

结构与制备条件对两亲性偶氮聚合物胶体球尺寸和光响应性的影响*

田 丰 李 南 王晓工**

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

摘 要 合成了3种具有不同官能团或官能化度的双亲性多分散偶氮聚合物.系统研究了它们在选择性溶剂中形成聚合物胶体球时,各种因素对胶体球尺寸和光响应性能的影响规律.结果表明,不仅官能团和官能化度对胶体球的尺寸与光响应性有明显影响,具体的制备条件(如初始浓度、沉淀剂加入速率等)对胶体球尺寸和光响应性能也有重要影响.聚合物胶体球的粒径随官能化度的增加而增大.随初始浓度的增加和沉淀剂加入速率的减小而增大.聚合物 PEAPE 胶体球的光致异构化速率快于 PCNPE 胶体球的光致异构化速率.聚合物胶体球的光致异构化速率随官能化度的增加而减小.随初始浓度的增加和沉淀剂加入速率的减小而减小.这些影响表现出了明显的规律性.从双亲性聚合物在选择性溶剂中自组装形成胶体球的热力学与动力学因素出发,讨论了上述现象产生的原因.

关键词 多分散偶氮聚合物, 自组装, 胶体球, 尺寸, 光响应性

偶氮聚合物具有独特的光响应性能,在紫外或可见光照射下偶氮生色团可以发生顺反异构反应,这种反应能够导致材料在分子水平、微区水平和宏观水平3个层次的运动^[1],使其在光信息存储、传感器、光开关等方面有着重要的应用前景^[2~4].胶体颗粒在染料、墨水、涂料、生物制品、医药等行业占有重要地位.将尺寸均一的胶体球组装成二维、三维有序结构,可望在光子带隙晶体、多孔模版等方面取得应用^[5].具有特殊形貌的胶体颗粒,如空心球等,通过新的方法被制备出来^[6].功能性聚合物胶体球的开发将进一步拓展胶体球的应用范围.

我们的前期研究工作发现,双亲性多分散偶氮聚合物在选择性溶剂中可以通过自组装形成尺寸分布较窄的胶体球^[7],通过表面活性剂辅助的方法能使胶体球的尺寸更为均一^[8].不同的偶氮生色团将赋予胶体球不同的光响应性能,如光致形变、光致二相色性等^[7,9].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聚集体中的形态和排布情况^[10,11].但是,目前对于影响胶体球尺寸和光响应性能的各种因素还缺乏系统研究.

本文合成了一系列侧链具有不同官能化度和不同偶氮生色团的双亲性偶氮聚合物,重点研究

了自组装过程中影响胶体球尺寸和光响应性能的各种热力学/动力学条件,探讨了聚合物种类与制备条件(初始浓度、沉淀剂加入速率)对胶体球尺寸及光响应性能的影响规律.

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用溶剂和试剂通过商业渠道购买.在使用前经过如下处理.1,4-二氧六环,在氯化亚铜作用下回流1 h,除去过氧化物,在金属钠作用下回流8 h,除去残留的水,然后常压蒸馏,收集101~101.5℃的馏分.石油醚,在氯化亚铜作用下回流1 h,除去过氧化物,在金属钠作用下回流8 h,除去残留的水,然后常压蒸馏,收集60~90℃的馏分.三乙胺,分子筛除水.四氢呋喃(THF),在氯化亚铜作用下回流1 h,除去过氧化物,在金属钠作用下回流8 h,除去残留的水,然后常压蒸馏,收集65~66℃的馏分.*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),向1000 mL *N,N*-二甲基甲酰胺加入100 mL 苯,利用苯与水形成共沸物除水,减压蒸馏,收集58~59℃的馏分.胶体球制备采用的超纯水由 Milli-Q Water 纯水系统制备,电阻率>18 MΩ·cm.

丙烯酸 2-[4-(4-乙氧基苯基偶氮)苯氧基]乙酯(EAPE)的合成和表征参见文献[12],产率约

60%.

