光响应性高分子的合成与应用

钱思佳¹, 聂慧君¹, 李申振¹, 张望清^{1,2*}

1. 南开大学化学学院, 功能高分子材料教育部重点实验室, 南开大学高分子化学研究所, 天津 300071

2. 天津化学化工协同创新中心, 天津 300071

*通讯作者, E-mail: wqzhang@nankai.edu.cn

收稿日期: 2018-10-31; 接受日期: 2019-01-11; 网络版发表日期: 2019-02-28

国家自然科学基金(编号: 21525419, 21474054)资助项目

摘要 近年来, 关于刺激响应性高分子尤其是光响应性功能高分子的合成及应用备受关注. 相比于其他刺激源(pH、温度等), 光刺激有光源波长可调节、可远程操控等优点, 这使得光响应性高分子具有独特的优点. 本文综述了近阶段光响应性高分子合成, 包括聚合后修饰法、含感光基元单体的自由基聚合和缩聚等, 光响应性功能高分子的光响应机制, 以及光响应性高分子在光控药物释放、光电器件、生物传感等领域的应用.

关键词 光响应高分子, 功能高分子, 偶氮苯, 高分子合成

1 引言

刺激响应性高分子由于能对外界的电、磁、热、光等刺激做出感应进而发生物理性质的明显改变, 受到越来越多的关注. 在不同的外部刺激中, 光刺激具有清洁易获得、远程操控性强、反应调控精准迅捷等特点. 基于光刺激的这些优势, 在聚合物中引入特定的感光基元可以使聚合物微结构对光产生响应性变化, 从而赋予其特定的性质和用途.

光响应性高分子使用的感光基元通常具有对光敏感的性质, 即在某种特定波长的照射下分子可以自发可逆地在至少两种不同结构间变换, 或在光诱导下发生可逆或不可逆的光化学反应(交联、解离等). 该光诱导过程中伴随分子理化性质(如氧化还原电位、荧光强度、极性、溶解性等)的变化, 从而引起高分子自组装形态、界面性质等的改变, 使光响应性高分子具

备光可调控的特征. 以上特性使光响应性高分子有着十分广泛的应用前景^[1,2].

2 光响应性高分子的感光基元

目前, 绝大多数光响应性高分子中引入的感光基元可以通过光致异构化或光化学反应实现对光的快速响应. 其中, 通过光异构化实现响应的典型代表是偶氮苯类^[3~12]和二苯乙烯类^[13~15]. 而光化学反应引发的光响应行为则包括如下4种机理: (1) 以二芳基乙烯^[16~22]、俘精酸酐^[23~27]、螺吡喃^[28~34]为代表的分子内光致成键和断裂机理; (2) 以三苯基甲烷^[35~37]为代表的光解离反应; (3) 以叠氮萘醌^[38~43]为代表的Wolff重排; (4) 以肉桂酸酯^[44~47]、香豆素^[48~53]为代表的光致二聚化反应. 本文重点综述了含有上述几类典型感光基元的光响应性高分子的合成及其光响应机制.

引用格式: Qian S, Nie H, Li S, Zhang W. Synthesis and application of photo-responsive polymers. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 704–715, doi: 10.1360/N032018-00238

2.1 光致异构化

图1列出了主要的几种光致异构化感光基元. 偶氮苯是光异构化分子的典型代表, 它是以偶氮连接的两个苯环为结构核心的芳香类分子^[4-7]. 其顺式亚稳态结构和反式稳态结构在受热或特定波长辐照下可发生可逆转化, 形成的共轭 π 体系使偶氮苯分子在紫外/可见光波段产生吸收, 呈现出不同颜色. 将其引入高分子中则可获得热稳定性良好且具有成膜特性的偶氮苯类光响应高分子^[8-12].

二苯乙烯是合成聚苯撑乙烯(PPVs)光响应高分子的前体^[13-15]. 反式二苯乙烯中的苯环与C=C双键之间存在一个大 π 共轭体系, 光照条件下顺反异构体之间的化学能垒较低, 共轭体系易被打破而发生构型转换, 光谱发生蓝移, 从而产生光致变色现象. 这种性能也被逐渐引入高分子体系之中, 在光电领域发挥着重要作用^[15].

此外, 肉桂酸酯也可在紫外曝光下发生可逆的顺反异构反应^[44-47].

2.2 光化学反应

2.2.1 分子内光致成键和断裂

图2列举了几类基于分子内光致成键和断裂机理的典型光致变色化合物, 其中二芳基乙烯类化合物是最为著名的一类^[16-19]. 它的开环体在短波段有吸收, 受紫外光激发后形成具有大共轭性的闭环体, 在长波区域产生新的吸收. 通过对二芳基乙烯进行修饰可以得到多种具有光致异构现象的二芳基乙烯类化合物. 4-苯基乙烯基吡啶是被研究最多的杂环芳基乙烯类化合物^[20,21], 在分子链上接枝少量(百分之几)的这种感光基元, 就能表现出很高的光敏性^[54,55], 使这类光响应高分子有较好的应用前景^[16-22].

