

温度调控的动态湿度响应褶皱图案^{*}

马天骄^{*} 李瑾 马晓东 姜学松^{*}

(上海交通大学 化学化工学院 变革性分子前沿科学中心 上海 200240)

摘要 本工作利用光响应温敏聚合物构筑了温控湿度响应褶皱图案,并探索其响应机制与应用.将1-乙烯基-3-噻甲基氯化咪唑鎓(IMAN)、*N*-异丙基丙烯酸酰胺(NIPAM)与聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA)三元共聚物P(IMAN-*co*-NIPAM-*co*-OEGMA)作为表层,与聚二甲基硅氧烷(PDMS)基底形成双层褶皱体系.噻基团的光二聚交联能够使体系区域选择性起皱,含NIPAM结构的聚合物链则赋予其温度控制的湿度响应性.在室温、加湿条件下,该褶皱图案消失,其响应机制是聚合物吸湿过程中的模量降低和应力松弛;而在较高温度下,褶皱图案无法由湿度擦除,这是由于顶层聚合物链疏水性增强所导致的.这种同时具有光敏性与温度控制的湿度响应性褶皱图案,在湿度传感、智能显示、智能窗户等领域具有潜在的应用前景.

关键词 动态褶皱图案;湿度响应;温度调控;调控机制;湿度传感

Temperature-controlled Dynamic Moisture-responsive Wrinkled Patterns^{*}

Ma, Tianjiao^{*} Li, Jin Ma, Xiaodong Jiang, Xuesong^{*}

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Frontiers Science Center for Transformative Molecules, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract Here we reported temperature-controlled moisture responsive wrinkled patterns based on bilayer system, and explore its regulation mechanism and applications. The bilayer wrinkling system is comprising a copolymer P(IMAN-*co*-NIPAM-*co*-OEGMA) containing 1-vinyl-3-anthracenemethyl imidazolium chloride (IMAN), *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (OEGMA) as the skin layer and poly(dimethylsiloxane) (PDMS) as the substrate. After photodimerization of the AN group, the polymer network is cross-linked, and the modulus of the top film increases. According to the linear buckling theory, random wrinkles are formed under thermal treatment and subsequent cooling to room temperature owing to the mismatch in the moduli and thermal expansion coefficients between the stiff skin layer and the soft substrate. First, the photodimerization of AN group endows the system with the ability of region selective wrinkling. If the irradiation process is performed with a photomask, the exposed regions are rigid enough for wrinkles forming, while the unexposed areas are not. Furthermore, surface wrinkles caused strong light scattering while the flat surface limit it, which affects the visibility of an object. Thus, we could fabricate various images utilizing the selective wrinkled patterns. Second, the NIPAM-containing polymer chain endows the wrinkles with temperature-controlled moisture response. Under room temperature, the wrinkles can be eliminated by moisture, which is caused by the decreasing modulus and stress relaxation during absorbing moisture; while under a higher temperature, the wrinkles cannot be driven by moisture because the copolymer of top layer becomes hydrophobic, which is demonstrated by experimental results such as the laser scanning confocal microscope images. Furthermore, the wrinkled images and the transparency can be controlled by moisture and temperature during the switch between wrinkled and flat states. Besides, the poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (OEGMA) is involved to tune the mechanical properties. The photosensitive and temperature-controlled moisture responsive wrinkled patterns may find potential applications in moisture sensing, smart display or smart windows.

Keywords dynamic wrinkle pattern; moisture response; temperature-regulation; regulation mechanism; moisture sensing

1 引言

褶皱图案通常是由层状体系应力失稳所产生的^[1-7],它在自然界与人造系统中广为存在,赋予了材料独特的

力学、光学、电学、润湿性、粘附性等性能^[8-12].将动态的物理或化学反应引入到双层褶皱体系,构筑动态褶皱图案,在智能光学器件^[13-18]、刺激响应性微流控^[19-20]、可调的润湿性^[13,21]、智能粘附^[22-23]等领域中有广阔的应

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

^{*} E-mail: skn-08284869@sjtu.edu.cn; ponygle@sjtu.edu.cn

Received April 1, 2023; published May 12, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Key R&D Program of China (2021YFB4001100) and the National Natural Science Foundation of China (52025032 and 52103144).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年.

项目受国家重点研发计划(2021YFB4001100)和国家自然科学基金(52025032 和 52103144)资助.

用前景. 为此, 科研工作者发展了一系列褶皱图案化方法, 并构筑了多种具有环境刺激响应的动态褶皱图案^[24-39]. 湿气在我们日常生活中无处不在, 且由于其低能耗、环保等优点, 构筑湿度响应的动态褶皱材料不仅具有重要的理论研究价值^[40-41], 在湿度控制的传感、驱动、软体机器人等方面还具有潜在的应用^[42-45]. 但是, 由于双层褶皱体系在湿度条件下涉及体积溶胀、塑化、应力松弛等多方面的影响因素, 因此, 需要进一步研究动态褶皱图案的内在湿度响应机制. 通过从高分子链尺度下对褶皱图案的多种湿度响应机制的系统研究, 掌握其内在协同工作原理, 对动态褶皱图案的构筑有重要的理论指导意义.

湿度传感在农业与工业生产、健康监测、食品加工、环境与气象监测、电子、建筑、汽车等领域中有广泛的应用^[46-50]. 例如, 通过监测人体呼吸, 可以判断人体基本健康状况, 在生物医疗领域有重要意义. 目前, 人们对低成本、简便快捷、灵敏度高、响应速度快的湿度传感器的需求越来越大, 研究人员已经研制出许多基于陶瓷、碳纳米材料、二维材料、有机聚合物等材料的湿度传感器^[47-53], 与它们相比, 湿度响应性褶皱图案在外界湿度条件下可以发生结构色的改变, 在湿度的可视化传感上具有一定的应用潜力. 此外, 进一步将光敏化学反应与温敏聚合物引入双层褶皱体系, 还可构筑光控与温控的湿度传感, 进一步增强其应用价值. 然而, 由于湿度条件下褶皱形貌演化机制的复杂性, 完全厘清湿度响应机制并对其进行调控仍然存在一定挑战.

