

支化侧链偶氮无规共聚物中空和类囊泡聚集体研究*

李南 王晓工**

(清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘要 研究了支化侧链型偶氮无规共聚物(PMAPB₆P-AA)在THF/H₂O混合溶液中的自组装行为.研究发现,通过缓慢增加体系的水含量,可以制备出具有中空结构的非球形聚集体.调节聚合物的初始浓度,可以得到不同粒径的聚集体.聚集体中偶氮生色团的光致异构化速率与异构化程度随聚合物初始浓度的增大而减小.在此基础上,采用更加缓慢的增加水含量的方法,使聚合物分子进行充分的疏水聚集与H-聚集,制备出类囊泡状聚集体.在紫外光照射条件下,观察到类囊泡聚集体发生了光致解聚集.

关键词 支化侧链, 偶氮无规共聚物, 中空聚集体, 囊泡状聚集体, H-聚集, 光响应性

含芳香族偶氮生色团的聚合物(简称偶氮聚合物)具有独特的光响应特性,是目前国内外研究的热点^[1-3].偶氮聚合物所含的生色团能够发生光致顺反异构反应,通过光照可引发聚合物结构和性能变化.偶氮聚合物作为光响应性材料在光通讯、光调控等领域具有很好的应用前景^[4-7].

含有生色团的分子易形成分子间 π - π 聚集体.这种聚集来源于生色团共轭结构所包含 π 电子间的强作用^[8].由 π - π 相互作用形成的分子间聚集体,其特点是分子间距明显减小,生色团间的耦合作用相对较强.按照聚集体吸收峰和单分子吸收峰的相对位置, π - π 聚集可以分类为H-聚集(H-Aggregation)和J-聚集(J-Aggregation).H-聚集体的吸收峰相对于单分子吸收峰发生蓝移(即最大吸收峰向短波长方向移动),而J-聚集体的吸收峰相对于单分子吸收峰则发生红移(即最大吸收峰向长波长方向移动)^[9,10].偶氮生色团在一定条件下也可以形成 π - π 聚集体,通常为H-聚集^[11-13].

近年来,一些研究探讨了H-聚集在偶氮聚合物及其自组装体系中的形成和作用,涉及的聚合物包括偶氮无规共聚物^[14,15]、偶氮嵌段共聚物^[16,17]和偶氮超支化共聚物^[18,19]等.作者前期的研究工作表明,具有支化侧链结构的偶氮共聚物在混合溶液中可以形成H-聚集体^[14,15].此外,此类聚合物可以通过自组装形成尺寸分布较窄的胶

体球^[15].同时,利用偶氮生色团的“探针”作用,可以研究偶氮聚合物链在胶体球中的形态与排布情况.然而,有关H-聚集与亲疏水聚集之间的关系,H-聚集作用能否引起此类偶氮聚合物聚集体发生形貌转变等,鲜见有研究和文献报道.

本研究利用一种支化侧链型偶氮无规共聚物(PMAPB₆P-AA),对上述问题进行了系统研究.当水含量缓慢增加时,PMAPB₆P-AA通过疏水聚集与H-聚集协同作用,在THF-H₂O混合溶液中倾向形成中空结构非球形聚集体.并在适当条件下,可形成类囊泡结构.

1 实验部分

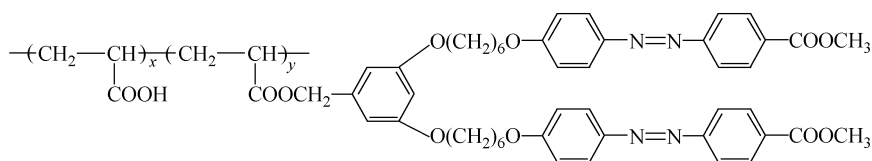
1.1 实验原料

本文研究的聚合物为支化侧链型偶氮共聚物(PMAPB₆P-AA),其分子结构如图1所示.该聚合物是通过聚丙烯酰氯与相应的端羟基支化偶氮小分子进行酯化反应,再经进一步水解反应得到.该聚合物可视为聚丙烯酸和偶氮聚丙烯酸酯的无规共聚物.该聚合物的合成及表征已在前文中报道^[14].本文所用的聚丙烯酰氯的数均分子量 $M_n=4500$,多分散系数为2.46.将含偶氮苯基团的单体单元数占总单体单元数的比值定义为偶氮聚合物的官能化度(DF).通过元素分析数据计算,所用样品的官能化度为14.4%.

