

Smart Polymers: VI. Application of Photochromic Polymers in Stimuli-Responsive Systems

Jaber Keyvanrad, Amin Abdollahi, Ali Reza Mahdavian*

Polymer Science Department, Faculty of Science, Iran Polymer and Petrochemical
Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 27 June 2015, Accepted: 12 August 2015

Abstract

Reversible photochromic polymers are amongst the stimuli-responsive systems and have particular optical properties, which change reversibly between two isomers by "on" and "off" induction of stimuli such as UV/Vis irradiation. Reversible changes in physical and chemical properties and electronic structure (absorption and emission spectra) of these polymers can be observed by their fast response to irradiation. Moreover, other changes in properties of the polymer matrix are not expected during this phenomenon. To achieve light-sensitive polymers, the photochromic materials can be introduced in the polymer matrix through copolymerization or doping process. Chemical bonding between the polymer matrix and photochromic dye can lead to higher optical properties, life-time, photostability and chemical resistance of photochromic compound. Recently, stimuli-responsive polymers have received much attention because of their exceptional smart behavior and potential applications such as dual-color polymeric nanoparticles, reversible optical data storage, security documents and anti-counterfeiting, chemical sensors and ophthalmic lens.

Key Words

smart polymer,
photosensitive,
polymeric detector,
fluorescence,
stimuli-responsive

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: a.mahdavian@ippi.ac.ir

پلیمرهای هوشمند: ۶- کاربرد پلیمرهای فوتوکروم در سامانه‌های پاسخگو به محرک

جابر کیوان‌راد، امین عبدالمهی، علیرضا مهدویان*

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه علوم پلیمر، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۴/۴/۶، پذیرش: ۱۳۹۴/۵/۲۱

پلیمرهای فوتوکروم برگشت‌پذیر دسته‌ای از سامانه‌های پاسخگو به محرک هستند. این مواد با ویژگی‌های نوری منحصر به فرد خود می‌توانند به وسیله محرک القایی، مانند نور، به حالت برگشت‌پذیر به دو شکل ایزومری تبدیل شوند. تغییرات برگشت‌پذیر در خواص فیزیکی، شیمیایی و ساختارهای الکترونی (طیف‌های جذب و نشر) این پلیمرها مشاهده می‌شود. به طوری که به تابش نور فرابنفش پاسخ‌دهی سریع دارند. از طرفی، این پدیده بدون ایجاد تغییر در سایر خواص ماتریس پلیمری اتفاق می‌افتد. در تهیه پلیمرهای حساس به نور، ترکیبات فوتوکروم می‌توانند با روش‌های کopolymer شدن و دوپه شدن به ماتریس پلیمری وارد شوند. ایجاد اتصالات شیمیایی میان رنگینه فوتوکروم و ماتریس پلیمری می‌تواند به بهبود خواص نوری، طول عمر، پایداری نوری و مقاومت شیمیایی ترکیبات فوتوکروم منجر شود. به تازگی به پلیمرهای پاسخگو به محرک، به دلیل رفتار هوشمند شگفت‌انگیز آنها، توجه زیادی شده است. به طوری که این مواد کاربردهای عملی در نانوذرات پلیمری دورنگ، ذخیره نوری اطلاعات به شکل برگشت‌پذیر، اسناد امنیتی و ضد جعل، حسگرهای شیمیایی و عدسی‌های چشمی یافته‌اند.

بسیار ش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال ششم، شماره ۲،

صفحه ۶۹-۵۷، ۱۳۹۵

ISSN: 2252-0449

چکیده



جابر کیوان‌راد



امین عبدالمهی



علیرضا مهدویان

واژگان کلیدی

پلیمر هوشمند،

حساس به نور،

ردیاب پلیمری،

فلوئوسان،

پاسخگو به محرک

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

a.mahdavian@ippi.ac.ir

مقدمه

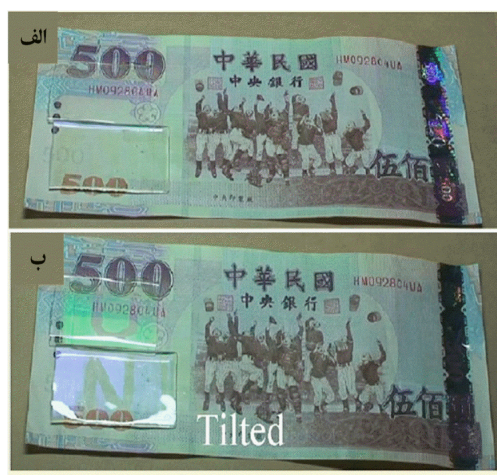
در سال ۱۹۵۰، Hirshberg برای نخستین بار اصطلاح فوتوکرومی را مطرح کرد. اما در دهه ۱۹۴۰ به اهمیت آن در ترکیبات آلی توجه شد. تاکنون، پژوهش‌های گسترده‌ای در این زمینه، به منظور دست‌یافتن به محصولاتی با ویژگی‌ها و کاربردهای متنوع انجام شده و همچنان با شتاب زیادی ادامه دارد [۱]. فوتوکرومی و ویژگی‌های گوناگون آن را می‌توان بر اساس نوع کاربرد و هدف‌گذاری مدنظر معین کرد. از میان ترکیبات فوتوکروم متنوعی که شناسایی شده‌اند، انواع اسپیروپیران، اسپیروکسازین، دی‌آریلاتن و ترکیبات آزو اهمیت ویژه‌ای دارند. این موضوع به دلیل خواص فوتوکرومی مناسب و مقاومت شیمیایی زیاد آن‌هاست [۵-۲]. سامانه‌های هوشمند بر پایه ترکیبات فوتوکروم بر اساس نوع پاسخ به نور، دو کاربرد ویژه دارند. کاربرد اول در محصولاتی است که به طور مستقیم به تغییر رنگ ناشی از ساختارهای الکترونی و مولکولی و طیف‌های جذبی و نشری متناظر آن‌ها وابسته‌اند [۷، ۶]. نمونه‌هایی از این نوع ترکیبات نوری شفاف به شکل عدسی‌های چشمی فوتوکروم، فیلترهای دوربین (عدسی‌های دوربین)، وسایل بازی، لباس، سامانه‌های امنیتی (جوهرهای چاپ ضد جعل) و لوازم آرایشی به کار می‌روند. همچنین، ترکیبات مزبور برای ذخیره نوری اطلاعات و مشاهده پذیر کردن جریان سیال استفاده می‌شوند. کاربرد دوم در محصولاتی است که به تغییرات خواص فیزیکی و شیمیایی وابسته‌اند. این تغییرات را به طور گسترده می‌توان با تغییر رنگ ایجاد شده در جریان واکنش فوتوکرومی شدن مشاهده کرد. در این زمینه می‌توان به ایجاد تغییر در ویژگی‌هایی مانند رسانایی، شاخص پراکنش، ممان الکتریکی، ثابت دی‌الکتریک، کپاسیتانس، تفکیک یون، انتقال‌های فازی، انحلال‌پذیری و گرانش اشاره کرد [۸، ۷].

تعدادی از کاربردهای بالقوه که تغییرات فیزیکی و شیمیایی در آن‌ها با جابه‌جایی در بیشینه جذب مشاهده می‌شود، سامانه‌های الکترونیک نوری و تنظیم‌پذیر نیمه‌رساناها به وسیله رنگ‌دانه‌های فوتوکروم، سامانه‌های تمام‌نگاشت برگشت‌پذیر، تبدیل شدن نوری (خاموش-روشن شدن نوری)، ذخیره اطلاعات نوری، سامانه‌های آنزیمی تبدیل‌شونده نوری و دستگاه‌های نوری غیرخطی هستند [۳]. در مقاله پیش رو، پژوهش‌های انجام شده روی پلیمرهای فوتوکروم بیان می‌شود. همچنین، کاربرد این پلیمرها در زمینه‌های مختلف، مانند کاغذهای فوتوکروم، بلورهای و ذخیره نوری اطلاعات، نانوذرات پلیمری فلئورسان‌ساز دورنگ و پوشش‌های فوتوکروم به طور مختصر بررسی می‌شود.

