http://pmse.scu.edu.cn

偶氮苯基小分子光控聚N-异丙基丙烯酰胺在离子液体中的自组装

李佩琪[1]，王彩虹[2]

（1.西部金属材料股份有限公司联合技术中心，陕西 西安 710200；2.四川大学 化学工程学院，四川 成都 610065）

摘要：偶氮苯基材料因其具有可逆的光致顺反异构特性，可调控聚合物的自组装行为而受到广泛关注。采用不同结构且广泛商业化的偶氮苯基小分子(偶氮苯(AZO)、对羟基偶氮苯(AZO-OH)、对氨基偶氮苯(AZO-NH_2)、二甲基黄[AZO-N(CH_3)$_2$])作为光分子开关，控制聚N-异丙基丙烯酰胺（PNIPAm）在1-乙基-3-甲基咪唑双（三氟甲基磺酰基）亚胺([C_2mim][NTf_2])离子液体中的自组装行为，探讨不同偶氮苯基末端基元对于PNIPAm自组装相行为的影响。结果表明，偶氮苯基小分子均能有效调控PNIPAm在[C_2mim][NTf_2]离子液体中的相变响应行为，但不同的末端基元对于PNIPAm的相变温度及相变区间影响甚微。结合原位变温红外谱图分析可知，紫外光照强化了PNIPAm与离子液体之间的相互作用，从而抑制了PNIPAm侧链间的相互聚集，这将促进紫外光照条件下“溶剂化”效应的发生，可获得更低的相变温度。

关键词：偶氮苯；聚N-异丙基丙烯酰胺；离子液体；自组装；分子开关；相变；响应行为

中图分类号：TQ316.33+3　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2024）02-0032-07

室温离子液体是通过阴、阳离子组合形成的室温熔融盐，由于其具有蒸气压极低、耐热性高、不易燃、低挥发、电化学性能稳定等优异性质而被广泛应用于能源储存与收集、气体分离、催化及节能环保等众多领域[1~3]。聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAm)作为一种温敏性高分子，在咪唑基离子液体1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺([C_2mim][NTf_2])中表现出高临界溶解温度相行为(Upper critical solution temperature，UCST)，即在较低温度下PNIPAm不溶于离子液体，而在较高温度下可溶于离子液体。近年来，离子液体中的多重刺激响应智能体系也引起了人们的广泛关注[4,5]。Masayoshi课题组首次将偶氮苯小分子与NIPAm共聚获得无规共聚物[Poly(AZO-NIPAm)]，并实现该共聚物在[C_2mim][NTf_2]离子液体中的光控自组装行为[6]。该共聚物在其反式和顺式构型之间的相转变温差高达20 ℃。在该温度区间内，Poly(AZO-NIPAm)在黑暗条件下并不能溶于[C_2mim][NTf_2]离子液体中；然而通过紫外光照射，可降低其相变温度使其溶解于离子液体中。该现象有望用于光控打印、光修复电解质、光剥离/黏结及光控驱动等多个智能领域[7~9]。然而，偶氮苯基聚合物具有阻聚特性，聚合条件苛刻，这将导致聚合过程难于实现，同时对于偶氮苯基含量的优化过程过于冗杂和繁琐，使得其应用研究止步于实验室阶段。

近年来，有关偶氮苯基小分子光致异构调控大分子的相变自组装行为报道较多[10~12]，即偶氮苯小分子处于溶剂中，依然可以通过其异构极性的变化诱导聚合物与溶剂作用发生变化，从而实现小分子异构调控温敏聚合物的自组装行为。该方法简单有效

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0024
收稿日期：2023-02-26
基金项目：国家自然科学基金青年基金资助项目(21905184)；博士后基金面上项目（2018M643473）；博士后基金特别资助项目(2019T120837)；四川大学博士后专项科研基金(20826041B4126)
通讯联系人：王彩虹，主要从事光热响应材料储能与刺激响应控制研究，E-mail: wangcaihong@scu.edu.cn

