

УДК 547.556.3+544.773

## САМОСБОРКА И ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОСФЕР АЗО-СОЕДИНЕНИЙ ИЗ 1,4,3,6-ДИАНГИДРОСОСОРБИТОЛА С ЦИННАМАТНЫМИ ПЕРИФЕРИЙНЫМИ ГРУППАМИ

© 2023 г. X. T. Ai<sup>1</sup>, L. E. Wang<sup>1</sup>, X. Luo<sup>1</sup>, B. Tang<sup>1</sup>, \*, S. L. Li<sup>1</sup>,  
H. E. Zhu<sup>1</sup>, H. L. Tang<sup>1</sup>, \*\*, Y. B. Li<sup>1</sup>, C. L. Yang<sup>1</sup>, W. Y. Lv<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Факультет материаловедения и инженерного дела, Чунцинский  
технологический университет, Чунцин, 401320 КНР

\*e-mail: tangbo@cqut.edu.cn

\*\*e-mail: hailong.tang@cqut.edu.cn

Поступила в редакцию 11.09.2022 г.

После доработки 06.11.2022 г.

Принята к публикации 11.11.2022 г.

В работе продемонстрировано контролируемое получение анизотропных частиц с различными размерами и морфологией путем самосборки и фотоиндуцированной деформации азоколлоидных микросфер, которые были сформированы из типичного азосоединения (IAC-4), содержащего 1,4,3,6-диангидросорбитоловое ядро и периферийные циннаматные заместители. Азоколлоидные микросферы были получены методом самосборки путем постепенного добавления деионизированной воды в раствор IAC-4 в тетрагидрофуране. Для точного контроля длины короткой оси анизотропных частиц, коллоидные микросферы IAC-4 с различными и однородными размерами были получены путем регулировки концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания. Установлено, что размер коллоидных микросфер уменьшается с увеличением концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания. Было показано, что коллоидные микросферы IAC-4 в твердом состоянии, облученные линейно поляризованным лазерным лучом ( $\lambda = 488$  нм), могут быть необратимо и контролируемо растянуты в анизотропные частицы с различной морфологией, длиной главной оси и осевым соотношением путем регулировки времени облучения и мощности лазерного луча.

*Ключевые слова:* анизотропные частицы, азосоединения, самосборка, фотоиндуцированная деформация

DOI: 10.31857/S0023291223700040, EDN: UUZTWI

### ВВЕДЕНИЕ

Азо-материалы привлекают все большее внимание исследователей благодаря различным фотоактивным свойствам, обусловленным транс-цис-фотоизомеризацией азобензольных молекул [1–13], которые могут быть полезны в таких областях, как литография на различных поверхностях [5, 6], высвобождение лекарств [12], оптическое хранение данных [14], микроактуаторы [15] и т.д. При вертикальном облучении линейно поляризованным лазерным лучом коллоидные микросферы азосоединений, как одна из форм азоматериалов, могут быть трансформированы в анизотропные частицы посредством транс-цис фотоизомеризации азосоединений, индуцируя макроскопический массоперенос в таком материале вдоль направления поляризации [7, 10, 12, 13]. Анизотропные частицы такого типа могут найти применение в плазмонике, катализе, фотонике и для целого ряда других практических приложений [16–22]. В то же вре-

мя, их применимость ограничена размером и морфологией анизотропных частиц, которые зависят от размера коллоидных микросфер азополимеров и эффекта фотоиндуцированной деформации. Для улучшения фотореактивных характеристик частиц в последнее время все более интенсивно используются низкомолекулярные азосоединения с четко определенной структурой [10, 23–28]. В отличие от традиционных азополимеров с высоким молекулярным весом, азомолекулярные микросферы на основе низкомолекулярных соединений могут деформироваться в анизотропные частицы с более высокой степенью деформации и более разнообразной морфологией за более короткое время при вертикальном облучении лазерным лучом [10, 23, 24, 27, 28].

Как правило, коллоидные микросферы получают из азотсодержащих полимеров методом самосборки путем капельного добавления деионизированной воды в раствор органического рас-

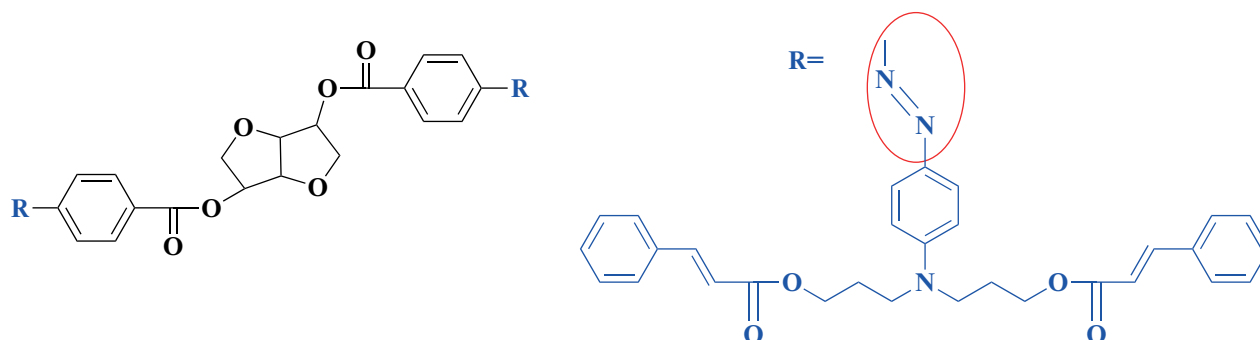


Рис. 1. Структурная формула IAC-4.

творителя [29]. В то же время, этот подход редко использовался для изготовления коллоидных микросфер, сформированных из азомолекулярных материалов. Ранее азомолекулярное соединение (IAC-4), содержащее 1,4,3,6-диангидросорбитол в качестве ядра и два азохромфора в периферийных заместителях (как показано на рис. 1), было использовано в качестве нового материала для изготовления коллоидных микросфер IAC-4 методом самосборки путем капельного добавления деионизированной воды в раствор тетрагидрофурана (ТГФ) [26–28]. Было показано, что микросферы IAC-4 могут быстро и необратимо растягиваться в анизотропные частицы вдоль направления поляризации при вертикальном облучении линейно поляризованным светом [27, 28]. Как известно, морфология, длина короткой и длинной оси, а также осевое соотношение анизотропных частиц в значительной степени зависят от размера азомолекулярных микросфер и закона влияния фотоиндуцированной деформации, соответственно. Однако до сих пор не проводились детальные исследования по управлению размером и морфологией анизотропных азокolloидных частиц за счет влияния фотоиндуцированной деформации.