* 2012-09-26 收稿,2012-11-16 修稿.

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

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12313

Fig. 1 Chemical structure of PMAPB₆P-AA

1.2 聚集体的制备

称取一定量的 PMAPB₆P-AA 溶解在 THF 中, 配置成不同浓度的溶液, 放置 72 h 以上待用. 量取 1.0 mL 聚合物溶液置称量瓶中, 在 78-1 型磁力搅拌器搅拌下, 使用注射泵以一定速率向溶液中滴入 4.0 mL 的水 (体系水含量 80 vol%), 用 THF/water 为 1/4 (V/V) 的混合溶液稀释至 12 mL, 敞口挥发以除去残留的溶剂 THF, THF 的挥发速率约为 0.2 mL/h.

1.3 聚集体的光响应研究

偶氮生色团顺式-反式异构实验采用 Cole Parmer 公司 L-97600-05 long wave UV lamp 加 L-09819-23 filter 为光源, 波长为 365 nm, 对样品进行垂直照射. 离光源 38 cm 处的光强为 7000 μW/cm², 离光源 5 cm 处的光强为 21000 μW/cm². 样品放置位置距离光源 15 cm 处, 环境温度为 30 °C. 实验中每隔一定辐照时间测量样品的紫外-可见吸收光谱, 所用仪器为 Perkin Elmer Lambda Bio-40 型紫外可见光谱仪.

1.4 聚集体的尺寸表征

动态光散射采用德国 ALV 公司 DLS/SLS-5022F 型静态/动态激光光散射仪 (装有 CGS-8F 测角仪系统和 ALV/LSE-5003 型 multi-τ 数字时间相关器) 进行测定, 光源为 JDS Uniphase 固体激光器, 输出功率 22 mW, 波长为 632.8 nm. 测量角度为 15°, 实验温度 (25 ± 0.1) °C. 采用 Millex 公司 0.45 μm 或 1.0 μm 微孔过滤器, 在测试前对所有聚集体悬浮液样品过滤以除去体系中的灰尘.

1.5 聚集体的形貌表征

利用 JEOL-JEM-1200EX 透射电镜 (TEM) 观察聚集体形貌, 加速电压为 120 kV, 样品通过将悬浮液滴加在覆有聚合物膜的铜网上干燥得到, 无需染色处理. 扫描电镜 (SEM) 照片采用 Hitachi S-5500 型仪器得到, 加速电压为 30 kV.

2 结果与讨论

2.1 THF/H₂O 混合溶液中 H-聚集体的生成

紫外-可见光谱分析表明, PMAPB₆P-AA 在 THF/H₂O 混合溶液中可形成 H-聚集体. 图 2 为 PMAPB₆P-AA 在 THF 溶剂以及 THF/H₂O 混合溶液中的紫外-可见光谱. PMAPB₆P-AA 在 THF 溶剂中的初始浓度 (c_p) 为 0.6 mg/mL. PMAPB₆P-AA 在 THF 中最大吸收峰位置 (λ_{max}) 为 365 nm (曲线 a), 由于 THF 是偶氮生色团的良溶剂, 因此, 365 nm 吸收峰对应溶液中“分散的”偶氮生色团的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁. 当加入水含量小于 80 vol% 时, PMAPB₆P-AA 溶液的吸收光谱与在 THF 中基本相同, λ_{max} 为 365 ± 1 nm. 当加入水含量达到 80 vol% 时, 紫外-可见光谱上出现“双峰” (曲线 b), 除 365 nm 外, 在 ca. 330 nm 附近出现新的吸收峰. 上述光谱特征表明, 此时体系中存在“分散的”和 H-聚集的偶氮生色团. 当水含量达到 90 vol% 时 (曲线 c), 365 nm 附近的吸收峰基本消失, 只剩下 ca. 330 nm 的吸收峰. 说明该水含量下, 体系中绝大多数偶氮生色团以 H-聚集体形态存在.

