Polymerization
Quarterly, 2016
Volume 6, Number 4
Pages 81-93
ISSN: 2252-0449

Photoresponsive Properties of Amphiphilic Azo Polymers

Akram Golshan Hosseini, Massoumeh Bagheri*
Chemistry Department, Science Faculty, Azarbaijan Shahid Madani University,
P.O. Box: 53714-161, Tabriz, Iran

Received: 24 November 2015, Accepted: 3 May 2016

Abstract

Most interesting properties of azo polymers are directly related with the trans-cis photoisomerization of the azobenzene units present in their polymer structure. Trans-cis isomerization of azobenzene and its derivatives has been intensively investigated theoretically and experimentally. Amphiphilic azo polymers can combine the photoresponsive properties of azo polymers with the self-assembling characteristics of amphiphilic polymers. The polymers show ability to form ultra-thin films, ordered phase-separation structure in bulk, micelle, vesicles, and other aggregates containing azobenzene moieties through self-assembly. Unique photoresponsive properties related with the self-assembled structures of azo polymers have been observed and explored for potential applications. Research works have demonstrated that light irradiation manifests itself in wide variations such as surface relief grating formation, deformation of liquid crystal elastomeric thin films, deformation of colloidal spheres and formation of self-structured surface patterns. In this review, a series of unique photoresponsive properties of amphiphilic azo polymers associated with the specific molecular architecture and self-assembling characteristics of their structures are reported.

Key Words

**amphiphilic polymer,
azo polymer,
photoresponsive,
azobenzene,
self-assembly**

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

بسپارش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال ششم، شماره ۴،
صفحه ۹۳-۸۱، ۱۳۹۵
ISSN: 2252-0449

خواص نورپاسخگویی پلیمرهای آزوی دومحیط‌دوست

اکرم گلشن حسینی، معصومه باقری*

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

دریافت: ۱۳۹۴/۹/۳، پذیرش: ۱۳۹۵/۲/۱۴

چکیده

اغلب خواص جالب در پلیمرهای آزو، به‌طور مستقیم با ایزومری‌شدن نوری ترانس-سیس واحدهای آزوبنزن در ساختارهای پلیمری ارتباط دارند. ایزومری‌شدن ترانس-سیس آزوبنزن و ترکیبات آن با روش‌های مختلف تجربی و نظری به‌طور گسترده بررسی شده است. پلیمرهای آزوی دومحیط‌دوست می‌توانند ترکیبی از خواص نورپاسخگویی پلیمرهای آزو و ویژگی خودگردایش پلیمرهای دومحیط‌دوست را داشته باشند. این پلیمرها با روش خودگردایش قابلیت تشکیل فیلم‌های فرانازک، ساختارهای دارای جدایی فاز منظم در توده، میسل، وزیکول و سایر انبوهه‌های دارای تکه‌های مولکول آزوبنزن را نشان می‌دهند. خواص منحصربه‌فرد نورپاسخگویی مربوط به ساختارهای خودگردایشی مشاهده شده و با هدف کاربردهای بالقوه بررسی شده‌اند. پژوهش‌ها نشان داده‌اند، تابش‌دهی نوری می‌تواند موجب شکل‌گیری شبکه برجسته سطح، تغییر شکل فیلم‌های نازک الاستومری بلورمایع و کره‌های کلوییدی و تشکیل الگوهای سطح خودساختاریافته شود. در این مقاله، پلیمرهای آزوی دومحیط‌دوستی مرور می‌شوند که از قابلیت ارائه مجموعه‌ای منحصربه‌فرد از خواص نورپاسخگویی، در ارتباط با معماری مولکولی ویژه و ویژگی خودگردایش این ساختارها برخوردارند.



اکرم گلشن حسینی



معصومه باقری

واژگان کلیدی

پلیمر دومحیط‌دوست،
پلیمر آزو،
نورپاسخگو،
آزوبنزن،
خودگردایش

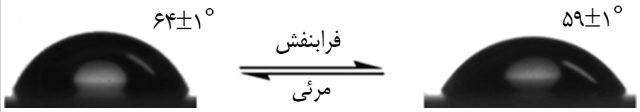
* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
massoumehbagheri@yahoo.com

مقدمه

نور در میان محرک‌های خارجی، محرکی پاک و با صرفه اقتصادی است که طول موج و زمان تابش آن را می‌توان به‌راحتی کنترل کرد. ازاین‌رو، بررسی گسترده‌ای در زمینه واردکردن تکه‌مولکول‌های (moieties) پاسخگو به محرک‌های نوری در مواد پلیمری، با پیوند شیمیایی یا مخلوط فیزیکی انجام شده است [۱]. تکه‌مولکول‌های حساس به نور معمول، شامل اسپیروپیران، آزوبنزن، ترکیبات تری‌فنیل متان و گروه‌های سینامویل (cinnamoyl) هستند. از کاربردهای نویدبخش مواد پلیمری دارای تکه‌مولکول‌های حساس به نور می‌توان به ذخیره پیام نوری [۲]، تنظیم خواص سطح [۳،۴] و فعال‌کننده محرک نوری [۵] اشاره کرد. در این پلیمرها، به‌کاربردن تکه‌مولکول‌های آزوبنزن برای تنظیم خواص مواد پلیمری متداول‌تر است. ایزومری‌شدن ترانس به سیس برگشت‌پذیر تکه‌مولکول‌های آزوبنزن، در اثر تابش نور فرابنفش و مرئی، منشأ ایجاد تغییرات در خواص مواد [۶،۷] است. این ویژگی به‌منظور کنترل رطوبت سطح فیلم‌های پلیمری [۸]، فعال‌کننده‌های محرک نوری [۹] و میسل‌های حساس به نور [۱۰،۱۱] به‌کار گرفته شده است. در بسیاری از کاربردهای بالقوه بهتر است، کنترل خودگردایش و تخریب میسل‌ها درنظر گرفته شود [۱۲]. ازاین‌رو، تلاش بیشتری برای ساخت و ارتقای میسل‌های دارای قابلیت پاسخ به محرک‌های مختلف، از قبیل pH و دما [۱۳،۱۴] انجام گرفته است. نور در میان تمام محرک‌های اعمال شده، کاربردی‌تر است، زیرا مشخصات آن و موقعیت تخریب میسل می‌تواند به‌آسانی و به دقت کنترل شود [۱۵،۱۶].

خواص نورپاسخگویی فیلم‌های فرانازک

تغییر در رطوبت‌پذیری سطح فیلم‌های فرانازک می‌تواند ناشی از تابش نور باشد که موجب تغییر گشتاورهای دوقطبی آزوبنزن‌های پلیمرها می‌شود. Feng و همکاران، کوپلیمر دومحیط‌دوست دارای واحدهای آکریلات حاوی آزوبنزن حساس به نور و واحدهای آکریلیک اسید حساس به pH را طراحی و سنتز کردند [۱۷]. ایزومر ترانس آزوبنزن، از گشتاور دوقطبی کوچکی برخوردار است. کم‌بودن انرژی آزاد سطح آن موجب افزایش زاویه تماس آب در این شکل ایزومری می‌شود، درحالی که گشتاور دوقطبی ایزومر سیس این ماده بزرگ است. بنابراین، زیادبودن انرژی آزاد سطح در ایزومر سیس، موجب زاویه تماس آب کم در این شکل ایزومری می‌شود. شکل ۱ زاویه تماس‌های تک‌لایه آزوبنزن تهیه شده با روش خودگردایش الکتروستاتیکی را نشان می‌دهد. زاویه

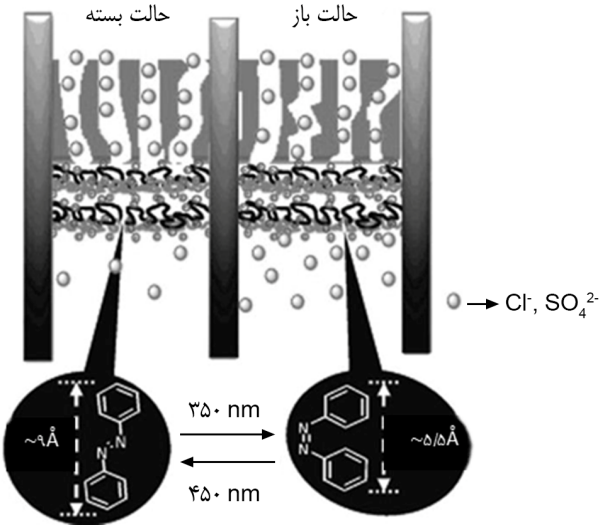


شکل ۱- قطره‌های آب روی فیلم‌های تک‌لایه آزوبنزن: (الف) پیش از تابش‌دهی فرابنفش و مرئی و (ب) پس از آن [۱۷].

