引发双光子聚合：光致变色分子的新应用

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/23056.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

引发双光子聚合：光致变色分子的新应用。光聚合微纳3D打印技术作为一种快速激光直写技术已经被广泛应用于光子电路、微纳光机，微纳生物器件等领域。为各种不同的应用寻找高效的光聚合引发剂是工业界和学术界的共同追求。

化学家们过去出于好奇心而开发的各种具有特殊光化学活性的分子因此成为了宝贵的工具箱。光致变色分子是这其中最受关注的材料之一。这类分子的特点是，它们的分子结构在不同波长的光照下，可以在两种(或多种)异构态间可逆变换，并且异构体具有不同的吸收光谱，表现出不同的颜色。这一特殊性质为它们赢得了广泛关注。

为了将光致变色分子开发成有用的材料，有大量的研究将它们以支链的形式嫁接在聚合物骨架上，以制造可变色聚合物。这样的聚合物有着广泛的潜在应用，从光学信息存储到制造能根据环境改变颜色的智能玻璃。然而，光致变色分子与聚合物单体的直接相互作用却极少见诸报道。

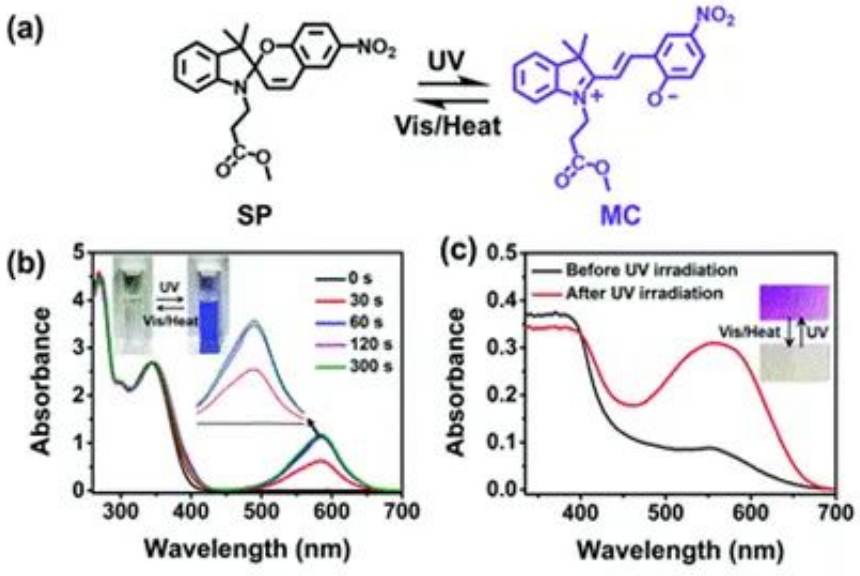


图1.螺吡喃分子在不同波长光照下可以在透明的SP结构和深蓝紫色的MC之间转变。(图片来源：J. Mater. Chem. C, 2021,9, 6290-6296)

近日，来自特鲁瓦工程技术大学Anne-Laure Baudrion教授的研究团队发现螺吡喃分子能够在不添加额外光引发剂的条件下引发丙烯酸酯类单体的光聚合，从而用于3D打印。

该研究不仅发现了基于光致变色分子的新型光引发剂，也通过其与聚合物单体的直接相互作用加深了对螺吡喃光致变色机理的认识。

相关成果发表在Light: Advanced Manufacturing, 题为Two-Photon Photopolymerization directly initiated by spiropyran photochromic molecules。特鲁瓦工程技术大学的葛丹丹博士为本文第一作者。

