

پوشش‌های هوشمند پلیمری بر پایه‌ی پلی(استایرن-اسپیروپیران) پاسخگو به نور

علی پوررجب میانداوب^۱، مرتضی نصیری^{۲*}، سینا احمدی^۳

۱ کارشناس، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه شهید تبریز، تبریز، ایران

۲ استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه شهید تبریز، تبریز، ایران

۳ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه شهید تبریز، تبریز، ایران

تاریخ دریافت:

۹۸/۱۱/۲۶

تاریخ پذیرش:

۹۹/۰۴/۱۶

در این پژوهش پلیمرهای بر پایه‌ی پلی(استایرن-اسپیروپیران) پاسخگو به نور به روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد سنتز شد. بدین منظور در ابتدا یک گروه آکریلاتی بر روی اسپیروپیران استخلاف گردید تا امکان انجام پلیمریزاسیون به واسطه‌ی گروه وینیلی فراهم گردد. برای شناسایی و ارزیابی خواص پلیمر سنتز شده از تجزیه‌های رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR)، طیف‌سنجی ماورا بنفش-مرئی (UV-vis) و تجزیه‌ی زاویه‌ی تماس آب استفاده شد. نتایج تجزیه‌های NMR و FTIR بیانگر کوپلیمریزاسیون موفقیت‌آمیز استایرن و اسپیروپیران می‌باشد. خواص نوری پلیمرها در حلال کلروفرم و همچنین پوشش‌های آنها بر روی شیشه مورد ارزیابی قرار گرفت. تمام پلیمرهای سنتز شده به واسطه‌ی تابش نور ماورا بنفش ۳۱۵-۳۹۰ nm به رنگ بنفش تغییر رنگ می‌دهند که با تابش نور مرئی با طول موج ۵۹۰ nm رنگ بنفش از بین می‌رود. تجزیه‌ی زاویه‌ی تماس نشان داد که زاویه‌ی تماس پوشش‌ها با افزایش درصد اسپیروپیران زیاد شده و سطوح آبگریزتر می‌شوند و در برابر تابش نور ماورابنفش آبدوست می‌شوند. تغییرات زاویه‌ی تماس در برابر تابش نور ماورابنفش با افزایش مقدار اسپیروپیران بیشتر می‌شود. بنابراین با استفاده از پلیمرهای بر پایه‌ی پلی(استایرن-اسپیروپیران) می‌توان پوشش‌های هوشمند پاسخگو به نور تهیه نمود.

پلیمرهای پاسخگو به نور، پلی‌استایرن، اسپیروپیران، پوشش‌های هوشمند

واژگان کلیدی

Smart coatings based on poly(styrene-spiropyran) photo-responsive polymers

A. Pourrajab Miandoab¹, M. Nasiri^{2*}, S. Ahmadi³

1. B.Sc., Department of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

2. Assistant Professor, Department of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

3. M.Sc., Department of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Abstract

In this research, poly(styrene-spiropyran) photo-responsive polymers were synthesized by free radical polymerization. For this purpose, an acrylate group was substituted on the spiropyran to allow the polymerization by the vinyl group. Different analyses such as nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-vis spectroscopy, and water contact angle analysis were used to characterize and evaluate the properties of the synthesized polymers. The results of NMR and FTIR analyses indicated the successful copolymerization of styrene and spiropyran. The optical properties of the polymers were evaluated in a chloroform solvent. The color of all solutions was changed to purple by UVA irradiation, which subsequently was eliminated by visible light with a wavelength of 590 nm. Contact angle analysis showed that with increasing spiropyran content, the contact angle of coatings increased and the surfaces were more hydrophobic. UV irradiation made the surface hydrophilic. The water contact angle changes during UV irradiation increased with increasing the spiropyran content of the coatings. As a result, the hydrophobic surface became a hydrophilic one. Therefore, photo-responsive coatings were developed using poly(styrene-spiropyran) polymers.

Keywords

photo-responsive polymers, polystyrene, spiropyran, smart coatings

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر پلیمرهای هوشمند هم به لحاظ علمی و هم به لحاظ فناوریانه بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد در برابر محرک‌های خارجی مانند دما، pH، تنش مکانیکی، ترکیب شیمیایی، نور، میدان مغناطیسی و غیره رفتار ویژه‌ای از خود نشان می‌دهند [۱، ۲]. بسیاری از پلیمرهای پاسخگو در برابر محرک، تغییر فاز از خود نشان می‌دهند. این تغییر فاز به واسطه‌ی تغییر در قدرت یونی، ایزومریزاسیون، شکسته شدن پیوند شیمیایی، تغییر در پیوند هیدروژنی و غیره رخ می‌دهد. پلیمرهای پاسخگو به چند محرک بسیار توسعه یافته‌اند و مطالعات زیادی در این زمینه انجام شده است بویژه بر روی پلیمرهای پاسخگو به دو محرک [۳]. این پلیمرها در زمینه‌های متنوعی مانند پزشکی [۴]، حسگرهای UV، کلیدهای نوری، حافظه‌های قابل نوشتن با نور [۵]، لنزهای چشمی، حسگرهای شیمیایی [۶]، پارچه‌ها و پلاستیک‌های فتوکرومی [۷، ۸]، شناسایی یون/مولکول [۹، ۱۰] و سطوح هوشمند کشت سلول استفاده شده‌اند [۱۱]. از میان انواع محرک‌ها، نور به دلیل در دسترس بودن، استفاده‌ی راحت، کنترل‌پذیری، انعطاف‌پذیری، پاسخ سریع و ایمنی بسیار اهمیت دارد [۱۲-۱۴].