تماس تک‌لایه دارای آزوبنزن ترانس، پیش از تابش نور فرابنفش، ۱°±۶۴ است. درحالی‌که زاویه تماس تک‌لایه دارای آزوبنزن سیس، پس از تابش نور فرابنفش با °۵ تغییر به ۱°±۵۹ کاهش یافته است. وجود گروه‌هایی مانند تری‌فلوئورومتیل در ساختار پلیمر، به تغییر بزرگی در گشتاور دوقطبی و در انرژی آزاد سطح در مدت فرایند ایزومری‌شدن نوری ترانس به سیس منجر می‌شود. درنتیجه، تغییر زیادی در زاویه تماس ایجاد می‌کند. براساس گزارش Feng و همکاران، زاویه‌های تماس فیلم‌های لانگمیر-بلاجت (Langmuir-Blodgett) در پلیمر دارای تری‌فلوئورومتیل-آزوبنزن، پیش و پس از تابش نور فرابنفش به‌ترتیب °۸۵ و °۷۴ بوده‌اند [۱۸،۱۹]. افزون بر زاویه تماس آب، جذب آب نیز در فیلم پلیمری پیش و پس از تابش فرابنفش بررسی شده است [۲۰]. نتایج نشان می‌دهد، فیلم پلیمر دارای آزوبنزن سیس در مقایسه با نوع دارای آزوبنزن ترانس، به‌دلیل قطبیت زیاد، آب بیشتری جذب می‌کند.

تنظیم نفوذ گزینشی یون از راه فیلم‌های لایه‌به‌لایه با روش ایزومری‌شدن نوری رنگ‌سازهای آزو انجام یافته است [۲۱]. چندلایه پلی‌الکترولیت (PEM) روی غشای متخلخل با روش خودگردایش الکتروستاتیکی پوشش‌دهی چرخشی (Spin-coating electrostatic self-assembly) تهیه شده است. کانال دریچه‌ای یونی (ion-gating channel) با استفاده از رسوب‌دهی لایه‌به‌لایه غشای PEM روی نگه‌دارنده آلومینا به دست آمده است. پلیمر پلی(آکریل‌آمید) یکی از اجزای لایه بود که دارای رنگ‌ساز آزوبنزن است. این پلیمر در مدت ایزومری‌شدن سیس-ترانس برگشت‌پذیر نورالقایی، انبساط و انقباض درخور توجهی را نشان داد. نفوذپذیری توده یون‌های SO_4^{2-} به تابش نور حساس است و نفوذپذیری یونی SO_4^{2-} پس از تابش نور فرابنفش، حدود ۱/۶ برابر افزایش می‌یابد. جریان یونی از راه غشا می‌تواند در طول چند چرخه ایزومری‌شدن آزوبنزن، به‌حالت برگشت‌پذیر روشن و خاموش شود (شکل ۲).

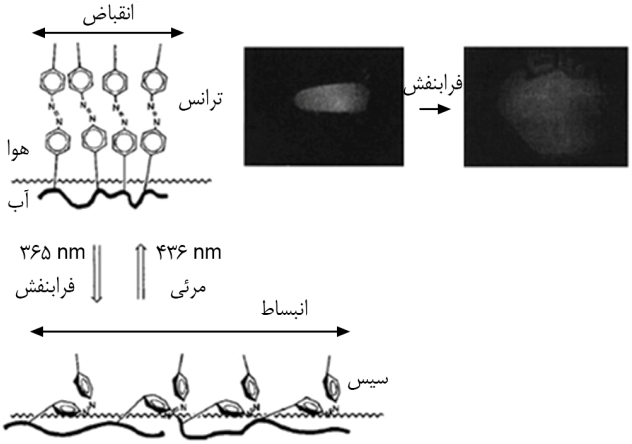
فیلم‌های فرانازک تک‌لایه نیز خواص بسیار جالبی در زمینه ایزومری‌شدن نوری نشان می‌دهند. پدیده نورمکانیکی در تک‌لایه Langmuir-Blodgett روی سطح مشترک هوا-آب مشاهده شده است [۲۲،۲۳]. تک‌لایه تشکیل شده از کوپلیمر آزوی دومحیط‌دوست، مبتنی بر پلی(وینیل الکل) بر سطح آب، رفتار



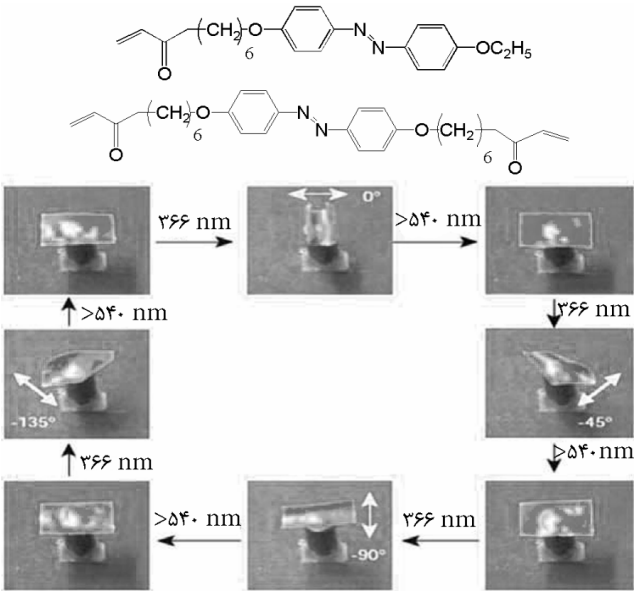
شکل ۲- نمایش رفتار پلی‌الکترولیت نورپاسخگوی چندلایه به‌عنوان کلید یونی [۲۱].

انبساط انقباض برگشت‌پذیری را در برابر تابش متناوب نور فرابنفش و مرئی نشان می‌دهد. آزوبنزن‌های ترانس پس از تابش نور فرابنفش، به ایزومر سیس با گشتاور دوقطبی بزرگ‌تر تغییر شکل می‌دهند. چنانچه در شکل ۳ نشان داده شده است، ایزومر سیس به تماس با سطح آب تمایل دارد که این موضوع سبب گسترش تک‌لایه‌ای می‌شود.

در مطالعه جداگانه‌ای نشان داده شد، پوشش‌های پلیمری تهیه شده بر پایه ترکیبات دی‌آزو، قابلیت تحمل تغییرات فیزیکی و مکانیکی را در دماهای متفاوت و تابش‌های نور فرابنفش با طول موج‌های مختلف دارند [۲۴]. تغییر شکل ظاهری فیلم‌های پلیمری دارای ترکیبات دی‌آزو با تبدیل ایزومر سیس به ترانس بر اثر تابش فرابنفش همراه است. این تغییرات و تبدیل‌ها با تغییرات فضایی



شکل ۳- نمایی از تغییر منطقه نورالقایی برگشت‌پذیر در پلیمر تک‌لایه آزوی دومحیط‌دوست در سطح آب [۲۳].

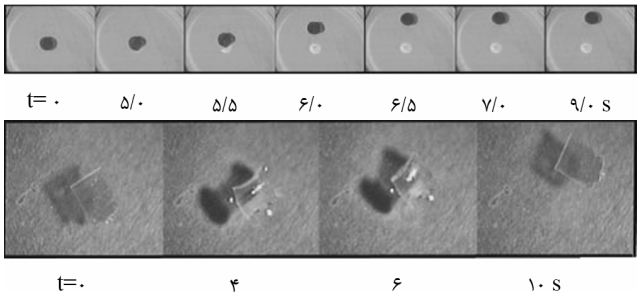


شکل ۴- وابستگی دمایی تغییرات فیزیکی و مکانیکی پوشش‌های پلیمری دارای ترکیبات دی‌آزو با تابش‌دهی فرابنفش با طول موج‌های متفاوت [۲۵].

در ماتریس‌های پلیمری اتفاق می‌افتد که از ازدحام فضایی زیادی برخوردارند. حتی دما نیز بر این نوع تغییر شکل‌ها بسیار اثرگذار است. در شکل ۴ تغییرات فیزیکی و مکانیکی پوشش‌های پلیمری تهیه شده از ترکیبات دی‌آزو، مشاهده می‌شود. در این ترکیبات، با استفاده از عامل شبکه‌ای‌کننده بر پایه دی‌آزو، پوشش‌های هوشمند با قابلیت‌های حرکت متفاوت در جهات مختلف (وابسته به طول موج تابش نور و شرایط دمایی) تهیه شده‌اند. تغییر آرایش به‌واسطه وجود ترکیبات دی‌آزو در ماتریس‌های پلیمری بلورمایع به‌طور گسترده، به‌منظور ایجاد آرایش‌یافتگی در برابر تابش نور فرابنفش، استفاده می‌شود. این تغییر در ترکیبات بلورمایع به تغییرات فیزیکی، شیمیایی و به‌ویژه مکانیکی در خواص پلیمر منجر می‌شود. این ترکیبات به‌شکل گروه‌های آویزان و حتی به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده در زنجیر اصلی پلیمر استفاده می‌شوند [۲۵].

همچنین، تابش‌دهی نوری می‌تواند باعث تغییر شکل فیلم الاستومر بلورمایع (LCE) شود. این تغییر شکل در پاسخ به تابش نور مرئی، با انحلال رنگ‌های آزو (به‌جای ایجاد پیوند کووالانسی) در نمونه LCE، افزایش می‌یابد [۲۶].