丙烯酸 2-[4-(4-氰基苯基偶氮)苯氧基]乙酯 (CNPE) 的合成和表征方法与 EAPE 类似, 在合成过程中使用对氰基苯胺代替对乙氧基苯胺. 产率约为 70%. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 8.04(d, 2H), 7.96(m, 4H), 7.19(d, 2H), 4.95(s, 1H), 4.13(t, 2H), 3.77(m, 2H).

聚丙烯酰氯 (PAC) 的合成是将单体丙烯酰氯 (50 mL), 溶剂无水 1,4-二氧六环 (25 mL), 引发剂 AIBN (2.01 g) 加入三口烧瓶中, 在氮气保护下 58 ~ 61℃ 反应 32 h. 产物用 700 mL 石油醚沉淀并洗涤两次, 真空下于干燥器中干燥 12 h, 除去溶剂和未反应的单体小分子, 然后在 60℃ 下于真空烘箱中干燥 48 h, 得到产物. 有关合成和表征的细节可参见参考文献 [12].

聚 丙 烯 酸 2-[4-(4-乙氧基苯基偶氮)苯氧基]乙酯-共-丙烯酸 (PEAPE) 的合成是将聚丙烯酰氯 (0.80 g, 0.0088 mol), 三乙胺 (1.70 mL, 0.012 mol) 溶于无水 DMF (50 mL). 将一定量的 EAPE (其加入量与官能化度有关) 溶于无水 DMF (50 mL) 中. 在冰水浴及氮气保护下, 将 EAPE 的 DMF 溶液缓慢滴入聚丙烯酰氯的 DMF 溶液中. 滴加完毕后, 将体系升温至 60℃ 反应 12 h. 然后向体系中加入少量水, 继续反应 2 h. 反应完后将产物倒入 700 mL 去离子水中, 用稀盐酸调节 pH 至 2 ~ 3, 析出产物, 过滤并用去离子水洗涤产物至中性, 干燥. 粗产品用四氢呋喃溶解, 石油醚沉淀若干次, 过滤, 真空干燥后得到产物. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 12.45, 12.33, 7.78, 7.04, 4.34, 4.08, 2.27, 1.76, 1.32. 有关合成和表征的细节可参见参考文献 [12].

聚 丙 烯 酸 2-[4-(4-氰基苯基偶氮)苯氧基]乙酯-共-丙烯酸 (PCNPE) 的合成方法与 PEAPE 合成相同, 采用 CNPE 代替 EAPE, 得到成红色粉末状产品. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 7.95, 7.78, 4.29, 2.27.

1.2 胶体球的制备

将不同偶氮官能化度 (DF) 的 PEAPE (DF = 37.8%, 45.9%) 和 PCNPE (DF = 41.5%) 配成一定起始浓度的 THF 溶液 (1.0, 1.5, 2.0 mg/mL). 在恒定搅拌速度下, 以一定滴水速率 (2.5, 5.0, 10.0 $\mu\text{L/s}$) 向聚合物溶液中滴加超纯水. 当含水量达到 70 vol% 后, 迅速向体系中加入大量超纯水以“冻结”形成的聚集体结构, 胶体球的悬浮液敞口放置

72 h, 待所有 THF 挥发完毕后密封保存.

1.3 胶体球的光响应研究

用于偶氮生色团光致异构化反应研究的紫外光源为配有直径 12.7 cm 滤光片的 365 nm 波长紫外灯 (Cole-Parmer L-97600-05 long wave UV lamp, L-09819-23 filter). 距离光源 38 cm 处光强为 7000 mW/cm^2 , 5 cm 处光强为 21000 mW/cm^2 , 实验中样品距离光源 15 cm. 环境温度为 30℃. 在实验中, 每隔一定的辐照时间对样品的紫外-可见吸收光谱进行测量, 所用仪器为 Agilent 8453 型紫外可见光谱仪.