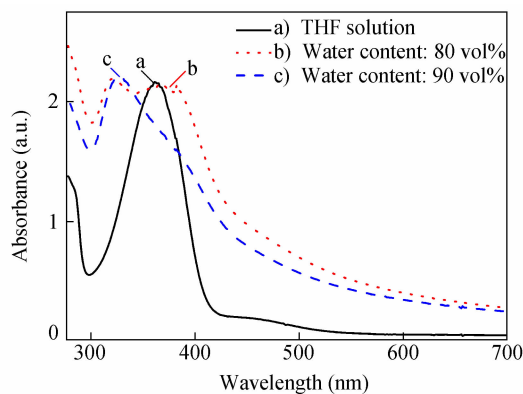


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of PMAPB₆P-AA in the mixture of THF and H₂O: (a) THF solution, (b) water content of 80 vol% and (c) water content of 90 vol%

值得注意的是,当水含量达到 80 vol% 时,光谱中“双峰”的强度是随时间变化的.将体系密闭在容器中放置数小时,365 nm 处吸收峰的强度将明显减弱,表明这个过程中不断有“分散的”生色团聚集形成新的 H-聚集体.可见 PMAPB₆P-AA 在 THF/H₂O 混合溶液中形成 H-聚集体发生在高水含量下,且 H-聚集体是逐步形成和需要时间的.这个结论与作者先前报道的支化偶氮聚合物 POAPB₆P-AC (3,5-双{6-[4-(4'-乙氧基苯基偶氮)苯氧基]己氧基}苄基-丙烯酸酯和丙烯酸的无规共聚物)的行为相似^[15].

2.2 空心非球形聚集体的形成与表征

采用“加入沉淀剂”方法可以得到 PMAPB₆P-AA 实心胶体球.在制备过程中,量取 1.0 mL 聚合物 THF 溶液置于称量瓶中,向溶液中缓慢滴加水至 50 vol% 水含量(此时聚合物形成疏水聚集体,但尚未有 H-聚集体生成),然后立即加入大量水“淬灭”形成的聚集体结构,将残余的 THF 挥发后即可得到实心胶体球(图 3 中插图).动态光散射测得胶体球的流体力学半径($\langle R_h \rangle$)为 140 nm,分布指数($PDI = \mu_2 / \langle H \rangle^2$)为 0.06.胶体球的最大吸收峰的 λ_{max} 约为 340 nm(图 3),表明最终胶体球内部有部分 H-聚集体生成.通过与图 2 对比可知,加水快速“淬灭”使得部分生色团发生 H-聚集.

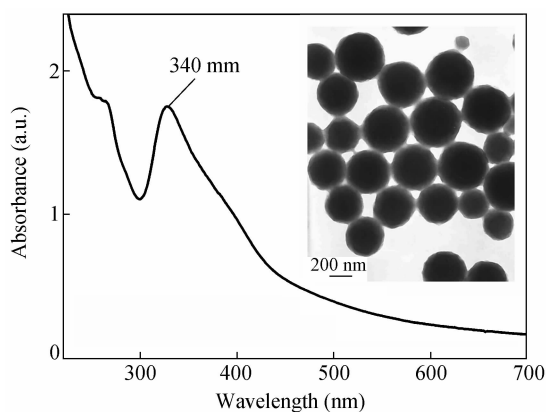


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of PMAPB₆P-AA colloidal spheres

Preparation condition: the water addition rate was 0.5 $\mu\text{L/s}$; c_p (polymer initial concentration in THF) was 0.6 mg/mL.