俘精酸^[23-25]作为另一种被广泛研究的感光基元, 通常状态下呈现无色状态, 受紫外光激发后转换为有色的二氢噻烯结构; 可见光辐照又可使其可逆地恢复为俘精酸酐的开环结构, 且光诱导相变过程中不产生任何自由基、离子或偶极中间过渡体, 使其具有优良的热稳定性和抗老化性. 因此, 杂环的俘精酸酐类材料在实际应用中备受青睐^[25-27].

螺吡喃^[28-33,56,57]是一类最早被广泛研究的有机光致变色分子, 其闭环体(SP)在极性溶剂^[29]、光^[30,31]、

图1 一些光致异构化的典型分子. (a) 偶氮苯类; (b) 二苯乙烯类; (c) 肉桂酸酯类

Figure 1 Photoisomerization of (a) diphenylethene, (b) azobenzene, (c) cinnamate.

图2 一些基于分子内成键/断裂的光致变色分子. (a) 二芳基乙烯; (b) 俘精酸酐; (c) 螺吡喃; (d) 有机硼基类

Figure 2 Photoresponse molecules of (a) diarylethene, (b) spiropyran, (c) flugide, (d) organoboron compounds.

热^[56,57]作用下会发生与花青素开环体(MC)之间的结构转换. 紫外光照射时, SP分子中的螺碳氧键会发生异裂, 使电子组态发生重排, 两个互相正交的芳环变为共平面的环系, 吸收波长发生红移, 分子变为类酚菁结构的显色体. 避光/可见光下开环体能可逆地发生消色反应回到闭环体. 螺吡喃类材料的局限性在于其抗老化性和可重复性较差, 易被氧化降解, 限制了其在光电信息记录存储方面的应用.

含有螯合基团的有机硼分子也能展现出一些独特的光致异构化行为并伴随着颜色的变化^[58-61].

2.2.2 其他光化学反应

除了分子内成键/断裂, 光响应高分子中含有的能吸收光能的分子或官能团在光作用下还能发生光解离、Wolff重排、光致二聚化等化学反应(图3)。例如, 无色的三苯基甲烷衍生物在紫外光照射下可以发生可逆离子解离, 得到离子对, 被广泛应用于智能分子印迹水凝胶和分子印迹技术^[35-37]。邻叠氮萘醌类化合物(2-diazo-1,2-naphthoquinone, DNQ)能吸收光子的能量而发生Wolff重排反应, 其最终光解产物为3-茚酸, 广泛应用于光刻胶曝光技术中的正性光致抗蚀剂^[38,39]。它可溶于显影液, 使光刻胶在碱性环境中可完全溶解于水, 被用于激光刻录、电子芯片、集成电路中的光刻胶技术^[40-43]。

光二聚化也是一种典型的光化学反应, 如香豆素及其衍生物^[48-53]能在特定波长光照下发生[2+2]环化加成生成环丁烷二聚体结构。这种常见的光二聚反应就是感光基元在特定波长光照下发生的[2+2]或[4+4]光环化加成反应, 二聚体结构在另一波段光照射下会发生裂解并恢复到初始结构^[48,49]。类似的, 肉桂酸酯及其衍生物^[44-47]也可通过[2+2]光环化加成得到2,4-二苯并环丁烷二羧酸^[50,51]。且因其具有相对稳定的构型, 在不可逆信息光存储、液晶光电性能研究等领域有着十分广阔的应用前景^[51-53]。

3 光响应高分子的合成方法

将有机光响应分子引入高分子中可以通过聚合后修饰法, 光响应单体的自由基聚合、缩聚等方法进行合成。随着研究的深入, 活性自由基聚合技术如可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合、原子转移自由基(ATRP)聚合等逐渐用于制备光响应高分子, 且大大改善了聚合中结构规整度较低且多分散性较差的缺点。此外, 聚酯、聚氨酯、聚酰亚胺等的缩聚反应也都可以得到种类丰富、性能优良的功能高分子材料。以下分别简要介绍了这几类方法在光响应高分子的合成中的使用。

3.1 聚合后修饰法

采用聚合后修饰的方法可以通过聚合后修饰的手段得到结构可设计性较强的光响应高分子, 这种方法

图3 其他光化学反应。(a) 三苯基甲烷衍生物; (b) 邻叠氮萘醌类化合物; (c) 香豆素类; (d) 肉桂酸酯类

Figure 3 Other photochemical reactions. (a) DNQ compounds; (b) triphenylmethane leuco derivatives; (c) coumarin; (d) cinnamoyl moieties.