1.4 胶体球尺寸表征

动态光散射, 采用德国 ALV 公司 DLS/SLS-5022F 静态-动态光散射仪进行测定. 测量前样品经 0.45 μm 孔径的 Millipore 微滤膜过滤, 以除去样品中的灰尘. 测量角度为 90°, 实验温度 (25 ± 0.1)℃.

2 结果和讨论

本文研究的双亲性偶氮聚合物 (PEAPE、PCNPE) 的结构式如图 1 所示. 这两种偶氮聚合物是通过聚丙烯酰氯 (PAC) 和对应的小分子偶氮苯衍生物 (EAPE、CNPE) 反应, 并通过水解反应使未反应的酰氯基团转变为羧基得到的. 聚合物的官能化度 (DF) 定义为含偶氮生色团的结构单元占总结构单元的百分比. DF 可以由反应时 PAC 和对应小分子反应物的比例来控制. 在本研究中, PEAPE 的官能化度为 37.8% 和 45.9%, PCNPE 的官能化度为 41.5%. 由上述合成过程可知, 得到的聚合物具有多分散无规共聚物的结构特征.

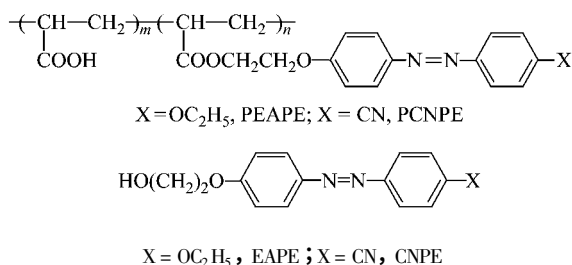


Fig. 1 Chemical structures and abbreviations of two types of azo polyelectrolytes and related chromophores

3.1 胶体球尺寸的影响因素

在逐步疏水聚集的条件下, 上述聚合物均可在 THF- H_2O 体系中形成均匀的胶体球. 形成胶体球的尺寸与聚合物的官能化度、在 THF 中的初始浓度、沉淀剂加入速率等有关. 有关影响规律的动

态光散射研究结果如下.

聚合物的起始浓度分别为 1.0, 1.5 和 2.0 mg/mL, 用 2.0 $\mu\text{L/s}$ 的滴水速率得到胶体球悬浮液. 用动态光散射测得胶体球的流体力学半径 (R_h) 如表 1 所示. 结果表明, 当初始浓度由 1.0 mg/mL 依次增大为 1.5 mg/mL 和 2.0 mg/mL 时, PEAPE (37.8%) 胶体球的 R_h 由 47.4 nm 增大为 56.5 nm 和 63.2 nm. 对于 PEAPE (45.9%) 和 PCNPE (41.5%), 也同样可以观察到胶体球的 R_h 随初始浓度增加而增大的规律.

Table 1 Influence of initial concentration on R_h			
Initial concentration (mg/mL)	PEAPE (37.8%) R_h (nm)	PEAPE (45.9%) R_h (nm)	PCNPE (41.5%) R_h (nm)
1.0	47.4	79.0	33.7
1.5	56.5	100.3	59.8
2.0	63.2	113.6	73.0

The rate of water addition is 2.0 $\mu\text{L/s}$.

这一规律反映出多分散偶氮聚合物形成胶体球的尺寸对起始浓度有较强的依赖性. 高分子链段之间的距离对于高分子链的聚集具有重要的影响. 多分散偶氮聚合物组装成胶体球是一个相分离的过程, 在水不断滴加到 THF 溶液的过程中, 溶剂对聚合物疏水部分的溶解性不断变差, 达到临界水含量 (CWC) 时, 最疏水的聚合物分子链开始聚集成胶束核. 随着水含量的不断增加, 越来越多的分子链聚集在胶束核上, 聚集体的体积不断变大最终成长为胶体球. 在较高的起始浓度下, 有较多的高分子链在每一个核上聚集, 最终形成的胶体球尺寸较大.