Insert: typical TEM image of the PMAPB₆P-AA colloidal spheres

研究表明,改变滴加水的速率和方式,体系中形成聚集体的形貌会发生明显变化.如果水含量的增加是缓慢的,即将水缓慢滴加至 80 vol% (开始形成 H-聚集体时的水含量),然后将体系用水含量 80 vol% 的 THF/H₂O 混合溶液进行稀释,再将体系中的 THF 缓慢挥发去除.此时,体系中形成的是非球形聚集体.图 4 为不同初始浓度下制备的聚集体 TEM 照片,图 5 给出了聚集体的流体力学半径($\langle R_h \rangle$)及紫外-可见光谱中最大吸收

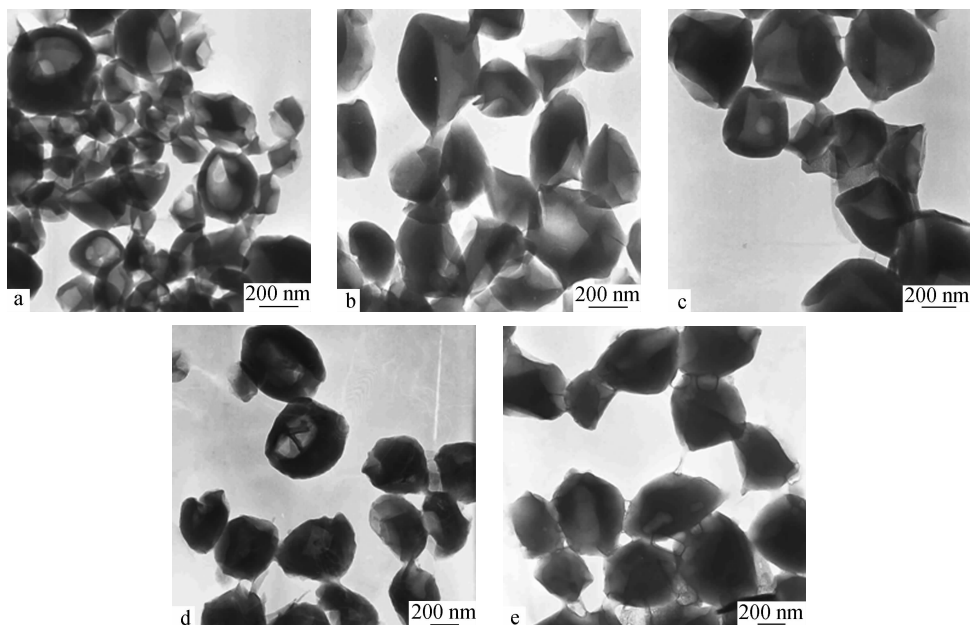


Fig. 4 Typical TEM images of the PMAPB₆P-AA non-spherical hollow aggregates formed in the dispersions with different c_p values: (a) 0.4, (b) 0.6, (c) 0.8, (d) 1.0 and (e) 1.2 mg/mL

The water addition rate was 0.5 $\mu\text{L/s}$.

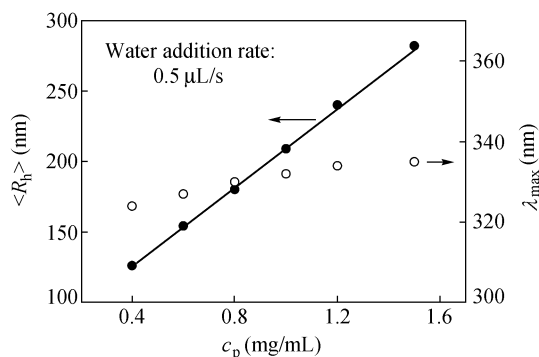


Fig. 5 Relationship of the average hydrodynamic radius ($\langle R_h \rangle$) and λ_{\max} of the PMAPB₆P-AA non-spherical hollow aggregates with c_p