کاغذهای فوتوکروم

در سال ۲۰۱۳، Shieh و همکاران [۹] فیلم‌های فوتوکروم پلی‌استیرن-پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان را به روش خودنصبی تهیه کردند. این فیلم‌ها در سامانه‌های امنیتی، مانند کاغذ اسکناس ضد جعل کاربرد دارد. آن‌ها از اسکناس رایج تایوان به عنوان زمینه با خط الگوی ضد جعل لیزر در سمت راست آن استفاده کردند. سپس، فیلم فوتوکروم تهیه شده را سمت چپ اسکناس قرار دادند (شکل ۱-الف). الگوی ساختاری رنگ درج شده زمانی مشاهده می‌شود که فیلم فوتوکروم در زاویه خاصی منحرف شود. با تغییر زاویه اسکناس، الگوهای درج شده شامل حرف سبز U و حرف آبی N آشکارا روی فیلم مشاهده می‌شوند (شکل ۱-ب). نوار ضد جعل در سمت راست اسکناس، روی متن قرار دارد. بنابراین، در منطقه هم‌پوشانی با نوار ضد جعل، متن را نمی‌توان مشاهده کرد. در مقابل، عبور نور (optical transmittance) در فیلم‌های فوتوکروم تهیه شده بیش از ۹۵٪ بود. هنگامی که نوشته با الگو پوشانده شد، الگو و متن هنوز هم در نوشته قابل مشاهده بود. همچنین، این روش نسبت به روش‌های سنتی و تابش نور فرابنفش کارایی بهتری در تشخیص پول‌های جعلی دارد. از سوی دیگر، این سامانه‌های پلیمری هوشمند را می‌توان در وسایل تزئینی مانند ناخن‌های مصنوعی نیز به کار برد [۹].

وارد کردن پلیمرهای فوتوکروم به کاغذهای سلولوزی نیز دارای اهمیت است. این موضوع باعث شد، Sun و همکاران [۱۰] در سال ۲۰۱۳ با حل کردن ترکیب اسپیروکسازین در حلال استون و افزودن آن به لاتکس بر پایه پلی‌استیرن با روش دوپه کردن، لاتکسی را تهیه کردند که دارای رنگینه فوتوکروم اسپیروکسازین بود.



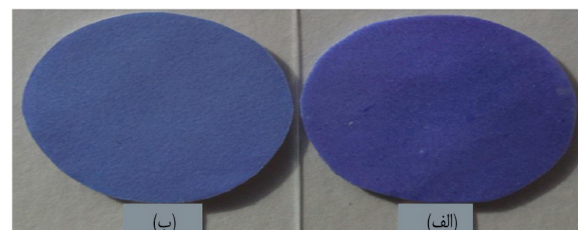
شکل ۱- فیلم فوتوکروم: (الف) نشان دهنده ویژگی شفافیت و (ب) انعکاس ساختار رنگی مشاهده شده با کج کردن اسکناس [۹].

مخلوط شده با پلیمر در کاغذ، از کاغذهای آغشته شده با محلول اسپیروکسازین در استون بیشتر است (شکل ۲). همچنین، تصاویر TEM شکل ۳-الف تا د، نشان‌دهنده نفوذ بسیار خوب رنگینه فوتوکروم اسپیروکسازین به داخل ذرات پلی‌استیرن است. تصاویر SEM شکل ۳-ه و ه و از الیاف کاغذ نشان‌دهنده برهم‌کنش‌های مناسب پلیمر با این الیاف سلولوزی است. این موضوع به‌واسطه وجود گروه‌های قطبی در لاتکس آکریلیک است [۱۰]. علت اصلی افزایش ویژگی‌های فوتوکرومی در حالت پلیمری در مقایسه با محلول، جلوگیری از انباشتگی رنگینه فوتوکروم اسپیروکسازین در این حالت است. باید توجه داشت، ماهیت آبریز پلیمر نیز در افزایش خواص فوتوکرومی اثر دارد. این عمل به‌کمک حامل پلیمری و از راه محافظت ترکیب فوتوکرومی در برابر تشکیل پیوندهای هیدروژنی با یون هیدروکسید ایزومر مروسیانین و پایداری آن به‌وسیله محیط‌های پروتون‌دار (protic) و قطبی امکان‌پذیر است. این گروه در سال ۲۰۱۴ [۱۱] کاغذهای فوتوکروم مشابه را با استفاده از بلورهای سلولوز، به‌عنوان حامل پلیمری برای رنگ اسپیروکسازین تهیه کردند. نتایج به‌دست آمده نیز کاملاً مشابه مطالعات قبلی بود.

مطالعات انجام شده در زمینه نقش حامل‌های پلیمری در خواص ترکیبات فوتوکروم در ماتریس‌های سلولوزی نشان‌دهنده افزایش مقاومت‌های خستگی-فرسایشی، حفظ خواص برگشت‌پذیری و افزایش خواص فوتوکرومی است. اما اهمیت و اثر حامل پلیمری



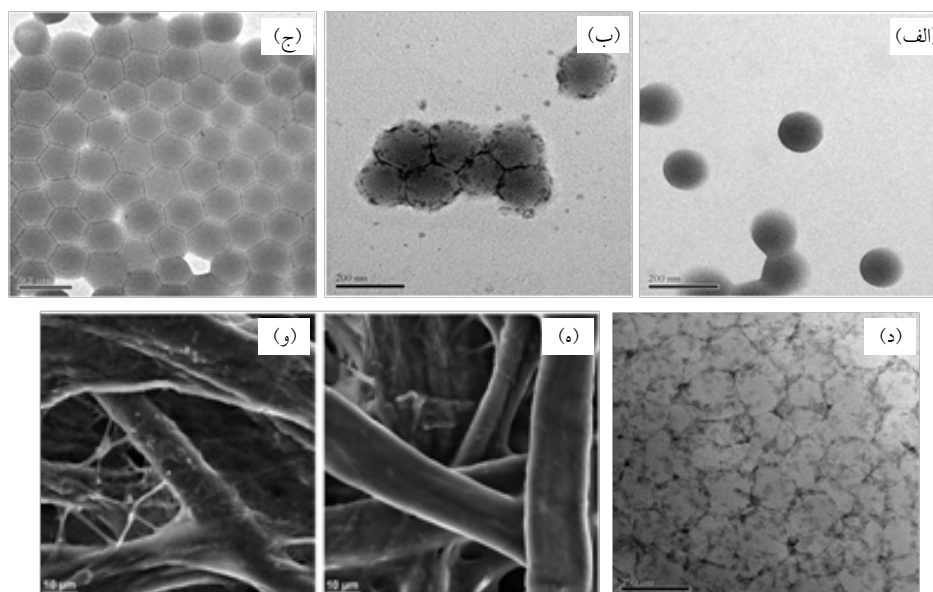
پیش از تابش نور فرابنفش



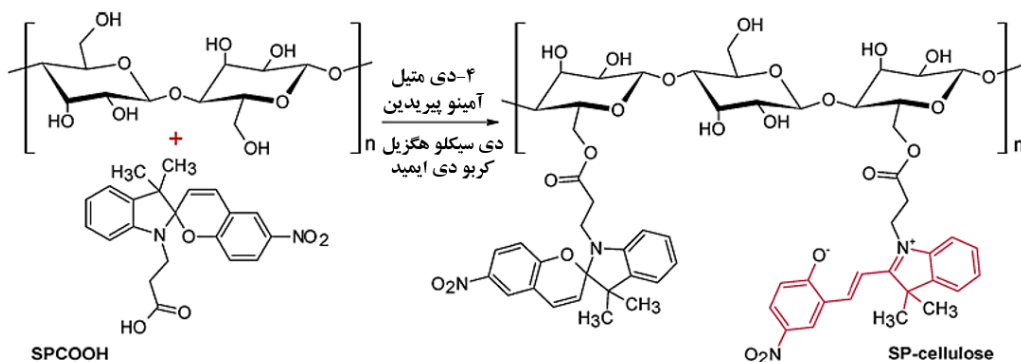
پس از تابش نور فرابنفش

شکل ۲- تابش فرابنفش به کاغذهای سلولوزی آغشته به: (الف) لاتکس دارای اسپیروکسازین و (ب) محلول اسپیروکسازین در استون [۱۰].