不仅合成简便, 而且适用于将位阻较大、聚合困难的感光基元引入高分子结构, 避免因聚合困难而援用严苛的反应条件^[62-64]。王国杰等^[65]即采用后聚合改性的方法合成了一种由疏水性偶氮苯丙烯酸酯和亲水性丙烯酸组成的对可见光响应的两亲性无规共聚物。实验首先通过自由基聚合得到了聚丙烯酰氯(PAC), 然后将其与含偶氮苯感光基元的AzoOMeOH进行酯化反应制得共聚物PTAPA(图4)。所得的高分子由于其两亲性, 可以在水中自组装成纳米粒子。在绿光(520 nm)和蓝光(420 nm)辐照下, 它的溶液态和聚集态均可达到顺式-反式光开关转换。

最近, 我们通过自由基聚合后改性的方法合成了光响应的PNIPAM-*b*-P(NAG-*co*-NAGSP)嵌段共聚物^[66]。实验首先通过RAFT聚合合成了两嵌段共聚物PNIPAM-*b*-PNAG, 然后将螺吡喃感光基元修饰到该嵌段共聚物的侧链上(图5)。如前所述, 螺吡喃闭环体(SP)是无色、非极性的疏水分子, 而花青素开环体(MC)则是有色、极性的亲水分子, 紫外光照射和极性溶剂均可使SP-to-MC异构化加速从而调节其胶束化行为, 而可逆的MC-to-SP异构化则在高温下发生。随着温度升高, 高分子胶束在550 nm附近的吸收产生蓝移, 颜色从浅棕色变为深棕色。

图 4 两亲性共聚物PTAPA的合成路线^[65](网络版彩图)

Figure 4 Synthesis of amphiphilic copolymer PTAPA [65] (color online).

图 5 两亲性PNIPAM-*b*-P(NAG-*co*-NAGSP)嵌段共聚物的合成路线(网络版彩图)

Figure 5 Synthesis of amphiphilic block copolymer PNIPAM-*b*-P(NAG-*co*-NAGSP) (color online).

3.2 光响应单体的自由基聚合

采用自由基聚合的方法尤其是活性自由基聚合(RAFT聚合、ATRP聚合等)制备光响应高分子在合成上具有突出的优势^[67-69],其分子量分布可控,链长、嵌段比、嵌段数目可调,可用于合成各种具有特殊拓扑结构的光响应性高分子,如环状主链型、三臂星形、高度支化的三维球状结构等。吴思等^[70]将邻甲氧基取代的偶氮苯单体(mAzo)利用RAFT溶液聚合合成了具有不可堆叠偶氮发色团的可见光转换的新型偶氮高分子PmAzo(图6)。利用不同波长的可见光刺激能够进行完全可逆的顺反异构化,避免了使用紫外光造成的聚合物损伤,其光诱导图案可以存储半年以上,使PmAzo比传统的紫外响应的偶氮苯类高分子更适合于可逆光存储。

潘才元等^[71]通过RAFT分散聚合的方法合成了光致变色的P(4VP-*co*-SPMA)-*b*-PS嵌段共聚物囊泡。首先通过4VP和SPMA共聚得到含有螺吡喃感光基元的P(4VP-*co*-SPMA)-TTC大分子RAFT试剂,再在甲醇中进行苯乙烯的RAFT分散聚合得到光敏的嵌段共聚物P(4VP-*co*-SPMA)-*b*-PS。紫外光、可见光交替照射下的吸收光谱证实了该高分子螺吡喃型与花青素型之间的可逆互变(图7),并且由于高分子链在聚集体中的构型柔性受到限制,这些囊泡表现出了较强的光学特性和良好的光稳定性。

王苏宁等^[72]报道了基于有机硼基的光响应性高分子(图8)。实验通过ATRP聚合的方法合成了一系列能产生蓝色荧光的光响应无规共聚物,其中光致变色单元BHMA通过烷基键连接到聚合物主链上。该高分子在溶液和固体状态下均表现出热可逆的光致变色行为,其颜色可以从无色变为深蓝色,荧光从明亮的天空蓝变为深蓝色。通过控制单体的比例可以有效调节高分子的光异构化量子效率。这类光响应高分子为开发可擦除感光墨水、感光薄膜等光响应高分子材料提供了可能和新选择。

此外,为了实现高分子体系的光控调控,可以将感光基元引入高分子胶束中,通过光刺激下的感光基元异构化,触发高分子链段的极性改变,从而改变自组装体的微结构,从而达到调控其形态和性能。袁金颖等^[73]运用聚合诱导自组装技术成功制备了光响应的蠕虫状嵌段共聚物胶束,并通过光调控实现了蠕虫状

图6 (a) PmAzO的RAFT溶液聚合; (b) PmAzO的顺反异构化现象^[70](网络版彩图)

Figure 6 (a) RAFT solution polymerization of PmAzO; (b) *cis-trans* isomerization of PmAzO [70] (color online).

胶束-囊泡的动态形貌转变(图9). 通过将聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(PDMA)作为大分子链转移剂, 在乙醇中引发甲基丙烯酸苄酯(BzMA)和甲基丙烯酸偶氮苯酯(AzoMA)的RAFT共聚, 将偶氮苯基团引入到疏溶剂链段中, 制备得到光响应的PDMA-*b*-P(BzMA-*co*-AzoMA)嵌段共聚物胶束. 在紫外/可见光交替辐照下, 偶氮苯基顺反异构化使这些蠕虫状的胶束发生可逆的蠕虫-囊泡形态转化, 且观察到了一系列“章鱼”状和“水母”状中间产物. 这一发现实现了光响应蠕虫状胶束-囊泡的可逆转变, 为组装体的应用提供了新可能.

