

螺吡喃基光响应可逆润湿性聚二甲基硅氧烷薄膜的制备及其性能研究*

崔聪聪 刘郭洁 高鹤 王敏 高峻**

(四川大学化学工程学院 成都 610065)

摘要 通过自由基共聚合的方法将光敏单体螺吡喃(SPMA)接枝在聚二甲基硅氧烷(PDMS)表面, 制备了一种光响应可逆切换润湿性薄膜, 并对其制备工艺进行了优化. 该薄膜对环境光照敏感, 在可见光条件下为无色透明状态, 经 365 nm 紫外光激发 15 s 后, 薄膜表面的 SPMA 响应光刺激后立即变为深紫色, 并伴随着极性的变化, 最终导致薄膜表现出润湿性转变. 将薄膜重新放置在可见光或黑暗条件下时, 其润湿性能又可逆恢复到初始状态. 对薄膜进行润湿性能测试后发现, 紫外光辐照前后的接触角差值最高可达 38.5°. 这一显著的可逆切换润湿性能赋予了该光响应薄膜在生物医用材料、细胞培养和无酶化脱附、智能窗涂层等领域的潜在应用价值. 另外, 经过多次紫外-可见光交替循环辐照之后该薄膜依然具有良好的光响应性及可逆润湿性能.

关键词 光响应, 螺吡喃, 可逆润湿性, 聚二甲基硅氧烷

光作为一种高时空精度、无创性的清洁能源^[1~5], 与其他外部环境刺激不同, 它能够通过调整施加光照的范围, 实现同一界面上从宏观到微观不同尺度的响应^[4,5]. 螺吡喃(spiropyran, SP)是研究最早、应用最广泛的一类有机光致变色化合物^[6~9], 具有热稳定性高、光响应迅速、分子开环前后极性差异大、可修饰性强等特点^[10]. 螺吡喃的光异构化过程如图 1 所示, 闭环状态下的 SP 分子由 2 个相互正交的杂环构成, 当被紫外光激发后, 螺 C—O 键发生异裂, 2 个杂环从正交状态过渡到共平面状态, 螺吡喃分子则转变成一个很大的开环共轭体系(MC). 撤去紫外光源或在加热状态下, 开环体 MC 又重新关环恢复到 SP 状态^[11]. 这种可逆异构化带来的不仅是视觉上颜色的变化, 还因异构化前后分子极性的不同表现出润湿性的可逆切换, 即封闭 SP 结构极性较小表现出疏水性, 而开环体 MC 结构极性较大表现出亲水性. 但是以单分子形式存在的螺吡喃由于没有其他基团或结构的限制, 开环与闭环速

率过快, 导致其热稳定性不强. 因此, 各项研究中常常将螺吡喃引入到聚合物体系中, 既给聚合物带来特殊的可逆切换润湿性能, 又显著提高螺吡喃的热稳定性.

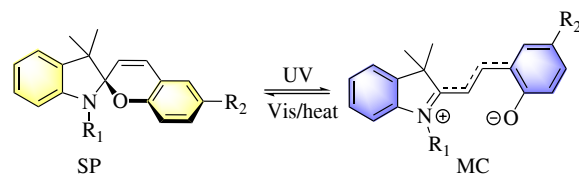


Fig. 1 Photochromism of spiropyran.

近几年, 已有众多研究将螺吡喃引入到不同的聚合物中制备可逆切换润湿性材料. Kaner 等^[1]通过原子转移自由基聚合法(ATRP)将螺吡喃以侧链的形式引入到聚丙烯腈(PAN)骨架中, 然后涂覆在多孔支撑膜上制备了一种光响应材料. 光诱导过程中, 该薄膜的螺吡喃侧链在疏水和亲水状态之间可逆切换, 从而达到自清洁的目的. 由于螺吡喃无毒无害, 并且其特殊的润湿切换性能与生物体内的应用场景十分契合. 因此, Li 等^[5]

* 2021-04-19 收稿, 2021-06-17 修稿,

网络出版;

** 通讯联系人, E-mail: gjun@scu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2021.210112

将螺吡喃与甲基丙烯酸酯(HEMA)通过活性双键接枝在二氧化硅表面,通过螺吡喃在光响应前后的润湿性差异识别特定的细胞,从而促进被捕获细胞的润湿性转移和随后的释放. Borhani 等^[12]以苯乙烯和丙烯酸丁酯共聚物为原料,采用半连续乳液聚合法制备了不同螺吡喃含量的刺激响应型聚合物涂料. 通过调节苯乙烯和丙烯酸丁酯的比例,设计了具有不同玻璃化转变温度(T_g)的大范围链柔度的共聚物样品. 在紫外光和可见光照射下,通过螺吡喃在疏水SP和亲水PMC之间的异构化,实现了表面润湿性的可逆切换.

然而,螺吡喃分子异构化的光控润湿性在实际应用中还存在很多问题,例如光响应接触角切换效果不明显、所需光处理时间过长造成螺吡喃光老化、材料制备过程繁杂等. 为了解决上述问题,本文采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)为基底材料,利用其低表面能的特性涂覆在模板表面,复刻模板微小结构以提高PDMS表面粗糙度,从而增大薄膜的比表面积,达到提高螺吡喃的接枝量进而增大表面润湿性变化程度的目的. 另外,利用等离子法对PDMS表面进行活化处理,并接枝具有反应性C=C双键的硅烷偶联剂KH570,通过简单的自由基共聚合方法将丙烯酸酯化的螺吡喃(SPMA)接枝在PDMS的表面制备一种光响应薄膜SPMA-g-PDMS,并着重讨论了PDMS表面粗糙度及SPMA添加量对材料润湿性的影响. 通过各项工艺优化,我们制备的SPMA-g-PDMS薄膜具有显著的光响应润湿性变化,只需紫外光辐照15 s即可达到38.5°的接触角转变. 另外,在多次紫外-可见光循环辐照下,该薄膜依然具有很好的光稳定性和可逆切换润湿性.