地实现了光/热双重体系的构建。其中，本课题组前期曾报道了采用偶氮苯小分子调控PNIPAm在离子液体中的自组装行为[13,14]，但关于不同偶氮苯基末端基元对于PNIPAm相变行为的影响尚未研究。

因此，本文将采用含不同末端基元的偶氮苯基小分子，如羟基、氨基、二甲氨基等，利用其在离子液体中的顺反异构特性，研究偶氮苯基不同末端基元对于PNIPAm相变行为的影响。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAm)、偶氮苯(AZO)、对羟基偶氮苯(AZO-OH)、对氨基偶氮苯(AZO-NH_2)、二甲基黄[AZO-$N(CH_3)_2$]、离子液体([C_2mim][NTf_2])：均为分析纯，购于成都市化夏化学试剂有限公司；偶氮二异丁腈(AIBN)、1,4-二氧六环：均为分析纯，购于成都市科隆化学品有限公司；实验用水：去离子水。

PN-913型便携式LED光源：UV light（365 nm, 80 mW/cm^2），Visible light（450 nm, 30 mW/cm^2），北京纽比特光学技术有限公司；数字精控热台：HRT300K型，温度上限300 ℃，精度±0.1 ℃，上海汇通光学仪器有限公司。

1.2　制备过程

1.2.1　PNIPAm的合成：在250 mL三颈烧瓶中分别加入NIPAm(5.00 g，0.04 mol)和1,4-二氧六环(50 mL)，充分搅拌使其完全溶解，密封后通氮除氧备用。另取1个圆底烧瓶分别加入AIBN(0.03 g，0.18 mmol)和1,4-二氧六环(5 mL)，充分搅拌下N_2鼓泡30 min用以排除溶剂中残留的氧气，将其添加至上述三颈烧瓶中，于60 ℃恒温条件下聚合反应12 h后旋蒸。分别用丙酮和乙醚作为良溶剂和不良溶剂，重结晶2次后放置于60 ℃恒温真空干燥箱中干燥24h得到PNIPAm备用（M_n=25407，PDI=3.551）。

1.2.2　透过率测试样品的制备：实验过程中所使用的全部样品均采用共溶剂蒸发法制备。分别将0.07 g PNIAM，0.92 g [C_2mim][NTf_2]，0.01 g偶氮苯基小分子和过量丙酮加入烧杯中，将其密封后于室温条件下搅拌24 h，待其搅拌均匀后将溶剂自然挥发，并于40 ℃真空干燥12 h获得均匀分散的混合体系样品备用。

1.2.3　红外测试样品的制备：称取适量干燥完全的溴化钾进行研磨并压片，将待测试样品加热至80 ℃并搅拌均匀后，均匀涂抹于KBr压片之上。测试之前分别将样品放置于黑暗或紫外条件下12 h，以表征光照条件对其分子作用力的影响。测试过程均采用降温程序控制，温度范围为25~65 ℃，降温速率为0.3 ℃/min。

1.3　测试与表征

1.3.1　透过率测试：采用北京纽比特光学技术有限公司NBT-4000型USB光纤光谱仪进行测试。

1.3.2　光致异构行为表征：偶氮苯基小分子在离子液体中的光致异构行为由上海仪电分析仪器有限公司所提供的UV-1200型紫外/可见（UV-Vis）分光光度计进行表征。

1.3.3　相对分子质量及其分布测试：采用日本东曹株式会社HLC-8320 GPC凝胶渗透色谱对聚合物相对分子质量及其分布进行测定。以聚甲基丙烯酸甲酯作为标准液，N,N-二甲基甲酰胺为流动相进行测试。

1.3.4　化学结构分析：采用美国Thermo Fisher公司Nicolet iS20系列傅里叶变换红外光谱仪对物质间相互作用进行表征。扫描波数为500~4000cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}，采用漫反射模式。