تغییر شکل نورالقایی سریع موجب می‌شود، الاستومرهای بلورمایع به شکل جدید و غیرمنتظره با محیط اطراف خود برهم‌کنش داشته باشند. زمانی که تابش نور از بالای نمونه LCE دوپه شده با رنگینه و شناور روی آب انجام شود، نمونه در جهت دورشدن از نور شنا می‌کند. این موضوع در شکل ۵ با استفاده از

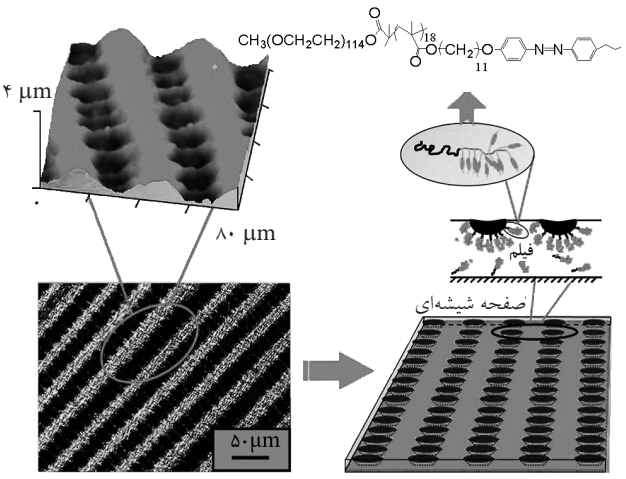


شکل ۵- نمایش برهم‌کنش نمونه الاستومر بلورمایع دوپه شده با یک مایع به‌وسیله رنگ و تابش‌دهی از بالا با لیزر Ar^+ با شدت ۱/۱ $W.cm^{-2}$ و قطر پرتو ۳ mm تابش‌دهی: (الف) نمونه از ناحیه ثابت نور تابشی (دایره روشن در مرکز هر تصویر) دور می‌شود و (ب) نمونه مستطیلی‌شکل در اثر تابش‌دهی، ابتدا تا می‌شود و سپس در راستای دورشدن از نور شنا می‌کند [۲۶].

صفحه‌ای با قطر ۵ mm از نمونه الاستومر بلورمایع با ضخامت ۰/۳۲ mm، که به‌حالت بی‌حرکت روی سطح استخر آب با عمق حدود ۲ cm قرار دارد و تابش لیزر Ar^+ با شدت ۱/۱ $W.cm^{-2}$ و قطر پرتو ۳ mm از بالای نمونه نشان داده شده است.

فیلم‌های ریزمتخلخل به‌دلیل کاربرد بالقوه در زمینه‌های مختلف مانند کاتالیزکردن، فیلم‌های ضدبازتاب و کشت سلول توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. Chen و همکاران کوپلیمر دسته‌ای دومحیط‌دوست و بلورمایع پلی(اتیلن اکسید)-پلی(متاکریلیک اسید) اصلاح شده با آزوبنزن (PEO-*b*-Paz) را سنتز کردند. این ترکیبات در ساخت ریزمتخلخل‌های بیضوی استفاده شده‌اند که در ماتریس بلورمایع به‌روش پوشش‌دهی چرخشی و در شرایط خشک قرار گرفته بودند. این فیلم‌ها را می‌توان به‌عنوان مواد کاربردی پیشرفته در کاربردهای فوتونی و نانوفناوری استفاده کرد [۲۷]. در فرایند تهیه فیلم‌های ریزمتخلخل، ابتدا کوپلیمر دودسته‌ای در تتراهیدروفوران حل شد که حلال مناسب هر دو دسته است. در این مرحله، مقدار بسیار اندکی آب به محلول تتراهیدروفوران افزوده می‌شود. در مدت فرایند پوشش‌دهی چرخشی، تبخیر تتراهیدروفوران موجب سردشدن سطح کوپلیمر و تشکیل ریزقطره‌های آب می‌شود. کوپلیمر دومحیط‌دوست ریزقطره‌ها را تثبیت کرده و در فواصل معینی فشرده می‌کند. در نهایت، با تبخیر کامل تتراهیدروفوران و آب، فیلم‌های ریزمتخلخل با الگوی منظم به‌دست می‌آیند (شکل ۶) [۲۸].

ساختارهای ریزمتخلخل به‌دست آمده از این کوپلیمر دسته‌ای در کمتر از دمای انتقال فاز بلورمایع-مایع همسانگرد، پایداری گرمایی مناسبی را نشان می‌دهند. به‌طور مشابه، حتی انتقال فاز نورالقایی



شکل ۶- ساخت ریزمتخلخل‌های دارای الگوی منظم از کوپلیمر دودسته‌ای دومحیط‌دوست نورپاسخگو با روش پوشش‌دهی چرخشی در محیط خشک [۲۸].

بلورمایع-مایع همسانگرد، در اثر تابش‌دهی نور فرابنفش در دمای اتاق انجام می‌شود. در مدت تابش‌دهی نوری هیچ تغییری در اندازه ریزمتخلخل‌های ساخته شده مشاهده نمی‌شود. اگرچه میان‌زاها در فیلم‌های کوپلیمر دسته‌ای به‌شکل تصادفی توزیع شده‌اند، به‌نظر می‌رسد خواص بلورمایع خودسازمان‌دهی شده نقش مهمی را در تشکیل ریزمتخلخل‌های بیضوی ایفا می‌کند. ریزمتخلخل‌ها در این فیلم‌ها، با الگوی خطی در ماتریس بلورمایع با شکست مضاعف و دارای عوامل نورپاسخگو، قرار گرفته‌اند [۲۸].

تشکیل شبکه برجسته سطح

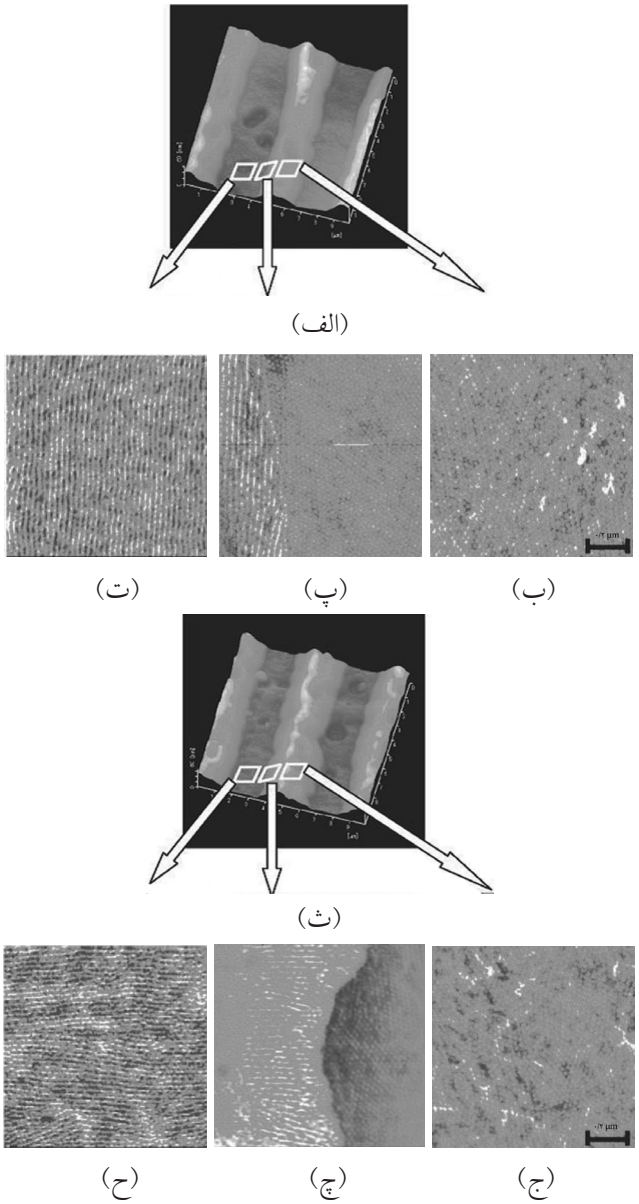
در سال ۱۹۹۵ دو گروه پژوهشی Natansohn و همکاران و Tripathy و همکاران، به‌طور مستقل، ویژگی بسیار جالبی در پلیمرهای آزو، یعنی شبکه برجسته‌سطح (surface relief-grating, SRG) نورالقایی را در فیلم‌های پلیمری گزارش کردند [۲۹،۳۰].

زمانی که فیلم‌ها در برابر تابش الگوی تداخل نور قرار می‌گیرند و دو باریکه لیزر همدوس با طول موجی در محدوده نوار جذب آزو، به سطح نمونه برخورد می‌کنند، انتقال جرم رخ می‌دهد. الگوی تداخل نور سینوسی در سطح نمونه به الگوی سطح سینوسی منجر می‌شود که در مقالات به‌عنوان شبکه برجسته‌سطح از آن یاد شده است. فرایند به‌سهولت در دمای محیط (کمتر از دمای T_g پلیمرهای بی‌شکل استفاده شده)، در برابر تابش ملایم (۱۰۰-۱ mW/cm^2) در زمان بین چند ثانیه تا چند دقیقه اتفاق می‌افتد. علت این پدیده انتقال جرم برگشت‌پذیر است که در آن فیلم مسطح با ضخامت اولیه با گرمادهی در بیش از دمای T_g، بازیابی می‌شود [۳۱].

