

侧链偶氮聚电解质在胶体微球表面的静电层层 自组装和微胶囊制作*

刘 斌 李昕阳 和亚宁 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 将侧链偶氮聚电解质应用于聚苯乙烯胶体微球表面的静电层层自组装,得到了偶氮聚电解质和聚二烯丙基二甲基氯化铵多层膜覆盖的核壳微球.实验表明,组装后偶氮苯基团发生了一定程度的解聚集,得到的胶体微球可表现出明显的光色效应.研究进一步采用含肉桂酸酯的光敏聚电解质作为交联的保护壳层,并通过光交联反应使表面层发生交联固化反应.将上述具有核壳结构的胶体球溶解去除聚苯乙烯内核后,得到了含光响应聚电解质的空心微胶囊.

关键词 自组装, 胶体微球, 微胶囊, 光异构化, 光交联

研究和制作有序的微纳米材料是人们长期以来努力的目标,静电逐层层自组装技术作为制作纳/微米结构一种重要途径,一直倍受人们关注^[1].近年来,自组装技术有了许多突破性的发展,特别是 Caruso 等将自组装技术拓展到胶体微球表面,将其作为粒子表面修饰改性和功能化的有效手段^[2-4].通过这种方法得到“核壳”结构的微球,经过溶解内核后可以得到空心微胶囊.这些空心微胶囊在分离、催化、控制释放,以及光、电、磁材料等众多领域都有巨大的应用潜力^[5-7],特别是在生物医药领域前景广阔^[8].

偶氮类光功能材料是国际上活跃的研究方向之一.由于具有光致顺反异构的特性,这类材料在光信息存储、光开关和光动力材料等方面有潜在的应用前景^[9,10].偶氮类光响应聚电解质也被用于静电层层自组装.偶氮聚合物的合成以及其自组装性能的研究,有可能帮助人们深入研究聚电解质分子的组装结构并实现多层膜的功能性^[11-14].将偶氮聚电解质应用于胶体微球表面组装和微胶囊制作,有望在特殊的纳/微结构中体现其光响应性,并在光电功能器件、感应器和微器件制作等领域得到应用.受到偶氮聚电解质合成的限制,目前相关的报道仍然不多^[15,16].特别是利用侧链型偶氮聚电解质进行胶体粒子表面层层自组装和微胶囊制作的研究,还很少有报道.

本文以具有光响应性的侧链偶氮聚电解质(PEAPE)为聚阴离子,以聚二烯丙基二甲基氯化

铵(PDAC)为聚阳离子,在聚苯乙烯(PS)胶体微球表面的进行了静电层层自组装.得到了“核壳”结构的胶体微球,研究了胶体微球的光响应性.通过将一种可光交联的肉桂酸酯光敏聚电解质(PAAEH)组装在上述胶体微球表面,形成的共价交联保护外壳层.溶解去除 PS 内核后,得到了光敏空心微胶囊结构.这类光敏胶体微球和光敏空心微胶囊有可能应用于高密度信息存储、光控微器件和光转换材料等领域.

1 实验部分

1.1 原料和仪器

聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDAC), 20 wt% 水溶液, 购于 Aldrich 公司. 聚(丙烯酸-2-(4-(4'-乙氧基苯基偶氮)苯氧基)乙基酯-co-丙烯酸)(PEAPE), 官能化度(DF)为 9.3% 和 41.4%. 该聚合物的合成和表征见我们已发表的文章^[11]. 聚(对羟基肉桂酸乙酯丙烯酸酯-co-丙烯酸)(PAAEH), 官能化度为 27%. 合成方法参照文献^[17]方法. 上述两种聚电解质分子结构如图 1 所示. 聚苯乙烯(PS)胶体微球, 根据文献自行合成^[18]. 动态光散射法测量的粒径为 441 nm. 所用水均为超纯净水(电阻率 > 18 MΩ·cm), 使用 Millipore 水处理装置制备. 其余药品和材料均采用市购产品.