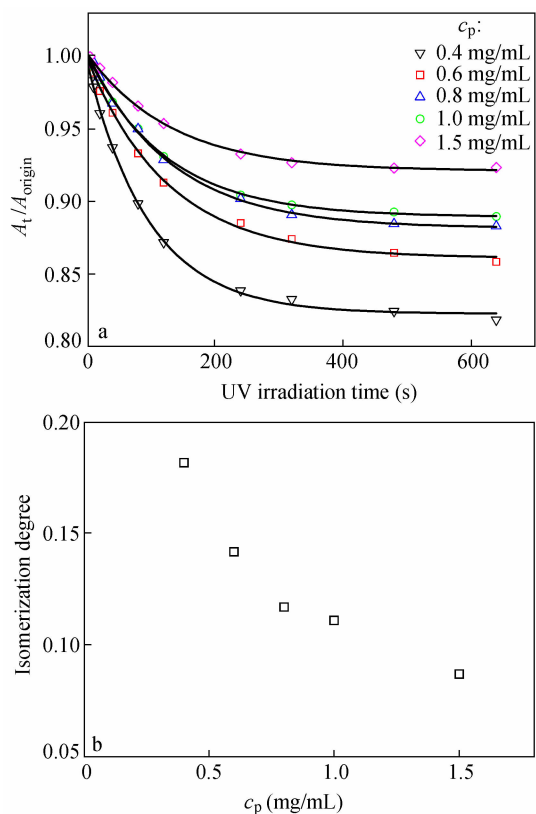


Fig. 6 (a) Plot of the relative absorbance (A_t/A_{origin}) of PMAPB₆P-AA non-spherical hollow aggregates in water versus the irradiation time period and (b) plot of the photoisomerization degree at the photostationary state versus c_p

峰的位置(λ_{\max})与聚合物初始浓度(c_p)的关系. TEM 观察显示,这些粒子均呈非球形形貌和不同程度的中空结构.动态光散射结果表明,随初始浓度的增加,聚集体的 $\langle R_h \rangle$ 逐渐增大,这与 TEM 观察结果相一致.此外,聚集体的 λ_{\max} 介于 324 nm 和 335 nm 之间. λ_{\max} 的蓝移程度明显大于相

对应的球形实心胶体球(当初始浓度为 0.4 ~ 1.5 mg/mL 时,胶体球的 λ_{\max} 为 338 ~ 346 nm).表明非球形中空粒子中偶氮生色团的 H-聚集程度明显高于实心胶体球.

Table 1 Kinetics parameters obtained from the curve fitting for the dispersions of PMAPB₆P-AA non-spherical hollow aggregates

c_p (mg/mL)	$\langle R_h \rangle$ (nm)	A_0	A_1	T_1 (s)	χ^2 ^a
0.4	126	0.82	0.17	96.8	9.9×10^{-6}
0.6	155	0.86	0.14	126.8	5.4×10^{-6}
0.8	180	0.88	0.12	127.1	1.0×10^{-5}
1.0	209	0.89	0.11	131.0	2.5×10^{-6}
1.5	282	0.92	0.08	132.1	2.5×10^{-6}

^a Here χ^2 is the mean squared error of the fitting.

为表征反式构型到顺式构型的异构化反应,采用 365 nm 波长的紫外光对 PMAPB₆P-AA 空心聚集集体进行不同时间的辐照,并测试辐照后的紫外-可见光谱.相对吸收强度 A_t/A_{origin} 代表样品在光照 t 秒后的反式异构体的数量. A_t/A_{origin} 的值随时间 t 变化关系反映了光致异构化反应的动力学性质.图 6(a) 给出了不同初始浓度下 PMAPB₆P-AA 制备的空心聚集集体的紫外-可见光谱相对吸收强度随紫外光辐照时间的变化曲线. A_t/A_{origin} 随 t 的变化规律符合一级指数衰减函数:

$$A_t/A_{\text{origin}} = A_0 + A_1 \exp(-t/T_1) \quad (1)$$

表 1 给出了对 (A_t/A_{origin}) 随 t 的变化规律进行拟合得到的参数.特征衰减时间 T_1 为 $A_t/A_{\text{origin}} - A_0$ 衰减为初始值 $1/e$ 时所对应的时间. T_1 反映了衰减速率的大小,可以用来表征偶氮生色团顺反异构发生的快慢.可以看出这些聚集体的特征衰减时间 T_1 都比较长;相比较而言,PMAPB₆P-AA 分子在 THF 溶液中的 T_1 仅为 6.9 s.当生色团形成 H-聚集集体后,会减小偶氮生色团周围的空间,使异构化反应进行变得较为困难.此外,还可看出随初始浓度或粒子尺寸的增大,偶氮生色团的 T_1 不断增大.其原因可能是,当粒子尺寸增加时,聚集体外层的偶氮分子会对内部分子产生较大的光“屏蔽”效应,因此生色团的光响应速率将变慢.