ایزومری‌شدن آزوبنزن عامل کلیدی در شکل‌گیری SRG است. این عامل به‌شکل نورشیمیایی باعث حرکت رنگ‌سازهای آزو و انتقال جرم زنجیرهای پلیمری می‌شود. تشکیل SRG در مواد مختلف دارای آزوبنزن، از جمله برخی انواع پلیمرهای آزوی دومحیط‌دوست مطالعه شده است. در اغلب فیلم‌های پوشش یافته به‌روش چرخشی، پلیمرهای آزو به‌منظور ثبت شبکه برجسته‌سطح به‌کار می‌روند [۳۲،۳۳]. مدوله‌کردن سطح SRG در فیلم الکتروستاتیکی لایه‌به‌لایه تحت شرایط نورساخت مشابه، در مقایسه با ثبت شبکه برجسته‌سطح روی فیلم پوشش یافته به‌روش چرخشی، به‌نسبت کوچک‌تر است و حتی گاهی مشاهده نمی‌شود [۳۴،۳۵]. بازده کم تشکیل این شبکه روی فیلم‌های لایه‌به‌لایه را می‌توان به کاهش حجم آزاد ناشی از نفوذ متقابل لایه‌ها نسبت داد.

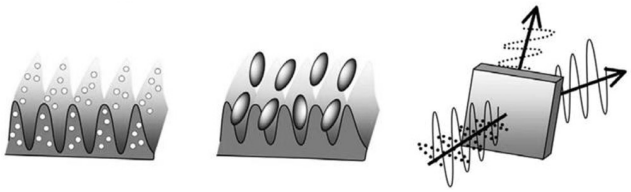
ثبت شبکه‌های برجسته‌سطح بر فیلم‌های پوشش یافته به‌روش چرخشی مطالعه شده است. در این مطالعه برای کوپلیمرهای دودسته‌ای دومحیط‌دوست، از کوپلیمرهای با دسته پلی‌اتیلن گلیکول و سایر دسته‌های دارای گونه‌های آزوبنزن میان‌زای زنجیر جانبی، استفاده شده است [۳۶]. زمانی که فیلم‌ها به‌طور مستقیم در برابر الگوهای تداخل نوری قرار گرفتند، مدوله‌کردن سطح کوچک بود. بااین‌حال، در مدت زمان مشخصی پس از تنش‌زدایی (annealing) فیلم‌ها و در کمتر از دمای انتقال فاز بلورمایع به فاز همسانگرد، بازده پراش و مدوله‌کردن سطح به‌طرز چشمگیری افزایش یافته است. این افزایش به جدایی ریزفازی رخ داده در فیلم نسبت داده می‌شود.

Morikawa و همکاران ثبت SRG را روی فیلم‌های کوپلیمر دودسته‌ای دارای دسته‌های پلی{۱۱-[۴-(۴-بوتیل فنیل آزو) فنوکسی]-آندسیل متاکریلات} و پلی‌اتیلن گلیکول، $P(EO_{114}\text{-}Az_{67})$ بررسی کرده‌اند [۳۷]. تابش تمام‌نگاشتی (holographic) به‌منظور القای انتقال جرم انجام شد. برای کوپلیمرهای تصادفی بلورمایع دارای رنگ‌ساز آزو با پیش‌تابش نور فرابنفش(۳۶۵ nm) و قرارگیری در برابر دو باریکه لیزر Ar^+ تداخل همدوس (۴۸۸ nm) به تشکیل ساختار برجسته‌سطح با بازده زیاد منجر می‌شود. در کوپلیمر دودسته‌ای یاد شده، هیچ ساختار برجسته اساسی از این روش تشکیل نمی‌شود. اختلاط بلور مایع دارای جرم مولکولی کم، مانند ′۴-فنیل-۴-سیانوبی‌فنیل (5CB) که سیالیت فیلم را افزایش می‌دهد و $P(EO_{114}\text{-}Az_{67})$ با نسبت مولی ۱:۱ نسبت به واحد آزو، در مقایسه با کوپلیمر تصادفی انتقال جرم مؤثری را در کارایی زیاد ایجاد می‌کند. افزودن 5CB فیلم را نرم می‌کند و موجب افزایش سرعت انتقال جرم می‌شود. شکل ۷ تصاویر



شکل ۷- تصاویر بزرگ‌نمایی شده متناظر AFM از توپوگرافی وضعیت فاز (۱/۰ μm × ۱/۰ μm) ساختار برجسته سطح از فیلم $P(EO_{114}\text{-}Az_{67})$ پس از اصلاح: (الف-ت) مناطق نتیجه شده از تابش هولوگرافی حالت (p-:p-)، (ب) در قله، (پ) مرز، (ت) دره و (ث-ه) مناطق نتیجه شده از تابش هولوگرافی حالت (s-:s-)، (ج) در قله، (چ) مرز (ح) دره [۳۷].

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ساختار برجسته‌سطح را در فیلم‌های نازک کوپلیمر $P(EO_{114}\text{-}Az_{67})$ پس از اصلاح نشان می‌دهد. دو نوع تابش تمام‌نگاشتی انجام شده است. به‌بیان دیگر، بردار میدان الکتریکی دو پرتو موازی و عمود بر صفحه تابش تنظیم شدند که به‌ترتیب به‌شکل طرز تابش (p-:p-) و (s-:s-) نشان داده می‌شوند.



(الف) (ب) (پ)

شکل ۸- نمایی از کاربردهای مختلف SRG: (الف) نوری، (ب) هندسی و (پ) مکانیکی [۸].

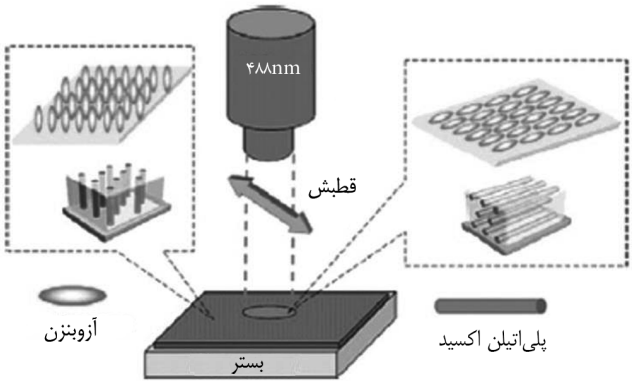
سه کاربرد نوری، هندسی و مکانیکی برای SRG برشمرده می‌شود (شکل ۸). این شبکه‌ها از کاربردهای متنوعی در زمینه نوری به‌منظور مدوله‌کردن نور، از جمله در صافی‌های طول موج و جداکننده‌های قطبی برخوردارند. برای ویژگی هندسی شبکه برجسته‌سطح می‌توان به کارایی آن به‌عنوان الگوی مؤثر و آسان اجراشونده در کنترل هم‌ترازی مولکول‌های بلورمایع اشاره کرد. انتقال ماده بر اساس انتقال جرم از جمله کاربردهای مکانیکی این شبکه است که در طول فرایند تشکیل شبکه اتفاق می‌افتد [۳۸].

جهت‌گیری نورالقایی

جهت‌گیری نورالقایی در سامانه‌های پلیمری مختلف به‌مدت طولانی مطالعه شده است. هنگامی که تابش‌دهی با نور قطبی شده خطی انجام می‌شود، رنگ‌سازهای آزو در پلیمرها به‌طور عمده قابلیت جهت‌گیری در راستای عمود بر نور قطبی را دارند. جهت‌گیری نورالقایی، در اثر چرخه ایزومری‌شدن نوری مکرر ترانس-سیس-ترانس واحدهای آزوبنزن ایجاد می‌شود. جهت‌گیری مولکولی می‌تواند موجب ناهمسانگردی نوری درخور توجهی (دوفامی یا شکست مضاعف) شود. این ویژگی به‌طور گسترده برای ذخیره‌سازی داده‌های نوری و سایر برنامه‌های کاربردی بررسی شده است.

جهت‌گیری نورالقایی فیلم‌های Langmuir-Blodgett در پلیمرهای آزوی دومحیط‌دوست برای مدت طولانی مطالعه شده است [۳۹]. ناهمسانگردی نورالقایی فیلم‌ها در راستای کنترل جهت‌گیری مولکول‌های بلورمایع، از طریق برهم‌کنش‌های سطحی، به‌کار گرفته می‌شود [۴۰].