درحقیقت، این رنگینه داخل ذرات پلیمری موجود در لاتکس بارگذاری شده بود. بدین ترتیب، لاتکسی دارای رنگینه فوتوکروم ایجاد شد. در مرحله بعد، لاتکس تهیه شده به‌روش آغشته‌سازی با کاغذهای سلولوزی، به ماتریس سلولوزی انتقال یافت. بدین ترتیب، کاغذهای فوتوکروم تولید شد. کاغذهای آغشته به لاتکس در دمای محیط خشک و خواص فوتوکروم و خستگی آن‌ها بررسی شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد، خواص فوتوکرومی اسپیروکسازین



شکل ۳- (الف-د) تصاویر TEM ذرات پلیمر دارای رنگ اسپیروکسازین به‌شکل دوپه شده و (ه-و) تصاویر SEM از الیاف کاغذهای آغشته به لاتکس فوتوکرومی [۱۰].



شکل ۴- واکنش استری شدن سلولوز و رنگ فوتوکروم اسپروپیران [۱۲].

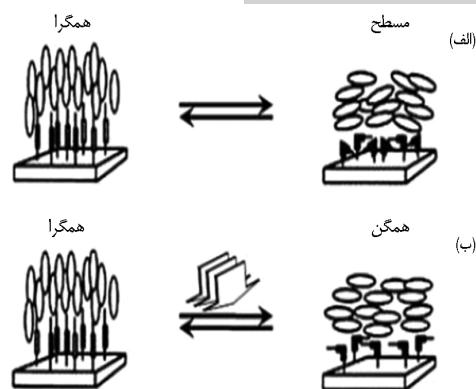
باتوجه به این نکات و بررسی کارهای انجام شده می‌توان نتیجه‌گیری کرد، وارد شدن ترکیبات فوتوکروم به داخل پلیمرهای آگریز، برای حفظ خواص فوتوکرومی آنها اهمیت بسیار زیادی دارد. از سوی دیگر، به‌کاربردن پلیمر دارای رنگ فوتوکروم در ماتریس‌های سلولوزی، افزون بر انتقال خواص فوتوکرومی به ماتریس، خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمر مدنظر را نیز به سلولوز منتقل می‌کند و باعث بهبود خواص کاغذ می‌شود.

فوتوکرومی شدن در پلیمرهای بلورماید

بلورهای مایع به دلیل نشان دادن هم‌زمان ویژگی‌های مایعات و جامدات اهمیت بسیار زیادی دارند. از طرفی، در سال‌های اخیر وجود پیوندهای آزو در ساختار ترکیبات تشکیل‌دهنده این بلورها باعث شده است، امکان کنترل جهت‌گیری این مولکول‌ها به وسیله نور فراهم شود [۱۳]. درحقیقت، تغییرات جهت‌گیری ناشی از خواص فوتوکرومی در ترکیبات آزوست که در اثر تبدیل شدن ایزومرهای نوری سیس و ترانس ایجاد می‌شود. جهت‌گیری مولکول‌های بلورماید با ماهیت سطح بستر پذیرنده آنها کنترل می‌شود. بنابراین، برای داشتن ویژگی‌های مدنظر می‌توان سطح بستر را اصلاح کرد. پدیده نورالقایی به بیان این ایده منجر می‌شود که به منظور کنترل جهت‌گیری سلول بلورماید از برگشت‌پذیری نوری مولکول‌های فوتوکروم تثبیت شده روی سطح بستر استفاده شود [۱۴]. این سطوح فعال نوری روی سطح بستر، کنترل‌کننده جهت‌گیری مولکول‌های بلورماید هستند. تخمین زده شده است، هر واحد فوتوکروم، امکان انتقال برگشت‌پذیر ۱۰۴ مولکول قرار گرفته در بالای صفحه را به‌طور هم‌زمان پدید می‌آورد. دو حالت جهت‌گیری کنترل شده بلورماید با چنین سطوح فرمانی در شکل ۵ نشان داده شده است [۱۵].

بر خواص فوتوکرومی ترکیبات اسپروپیران و اسپروکسازین پس از انتقال به ماتریس سلولوز نیز درخور توجه است. بنابراین، در سال ۲۰۱۴ Tian و همکاران [۱۲] ترکیبی از اسپروپیران دارای گروه کربوکسیلیکی را به وسیله واکنش استری شدن با گروه‌های هیدروکسیل سلولوز تهیه کردند. با این روش، ترکیب اسپروپیران به شکل گروه آویزان به بدنه اصلی سلولوز متصل شد (شکل ۴). ماتریس سلولوزی قطبیت بسیار زیادی دارد که ناشی از وجود گروه‌های هیدروکسیل است. در شرایط عادی انتظار می‌رود، پس از اتصال اسپروپیران به سلولوز و بدون نور فرابنفش، ماتریس بی‌رنگ باشد. اما با اتصال اسپروپیران‌ها به ماتریس سلولوزی، سلولوز به رنگ صورتی درمی‌آید. این تغییر رنگ که برخلاف انتظار معمول است، به قطبیت زیاد ماتریس سلولوزی و اثر آن بر پایداری حدواسط مروسینان به وسیله پیوندهای هیدروژنی نسبت داده می‌شود. پدیده مشاهده شده در این پژوهش را فوتوکرومی شدن منفی می‌نامند. این سازوکار به پایداری حدواسط رنگی مروسینان منجر می‌شود. در نتیجه، خواص فوتوکرومی و برگشت‌پذیری این تغییر رنگ‌ها به شدت کاهش می‌یابد.

به این نکته نیز اشاره شد که زیادبودن قطبیت ماتریس به افزایش بازده کوانتومی فلئورسان اسپروپیران منجر شده است. در مقابل، مشکلاتی مانند محافظت نشدن رنگ فوتوکروم اسپروپیران در برابر تخریب‌های محیطی و برگشت‌پذیر نبودن تغییر رنگ نیز وجود دارد. درحقیقت، تغییر رنگ مشاهده شده در این کاغذها برگشت‌پذیر نیست. درحالی‌که در مطالعات Sun و همکاران [۱۰] کاغذ در تابش نور مرئی کاملاً بدون رنگ است و در اثر تابش نور فرابنفش تغییر رنگ ایجاد می‌شود. اهمیت ترکیبات فوتوکروم نیز در برگشت‌پذیربودن خواص است و بدون این ویژگی، خواص فوتوکرومی معنایی ندارد.

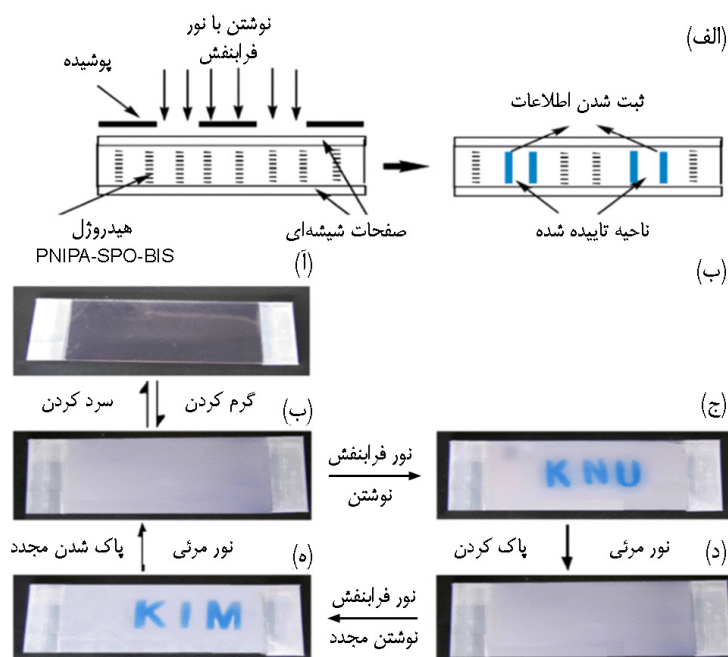


شکل ۵- جهت‌گیری نوری خارج از صفحه: (الف) بلورماید میان حالت‌های همگرا و مسطح تحریک شده با ایزومری شدن نوری سیس-ترانس مولکول‌های فوتوکروم در اثر تابش نور مرئی و UV غیرقطبی و (ب) میان حالت‌های همگن و همگرای تحریک شده با تابش نور UV قطبیده خطی و نور ناقطبیده [۱۵].