1 实验部分

1.1 主要原料

无水乙醇、甲苯、3-溴丙醇、甲基丙烯酰氯、5-硝基水杨醛、高纯铝片、 γ -甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷(KH570)、冰乙酸、偶氮二异丁腈(AIBN)、 N,N -二甲基双丙烯酰胺(MBA)均为分析纯,购于成都科龙化工试剂厂. 2,3,3-三甲基-3H-吡啶啉(AR)购于上海笛柏生物科技有限公司. 600#砂纸、1000#砂纸购于成都鼎胜时代科技有限公司. PDMS主剂和固化剂组合Sylgard 184(工业级)购于陶氏化学. 上述所有试剂无需二

次处理,均可直接使用.

1.2 SPMA的合成

SPMA的合成路线如图2所示,3-甲基丙烯酸溴丙酯(Br-PMA)和1-(3'-甲基丙烯酰氧基丙基)-2-亚甲基-3,3-二甲基-3H-吡啶啉(I-PMA)分别按照文献[13]、[14,15]的方法合成. 1-(3'-甲基丙烯酰氧基丙基)-3,3-二甲基吡啶啉-6'-硝基苯并螺吡喃(SPMA)参照文献[16]合成: 将2.1 g I-PMA (7.36 mmol)溶解于20 mL无水乙醇中,在 N_2 保护的条件下加入1.54 g (9.2 mmol) 5-硝基水杨醛,升温至80 °C,反应20 h. 反应过程中观察有固体析出,反应完毕后抽滤,收集析出固体,用丙酮冲洗干燥得到0.8 g淡绿色固体粉末. 将剩余反应液用旋转蒸发仪除去乙醇,得到黑色黏稠固体,用比例为 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=10:1$ 的展开剂进行柱层析纯化,得到淡绿色粉末状固体0.4 g,共得产物1.2 g,产率为37.5%. 分别用质谱、核磁共振氢谱和红外光谱仪对所得产物进行结构表征.

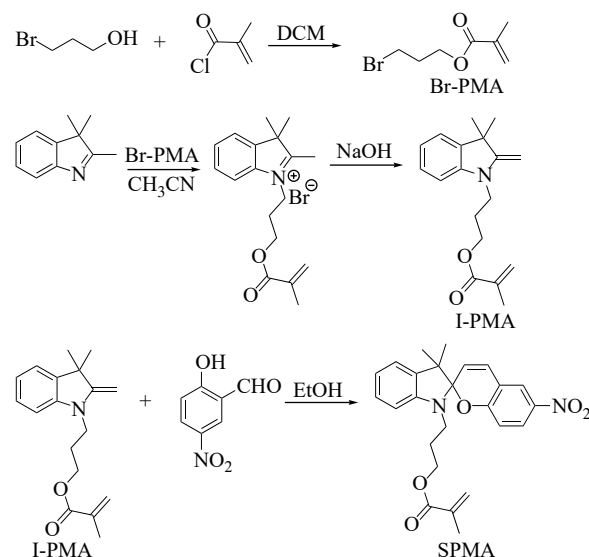


Fig. 2 Synthesis route of SPMA.

1.3 PDMS表面粗糙度的构筑

众多研究证明,影响材料表面润湿性的因素^[17]为材料本身的化学性质及表面粗糙度. PDMS是一种常见的有机硅材料,本征接触角为 $(110 \pm 1)^\circ$ ^[18],其表面能较低^[19,20],可以在模板表面很好铺展并复刻微小结构,PDMS表面微结构越多,其比表面积越大,螺吡喃的有效接枝量也会越高. 因此本文采用模板法直接将PDMS混合液浇筑在不同模板表面,高温固化后与模板剥离

便可得到不同粗糙度的PDMS表面. 分别以荷叶、1000 #砂纸、600 #砂纸、砂纸打磨铝片、酸刻蚀铝片为模板构建粗糙表面, 并设置以聚四氟乙烯模具为模板制备的光滑PDMS为对照组.

实验用到的铝片裁剪成 $2\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 大小, 用去离子水和无水乙醇交替超声清洗3次, 每次5 min, 直至铝片表面的油污被清洗干净, 烘干后浸入 2.5 mol/L 的盐酸溶液中刻蚀15 min, 用去离子水冲洗3次后, 放入事先准备好的沸水中继续煮沸15 min, 使沸水中的气体撞击铝片表面, 得到具有纳米分级结构的铝片^[21]. 另一砂纸打磨铝片模板的制备过程如下, 先将 $2\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 大小的铝片用600 #砂纸沿横纵2个方向分别打磨10次, 用无水乙醇和去离子水清洗干净后烘干待用. 其余各模板无需二次加工, 用去离子水冲洗3次去除表面灰尘后晾干待用.

称取2 g Sylgard 184 主剂和0.2 g 固化剂(质量比为10:1)于10 mL玻璃样品瓶中, 加入0.5 mL正己烷溶解, 室温下磁力搅拌30 min后, 置于真空烘箱脱气30 min, 用一次性塑料滴管吸取混合液滴在酸刻蚀的铝片表面, 待混合液铺展均匀后放入鼓风干燥箱中, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固化1 h, 脱模, 得到复刻了模板表面粗糙结构的PDMS薄膜. 换用不同的模板, 依照上述制备过程重复5次, 得到5种不同粗糙表面的PDMS薄膜.

1.4 PDMS表面活化处理

PDMS的化学惰性导致其在进行表面接枝之前需要先进行一步活化处理, 对PDMS表面进行处理的方法有很多, 本节采用了方便快捷且效果良好的等离子处理方法.

将PDMS裁剪成直径为10 mm, 厚度为0.5 mm的圆片, 质量约为0.5 g, 用真空等离子清洗机对其表面进行活化处理, 实验中采用的气氛选择空气. 真空等离子清洗机的工作原理是: 在有效的真空度内, 利用2个电极形成电磁场. 随着气体越来越稀薄, 分子之间受磁场作用发生碰撞而形成等离子体并产生辉光. 等离子体在真空腔体空间内自由运动, 不断轰击被处理材料表面并与其反应生成产物分子. 撤去真空条件后, 材料表面的产物分子与空气接触发生解析, 生成活性基团.