مولکول‌های فتوکرومی، مانند استیلبن‌ها، کینون‌ها، دی‌آریل‌اتن‌ها، آزوبنزن‌ها و اسپروپیران [۱۵] در برابر تابش نور دچار یک تغییر رنگ برگشت‌پذیر می‌شوند. اسپروپیران‌ها به خوبی شناخته شده‌اند و در زمینه‌ی پزشکی و فناوری‌های دیگر استفاده می‌شوند. با تابش نور UV، پیوند کربن-اسپیرو شکسته شده و شکل مروسیانین تولید می‌شود. مروسیانین یک یون دوقطبی رنگین است که به لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار می‌باشد. با تابش نور مرئی و یا با گذشت زمان در تاریکی، مروسیانین به شکل اسپروپیران بازآرایی می‌کند [۱۶]. علاوه بر خواص فتوکرومی، به خاطر تولید یک ماده‌ی یون دوقطبی، قطبیت نیز دچار تغییر می‌گردد. به خاطر وجود یون‌های کاتیونی و آنیونی روی یون دوقطبی حاصل، مروسیانین به حضور یون‌های مختلف حساس می‌باشد [۱۷، ۱۸]. همچنین مروسیانین به حضور اکسیژن و رادیکال‌ها حساس بوده و واکنش تخریب آن پیش می‌رود و طول عمر ماده کاهش می‌یابد. یکی از روش‌های افزایش نیمه عمر اسپروپیران وارد کردن آن در یک بستر پلیمری است تا از واکنش با اکسیژن محیط محافظت گردد. این کار با مخلوط کردن اسپروپیران با پلیمرهای مختلف مانند استایرن و متیل متاکریلات [۱۹] انجام شده است. با توجه به عدم سازگاری با بستر پلیمری و مهاجرت اسپروپیران به بیرون از توده پلیمر، کوپلیمریزاسیون آن با مونومرهای دیگر مورد توجه قرار گرفته است. بدین منظور، اسپروپیران دارای گروه وینیلی سنتز شده است تا قابلیت انجام واکنش پلیمریزاسیون را به روش رادیکالی بدست آورد. بنابراین اسپروپیران به طور کاملاً یکنواخت درون پلیمر توزیع گردیده و از مهاجرت آن به سطح و دفع آن جلوگیری به عمل می‌آید. در حالی که از واکنش آن با اکسیژن ممانعت بعمل می‌آید.

دسته‌ی مهمی از مواد هوشمند پوشش‌های فتوکروم می‌باشند که در زمینه‌های مختلفی مانند تجهیزات نوری، کاغذهای حساس به نور [۲۰]، پوشش‌های ضد جیل [۲۱]، پوشش‌های آبریز [۲۲] و غیره استفاده می‌شوند. برای تولید این پوشش‌های حساس به نور، معمولاً مولکول حساس به نور به روش دوپه کردن [۲۳] یا کوپلیمریزاسیون [۲۴، ۲۵] وارد توده‌ی پلیمر می‌شود. در این پژوهش، پلیمرهای پاسخگو به نور به روش کوپلیمریزاسیون سنتز می‌شوند و خواص نوری محلول‌ها و پوشش‌های آن‌ها مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. این پلیمرها قابلیت پوشش‌دهی به روش‌های مختلفی مانند غوطه‌ورسازی، پوشش‌دهی چرخشی، اسپری و غیره را بر روی انواع سطوح مختلف خواهند داشت. پلیمرهای سنتز شده به روش پوشش‌دهی چرخشی و ریخته‌گری از قطره بر روی سطوح شیشه‌ای لایه‌نشانی شدند و به ترتیب تغییر آبدوستی و خواص نوری آن‌ها در برابر تابش نور ماورابنفش و نور مرئی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

۲- تجربی

۲-۱- مواد

مونومر استایرن با خلوص بیش از ۹۹٪ و بنزوئیل پراکسید با خلوص ۷۵٪ (حاوی ۲۵٪ آب) از شرکت مرک تهیه شد. ۳،۳،۲-تری‌متیل-3H- ایندول ۹۸٪ از شرکت اکروس تهیه گردید. ۲-برمواتانول ۹۵٪ از شرکت اکسیر و ۲-هیدروکسی-۵-نیتروبنزالدهید ۹۸٪ از شرکت سیگما خریداری شدند. تمام مواد دیگر مانند آکریلویل کلراید، استونیتریل، تری‌اتیل آمین، کلرید سدیم و تولوئن و غیره از شرکت مرک تهیه شدند و از نوع سنتز بودند.

۲-۲- روش‌ها

برای حذف بازدارنده، استایرن را دو بار با محلول سود ۵٪ و دو بار با آب مقطر شستشو داده شد و سپس تحت خلا تقطیر شد. برای خالص‌سازی آغازگر بنزوئیل پراکسید از فرایند تبلور مجدد در حلال کلروفرم و متانول استفاده شد و سپس به مدت دو روز تحت خلا خشک شد.