1.3.5　透过率测试：透过率是光线穿过透明或者半透明样品时光通量与其入射通量的比值，可以表征样品的相变过程。当样品处于高温熔融状态时，体系呈现均一透明的状态，将此时的透过率定义为100%，随着温度的降低，样品逐渐固化，透过率会随之下降，记录透过率随温度的变化，即可获得透过率-温度曲线。在透过率测试中，以透过率降至80%的温度点定义为相转变温度(Temperature of cloud point，T_{cp})。

首先，将样品加热至高温熔融状态，并搅拌均匀，取适量试样滴加到带有圆形凹槽的载玻片上，覆上盖玻片，并放置于热台之上。调试热台程序加热至(T_{cp}+10) ℃，保温10 min后，以1 ℃/min冷却至(T_{cp}−10) ℃；紫外条件下，需先将试样在紫外光条件下照射30 min，使其完全异构后开始启动降温程序，利用USB光纤光谱仪记录不同温度下的透过率数值，并绘制不同光照条件下透过率随温度的变化曲

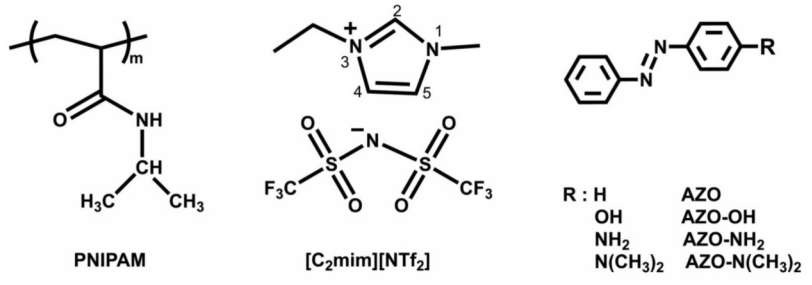


Fig. 1 Chemical structures of PNIPAm, [C_2mim][NTf_2] and azobenzene compounds used in this study

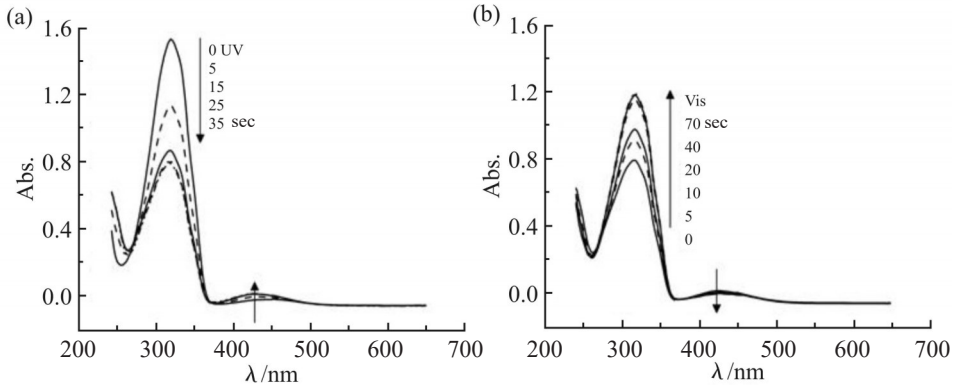


Fig. 2 UV-vis spectra of azobenzene isomerization in [C_2mim][NTf_2] ionic liquids (10^{-5} mol/L)
(a): irradiation under UV light; (b): irradiation under visible light

线，分别确定可见光和紫外光照条件下的相转变温度 *trans*-T_{cp}和 *cis*-T_{cp}。将两者的相变温度差定义为相变温度区间(ΔT_{cp})，在该温度区间内可实现紫外/可见光控PNIPAm在离子液体中的相变自组装行为。