研究聚集体的光致顺反异构化程度 (isomerization degree),也可以为我们提供聚集集体内部结构的信息.光致顺反异构化程度可按下式进行计算:

$$\text{Isomerization degree} = (A_{\text{origin}} - A_s)/A_{\text{origin}} \quad (2)$$

式中 A_{origin} 为光照前 λ_{\max} 的最大吸收, A_s 为光照后体系达到光稳态时在相同波长处的吸收值.图 6

(b) 为 $\text{PMAPB}_6\text{P-AA}$ 非球形聚集体光致顺反异构化程度随初始浓度的变化曲线. 可以看出, 聚集体中生色团的异构化程度均比较低, 最大仅为 18.2%, 且随聚集体尺寸的增大而不断减小. 异构化程度最低的仅有 8.7%, 即仅有 8.7% 的偶氮生色团发生了顺反异构化反应. 可见在非球形中空聚集体中, 偶氮生色团发生顺反异构是相当困难的. 除了偶氮生色团周围的自由体积很小以外, 偶氮基团之间的 H-聚集也是制约生色团发生顺反异构的重要原因^[8].

2.3 类囊泡聚集体的形成及光响应性

如果采用更为缓慢的水含量增长速率, 可以得到类囊泡的聚集体结构. 在制备过程中, 向初始浓度 0.2 mg/mL $\text{PMAPB}_6\text{P-AA}$ 的 THF 溶液 (1 mL) 中, 滴加入 0.3 mL 水 (体系水含量 23 vol%,

此时聚合物分子尚未开始疏水聚集), 然后用水含量 23 vol% 的 THF/ H_2O 混合溶液将体系稀释至 18 mL, 并敞口挥发掉体系中的 THF. 这个过程中水含量增加十分缓慢, 聚合物的疏水聚集与 H-聚集都有充分的时间进行. 图 7 给出了制备得到的聚集体电子显微镜照片, 其中图 7(a) 为聚集体的 TEM 照片, 图 7(b) 为 SEM 照片. 从图 7(a) 可以看出聚集体具有类似囊泡的结构, 在 TEM 样品制作过程中, 当聚集体从水中析出并在铜网上吸附和沉积时, 因干燥脱水类囊泡聚集体表面向内发生塌陷而形成褶皱. 在图 7(b) 的 SEM 照片中也可以清楚的看到这些褶皱. 如果将凸起的褶皱视作双层囊泡壁折叠起来的结果, 可以估算出囊泡壁的厚度大约为 6~8 nm.

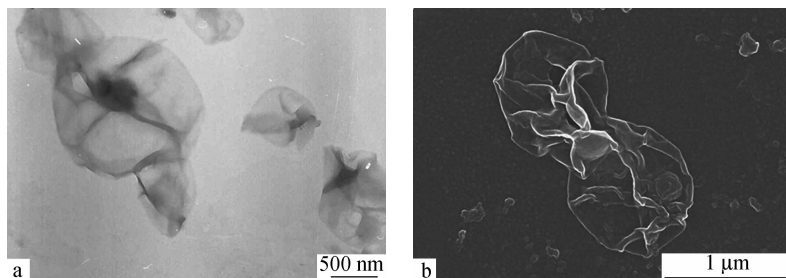


Fig. 7 (a) Typical TEM image and (b) typical SEM image of the $\text{PMAPB}_6\text{P-AA}$ "vesicle-like" aggregates formed in the dispersions

H-聚集是 π - π 近程相互作用, 只有当生色团充分靠近时才能发生. 因此, 相对于疏水聚集而言, H-聚集是一个较慢的过程. 对上述制备过程的分析表明, 只有当 H-聚集程度较高时, 体系才能形成中空聚集体或类囊泡结构. 在关于多分散偶氮聚合物实心胶体球研究中, 作者曾提出“逐步疏水聚集”机理来解释实心球的形成过程^[20]. 认为在加入大量水进行“淬灭”前, 偶氮聚合物在 THF/ H_2O 混合溶液中形成了一种疏松结构的分子聚集体. 最疏水的链段分布在聚集体内部, 从内部到外部链段疏水性逐渐变差. 当加入大量水淬灭时, 疏水链段迅速向中心塌陷, 从而形成致密的内核. 在本文描述的制备条件下, 由于没有采用大量水淬灭, 而是选择让 THF 缓慢挥发 (水含量缓慢上升), 此时不会形成致密的内核. 同时由于 H-聚集体的生成, 使聚集体结构变得刚性, 难以塌缩成具有最小比表面积的球形形貌. 可以认为这种中空及类囊泡结构的形成是 H-聚集与疏水聚集发生协同作用的结果. 更确切的形成机理有待进

一步的研究与实验验证.