مونومر اسپروپیران آکریل‌دار شده طی چهار مرحله واکنش به شرح زیر تهیه گردید (شکل ۱). مرحله‌ی اول سنتز ۱- (۲-هیدروکسی اتیل)-۳،۳،۲-تری‌متیل-3H- ایندولیوم برمید (۱) است که بدین منظور ۱۶ mmol از ۳،۳،۲-تری‌متیل-3H- ایندول، ۲۰ mmol از برمواتانول در ۲۰ ml استونیتریل و ۲۵ ml کلروفرم حل شد و در محیط نیتروژن در دمای ۸۵ °C به مدت ۲۴ تحت رفلکس قرار گرفت و در آخر محلول درون هگزان رسوب داده شد. در مرحله‌ی دوم ۹۹،۹۹-تری‌متیل-۹۹،۹۹-تتراهیدرو-اکسازول [۳،۲-a] ایندول (۲) تهیه گردید. محصول حاصل از مرحله قبل در ۱۰ ml آب یون‌زدوده حل گردید و ۱۰ ml محلول هیدروکسیدپتاسیم غلیظ به آن اضافه شد و در دمای اتاق به مدت ۱۰ دقیقه واکنش انجام

میلی متر استفاده شد. پس از شستشوی زیرلایه‌ها با مواد شوینده، به مدت ۴۵ دقیقه در محلول پیرانا (اسیدسولفوریک:آب اکسیژنه ۱:۳) در دمای °C ۱۱۰ قرار داده شد و سپس با آب یون‌زدوده درون حمام فراصوت شستشو داده شد. پوشش‌دهی محلول پلیمری توسط روش پوشش‌دهی چرخشی در دور ۱۰۰۰ rpm انجام گرفت. بدین منظور ۵۰ µl محلول یک درصد وزنی در کلروفرم به صورت استاتیک پوشش داده شد.

تجزیه‌ی NMR توسط دستگاه بروکر در فرکانس ۴۰۰ MHz انجام پذیرفت و تجزیه‌ی FTIR در دستگاه بروکر مدل تئسور ۲۷ و تجزیه‌ی UV-vis توسط دستگاه اسپکورد انجام شد. برای بررسی پاسخگویی به نور محلول‌ها و پوشش‌ها برای نور ماورابنفش از لامپ UVA که دارای طول موج‌های ۳۱۵-۳۹۰ nm می‌باشد و برای نور مرئی از دیود با طول موج ۵۹۰ nm استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

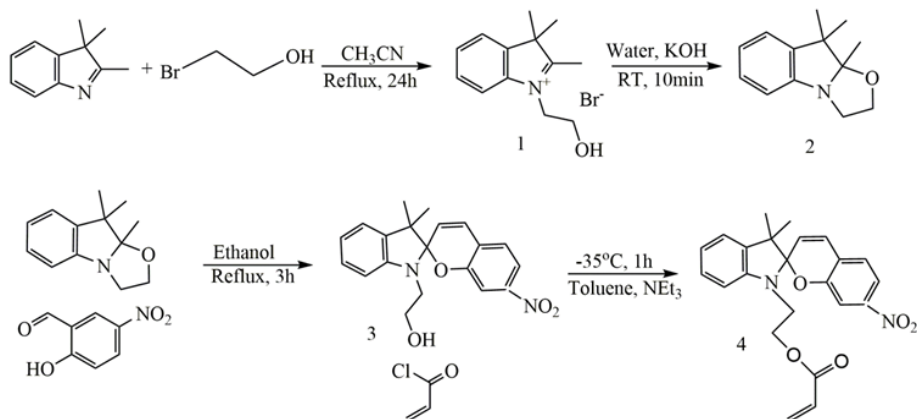
برای مشخصه‌یابی کوپلیمر حاصل از تجزیه‌ی NMR استفاده شد. طیف مربوط به کوپلیمر حاوی ۱٪ اسپیریروپیران در شکل ۳ نشان داده شده است. نتیجه‌ی تحلیل این نمودار توسط نرم‌افزار مسترنوا به شرح زیر می‌باشد:

¹H NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ 7.19 (s, 1H), 6.95 (s, 6H), 6.87 (s, 1H), 6.51 (s, 6H), 6.40 (d, J = 17.5 Hz, 2H), 1.98 (s, 1H), 1.77 (s, 4H), 1.35 (s, 9H)