В данном исследовании IAC-4 с хорошими фотореактивными свойствами был использован для изучения возможности контролируемого изготовления анизотропных частиц с точно заданным размером и морфологией путем самосборки в сочетании с фотоиндуцированной деформацией. Для варьирования длины короткой оси анизотропных частиц, коллоидные микросферы IAC-4 различного размера получали путем капельного добавления деионизированной воды в раствор ТГФ с помощью точной регулировки концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания. Размер коллоидных микросфер IAC-4 уменьшается с увеличением концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания. Для дальнейшего контроля морфологии, длины главной оси и осевого соотношения анизотропных частиц, влияние фотоиндуцированной деформации

на микросферы IAC-4 было изучено при вертикальном облучении линейно поляризованным лазерным лучом ( $\lambda = 488$  нм) с различным временем и мощностью. С увеличением времени облучения морфология анизотропных частиц из эллипсоидной трансформировалась в стержнеобразную. Длина главной оси и осевое отношение анизотропных частиц становятся больше с увеличением времени облучения и мощности лазерного луча. Результаты данного исследования могут быть полезны в контролируемом получении анизотропных частиц из азомолекулярных материалов с заданными размерами и морфологией путем самосборки и фотоиндуцированной деформации.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### Материалы

Азомолекулярный материал (IAC-4), содержащий 1,4,3,6-диангидросорбитоловое ядро и циннаматы периферийные группы, был синтезирован по протоколу, опубликованному ранее [26]. ТГФ ( $\geq 99.5\%$ ) и этанол (99.8%) были приобретены у компании Aladdin и использованы без доочистки. Деионизированная вода была получена из системы очистки воды Milli-Q.

### Контролируемая самосборка коллоидных микросфер из IAC-4

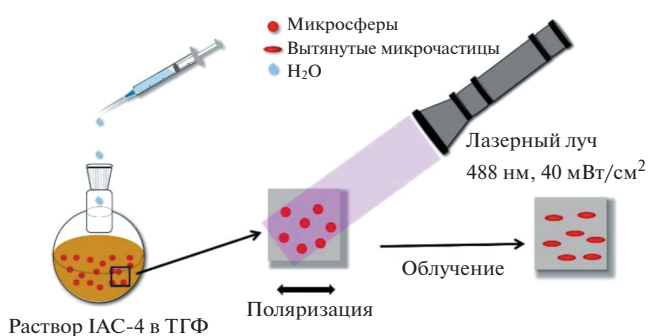
В данной работе проводилось контролируемое изготовление коллоидных микросфер с различными размерами путем регулирования концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания. Навеску IAC-4 растворяли в ТГФ с концентрацией 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 и 1.2 мг/мл. Затем 2.5 мл деионизированной воды по каплям добавляли в раствор IAC-4 (1 мл) с различной концентрацией с помощью микроинъекционного насоса, как показано на рис. 2, скорость добавления воды и скорость перемешивания составляли 10 мл/ч и 1500 об./мин соответственно. В эксперименте перемешивающее устройство представляет

собой магнитную мешалку, которая может контролировать и задавать скорость перемешивания. После добавления воды смешанный раствор продолжали перемешивать в течение 10 мин, а затем добавляли избыток деионизированной воды (15 мл) для гашения коллоидных структур IAC-4, образовавшихся в дисперсии. Первая группа экспериментов проводилась для изучения влияния концентрации IAC-4 на размер коллоидных микросфер. Вторая группа экспериментов была направлена на изучение взаимосвязи между скоростью добавления воды и размером коллоидных микросфер. В раствор IAC-4 (1 мл, 1.0 мг/мл) по каплям добавляли 2.5 мл деионизированной воды при скорости перемешивания 1500 об./мин, скорость добавления воды составляла 3.6, 5.4, 7.2, 10 и 12 мл/ч, остальные условия были постоянными.

Наконец, третья группа экспериментов была направлена на выявление влияния скорости перемешивания. Раствор IAC-4 с концентрацией 1.0 мг/мл был выбран для изготовления коллоидных микросфер путем капельного добавления 2.5 мл деионизированной воды (скорость добавления 7.2 мл/ч) в 1 мл раствора при скорости перемешивания 600, 800, 1000, 1200 и 1500 об./мин, а другие условия были без изменений для сравнения. Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JSM-6460Lv с полевой эмиссионной пушкой с ускоряющим напряжением 15 кВ использовался для изучения морфологии полученных коллоидных микросфер IAC-4. Метод динамического светорассеяния (ДРС) использовался для оценки среднего гидродинамического диаметра коллоидных микросфер IAC-4 с помощью установки Brookhaven NanoBrook Omni при 25°C.

#### Фотоиндуцированная деформация микросфер IAC-4

Коллоидные микросферы IAC-4 со средним радиусом 685 нм были приготовлены в условиях, когда концентрация раствора IAC-4 составляла 1.0 мг/мл, скорость добавления воды составляла 7.2 мл/ч, а скорость перемешивания – 1000 об./мин. Образцы коллоидных микросфер IAC-4 были приготовлены путем нанесения коллоидных дисперсий IAC-4 на поверхность кремниевых пластин, которые были выставлены на воздухе для испарения растворителя ТГФ в течение 3 дней. В качестве источника света использовался линейно поляризованный луч (твердотельный лазер с длиной волны 488 нм), и образцы микросфер IAC-4 вертикально облучались поляризованным лазерным светом при комнатной температуре в условиях окружающей среды. Для контролируемого изготовления анизотропных частиц с различными размерами и морфологией время облучения составляло 1, 3, 5 и 7 мин. Мощность лазерного луча составляла 40 и 100 мВт/см<sup>2</sup>. С помощью описанного метода были успешно изготовлены



**Рис. 2.** Схема самосборки молекул IAC-4 в дисперсии ТГФ/вода и фотоиндуцированной деформации микросфер IAC-4 при облучении линейно поляризованным лазерным лучом.