2 结果与讨论

2.1 偶氮苯基小分子在离子液体中的光致异构

如Fig.1所示，分别为PNIPAm，[C_2mim][NTf_2]离子液体及不同偶氮苯基小分子的结构式。为了研究偶氮苯基小分子光控热响应聚合物PNIPAm在[C_2mim][NTf_2]离子液体中的UCST相变行为，首先应对偶氮苯基小分子在离子液体中的光致异构现象进行表征。离子液体作为极性溶剂, 可溶解一定量的偶氮苯基小分子。如Fig.2(a)和Fig.2(b)所示，分别为微量AZO在不同光照条件下于[C_2mim][NTf_2]离子液体(浓度约为10^{-5} mol/L)中的紫外/可见吸收光谱图。在紫外光辐照下，318 nm处 *trans*-AZO 的π-π*吸收峰强度逐渐降低，经过35 s达到动态平衡状态，而450 nm处n-π*跃迁的吸收峰强度逐渐增强，这表明AZO已经完成了从 *trans*-*cis* 构型的转变。由于 *cis*-AZO构型的不稳定性，其在可见光或加热条件下可恢复至 *trans*-AZO，因此，在可见光照射下，318 nm处的π-π*跃迁吸收峰强度回升，而440 nm处的n-π*跃迁吸收峰强度逐渐降低，且在70s时达到动态平衡状态，这同样表明AZO的构型发生了从 *cis*-*trans* 的转变。实验结果表明，室温条件下，AZO在[C_2mim][NTf_2]离子液体中可实现稳定的可逆异构。同时结合对羟基偶氮苯(AZO-OH)、对氨基偶氮苯(AZO-NH_2)及二甲基黄[AZO-$N(CH_3)_2$]在[C_2mim][NTf_2]离子液体中的紫外/可见吸收光谱，根据朗伯-比尔定律可分别计算不同偶氮苯基小分子在紫外光和可见光照射条件下的顺反异构体达到稳态时的摩尔含量[15]。其中，318 nm处的吸收度对应于100% *trans*-异构体，而此处吸收度的衰减对应于 *trans*-*cis* 转变的异构体含量，计算结果如Tab.1所示。因此，偶氮苯(AZO)、对羟基偶氮苯(AZO-OH)、对氨基偶氮苯(AZO-NH_2)及二甲基黄[AZO-$N(CH_3)_2$]均可在[C_2mim][NTf_2]离子液体中实现可逆光致异构转变行为，这为光控聚合物自组装打下了前期基础。

Tab. 1 Mole ratio of cis- isomers for various azobenzene compounds under different light conditions

cis-mol	Dark	UV/%	Visible/%
AZO	0	58	8
AZO-N(CH_3)$_2$	0	39	17
AZO-NH_2	0	41	5
AZO-OH	0	31	2

2.2 光控PNIPAm的UCST自组装行为

PNIPAm在离子液体中的UCST相变行为可通过透过率测试进行表征。如Fig.3(a)所示，当不添加偶氮苯基小分子时，PNIPAm在[C_2mim][NTf_2]离子液体中随着温度的降低，透过率从100%开始迅速下降，相转变温度T_{cp}为38 ℃。Fig.3(b)为添加质量分数1% AZO-NH_2后，PNIPAm在黑暗条件下的相变温度*trans*-T_{cp}为38.5 ℃；而紫外光照射条件下*cis*-T_{cp}为34.5 ℃。随着AZO-NH_2的加入，PNIPAm的相变温度并未发生明显变化，这可能是由于少量AZO-NH_2的添加对于离子液体与PNIPAm之间的相互作用影响甚微。如Fig.3(c)所示，改变偶氮苯基末端基元，该体系的*trans*-T_{cp}和*cis*-T_{cp}均发生了一定的变化。其中，在含有AZO-NH_2和AZO-N(CH_3)$_2$的2种体系中，其*trans*-T_{cp}值最低，均为38.5 ℃；而在含有AZO的体系中，*trans*-T_{cp}最高，为41.5 ℃。研究结果表明，偶氮苯基化合物的添加对于该体系在黑暗条件下的相转变温度*trans*-T_{cp}均有所提高，这表明*trans*-偶氮苯基小分子对于PNIPAm而言是贫溶媒。而在紫外光照条件下，末端为—OH，—NH_2和—N(CH_3)$_2$的偶氮苯基化合物，其*cis*-T_{cp}均约为34.5 ℃，低于AZO体系所对应的*cis*-T_{cp} (36.5 ℃), 这可能是由于强极性末端基元的存在对于PNIPAm的相变温度产生影响所造成的。同时，研究结果表明对于任意偶氮苯基小分子，在该体系中其*cis*-T_{cp}均低于*trans*-T_{cp}, 这是因为强极性偶氮苯基促进了PNIPAm与离子液体之间的相互作用[13]。