که آزو بنزن‌ها به حالت ترانس هستند و آرایش‌یافتگی همگرا نشان می‌دهند. دومین حالت که با ایزومری شدن ترانس به سیس زیر تابش نور فرابنفش ایجاد می‌شود، آرایش‌یافتگی مسطح را نشان می‌دهد. این تغییرات، امکان تبدیل جهت‌گیری حالت همگرا به مسطح را به شکل برگشت‌پذیر فراهم می‌کند. در مطالعه دیگری تک‌لایه‌های آزو بنزن تشکیل شده روی سطح بسترهای شیشه‌ای با استفاده از عوامل جفت‌کننده سیلانی به کار برده شدند. این عمل، به منظور نشان دادن امکان کنترل نوری جهت‌گیری شده با استفاده از لایه‌های سطحی فعال نوری انجام شد [۱۴]. امکان کنترل نوری جهت‌گیری شده خارج صفحه‌ای، میان حالت‌های هم‌جهت همگرا و همگن در مولکول‌های بلورمایدی وجود دارد که لایه‌ای از ترکیبات آزو بنزن روی سطح بستر خود دارند. این مولکول‌ها در اثر تابش متناوب با نور UV قطبیده خطی و نور ناقطبیده تحریک می‌شوند. این تبدیل برگشت‌پذیر بوده و با استفاده از نور به آسانی و بدون افت خواص، بارها تکرارپذیر است، شکل ۵-ب [۱۶].

Wang و همکاران در سال ۲۰۰۸ [۱۷] هیدروژل‌های فوتوکروم پلی (N-ایزوپروپیل آکریل آمید) (PNIPAm) با اسپروکسازین (SPO) را تهیه کردند. این ترکیبات برای ذخیره نوری اطلاعات استفاده می‌شوند. آن‌ها در حالت ژل خواص فوتوکرومی بسیار خوبی نشان می‌دهند. محرک‌های دما و نور قابلیت استفاده از این

نوعی از تغییر آرایش‌های ترکیبات بلورماید، جهت‌گیری خارج صفحه‌ای است. این تغییر به وسیله ایزومری شدن نوری اتفاق می‌افتد و باعث تغییر برگشت‌پذیر میان جهت‌گیری همگرا و مسطح می‌شود (شکل ۵-الف). در این شرایط، وقتی سطح بستر با بلورماید نماتیک (nematic liquid crystal) ادغام شده با آزو بنزن پوشیده می‌شود، دو حالت امکان‌پذیر است. حالت اول زمانی است



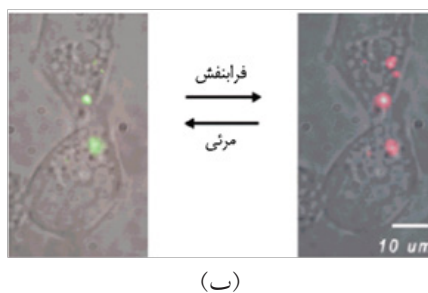
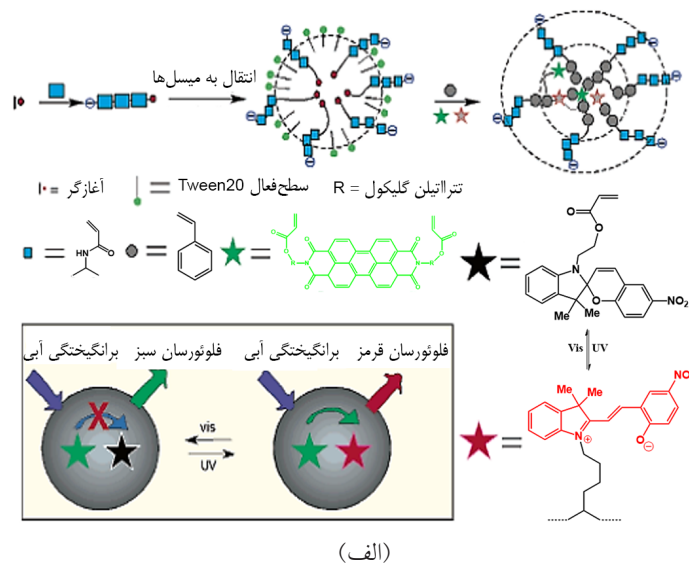
شکل ۶- (الف) طرح کلی ذخیره نوری اطلاعات بر پایه هیدروژل‌های PNIPAM-SPO و (ب) تغییرپذیری و تصویربرداری نوری با قابلیت چاپ مجدد روی هیدروژل‌های PNIPAM-SPO با استفاده از نور UV (۳۶۵ nm) و نور مرئی (۵۰۰ nm): (۱) جامد، (۲) ژل، (۳) نوشتن، (۴) پاک کردن و (۵) چاپ مجدد [۱۷].

درحالی‌که به محض تابش نور فرابنفش، نشر ترکیب فلوئورسان کاهش می‌یابد و حتی حذف می‌شود. از سوی دیگر در ترکیب فوتوکروم، جذبی بسیار قوی در ناحیه ۵۰۰-۶۰۰ nm مشاهده می‌شود. این فرایند به خاموشی فلوئورسان یا فرایند انتقال انرژی رزونانسی فلوئورسان (fluorescence resonance energy transfer, FRET) معروف است (شکل ۷-الف). در این سامانه‌ها می‌توان همکاری میان دو جزء پذیرنده و دهنده الکترون را شاهد بود. رنگ فوتوکروم پذیرنده و رنگ فلوئورسان دهنده الکترون هستند. برای مشاهده این آثار لازم است، پیک‌های جذب این دو ترکیب در طیف UV-Vis با یکدیگر هم‌پوشانی داشته باشند. این ذرات نیز به داخل سلول‌های زنده انتقال یافتند و با عکس‌برداری فلوئورسان مطالعه شدند [۲۱-۱۸]. همچنین، با به‌کاربردن پالس‌های تابش فرابنفش، تغییر رنگ‌های این نانوذرات مشاهده شد. همان‌طور که شکل ۷-ب نیز نشان می‌دهد، با استفاده از تابش فرابنفش و مرئی می‌توان دو نشر فلوئورسان قرمز و سبز را شاهد بود. در سال ۲۰۱۰، Li و همکاران [۲۲] سامانه تبدیل‌شونده سه‌حالتی برگشت‌پذیری از میسل‌های پلیمری چندرنگ‌ساز (سبز، زرد،

هیدروژل‌ها را برای تصویربرداری نوری با قابلیت پاک‌شوندگی و چاپ مجدد به‌طور موفقیت‌آمیزی نشان داده‌اند (شکل ۶). این تحولات برای مطالعات اساسی و کاربردهای فنی نهایی هیدروژل‌های فوتوکروم در ذخیره نوری اطلاعات با چگالی زیاد بسیار مهم‌اند. هیدروژل بر پایه کوپلیمر PNIPAm-SPO، با توجه به ایزومری شدن نوری برگشت‌پذیر و مقاومت خستگی زیاد آن، به‌عنوان ابزاری برای ذخیره نوری اطلاعات با قابلیت پاک‌شوندگی انتخاب شده است [۱۷].