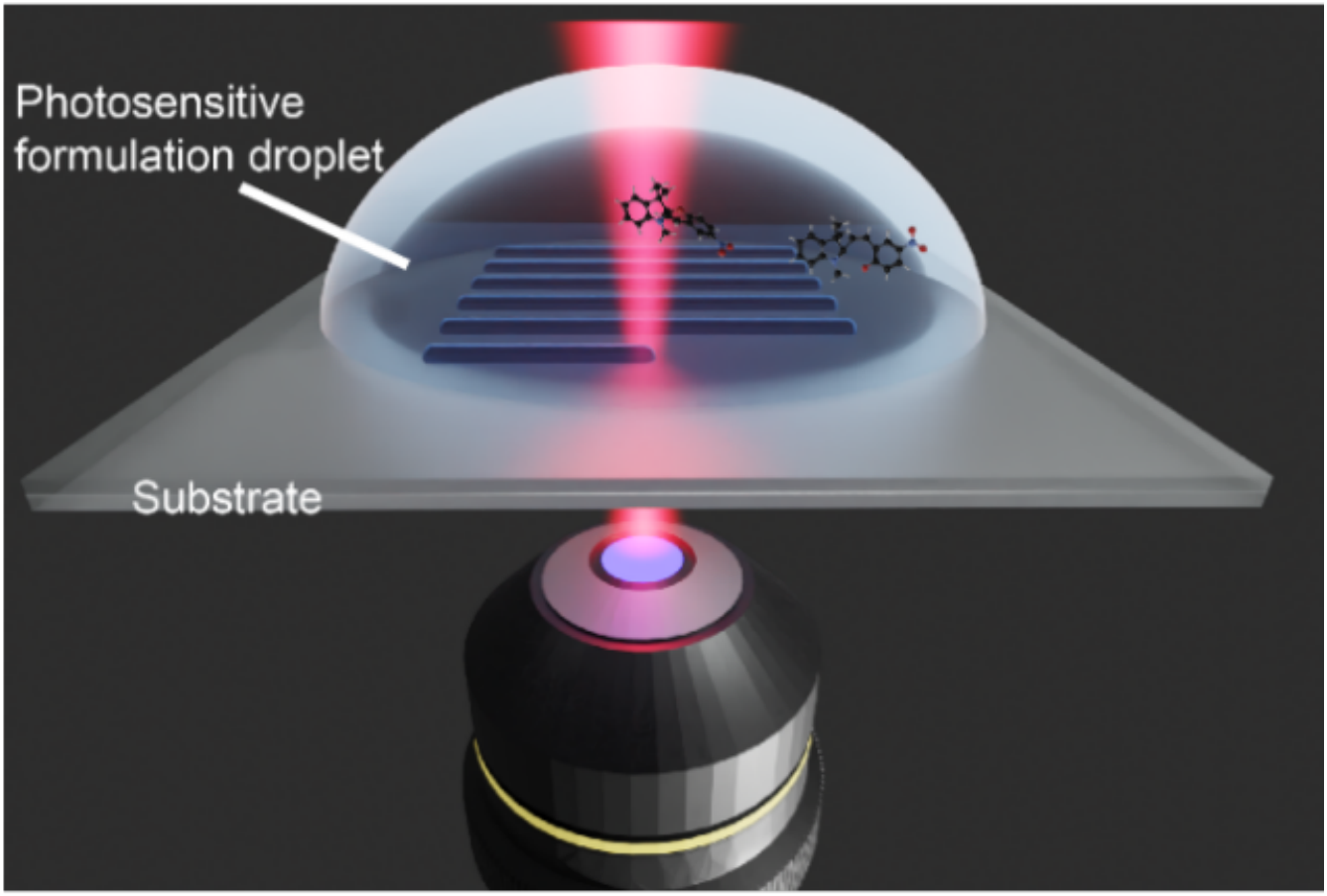


图2，螺吡喃与PETA单体混合物进行双光子聚合激光直写的示意图

在研究中，该团队首先将螺吡喃分子(SPy)分散在单体(季戊四醇三丙烯酸酯，PETA)中，SPy的浓度约为0.5 wt%。得到的溶液表现出典型的光致变色效应，并且在不添加额外光引发剂的情况下，能够通过双光子激光直写技术形成具有微纳结构的聚合物。随着激光波长的增加，形成聚合物的阈值功率也相应增加。

