., A Novel Photoresponsive Azobenzene-Containing Miktoarm Star Polymer: Self-Assembly and Photoresponse Properties, *Macromolecules*, 47, 3693–3700, 2014.
- Wang X., Yang Y., Gao P., Yang F., Shen H., Guo H., and Wu D., Synthesis, Self-Assembly, and Photoresponsive Behavior of Tadpole-Shaped Azobenzene Polymers, *ACS Macro Lett.*, 4, 1321–1326, 2015.
- Kumari M., Billamboz M., Leonard E., Len C., Böttcher C., Prasad A.K., Haagd R., and Sharma S.K., Self-assembly, Photoresponsive Behavior and Transport Potential of Azobenzene Grafted Dendronized Polymeric Amphiphiles, *RSC Adv.*, 5, 48301-48310, 2015.
- Tsuda K., Dol G.C., Gensch T., Hofkens J., Latterini L., Weener J.W., Meijer E.W., and De Schryver F.C., Fluorescence from Azobenzene Functionalized Poly(propylene Imine) Dendrimers in Self-Assembled Supramolecular Structures, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3445–3452, 2000.
- Qi B. and Zhao Y., Fluorescence from an Azobenzene-Containing Diblock Copolymer Micelle in Solution, *Langmuir*, 23, 5746–5751, 2007.
- Song X., Perlstein J., and Whitten D.G., Supramolecular Aggregates of Azobenzene Phospholipids and Related Compounds in Bilayer Assemblies and Other Microheterogeneous Media: Structure, Properties, and Photoreactivity, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9144–9159, 1997.
- Del Barrio J., Oriol L., Sánchez C., Serrano J.L., Cicco A.D., Keller P., and Li M.H., Self-assembly of Linear-Dendritic Diblock Copolymers: From Nanofibers to Polymersomes, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 3762–3769, 2010.
- 17. Zhou Y., Liu B., and Wang X., Self-assembly of Homopolymers Through Strong Dipole-Dipole Interaction in Their

Aqueous Solutions, Polymer, 97, 1-10, 2016.

- Li Y., He Y., Tong X., and Wang X., Photoinduced Deformation of Amphiphilic Azo Polymer Colloidal Spheres, J. Am. Chem. Soc., 127, 2402-2403, 2005.
- Liu J., He Y., and Wang X., Size-Dependent Light-Driven Effect Observed for Azo Polymer Colloidal Spheres with Different Average Diameters, *Langmuir*, 25, 5974–5979, 2009.
- Li Y., Deng Y., He Y., Tong X., and Wang X., Amphiphilic Azo Polymer Spheres, Colloidal Monolayers, and Photoinduced Chromophore Orientation, *Langmuir*, 21, 6567-6571, 2005.
- Li Y., He Y., Tong X., and Wang X., Stretching Effect of Linearly Polarized Ar⁺ Laser Single-Beam on Azo Polymer Colloidal Spheres, *Langmuir*, 22, 2288-2291, 2006.
- Li Y., Deng Y., Tong X., and Wang X., Formation of Photoresponsive Uniform Colloidal Spheres from an Amphiphilic Azobenzene-Containing Random Copolymer, *Macromolecules*, 39, 1108–1115, 2006.
- Zhou Y. and Wang X.G., Photodeformable Microspheres from Amphiphilic Azo Polyurethane, *Macromol. Chem. Phys.*, 216, 2040–2047, 2015.
- Deng Y., Li Y., and Wang X., Colloidal Sphere Formation, Haggregation, and Photoresponsive Properties of an Amphiphilic Random Copolymer Bearing Branched Azo Side Chains, *Macromolecules*, 39, 6590–6598, 2006.
- Li N., Ye G., He Y., and Wang X., Hollow Microspheres of Amphiphilic Azo Homoplymers: Self-Assembly and Photoinduced Deformation Behavior, *Chem. Commun.*, 47, 4757– 4759, 2011.
- Li N., Li Y., and Wang X., Fractal Structures from Amphiphilic Random Azo Copolymer, *Macromolecules*, 44, 8598–8606, 2011.
- Jin C., Zhang T., Liu F., Wang L., Yin Q., and Xiao D., Fabrication of Size Controllable Polymeric Hollow Nanospheres Containing Azo Functional Groups Via Ionic Self-Assembly, *RSC Adv.*, 4, 8216 –8223, 2014.
- Zhang T., Jin C., Wang L., and Yin Q., One-step Synthesis of Hollow Polymeric Nanospheres: Self-Assembly of Amphiphilic Azo Polymers Via Hydrogen Bond Formation, *RSC Adv.*, 4, 36882–36889, 2014.

3 ġ



ويقالات وشرى