1.5 PDMS表面的硅烷化

上述1.4节中活化处理后的PDMS可在表面

原位生长一定量的活性羟基和氨基, 下一步反应便可直接将其浸泡在硅烷偶联剂水解液中, 使其表面硅烷化. PDMS表面接枝SPMA需用到带有活性甲基丙烯酰氧基的偶联剂KH570. 以去离子水:无水乙醇:KH570 = 9:1:1 (V/V)的比例先将去离子水与无水乙醇混合, 用冰乙酸将混合溶液的pH调为4左右. 然后加入KH570, 超声振荡均匀后常温下水解1 h待用. 把表面活化后的PDMS薄膜放入水解好的KH570水解液中, 常温下浸泡2 h, 使PDMS表面的活性基团与KH570中的羟基反应, 将偶联剂另一端的活性甲基丙烯酰氧基引入PDMS表面. 反应完成后将薄膜取出, 真空干燥得到表面硅烷化的PDMS薄膜 PDMS-KH570.

1.6 SPMA-g-PDMS的制备

PDMS-KH570表面已经引入了活性甲基丙烯酰氧基团, 以AIBN为自由基共聚合引发剂引发SPMA与PDMS-KH570发生自由基共聚合反应, 将SPMA接枝在PDMS表面, 实验过程如下:

按质量比为SPMA:MBA:AIBN=20:20:1的比例将三组分混合放入三口烧瓶中, 室温下加入20 mL 甲苯, 在氮气保护下搅拌溶解. 升温至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 同时将制备好的PDMS-KH570浸入反应液中, 磁力搅拌充分反应3 h. 反应完毕后, 用镊子将PDMS薄膜夹出, 在无水乙醇中浸泡2 h除去其吸附的甲苯, 再用无水乙醇和去离子水反复超声振荡清洗至洗液在紫外辐照下无颜色变化. 真空干燥即得到接枝改性薄膜SPMA-g-PDMS.

2 结果与讨论

2.1 SPMA的结构表征

采用质谱(MS)、核磁氢谱($^1\text{H-NMR}$)对1.2节中所得产物进行表征, 结果如图3所示, $^1\text{H-NMR}$ 谱图中不同位置的氢原子所对应的化学位移已在图3上面部分图中标明. 图3嵌图(b)为SPMA的MS图, 从图中可以明显看出SPMA的加氢及加钠的分子离子峰. SPMA的红外光谱(FIR)如图4(a)所示, 1700 cm^{-1} 和 $1680\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 处分别为甲基丙烯酰氧基团中 $\text{C}=\text{O}$ 双键及 $\text{C}=\text{C}$ 双键的伸缩振动峰, $1600\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 范围内为苯环的伸缩振动峰. 另外, 2356 cm^{-1} 处为 CO_2 干扰峰. 以上表征结果均证实SPMA合成成功.

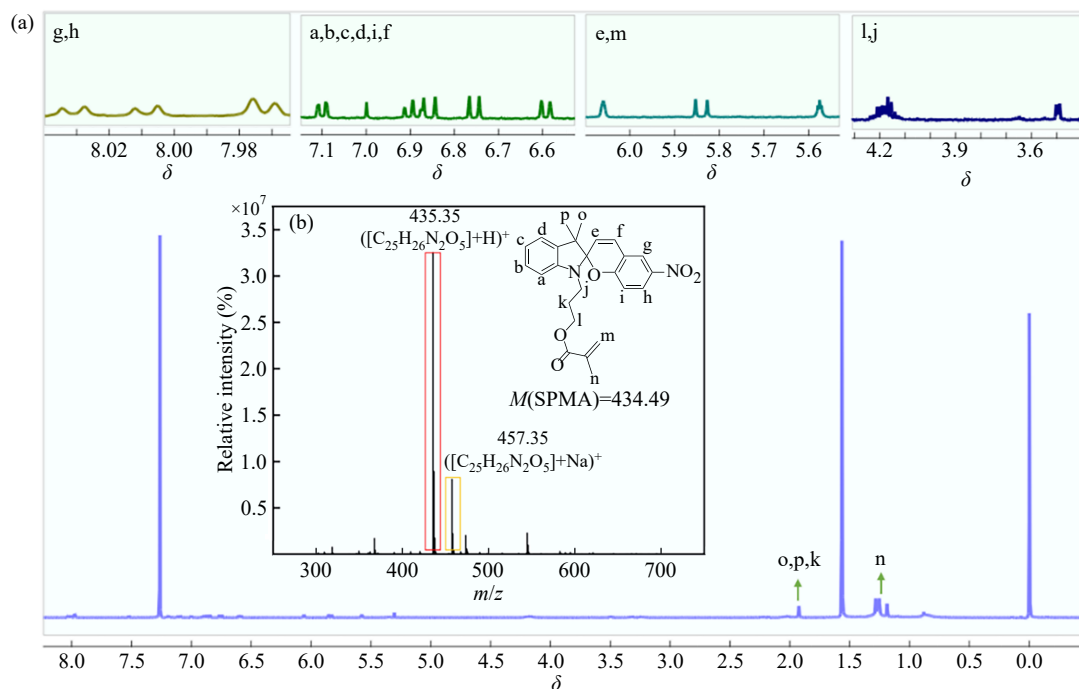


Fig. 3 ^1H -NMR spectra (a) and MS spectrum (b) of SPMA.

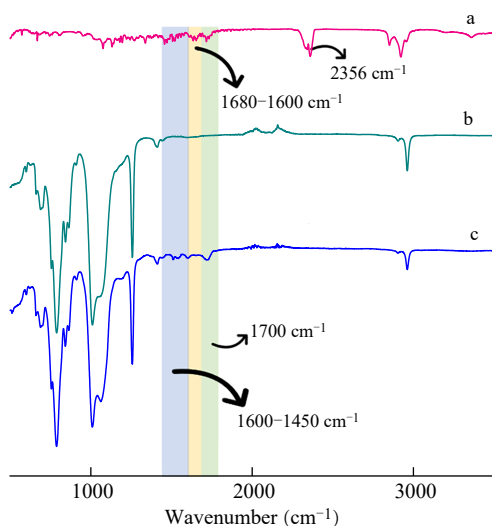


Fig. 4 ATR-FTIR spectra of SPMA (a), PDMS (b) and SPMA-g-PDMS (c).