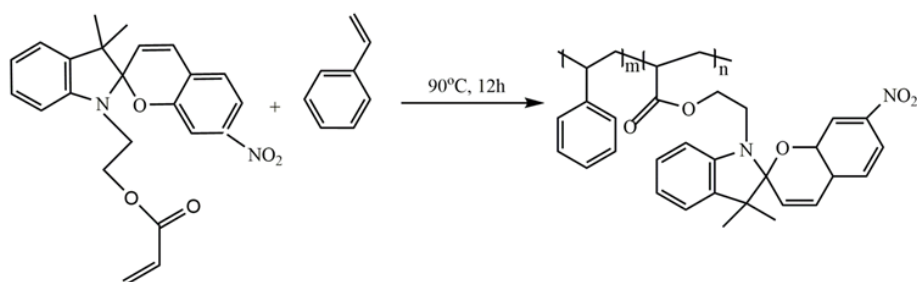
گرفت و روغن زرد رنگی حاصل شد که سه بار با دی‌اتیل اتر استخراج شد و فاز آلی با سولفات منیزیم خشک شد. در مرحله‌ی سوم ۲-۳-۳-دی‌متیل-۶-نیترو-۳H-اسپیرو[کرومن-۲،۲-یندول-۱-یل]اتانول (۳) سنتز شد. بدین منظور ۰/۷ گرم از محصول مرحله‌ی قبل به همراه ۰/۸۷ گرم از ۲-هیدروکسی-۵-نیتروبنزالدهید در ۱۰ ml اتانول حل شد و به مدت ۳ ساعت تحت رفلکس قرار گرفت. محلول حاصل بعد از سرد شدن تا دمای اتاق فیلتر شد و با اتانول شستشو داده شد. در مرحله‌ی چهارم اسپیریروپیران آکریل‌دار شده (۴) تهیه شد. بدین منظور ۱/۲۸ گرم از محصول مرحله‌ی قبل و ۰/۷۳ ml تری‌اتیل آمین خشک درون ۱۵ ml تولوئن خشک حل شد. بعد از اکسیژن‌زدایی توسط گاز نیتروژن دمای محلول به °C ۳۵- رسانده شد و آکرلیل کلراید به صورت قطره قطره اضافه گردید. دمای محلول به آرامی به دمای محیط رسانده شد و به مدت ۱۲ ساعت همزده شد. محلول حاصل دو بار با محلول بی‌کربنات سدیم و دو بار با آب یون‌زدوده استخراج گردید. فاز آلی با سولفات منیزیم خشک گردید و حلال باقیمانده تحت خلا تبخیر شد. مواد باقیمانده با استفاده از کروماتوگرافی با آلومینا و حلال کلروفرم جداسازی شدند.

واکنش پلیمریزاسیون توده‌ای با مقادیر مشخصی از مونومرها و آغازگر به نسبت مولی ۰/۰۱ در دمای °C ۹۰ به مدت ۱۲ ساعت انجام پذیرفت (شکل ۲). محصول جامد نهایی درون کلروفرم حل شده و در ضدحلال متانول رسوب داده شد و در دمای °C ۴۰ تحت خلا خشک گردید.

جهت تهیه‌ی پوشش‌ها از زیرلایه‌های شیشه شناور با ضخامت ۲



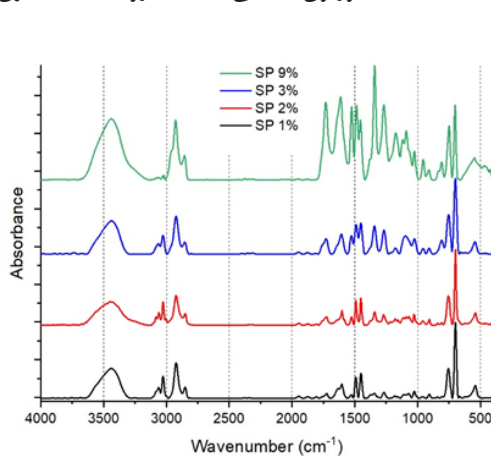
شکل ۱: مراحل سنتز اسپیریروپیران آکریل‌دار شده



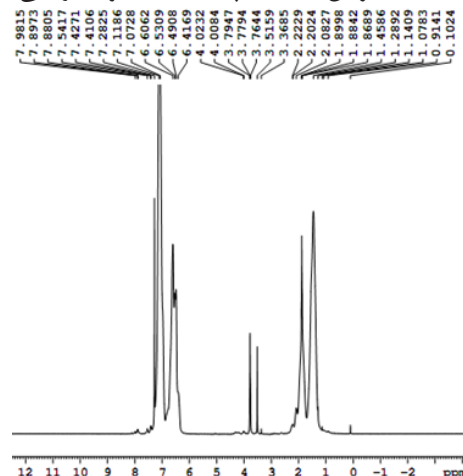
شکل ۲: واکنش پلیمریزاسیون استایرن و اسپیریروپیران سنتز شده

به محتوای استایرن قابل مقایسه شوند. همانطور که در شکل ۴ دیده می‌شود با افزایش مقدار اسپروپیران از ۱٪ تا ۹٪ ارتفاع پیک در عدد موج 1725 cm^{-1} که مربوط به نوسان کششی گروه عاملی کربونیل موجود در مونومر اسپروپیران آکریل‌دار شده است، افزایش می‌یابد. بنابراین محتوای اسپروپیران در این کوپلیمرها متفاوت بوده و به ترتیب افزایش یافته است. نوسانات دیگری که در این طیف‌ها قابل رویت می‌باشند عبارتند از نوسان کششی C-H با هیبرید sp^3 در اعداد موج 2855 cm^{-1} و 2925 cm^{-1} ، نوسان کششی C-H با هیبرید sp^2 در عدد موج 3027 cm^{-1} مربوط به حلقه‌های آروماتیک، باندهای اورتون کششی حلقه‌ی آروماتیک استایرن که