جهت‌گیری نورالقایی برای نانوسیلندرهای پلی(اتیلن اکسید) (PEO)، در فیلم‌های نازک کوپلیمر دودسته‌ای دومحیط‌دوست نشان داده شده است [۴۱]. کوپلیمرهای دومحیط‌دوست از PEO انعطاف‌پذیر به‌عنوان دسته آبدوست و از پلی‌متاکریلاتِ دارای رنگ‌سازهای آزو در زنجیرهای جانبی، به‌عنوان جزء

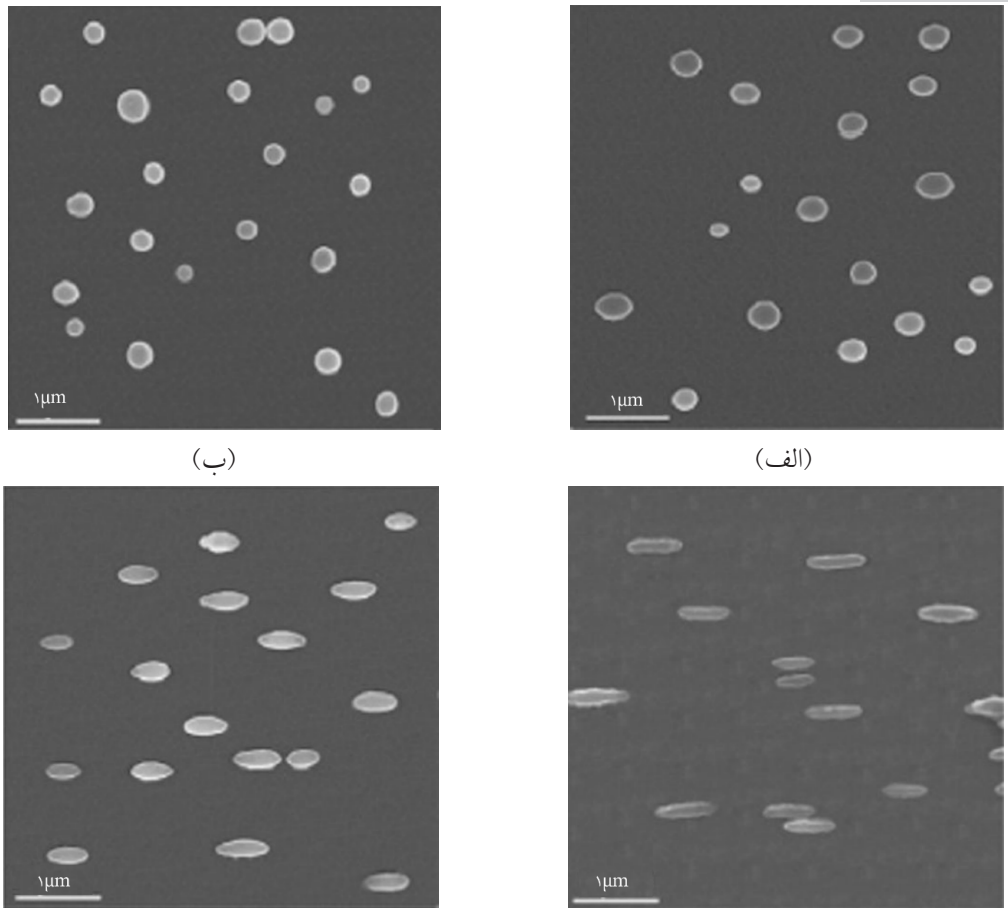


شکل ۹- نمایش هم‌ترازی نورالقایی نانوسیلندرهای PEO در فیلم کوپلیمر دسته‌ای دومحیط‌دوست [۴۱].

بلورمایع آبگریز، تشکیل یافته‌اند. دسته PEO خودگردایشی در نانوسیلندرهایی با قطر حدود ۷ nm به‌طور یکنواخت در فاز آزو با تناوب ۱۵ nm پخش شده است. پیش از تابش نور، سیلندرها در جهت عمود بر بستر به‌شکل شش‌ضلعی‌های فشرده قرار دارند. پس از تابش‌دهی با باریکه لیزر Ar^+ قطبی شده خطی با طول موج ۴۸۸ nm و شدت ۱۰۰ mW/cm^2، جهت هم‌ترازی سیلندرهای PEO به‌حالت موازی با بستر تغییر می‌یابد (شکل ۹). هم‌ترازی نوری نانوسیلندرها به جهت‌گیری نورالقایی آزوبنزن‌ها و حرکات مشارکتی ابرمولکول‌ها نسبت داده می‌شود.

تغییر شکل نورالقایی کره‌های کلوییدی

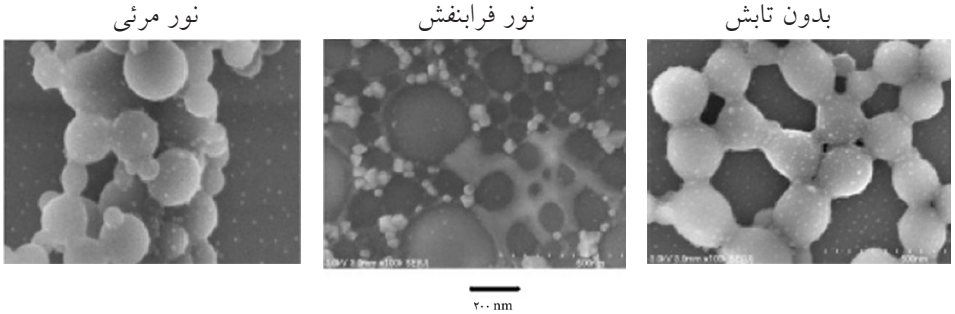
در نمونه‌ای، کره‌های کلوییدی با استفاده از کوپلیمرهای تصادفی دومحیط‌دوست، برپایه‌اپوکسی‌دارای‌رنگ‌سازهای‌آزو (BP-AZ-CA) از نوع رانشی-کششی (push-pull)، تهیه شده‌اند [۴۲]. این کره‌ها در اثر قرارگرفتن در برابر پرتوهای تداخل‌یافته یا باریکه خطی قطبی‌شده لیزر Ar^+ (۱۵۰ mW/cm^2، ۴۸۸ nm)، به‌مقدار درخور توجهی در امتداد جهت قطبش نور کشیده می‌شوند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) نوعی از کره‌های کلوییدی پیش و پس از تابش نور در شکل ۱۰ نشان داده شده است. درجه تغییر شکل کلوئیدها با افزایش زمان تابش تقریباً به‌حالت خطی در محدوده آزمون افزایش می‌یابد. عوامل مؤثر بر رفتار تغییر شکل کره‌های کلوئیدی با باریکه لیزر Ar^+ قطبی شده خطی مطالعه شده است. درجه تغییر شکل کره‌های کلوییدی به افزایش چگالی رنگ‌سازهای آزو در پلیمرها وابسته است. اثر انواع رنگ‌سازهای آزو و اندازه ذرات نیز بر تغییر شکل نورالقایی کره‌های کلوئیدی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد، کره‌های کلوئیدی ایجاد شده از کوپلیمر تصادفی دومحیط‌دوست که گروه گیرنده الکترون



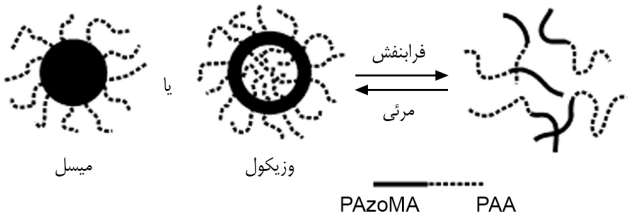
شکل ۱۰- تصویر SEM کره‌های کلوئیدی تشکیل شده از پلیمر آزوی دومحیط‌دوست پس از تابش لیزر Ar^+ در زمان‌های متفاوت: (الف) ۰ min، (ب) ۵ min، (پ) ۱۲ min و (ت) ۱۵ min [۴۲].

p-کربوکسیل روی رنگ‌سازهای آزو دارند، در مقایسه با همتای دارای گروه گیرنده الکترون p-نیترو، تغییر شکل بسیار سریع‌تری نشان می‌دهد.

تغییر شکل نورالقایی مشابهی در انبوهه‌های میسلی تشکیل شده از کوپلیمرهای دودسته‌ای پلی(اتیلن اکسید)-b-پلی[۲-(اتیل(۴-(۴-سیانوفنیل آزو)-فنیل)آمینو)اتیل متاکریلات] (PEO-b-PCN) مشاهده شده است. میسل‌های کروی با افزایش زمان در جهت قطبش کشیده شده‌اند. سرعت تغییر شکل انبوهه‌های میسل‌مانند، در مقایسه با نتایج مشاهده شده در کره‌های کلوییدی آزوپلیمر، به‌وضوح کمتر است. از دلایل بسیار احتمالی این موضوع می‌توان محبوس‌شدن هسته‌های متشکل از دسته‌های دارای آمینو آزوبنزن را به‌وسیله پوسته‌های PEO غیرفعال برشمرد [۴۳].



شکل ۱۱- تصاویر SEM میسل‌های PAzoMA-b-PAA پیش و پس از تابش نور فرابنفش و مرئی [۴۴].

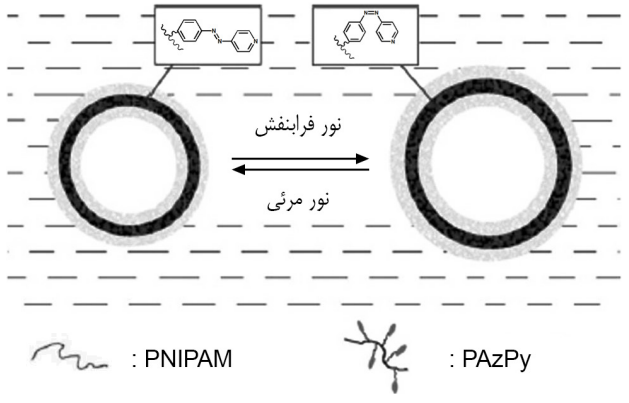


شکل ۱۲- تفکیک و تشکیل مجدد وزیکول‌ها و میسل‌های هسته-پوسته پلیمری از PAzoMA-*b*-PAA در اثر تابش متناوب نور فرابنفش و مرئی [۴۴].