ذرات پلیمری فلوئورسان دورنگ

Zhu و همکاران در سال ۲۰۰۷ [۱۸] از ترکیب فلوئورسان کننده‌ای استفاده کردند که با مونومر دی‌آکریلات دارای قابلیت شبکه‌ای شدن اصلاح شده بود. آن‌ها با استفاده از این ترکیب، نانوذرات پلیمری دورنگ تهیه کردند. نانوذرات پلیمری فوتوکروم در حالت عادی و بدون تابش عامل محرک، هیچ رنگ و نشی را از خود منتشر نمی‌کنند. اما در سامانه‌های دورنگ، به‌دلیل وجود ترکیبات رنگی فلوئورسان‌کننده، در ناحیه مرئی جذبی بسیار قوی اتفاق می‌افتد.



شکل ۷-الف) فرایند تشکیل نانوذرات پلیمری دورنگ با شکل‌شناسی هسته-پوسته و (ب) عکس‌برداری فلوئورسان از سلول‌های زنده دارای نانوذرات پلیمری دورنگ [۱۸].

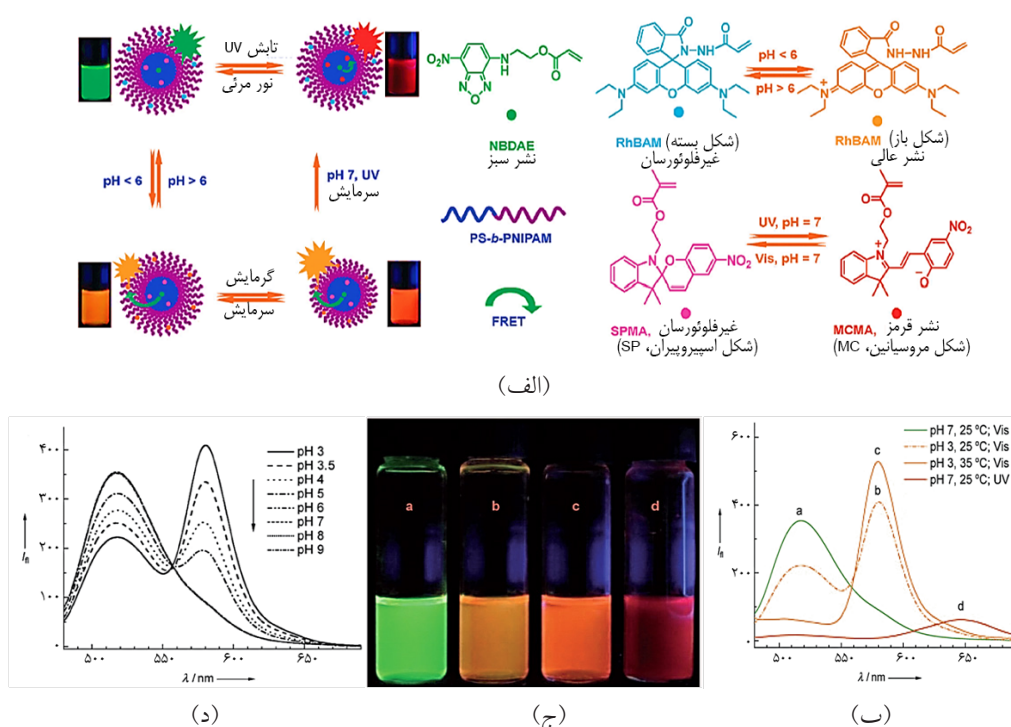
کاهش می‌یابد، ترکیب RhBAM با شکل باز ایجاد می‌شود که با مونومر دهنده الکترون NBD سازوکار FRET را تشکیل می‌دهد. از طرفی، مونومر دهنده NBD در مجاورت مونومر SPMA در pH=7 در اثر تابش نور UV به تبدیل ایزومر اسپروپیران به ایزومر حلقه‌گشوده مروسیانین و ایجاد سازوکار FRET میان این دو جزء منجر می‌شود، شکل ۸ [۲۲].

میسلهای کopolyمیری دسته‌ای در pH کمتر از ۶ به آسانی بازده فرایند FRET را میان دو جزء مونومر دهنده NBD و شکل باز مونومر پذیرنده RhBAM تنظیم می‌کنند. این کار به وسیله تغییرات دمایی و به‌کارگیری سازوکار رمبش گرماالقایی کرونا (thermo-induced collapse of corona) انجام می‌شود که به کاهش فاصله میان اجزای دهنده و پذیرنده الکترون در سامانه منجر می‌شود. این نوع جدید از پلیمرهای هوشمند چندرنگ‌ساز کاربردهای گسترده‌ای در تصویربرداری سلولی و تشخیص‌های درمانی دارد [۲۲].

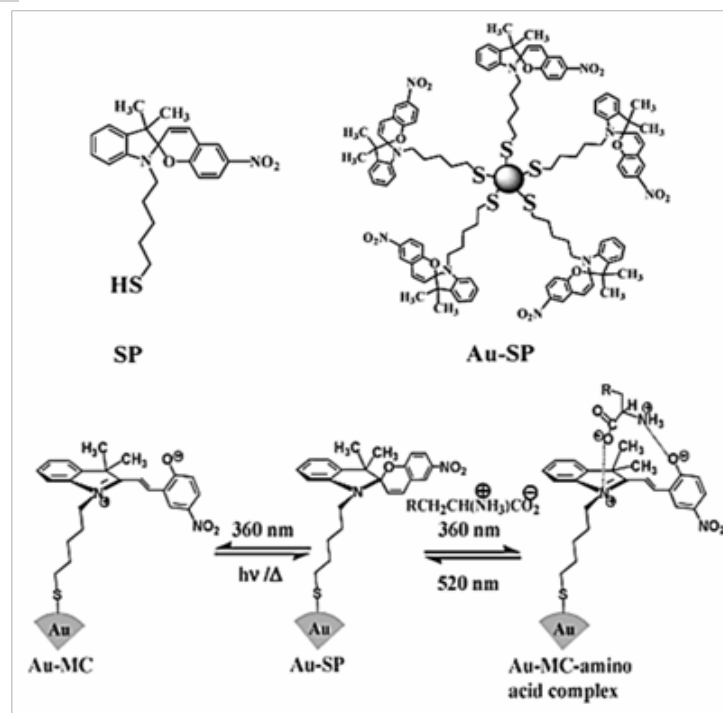
در مطالعه دیگری که در سال ۲۰۰۳ انجام شد، برای نخستین بار ساختار دولایه‌ای و برگشت‌پذیر روی نانوذرات هسته طلا طراحی

نارنجی و قرمز) با ویژگی پاسخگویی به گرما را بر پایه کopolyمرهای دسته‌ای دومحیط‌دوست تهیه کردند. این پلیمرها رنگ‌های متفاوتی را با روشن‌خاموش شدن فلئوئورسان به‌وسیله کنترل دو فرایند FRET مجزا در پاسخ به محرک‌های خارجی مانند نور، pH و دما نشان می‌دهند. در اینجا سامانه شامل مونومر دهنده الکترون مشتقات نیتروبنزوکسادی‌آزولیل (nitrobenzoxadiazolyl derivative, NBD) و دو نوع پذیرنده الکترون است.

پذیرنده‌ها شامل مونومر حساس به نور اسپروپیران متاکریلات (SPMA) و مونومر حساس به pH رودامین B برپایه مونومر (RhBAM) هستند. همه این مونومرها با پیوند کووالانسی به زنجیر اصلی پلیمر متصل شده‌اند. بخش پلیمری دارای RhBAM در pHهای کمتر از ۶، نشر فلئوئورسان ندارد. ولی در pHهای بیش از آن، نشر فلئوئورسان شدیدی را نشان می‌دهد. در نتیجه، این نوع جدید از ترکیبات رنگی به آسانی موجب ایجاد سامانه‌های نورتاب چندرنگ‌ساز برگشت‌پذیر با قابلیت پاسخگویی هم‌زمان به سه محرک نور، دما و pH می‌شوند. مونومر NBD در pH=7 در اثر تابش نور مرئی نشر فلئوئورسان دارد، اما وقتی pH به کمتر از ۶



شکل ۸- (الف) ساخت پلیمر میسلی مبتنی بر سامانه نورتاب چندرنگ تبدیل‌شونده و سه‌حالتی برگشت‌پذیر از کopolyمرهای دودسته‌ای پاسخگو به گرما و دوخصلتی، (ب) طیف نشری فلئوئورسان ($\lambda=470$ nm)، (ج) عکس نوری ثبت شده هم‌زمان با تابش نور ۳۶۵ nm از محلول میسلی از P(St-co-NBD-co-SPMA)-b-P(NIPAM-co-RhBAM) در شرایط مختلف و (د) طیف نشری فلئوئورسان در همان شرایط در دامنه pH متغیر از ۳ تا ۹ [۲۲].