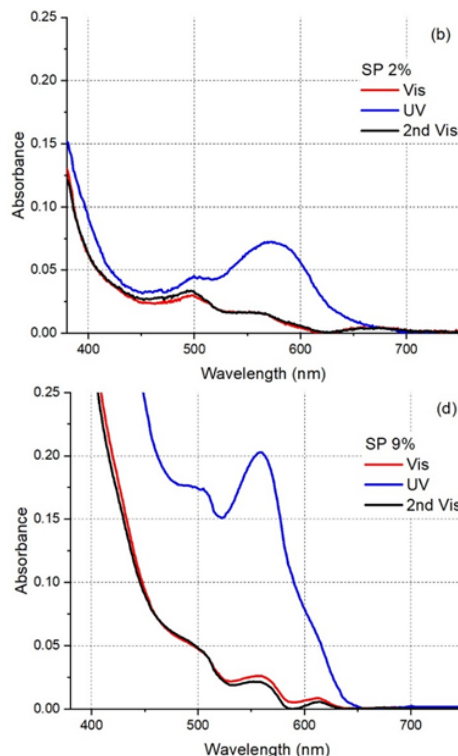
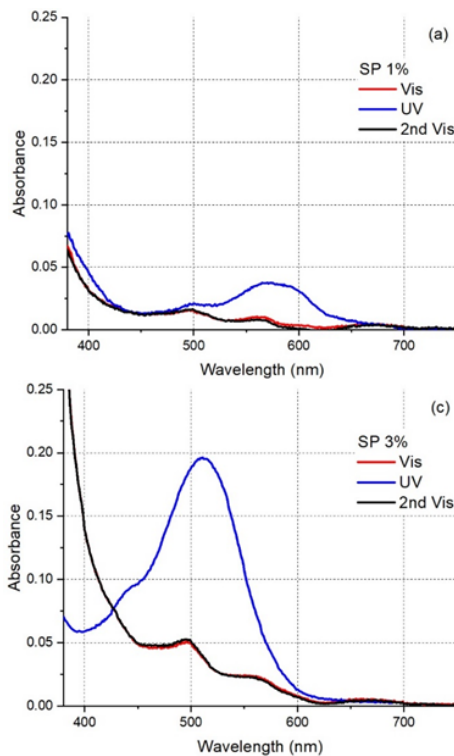
در این نمودار پروتون‌های مربوط به مونومر استایرن و همچنین انواع مختلف پروتون‌های اسپروپیران آشکار شده است که بیانگر سنتز موفقیت آمیز کوپلیمر استایرن-اسپیروپیران می‌باشد. برای مشخصه‌یابی گروه‌های عاملی کوپلیمرهای حاصل از تجزیه‌ی FTIR استفاده شد که نتایج مربوط به کوپلیمرهای حاوی ۱، ۲، ۳ و ۹٪ اسپروپیران در شکل ۴ ارائه شده است. در این نمودار پیک‌های موجود در اعداد موج 701 cm^{-1} و 749 cm^{-1} مربوط به نوسان کششی خارج از صفحه‌ی حلقه‌ی استایرن می‌باشد. برای مقایسه‌ی بهتر، طیف کوپلیمرها نسبت به ارتفاع پیک در عدد موج 701 cm^{-1} نرمال شدند تا پیک‌های دیگر به راحتی نسبت



شکل ۴: طیف‌های FTIR کوپلیمر استایرن-اسپیروپیران حاوی ۱٪ (SP 1%)، ۲٪ (SP 2%)، ۳٪ (SP 3%) و ۹٪ (SP 9%) اسپروپیران