离心机为 Hitachi CR 22G 高速冷冻离心机; 紫外-可见光谱(UV-Vis), Perking-Elmer Lambda

* 2007-05-10 收稿, 2007-06-20 修稿 国家自然科学基金(基金号 20374033, 50533040)资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: wxg-dce@mail. tsinghua. edu. cn

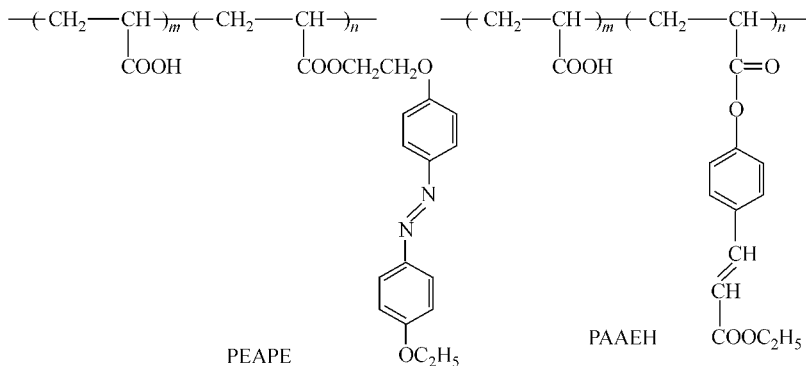


Fig. 1 Chemical structures of PEAPE and PAAEH

Bio-40 透射电镜 (TEM), JEM-1200EX, 加速电压 100 kV 扫描电镜 (SEM), JSM-6301F, 加速电压 5 kV 粒径和 zeta 电位 (ξ) 分析, Malvern Zetasizer 3000 HS 激光粒度分析仪 紫外灯, 用于研究光响应性的紫外光源为加 L-09819-23 滤光片的 Cole-Parmer L-97600-05 长波紫外光源, 在距光源 10 cm 处光强为 20 mW/cm^2 , 波长为 365 nm 用于紫外光交联的照射光源为高压汞灯, 购于清华同方科技有限公司, 功率 1000 W, 紫外主波长约为 365 nm, 光强为 $500 \mu\text{W/cm}^2$.

1.2 实验方法

将 0.5 mL 的 PS 乳液 (固含量 10%) 稀释于 10 mL 水中. 首先, 进行离心分级, 25°C , 8000 r/min 离心 5 min, 去掉沉积物后取乳液, 再以 $1.6 \times 10^4 \text{ r/min}$ 转速离心 20 min, 取沉积物加水分散, 用于后续组装. 组装中所有离心分离的条件均为 25°C , $1.2 \times 10^4 \text{ r/min}$ 离心 15 min. PDAC 配成浓度为 1 wt% 的水溶液, 分别加入或者不加 NaCl (0.1 mol/L). PAAEH 溶于水中配成 1 mg/mL, 加入少量 pH = 9.18 的缓冲溶液助溶. PEAPE (DF = 9.3%) 配成 1 mg/mL 的水溶液, 加入少量 NaOH (0.5 mol/L) 助溶. PEAPE (DF = 41.4%) 也配成 1 mg/mL 的水溶液, 加入少量 DMF 和 NaOH (1 mol/L) 助溶. 以下除特别说明外, 使用的偶氮聚合物 PEAPE 官能化度 (DF) 均为 9.3%.

胶体微球表面组装方法是向分级后的乳液中加入 PDAC 溶液 2 mL, 放置并适时摇动. 15 min 后进行离心分离, 加水并振荡将离心得到的固体重新分散, 再进行离心分离. 离心分离结束后振荡分散于水中, 再次离心分离并分散. 然后, 加入 PEAPE (DF = 9.3% 或 41.4%) 溶液 1 mL, 适当振荡, 15 min 后离心, 加水清洗过程同 PDAC 的组

装. 重复上述过程直至得到预定层数的多层膜结构. 聚阳离子 PDAC 中加入盐离子进行组装有利于胶体微球的稳定. 因此, 本实验通常所指的 PDAC 均为含有 0.1 mol/L NaCl 的 PDAC 水溶液. 实验中交替完成一对聚阴、阳离子的吸附为一个双层 (bilayer), 只吸附某种聚电解质得到的结构为一个单层 (layer).