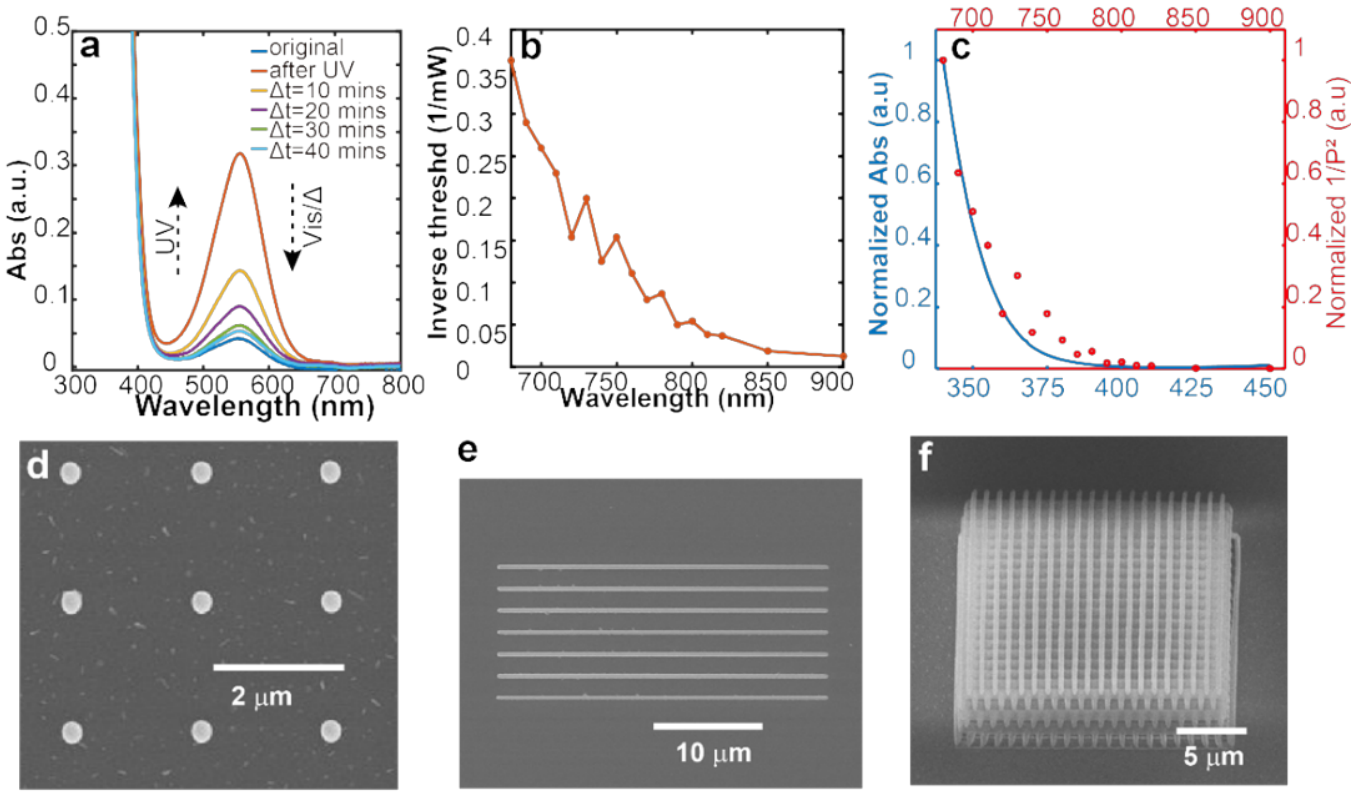


图3. 光致变色螺吡喃分子直接引发丙烯酸酯单体的双光子聚合物用于3D打印

进一步的，该团队将SPy与典型的Norrish I型引发剂Irgacure 819 (IRG819)和Norrish II型引发剂2-Isopropylthioxanthon(ITX)在是否添加胺类氢供体(MDEA)的条件下都进行了横向对比。这些研究进一步证实了SPy可以单独引发自由基光聚合，且效率与IRG819相当。添加MDEA能提升效率，但很快达到饱和，这是不同于ITX的。