表 2 给出了当聚合物的初始浓度为 1.0 mg/mL, 滴水速率分别为 2.0, 5.0, 10.0 $\mu\text{L/s}$ 时, 得到聚合物胶体球的 R_h . 随着滴水速率的增大, PEAPE (37.8%) 胶体球的 R_h 由 47.4 nm 依次减小到 43.4 nm 和 32.7 nm. 对于 PEAPE (45.9%) 和 PCNPE (41.5%), 可以看到同样的变化趋势, 即胶体球的 R_h 随滴水速率的增大而减小.

Table 2 Influence of the rate of water addition on R_h			
Rate of water addition ($\mu\text{L/s}$)	PEAPE (37.8%) R_h (nm)	PEAPE (45.9%) R_h (nm)	PCNPE (41.5%) R_h (nm)
2.0	47.4	79.0	33.7
5.0	43.4	57.8	33.5
10.0	32.7	56.5	30.3

The initial concentration is 1.0 mg/mL.

双亲性聚合物的自组装存在热力学与动力学因素的竞争. 形成聚集体的过程中, 可在一定程度上存在聚集体内和溶液中单链聚合物分子的交换. 这种交换对于小分子表面活性剂而言速度很快, 严格遵守热力学平衡. 但聚合物的分子链之间的相互作用和缠结导致聚集体中的链处于一种“被冻结”的状态, 与溶液中的单链聚合物分子交换很慢^[13]. 当滴水速度由 2.0 $\mu\text{L/s}$ 不断增加至 10.0 $\mu\text{L/s}$ 时, 偶氮聚合物组装过程中动力学因素的作用不断增大, 热力学因素的作用减少. 滴水速度为 10.0 $\mu\text{L/s}$ 时, 溶剂对聚合物疏水部分的溶解性较滴水速度为 2.0 $\mu\text{L/s}$ 时会迅速变差, 导致很多疏水性强的与疏水性较弱的聚合物链一起成核, 成核数目明显增加, 最终在体系中得到大量尺寸较小的胶体球.

通过表 1 和表 2 还可以看出, 在每种制备条件下 (初始浓度、滴水速率), 由 PEAPE (45.9%) 制备的胶体球的 R_h 均大于相同制备条件下由 PEAPE (37.8%) 制备的胶体球的 R_h . 说明随着上述多分散偶氮聚合物的官能化度增大, 聚合物的疏水性增大后, 自组装得到胶体球的尺寸增大, 这与嵌段共聚物形成胶束的规律一致^[14].

3.2 聚合物结构对胶体球光响应的影响

PEAPE (37.8%)、PEAPE (45.9%) 和 PCNPE (41.5%) 形成的胶体球均可发生光致顺反异构反应. 图 2 中 (a)、(b)、(c) 分别为 PEAPE (37.8%)、PEAPE (45.9%) 和 PCNPE (41.5%) 胶体球悬浮液在紫外光辐照不同时间后测定的紫外-可见吸收光谱图. 制备的初始浓度为 1.5 mg/mL, 滴水速率为 2.0 $\mu\text{L/s}$.

可以看出, 随着辐照时间的增加, 偶氮苯生色团 $p-p^*$ 跃迁 (350 nm 附近) 的吸收峰强度明显下降, $n-p^*$ 跃迁 (450 nm 附近) 的吸收峰强度逐步增加. 说明偶氮苯生色团发生了由反式构型到顺式构型的异构化反应. 进一步增加辐照时间, 光谱的变化较为缓慢, 逐渐趋于稳定, 表明生色团的顺反异构趋于光稳态.

我们定义 $A(t) = A/A_{\text{origin}}$ 为辐照 t 时间后的相对吸收强度, 其中 A_{origin} 为紫外光照前悬浮液在最大吸收波长 λ_{max} (350 nm) 的紫外光谱吸收强度, A 为光照一定时间后在 350 nm 的紫外光谱吸收强度. 图 2 中 (d) 为与 (a)、(b)、(c) 相对应的胶体球悬浮液的相对吸收强度随时间变化的曲线.