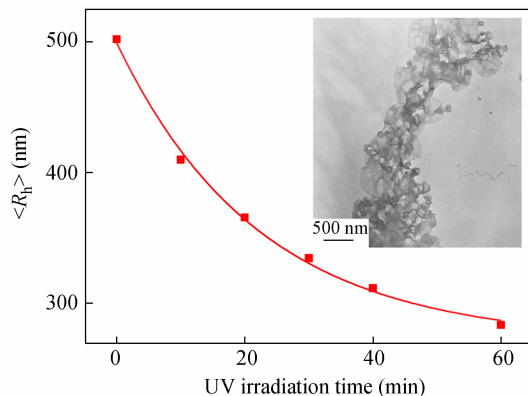


Fig. 8 Relationship between the average hydrodynamic diameter ($\langle R_h \rangle$) of the $\text{PMAPB}_6\text{P-AA}$ "vesicle-like" aggregates and the UV irradiation time

Insert: TEM image of the $\text{PMAPB}_6\text{P-AA}$ "vesicle-like" aggregates after 1 h of UV light irradiation

在紫外光辐射的条件下, 类囊泡结构可逐步发生解聚集转变. 图 8 为 $\text{PMAPB}_6\text{P-AA}$ 形成的类囊泡结构, 在紫外灯照射不同时间下 $\langle R_h \rangle$ 的变

化情况. 可以看出, 随光照时间增加聚集体 $\langle R_h \rangle$ 逐渐减小, 减小趋势符合一级指数衰减规律:

$$\langle R_h \rangle = A_0 + A_1 \exp(-t/T_1) \quad (3)$$

经过 60 min 辐照, 聚集体的 $\langle R_h \rangle$ 由 502 nm 减小到 284 nm. 图 8 中 $\langle R_h \rangle$ 随辐照时间变化拟合曲线的相关系数 $R^2 > 0.99$, 特征衰减时间 T_1 为 22.2 min. 作者认为, $\langle R_h \rangle$ 不断减小的原因应与光照过程中聚集体内部偶氮生色团反复进行的顺反异构化反应有关. 图 8 插图给出了聚集体悬浮液在紫外灯下照射 60 min 后, 聚集体的 TEM 图片. 可以看出, 辐照前尺寸达微米级的“囊泡”解聚为许多尺寸几百纳米的聚集体碎片. 这种类囊泡聚集体, 将有可能应用于光控释放体系等领域^[21].

3 结论

本文的研究结果表明, 在 H-聚集与疏水聚集协同作用下, 支化侧链型偶氮无规共聚物 (PMAPB₆P-AA) 在 THF/H₂O 混合溶液中可形成中空和类囊泡聚集体. H-聚集体的形成与体系水含量关系密切, 且对最终聚集体的形貌产生重要的影响. 当缓慢增加体系的水含量时, H-聚集体的生成使 PMAPB₆P-AA 自组装形成非球形中空聚集体. 聚集体的尺寸可以通过调节聚合物的初始浓度进行控制. 聚集体的光致异构化速率和异构化程度随初始浓度的增加而减小. 采用更为缓慢的水含量增长速率, 将得到具有类囊泡聚集体. 这种具有薄壁类囊泡结构经一定时间的紫外光照射, 会发生解聚集.