شکل ۹- نمایی از باز و بسته شدن نورشیمیایی حلقه در Au-SP و در مجاورت آمینواسید و بدون وجود آن [۲۳].

نور، طراحی سامانه‌های دارورسانی با رهایش کنترل شده را امکان‌پذیر می‌سازد [۲۳].

پوشش‌های فوتوکروم

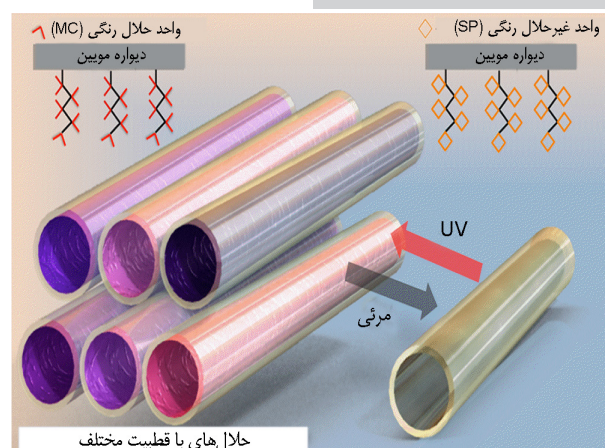
یکی دیگر از کاربردهای ترکیبات فوتوکروم، پوشش‌های پلیمری است [۲۴]. در سال‌های اخیر، به دلیل قابلیت ترکیبات فوتوکروم برای کنترل خواص فیزیکی و شیمیایی ماتریس حامل آن‌ها با تابش فرابنفش، پژوهش‌های زیادی روی پوشش‌های فوتوکروم انجام شده است. بیشتر این پوشش‌ها کاربردهایی در زمینه حسگرهای شیمیایی [۲۵] و عدسی‌های چشمی دارند [۲۶]. اما استفاده از این سامانه‌ها در زمینه پزشکی مهم‌ترین کاربرد آن‌هاست. در ادامه به بررسی برخی از پژوهش‌های انجام شده در این زمینه پرداخته می‌شود.

تشخیص قطبیت حلال

Florea و همکاران [۲۵] در سال ۲۰۱۳ مطالعاتی را در زمینه ساخت لوله‌های موئین فوتوکروم گزارش کردند. هدف اصلی این گروه، ساخت ابزار هوشمندی برای تعیین قطبیت حلال‌ها با تابش فرابنفش بود. همان طور که در ساختارهای ترکیب فوتوکرومی اسپروپیران مشاهده می‌شود، این ترکیب پس از تابش فرابنفش به ایزومر یونی مروسیانین با ماهیت یون دوقطبی تبدیل می‌شود. به

شد [۲۳]. لایه اول دارای ترکیب فوتوکروم اسپروپیران (Au-SP) است. این لایه هم‌گذاری (assembly) و رهایش دومین لایه را تنظیم می‌کند. لایه دوم ترکیبی از آمینواسید بوده که در اثر تابش تشکیل شده است (شکل ۹).

ایده طراحی سامانه واسطه نوری خودنصب براساس این واقعیت است که حالت‌های فوتوکرومی مجزا، خواص فیزیکی کاملاً متفاوتی نشان می‌دهند. در شرایط تاریکی بیشتر مولکول‌های اسپروپیران در ایزومر حلقه‌بسته اسپرو (بی‌رنگ و غیرقطبی) هستند. اما وقتی زیر تابش نور فرابنفش قرار می‌گیرند، متحمل ایزومری شدن نوری می‌شوند و ایزومر مروسیانین با ماهیت یون دوقطبی را تشکیل می‌دهند. این ایزومر در ناحیه مرئی (۵۰۰-۸۰۰ nm) جذب دارد و در اثر تابش نور مرئی، به طور گرامازا به حلقه بسته اسپروپیران تبدیل می‌شود (شکل ۹). افزون بر این، قابلیت مروسیانین برای اتصال به مولکول‌های باردار برای سازمان‌دهی لایه دوم از ترکیبات آمینواسید اطراف ساختار هسته-پوسته بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد، برگشت‌پذیری نوری خودنصبی در ترکیبات مختلف آمینواسید به وسیله اسپروپیران روی سطح سه‌بعدی نانوذرات کنترل می‌شود. همچنین، کنترل غلظت موضعی آمینواسید روی نانوذرات طلا با تنظیم مناسب تعداد مولکول‌های اسپروپیران قرار گرفته روی سطح امکان‌پذیر است. از طرفی، قابلیت این سامانه‌ها برای اتصال و رهایش مولکول‌های آمینواسیدها به واسطه



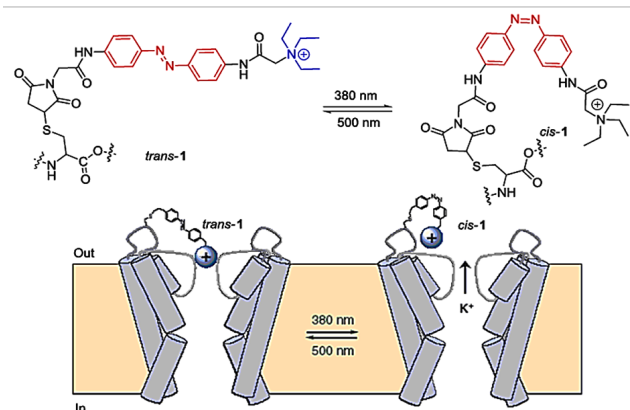
شکل ۱۰- نمایی از لوله‌های موئین پوشش یافته با پلیمر فوتوکروم دارای اسپروپیران [۲۵].

همین دلیل، این ایزومرها بر اساس مقدار پایداری در محیط‌هایی با قطبیت متفاوت، می‌توانند تغییر رنگ‌های مختلفی را ایجاد کنند. حتی محیط‌های پروتون‌دار و بدون پروتون به شدت بر خواصی مانند رنگ و طول موج جذبی آن‌ها اثرگذارند.

در این پژوهش، ابتدا از اسپروپیران، مشتق مونومری دارای بخش نوربورنن تهیه شد. سپس، این ترکیب روی دیواره داخلی لوله‌های موئین از جنس سیلیکا به وسیله پلیمرشدن جابه‌جایی حلقه‌گشا، پلیمر شد. همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، با عبور حلال از این لوله‌ها، پلیمر فوتوکروم در تماس مستقیم با حلال قرار می‌گیرد. از سوی دیگر مشاهده شد، در اثر تابش نور فرابنفش، عبور هر حلال تغییر رنگ متفاوتی را در لوله‌ها ایجاد می‌کند. این موضوع می‌تواند به عنوان ابزاری برای شناسایی حلال‌ها بر اساس قطبیت آن‌ها به کار رود. بر اساس مطالعات انجام شده روی سینتیک واکنش ایزومری شدن پلیمر فوتوکروم، قطبیت حلال‌ها بر سینتیک این واکنش نیز اثرگذار است [۲۵]. حلال‌های با قطبیت بیشتر و قدرت حلال‌پوشی مناسب (حلال پروتون‌دار) به پایداری بیشتر ایزومر حدواسط رنگی مروسیانین منجر می‌شوند. این موضوع، افزایش شدت پیک جذبی و کاهش سرعت واکنش برگشت به ایزومر اسپروپیران را به همراه دارد و به بی‌رنگ شدن پوشش منجر می‌شود.