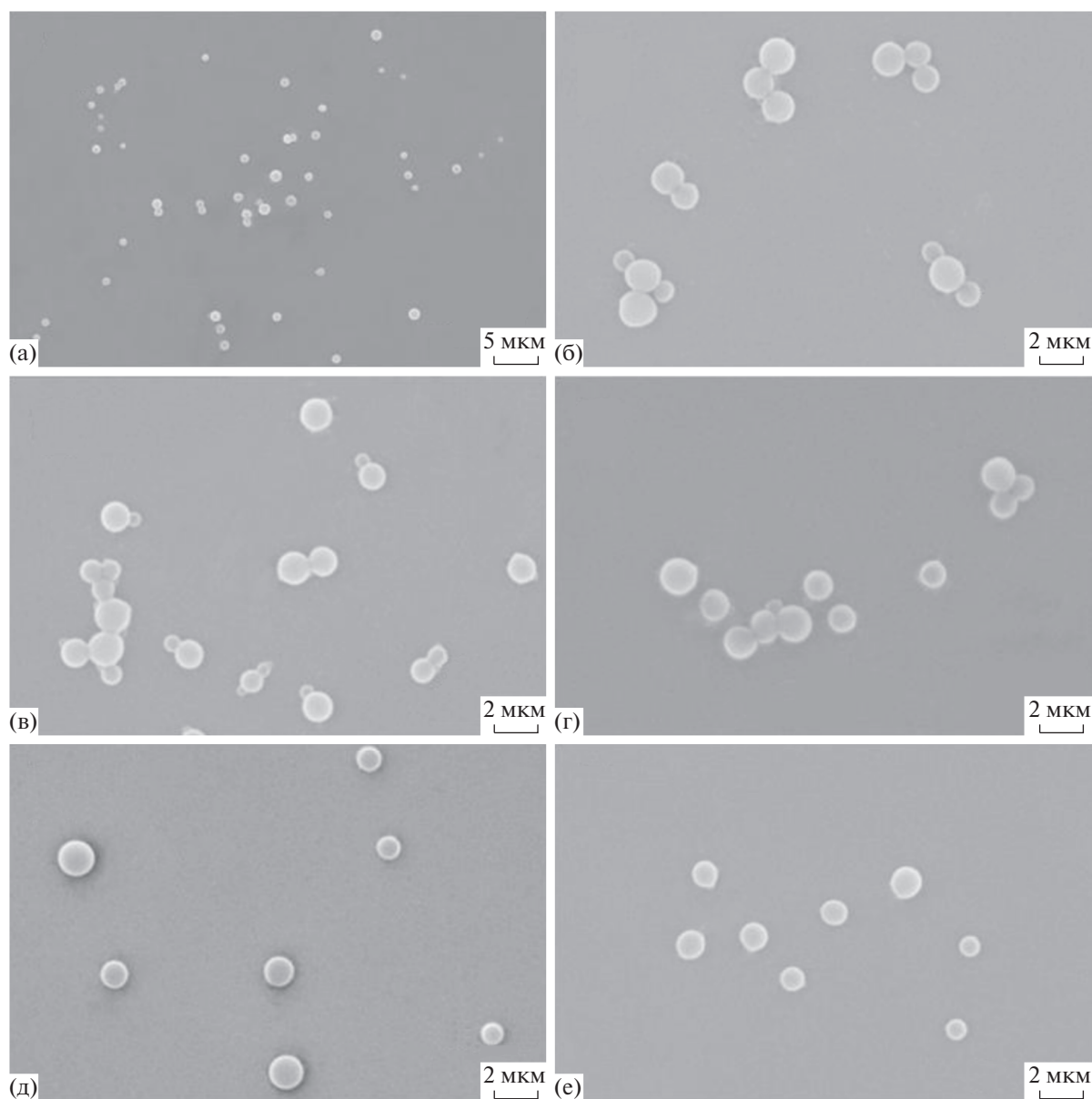
анизотропные частицы с различной морфологией, длиной главной оси и величиной осевого соотношения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для контролируемого получения анизотропных частиц с точными размерами и морфологией, монодисперсные коллоидные микросферы IAC-4 с различными размерами были сформированы методом контролируемой самосборки путем капельного добавления воды в раствор ТГФ. Полученные коллоидные микросферы IAC-4 были исследованы с помощью методов СЭМ и ДРС, и радиус полученных микросфер составил от 529 до 858 нм. Изучение влияния различных факторов на формирование коллоидных микросфер IAC-4 проводилось для трех групп экспериментов путем анализа зависимости размера коллоидных микросфер от концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания. Фотоиндуцированная деформация микросфер IAC-4 изучалась посредством вертикального облучения линейно поляризованным лазером ( $\lambda = 488$  нм) с различным временем облучения и различной мощностью. Морфологию, длины короткой и главной осей, а также осевое соотношение анизотропных частиц можно точно контролировать, регулируя размер коллоидных микросфер IAC-4, время облучения и мощность лазерного луча.

#### Контролируемое получение коллоидных микросфер IAC-4 с помощью самосборки

В первую очередь, было исследовано влияние концентрации IAC-4 на размеры коллоидных микросфер. Навеску IAC-4 растворяли в ТГФ с концентрацией в диапазоне 0.4–1.2 мг/мл. Как показано на рис. 3, коллоидные микросферы IAC-4 были успешно сформированы путем капельного добавления 2.5 мл деионизированной воды в рас-



**Рис. 3.** (а) СЭМ-изображение с малым увеличением коллоидных микросфер IAS-4, полученных из образца 0.6 мг/мл; (б–е) типичные СЭМ-изображения коллоидных микросфер IAS-4 для образцов 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 и 1.2 мг/мл соответственно.

твор IAS-4 (1 мл) при скорости добавления воды 10 мл/ч и скорости перемешивания 1500 об./мин. Как было установлено ранее, механизм образования коллоидных микросфер IAS-4 заключается в том, что молекулы IAS-4 агрегируют с образованием коллоидного ядра при добавлении воды, а образовавшееся коллоидное ядро вырастает в коллоидную наносферу [27]. Полученные в данной работе результаты подтвердили, что этот метод является эффективным способом получения большого количества коллоидных микросфер IAS-4 с относительно равномерным распределением ча-

стиц по размеру, как показано на рис. 3а (образец, полученный при концентрации реагента 0.6 мг/мл). Типичные СЭМ-изображения, представленные на рис. 3б–3е, также подтверждают, что пять образцов коллоидных микросфер IAS-4 имеют относительно узкое распределение частиц по размеру. Как видно из рисунков, средний радиус коллоидных микросфер уменьшается с увеличением концентрации IAS-4.

Для того чтобы исследовать взаимосвязь между размером коллоидных микросфер IAS-4 и скоростью добавления воды, этот параметр изменя-

ли в диапазоне от 3 до 12 мл/ч при концентрации ИАС-4 и скорости перемешивания 1.0 мг/мл и 1500 об./мин, соответственно. Как показано на рис. 4а, большое количество коллоидных микросфер ИАС-4 с относительно равномерным распределением по размеру было получено в процессе самосборки для образца при скорости добавления воды 7.2 мл/ч. Типичные СЭМ-изображения с большим разрешением коллоидных микросфер ИАС-4 для образцов, полученных при всех измеренных скоростях добавления воды, представлены на рис. 4б–4д. Как видно из представленных изображений, средний радиус коллоидных микросфер уменьшается с увеличением скорости добавления воды.

Наконец, скорость перемешивания в процессе самосборки также изменяли в интервале от 600 до 1500 об./мин для изучения контролируемого формирования коллоидных микросфер ИАС-4 при концентрации ИАС-4 1.0 мг/мл и скорости добавления воды 7.2 мл/ч. Как показано на рис. 5а для образца, полученного при скорости перемешивания 600 об./мин, более 100 коллоидных микросфер приблизительно одинакового размера можно было легко наблюдать с помощью СЭМ. На рис. 5б–5д представлены типичные СЭМ-изображения коллоидных микросфер для образцов, полученных при различных скоростях перемешивания. Интересно, что размер микросфер уменьшается по мере увеличения скорости перемешивания, что подтверждается результатами статистического анализа среднего размера частиц, приведенными ниже.