2.2 傅里叶衰减全反射红外光谱分析(ATR-FTIR)

用全反射红外光谱法表征 SPMA-g-PDMS 的接枝情况, 设置测试范围为 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$. 图4为 SPMA-g-PDMS、空白 PDMS 和 SPMA 的全反射红外光谱图. 与未修饰的 PDMS 相比, SPMA-g-PDMS 吸收曲线(c)可以明显看出 $1600\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 内的苯环伸缩振动峰, 并在 1700 cm^{-1} 处也出现了甲基丙烯酰氧基团中 $\text{C}=\text{O}$ 双键特征吸收峰, 这几个吸收峰的出现表明 SPMA 已成功引入

PDMS 表面; 与 SPMA 的吸收曲线(a)相比, SPMA-g-PDMS 吸收曲线(c)在 $1680\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 范围内并未出现甲基丙烯酰氧基团中 $\text{C}=\text{C}$ 双键的伸缩振动峰, 说明 SPMA 中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键已经裂解发生了自由基聚合反应, SPMA 以共价键的形式与 PDMS 接枝成功.

2.3 PDMS 表面等离子活化时间的讨论

2.2 节中已证实 SPMA 以共价键的形式引入到了 PDMS 表面. 为了探究等离子处理时间对 SPMA-g-PDMS 润湿性的影响, 我们设置了 7 组实验, 以 1 min 为单位, 逐渐延长处理时间至 7 min, 测试了每组样品在不同光照条件下的接触角(contact angle, CA). 以功率为 10 W, 波长为 365 nm 的紫外光源对每组样品辐照 15 s, 记录紫外光照前后的接触角差值(ΔCA)来评价活化效果, 并将数据整理成表 1. 图 5 为表 1 中的 ΔCA 随等离子体处理时间的变化曲线, 可以看出, ΔCA 随不同等离子处理时间的变化并没有明显的规律性. 当处理时间为 3 min 时, ΔCA 最大, 为 13.7° , 此时 SPMA-g-PDMS 表面润湿性切换效果最明显. 因此, 为了节省时间成本并取得较好的表面活化效果, 本文采用等离子处理 3 min 对 PDMS 表面进行活化.

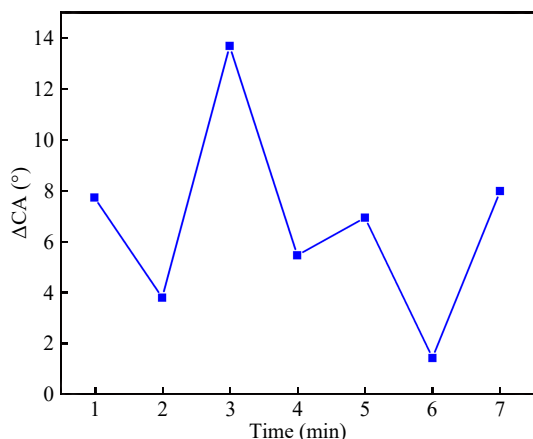
2.4 PDMS 表面粗糙度对薄膜润湿性的影响

1.3 节中用模板法制备了 6 种不同粗糙度的

Table 1 Contact angles of SPMA-g-PDMS with different plasma treatment time before and after UV-light.

Time (min)	The CA before UV-light (°)			The CA after UV-light (°)			ΔCA^a (°)
1	82.4	88.1	92.4	89.4	80.0	84.7	2.9
2	94.2	93.6	94.4	89.7	90.7	90.4	3.8
3	100.8	101.4	98.9	84.0	85.2	90.9	13.7
4	96.5	98.2	98.1	93.1	91.2	92.1	5.5
5	94.4	96.1	101.3	91.2	91.5	88.9	6.7
6	91.1	91.0	88.7	87.6	88.8	90.1	1.4
7	95.7	88.5	89.4	87.2	83.8	79.0	7.9

^a The difference between the average value of CA before and after UV-light.

**Fig. 5** ΔCA of different plasma treatment time.

PDMS 薄膜,为了研究表面粗糙度对润湿性的影响,现采用原子力显微镜及接触角测量仪对未接枝螺吡喃的PDMS 薄膜进行表征.

2.4.1 原子力显微镜表征薄膜表面不同粗糙程度

采用美国 AIST-NT 公司生产的 Smart SPM 型原子力显微镜(AFM)在大气条件下测试薄膜表面的粗糙程度.扫描频率为 1 Hz,扫描面积为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$,模式为轻敲模式.图 6 为 6 种不同模板制备的 PDMS 薄膜的表面形貌图, a~f 分别代表以聚四氟乙烯模具为模板制备的光滑 PDMS 表面,

以及以荷叶、酸刻蚀铝片、1000 #砂纸、600 #砂纸、砂纸打磨铝片为模板构建的粗糙 PDMS 表面,其粗糙度相关系数如表 2 所示.

从图 6 中可以看出,光滑 PDMS 薄膜(a)表面较为平整,粗糙凸起极小且密集,其平均面粗糙度(R_a)为 1.240 nm,均方根粗糙度(R_{ms})为 1.648 nm.引入粗糙结构之后, b~f 相对于 a 表面起伏较大,能明显观察到凸起颗粒变大,且出现类似于“峰状”和“沟壑状”的不规则形貌,表明这 5 种 PDMS 薄膜均较好复刻了粗糙模板的表面结构.其中以酸刻蚀的铝片为模板的 PDMS 表面(c)“峰状”结构最突出,且其 R_{ms} 与 R_a 值分别为 40.47 及 30.20 nm,说明 c 在 6 种不同表面中粗糙度最大. b、d、e、f “峰状”及“沟壑状”结构虽分布较为均匀,但它们表面起伏较小,从表 2 中也可看出它们粗糙度并不高.

2.4.2 接触角测量仪表征 PDMS 薄膜表面润湿性

接触角测量仪主要用于测量液体与固体表面的接触角,接触角数值是体现液体对固体表面润湿程度的良好指标.其工作原理是用仪器自带的注射器针头将一滴液体滴在待测基质表面,液滴会在基质表面稳定铺展并通过光学放大作用将阴影投影到电脑屏幕上进行测量.