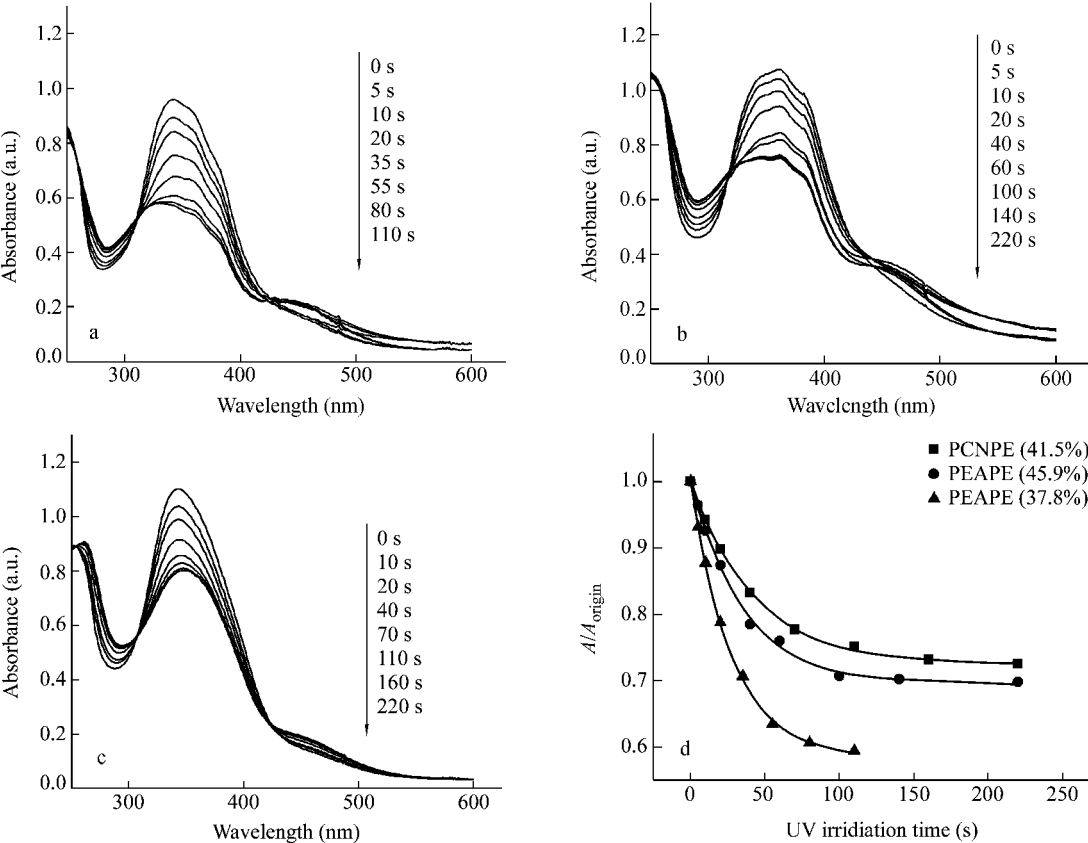


图 2 不同偶氮聚合物形成的胶体球在水悬浮液中经一定条件诱导下 UV 光照射引起 UV-Vis 光谱的变化 (a) ~ (c) 和相对吸收强度 (A/A_{origin}) 随照射时间变化的拟合曲线 (d)
a) PEAPPE (37.8%), 1.5 mg/mL, 2.0 $\mu\text{L/s}$; b) PEAPPE (45.9%), 1.5 mg/mL, 2.0 $\mu\text{L/s}$; c) PCNPE (41.5%), 1.5 mg/mL, 2.0 $\mu\text{L/s}$