انتقال‌های یونی

از ایزومری شدن ترکیبات آزو برای ساختن ابزاری برای کنترل باز و بسته شدن حفره‌ها در غشاهای سلولی و انتقال‌های یونی استفاده شده است. نمونه‌ای از کاربرد این سامانه‌ها، استفاده به منظور کنترل انتقال کاتیون پتاسیم (K^+) در سلول‌های عصبی است، شکل ۱۱

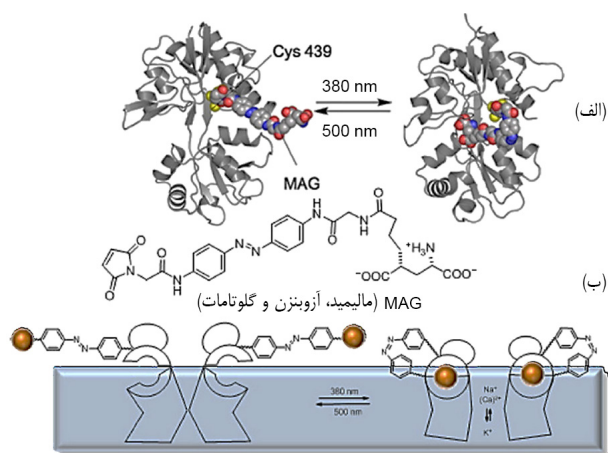


شکل ۱۱- نمایش کنترل نوری کانال یون پتاسیم در غشای سلولی بر اساس ایزومری شدن ترکیب آزو [۲۷].

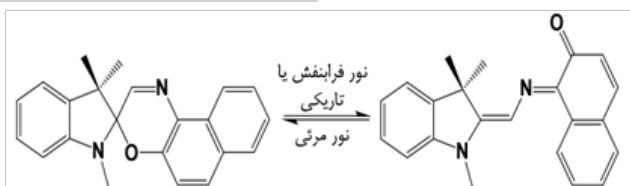
[۲۸، ۲۷].

آزوبنزن استفاده شده در این مطالعه، نمک آمونیوم نوع چهارم است که در انتهای ساختار خود ماهیت یونی دارد. این ترکیب وقتی در پیکربندی ترانس خود قرار دارد، جریان کاتیون پتاسیم مسدود می‌شود. پس از تابش محرک نور 380 nm ، ایزومر سیس تشکیل می‌شود.

این اتفاق به کاهش فاصله میان حلقه‌های آروماتیک منجر می‌شود. بنابراین، ترکیب دچار انقباض ساختاری می‌شود. از این رو، کانال‌های مسدود شده باز می‌شوند تا فرایند عبور کاتیون‌های پتاسیم امکان‌پذیر شود. گسترش این سامانه‌های زیست‌شناختی دارای قابلیت کنترل عبور یون‌ها در علم زیست‌شناسی عصبی، بسیار مهم است [۲۷]. در کار دیگری از مالیمید-آزوبنزن-گلوتامات (MAG) به عنوان ترکیب فوتوکروم گیرنده گلوتامات یون‌گرا (ionotropic glutamate receptor, iGluR) استفاده شده است، شکل ۱۲-الف [۲۸]. ترکیب رنگ‌ساز از یک واحد مالیمید



شکل ۱۲- (الف) برهم‌کنش MAG با iGluR و (ب) کنترل نوری باز شدن کانال یونی با ایزومری شدن سیس-ترانس آزوبنزن [۲۸].



شکل ۱۳- واکنش فوتوکرومی ترکیب اسپیرونفتوکسازین [۲۶].

که به استفاده از این ترکیبات در صنعت عدسی‌های چشمی منجر شده است.

نتیجه‌گیری

خواص شیمیایی و فیزیکی پلیمرهای هوشمند دارای ترکیبات فوتوکروم، در پاسخ به محرک نور تغییر می‌کند. ویژگی آن‌ها برگشت‌پذیر بودن این تغییرات است، به گونه‌ای که اثری بر ساختار اصلی پلیمر (مخرب‌نبودن محرک نور) ندارد. اهمیت فراوان و کاربرد این ترکیبات در زمینه‌های مختلف، مانند سامانه‌های ضد جعل و اعتبارسنجی، ذخیره نوری اطلاعات، مرئی‌سازی یا مشاهده‌پذیرکردن جریان سیال، سامانه‌های آنزیمی تبدیل‌شونده برای انتقال یون، صنعت عدسی‌های چشمی و سامانه‌های دورنگ برای تصویربرداری سلولی است. حساسیت ترکیبات فوتوکروم در پاسخ به محرک نور به شدت به محیط‌های پلیمری احاطه‌کننده آن‌ها وابسته است. بنابراین بسته به کاربردهای مختلف، می‌توان حامل‌های پلیمری متفاوتی را برای این ترکیبات انتخاب کرد. اما از سوی دیگر، برای ایجاد سامانه‌های هوشمند با پایداری و طول عمر زیاد لازم است، ترکیبات فوتوکروم را با ایجاد پیوندهای شیمیایی به درون ماتریس پلیمری وارد کرد.

اهمیت کوپلیمرشدن این ترکیبات در مقایسه با روش دوپه‌کردن، به دلیل عدم مشاهده کاهش خواص نوری ناشی از تجمع، خودخاموش‌شوندگی، مهاجرت ترکیب فوتوکروم و پدیده فوتوکرومی منفی است. بهبود این آثار نامطلوب با حامل‌های پلیمری به افزایش طول عمر این ترکیبات در کاربردهای مختلف آن‌ها منجر می‌شود. از مجموعه این کاربردهای بالقوه، تنها تعداد کمی موفقیت تجاری (عدسی‌های فوتوکروم بر پایه پلیمرها، تجهیزات نوین و جوهرهای چاپ امنیتی) یا سودمندی تجاری (نشان دادن جریان سیال) نشان داده اند. اما پیش‌بینی می‌شود، این زمینه کاری نویدبخش تولید محصولات تجاری کارآمدی باشد که در آینده وارد بازار می‌شوند.

انتهایی تشکیل شده است که به وسیله یک بخش سیستمین، یک واحد آزو بنزن مرکزی و یک سرگلمات به پروتئین متصل شده است. تنها ایزومر سیس اجازه نزدیک شدن به گونه مربوط را دارد. این موضوع برهم‌کنش گلمات را با محل فعال پروتئین امکان‌پذیر می‌سازد. وقتی این برهم‌کنش رخ می‌دهد، چین‌خوردگی‌های لایه پروتئین مانند لولا عمل کرده و باز شدن کانال‌های یونی را تحریک می‌کند و تبادل‌های یونی می‌تواند اتفاق بیفتد، شکل ۱۲-ب [۲۸].

عدسی‌های چشمی

در سال‌های اخیر، پلیمرهای دارای ترکیبات فوتوکروم، به دلیل قابلیت تغییر رنگ به شکل برگشت‌پذیر با تابش فرابنفش، برای تهیه عدسی‌های چشمی به کار می‌روند. از سوی دیگر، محیط اطراف به شدت بر بازده فوتوکرومی شدن مؤثر است. این موضوع به سبب تغییرات ساختاری ترکیبات بر اثر سازوکار فوتوکرومی شدن است که باتوجه به ماهیت آن‌ها می‌تواند باعث افزایش یا کاهش عملکرد فوتوکرومی شدن در ماتریس پلیمری شود [۲۹].

به‌طور کلی، سرعت تغییرپذیری یا ایزومری شدن رنگ‌های فوتوکروم در ماتریس‌های پلیمری سخت (مانند عدسی‌های چشمی) نسبت به محیط‌های محلول، دارای سرعت کمتری است. اتصال اولیگومرهای انعطاف‌پذیر با دمای انتقال شیشه‌ای کم، مانند پلی(دی‌متیل سیلوکسان) به رنگ‌های فوتوکروم سرعت برگشت‌پذیری آن‌ها را در ماتریس‌های پلیمری سخت، به شدت افزایش می‌دهد [۳۰]. بنابراین، مشخص کردن اثر تغییرات ساختاری بر عملکرد عدسی‌های چشمی فوتوکروم ضروری است. تهیه این عدسی‌ها به شکل صنعتی به ایجاد ویژگی‌هایی در این سامانه‌ها نیاز دارد.