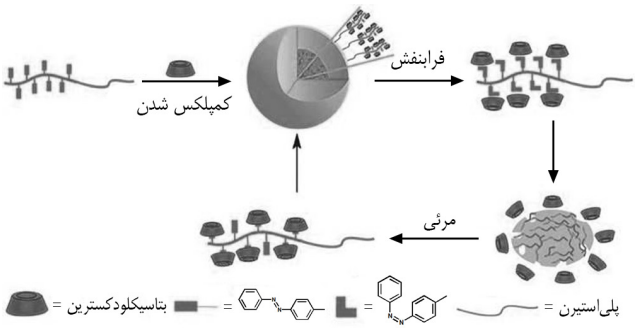
تفکیک میسلی و ادغام وزیکولی نور القایی

ایزومری‌شدن ترانس-سیس واحدهای آزوبنزن پلیمرهای آزوی دومحیط‌دوست می‌تواند ساختارهای وزیکولی و میسلی پخش شده در محلول‌ها را دست‌کاری کند. رفتار تجمعی و تفکیک برگشت‌پذیر میسل‌های پلیمری در انبوهه‌های میسلی تشکیل شده از کوپلیمر دسته‌ای آزوی دومحیط‌دوست پلی[۶-(۴-(۴-متوکسی‌فنیل آزو)فنوکسی)هگزیل متاکریلات]-b-پلی(آکریلیک اسید) (PAzoMA-b-PAA) زیر تابش تناوبی نور مرئی و فرابنفش مشاهده شده است [۴۴]. شکل ۱۱ تصاویر SEM شکل‌شناسی انبوهه‌های میسلی $PAzoMA_{31}$-b-PAA_{33} در دو حالت تابش نور را نشان می‌دهد. میسل‌های کروی با قطر حدود ۱۵۰-۲۰۰ nm در پراکندگی اولیه وجود داشتند. پس از قرارگرفتن در برابر نور فرابنفش در ۳۶۰ nm، توده‌های میسلی بزرگ‌تر از یک‌دیگر گسیخته و تعداد میسل‌ها کاهش می‌یابد. تابش‌دهی بعدی با نور مرئی ۴۴۰ nm، موجب بازیابی شکل‌شناسی اصلی انبوهه‌ها از راه خودگردایش زنجیرهای پلیمری می‌شود.

ایزومری‌شدن نوری ترانس-سیس برگشت‌پذیر میان‌زاهای آزوبنزن در PAzoMA، عامل تغییر برگشت‌پذیر مشاهده شده



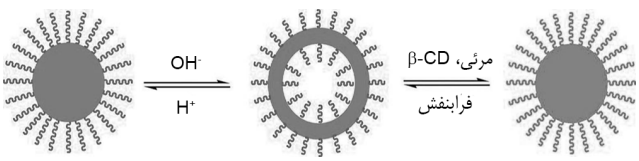
شکل ۱۳- انبساط-انقباض نورالقایی وزیکول‌های پلیمری تشکیل شده از کوپلیمرهای دسته‌ای دومحیط‌دوست PNIPAM-*b*-PAzPy [۴۵].



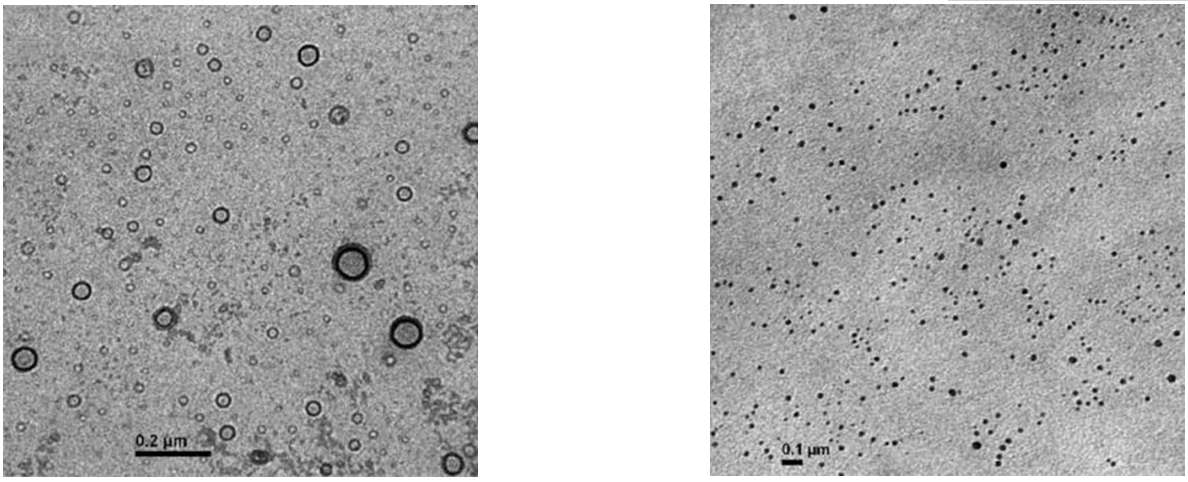
شکل ۱۴- تشکیل میسل‌های کوپلیمر دسته‌ای Pazo-*b*-PS با β-CD و فرایند خودگردایش و تفکیک برگشت‌پذیر نورپاسخگویی میسل‌ها [۴۶].

در شکل‌شناسی انبوهه‌های میسلی است. رفتار نورپاسخگوی انبوهه‌های میسلی تشکیل شده از کوپلیمرهای دودسته‌ای دومحیط‌دوست دارای پلیمر آزوبنزن بلورمایع در شکل ۱۲ آمده است. میسل‌های هسته-پوسته پلیمری و وزیکول‌ها می‌توانند در اثر پرتودهی متناوب فرابنفش و مرئی در محلول از هم گسیخته شده و دوباره تشکیل شوند. این اتفاق، در اثر ایزومری‌شدن نوری ترانس-سیس برگشت‌پذیر میان‌زاهای آزو در دسته آبگریز انجام می‌شود که در هسته فشرده یا در ناحیه غشایی متراکم شده‌اند [۴۴].

ادغام و تغییر اندازه نورالقایی در وزیکول‌های تشکیل شده از کوپلیمرهای دسته‌ای آزوی دومحیط‌دوست نیز مشاهده شده است [۴۵]. وزیکول‌های پلیمری از کوپلیمر دودسته‌ای دومحیط‌دوست پلی(N-ایزوپروپیل‌آکریل‌آمید)-b-پلی {۶-[۴-(۴-پیریدی‌آزو) فنوکسی]هگزیل متاکریلات} (PNIPAM-*b*-PazPy) تهیه شده‌اند. وزیکول‌ها با اندازه چند میکرومتر را می‌توان به‌طور مستقیم با کمک میکروسکوپ نوری بررسی کرد. پس از تابش نور در ۳۶۵ nm، وزیکول‌های اصلی برای تشکیل وزیکول‌های بزرگ‌تر از بین می‌روند. ادغام وزیکول‌ها به بی‌ثباتی ترمودینامیکی ناشی از تغییر پیکربندی گروه‌های آزوبنزن در مدت ایزومری‌شدن ترانس-سیس نسبت داده می‌شود. در مطالعه جداگانه توسط گروه‌های مشابه، میکرووزیکول‌ها از روش خودگردایش کوپلیمر دودسته‌ای شامل آزوپیریدین دومحیط‌دوست به‌دست آمده‌اند [۴۵]. وزیکول‌ها در اثر تابش متناوب نور مرئی و فرابنفش، رفتار انبساط-انقباض



شکل ۱۵- تبدیل برگشت‌پذیر میسل به وزیکول پاسخگو به محرک چندگانه [۴۷].



شکل ۱۶- تصاویر TEM انبوهه‌های کوپلیمر دسته‌ای (PEO-*b*-P(DEAEMA-*co*-PPHMA در pH: (الف) ۸ و (ب) ۳ [۴۷].

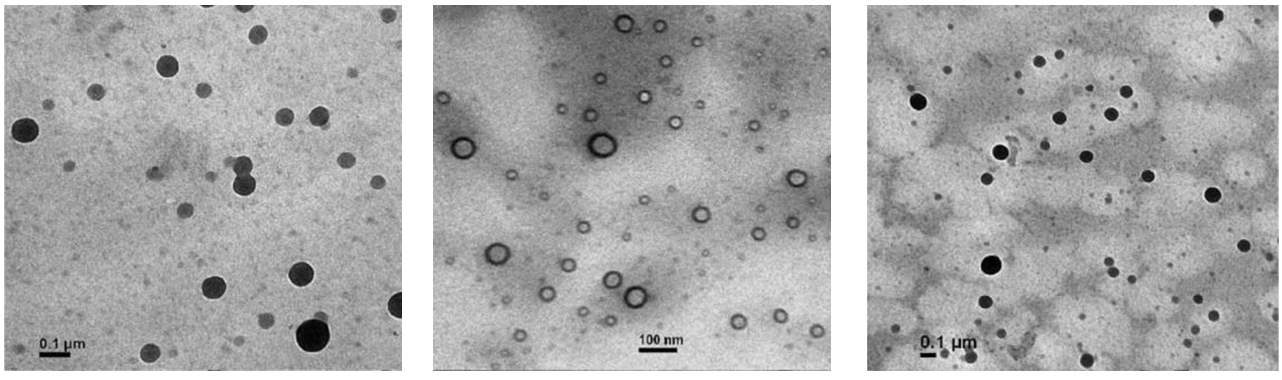
نورالقایی برگشت‌پذیر نشان داده‌اند (شکل ۱۳).