空心微胶囊制作如上述进行 PS 胶体微球的表面组装, 组装条件同上. 将 PDAC/PEAPE 组装 3 层之后, 以 PDAC/PAAEH (DF = 27%, 1 mg/mL) 进行组装 2 或 3 层. 组装达到预定层数后, 将分散好的胶体乳液在紫外灯 (强度约为 18 mW/cm^2) 下照射 30 min, 然后逐滴加入到四氢呋喃/水 ($V:V = 1:1$) 的混合溶剂中, 轻微摇动, 15 min 后离心分离得到空心微胶囊, 再次分散于水中, 用于电镜制样.

2 结果与讨论

2.1 层层自组装核壳结构胶体微球

制作具有核壳结构的胶体微球是制备空心微胶囊的基础. 由于聚苯乙烯胶体微球表面带有负电荷, 可以通过静电层层自组装的方法在胶体微球上形成聚电解质壳层. 本研究将偶氮聚电解质 PEAPE 作为层层组装的聚阴离子, 通过与聚阳离子 PDAC 交替吸附, 在聚苯乙烯胶体微球表面组装形成了含有偶氮官能团的聚电解质多层膜.

从图 2 可以看出经过静电层层组装之后得到的核壳胶体粒子仍保持球形. 组装过程中胶体微球粒径逐步增大 (图 2, 图 3b, 3d). 说明偶氮聚电解质 PEAPE 和 PDAC 可以在微球表面层层组装. 动态光散射测得的粒径大于透射电镜中观察到的胶体微球直径, 这是由于动态光散射测量的是胶

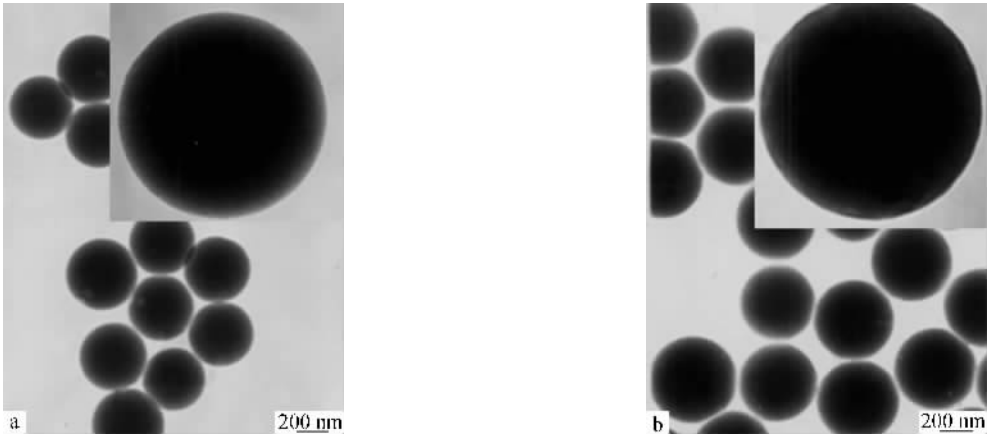


图 2 TEM 图像 of 胶体颗粒 after 逐层沉积
a) 2 Bilayers of PDAC and PEAPE, PS/(PDAC/PEAPE)₂ ; b) 6 Bilayers of PDAC and PEAPE, PS/(PDAC/PEAPE)₆ ; The inserts are enlarged images of colloidal spheres .