از این میان می‌توان به سرعت مناسب ظاهر و محو شدن رنگ، پاسخگویی ویژه به نور، طول عمر مناسب و پایداری شیمیایی زیاد اشاره کرد. شرکت American Optical در سال ۱۹۸۲ نخستین عدسی‌های فوتوکروم تجاری از این نوع را با نام عدسی‌های چشمی فوتولیت معرفی کرد. ماتریس استفاده شده برای عدسی‌های پلیمری از آلایل دی‌گلیکول کربنات بود که متداول‌ترین ماتریس برای عدسی‌های چشمی پلیمری است. جزء فوتوکروم عدسی‌های فوتولیت، اسپیروایندولین‌نفتوکسازین نام دارد. سازوکار فعالیت فوتوکرومی این ترکیب در شکل ۱۳ نشان داده شده است [۲۶]. از ویژگی‌های ترکیبات اسپیروکسازین می‌توان به مقاومت خستگی زیاد و سرعت تغییر رنگ آن‌ها به حالت برگشت‌پذیر اشاره کرد

مراجع

- Li C. and Liu S., Polymeric Assemblies and Nanoparticles with Stimuli-Responsive Fluorescence Emission Characteristics, *Chem. Commun.*, **48**, 3262-3278, 2012.
- Abdollahi A., Keyvanrad J., and Mahdavian A.R., Smart Polymers: IV. Photochromic Polymers and Photochromism Phenomenon, *Polymerization (Persian)*, **5**, 37-47, 2015.
- Klajn R., Spiropyran-Based Dynamic Materials, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 148-184, 2014.
- Tian Z., Wu W., and Li A.D., Photoswitchable Fluorescent Nanoparticles: Preparation, Properties and Applications, *Chem. Phys. Chem.*, **10**, 2577-2591, 2009.
- Ercole F., Davis T.P., and Evans R.A., Photo-Responsive Systems and Biomaterials: Photochromic Polymers, Light-Triggered Self-Assembly, Surface Modification, Fluorescence Modulation and Beyond, *Polym. Chem.*, **1**, 37-54, 2010.
- Crano J.C. and Guglielmetti R.J., *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Volume 1: Main Photochromic Families*, 1st ed., Kluwer Academic, Boston, USA, 2002.
- Jochum F.D. and Theato P., Temperature-and Light-Responsive Smart Polymer Materials, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 7468-7483, 2013.
- Barrett C.J., Mamiya J.I., Yager K.G., and Ikeda T., Photo-Mechanical Effects in Azobenzene-Containing Soft Materials, *Soft Matter*, **3**, 1249-1261, 2007.
- Shieh J.Y., Kuo J.Y., Weng H.P., and Yu H.H., Preparation and Evaluation of the Bioinspired PS/PDMS Photochromic Films by the Self-Assembly Dip-Drawing Method, *Langmuir*, **29**, 667-672, 2013.
- Sun B., He Z., Hou Q., Liu Z., Cha R., and Ni Y., Interaction of a Spirooxazine Dye with Latex and its Photochromic Efficiency on Cellulosic Paper, *Carbohydr. Polym.*, **95**, 598-605, 2013.
- Sun B., Hou Q., He Z., Liu Z., and Ni Y., Cellulose Nanocrystals (CNC) as Carriers for a Spirooxazine Dye and its Effect on Photochromic Efficiency, *Carbohydr. Polym.*, **111**, 419-424, 2014.
- Tian W. and Tian J., Synergy of Different Fluorescent Enhancement Effects on Spiropyran Appended onto Cellulose, *Langmuir*, **30**, 3223-3227, 2014.
- Irie M. and Morimoto M., Photochromic Diarylethene Molecules and Crystals, *Pure Appl. Chem.*, **81**, 1655-1665, 2009.
- Ichimura K., Suzuki Y., Seki T., Hosoki A., and Aoki K., Reversible Change in Alignment Mode of Nematic Liquid Crystals Regulated Photochemically by Command Surfaces Modified with an Azobenzene Monolayer, *Langmuir*, **4**, 1214-1216, 1988.
- Ichimura K., Photoalignment of Liquid-Crystal Systems, *Chem. Rev.*, **100**, 1847-1874, 2000.
- Kawanishi Y., Tamaki T., Sakuragi M., Seki T., Suzuki Y., and Ichimura K., Photochemical Induction and Modulation of Nematic Homogeneous Alignment by the Polarization Photochromism of Surface Azobenzenes, *Langmuir*, **8**, 2601-2604, 1992.
- Wang S., Choi M.S., and Kim S.H., Bistable Photoswitching in Poly(N-isopropylacrylamide) with Spironaphthoxazine Hydrogel for Optical Data Storage, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **198**, 150-155, 2008.
- Zhu L., Wu W., Zhu M.Q., Han J.J., Hurst J.K., and Li A.D.Q., Reversibly Photoswitchable Dual-Color Fluorescent Nanoparticles as New Tools for Live-Cell Imaging, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3524-3526, 2007.
- Yildiz I., Deniz E., and Raymo F.M., Fluorescence Modulation with Photochromic Switches in Nanostructured Constructs, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1859-1867, 2009.
- Zhu M.Q., Zhang G.F., Hu Z., Aldred M.P., Li C., Gong W.L., Chen T., Huang Z.L., and Liu S., Reversible Fluorescence Switching of Spiropyran-Conjugated Biodegradable Nanoparticles for Super-Resolution Fluorescence Imaging, *Macromolecules*, **47**, 1543-1552, 2014.
- Keyvan Rad J., Mahdavian A.R., Salehi-Mobarakeh H., and Abdollahi A., FRET Phenomenon in Photoreversible Dual-Color Fluorescent Polymeric Nanoparticles Based on Azocarbazole/Spiropyran Derivatives, *Macromolecules*, **49**, 141-152, 2016.
- Li C., Zhang Y., Hu J., Cheng J., and Liu S., Reversible Three-State Switching of Multicolor Fluorescence Emission by Multiple Stimuli Modulated FRET Processes within Thermoresponsive Polymeric Micelles, *Angew. Chem.*, **122**, 5246-5250, 2010.
- Ipe B.I., Mahima S., and Thomas K.G., Light-Induced Modulation of Self-Assembly on Spiropyran-Capped Gold Nanoparticles: A Potential System for the Controlled Release of Amino Acid Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7174-7175, 2003.

24. Stumpe J.E., Broer D.J., and Schenning A.P., Stimuli-Responsive Photonic Polymer Coatings, *Chem. Commun.*, **50**, 15839-15848, 2014.
25. Florea L., McKeon A., Diamond D., and Benito-Lopez F., Spiropyran Polymeric Microcapillary Coatings for Photodetection of Solvent Polarity, *Langmuir*, **29**, 2790-2797, 2013.
26. Crano J.C., Flood T., Knowles D., Kumar A., and Van Gemert B., Photochromic Compounds: Chemistry and Application in Ophthalmic Lenses, *Pure Appl. Chem.*, **68**, 1395-1398, 1996.
27. Banghart M., Borges K., Isacoff E., Trauner D., and Kramer R.H., Light-Activated Ion Channels for Remote Control of Neuronal Firing, *Nature Neurosci.*, **7**, 1381-1386, 2004.
28. Merino E. and Ribagorda M., Control Over Molecular Motion Using the Cis-Trans Photoisomerization of the Azo Group, *Beilstein J. Org. Chem.*, **8**, 1071-1090, 2012.
29. Shima K., Mutoh K., Kobayashi Y., and Abe J., Relationship between Activation Volume and Polymer Matrix Effects on Photochromic Performance: Bridging Molecular Parameter to Macroscale Effect, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 1087-1093, 2015.
30. Evans R.A., Hanley T.L., Skidmore M.A., Davis T.P., Such G.K., Yee L.H., Ball G.E., and Lewis D.A., The Generic Enhancement of Photochromic Dye Switching Speeds in a Rigid Polymer Matrix, *Nature Mater.*, **4**, 249-253, 2005.