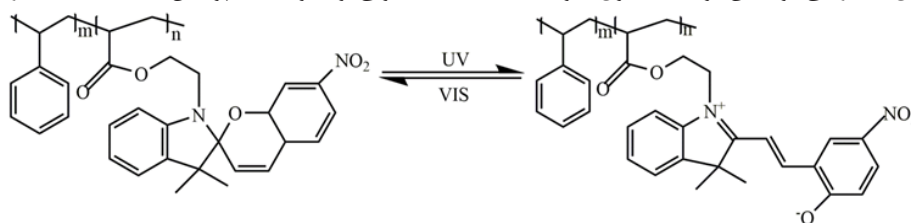


شکل ۵: طیف ^1H NMR کوپلیمر حاوی یک درصد مولی اسپروپیران

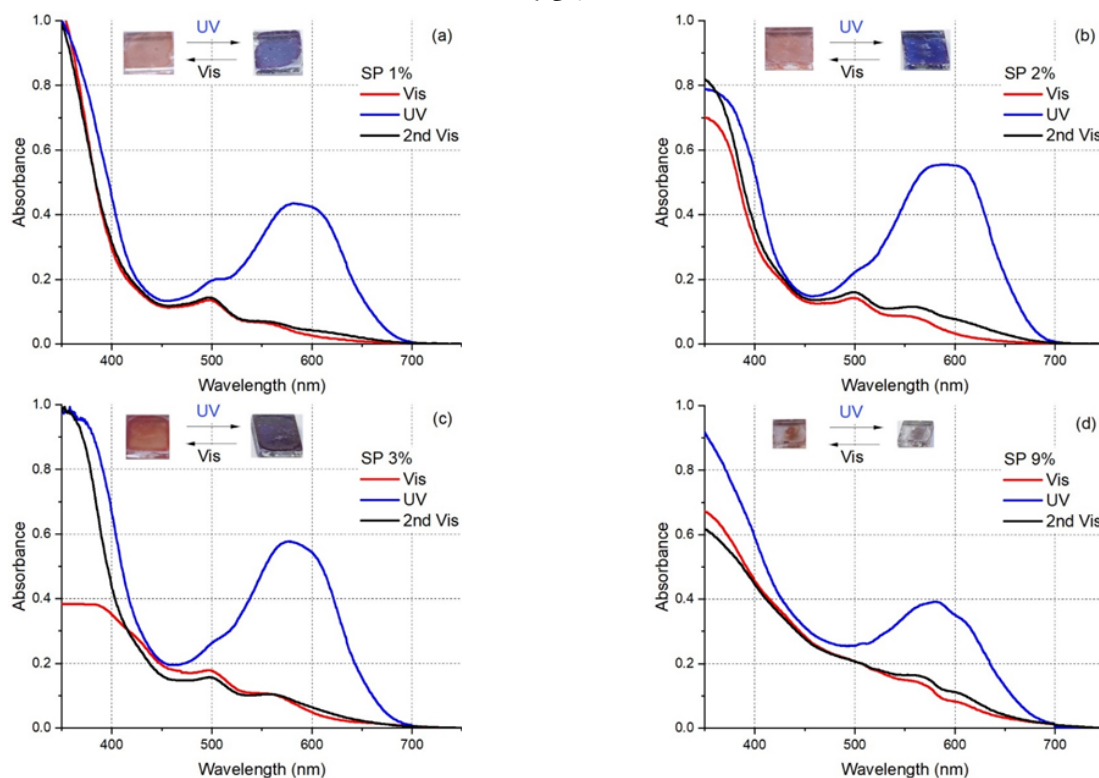


شکل ۶: طیف‌های UV-vis کوپلیمر استایرن-اسپیروپیران حاوی ۱٪ (a)، ۲٪ (b)، ۳٪ (c) و ۹٪ (d) اسپروپیران. نمودار Vis طیف حاصل پس از تهیه‌ی محلول‌ها، نمودار UV طیف حاصل پس از ۱۵ دقیقه تابش فرابنفش و نمودار 2nd Vis طیف حاصل پس از ۱۵ دقیقه تابش فرابنفش و ۲۰ دقیقه تابش مرئی می‌باشد

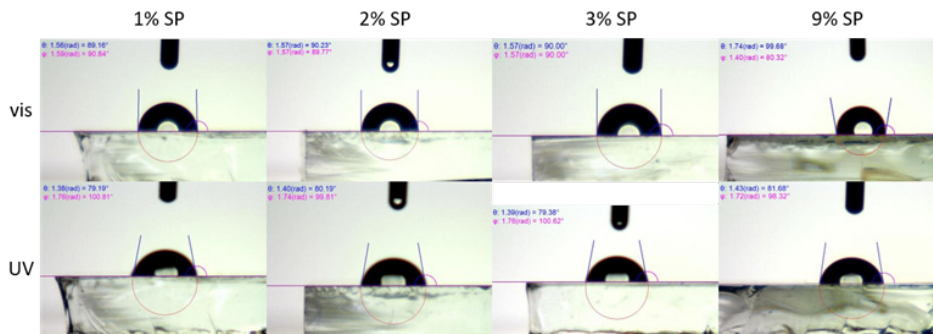
اسپیروپیران به محلول حاوی ۹٪ اسپروپیران با شدت کمتری ادامه می‌یابد. تابش نور مرئی در تمام محلول‌ها نشان می‌دهد که فرایند تبدیل مروسینین به اسپروپیران کاملاً برگشت‌پذیر می‌باشد. رفتار پاسخگویی به نور پوشش‌های حاصل از کاپلیمرها با استفاده از تجزیه‌ی UV-vis مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج در شکل ۷ ارائه شده است. این پوشش‌ها به روش ریخته‌گری از قطره تهیه شدند به همین جهت تغییر رنگ پوشش‌ها به بنفش به واسطه‌ی تابش نور ماورابنفش به خوبی قابل مشاهده می‌باشد. پلیمرهای سنتز شده در حالت پوشش داده شده نیز به نور ماورابنفش پاسخ داده و با تبدیل شدن به حالت مروسینین به رنگ بنفش دیده می‌شوند و با تابش مجدد نور مرئی کاملاً به حالت اول و به شکل اسپروپیران باز می‌گردند. با افزایش محتوای اسپروپیران، به واسطه‌ی تابش نور ماورابنفش، شدت پیک جذب حاصل بیشتر می‌شود. از طرف دیگر با مقایسه‌ی طول موج پیک حداکثر جذب حاصل در نمونه‌های محلولی و نمونه‌های پوشش داده شده متناظر مشاهده می‌شود



شکل ۶: اسپروپیران در برابر تابش نور UV به حالت مروسینین که دارای یون‌های مثبت و منفی است تبدیل می‌شود و با تابش نور مرئی به صورت برگشت‌پذیر به حالت اسپروپیران باز می‌گردد



شکل ۷: طیف‌های UV-vis پوشش‌های کاپلیمر استایرن-اسپیروپیران حاوی (a) ۱٪، (b) ۲٪، (c) ۳٪ و (d) ۹٪ اسپروپیران. نمودار Vis طیف حاصل پس از پوشش‌دهی، نمودار UV طیف حاصل پس از ۱۵ دقیقه تابش فرابنفش و نمودار 2nd Vis طیف حاصل پس از ۱۵ دقیقه تابش فرابنفش و ۲۰ دقیقه تابش مرئی می‌باشد



شکل ۸: تصاویر تجزیه‌ی زاویه‌ی تماس قطره‌ی آب برای پوشش‌های تهیه شده به روش پوشش‌دهی چرخشی با کاپلیمرهای حاوی ۱% (SP 1%)، ۲% (SP 2%)، ۳% (SP 3%) و ۹% (SP 9%) اسپروپیران در برابر تابش نور مرئی (vis) و نور ماورابنفش (UV)