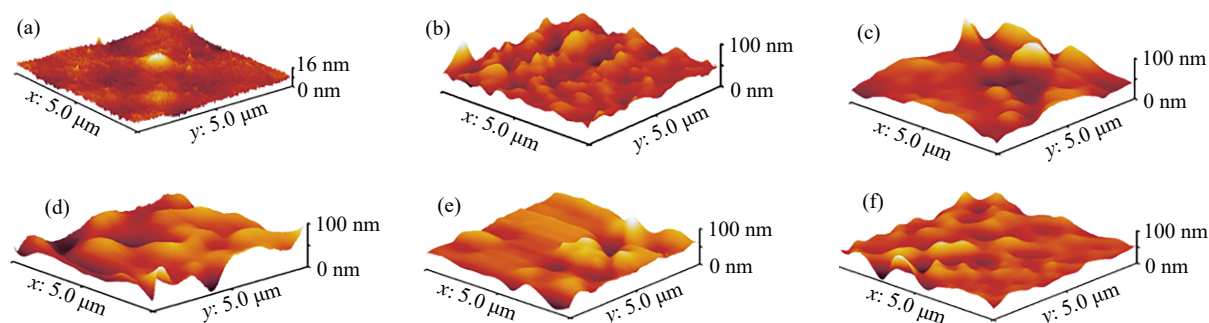
**Fig. 6** AFM of different rough surfaces.

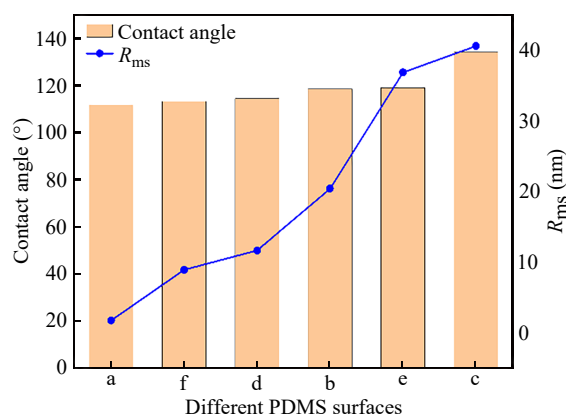
Table 2 R_a and R_{ms} of different rough surfaces.

	R_a (nm)	R_{ms} (nm)
a	1.240	1.648
b	16.490	20.290
c	30.200	40.470
d	9.005	11.538
e	27.420	36.750
f	6.099	8.799

为了更好地研究粗糙程度对PDMS表面润湿性的影响,在室温下,我们用接触角测量仪表征了上述6种未接枝表面的水接触角(CA)的情况,测试的液体是去离子水,体积为2.0 μL ,所有样品均在水平平台上进行测试.当水滴滴在PDMS表面后需稳定10 s再进行测量,每个PDMS薄膜随机选4个测量点,测量结果取平均值后整理成表3.从表3可以看出,光滑PDMS表面接触角平均值为111.4°,属于疏水性表面.当利用不同模板在PDMS表面构筑粗糙度时,PDMS表面接触角均有不同程度的变化,图7为不同表面的接触角随其粗糙度变化趋势图,依次增大PDMS表面粗糙度,样品接触角也逐渐增大.上述现象符合Wenzel润湿模型^[22],即当基体材料为疏水性材料

Table 3 Contact angles of different rough surfaces.

PDMS entry	CA (°)
a	111.4
b	118.2
c	133.8
d	114.1
e	118.7
f	112.8

**Fig. 7** Roughness and contact angle of different PDMS surfaces.

时,增大表面粗糙度,其接触角也随之增大.

以酸刻蚀的铝片为模板时,AFM测试显示PDMS表面粗糙度最大,且此时表面水接触角也达到6种不同粗糙度样品中的最大值133.8°.该模板之所以有较高的粗糙度,可能是因为铝片在制备的过程中发生了两步反应.首先,当盐酸溶液与铝片接触时,铝片的缺陷部分首先被腐蚀,在表面形成一些不规则的沟壑状凹陷.其次,将酸刻蚀过的铝片放入沸水煮沸的过程中,铝片可能与沸水发生反应生成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,并且沸水中的气泡会不断撞击铝片表面,对其进行二次刻蚀,使得铝片表面的粗糙程度进一步加深.

将上文6种PDMS薄膜均进行接枝SPMA处理制备光响应薄膜,编号为SPMA-g-PDMS-a~SPMA-g-PDMS-f.用紫外-可见分光光度计记录每组薄膜在紫外光(10 W, 365 nm)辐照15 s后的吸光度值,用来粗略估计SPMA的接枝开环量,我们认为薄膜在最大吸收波长(λ_{max})处的吸光度值越大,表明该薄膜具有更高的有效SPMA接枝量,即可在PDMS表面发生光响应开环的SPMA更多.另外,用接触角测量仪表征每组光响应薄膜在紫外光照前后的接触角.图8(a)为SPMA-g-PDMS-a~SPMA-g-PDMS-f在紫外光照后的吸光度值,其中吸光度最高的薄膜SPMA-g-PDMS-c即以酸刻蚀铝片为模板所制备,同时,从图8(b)中也可以看到,薄膜SPMA-g-PDMS-c在紫外光照前后的 ΔCA 值最大.以上说明该薄膜表面SPMA接枝量最高且光响应润湿性能最好,这是由于更粗糙的微结构增大了薄膜的比表面积,从而提高了SPMA的接枝量,达到了最好的光响应润湿效果.

综上,以酸刻蚀铝片为模板制备PDMS薄膜时,薄膜表面粗糙程度最高,并且此时SPMA的接枝量最高,光响应润湿效果最好.因此,我们选择以酸刻蚀的铝片为模板制备具有粗糙结构的micro-nano PDMS,从而接枝SPMA制备光响应薄膜SPMA-g-PDMS.