Для количественного исследования взаимосвязи между размером коллоидных микросфер ИАС-4 и условиями самосборки, размер коллоидных микросфер ИАС-4 был оценен на основе ансамбля из более чем 100 коллоидных микросфер с помощью метода СЭМ. Как показано на рис. 6а–6в, результаты подгонки кривых отвечают полидисперсности коллоидных микросфер ИАС-4. С увеличением концентрации ИАС-4 размер коллоидных микросфер ИАС-4 уменьшается (рис. 6а), в то время как полидисперсность практически не изменяется. Как показано на рис. 6б и 6в, размер коллоидных микросфер ИАС-4 также уменьшается при увеличении скорости добавления воды и скорости перемешивания, однако при этом снижается и степень полидисперсности. На рис. 6г–6е показаны зависимости среднего радиуса ( $\langle R \rangle$ ) коллоидных микросфер от концентрации ИАС-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания, соответственно. Как показано на рис. 6г,  $\langle R \rangle$  коллоидных микросфер составляет 661, 622, 591, 583 и 529 нм для образцов концентрации ИАС-4 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 и 1.2 мг/мл соответственно. Результаты, полученные методом ДРС (рис. 6е) в целом согласуются с данными метода СЭМ. Средний гидродинамический радиус ( $\langle R' \rangle$ ) коллоидных микросфер ИАС-4 составляет 732, 679, 641, 629 и 589 нм для

образцов ИАС-4 концентрацией 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 и 1.2 мг/мл соответственно. На основании полученных данных можно сделать вывод, что  $\langle R \rangle$  уменьшается с увеличением концентрации ИАС-4, что может быть отражено следующей зависимостью (уравнение (1)),

$$y = ax^b, \quad (1)$$

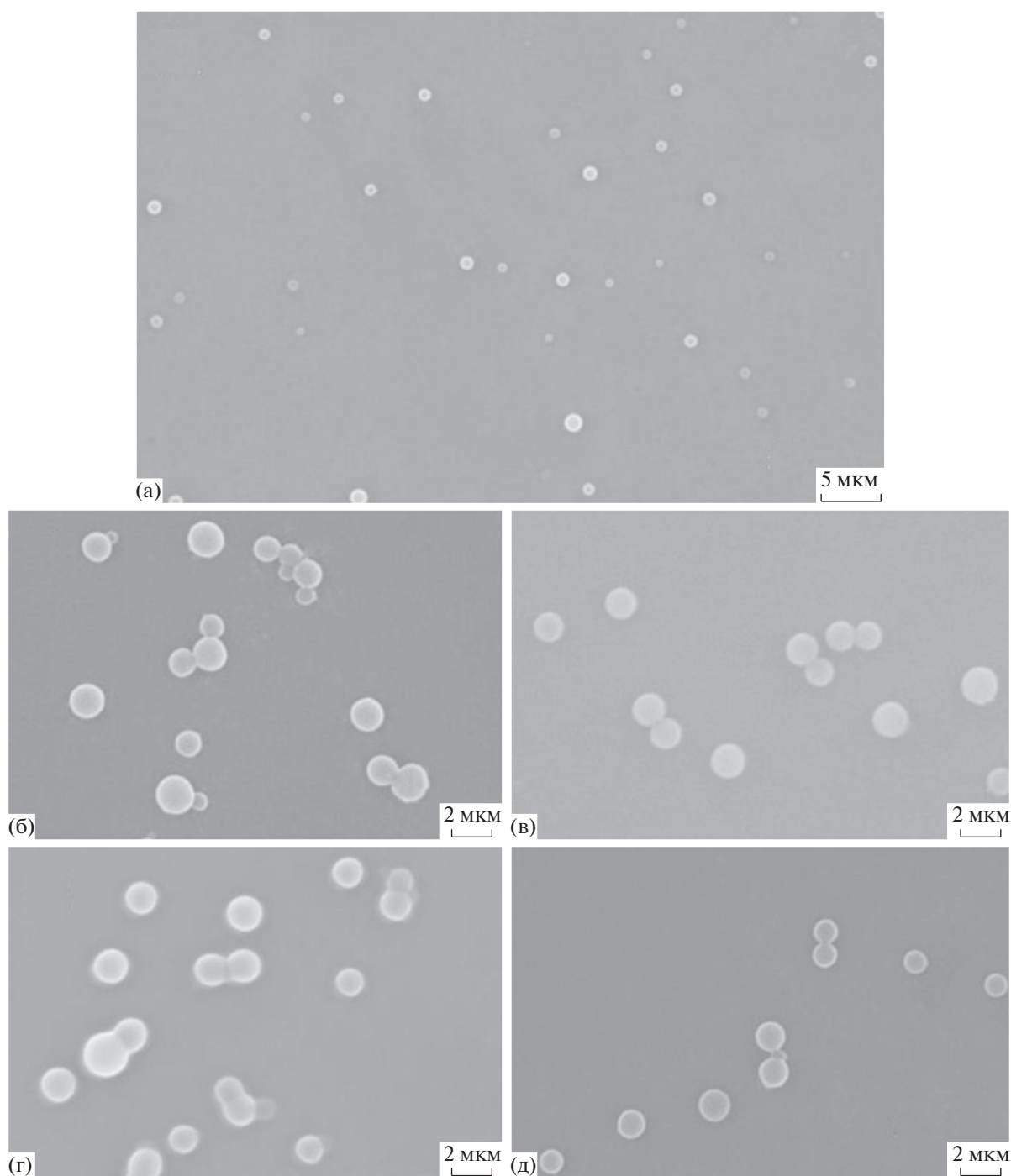
где  $a$  и  $b$  составляют 565.30 и  $-0.18$  соответственно.

Ранее было установлено, что поведение молекулы ИАС-4 при самосборке соответствует модели Жуибана–Акри (уравнение (2)) [27, 28],

$$\ln x_T = m_1 \ln x_{1,T} + m_2 \ln x_{2,T} + \left( \frac{m_1 m_2}{T} \right) \sum_{i=0}^2 J_i (m_1 - m_2)^i, \quad (2)$$

который может объяснить растворимость твердого вещества в бинарной системе смешанных растворителей [30–32]. Здесь  $x_T$  это мольная доля растворенного твердого вещества в насыщенном растворе из двух смешивающихся растворителей,  $m_1$  и  $m_2$  это массовые отношения  $H_2O$  и ТГФ в отсутствие твердой фазы ( $m_1 = 1 - m_2$ ), а  $x_{1,T}$  и  $x_{2,T}$  мольные доли растворенного вещества в насыщенных растворах в  $H_2O$  и ТГФ, соответственно. По мере увеличения содержания воды в смешанной системе, растворимость ИАС-4 уменьшается в соответствии с зависимостью для модели Жуибана–Акри. Поскольку предельная растворимость меньше, чем начальная концентрация молекул ИАС-4 в дисперсии, ИАС-4 будет выпадать в осадок, образуя ядра коллоидных микросфер путем агрегации центральных молекулярных фрагментов. Для образца более высокой концентрации при увеличении содержания воды в системе ТГФ/вода одновременно происходит образование новых ядер и быстрый рост уже образовавшихся, поэтому образование новых агрегатов будет быстро завершено [27, 28]. Напротив, образование новых ядер и рост образовавшихся происходит медленнее при более низкой концентрации, а более мелкие агрегаты с активной поверхностью продолжают расти с увеличением содержания воды и в конечном итоге образуют относительно большие по размеру коллоидные микросферы по сравнению с системой с более высокой концентрацией ИАС-4 [27]. Более того, рис. 6д и 6е демонстрируют аналогичную зависимость уменьшения  $\langle R \rangle$  с увеличением скорости добавления воды и скорости перемешивания, что также может быть соответствующим образом описано уравнением (1), где  $a$  и  $b$  составляют 1388.70 и  $-0.38$  для рис. 6д и 3129.17 и  $-0.22$  для рис. 6е соответственно.