此外，在给定的双稳态温度区间内，即在相变温度区间ΔT_{cp}内任意温度下，偶氮苯基小分子结构异构可成功调控PNIPAm在离子液体中的自组装行为。以AZO-NH_2为例，其*cis*-T_{cp}为34.5 ℃，而*trans*-T_{cp}为38.5 ℃。因此，在36.0 ℃恒温条件下，分别用可见光和紫外光交替照射，同时监测透过率变化。如Fig.3

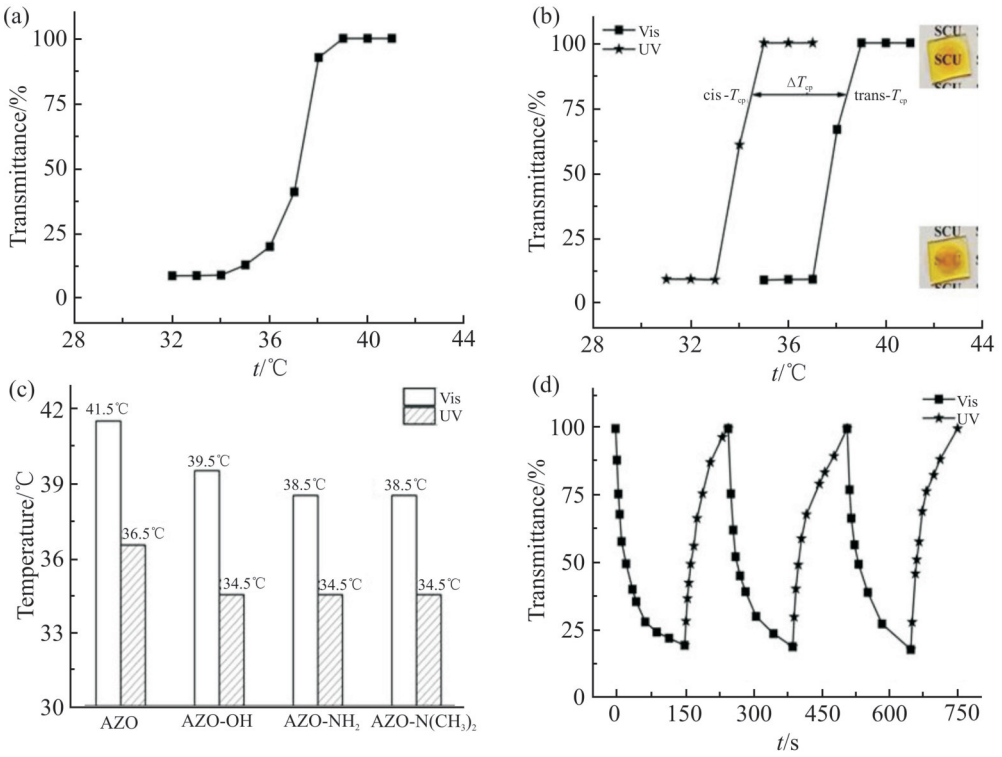


Fig. 3 (a)Transmittance for PNIPAm in [C_2mim] [NTf_2] and (b)in mixture of [C_2mim] [NTf_2] and 1% AZO- NH_2; (c)T_{cp} for various azobenzene compounds and (d)reversible light- dependent transmittance change for PNIPAm solutions containing 1% AZO- NH_2 under UV and visible light at 36 ℃