Huebner等^[74]通过RAFT聚合方法, 将含有偶氮苯侧链的甲基丙烯酸酯型单体接枝到金纳米颗粒上得到光响应的PAzoPMA聚合物, 并系统地研究了该光诱导的金纳米粒子的自组装行为. 实验发现, 紫外光诱导下的偶氮苯发生光致异构化反应, 导致聚合物-金杂化颗粒在甲苯分散体中的聚集(图10), 而热诱导的顺式-反式弛豫则明显慢于金表面的小分子. 因此实验可以通过改变接枝高分子的摩尔质量来调节自组装聚集体内的金颗粒的密度.

图7 RAFT分散聚合制备含螺吡喃的聚合物囊泡(网络版彩图)

Figure 7 Preparation of spiropyran-containing vesicles via RAFT dispersion polymerization (color online).

简而言之, 包括RAFT和ATRP在内的活性自由基聚合方法因其操作简便、适用单体范围广、聚合条件温和的优势, 为制备分子量可控、结构规整的高分子材料提供了有效的途径, 也为光响应高分子的制备提供了新思路.

3.3 光响应单体的缩聚

最近, 我们通过六亚甲基二异氰酸酯(HDI)与顺-3,3'-二氨基乙烯桥联偶氮苯(bAzo)间的聚加成反应简单地合成了线性光响应聚脲PbAzo (图10)^[75], 其引入的桥型偶氮苯基元位于聚合物主链上. PbAzo溶液可以很容易地浇铸成膜, 而该高分子薄膜在405 nm的蓝光照射下, 可以发生桥联偶氮苯基元的顺反异构化, 入射光子被薄膜吸收, 经历非平面到平面的构型变化, 并且异构化优先发生在薄膜表面, 引起膜背光或向光性弯曲(图11). 该现象与含常规偶氮苯高分子薄膜的光致形变结果恰好相反. 常规偶氮苯分子的稳定构型为平面的*trans*-Azo, 光照后可转变为非平面的*cis*-

图 8 ATRP聚合法合成含硼基的光响应高分子^[72](网络版彩图)

Figure 8 Synthesis of boron-containing photo-responsive polymers by ATRP polymerization [72] (color online).

Azo^[76~78], 这种情况下, 光致异构化导致高分子薄膜两侧不对称收缩, 相应地引起宏观上薄膜朝向光源的弯曲变形. 该研究为含偶氮苯高分子的光致形变现象提供了有价值的补充, 拓宽了利用偶氮苯高分子的光致形变实现微机械应用的研究思路.

Maddipatla等^[79]详述了一类以香豆素为基的具有生物可吸收性的光敏聚酯聚合物的制备(图12). 不同于以往研究中将香豆素作为悬挂基团, 而是将香豆和发色团嵌入在聚合物主链中. 该聚合物具有光交联和光响应链裂解的双重响应特性, 350 nm光照下, 在溶液中和固体中都能观察到香豆素的光二聚化, 且该[2+2]环加成反应在较短波长照射下是可逆的. 实验发现该香豆素基聚酯在350 nm处具有光响应的链交联现象, 且通过254 nm的辐照, 不仅可使之解交联, 也可使聚合物链酯键发生断裂.

Tsuda等^[80]则对含长链烷基芳香二胺的可溶性聚酰亚胺进行了系统的研究, 实验以四羧酸二酐和二胺单体为原料, 合成了可溶性的含有重氮萘醌(DNQ)的聚酰亚胺(图13). 然而DNQ组分不稳定, 因此合成采用了聚合物后修饰法, 以含酚羟基的可溶性聚酰亚胺与

图 9 光响应性嵌段共聚物的制备(a)和光异构化行为(b); (c) 聚合物胶束的光致可逆蠕虫-囊泡形态演化^[73] (网络版彩图)

Figure 9 (a) The preparation and (b) isomerization of photo-responsive copolymers. (c) The photo-induced reversible worm-to-vesicle transformation [73] (color online).

图 10 PAzoPMA的合成及其聚集体的光响应^[74] (网络版彩图)

Figure 10 Synthesis of PAzoPMA and its coated gold nanoparticles in the well dispersed *trans* state (left) and its aggregated *cis* form (right) [74] (color online).

1,2-萘醌-2-重氮-5-磺酰氯为原料合成了含DNQ组分的新颖聚酰亚胺, 且为了防止DNQ组分的热分解, 采用了低温成膜工艺. 得到的聚酰亚胺薄膜经过紫外光(254/365 nm)辐照, 发现水的接触角从近100°(疏水)下降到最小20°(亲水), 且与辐照的紫外光成正比. 推测该变化是其中的长链烷基和酯基等特定官能团的光氧化、光降解和断裂所致, 亲水性官能团如羧基和羟

图 11 (a) PbAzo聚脲的合成路线; (b) PbAzo薄膜弯曲机理的示意图; (c) 薄膜在405 nm蓝光/532 nm绿光下的弯曲过程^[75] (网络版彩图)

Figure 11 (a) Synthesis of PbAzo polyurea. (b) Schematic illustration of the bending mechanism of PbAzo film, (c) bending angle as a function of time under the 405 nm blue light and 532 nm green light^[75] (color online).