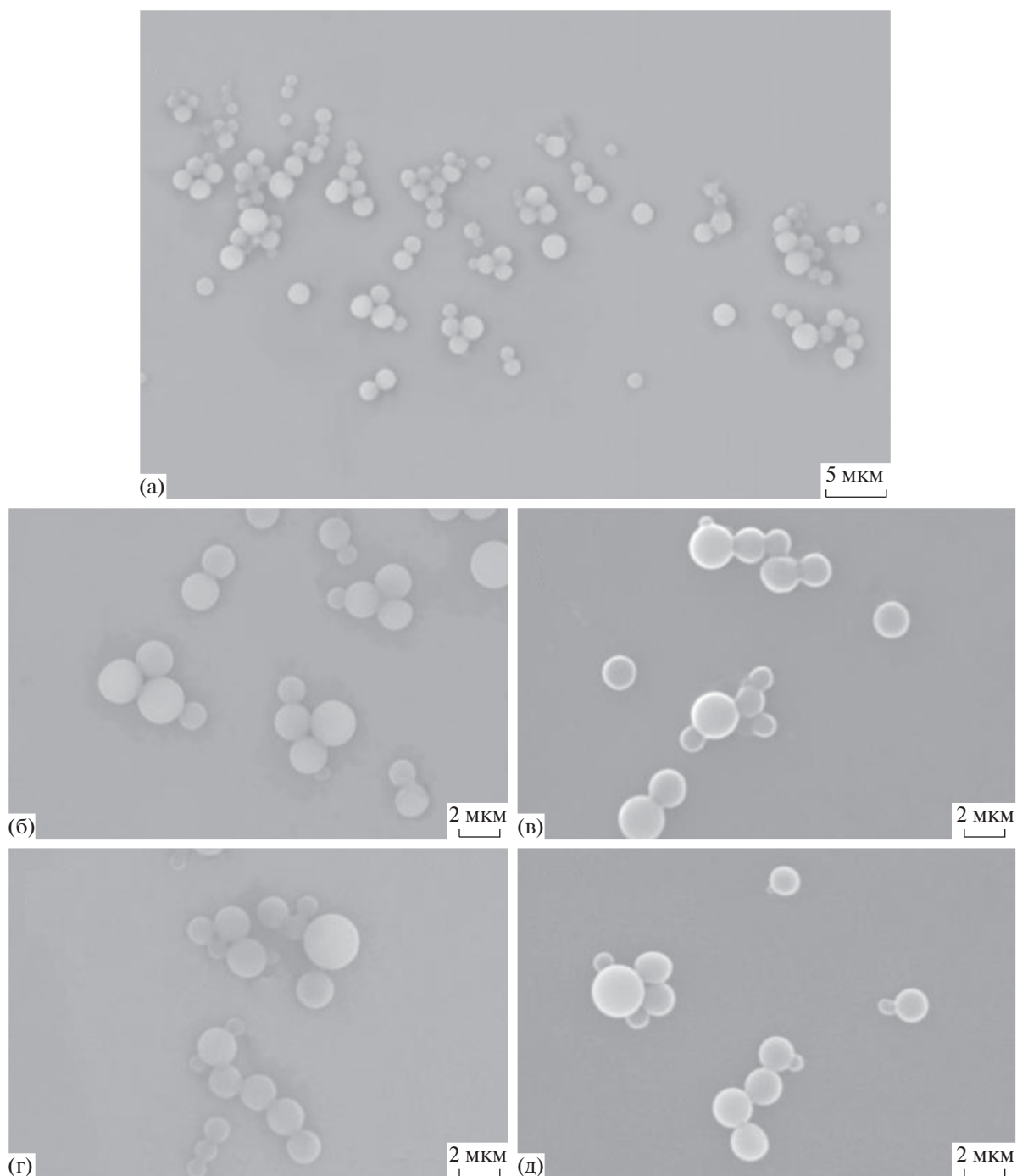
Как показано на рис. 6д,  $\langle R \rangle$  микросфер ИАС-4 составляет 858, 751, 612, 583 и 561 нм для образ-



**Рис. 4.** (а) СЭМ-изображение с малым увеличением коллоидных микросфер IAC-4, полученных из образца 7.2 мл/ч; (б–д) типичные СЭМ-изображения коллоидных микросфер IAC-4 для образцов 3.6, 5.4, 7.2 и 12 мл/ч соответственно.

цов со скоростью добавления воды 3.6, 5.4, 7.2, 10 и 12 мл/ч, соответственно. Данные, полученные методом ДРС (рис. 6ж–би), показывают, что  $\langle R \rangle$  коллоидных микросфер IAC-4 составляет 767, 689, 676, 629 и 586 нм для образцов со скоростью добавления воды 3.6, 5.4, 7.2, 10 и 12 мл/ч соот-