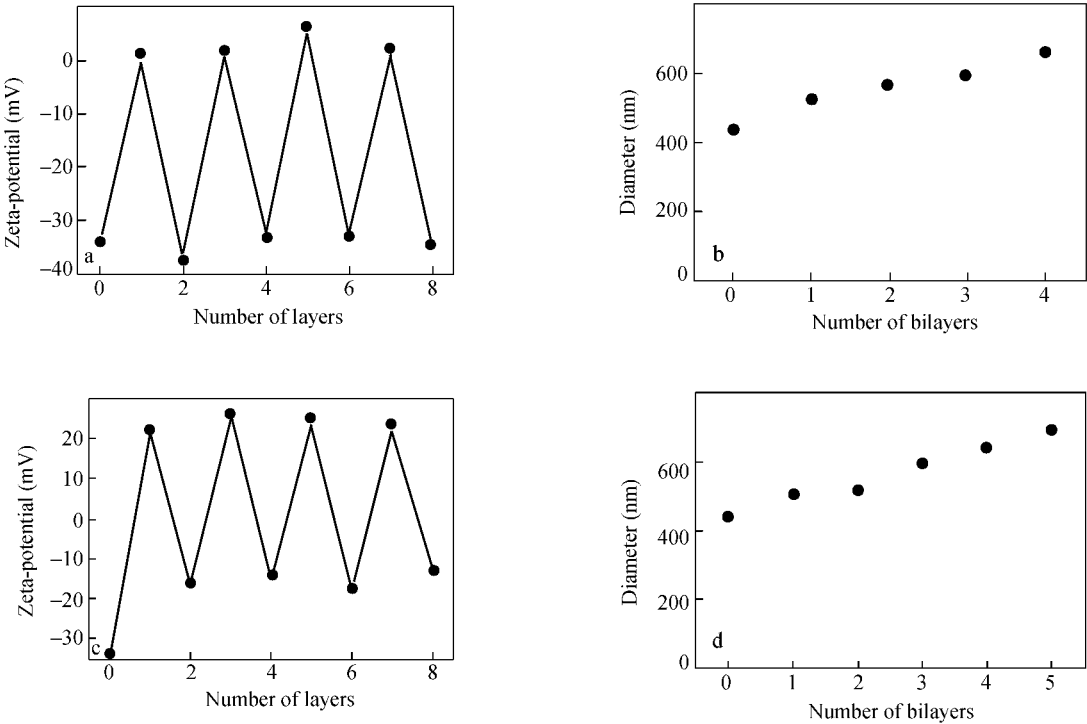


图 3 Zeta potential and diameter size of colloidal particles after self-assembly
a) Zeta potential of colloidal spheres, alternately adsorbed with PDAC (without NaCl) and PEAPE ; b) Diameter of colloidal spheres, alternately adsorbed with PDAC (without NaCl) and PEAPE ; c) Zeta potential of colloidal spheres, alternately adsorbed with PDAC (0.1 mol/L NaCl) and PEAPE ; d) Diameter of colloidal spheres, alternately adsorbed with PDAC (0.1 mol/L NaCl) and PEAPE

体微球在水溶液中的流体力学直径,而透射电镜观测的是经过真空干燥制样后的胶体微球. 实验中使用的侧链偶氮聚合物 PEAPE 为深黄色,组装之后聚苯乙烯胶体微球的颜色从乳白变成浅黄色,并随着层数的增加而不断加深. 粒子的颜色不能通过水洗去除,多次加水分散离心也不会有变化. 这是由于偶氮聚电解质 PEAPE 在微球表面与 PDAC 形成了稳定的电荷吸附,因此附着十分牢

固. 不同的聚电解质作为最外层时, zeta 电位的交替变化(图 3a,3c)证明组装过程中存在着表面电荷反转,是典型的静电层层组装. 从图 3(a), 3(c)可见,改变聚电解质溶液的离子强度会对组装情况特别是 zeta 电位有极大影响. 实验中偶氮聚合物 PEAPE 水溶液(1 mg/mL)条件保持不变,使用了两种不同的 PDAC 溶液(1 wt%),一种不加盐离子,另一种加入 0.1 mol/L

NaCl. 由于 PDAC 是强聚电解质, 在水溶液中可以完全电离. 在不加入盐离子的情况下, 组装时由于电荷受到的屏蔽作用小, 而且聚合物分子链舒展, 可以充分的与微球表面负电荷以离子键形成复合, 吸附之后表面自由电荷密度低, 所以 PDAC 在最外层时 zeta 电位很低 (一般仅有 $1 \sim 2$ mV). 而当加入 NaCl 之后, 溶液离子强度增大, 对聚阳离子 PDAC 的屏蔽作用增加, 不利于电荷复合; 同时聚合物分子链由于电荷屏蔽而柔顺并发生更大程度的蜷曲, 削弱了与表面电荷的复合能力. 因此, 组装到表面之后自由电荷密度增大, PDAC 在最外层时 zeta 电位达到 20 mV 左右. 表面正电荷的增加相应导致聚阴离子的复合程度增大, 因此加入 NaCl 之后聚阴离子 PEAPE 在最外层时的电位从原来的低于 -30 mV 变为 -14 mV 左右. PDAC 溶液中加入盐离子虽然引起粒子表面 zeta 电位的变化, 但是对组装过程中的电荷补偿量并没有影响. 两种条件下“振幅”基本都在 $35 \sim 40$ mV, 证明静电组装过程可以稳定进行.