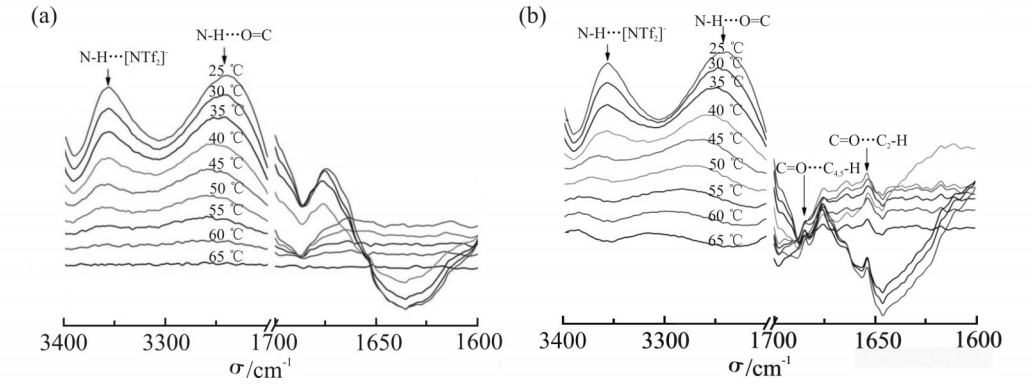


Fig. 4 Temperature dependent in situ FT-IR spectra of *v* (N—H) and *v* (C=O) regions of PNIPAm/[C_2mim][NTf_2]/AZO-OH in dark (a) and under UV (b) from 65 ℃ to 25 ℃

(d)所示，在可见光照射150 s内，伴随着透过率从100%降至20%，溶液由透明变浑浊，对应于PNIPAm从离子液体中逐渐自组装析出。随后，关闭可见光，在紫外光照射下透过率从20%回升至100%，历时100 s，即PNIPAm再次发生自溶解，实现了PNIPAm的光控自组装相变行为。同时，在AZO，AZO-OH和AZO-$N(CH_3)_2$中均可观察到类似多次可逆的UCST相分离和相溶解过程。以上结果表明，偶氮苯基小分子均可以通过光调控PNIPAm在离子液体中的UCST相行为，这将有望应用于光控固液转变、储能等诸多领域。

2.3 PNIPAm在离子液体中的自组装机理

为了进一步研究偶氮苯基团的光致顺反异构对于PNIPAm在离子液体中的自组装行为的影响，借助傅里叶变换原位红外光谱分析，表征不同光照条件及温度对其分子间作用力的动态影响。由于该体系中偶氮苯基小分子含量较低，其特征吸收峰和体系其他吸收峰有所重叠。因此，对其光致相变机理的研究主要集中于PNIPAm的N—H和C=O与离子液体之间的相互作用这2个区域的吸收谱带[13,16]。Fig.4所示为PNIPAm/[C_2mim][NTf_2]/AZO-OH在不同光照条件下随温度变化的原位红外图谱，无论在黑暗或紫外光照条件下，随着温度的降低，3385 cm^{-1}波数附近的N—H···[NTf_2]$^-$伸缩振动峰强度明显增加；同时，在3240 cm^{-1}波数处PNIPAm聚合物之间的N—H···O=C氢键强度也明显增强。这些变化表明，随着温度的降低，PNIPAm与离子液体之间的作用力及PNIPAm分子间作用力均有所增强。然而，这2种作用力存在相互博弈。随着温度的降低，PNIPAm分子间氢键作用力吸收强度逐渐大于PNIPAm与离子液体中阴离子的相互作用，因此，PNIPAm聚合物更倾向于自身链段之间的相互作用，这也促进了低温条件下“去溶剂化”效应的发生，从而实现了PNIPAm在离子液体中的UCST相变行为的发生。