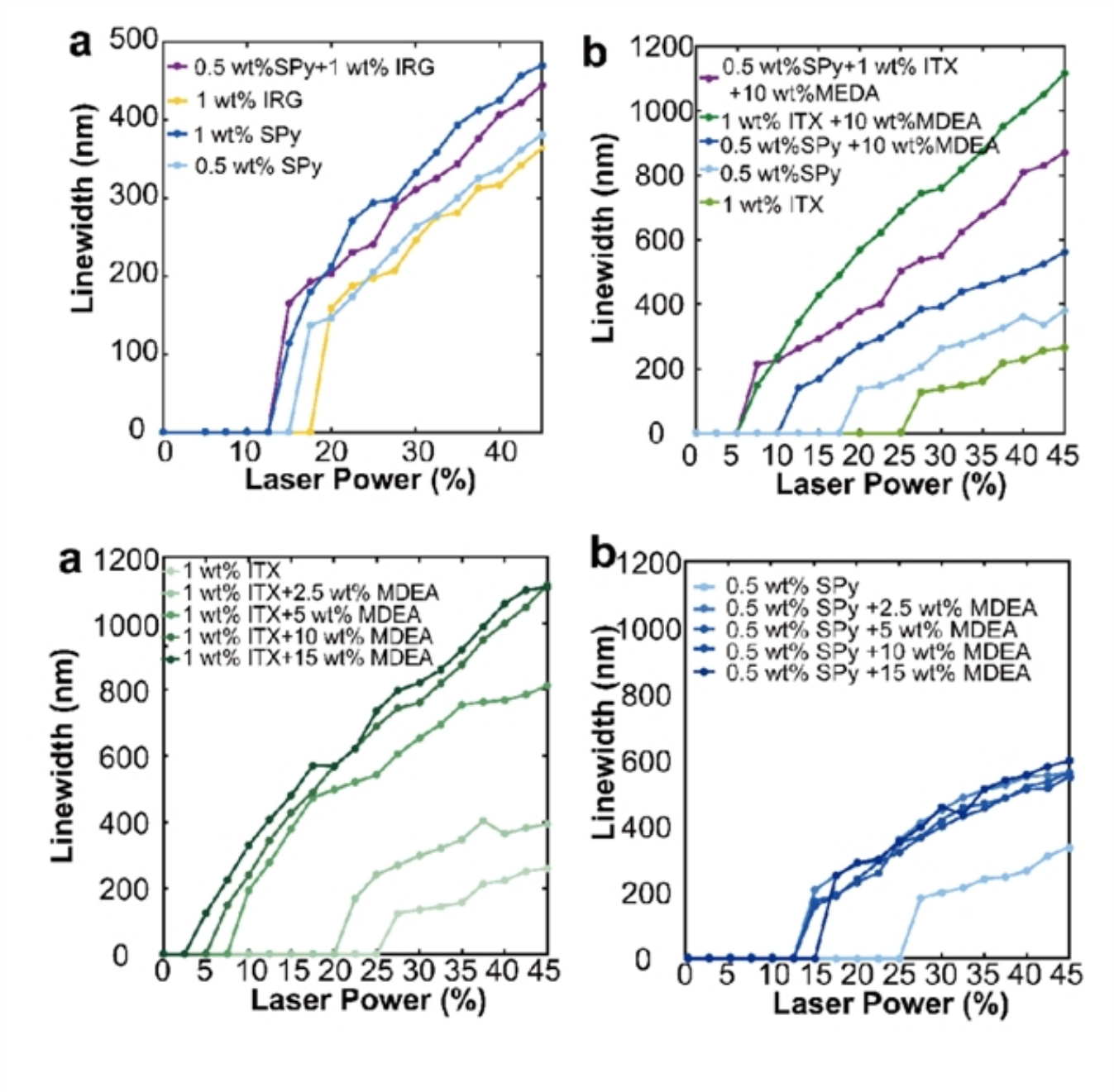


图4：SPy与商用光引发剂(ITX和IRG819)在有无MDEA条件下的对比。相同激光能量下得到的的聚合物线宽越大说明聚合效率越高。

此前的研究已经表明，螺吡喃可以在两种异构体(SP和MC，图1)之间可逆转换。紫外光照和极性环境会增加MC形式的异构体的含量。MC形式异构体的电子云分布是由分子结构和溶剂的极性决定。