2.5 SPMA添加量对薄膜润湿性的影响

为了进一步探究SPMA单体添加量对SPMA-g-PDMS薄膜润湿性的影响,本文进行了10组实验:将待接枝的micro-nano PDMS薄膜裁剪成质量约为0.5 g,直径为10 mm,厚度为0.5 mm的圆片.以0.01 g为单位,将SPMA单体添加量从

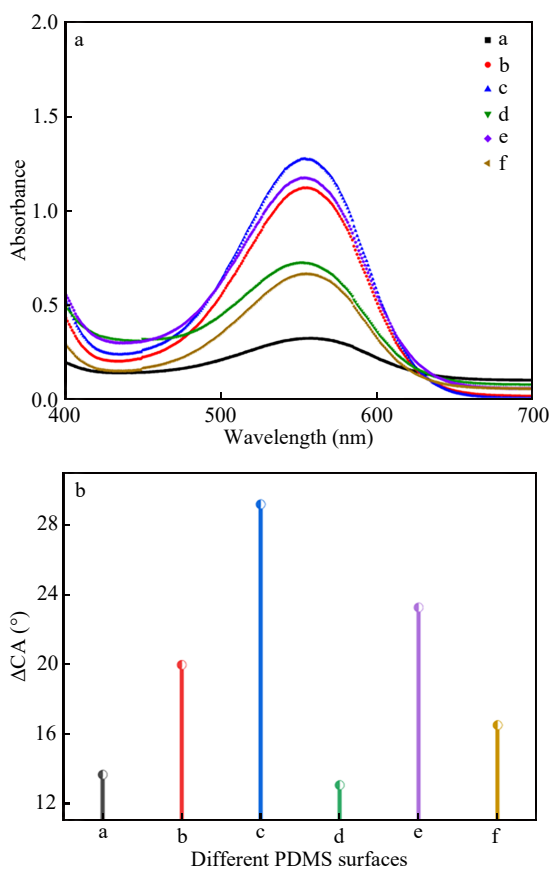


Fig. 8 (a)The absorbance after UV-light and (b) Δ CA of SPMA-g-PDMS-a-SPMA-g-PDMS-f.

0.01 g 逐步增加到 0.1 g, 即 SPMA 单体占 PDMS 薄膜质量的百分比从 2 wt% 逐渐增加到 20 wt%. 用紫外-可见分光光度计和接触角测量仪表征 SPMA-g-PDMS 薄膜的性能.

比较表 3 和表 4 数据可以看出, 表 4 中接枝螺吡喃后的 PDMS 薄膜表面接触角显著降低, 这是 SPMA 的光响应异构化所致. SPMA 分子响应

紫外光辐照发生开环, 2 个杂环从相互正交转变为共平面形式, 润湿性从极性较小的疏水态转变为极性较大的亲水态. 同时, 分子结构的变化也会对薄膜表面粗糙度产生一定影响, 进而影响润湿性, 但导致薄膜润湿性发生显著变化的因素依然是 SPMA 分子光异构化所产生的极性改变.

当 SPMA 添加量为 0.07 g (14 wt%) 时, SPMA-g-PDMS 的 Δ CA 最大, 为 25.8°; 当 SPMA 质量百分比为 2 wt% 和 4 wt% 时, 紫外光照前接触角明显低于后几组 (6 wt%、8 wt%、10 wt%、12 wt%), 产生这种实验结果的原因应该是 SPMA 单体添加量过少, 使得接枝反应完成后, PDMS 表面还有未参与反应的偶联剂亲水基团, 导致薄膜表面接触角减小. 观察表 4 中 SPMA-g-PDMS 的 Δ CA 可发现, 此差值呈现一定的规律性, 即随着 SPMA 添加量的增加, 其值先增大后减小. 此现象依赖于 SPMA 发生结构异构化之后所带来的极性变化, 随着 SPMA 添加量逐渐增大, 接枝反应完成后, 受紫外光引发开环体 MC 的量也增加, 从而表现出 Δ CA 逐渐增大. 而后部分 Δ CA 逐渐减小是因为 PDMS 表面反应位点是有限的, 即表面偶联剂的量一定, 当 SPMA 接枝量达到饱和之后反应就不再继续进行, 并且当反应液中单体浓度过高时, 也存在加速 SPMA 分子之间溶液聚合反应的作用, 使得 PDMS 表面接枝 SPMA 的量减少, 从而表现出 Δ CA 随着 SPMA 添加量增大逐渐减小的趋势.

用紫外-可见分光光度计表征不同 SPMA 添加量薄膜在紫外光照后的吸光度来大致估计 SPMA 的接枝开环量. 以 SPMA 添加量为 x 轴,

Table 4 Contact angles of SPMA-g-PDMS with different SPMA addition amounts.

The addition of SPMA (g)	Mass ratio of SPMA (wt%)	Average value of CA before UV-light (°)	Average value of CA after UV-light ^a (°)	Δ CA (°)
0.01	2	96.7	96.2	0.5
0.02	4	92.0	90.8	1.3
0.03	6	111.6	108.6	3.0
0.04	8	112.7	108.7	4.1
0.05	10	115.2	106.5	8.7
0.06	12	100.3	89.2	11.1
0.07	14	101.6	75.8	25.8
0.08	16	105.2	97.4	7.8
0.09	18	104.2	97.3	6.9
0.1	20	91.7	84.2	7.5

^a The CAs in the column are all measured under UV-light of 15 s.

绘制 SPMA-g-PDMS 在 $\lambda_{\max}$ 处的吸光度及紫外光辐照 15 s 前后的 ΔCA 随 SPMA 添加量的变化趋势图(图 9). 从图 9 中可以直观看出, 两折线随 SPMA 添加量的变化趋势大致相符, 均在 SPMA 添加量为 0.07 g (14 wt%) 时达到峰值. 这表明 ΔCA 与 SPMA 的接枝开环量有直接关系, 接枝开环量越大时, 紫外光照前后的 ΔCA 也越大, 薄膜表面的可逆切换润湿性越好.

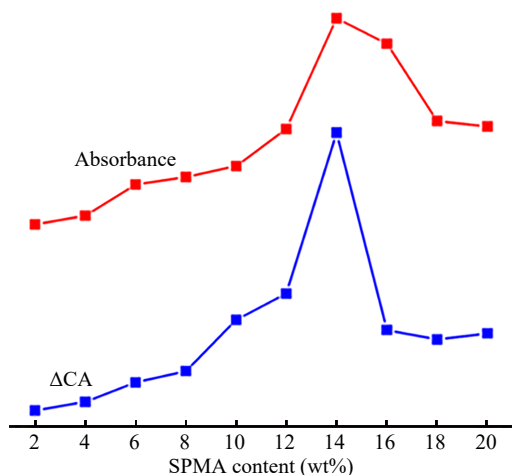


Fig. 9 Absorbance- ΔCA trend chart of SPMA-g-PDMS.