کوپلیمر دسته‌ای پلی[۶-(۴-(فنیل دی‌آزنیل)فنوکسی)هگزیل آکریلات[-*b*-پلی‌استیرن (Pazo-*b*-PS) قابلیت خودگردایش را از روش برهم‌کنش مهمان-میزبان β-سیکلودکسترین-آزوبنزن به میسل‌های کروی دارد [۴۶]. میسل‌های کروی می‌توانند از روش تابش‌دهی متناوب فرابنفش و مرئی از بین رفته و دوباره ایجاد شوند. نمایی از فرایند در شکل ۱۴ نشان داده شده است. همچنین، در مطالعه جداگانه‌ای حساسیت به نور میسل‌های پلی‌فسفاتی پرشاخه از راه برهم‌کنش مهمان-میزبان بتاسیکلودکسترین-آزوبنزن مشاهده شده است [۱۲].

تغییر شکل‌شناسی انبوهه‌های القا شده با محرک‌های نور و pH

Jin و همکاران تبدیل میسل به وزیکول را در کوپلیمرهای دارای آزوبنزن گزارش کردند [۴۷]. تبدیل میسل به وزیکول با واردکردن واحدهای دی‌اتیل آمینواتیل متاکریلات (DEAEMA) حساس به pH به پلیمر دسته‌ای دارای گروه‌های آزوبنزن بررسی شده است. کوپلیمر دسته‌ای دومحیط‌دوست و پاسخگو به چندمحرک (multistimuli-responsive) دارای گروه‌های آزوبنزن، پلی(اتیلن اکسید)-*b*-پلی(۲-(دی‌اتیل‌آمینو)اتیل‌متاکریلات-*co*-۶-(۴-فنیل‌آزو فنوکسی) هگزیل متاکریلات)، (PEO-*b*-P(DEAEMA-*co*-PPHMA)) به‌روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) تهیه شده است. به دلیل حساسیت به pH واحدهای DEAEMA و حساسیت به نور واحدهای PPHMA، محرک‌های چندگانه باعث تغییر برگشت‌پذیر شکل‌شناسی از میسل به وزیکول می‌شود که نمایی از آن در شکل ۱۵ آمده است.

ابتدا با تنظیم pH محلول در ۸، کوپلیمر می‌تواند وزیکول‌های



(الف) (ب) (پ)

شکل ۱۷- تصاویر TEM انبوهه‌های کوپلیمر دسته‌ای (PEO-*b*-P(DEAEMA-*co*-PPHMA پس از اختلاط با سیکلودکسترین: (الف) با نسبت مولی ۱:۵، (ب) قرارگیری زیر تابش نور فرابنفش به‌مدت min ۱۵ و (پ) قرارگیری زیر تابش نور فرابنفش و سپس نور مرئی هر یک به‌مدت min ۱۵ [۴۷].

کروی را تشکیل دهد. سپس در pH = ۳، گروه‌های DMAEMA آبدوست‌تر شده و وزیکول‌ها به میسل تبدیل می‌شوند. شکل‌های ۱۶-الف و ۱۶-ب به‌ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) وزیکول‌ها و میسل‌ها را نشان می‌دهند.

آزوبنزن ترانس برخلاف نوع سیس آن، می‌تواند با سیکلوبتادکسترین کمپلکس تشکیل دهد. در اثر افزودن سیکلودکسترین به محلول کوپلیمر در pH=۸، نسبت آبدوستی-آبگریزی محلول تغییر می‌کند. بدین معنی که محلول کوپلیمر آبدوست‌تر شده و وزیکول‌ها به میسل تبدیل می‌شوند (شکل ۱۷-الف). دو ایزومر آزوبنزن سیس و ترانس از روش ایزومری‌شدن نوری قابلیت تبدیل به یکدیگر را دارند. در اثر تابش نور فرابنفش آزوبنزن ترانس به نوع سیس تبدیل می‌شود. در این حالت، سیکلودکسترین به‌دلیل برهم‌کنش‌های مهمان-میزبان قابلیت دربرگرفتن آزوبنزن سیس را ندارد. ازاین‌رو، خودگردایش و تفکیک مهمان-میزبان میان گروه‌های آزوبنزن و سیکلودکسترین از طریق محرک خارجی نور می‌تواند به‌عنوان نیروی پیش‌برنده خودگردایش در کوپلیمر دسته‌ای دارای آزوبنزن محسوب شود. با تبدیل گروه‌های آزوبنزن به ایزومر سیس، واحدهای PPHMA سیکلودکسترین را ترک می‌کنند. در نتیجه، با آبگریزتر شدن کوپلیمر، میسل‌ها به وزیکول تبدیل می‌شوند (شکل ۱۷-ب). در ادامه، در اثر تابش مجدد نور مرئی، انجام ایزومری‌شدن برگشتی سیس به ترانس، تشکیل کمپلکس با سیکلودکسترین و افزایش خصلت آبدوستی، وزیکول‌ها به میسل تبدیل می‌شوند (شکل ۱۷-پ).

نتیجه‌گیری

ویژگی منحصربه‌فرد پلیمرهای آزوی دومحیط‌دوست، ناشی از قابلیت تشکیل ساختارهای کاملاً سازمان‌یافته است که به‌وسیله روش‌های خودگردایش مختلف ایجاد می‌شود. ساختارهای خودگردایش قابلیت تقویت بیشتر تغییرات نورپاسخگو را در سطح مولکولی دارند. انواع مواد نورپاسخگو با ساختارها و خواص گوناگون را که به‌خوبی طراحی شده‌اند، می‌توان از روش‌های پایین به بالا، با استفاده از پلیمرهای آزوی دومحیط‌دوست به‌دست آورد. خواص نورپاسخگو در پلیمرهای آزوی دومحیط‌دوست، ساختارهای خودگردایش در فیلم‌ها و نیز انبوهه‌های تشکیل شده در محلول، مانند میسل‌ها، وزیکول‌ها و کره‌های کلوییدی، به‌ویژه در سال‌های اخیر، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است.

فیلم‌های پلیمری آزوی دومحیط‌دوست می‌توانند کاربردهای فوتونیکی مختلف داشته باشند. تشکیل SRG از ویژگی‌های این فیلم‌های پلیمری است که به‌نوبه‌خود دارای کاربردهای نوری، هندسی و مکانیکی مفیدی هستند. از دیگر خواص نورپاسخگو در پلیمرهای آزوی دومحیط‌دوست، جهت‌گیری نورالقایی این فیلم‌های پلیمری است که به‌منظور کنترل جهت‌گیری مولکول‌های بلورمایع، ذخیره‌سازی داده‌های نوری و سایر برنامه‌های کاربردی به‌طور گسترده بررسی شده است. تغییر شکل، تغییر شکل‌شناسی و تفکیک نورالقایی انبوهه‌های تشکیل شده در محلول نیز موضوع مطالعه بعدی در این زمینه است. همچنین، پس از طراحی پلیمرهای آزوی دومحیط‌دوست و پاسخگو به چند محرک از قبیل نور، دما و pH، به بررسی تغییر شکل‌شناسی ناشی از محرک‌ها پرداخته شده است. ازاین‌رو، خواص منحصربه‌فرد نورپاسخگو در این ساختارهای خودگردایش یافته، در کاربردهای متفاوت آینده می‌تواند بسیار مفید باشد.

مراجع

1. Huang Y., Kang H., Li G., Wang C., Huang Y., and Liu R., Synthesis and Photosensitivity of Azobenzene Functionalized Hydroxypropylcellulose, *RSC Adv.*, **3**, 15909-15916, 2013.
2. Yoneyama S., Yamamoto T., Tsutsumi O., Kanazawa A., Shiono T., and Ikeda T., High-Performance Material for Holographic Gratings by Means of a Photoresponsive Polymer Liquid Crystal Containing a Tolane Moiety with High Birefringence, *Macromolecules*, **35** , 8751–8758, 2002.
3. Pinto L.F.V., Kundu S., Brogueira P., Cruz C., Fernandes S.N., Aluculesei A., and Godinho M.H., Cellulose-Based Liquid Crystalline Photoresponsive Films with Tunable Surface Wettability, *Langmuir*, **27**, 6330–6337, 2011.
4. Brown A.A., Azzaroni O., and Huck W.T.S., Photoresponsive Polymer Brushes for Hydrophilic Patterning, *Langmuir*, **25**, 1744–1749, 2009.
5. Wang W., Wang X.Z., Cheng F.T., Yu Y.L., and Zhu Y.T., Light-Driven Soft Actuators Based on Photoresponsive Polymer Materials, *Prog. Chem.*, **23**, 1165–1173, 2011.