同时，对不同光照条件下的红外谱图进行分析发现，相较于黑暗条件，当紫外光照时，随着温度的降低PNIPAm与[C_2mim][NTf_2]及PNIPAm分子侧链间N—H···O=C吸收峰发生明显蓝移，且N—H···O=C的蓝移范围大于N—H···[NTf_2]$^-$，这表明紫外光照条件下，随着温度的降低，PNIPAm更倾向于与离子液体产生相互作用，从而减少了PNIPAm分子侧链的聚集，促进了紫外光照条件下“溶剂化”效应的发生。此外，紫外光照条件下，在1685 cm^{-1}及1653 cm^{-1}波数处有新的吸收峰出现，这分别是由于PNIPAm与离子液体之间的咪唑阳离子C=O···$C_{4,5}$—H和C=O···C_2—H之间的相互作用增强所导致的[16]。综上所述，紫外光照强化了PNIPAm与离子液体之间的相互作用，抑制了PNIPAm分子内部自身链段之间的相互聚集，因此获得了更低的*cis*-T_{cp}，这也与透过率测试结果相互印证。通过不同光照条件下的变温原位红外测试，对于偶氮苯基小分子诱导PNIPAm在离子液体中的UCST自组装机理有一定的认识，这对于光/热响应体系的构建和深入研究提供思路。

3 结论

本文以偶氮苯基小分子在[C_2mim][NTf_2]离子液

体中的光致异构现象为基础，以偶氮苯基小分子作为光响应开关，通过将其与PNIPAm和[C_2mim][NTf_2]离子液体的简单三元共混，实现了PNIPAm在[C_2mim][NTf_2]离子液体中的光控自组装行为。同时，由于*cis*构型作为良溶剂，使得紫外光照射时PNIPAm的相变温度*cis*-T_{cp}低于可见光照射时的相变温度*trans*-T_{cp}。其中，可见光条件下，具有强极性末端基元的AZO-OH，AZO-NH_2和AZO-$N(CH_3)_2$诱导PNIPAm具备更低的UCST相变温度；紫外光下，末端为—OH，—NH_2和—$N(CH_3)_2$的偶氮苯基化合物对于UCST相分离温度影响类似。此外，在ΔT_{cp}内任意温度下，可通过紫外光和可见光的交替照射，实现偶氮苯基小分子异构对PNIPAm自聚集与自溶解不同相变行为的调控，且该过程具有可逆性。通过原位变温红外分析可知，*cis*-AZO基小分子可强化PNIPAm与离子液体之间的相互作用，抑制PNIPAm分子间侧链的聚集，可获得更低的*cis*-T_{cp}。因此，采用PNIPAm/IL/AZO基小分子可相互独立地构造光/热响应体系，该方法具有一定的普适性，这将为刺激响应材料的发展提供全新的思路。

参考文献：

[1] Zhou W J, Zhang M, Kong X Y, *et al*. Recent advance in ionic-liquid-based electrolytes for rechargeable metal-ion batteries[J]. Advanced Science, 2021, 8: 2004490.

[2] singh S K, Savoy A W. Ionic liquids synthesis and applications: an overview[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 297: 112038.

[3] Alayoubi R, Mehmood N, Husson E, *et al*. Low temperature ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass to enhance bioethanol yield[J]. Renewable Energy, 2020, 145: 1808-1816.

[4] Pei Y C, Zhang Y X, Ma J, *et al*. Ionic liquids for advanced materials[J]. Materials Today Nano, 2022, 17: 100159.

[5] Yang B B, Jiang H Y, Bai L, *et al*. Application of ionic liquids in the mixed matrix membranes for CO_2 separation: an overview[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2022, 121: 103796.

[6] Ueki T, Nakamura Y, Yamaguchi A, *et al*. UCST phase transition of azobenzene-containing random copolymer in an ionic liquid [J]. Macromolecules, 2011, 44: 6908-6914.

[7] 黄成进, 王敏, 冯乙,等. 光-温度双重响应 PNIPAM-b-PPAPEA 共聚物的合成及其胶束特性[J]. 化学与应用, 2018, 30(4): 550-556.