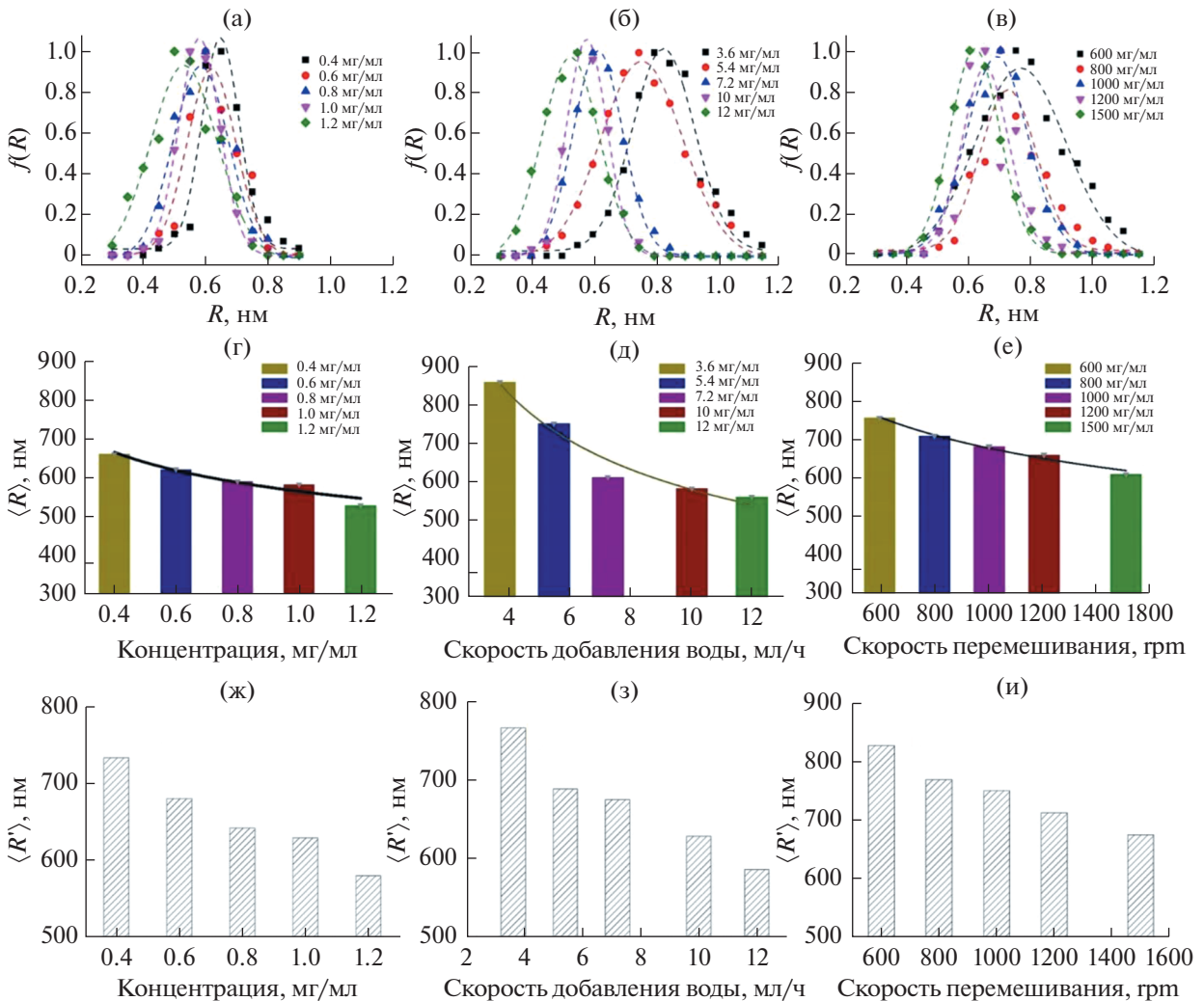
ветственно. С увеличением скорости добавления воды, образование новых ядер и рост образовавшихся ядер будет происходить быстрее, так как скорость осаждения IAC-4 увеличивается, а размер образовавшихся коллоидных микросфер становится меньше [27]. Таким образом, по мере



**Рис. 5.** (а) СЭМ-изображение коллоидных микросфер IAS-4 с малым увеличением, полученное из образца 600 об./мин; (б–д) типичные СЭМ-изображения коллоидных микросфер IAS-4 для образцов 600, 800, 1000 и 1200 об./мин соответственно.

увеличения скорости перемешивания, размер коллоидных микросфер становится меньше, как показано на рис. 6е ( $\langle R \rangle = 759, 712, 685, 663$  и  $612$  нм для образцов со скоростью перемешивания 600, 800, 1000, 1200 и 1500 об./мин), что дополнительно подтверждается на рис. 6и ( $\langle R' \rangle = 828, 770, 751, 713$

и  $675$  нм для образцов со скоростью перемешивания 600, 800, 1000, 1200 и 1500 об./мин). Как обсуждалось выше, с увеличением скорости перемешивания смешанный растворитель быстро обедняется веществом, и образование новых ядер и рост образовавшихся ядер происходят быстрее



**Рис. 6.** (а–в) Радиус ( $R$ ) и полидисперсность коллоидных микросфер IAC-4 для трех групп экспериментов с различными условиями самосборки: концентрация IAC-4, скорость добавления воды и скорость перемешивания соответственно; (г–е) зависимость среднего радиуса ( $\langle R \rangle$ ) коллоидных микросфер от концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания соответственно; (ж–и) зависимость среднего гидродинамического радиуса ( $\langle R' \rangle$ ) коллоидных микросфер от концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания соответственно.

[27]. Это может объяснить экспериментальные данные о том, что размер полученных коллоидных микросфер оказывается меньше для образца с более высокой скоростью перемешивания.

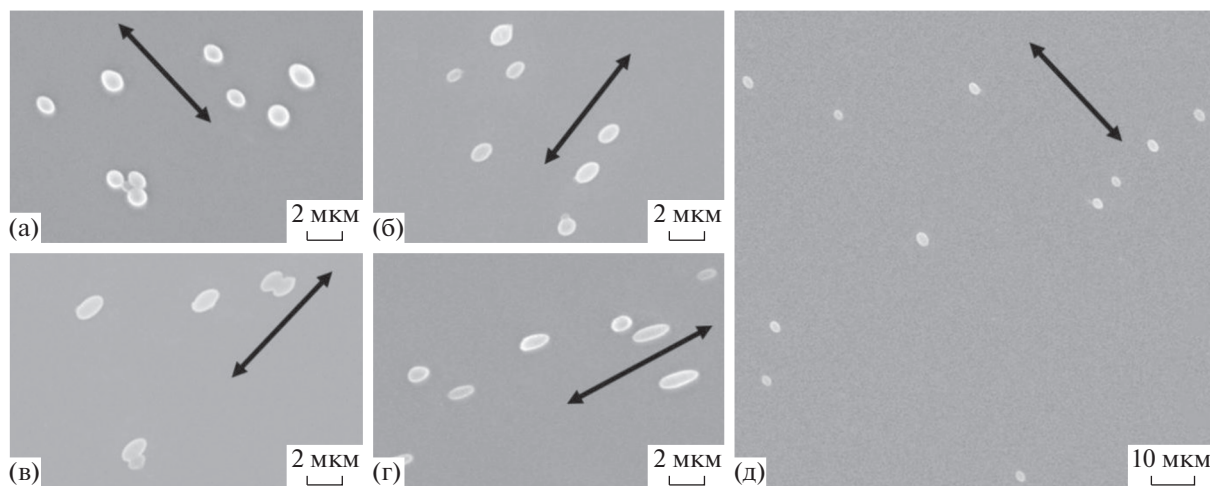
На основании экспериментальных результатов и теоретического анализа можно заключить, что коллоидные микросферы IAC-4 с различными размерами могут быть получены путем контролируемого регулирования условий самосборки концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания. Эти частицы, в свою очередь, могут быть использованы в качестве стартового материала для контролируемого формирования анизотропных частиц с заданной морфологией, длиной короткой и длинной осей и

осевым соотношением посредством фотоиндуцированной деформации.

#### Фотоиндуцированная деформация микросфер IAC-4

Для контролируемого получения анизотропных частиц с различными размерами и морфологией, фотоиндуцированная деформация коллоидных микросфер IAC-4 в твердом состоянии проводилась с помощью вертикального облучения линейно поляризованным лазерным лучом ( $\lambda = 488$  нм) с варьируемыми временем облучения и мощностью. Известно, что движущей силой фотоиндуцированной деформации азомикросфер является транс-цис фотоизомеризация азобензольных молекул, вызывающая макроскопический перенос массы





**Рис. 7.** (а–г) Типичные СЭМ-изображения деформированных частиц с временем облучения 1, 3, 5 и 7 мин соответственно; (д) СЭМ-изображения эллиптических частиц при малом увеличении с временем облучения 3 мин. Направленные двойные стрелки соответствует направлению поляризации лазерного луча.