从图中可以看出,随着辐照时间的增加,相对吸收强度不断降低,这种降低趋势符合一次衰减趋势.可利用式(1)给出的一次衰减关系对相对吸收强度与辐照时间的关系进行拟合,其中 T_1 为衰减曲线的特征时间.在我们的实验中,所有衰减拟合曲线的相关系数 χ_2 均大于 0.99.

$$A(t) = A_0 + A_1 \exp(-t/T_1) \tag{1}$$

上述实验表明,在同样的制备条件下,PCNPE 的光致异构化速率明显慢于 PEAPPE 的异构化速率.对 PEAPPE 来说,DF 为 45.9% 的样品的异构化速率慢于 DF 为 37.8% 的样品的速率.

2.3 制备条件对胶体球光响应的影响

上述聚合物胶体球的光致异构化速率与胶体球的制备条件有关.将上述聚合物配成 3 种不同起始浓度 (1.0, 1.5 和 2.0 mg/mL) 的母液,在 2.0 $\mu\text{L/s}$ 的滴水速率下制备胶体球.表 3 给出了紫外-可见吸收光谱测定的特征响应时间 (T_1).随着 PCNPE (41.5%) 的初始浓度由 1.0 mg/mL 不断增大至 2.0 mg/mL,胶体球悬浮液的特征响应时间

(T_1) 由 41.7 s 依次增大为 42.6 s 和 46.8 s,对于 PEAPPE (37.8%) 和 PEAPPE (45.9%) 也可看到同样的变化规律,即胶体球悬浮液的特征响应时间 (T_1) 随聚合物初始浓度的增大而增大,即偶氮生色团的光致异构化速率减慢.

Table 3 The influence of initial concentration on T_1			
Initial concentration (mg/mL)	PEAPE (37.8%) T_1 (s)	PEAPE (45.9%) T_1 (s)	PCNPE (41.5%) T_1 (s)
1.0	27.2	33.1	41.7
1.5	28.0	35.2	42.6
2.0	31.4	42.9	46.8

The rate of water addition is 2.0 $\mu\text{L/s}$.

偶氮生色团的光致异构化速率与聚合物链在胶体球中的形态及其排布有关.由于偶氮生色团由反式构型转变为顺式构型需要一定的自由体积,因此聚合物链段排布越致密,光致异构化速率越慢.上述结果表明,随起始浓度增大,胶体球内部的链段排布密度增加.

滴水速率同样对上述聚合物胶体球的光致异

构化速率有明显影响.取初始浓度为 1.0 mg/mL 的聚合物,选择 3 个不同的滴水速率加以考察 (2.0, 5.0, 10.0 $\mu\text{L/s}$).随着滴水速率由 2.0 $\mu\text{L/s}$ 增大至 10.0 $\mu\text{L/s}$,PCNPE (41.5%) 胶体球的 T_1 由 41.7 s 依次减小为 36.1 s 和 33.8 s.对于 PEAPE (37.8%) 和 PEAPE (45.9%),可以看到同样的变化规律,即 T_1 随着滴水速率的增大而减小(表 4).表 4 所示的光响应性研究的结果同样说明,当滴水速率较大时,聚合物分子链快速的附着于胶体核上,因聚合物链段来不及进行充分的构象调整而被冻结,最终将形成结构较为疏松的胶体球,导致偶氮生色团的光致异构化速率增加.

Table 4 The influence of the rate of water addition on T_1			
Rate of water addition ($\mu\text{L/s}$)	PEAPE (37.8%) T_1 (s)	PEAPE (45.9%) T_1 (s)	PCNPE (41.5%) T_1 (s)
2.0	27.2	33.1	41.7
5.0	23.4	32.8	36.1
10.0	20.7	26.5	33.8

The initial concentration is 1.0 mg/mL.