从动态光散射测得的胶体粒径 (图 3b, 3d) 可见改变 PDAC 溶液的离子强度对于组装层厚度的影响不明显. 组装过程中, PDAC 层的厚度相对于弱聚电解质 PEAPE 的层厚要小很多, 受离子强度影响的变化也有限, 因此在组装过程中对厚度没有造成显著的差别.

上述实验结果表明, 通过调控组装条件可以获得粒径和表面电荷密度不同的胶体微球. 调节强聚电解质溶液的离子强度可以改变胶体粒子 zeta 电位, 控制层层组装的层数可以改变胶体例子的粒径. 该规律可以应用于具有特定电荷密度和粒径的核壳微球制作.

2.2 胶体微球的光致顺反异构反应

光致顺反异构化是偶氮生色团的重要特性之一. 偶氮聚合物中的偶氮苯基团在溶液和自组装膜中可以发生光致顺反异构反应. 在紫外光照射后偶氮官能团从反式构型变为顺式, 在紫外光谱上反映为对应 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁的 360 nm 附近吸收峰的下降.

对偶氮聚电解质核壳微球光响应性的研究 (图 4) 表明, 组装在微球表面的偶氮聚电解质可表现出明显的光色效应. 该光谱变化反映了偶氮基团由反式到顺式的异构化反应. 与水溶液中的紫外吸收和光响应性相比^[14], 对应 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁的最大吸收位置从 349 nm 附近红移至 358 nm 附

近, 接近于生色团单分散的状态 (有机溶剂中 PEAPE 的最大吸收位置在 360 nm 左右)^[14]. 偶氮基团发生反式-顺式异构化反应的速率也接近或略快于水溶液中偶氮分子的速率. 在紫外光照射下, 偶氮官能团的异构化在水溶液和平面自组装膜中一般要经过几十秒之后才达到平衡, 最大吸收峰接近最低点. 从图 4 可见, 组装在微球表面的偶氮官能团的反式特征吸收峰在 20 s 左右就会降至最低, 吸收曲线没有明显变化. 以上结果表明, 偶氮聚电解质在胶体微球表面组装之后, 偶氮苯基团发生了一定程度的解聚集. 这可能是由于组装过程中加入了少量的碱或者有机溶剂, 会减少 H-聚集体的形成; 另一方面可能是由于胶体微球作为组装基体, 会促使吸附后的偶氮生色团发生一定程度的解聚集. 与水溶液中的情况相比, 偶氮生色团聚集程度较低, 所以紫外光谱上的最大吸收发生红移. 由于聚集程度低, 同时组装在球形粒子表面的偶氮官能团可以有更小的异构化空间位阻, 所得到的胶体微球表现出快速的光响应性能.

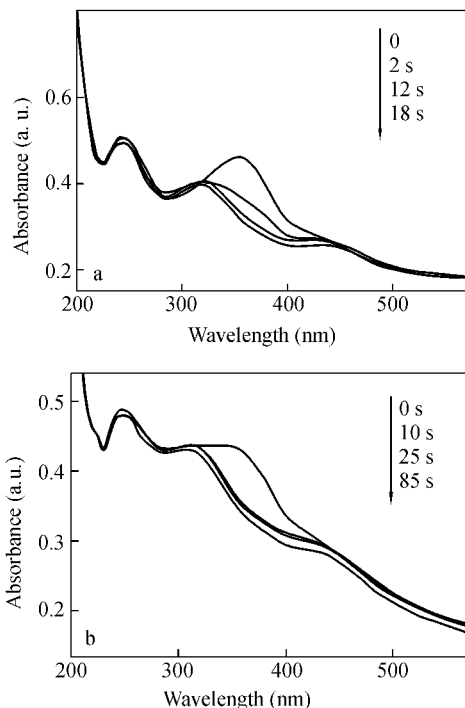


图 4 Photo-responsive behavior of assembled colloidal particles measured by UV-Vis, after different ultraviolet light irradiation time interval