图 12 (a) 香豆素聚酯的可逆解交联/酯裂解反应; (b) 聚合物CAQ在交联和链断裂状态下的AFM图^[79] (网络版彩图)

Figure 12 (a) The reverse un-cross-linking and/or ester cleavage reactions of coumarin polyesters; (b) AFM images of the photopatterns of the polymer CAQ^[79] (color online).

基的产生也是主要原因之一。

4 光响应性高分子材料

光响应性高分子以高分子膜^[81~85]、凝胶^[86~88]和自组装胶束^[88~90]等形式在智能高分子材料中发挥着越来越重要的作用。Blair等^[91,92]报道了由含有偶氮苯的聚酰胺直接聚合得到的单层膜的光响应行为。之后Seki课题组^[93]也制备了含有偶氮苯侧链的聚乙烯醇(6Azn-PVA), 并发现了其光诱导现象^[92], 但是由于单分子膜受限于二维状态, 它们虽然为理解分子水平上

图 13 含有重氮萘醌(DNQ)的聚酰亚胺的合成(网络版彩图)

Figure 13 Synthesis of polyimide containing DNQ (color online).

发生的宏观变化提供了有力的支持^[94~96], 从应用的角度来看, 液晶弹性体、固体薄膜、凝胶等则更具有实用意义。

冯传良等^[97]设计并合成了一种新型的香豆素光响应型超分子水凝胶材料, 它不需要传统的凝胶化模体, 而是采用简单的一步缩合反应合成(图14)。实验合理地设计了不含酰胺或长烷基链的光响应香豆素基凝胶DPC。该凝胶可以自组装形成纳米纤维水凝胶, 且由于酯键的存在, 在紫外光照射下DPC可以被裂解, 使凝胶DPC的自组装被破坏, 进而导致三维纤维凝胶网络的解离。此外, 通过控制光辐照时间, 可以精确地从水凝胶中释放被包裹的甲基紫染料分子。光控染料释放的研究结果表明光响应的超分子水凝胶在药物控制释放方面具有潜在的应用前景。

高分子凝胶是由交联高分子网络和网络间隙中的填充液体组成, 可逆地膨胀和收缩是凝胶的一个特征。

图 14 (a) DPC凝胶的合成路线; (b) 凝胶和染料分子纳米纤维网络的组装和解组装示意图^[97] (网络版彩图)

Figure 14 (a) Synthesis of DPC gel. (b) Schematic demonstration of the assembly and disassembly of nanofibrous networks from gelators DPC (blue) and dye molecules (orange) ^[97] (color online).

如果光能驱动凝胶收缩或溶胀, 就可以实现光能和机械能的转变. Chow等^[98]报道了通过点击化学制备了主链上包含多个偶氮苯感光单元的聚酰胺三唑, 发现该聚合物能够形成较强的物理聚合有机凝胶. 体系可以通过光照射和热处理平稳地触发高度可逆的溶胶-凝胶转变, 为潜在的光致驱动器的应用创造了条件. 近年来, 光敏凝胶由于具有精确的空间和时间控制能力而引起了人们越来越多的兴趣, 其收缩或溶胀也为在组织工程、药物输送系统和医学治疗等方面提供了可能.

此外, 还可将光敏基元引入纳米粒子(NP)医药载体, 通过远程光调控的手段增强NP的组织渗透性, 以改善药物的溶解性、增强治疗效果. Tong等^[99]提出了一种新型的光开关纳米微粒药物递送系统, 该系统利用含有可逆光致异构化的螺吡喃和PEG化的脂质的纳米颗粒进行药物输送, 并将光作为触发其体积可逆变化和药物释放的远程手段. 在用紫外光照射时, 螺吡喃开环体(SP)转化为花青素闭环体(MC), 体系中单分散的纳米颗粒体积从150 nm变为40 nm (图15), 这种光诱导的体积收缩有助于加深纳米粒子的组织渗透能力及有效载荷, 增强了药物的组织穿透力. 此外, 将螺吡喃引入光响应高分子胶束中制备成两亲性嵌段共聚物, 通过光调控可改变其疏水/亲水质性, 同样适用于光响应型的药物负载和控释^[100,101,78].

此外, PbAzo聚脲作为光响应分子还可用于新型的光响应信息存储材料^[75], 且包括偶氮苯、螺吡喃和二芳基化合物的光响应性高分子均已被提出用于光学记录(图16)^[72,102]. 为了满足信息存储的需要, 该光响应

图 15 (a) 螺吡喃(SP)和花青素(MC)的光致异构化; (b) 含 SP-C9和DSPE-PEG的纳米粒子的光调控^[99] (网络版彩图)

Figure 15 (a) Structure and photoisomerization reaction between spiropyran and merocyanine. (b) Scheme of photoswitching SP NPs composed of SP-C9 and DSPE-PEG ^[99] (color online).

图 16 (a) PbAzo聚脲在蓝/绿光交替照射下图案的可逆光写入或擦除; (b) 不同掩模下的光写入或擦除^[75] (网络版彩图)

Figure 16 (a) Typical photo-patterning procedures alternatively employing 532 nm green light and 405 nm blue light; (b) photo-patterning with different masks alternatively by 532/405 nm light and heating ^[75] (color online).