2.6 SPMA-g-PDMS的光响应润湿性

为测试 SPMA-g-PDMS 薄膜的光响应速率, 选择 2.5 节 SPMA 添加量为 14 wt% 的薄膜, 设置紫外光(10 W, 365 nm)辐照时间分别为 0、5、10、15、20、25、30 s, 用接触角测量仪表征其不同光照时间的接触角值, 绘制接触角随光照时间的变化曲线图(图 10).

从图 10 中可以看出, 我们制备的 SPMA-g-

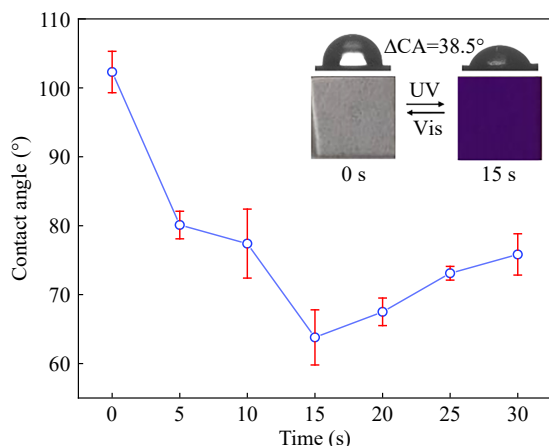


Fig. 10 The CA variation curve of SPMA-g-PDMS with UV irradiation time.

PDMS 薄膜仅需紫外光辐照 15 s, 薄膜颜色便迅速从无色变为深紫色, 并且接触角降低了 38.5° , 而很多同类报道中所需紫外光处理时间均不低于 2 min 且螺吡喃单分子层光控润湿性变化多低于 20° [23-25]. 紫外光照时间的缩短可以大大降低螺吡喃的光老化速度, 提高该薄膜的使用寿命. 因此, 我们制备的 SPMA-g-PDMS 表现出优异的光响应润湿切换性能.

2.7 SPMA-g-PDMS的光疲劳测试

光响应薄膜在实际应用中不仅要尽可能缩短响应时间, 还要考虑光疲劳问题. 本文研究目的是得到性能优异的光响应可逆切换润湿性 PDMS 材料, 因此, 紫外-可见光交替多次循环辐照后光敏 SPMA 的热稳定性及润湿可重复性是很重要的参数. 我们从吸光度和接触角 2 个方面对 SPMA-g-PDMS 的抗光疲劳性能进行表征.

用 10 W 的紫外光源(365 nm)在距离薄膜 5 cm 处辐照 15 s 后, 立刻放入紫外-可见分光光度计中扫描其在 $\lambda_{\max}=550$ nm 处的吸光度值. 然后在暗室条件下放至无色后再次扫描其在 $\lambda_{\max}$ 处的吸光度值, 将上述测试过程重复 20 次, 记录其吸光度抗疲劳曲线如图 11 所示. 从图中可以看出, 在紫外-可见光循环辐照 20 次后, SPMA-g-PDMS 在 $\lambda_{\max}$ 处的吸光度值浮动范围很小, 基本保持稳定, 说明薄膜的抗光疲劳性能很好. 这是由于 SPMA-g-PDMS 表面聚合物链的刚性结构使得 SPMA 分子热稳定性变高, 抗光疲劳能力增强.

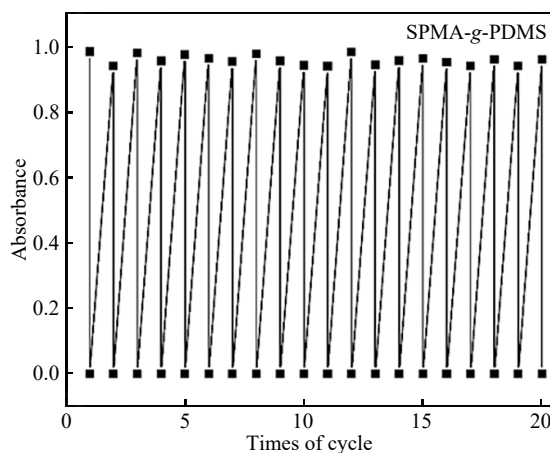


Fig. 11 Light fatigue resistance curves of SPMA-g-PDMS.

另外, 可逆润湿重复性测试中, 先测试 SPMA-g-PDMS 薄膜在可见光下的接触角, 然后用 10 W 的紫外光源(365 nm)在距离薄膜 5 cm 处

辐照 15 s, 立刻测试其在紫外光激发后的接触角. 将薄膜放置在黑暗中至完全褪色后, 重复上述操作, 收集 10 次循环的接触角数据, 绘制薄膜的接触角疲劳曲线如图 12 所示. 由于接触角测试存在一定的误差值, 薄膜在经历 10 次紫外-可见光交替循环辐照后, 图中的接触角在一定误差范围内波动并且相对稳定, 说明该薄膜的接触角

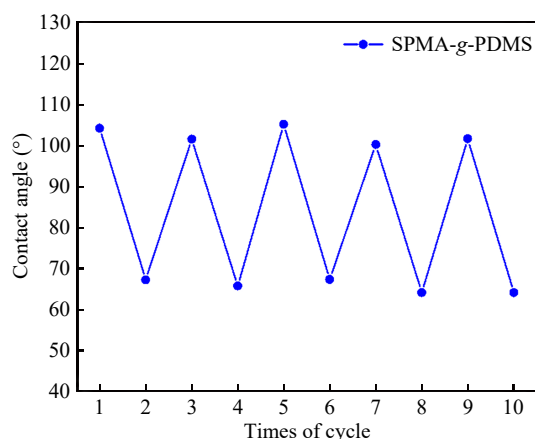


Fig. 12 Contact angles curve of SPMA-g-PDMS during 10 cycles.