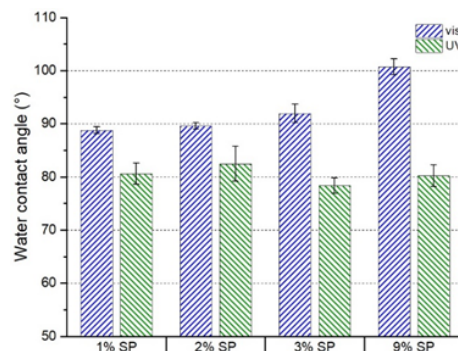
۷۸/۴ و ۸۰/۲ می‌باشد که می‌توان گفت تقریباً در حدود ۸۰ درجه ثابت می‌باشند. از آنجا که زاویه‌ی تماس پوشش‌های اولیه (در نور مرئی) با افزایش محتوای اسپروپیران افزایش یافته بنابراین تغییرات زاویه‌ی تماس برای این پوشش‌ها نیز در برابر تابش نور ماورابنفش زیاد می‌شود. این تغییرات زاویه‌ی تماس برای پوشش حاوی ۹% اسپروپیران بیش از ۲۰ درجه می‌باشد و پوشش را از حالت آبگریز به آبدوست تبدیل می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج نشان می‌دهد که پلیمریزاسیون استایرن با اسپروپیران استخلاف شده با گروه آکریلاتی با موفقیت صورت پذیرفت و پلیمرهای با درصدهای مختلف از اسپروپیران سنتز شد. پاسخ نوری پلی(استایرن-اسپیروپیران) در محلول حتی برای مقادیر پایین اسپروپیران به خوبی قابل رویت می‌باشد و با افزایش محتوای اسپروپیران در کاپلیمر، شدت پیک جذب حاصل بواسطه‌ی تابش نور ماورابنفش افزایش می‌یابد. پوشش‌های حاصل از کاپلیمرهای استایرن-اسپیروپیران نیز به تابش نور ماورابنفش و مرئی پاسخ دادند و علاوه بر تغییر رنگ ظاهری، میزان آبدوستی سطح نیز تغییر می‌کند و سطح آبگریز به سطح آبدوست تبدیل می‌شود. میزان تغییر زاویه‌ی تماس قطره‌ی آب متناسب با محتوای اسپروپیران می‌باشد و فرایند پاسخگویی به نور در پوشش‌ها و محلول‌ها کاملاً برگشت‌پذیر می‌باشد. پوشش‌های کاپلیمرهای سنتز شده در مقایسه با محلول‌های آن‌ها در برابر تابش نور ماورابنفش دچار جابجایی قرمز می‌شوند که به دلیل انباشتگی پیوند پای موجود در ساختار اسپروپیران می‌باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه صنعتی سهند به جهت تامین مالی این پژوهش در قالب طرح داخلی بسیار سپاسگزار هستند.



شکل ۹: زاویه‌ی تماس قطره‌ی آب برای پوشش‌های تهیه شده به روش پوشش‌دهی چرخشی با کاپلیمرهای حاوی ۱% (SP 1%)، ۲% (SP 2%)، ۳% (SP 3%) و ۹% (SP 9%) اسپروپیران در برابر تابش نور مرئی (vis) و نور ماورابنفش (UV)

که یک جابجایی قرمز از حدود ۶۷۵ nm تا ۶۹۵ nm در این پیک رخ داده است. از طرف دیگر نقطه‌ی انحراف نمودار در نمونه‌های محلولی در حدود ۶۲۵ nm می‌باشد که در نمونه‌های پوشش داده شده به حدود ۶۷۵ nm می‌رسد که بیانگر کاهش گاف انرژی نوری در نمونه‌ها پوشش داده شده می‌باشد. به صورت ظاهری هم این روند در پوشش‌های حاوی اسپروپیران بیشتر، مشاهده می‌شود. که با افزایش محتوای اسپروپیران رنگ حاصل تیره‌تر می‌شود. این پدیده احتمالاً به خاطر انباشتگی پیوندهای پای موجود در حلقه‌های آروماتیک رخ داده است. بنابراین با استفاده از کنترل محتوای اسپروپیران در کاپلیمر می‌توان طول موج حداکثر جذب آن را نیز تغییر داد.

در شکل ۸ تصاویر تجزیه‌ی زاویه‌ی تماس قطره‌ی آب برای پوشش‌های تهیه شده به روش پوشش‌دهی چرخشی با کاپلیمرهای سنتز شده ارائه شده است. همچنین مقادیر زاویه‌ی تماس اندازه‌گیری شده، در شکل ۹ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود مقادیر زاویه‌ی تماس برای پوشش‌های حاوی ۱، ۲، ۳ و ۹% اسپروپیران به ترتیب برابر با ۸۸/۸، ۸۹/۶، ۹۱/۹ و ۱۰۰/۷ می‌باشد بنابراین با افزایش محتوای اسپروپیران در کاپلیمر، زاویه‌ی تماس پوشش افزایش می‌یابد. از طرف دیگر با تابش نور ماورابنفش زاویه‌ی تماس به ترتیب برابر با ۸۰/۶، ۸۲/۵،