a) PS/[PDAC/PEAPE (DF = 9.3%)]₃; b) PS/[PDAC/PEAPE (DF = 9.3%)]₂/[PDAC/PEAPE (DF = 41.4%)]₃/PDAC

对比图 4(a) 和 4(b) 可见, 图 4(b) 中组装了高

官能化度偶氮聚电解质的胶体微球在 325 nm 附近有很强的吸收峰,该吸收峰在紫外光照射下基本不下降.这可能是由于高官能化度偶氮聚电解质 PEAPE(41.4%)在发生静电吸附时,偶氮苯基团形成 H-聚集造成的^[14,19].当偶氮苯基团发生 H-聚集时, $\pi-\pi^*$ 电子跃迁对应的吸收峰会发生明显蓝移.由于 H-聚集体不易发生异构化反应,该吸收峰不随紫外光照发生变化.

2.3 空心微胶囊的制作

得到核壳结构胶体微球之后,溶解除去其中的聚苯乙烯内核就得到了空心的微胶囊结构.在溶解的过程中经常出现自组装膜壳层的撕裂和破碎,因此需要小心控制溶解条件.通常用于溶解聚苯乙烯内核的溶剂为四氢呋喃(THF).THF 也是偶氮聚电解质的良溶剂,与自组装膜中 PEAPE 层有较强的相互作用.尽管,自组装膜由于正负离子间的静电相互作用,自组装多层膜本身不会溶解在 THF 中.但由于偶氮聚电解质多层膜的力学强

度较差,如果直接用 THF 溶解组装了 PDAC/PEAPE 壳层的胶体微球,很难得到完整的空心微胶囊结构.

为了克服上述问题,本文采用了在上述核壳结构的胶体球表面组装可光交联的聚电解质的方法.即在胶体微球表面组装聚电解质 PDAC/PEAPE 之后,再组装两层 PDAC/PAAEH 膜,并用紫外光照射.由于光敏聚电解质 PAAEH 在紫外光照射下会发生交联反应,形成的交联层起到支撑和保护内部的偶氮组装膜壳层作用,从而在溶剂处理之后获得较完善的聚电解质空心微胶囊结构.

图 5 是核壳结构胶体微球在溶剂溶解聚苯乙烯前后的 SEM 和 TEM 观察结果.其中,图 5(a)和 5(c)是静电层层组装得到的核壳结构胶体微球,图 5(b),5(d),5(e)是核壳结构胶体微球经过紫外光交联、溶解聚苯乙烯内核后得到的空心微胶囊.光敏聚合物 PAAEH 含有肉桂酸酯官能团,紫外光