行为应具有3个特征: (1) 它们的稳态应与亚稳态之间的差异易被检测到; (2) 从稳态到亚稳态之间的转变是快速且可逆的; (3) 在特定条件下, 稳态和亚稳态均需维持相当的时间. 如图16所示, 借助掩模, PbAzo膜既可通过405 nm蓝光照射实现图案的写入, 又可通过532 nm绿光照射进一步擦除, 达到信息反复存储和擦写的目的.

5 总结与展望

在过去的20年中, 光响应高分子广泛应用于生物医药、光电器件、化学传感、材料表面润湿性改性等领域中^[103]. 随着高分子合成方法的发展和技术进步, 越来越多的新型光响应高分子被合成出来, 其应用范畴也进一步拓展. 然而, 现有的含有偶氮苯高分子响应速度需要进一步提高, 光响应高分子胶束或凝胶等材料的响应性形变一般较小, 有时低至0.1%~0.2%^[104].

另外, 在对光响应性高分子研究发展的同时也对光调控提出了更高的要求: 由于紫外光存在着较强的分散效应, 使其穿透性受到一定限制, 且对生物体组织和细胞结构具有一定破坏性^[24,105,106]. 开发可见光或红外光响应的光响应高分子和响应速度快、响应大且具有增强效率的新型光响应高分子材料, 是今后的重要研究方向, 也是拓展其在生物、医药、通信等领域应用的关键.

参考文献

- 1 Klajn R. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 148–184
- 2 Yu Y, Ikeda T. *J Photochem Photobiol C-Photochem Rev*, 2004, 5: 247–265
- 3 Natansohn A, Rochon P. *Cheminform*, 2003, 34: 4139–4175
- 4 Wang J, Wang S, Zhou Y, Wang X, He Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 16889–16895
- 5 Wang J, Wu B, Li S, Sinawang G, Wang X, He Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 4036–4042
- 6 Li S, Wang J, Shen J, Wu B, He Y. *ACS Macro Lett*, 2018, 7: 437–441
- 7 Bléger D, Schwarz J, Brouwer AM, Hecht S. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20597–20600
- 8 Zhou H, Xue C, Weis P, Suzuki Y, Huang S, Koynov K, Auernhammer GK, Berger R, Butt HJ, Wu S. *Nat Chem*, 2017, 9: 145–151
- 9 Liu Y, Xu B, Sun S, Wei J, Wu L, Yu Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604792
- 10 Kang HS, Cho H, Panatdasirisuk W, Yang S. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 18762–18769
- 11 Kim CB, Wistrom JC, Ha H, Zhou SX, Katsumata R, Jones AR, Janes DW, Miller KM, Ellison CJ. *Macromolecules*, 2016, 49: 7069–7076
- 12 Mosciatti T, Bonacchi S, Gobbi M, Ferlauto L, Liscio F, Giorgini L, Orgiu E, Samorì P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 6563–6569
- 13 Nakazawa K, Hishida M, Nagatomo S, Yamamura Y, Saito K. *Langmuir*, 2016, 32: 7647–7653
- 14 Quenneville J, Martinez TJ. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 829–837
- 15 Dawson RE, Lincoln SF, Easton CJ. *Chem Commun*, 2008, 389: 3980
- 16 Chan JCH, Lam WH, Yam VWW. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 16994–16997
- 17 Irie M, Fukaminato T, Matsuda K, Kobatake S. *Chem Rev*, 2014, 114: 12174–12277
- 18 Kitagawa D, Nishi H, Kobatake S. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 9320–9322
- 19 Sinawang G, Wang J, Wu B, Wang X, He Y. *RSC Adv*, 2016, 6: 12647–12651
- 20 Gafiyatullin LG, Savostina LI, Gnezdilov OI, Turanova OA, Ovchinnikov IV, Turanov AN. *Russ J Gen Chem*, 2014, 84: 1146–1152
- 21 Daku LML, Linares J, Boillot ML. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 6107–6123
- 22 Frin KPM, Murakami Iha NY. *Inorg Chim Acta*, 2011, 376: 531–537
- 23 Renth F, Siewertsen R, Temps F. *Int Rev Phys Chem*, 2013, 32: 1–38
- 24 Abeyrathna N, Liao Y. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11282–11284
- 25 Filatov M, Paolino M, Min SK, Kim KS. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 4995–5001
- 26 Shi Z, Peng P, Strohecker D, Liao Y. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14699–14703
- 27 Yu CM, Hu BC, Gong ZH, Liu C, Li JT. *Chin Chem Lett*, 2016, 27: 1767–1770
- 28 Herbert KM, Schrettl S, Rowan SJ, Weder C. *Macromolecules*, 2017, 50: 8845–8870
- 29 Strop P, Mikes F, Kalal J. *J Phys Chem*, 1976, 80: 694–701
- 30 Julià-López A, Hernando J, Ruiz-Molina D, González-Monje P, Sedó J, Roscini C. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 15044–15048
- 31 Kong L, Wong HL, Tam AYY, Lam WH, Wu L, Yam VWW. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 1550–1562
- 32 Xia H, Chen Y, Yang G, Zou G, Zhang Q, Zhang D, Wang P, Ming H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 15466–15471
- 33 Brieke C, Heckel A. *Chem Eur J*, 2013, 19: 15726–15734