вдоль направления поляризации [7, 10, 12, 13]. Длина короткой оси и начальная длина основной оси деформированных частиц тесно связаны с диаметром азомикросфер, который можно точно контролировать, регулируя условия самосборки за счет изменения концентрации ИАС-4, скоростей добавления воды и перемешивания, как обсуждалось выше. В то же время, длина основной оси, соотношение осей и морфология деформированных частиц определяются законом влияния фотоиндуцированной деформации. В данной работе коллоидные микросферы ИАС-4 ( $\langle R \rangle = 685$  нм, что является средним размером среди вышеуказанных образцов, как показано на рис. 5г) далее используются в качестве материала для разработки технологии контролируемого получения анизотропных частиц с заданной длиной основной оси, осевым отношением и морфологией путем регулирования параметров лазерной обработки, таких как время облучения, мощность облучения и так далее.

Как показано на рис. 7, растянутая деформация микросфер ИАС-4 наблюдается при вертикальном облучении лазерным лучом с мощностью  $40 \text{ мВт/см}^2$ , причем растянутая деформация происходит вдоль направления поляризации лазерного луча. При увеличении времени облучения от 1 до 5 мин можно легко обнаружить, что степень деформации микросфер увеличивается, и микросферы ИАС-4 превращаются в анизотропные частицы с эллипсоидной морфологией. При увеличении времени облучения до 7 мин анизотропные частицы с эллипсоидной морфологией деформируются в анизотропные частицы с морфологией, напоминающей стержень.

Чтобы количественно исследовать естественный закон фотоиндуцированной деформации для точного контроля размера и морфологии ани-

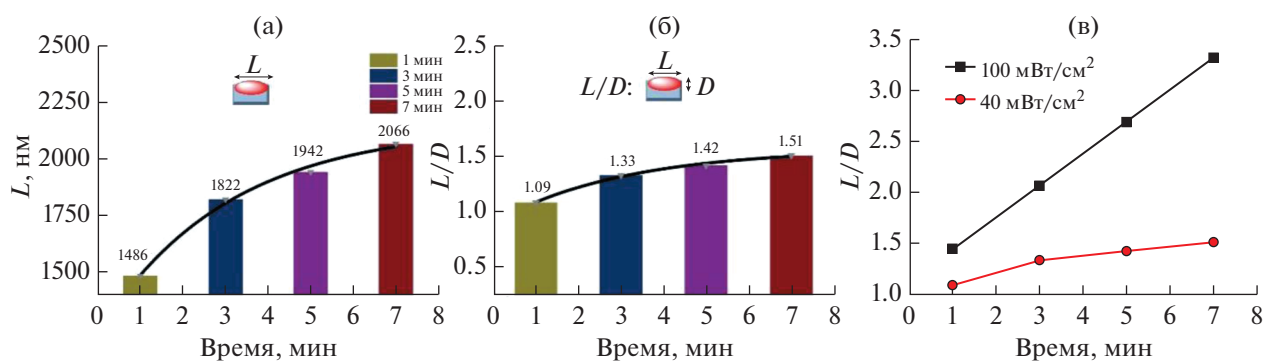
зотропных частиц, средняя длина ( $L$ ) длинной оси и среднее осевое отношение ( $L/D$ ) деформированных частиц были статистически оценены для ансамбля из более, чем 100 деформированных частиц с помощью метода СЭМ. Как показано на рис. 8а, средняя длина длинной оси становится больше по мере увеличения времени облучения лазерным лучом ( $\lambda = 488$  нм,  $40 \text{ мВт/см}^2$ ) от 1 до 7 мин, что можно представить в виде следующей зависимости (уравнение (3)),

$$y = A \exp\left(-\frac{x}{t}\right) + y_0, \quad (3)$$

где  $A = 909.39$ ,  $t = 3.04$ ,  $y_0 = 2143.76$ . На рис. 8б представлен  $L/D$  деформированных частиц, который увеличивается с 1.09 до 1.51 по мере увеличения времени облучения лазерным лучом (488 нм,  $40 \text{ мВт/см}^2$ ) с 1 до 7 мин. Это также может быть определено уравнением (3), где  $A = -0.66$ ,  $t = 3.00$ ,  $y_0 = 1.57$ . Наконец, при увеличении мощности лазерного луча ( $\lambda = 488$  нм) с 40 до  $100 \text{ мВт/см}^2$  при том же времени облучения, как показано в нашей работе [27],  $L/D$  деформированных частиц увеличивается, как показано на рис. 8в. Таким образом, с помощью точного контроля размера коллоидных микросфер ИАС-4, анизотропные микрочастицы с заданной морфологией, длиной осей, а также осевым отношением могут быть получены посредством фотоиндуцированной деформации коллоидных микросфер ИАС-4.

## ВЫВОДЫ

Коллоидные микросферы ИАС-4 с заданным размером могут быть контролируемо получены путем самосборки посредством капельного добавления воды в раствор ТГФ. При увеличении



**Рис. 8.** (а) Зависимость средней длины ( $L$ ) главной оси деформированных частиц от времени облучения ( $\lambda = 488$  нм, 40 мВт/см<sup>2</sup>); (б) зависимость среднего осевого отношения ( $L/D$ ) деформированных частиц от времени облучения ( $\lambda = 488$  нм, 40 мВт/см<sup>2</sup>); (в)  $L/D$  деформированных частиц для мощности облучения 100 мВт/см<sup>2</sup> ( $\lambda = 488$  нм).