Huang C J, Wang M, Feng Y, *et al*. Synthesis and micelle characteristics of photothermal reactive PNIPAM- b- PPAPEA copolymer[J]. Chemistry and Application, 2018, 30(4): 550-556.

[8] Qu X Y, Liu J Y, Wang S Y, *et al*. Photothermal regulated multi-perceptive poly(ionic liquids) hydrogel sensor for bioelectronics [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 453: 139785.

[9] Qu X Y, Zhao Y, Chen Z A, *et al*. Thermoresponsive lignin-reinforced poly(ionic liquid) hydrogel wireless strain sensor[J]. Research, 2021,2021: 9845482.

[10] Wang C H, Hashimoto K, Tamate R, *et al*. Viscoelastic change of block copolymer ion gels in a photo-switchable azobenzene ionic liquid triggered by light[J]. Chemical Communication. 2019, 55: 1710-1713.

[11] Wang C H, Hashimoto K, Zhang J H, *et al.* Micellization/demicellization self- assembly change of ABA triblock copolymers induced by a photoswitchable ionic liquid with a small molecular trigger[J]. Macromolecules, 2017, 50: 5377-5384.

[12] Wang C H, Ma X F, Kitazawa Y, *et al*. From macromolecular to small-molecular triggers: facile method toward photoinduced LCST phase behavior of thermoresponsive polymers in mixed ionic liquids containing an azobenzene moiety[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2016, 37: 1960-1965.

[13] Wang C H, Li P Q, Zhang S G, *et al*. Azobenzene molecular trigger controlling phase transition of PNIPAm in ionic liquids and light controlled adhesiveness[J]. Macromolecules, 2020,53: 4901-4907.

[14] Li P Q, Tan S, Wu Y, *et al*. Azobenzene-based ionic liquid switches phase separation of ploy(N- isopropylacrylamide) aqueous solutions as a molecular trigger leading to UV shutdown of ionic transport[J]. ACS Macro Letters, 2020, 9: 825-829.

[15] Zhang S G, Liu S M, Zhang Q H, *et al.* Solvent-dependent photoresponsive conductivity of azobenzene-appended ionic liquids[J]. Chemical Communications, 2011, 47: 6641-6643.

[16] Wang Z W, Wu P Q. Spectral insights into gelation microdynamics of PNIPAM in an ionic liquids[J]. Journal of Physical Cemistry B, 2011, 115: 10604-10614.

Azobenzene Molecules Switching Assemblies of Ploy (N-isopropylacrylamide) in Ionic Liquid

Peiqi Li[1], Caihong Wang[2]

(*1. United Technology Center of Western Metal Materials Co., Ltd, Xi'an 710200, China;*

2. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: Azobenzene-based materials have attracted much attention because of their reversible light controlled assemblies of polymers. Here, different structural and widely commercialized azobenzene-based compounds (azobenzene(AZO), p-hydroxyazobenzene(AZO-OH), p-aminoazobenzene(AZO-NH_2) and dimethyl yellow(AZO-$N(CH_3)_2$) were used as photomolecular trigger to control assemblies of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAm) in 1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide ([C_2mim][NTf_2]) ionic liquid and investigate the effect of different end-groups on the phase behavior of PNIPAm self-assembly. The results show that the photo-induced isomerization of azobenzene small molecules could effectively affect the phase transition of PNIPAm in [C_2mim][NTf_2] ionic liquid. Meanwhile, various terminal groups attached on azobenzene moieties have little effect on the phase transition temperatures and phase transition interval of PNIPAm. Combined with the in situ FT-IR, the interaction between PNIPAm and ionic liquids was enhanced by UV irradiation, which inhibits the inter-aggregation between PNIPAm side chains, which promote the "solvation" effect under UV illumination conditions and a lower phase transition temperature could be obtained.

Keywords: azobenzene; poly(N-isopropylacrylamide); ionic liquid; self-assembly; molecular switch; phase transition; response behavior