抗疲劳性较好, 10 次循环后并没有减弱可逆切换润湿性能. 这表明我们前期的实验设计及各项工艺优化发挥了正确的作用.

3 结论

本文采用化学接枝法成功制备了光响应可逆润湿性薄膜 SPMA-g-PDMS, 以酸刻蚀的铝片为模板在 PDMS 表面引入粗糙结构, 显著增大了其比表面积, 提高了薄膜表面接枝率. 着重讨论了 SPMA 单体的添加量对薄膜表面可逆切换润湿性能的影响, 发现可以通过调节各单体的投料比制备多种不同润湿性能的光响应薄膜. 当 SPMA 添加量为 0.07 g (14 wt%) 时, SPMA-g-PDMS 的可逆润湿性能最好, 紫外光照 15 s 之后的 ΔCA 可达 38.5°. 另外, 该薄膜具有很好的抗光疲劳特性, 经过数十次紫外-可见光交替循环辐照仍保持良好的开环热稳定性和可逆润湿性. 这种优异的光响应性能为该薄膜在细胞培养和无酶化脱附、药物捕获及释放以及润湿性开关等多个领域提供了潜在的应用价值.

REFERENCES

- Kaner P, Hu X, Thomas S W, Asatekin A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(15): 13619
- Zhang X, Xu X, Chen L, Zhang C, Liao L. *Dyes Pigments*, 2019, 174: 108042
- Hao Y, Cui H, Meng J, Wang S. *J Photochem Photobiol A*, 2018, 355: 202-211
- Wang N, Li Y, Zhang Y, Liao Y, Liu W. *Langmuir*, 2014, 30(39): 9
- Li G, Wang H, Zhu Z, Fan J B, Wang S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(33): 29681-29688
- Ye Qiquan(叶齐全), Zheng Mingxin(郑明心), Chen Xi(陈曦), Li Dan(李丹), Tian Weiguo(田卫国), Zhang Jun(张军), Yuan Jinying(袁金颖). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2019, 50(4): 344-351
- Paramonov S V, Lokshin V, Fedorova O A. *J Photochem Photobiol C-Photochem Rev*, 2011, 12(3): 209-236
- Bohne C, Barra M, Boch R, Abuin E, Scaiano J. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1992, 65(1-2): 249-265
- Zhang X, Jin S, Ming Y, Liang Y, Yu L, Fan M, Luo J, Zuo Z, Yao S. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1994, 80(1-3): 221-225
- Chang Yanhong(常艳红), Kang Hongliang(康宏亮), Li Guanghua(李光华), Han Haiwei(韩海威), Liu Ruigang(刘瑞刚). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2016, 12: 1669-1677
- Balmond E I, Tautges B K, Faulkner A L, Or V W, Hodur B M, Shaw J T, Louie A Y. *J Org Chem*, 2016, 81(19): 8744-8758
- Nezhadghaffar-Borhani E, Abdollahi A, Roghani-Mamaqani H, Salami-Kalajahi M. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 593: 67-78
- Spijker H J, Dirks A J, Hest J. *Polymer*, 2005, 46(19): 8528-8535
- Dworak C, Ligon S C, Tiefenthaler R, Lagref J J, Liska R. *Des Monomers Polym*, 2015, 18(3): 262-270
- Lukyanov B S, Lukyanova M B. *ChemInform*, 2006, 37(5)
- Elizalde L E, Ledezma R, López R. *Synthetic Commun*, 2005, 35(4): 603-610
- Liu J, Yao Y, Li X, Zhang Z. *Chem Eng J*, 2021, 408: 127262
- Zhou J, Khodakov D A, Ellis A V, Voelcker N H. *Electrophoresis*, 2012, 33(1): 89-104
- Razavi M, Primavera R, Vykunta A, Thakor A S. *Mater Sci Eng C-Mater Biol Appl*, 2021, 119: 111615

- 20 Li Y, Ren M, Lv P, Liu Y, Shao H, Wang C, Tang C, Zhou Y, Shuai M. *J Mater Chem A*, 2019, 7(12): 7242–7255
21 Long M, Peng S, Chen J, Yang X, Deng W. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2016, 507: 7–17
22 Wenzel, Robert N. *Trans Faraday Soc*, 1936, 28(8): 988–994
23 Imato K, Nagata K, Watanabe R, Takeda N. *J Mater Chem B*, 2020, 8(12): 2393–2399
24 Wang L, Xiong W, Tang H, Cao D. *J Mater Chem C*, 2019, 7(29): 9102–9111
25 Murase N, Ando T, Ajiro H. *J Mater Chem B*, 2020, 8(7): 1489–1495

Preparation and Properties of Spiropyran-based Polydimethylsiloxane with Photo-responsive Wettability

Cong-cong Cui, Guo-jie Liu, He Gao, Min Wang, Jun Gao*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract In recent years, smart materials have attracted much attention. The active switch of smart materials can be turned on or off reversibly in response to different external stimuli. Inspired by previous studies, we have prepared a photo-responsive smart wetting material with spiropyran as the active switch group. The photosensitive monomer 3-(3',3'-dimethyl-6-nitrospiro-(chromene-2,2'-indolin)-1'-yl) propyl methacrylate (SPMA) was grafted on the surface of polydimethylsiloxane (PDMS) by free radical copolymerization to prepare a photo-responsive film named SPMA-g-PDMS. The film is sensitive to ambient light, and it is colorless and transparent under visible light, while after being excited by 365 nm ultraviolet light for 15 s, it immediately turn purplish accompanied by the change of polarity, resulting in the wettability transition of the film. When SPMA-g-PDMS is exposed to visible light or darkness, the wettability of the film can be restored to its initial state. The difference of contact angle before and after ultraviolet irradiation can reach 38.5°. This remarkable performance of reversible switchable wetting gives SPMA-g-PDMS potential application value in the fields of biomedical materials, cell culture, non-enzymatic desorption, smart window coating and so on. In addition, after several alternating UV-visible light cycles, SPMA-g-PDMS still possesses good photo response and reversible wetting performances.

Keywords Light response, Spiropyran, Reversible wettability, Polydimethylsiloxane

* Corresponding author: Jun Gao, E-mail: gjun@scu.edu.cn