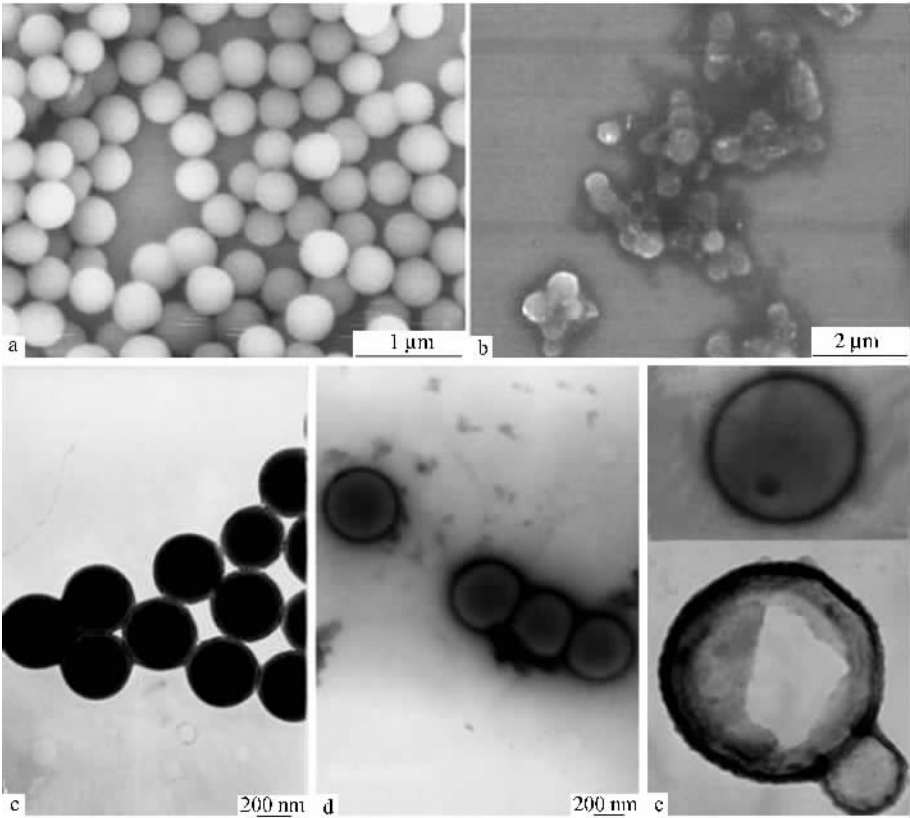


Fig. 5 SEM and TEM images of core-shell particles and hollow capsules
a) SEM image of colloidal spheres of PS/(PDAC/PEAPE)₃; b) SEM image of hollow capsules of (PDAC/PEAPE)₃(PDAC/PAAEH)₂; c) TEM image of colloidal spheres of PS/(PDAC/PEAPE)₃; d) TEM image of capsules of (PDAC/PEAPE)₃(PDAC/PAAEH)₂; e) Enlarged images of hollow capsules in (d)

照下其中的双键可以发生 2 + 2 环加成反应,从而在壳结构中形成了一定程度的共价交联结构. 这些‘网状’交联结构提高了聚电解质壳层的强度和耐溶剂性能,因此可以获得较完善的空心微胶囊结构.

空心微胶囊是近年来人们研究的热点,它被认为在生物医药载体、微反应器和微分离等领域有重要的应用前景. 壳层包含侧链偶氮聚电解质和肉桂酸酯类光敏聚电解质组装的空心微胶囊可能比普通的微胶囊具有一些更特殊的功能性. 其光响应性和其他特性有待后续的研究.

综上所述,将侧链偶氮聚电解质和肉桂酸酯

类聚电解质应用于聚苯乙烯胶体微球表面组装,通过静电层层自组装的方法得到了具有核壳结构的胶体微球. 实验证实了偶氮聚电解质在胶体微球上的组装,组装行为符合经典的静电组装规律. 组装后偶氮聚电解质上的偶氮苯官能团可发生一定程度解聚集,得到的胶体微球表现出明显的光色效应. 通过在上述胶体球的外壳层组装肉桂酸酯类光敏聚电解质,并进行紫外光交联,通过溶解去除聚苯乙烯内核之后得到了空心微胶囊结构. 这种具有光响应官能团的胶体微球和空心微胶囊在生物医药和光电材料等领域具有潜在的应用价值.

REFERENCES

1 Decher G,Hong J D,Schmitt J. Thin Solid Films,1992,210/211 831 ~ 835

2 Caruso F,Caruso R A,Mohwald H. Science,1998,282 1111 ~ 1114

3 Donath E,Sukhorukov G B,Caruso F,Davis S A,Mohwald H. Angew Chem Int Ed,1998,37 2202 ~ 2205

4 Caruso F. Top Curr Chem,2003,227 145 ~ 168

5 Sukhorukov G B,Antipov A A,Vogt A,Donath E,Mohwald H. Macromol Rapid Commun,2001,22 44 ~ 46

6 Skirtach A G,Antipov A A,Shchukin D G,Sukhorukov G B. Langmuir,2004,20 6988 ~ 6992

7 Dahne L,Leporatti S,Donath E,Mohwald H. J Am Chem Soc,2001,123 5431 ~ 5436

8 Caruso F,Schuler C. Langmuir,2000,16 9595 ~ 9603

9 Ikeda T,Tsutsumi O. Science,1995,268 1873 ~ 1875

10 Natansohn A,Xie S,Rochon P. Macromolecules,1992,25 5531 ~ 5532

11 Wu L,Tuo X,Cheng H,Chen Z,Wang X. Macromolecules,2001,34 8005 ~ 8013

12 Lee S H,Balasubramanian S,Kim D Y,Viswanathan N K,Bian S,Kumar J,Tripathy S K. Macromolecules,2000,33 6534 ~ 6540

13 Tong X L,Li Y B,He Y N,Wang X G. Chinese J Polym Sci,2006,24 (4) 431 ~ 436

14 Deng Yonghong(邓永红),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2003,(5) 704 ~ 708

15 Jung B D,Hong J D,Vogt A,Leporatti S,Dahne L,Donath E,Mohwald H. Colloids Surf A,2002,198 483 ~ 489

16 Zhang Y,Yang S,Guan Y,Cao W,Xu J. Macromolecules,2003,36 4238 ~ 4240

17 Xia Qingling(夏庆玲),Yu Haifeng(于海峰),Lian Yanqing(连彦青),Wang Xiaogong(王晓工),Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2005,(6) 914 ~ 918