6. Beharry A.A. and Woolley G.A., Azobenzene Photoswitches for Biomolecules, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 4422–4437, 2011.
7. Wu C., Synthesis and Characterization of a Novel series of Unsymmetric Dimesogenic Compounds Containing Cholesteryl Ester and Nitroazobenzene Moieties, *Mater. Lett.*, **61**, 1380–1383, 2007.
8. Feng X.J. and Jiang L., Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces, *Adv. Mater.*, **18**, 3063–3078, 2006.
9. Petr M. and Hammond P.T., Room Temperature Rapid Photoresponsive Azobenzene Side Chain Liquid Crystal Polymer, *Macromolecules*, **44**, 8880–8885, 2011.
10. Zhao Y., Light-Responsive Block Copolymer Micelles, *Macromolecules*, **45**, 3647–3657, 2012.
11. Dong R., Zhu B., Zhou Y., Yan D., and Zhu X., Reversible photoisomerization of Azobenzene-Containing Polymeric Systems Driven by Vvisible Light, *Polym. Chem.*, **4**, 912–915, 2013.
12. Chen C.J., Liu G.Y., Liu X.S., Li D.D., and Ji J., Construction of Photo-Responsive Micelles from Azobenzene-Modified Hyperbranched Polyphosphates and Study of their Reversible Self-Assembly and Disassembly Behaviours, *RSC Adv.*, **36**, 694-701, 2012.
13. Ganta S., Devalapally H., Shahiwala A., and Amiji M., A Review of Stimuli-Responsive Nanocarriers for Drug and Gene Delivery, *J. Control. Release*, **126**, 187-204, 2008.
14. Klaikherd A., Nagamani C., and Thayumanavan S., Multi-Stimuli Sensitive Amphiphilic Block Copolymer Assemblies, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4830-4838, 2009.
15. Zhao Y., Photocontrollable Block Copolymer Micelles: What Can We Control?, *Mater J. Chem.*, **19**, 4887-4895, 2009.
16. Chen C.J., Liu G.Y., Shi Y.T., Zhu C.S., Pang S.P., Liu X.S., and Ji J., Biocompatible Micelles Based on Comb-like PEG Derivates: Formation, Characterization, and Photo-responsiveness, *Macromol. Rapid Commun.*, **32**, 1077-1081, 2011.
17. Feng N., Han G., Dong J., Wu H., Zheng Y., and Wang G., Nanoparticle Assembly of a Photo- and pH-Responsive Random Azobenzene Copolymer, *J. Colloid Interface Sci.*, **421**, 15–21, 2014.
18. Feng C.L., Zhang Y.J., Jin J., Song Y.L., Xie L.Y., Qu G.R., Jiang L., and Zhu D.B., Reversible Wettability of Photoresponsive Fluorine-Containing Azobenzene Polymer in Langmuir−Blodgett Films, *Langmuir*, **17**, 4593-4597, 2001.
19. Feng C.L., Qu G.R., Song Y.L., Jiang L., and Zhu D.B., Surface Arrangement of Azobenzene Moieties in Two Different Azobenzene-Derived Langmiur–Blodgett Films, *Surf. Interface Anal.*, **38**, 1343-1347, 2006.
20. Rodahl M., Höök F., Krozer A., and Brzezinski P., Quartz Crystal Microbalance Setup for Frequency and Q-factor Measurements in Gaseous and Liquid Environments, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 3924-3930, 1995.
21. Kumar S.K. and Hong J.D., Photoresponsive ion Gating Function of An Azobenzene Polyelectrolyte Multilayer Spin-self-assembled on a Nanoporous Support, *Langmuir*, **24**, 4190–4193, 2008.
22. Seki T. and Tamaki T., Photomechanical Effect in Monolayers of Azobenzene Side Chain Polymers, *Chem. Lett.*, **22**, 1739–1742, 1993.
23. Seki T., Sekizawa H., Morino S., and Ichimura K., Inherent and Cooperative Photomechanical Motions in Monolayers of an Azobenzene Containing Polymer at the Air–Water Interface, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5313–5321, 1998.
24. Ercole F., Davis T.P., and Evans R.A., Photo-Responsive Systems and Biomaterials: Photochromic Polymers, Light-Triggered Self-assembly, Surface Modification, Fluorescence Modulation and Beyond, *Polym. Chem.*, **1**, 37-54, 2010.
25. Abdollahi A., Keyvanrad J., and Mahdavian A.R., Smart Polymers: IV. Photochromic Polymers and Photochromism Phenomenon, *Polymerization (In persian)*, **5**, 37-47, 2015.
26. Camacho-Lopez M., Finkelmann H., Palffy-Muhoray P., and Shelley M., Fast Liquid-Crystal Elastomer Swims into the Dark, *Nat. Mater.*, **3**, 307-310, 2004.
27. Chen D., Liu H., Kobayashi T., and Yu H., Fabrication of Regularly Patterned Microporous Films by Self-Organization of an Amphiphilic Liquid-Crystalline Diblock Copolymer in a Dry Environment, *Macromol. Mater. Eng.*, **295**, 26–31, 2010.
28. Yu H. and Kobayashi T., Photoresponsive Block Copolymers Containing Azobenzenes and Other Chromophores, *Molecules*, **15**, 570-603, 2010.
29. Rochon P., Batalla E., and Natansohn A., Optically Induced Surface Gratings on Azoaromatic Polymer-Films, *Appl. Phys. Lett.,* **66**, 136–138, 1995.
30. Kim D.Y., Tripathy S.K., Li L., and Kumar J., Laser-Induced Holographic Surface-Relief Gratings on Nonlinear-Optical Polymer Films, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1166–1168, 1995.
31. Mahimwalla Z., Yager K.G., Mamiya J., Shishido A., Priimagi A., and Barrett C.J., Azobenzene Photomechanics: Prospects

and Potential Applications, *Polym. Bull.*, **69**, 967-1006, 2012.

32. Meinhardt R., Macko S., Qi B., Draude A., Zhao Y., Wenig W., and Franke H., Photoinduced Molecular Motion in an Azobenzene-Containing Diblock Copolymer, *J. Phys. D*, **41**, 41–49, 2008.
33. Wang D.R., Ye G., Zhu Y., and Wang X.G., Photoinduced Mass-Migration Behavior of Two Amphiphilic Side-Chain Azo Diblock Copolymers with Different Length Flexible Spacers, *Macromolecules*, **42**, 2651–2657, 2009.
34. Wang X.G., Balasubramanian S., Kumar J., Tripathy S.K, and Li L., Azochromophore-Functionalized Polyelectrolytes. 1. Synthesis, Characterization, and Photoprocessing, *Chem. Mater.*, **10**, 1546–1553, 1998.
35. Wang H.P., He Y.N., Tuo X.L., and Wang X.G., Sequentially Adsorbed Electrostatic Multilayers of Branched Side-Chain Polyelectrolytes Bearing Donor–Acceptor Type Azo Chromophores, *Macromolecules*, **37**, 135–146, 2004.
36. Yu H.F., Okano K., Shishido A., Ikeda T., Kamata K., Komura M., and Iyoda T., Enhancement of Surface-Relief Gratings Recorded on Amphiphilic Liquid-Crystalline Diblock Copolymer by Nanoscale Phase Separation, *Adv. Mater.*, **17**, 2184–2188, 2005.
37. Morikawa Y., Nagano S., Watanabe K., Kamata K., Iyoda T., and Seki T., Optical Alignment and Patterning of Nanoscale Microdomains in a Block Copolymer Thin Film, *Adv. Mater.,* **18**, 883–886, 2006.
38. Emoto A., Uchida E., and Fukuda T., Optical and Physical Applications of Photocontrollable Materials: Azobenzene-Containing and Liquid Crystalline Polymers, *Polymers*, **4**, 150-186, 2012.
39. Jung B.D., Stumpe J., and Hong J.D., Influence of Multilayer Nanostructures on Photoisomerization and Photoorientation of Azobenzene, *Thin Solid Films*, **441**, 261–270, 2003.
40. Ubukata T., Seki T., and Ichimura K., Modeling the Interface Region of Command Surface 1. Structural Evaluations of Azobenzene/Liquid Crystal Hybrid Langmuir Monolayers, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4141–4147, 2000.
41. Yu H.F., Iyoda T., and Ikeda T., Photoinduced Alignment of Nanocylinders by Supramolecular Cooperative Motions, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11010–11011, 2006.
42. Li Y.B., He Y.N., Tong X.L., and Wang X.G., Photoinduced Deformation of Amphiphilic Azo Polymer Colloidal Spheres, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2402–2403, 2005.
43. Wang D.R., Ye G., and Wang X.G., Synthesis of Aminoazobenzene-Containing Diblock Copolymer and Photoinduced Deformation Behavior of Its Micelle-like Aggregates, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 2237–2243, 2007.
44. Wang G., Tong X., Zhao Y., Preparation of Azobenzene-Containing Amphiphilic Diblock Copolymers for Light-Responsive Micellar Aggregates, *Macromolecules*, **37**, 8911–8917, 2004.
45. Han K., Su W., Zhong M.C., Yan Q., Luo Y.H., Zhang Q.J., and Li Y.M., Reversible Photocontrolled Swelling-Shrinking Behavior of Micron Vesicles Self-Assembled from Azopyridine-Containing Diblock Copolymer., *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 1866–1870, 2008.
46. Wang S., Shen Q., Nawaz M.H., and Zhang W., Photocontrolled Reversible Supramolecular Assemblies of a Diblock Azo-Copolymer Based on b-Cyclodextrin–Azo Host–Guest Inclusion Complexation, *Polym. Chem*., **4**, 2151–2157, 2013.
47. Jin Q., Luy C., Ji J., and Agarwal S., Design and Proof of Reversible Micelle-To-Vesicle Multistimuli-Responsive Morphological Regulations, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **50**, 451–457, 2012.