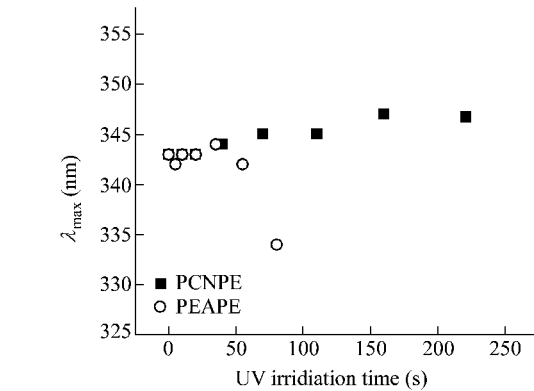


Fig. 3 λ_{max} varying with the UV irradiation time

通过表 3 和表 4 还可以看出,在每种制备条

件下(不同初始浓度及滴水速率),由 PEAPE (45.9%)制备的胶体球的 T_1 均大于相同制备条件下由 PEAPE (37.8%)制备的胶体球的 T_1 .说明官能化度较高时,形成的胶体球较为致密.官能化度较高的样品对应疏水基团的含量较高,因此,在水介质中会‘塌缩’成较致密的聚集体.

同时我们还注意到,对于 PEAPE 组装成的胶体球,紫外-可见吸收光谱最大吸收波长随着辐照时间的延长表现出蓝移的趋势(图 3).这与偶氮聚合物在溶液中发生光致异构化反应的光谱变化特征是一致的.主要是因为当反式构型转变为顺式构型时,共轭长度减小造成的.而对于 PCNPE 组装成的胶体球,其紫外-可见吸收光谱最大吸收波长随辐照时间的延长表现出红移的趋势(图 3).这一光谱变化特征可以说明偶氮生色团发生了 H-聚集体的解聚集,这也意味着,在 PCNPE 胶体球中,有较多的偶氮生色团形成了 H-聚集体^[11].偶氮聚合物形成 H-聚集体的典型光谱特征为最大吸收波长发生蓝移.当偶氮生色团发生解聚集时,最大吸收峰位置会发生红移^[15].H-聚集体的具体形成机理还需要进一步深入研究.

综上所述,偶氮生色团上的取代基团对胶体球的光响应性能有明显影响,多分散双亲性偶氮聚合物在选择性溶剂体系中自组装形成胶体球的尺寸和光响应性明显依赖于聚合物结构和胶体球制备条件.聚合物胶体球的粒径随官能化度的增加而增大.随初始浓度的增加和沉淀剂加入速率的减小而增大.聚合物 PEAPE 胶体球的光致异构化速率快于 PCNPE 胶体球的光致异构化速率.聚合物胶体球的光致异构化速率随官能化度的增加而减小.随初始浓度的增加和沉淀剂加入速率的减小而减小.

REFERENCES

1 Natansonhn A,Rochon P. Chem Rev,2002,102 4139 ~ 4175
2 Ikeda T,Tsutsumi O. Science,1995,268 1873 ~ 1875
3 Kumar G S,Neckers D C. Chem Rev,1989,89 1915 ~ 1925
4 Knobloch H,Orendi H,Buchel M,Seki T,Ito S,Knoll W. J Appli Phys,1995,77 481 ~ 487
5 Xia Y,Gates B,Yin Y,Lu Y. Adv Mater,2000,12 693 ~ 713
6 Zhang Youwei(张幼维),Jiang Ming(江明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(5) 650 ~ 654
7 Li Y B,Deng Y H,Tong X L,Wang X G. Macromolecules,2006,39 1108 ~ 1115
8 Tong X L,Li Y B,He Y N,Wang X G. Chinese,J Polym Sci,2006,24(4) 431 ~ 436
9 Li Y B,He Y N,Tong X L,Wang X G. J Am Chem Soc,2005,127 2402 ~ 2403
10 Li Y B,Deng Y H,He Y N,Tong X L,Wang X G. Langmuir,2005,21 6567 ~ 6571