концентрации ИАС-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания в ограниченном диапазоне, размер коллоидных микросфер уменьшается. Эта зависимость может обеспечить эффективный контроль размера коллоидных микросфер, сформированных из азомолекулярных материалов, путем регулирования условий самосборки: концентрации, скорости добавления плохого растворителя и скорости перемешивания. При перпендикулярном облучении поляризованным лазерным лучом ( $\lambda = 488$  нм) микросферы ИАС-4 могут постепенно растягиваться в анизотропные микрочастицы вдоль направления поляризации лазерного луча по мере увеличения времени облучения и мощности лазера. При времени облучения лазерным пучком 1 мин (40 мВт/см<sup>2</sup>) средняя длина главной оси и среднее осевое отношение деформированных частиц с эллипсоидной морфологией составляют 1486 нм и 1.085 соответственно. При увеличении времени облучения до 7 мин деформированные частицы трансформируются в стержнеподобную морфологию со средней длиной главной оси и средним осевым отношением 2066 нм и 1.508 соответственно. Полученные результаты подтверждают высокую эффективность разработанного метода для контролируемого получения анизотропных микрочастиц с заданным размером и морфологией путем самосборки и фотоиндуцированной деформации азомолекулярных микросфер, которые могут найти применение в области катализа, биотехнологии, чистой энергетики, высвобождения лекарств и так далее.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана специальным ключевым проектом инновации технологий и развития приложений Чунцина (№ cstc2020jcsx-dxwtVx0025), фондом научных исследований Чунцинского технологического университета (№ 2019ZD110) и национальным фондом естественных наук Китая (№ 51703125).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы подтверждают отсутствие конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar G.S., Neckers D.C. Photochemistry of azobenzene-containing polymers // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 1915–1925.
2. Natansohn A., Rochon P. Photoinduced motions in azo-containing polymers // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 4139–4176.
3. Lee S., Kang H.S., Park J.K. Directional photofluidization lithography: micro/nanostructural evolution by photofluidic motions of azobenzene materials // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 2069–2103.
4. Akbas H., Aydemir M. Interfacial and micellar properties of anionic azo dye-surfactant binary systems // Colloid Journal. 2008. V. 70. P. 541–548.
5. Rochon P., Batalla E., Natansohn A. Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 136–138.
6. Kim D.Y., Tripathy S.K., Li L., Kumar J. Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 1166–1168.
7. Wang D.R., Wang X.G. Amphiphilic azo polymers: molecular engineering, self-assembly and photoresponsive properties // Prog. Polym. Sci. 2013. V. 38. P. 271–301.
8. He X.Z., Gao Y.F., Zheng J.J., Li X.Y., Meng F.B., Hu J.S. Chiral photosensitive side-chain liquid crystalline polymers – synthesis and characterization // Colloid Polym. Sci. 2016. V. 294. P. 1823–1832.
9. Tian J.W., Liu Z.T., Wu C.C., Jiang W.L., Chen L.L., Shi D.D., Zhang X.S., Zhang G.X., Zhang D.Q. Simultaneous incorporation of two types of azo-groups in the side chains of a conjugated D–A polymer for logic control of the semiconducting performance by light irradiation // Adv. Mater. 2021. V. 33. P. 2005613.
10. Wang Z.N., Huang H., Hsu C., Wang X.G. Azo molecular glass patterning from chiral submicron pillar array to self-organized topographic transition via irradiation

- with circularly polarized light // *Adv. Optical. Mater.* 2021. V. 9. P. 2100922.
11. *Younis M., Long J., Peng S., Wang X., Chai C.P., Bogliotti N., Huang M.* Reversible transformation between azo and azonium bond other than photoisomerization of azo bond in main-chain polyazobenzenes // *J. Phys. Chem. Lett.* 2021. V. 12. P. 3655–3661.
  12. *Ke K., Du Z., Chang X., Ren B.* A dual stimuli-responsive amphiphilic polymer: reversible self-assembly and rate-controlled drug release // *Colloid Polym. Sci.* 2017. V. 295. P. 1851–1861.
  13. *Hu D.W., Chang X.H., Xu Y.Q., Yu Q.L., Zhu Y.T.* Light-enabled reversible shape transformation of block copolymer particles // *ACS Macro. Lett.* 2021. V. 10. P. 914–920.
  14. *Rochon P., Bissonnette D., Natansohn A., Xie S.* Azo polymers for reversible optical storage. III. Effect of film thickness on net phase retardation and writing speed // *Appl. Optics.* 1993. V. 32. P. 7277–7280.
  15. *Ikeda T., Mamiya J.I., Yu Y.L.* Photomechanics of liquid-crystalline elastomers and other polymers. *Angew // Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 506–528.
  16. *Young K.L., Ross M.B., Blaber M.G., Rycenga M., Jones M.R., Zhang C., Senesi A.J., Lee B., Schatz G.C., Mirkin C.A.* Using DNA to design plasmonic metamaterials with tunable optical properties // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 653–659.
  17. *Rhodes R., Asghar S., Krakow R., Horie M., Wang Z., Turner M.L., Saunders B.R.* Hybrid polymer solar cells: from the role colloid science could play in bringing deployment closer to a study of factors affecting the stability of non-aqueous ZnO dispersions // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2009. V. 343. P. 50–56.
  18. *Nagarwal R.C., Kant S., Singh P.N., Maiti P., Pandit J.K.* Polymeric nanoparticulate system: a potential approach for ocular drug delivery // *J. Control. Release.* 2009. V. 136. P. 2–13.
  19. *Tang B., Gao E.L., Xiong Z.Y., Dang B., Xu Z.P., Wang X.G.* Transition of graphene oxide from nanomembrane to nanoscroll mediated by organic solvent in dispersion // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. P. 5951–5960.
  20. *Glotzer S.C., Solomon M.J.* Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. P. 557–562.
  21. *Wang Y., Wang Y.F., Zheng X.L., Yi G., Scanna S., Pine D.J., Weck M.* Three-dimensional lock and key colloids // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 6866–6869.
  22. *Deng Y.H., Zhao H.J., Qian Y., Lu L., Wang B.B., Qiu X.Q.* Hollow lignin azo colloids encapsulated avermectin with high anti-photolysis and controlled release performance // *Ind. Crop. Prod.* 2016. V. 87. P. 191–197.
  23. *Nakano H., Takahashi T., Kadota T., Shirota Y.* Formation of a surface relief grating using a novel azobenzene-based photochromic amorphous molecular material // *Adv. Mater.* 2002. V. 14. P. 1157–1160.
  24. *Ishow E., Bellaiche C., Bouteiller L., Nakatani K., Delaire J.A.* Versatile synthesis of small NLO-active molecules forming amorphous materials with spontaneous second-order NLO response // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 15744–15745.
  25. *Tang B., Xiong Z.Y., Yun X.W., Wang X.G.* Rolling up graphene oxide sheets through solvent-induced self-assembly in dispersions // *Nanoscale.* 2018. V. 10. P. 4113–4122.
  26. *Guo M.C., Xu Z.D., Wang X.G.* Photofabrication of two-dimensional quasi-crystal patterns on UV-curable molecular azo glass films // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 2740–2745.
  27. *Tang B., Zhou Y.Q., Xiong Z.Y., Wang X.G.* Photodeformable microspheres from an azo molecule containing a 1,4,3,6-dianhydrosorbitol core and cinnamate peripheral groups // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 64203–64207.
  28. *Tang B., Huang H., Wu B., Li X., Wang X.G.* Self-assembled azo molecular glass microspheres with rapid photoinduced deformation // *Chem. Res. Chin. Univ.* 2019. V. 40. P. 548–554.
  29. *Li Y.B., He Y.N., Tong X.L., Wang X.G.* Photoinduced deformation of amphiphilic azo polymer colloidal spheres // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 2402–2403.
  30. *Eghrary S.H., Zarghami R., Martinez F., Jouyban A.* Solubility of 2-butyl-3-benzofuranyl 4-(2-(diethylamino)ethoxy)-3,5-diiodophenyl ketone hydrochloride (Amiodarone HCl) in ethanol + water and *N*-methyl-2-pyrrolidone + water mixtures at various temperatures // *J. Chem. Eng. Data.* 2012. V. 57. P. 1544–1550.
  31. *Jouyban A.* Review of the cosolvency models for predicting solubility of drugs in water–cosolvent mixtures // *J. Pharm. Sci.* 2008. V. 11. P. 32–58.
  32. *Ma H., Qu Y., Zhou Z., Wang S., Li L.* Solubility of thiotriazinone in binary solvent mixtures of water + methanol and water + ethanol from (283 to 330) K // *J. Chem. Eng. Data.* 2012. V. 57. P. 2121–2127.