REFERENCES

- Natansonhn A, Rochon P. *Chem Rev*, 2002, 102: 4139 ~ 4175
- Ichimura K. *Chem Rev*, 2000, 100: 1847 ~ 1873
- Yu Y L, Nakano M, Ikeda T. *Nature*, 2003, 425: 145 ~ 145
- Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1166 ~ 1168
- Ikeda T, Mamiya J I, Yu Y L. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 506 ~ 528
- Liu Jian (刘剑), Wang Mingle (王明乐), Wu Xiaohua (吴晓华), Chen Xiong (陈雄), Li Yuanyuan (李园园). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2011, (7): 729 ~ 734
- Li N, Li Y B, Wang X G. *Macromolecules*, 2011, 44: 8598 ~ 8606
- Song X, Perlstein J, Whitten D G. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 7816 ~ 7817
- Fadday J F. *J Chem Phys*, 1968, 72: 1259 ~ 1264
- Spano F C, Mukamel S. *J Chem Phys*, 1989, 91: 683 ~ 700
- Hong J D, Park E S, Par A L. *Langmuir* 1999, 15: 6515 ~ 6521
- Hong J D, Jung B D, Kim C H, Kim K. *Macromolecules*, 2000, 33: 7905 ~ 7911
- Wu S, Zhang Q J, Bubeck C. *Macromolecules*, 2010, 43: 6142 ~ 6151
- Li Yaobang (李耀邦), Deng Yonghong (邓永红), Tong Xiaolan (童晓岚), Wang Xiaogong (王晓工). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2005, (6): 834 ~ 839
- Deng Y H, Li Y B, Wang X G. *Macromolecules*, 2006, 39: 6590 ~ 6598
- Feng Z, Lin L, Yan Z, Yu Y L. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31: 640 ~ 644
- Wang Y Y, Lin S L, Zang M H, Xing Y H, He X H, Lin J P, Chen T. *Soft Matter*, 2012, 8: 3131 ~ 3138
- Shi Z H, Chen D Z, Lu H J, Wu B, Ma J, Cheng R S, Fang J L, Chen X F. *Soft Matter*, 2012, 8: 6174 ~ 6184
- Zhang W Q, Xie J D, Yang Z, Shi W F. *Polymer*, 2007, 48: 4466 ~ 4481
- Li Y B, Deng Y H, Tong X L, Wang X G. *Macromolecules*, 2006, 39: 1108 ~ 1115
- Wang Y P, Han P, Xu H P, Wang Z Q, Zhang X, Kabanov A V. *Langmuir*, 2010, 26: 709 ~ 715

HOLLOW AND VESICLE-LIKE AGGREGATES OF AN AMPHIPHILIC AZO RANDOM COPOLYMER BEARING BRANCHED AZOBENZENE SIDE CHAINS

Nan Li, Xiao-gong Wang

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

Abstract The self-assembly and photoresponsive properties of an amphiphilic azo random copolymer bearing branched azobenzene side chains (PMAPB₆P-AA) are reported. The aggregates of PMAPB₆P-AA in THF/H₂O dispersion were obtained by slowly adding deionized water into a THF solution of the polymer to the water content of 80 vol%. Instead of quenching the aggregates with excess water to form solid colloidal spheres, the dispersion was diluted with a THF/H₂O mixture (THF/H₂O = 1/4, V/V) and then THF in the medium was slowly removed through evaporation. The procedure could generate a series of hollow-structured aggregates with different sizes simply by adjusting the preparation conditions. The hollow aggregates were characterized by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and dynamic light scattering (DLS). Photoisomerization behavior of the azobenzene units was studied to detect the local environment surrounding the molecular probes in the hollow aggregates. Results showed that hollow aggregates possessed the non-spherical morphology at relatively high increasing rate of water content. The size (hydrodynamic diameter) of the hollow aggregates was determined by the polymer initial concentration in THF. The photoinduced isomerization rate and the photoisomerization degree of the hollow aggregates decreased with the increase of polymer initial concentration in THF. The vesicle-like aggregates with a thin shell were formed by diluting the polymer disperse at 23 vol% water content with THF/H₂O (THF/H₂O = 10/3, V/V) and slowly removing THF through evaporation. For the vesicle-like aggregates, photoinduced disaggregation was observed when irradiated with the 365 nm UV light. The understanding obtained from this study can be used to develop new functional materials from photoresponsive random copolymers.

Keywords Branched side chains, Azo random copolymer, Hollow-structured aggregate, Vesicle-like aggregate, H-aggregation, Photoresponsive behavior