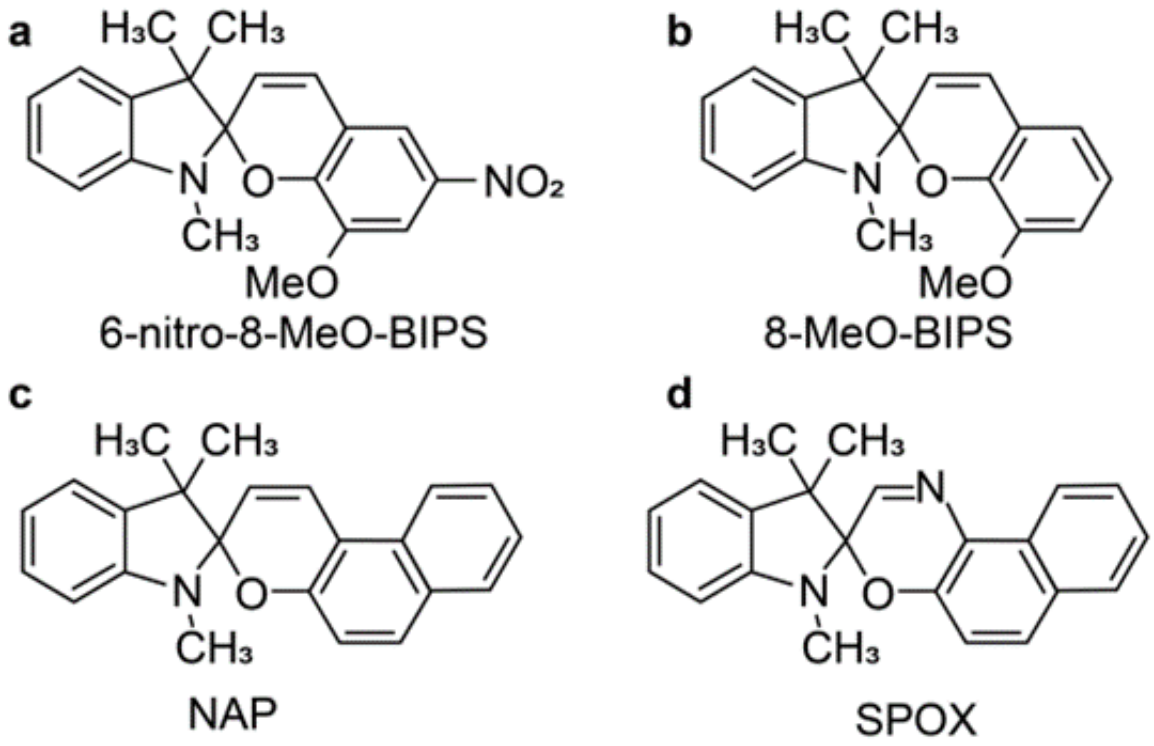


图5：其他四种具有不同取代基的螺吡喃衍生物

因此，为了理解SPy的光引发聚合物能力，该团队系统地比较了几种具有光致变色能力的螺吡喃衍生物的光引发聚合能力(图5)。6-Nitro-8-MeO-BIPS分子的聚合效率比前述SPy更高，因为吸电子的硝基能稳定MC异构体中两性离子结构(图6右下方)，相反，8-MeO-BIPS和NAP分子，则完全无法引发光聚合。后者的MC异构体主要是不具备偶极特性的醌型(图6右上方)，并且在PETA溶剂中不存在(或仅微弱存在)。