- 11 Deng Y H, Li Y B, Wang X G. *Macromolecules*, 2006, 39: 6590 ~ 6598
- 12 Wu L F, Tuo X L, Cheng H, Chen Z, Wang X G. *Macromolecules*, 2001, 34: 8005 ~ 8013
- 13 Tian M, Qin A, Ramireddy C, Webber S E, Munk P, Tuzar Z, Prochazka K. *Langmuir*, 1993, 9: 1741 ~ 1748
- 14 Zhang L F, Yu K, Eisenberg A. *Science*, 1995, 268: 1728 ~ 1731
- 15 Herz A H. *Photogr Sci Eng*, 1974, 18: 323 ~ 335

INFLUENCES OF STRUCTURE AND PREPARATION CONDITIONS ON SIZE AND PHOTORESPONSIVE PROPERTIES OF AMPHIPHILIC AZO POLYMER COLLOIDAL SPHERES

TIAN Feng, LI Nan, WANG Xiaogong

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

Abstract Amphiphilic azo polymers with different azo chromophores and degree of functionalization (DF) were synthesized, and colloidal spheres of the polymers were prepared by gradual hydrophobic aggregation in selective solvents. To obtain suspensions of colloidal spheres, the required amounts of water were added into the THF solutions at a certain stirring rate. As the water content reached *ca.* 70 vol%, an excess of water was added into the suspensions to “quench” the formed structures. The obtained suspensions of colloidal spheres were sealed after THF was completely volatilized and were characterized by DLS and UV-Vis spectroscopy. The size and size-distribution of colloidal spheres were measured by using a DLS/SLS-5022F laser light scattering apparatus. Before the measurement, the sample was clarified by a 0.45 μm Millipore filter to remove dust, and all the DLS measurements were carried out with 90° scattering angle. UV-Vis spectroscopy was used to study the azo chromophore structure variation in the colloid formation process by measuring the parameters such as the *trans*-to-*cis* photoisomerization rate and the isomerization degree at the photostationary state. In the photoresponse experiments, the sample was irradiated by a 365 nm UV light source, and the light intensity was 7000 mW/cm² at a distance of 38 cm and 21000 mW/cm² at a distance of 5 cm, respectively. In our experiment, the sample was 15 cm away from the UV light, and the temperature of the environment was 30°C. The influences of molecular structure and preparation conditions on the size and photoresponsive properties of the colloidal spheres were studied in some detail. The result shows that the functional group type and DF as well as the preparation conditions (initial polymer concentration, the rate of water addition, *etc.*) have significant effects on the size and photoresponsive properties of the colloidal spheres. The size of colloidal spheres increases with the increase of DF and initial concentration, but decreases with the increase of the rate of water addition. The photoinduced isomerization rate of poly β -[4-(4-ethoxyphenylazo)phenoxy]ethyl acrylate-*co*-acrylic acid (PEAPE) colloids is higher than that of poly β -[4-(4-cyanophenylazo)phenoxy]ethyl acrylate-*co*-acrylic acid (PCNPE) colloids. The PEAPE colloids with higher DF show a slower photoisomerization rate. The photoinduced isomerization rate of the colloids decreases with the increase of initial concentration and the decrease of the rate of water addition. The possible mechanism for the influence is also discussed based on thermodynamics and kinetics consideration. It is believed that the colloidal spheres form through a self-assembling process controlled by the dynamic conditions. For high initial concentration and slow water dropping rate, more polymer chains tend to aggregate on the compact cores formed from the most hydrophobic chains as the water content is above the critical water content (CWC). Moreover, the polymeric chains had chance to rearrange themselves to form stable and compact structures due to the slow rate of water addition. On the other hand, as the rate of water addition increased, the polymeric chains attached to the cores were quickly “frozen” before they could completely adjust their conformations. Also, they could form new less compact cores so as to weaken the continuous aggregation probability. As a result, the formed aggregates had loose structures, and the photoinduced isomerization rate was relatively fast.

Keywords Polydisperse azo polymers, Self-assembly, Colloidal spheres, Photoisomerization