18 Furusawa K,Norde W,Lyklema J,Kolloid Z Z. Polymer,1972,250 908 ~ 909

19 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

ELECTROSTATIC LAYER-BY-LAYER SELF-ASSEMBLY ON COLLOIDAL SPHERES AND CAPSULES COMPOSED OF AZO POLYELECTROLYTES

LIU Bin, LI Xinyang, HE Yaning, WANG Xiaogong

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

Abstract In recent years, core-shell micro-particles and hollow capsules have aroused great research interests as new useful microstructures for many potential applications. In this work, core-shell spheres and hollow capsules containing azo polyelectrolytes were prepared by electrostatic layer-by-layer self-assembly and core-dissolution after the multiplayer deposition. In the electrostatic layer-by-layer self-assembling process, a side-chain azo polyelectrolytes (PEAPE) as polyanion was alternately adsorbed onto surfaces of polystyrene (PS) colloidal spheres together with a polycation of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDAC). PEAPE is a random copolymer composed of acrylic and azobenzene-containing acrylate units. PEAPE samples with degree of functionalization (DF) of 9.3% and 41.4% were used. Solutions of the polyelectrolytes (PEAPE and PDAC) in water and an aqueous medium of 0.1 mol/L NaCl were alternately added into the diluted suspension of PS latex for electrostatic layer-by-layer adsorption. After 15 min, PS spheres were separated and washed by high-speed centrifuge (ultracentrifuge, Hitachi CR 22G). Then the sediment was dispersed in Milli-Q water again for further experiment. The experiment steps were repeated several times until the required layer number was reached. The resulted core-shell particles were characterized by transmission electron microscopy (TEM, JEM-1200EX) and dynamic light scattering (DLS, Malvern Zetasizer 3000 HS). The layer-by-layer adsorption of PEAPE and PDAC was evidenced by the diameter increase from the TEM images and DLS measurements. The oscillation of Zete-potential after each adsorption step, which indicates the over charge compensation, also confirmed the successive self-assembly of azo polyelectrolytes. Changing the ionic strength of PDAC solution (in water or in aqueous medium of 0.1 mol/L NaCl) could obviously shift the Zete-potential of the colloids, but had little influence on the diameter increasing of the colloidal spheres. The photoisomerization of the azobenzenes was studied by UV-Vis spectroscopy. These azobenzene-containing core-shell particles show typical photochromic effect upon UV light irradiation. After adsorbed to colloidal surfaces, the H-aggregation of azobenzene groups decreased in certain degree and resulted in red shifts in UV-Vis spectrum. As a consequence, the azobenzene chromophores exhibited quickly photo-response behavior upon UV irradiation. To obtain hollow capsules with stable shells, a photosensitive cinnamate-containing polyelectrolyte (PAAEH, DF = 27%), synthesized in authors' lab, was applied to induce covalent crosslinking in the shells of colloidal spheres. In the process, PAAEH was adsorbed onto the core-shell particles of PS/(PDAC/PEAPE)₃ through electrostatic self-assembly together with PDAC. In the process, PAAEH was dissolved in Milli-Q water with a concentration of 1 mg/mL and used as polyanions. After two or three layers of PDAC/PAAEH adsorbed, the core-shell colloidal spheres were exposed to UV light (18 mW/cm²) for 30 min. The photosensitive shells were cross-linked upon UV-light radiation. Then PS core of colloidal spheres was removed by dissolving with tetrahydrofuran/H₂O (V : V = 1 : 1). Finally, hollow capsules containing azo chromophores were obtained. Due to their photoresponsive composition, the core-shell particles and hollow capsules may have potential applications in areas such as bio-medicine and photoelectronics.

Key words Self-assembly, Colloid particle, Hollow capsule, Photoisomerization, Photo-crosslinking