- 34 Xuan J, Tian J. *Cellulose*, 2018, 25: 4067–4078
- 35 Fleischmann C, Lievenbrück M, Ritter H. *Polymers*, 2015, 7: 717–746
- 36 Wang YX, Leung MK. *Macromolecules*, 2011, 44: 8771–8779
- 37 Kim J, Cho J, Lee J, Park K, Kim JM. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 870–875
- 38 Sun L, Yang Y, Dong CM, Wei Y. *Small*, 2011, 7: 401–406
- 39 Urdabayev NK, Popik VV. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 4058–4059
- 40 Liu GY, Chen CJ, Li DD, Wang SS, Ji J. *J Mater Chem*, 2012, 22: 16865–16871
- 41 Chen CJ, Liu GY, Shi YT, Zhu CS, Pang SP, Liu XS, Ji J. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 1077–1081
- 42 Sun L, Ma X, Dong CM, Zhu B, Zhu X. *Biomacromolecules*, 2012, 13: 3581–3591
- 43 Chu M, Dong C, Zhu H, Cai X, Dong H, Ren T, Su J, Li Y. *Polym Chem*, 2013, 4: 2528–2539
- 44 Wang W, Lin L, Lu J, Liang H, Feng H, Hu L. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2016, 54: 1056–1064
- 45 Pan K, Li H, Liang B, Qi G, Cao B. *Polym Int*, 2015, 64: 138–145
- 46 Tunc D, Le Coz C, Alexandre M, Desbois P, Lecomte P, Carlotti S. *Macromolecules*, 2014, 47: 8247–8254
- 47 Rabnawaz M, Liu G. *Macromolecules*, 2012, 45: 5586–5595
- 48 Leenders LH, Schouteden E, De Schryver FC. *J Org Chem*, 1973, 38: 957–966
- 49 Pelliccioli AP, Wirz J. *Photochem Photobiol Sci*, 2002, 1: 441–458
- 50 Ramasubbu N, Gnanaguru K, Venkatesan K, Ramamurthy V. *Can J Chem*, 1982, 60: 2159–2161
- 51 Fonseca ASC, Gonçalves MST, Costa SPG. *Amino Acids*, 2010, 39: 699–712
- 52 Chung JW, Lee KA, Neikirk C, Nelson CM, Priestley RD. *Small*, 2012, 8: 1693–1700
- 53 Chung JW, Neikirk C, Priestley RD. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 396: 16–22
- 54 Kawatsuki N, Neko T, Kurita M, Nishiyama A, Kondo M. *Macromolecules*, 2011, 44: 5736–5742
- 55 Yun C, You J, Kim J, Huh J, Kim E. *J Photochem Photobiol C-Photochem Rev*, 2009, 10: 111–129
- 56 Kir'yanov KV. *Polym Sci Ser A*, 2003, 45: 694–700
- 57 Takahashi K, Hasegawa Y, Sakamoto R, Nishikawa M, Kume S, Nishibori E, Nishihara H. *Inorg Chem*, 2012, 51: 5188–5198
- 58 Møllerup SK, Yuan K, Nguyen C, Lu ZH, Wang S. *Chem Eur J*, 2016, 22: 12464–12472
- 59 Wan WM, Baggett AW, Cheng F, Lin H, Liu SY, Jäkle F. *Chem Commun*, 2016, 52: 13616–13619
- 60 Zhao R, Dou C, Xie Z, Liu J, Wang L. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5313–5317
- 61 Dou C, Ding Z, Zhang Z, Xie Z, Liu J, Wang L. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 3648–3652
- 62 Ercole F, Davis TP, Evans RA. *Polym Chem*, 2010, 1: 37–54
- 63 Katsonis N, Lubomska M, Pollard MM, Feringa BL, Rudolf P. *Prog Surf Sci*, 2007, 82: 407–434
- 64 Wu Y, Demachi Y, Tsutsumi O, Kanazawa A, Shiono T, Ikeda T. *Macromolecules*, 1998, 31: 1104–1108
- 65 Wang G, Yuan D, Yuan T, Dong J, Feng N, Han G. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2015, 53: 2768–2775
- 66 Zhang Y, Chen S, Pang M, Zhang W. *Polym Chem*, 2016, 7: 6880–6884
- 67 Delaire JA, Nakatani K. *Chem Rev*, 2000, 100: 1817–1846
- 68 Zhu MQ, Zhu L, Han JJ, Wu W, Hurst JK, Li ADQ. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4303–4309
- 69 Zhao Y. *J Mater Chem*, 2009, 19: 4887–4895
- 70 Weis P, Wang D, Wu S. *Macromolecules*, 2016, 49: 6368–6373
- 71 Huang CQ, Wang Y, Hong CY, Pan CY. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 1174–1179
- 72 Wang J, Jin B, Wang N, Peng T, Li X, Luo Y, Wang S. *Macromolecules*, 2017, 50: 4629–4638
- 73 Ye Q, Huo M, Zeng M, Liu L, Peng L, Wang X, Yuan J. *Macromolecules*, 2018, 51: 3308–3314
- 74 Huebner D, Rossner C, Vana P. *Polymer*, 2016, 107: 503–508
- 75 Li S, Han G, Zhang W. *Macromolecules*, 2018, 51: 4290–4297
- 76 Zhan TG, Yin HH, Zheng ST, Lin WC, Shen NL, Cui J, Kong LC, Liu LJ, Zhang KD. *Chem Commun*, 2018, 54: 9356–9359
- 77 Zenati A, Thammalangsy S. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2018, 56: 1617–1629
- 78 Zhang L, Lu Z, Huang FY, Lin YY, Lei J, Tan GH. *J Nanosci Nanotechnol*, 2018, 18: 3787–3792
- 79 Maddipati MVS, Wehrung D, Tang C, Fan W, Oyewumi MO, Miyoshi T, Joy A. *Macromolecules*, 2013, 46: 5133–5140