۵- مراجع

- [1] Chen, J., et al., Photoreversible fluorescent modulation of nanoparticles via one-step miniemulsion polymerization. *Small*, 2009. 5(8): p. 970-8.
- [2] Maeda, Y., T. Nakamura, and I. Ikeda, Changes in the hydration states of poly(N-alkylacrylamide)s during their phase transitions in water observed by FTIR spectroscopy. *Macromolecules*, 2001. 34(5): p. 1391-1399
- [3] Grimm, O. and F.H. Schacher, Dual Stimuli-Responsive P(NIPAAm-co-SPA) Copolymers: Synthesis and Response in Solution and in Films. *Polymers (Basel)*, 2018. 10(6).
- [4] Bai, Y., F.-Y. Xie, and W. Tian, Controlled Self-assembly of Thermo-responsive Amphiphilic H-shaped Polymer for Adjustable Drug Release. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2017. 36(3): p. 406-416.
- [5] Hu, D., et al., Synthesis, structure and optical data storage properties of silver nanoparticles modified with azobenzene thiols. *Materials Chemistry and Physics*, 2016. 170: p. 108-112.
- [6] Di Credico, B., et al., Microencapsulation of a UV-responsive photochromic dye by means of novel UV-screening polyurea-based shells for smart coating applications. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013. 5(14): p. 6628-34.
- [7] Feczko, T., et al., Textiles screen-printed with photochromic ethyl cellulose-spirooxazine composite nanoparticles. *Coloration Technology*, 2013. 129(1): p. 18-23.
- [8] Leelajariyakul, S., H. Noguchi, and S. Kiatkamjornwong, Surface-modified and micro-encapsulated pigmented inks for ink jet printing on textile fabrics. *Progress in Organic Coatings*, 2008. 62(2): p. 145-161.
- [9] Inouye, M., M. Ueno, and T. Kitao, Alkali Metal Recognition Induced Isomerization of Spiropyran. *Journal of American chemical society*, 1990. 112: p. 8977-8979.
- [10] Raymo, F.M., et al., Memory Effects Based on Intermolecular Photoinduced Proton Transfer. *Journal of American chemical society*, 2003. 125: p. 2361-2364.
- [11] Hao, Y., et al., Photo and Thermo Dual-Responsive Copolymer Surfaces for Efficient Cell Capture and Release. *Chemphyschem*, 2018. 19(16): p. 2107-2112.
- [12] de Las Heras Alarcon, C., S. Pennadam, and C. Alexander, Stimuli responsive polymers for biomedical applications. *Chem Soc Rev*, 2005. 34(3): p. 276-85.
- [13] Katz, J.S. and J.A. Burdick, Light-responsive biomaterials: development and applications. *Macromol Biosci*, 2010. 10(4): p. 339-48.
- [14] Hribar, K.C., et al., Enhanced Release of Small Molecules from Near-Infrared Light Responsive Polymer-Nanorod Composites. *ACS Nano*, 2011. 5(4): p. 2948-2956
- [15] Han, T., et al., Photoresponsive spiro-polymers generated in situ by C-H-activated polyspiroannulation. *Nat Commun*, 2019. 10(1): p. 5483.
- [16] Zhou, Y.N., Q. Zhang, and Z.H. Luo, A light and pH dual-stimuli-responsive block copolymer synthesized by copper(0)-mediated living radical polymerization: solvatochromic, isomerization, and "schizophrenic" behaviors. *Langmuir*, 2014. 30(6): p. 1489-99.
- [17] Wojtyk, J.T.C., et al., Elucidating the Mechanisms of Acidochromic Spiropyran-Merocyanine Interconversion. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007. 111(13): p. 2511-2516
- [18] Kong, L., et al., Synthesis, characterization, and photophysical properties of Bodipy-spirooxazine and -spiropyran conjugates: modulation of fluorescence resonance energy transfer behavior via acidochromic and photochromic switching. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014. 6(3): p. 1550-62.
- [19] Khakzad, F., et al., A step-wise self-assembly approach in preparation of multi-responsive poly(styrene-co-methyl methacrylate) nanoparticles containing spiropyran. *J Colloid Interface Sci*, 2018. 515: p. 58-69.
- [20] Tian, W. and J. Tian, Synergy of different fluorescent enhancement effects on spiropyran appended onto cellulose. *Langmuir*, 2014. 30(11): p. 3223-7.
- [21] Zhang, T., et al., Photochromic properties of spiropyran in epoxy resin as anti-counterfeiting coating on flexible materials. *Progress in Organic Coatings*, 2016. 100: p. 100-104.
- [22] Yang, Y., et al., Preparation and Photochromic Behavior of Spiropyran-Containing Fluorinated Polyacrylate Hydrophobic Coatings. *Langmuir*, 2018. 34(51): p. 15812-15819.
- [23] Sun, B., et al., Interaction of a spirooxazine dye with latex and its photochromic efficiency on cellulosic paper. *Carbohydr Polym*, 2013. 95(1): p. 598-605.
- [24] Bretler, S., U. Bretler, and S. Margel, Engineering of new spiropyran photochromic fluorescent polymeric nanoparticles of narrow size distribution by emulsion polymerization process. *European Polymer Journal*, 2017. 89: p. 13-22.
- [25] Rajdev, P., D. Basak, and S. Ghosh, Insights into noncovalently core cross-linked block copolymer micelles by fluorescence resonance energy transfer (FRET) studies. *Macromolecules*, 2015. 48(10): p. 3360-3367.