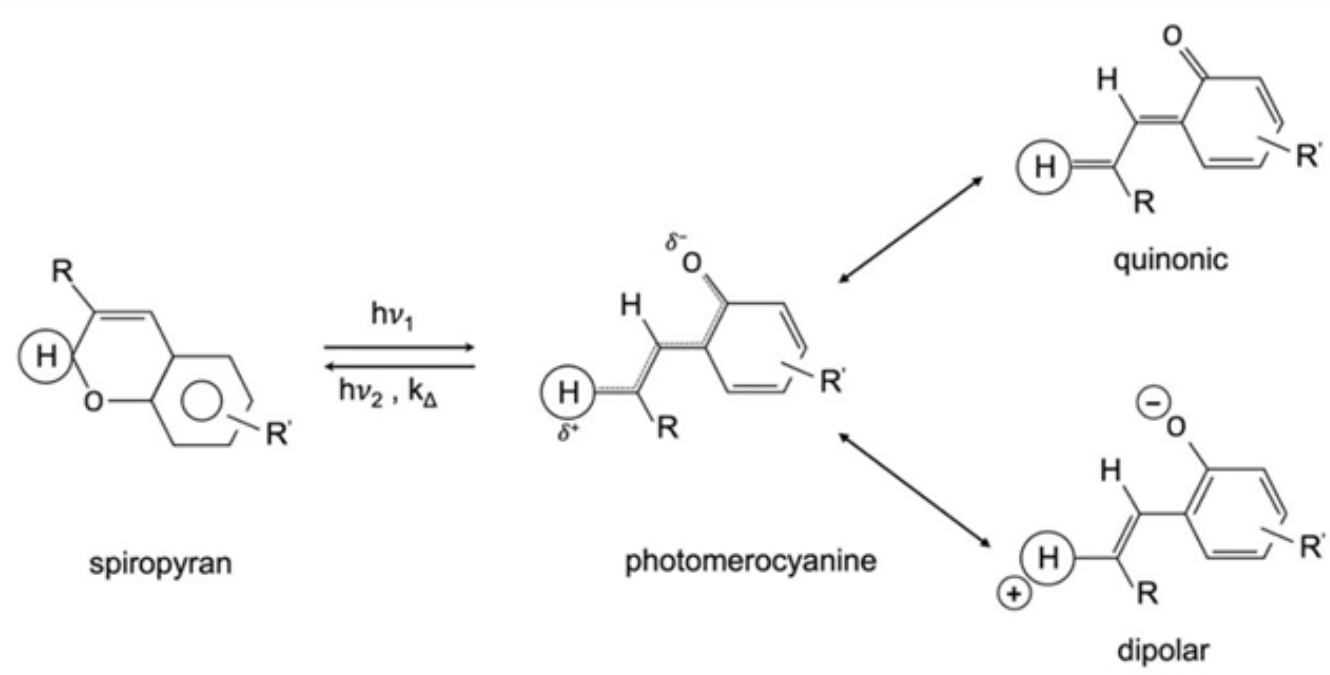


图6：螺吡喃光致变色的根源是光照引起的分子结构重排

这表明，光致变色分子引发双光子聚合的能力与MC异构体中两性离子形式的含量具有明显的相关性。电子自旋共振光谱表明，在光照射期间，螺吡喃衍生物(包括包括 SPy 和 SPOX)溶液中存在双自由基。而双光子聚合是由自由基引发丙烯酸酯单体聚合的，因此作者猜想这些双自由基是由 C--O 键的均裂裂解产生的，它们与氧分子的相互作用导致光降解产物。

综上，该研究发现螺吡喃可以直接引发丙烯酸酯类单体的双光子光聚合。通过对光聚合条件的深入研究，包括胺类氢供体对聚合效率的促进作用以及螺吡喃取代基的影响，揭示了螺吡喃分子引发自由基聚合的机理，为寻找用于双光子聚合微纳制造技术的新型引发剂提供了新思路。

相关论文信息：https://doi.org/10.37188/lam.2023.004

(来源：先进制造微信公众号)

特别声明：本文转载仅仅是出于传播信息的需要，并不意味着代表本网站观点或证实其内容的真实性;如其他媒体、网站或个人从本网站转载使用，须保留本网站注明的“ 来源 ”，并自负版权等法律责任;作者如果不希望被转载或者联系转载稿费等事宜，请与我们接洽。

作者：Anne-Laure Baudrion 来源：《光：先进制造》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发