- 80 Tsuda Y, Koga T, Shimogawa T, Shiki R, Sakata D. *J Photopol Sci Technol*, 2018, 31: 457–462
- 81 Pang X, Xu B, Qing X, Wei J, Yu Y. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 39: 1700237
- 82 Akiba U, Minaki D, Anzai J. *Polymers*, 2017, 9: 553
- 83 Kargar-Estahbanaty A, Baghani M, Shahsavari H, Faraji G. *Int J Appl Mech*, 2017, 09: 1750103
- 84 Liu J, Wang B, Xiong X, Luo J, Liu X. *Chem Lett*, 2012, 41: 50–52
- 85 Uchida E, Azumi R, Norikane Y. *Nat Commun*, 2015, 6: 7310
- 86 Liu H, Yu D, Zhou K, Wang S, Luo S, Li L, Wang W, Song Q. *Opt Laser Tech*, 2018, 101: 257–267
- 87 Li YS, Han Y, Qin JT, Song ZY, Cai HH, Du JF, Sun SF, Liu Y. *J Appl Polym Sci*, 2016, 133: 44150
- 88 Zhang Y, Yue T, Cao H, Gao Y, Zhang W. *Asian J Org Chem*, 2017, 6: 1034–1042
- 89 Yan K, Chen M, Zhou S, Wu L. *RSC Adv*, 2016, 6: 85293–85302
- 90 Senanayak SP, Sangwan VK, McMorro JJ, Everaerts K, Chen Z, Facchetti A, Hersam MC, Marks TJ, Narayan KS. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 21492–21498
- 91 Blair HS, Pague HI, Riordan JE. *Polymer*, 1980, 21: 1195–1198
- 92 Blair HS, McArdle CB. *Polymer*, 1984, 25: 1347–1352
- 93 Seki T. *Polym J*, 2004, 36: 435–454
- 94 Zhang L, Liang H, Jacob J, Naumov P. *Nat Commun*, 2015, 6: 7429
- 95 Jiang Z, Xu M, Li F, Yu Y. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16446–16453
- 96 Kucharski TJ, Ferralis N, Kolpak AM, Zheng JO, Nocera DG, Grossman JC. *Nat Chem*, 2014, 6: 441–447
- 97 Ji W, Qin M, Feng C. *Macromol Chem Phys*, 2017, 219: 1700398
- 98 Wang HZ, Chow HF. *Chem Commun*, 2018, 54: 8391–8394
- 99 Tong R, Hemmati HD, Langer R, Kohane DS. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 8848–8855
- 100 Senthilkumar T, Zhou L, Gu Q, Liu L, Lv F, Wang S. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 13114–13119
- 101 Yeh HP, del Valle AC, Syu MC, Qian Y, Chang YC, Huang YF. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 21160–21172
- 102 Kumar K, Knie C, Bléger D, Peletier MA, Friedrich H, Hecht S, Broer DJ, Debije MG, Schenning APHJ. *Nat Commun*, 2016, 7: 11975
- 103 Malatesta V, Milosa M, Millini R, Lanzini L, Bortolus P, Monti S. *Mol Crysts Liquid Crysts Sci Tech Sect A*, 1994, 246: 303–310
- 104 Seki T, Fukuda K, Ichimura K. *Langmuir*, 1999, 15: 5098–5101
- 105 Bléger D, Hecht S. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 11338–11349
- 106 Herder M, Schmidt BM, Grubert L, Pätzelt M, Schwarz J, Hecht S. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2738–2747

Synthesis and application of photo-responsive polymers

Sijia Qian¹, Huijun Nie¹, Shenzhen Li¹, Wangqing Zhang^{1,2*}

¹ Key Laboratory of Functional Polymer Materials of the Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

² Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300071, China

*Corresponding author (email: wqzhang@nankai.edu.cn)

Abstract: Stimulus-responsive polymers, especially photo-responsive polymers have aroused great interest in recent years. Since light is an environment-friendly and remotely controllable stimulus, which affords photo-responsive polymers with great advantages. This review summarized the recent progress on the synthesis of photo-responsive polymers via post-polymerization modification, radical polymerization and polycondensation, the response mechanism of photo-responsive polymers, and their applications in photo-controlled drug release, photoelectric devices and biosensors.

Keywords: photo-responsive polymer, functional polymer, azobenzene, polymer synthesis

doi: [10.1360/N032018-00238](https://doi.org/10.1360/N032018-00238)