基于以上问题, 我们设计并制备了一种具有温控湿度响应性的动态褶皱图案, 详细研究了其湿度响应机制, 探索其在湿度传感等领域的应用价值. 如图 1 所示, 我们采用软基硬膜双层褶皱体系, 底层软基底为聚二甲

基硅氧烷(PDMS), 顶层硬表面为含 1-乙烯基-3-苄基氯化咪唑鎓(IMAN)与 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)结构单元的共聚物. 其中, 苄基团赋予了褶皱图案光敏性, 可以构筑区域选择性褶皱图案^[25]; 含 NIPAM 结构的聚合物链赋予了褶皱图案温度控制的湿度响应性; 聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA)结构单元则可以用来调节共聚物的机械性能和亲疏水性. 在外界湿度的作用下, 由于模量降低和应力松弛机制的协同作用, 褶皱图案擦除, 样品表面明亮的结构色变得不可见; 而在较高温度下, NIPAM 链段疏水性增强, 使得褶皱图案失去湿度响应性. 这种方法构筑的动态褶皱图案同时具有光敏性与温度控制的湿度响应性, 在湿度传感、智能显示与智能窗户、防伪等领域有潜在的应用价值.

2 结果与讨论

2.1 湿度响应褶皱图案及其湿度传感策略

湿度响应褶皱图案的构筑策略如图 1 所示, 在本工作中, 我们使用 PDMS 弹性体作为基底, 具有湿度敏感性的三元共聚物 P(IMAN-*co*-NIPAM-*co*-OEGMA)作为顶层材料, 构筑双层褶皱体系. 我们将 P(IMAN-*co*-NIPAM-*co*-OEGMA)溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)并旋涂到 PDMS 表面, 形成约 260 nm 厚的表层薄膜, 在 365 nm 紫外光照 5 min 后, 苄基团发生光二聚反应, P(IMAN-*co*-NIPAM-*co*-OEGMA)交联, 模量上升, 它与底层 PDMS 的模量和热膨胀率有较大的差异. 在 85 °C 热处理并冷却至室温后, 体系内会有收缩应力, 为了保持能量最低, 褶皱图案会自发在表面生成, 褶皱振幅约为 840 nm, 波长为 10.0 μm 左右. 如无特殊说明, 后续所有测试采用的褶皱图案均为该条件下制备.

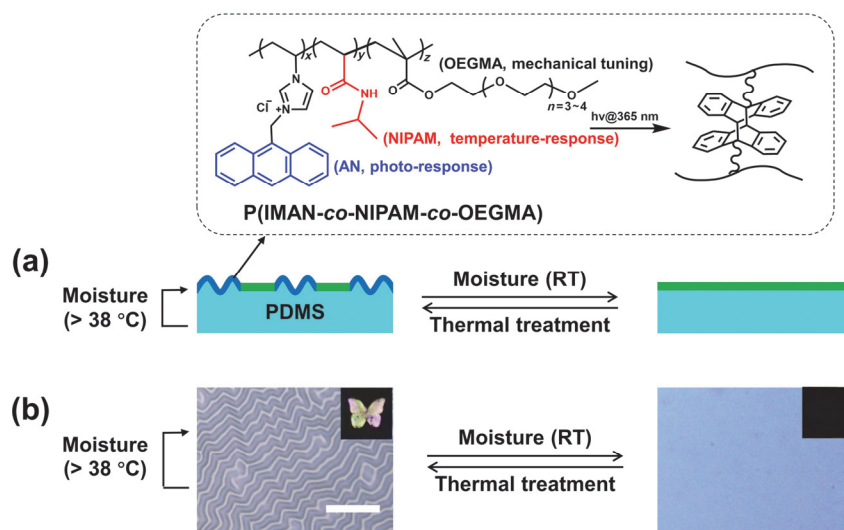


图 1 湿度响应褶皱图案的构筑策略: (a)湿度响应褶皱图案的构筑及调控示意图; (b)湿度响应褶皱图案的激光共聚焦显微镜(LSCM)图像. 比例尺: 50 μm . 插图为蝴蝶形褶皱图案的宏观照片

Figure 1 Strategy for the production and regulation of moisture responsive surface wrinkles. (a) Schematic illustration of the production and regulation of moisture responsive surface wrinkles. (b) Laser scanning confocal microscope (LSCM) images of moisture responsive surface wrinkles. Scale bar: 50 μm . Inset picture is macrographs of a butterfly-shaped wrinkled pattern

在外界湿度的作用下, 聚合物发生模量降低、体积溶胀和/或应力松弛等物理变化, 在三者的综合作用下, 褶皱图案擦除, 样品表面结构色变得不可见, 实现对湿度的可视化传感. 重新加热处理后, 水分挥发, 表层聚合物仍然具有较高的模量, 冷却后褶皱图案重新产生. 此外, NIPAM 结构单元的引入, 使得该体系褶皱图案具有温敏特性, 在低临界溶解温度(LCST)以上, 酰胺基与水分子的氢键相互作用减弱, 而异丙基的疏水作用占据主导地位, 聚合物薄膜的吸湿性能急剧降低, 此时, 褶皱图案无法在湿度下擦除, 实现温度控制的湿度响应动态褶皱图案.

我们首先研究了褶皱图案在不同湿度条件下的动态变化过程, 我们使用激光共聚焦显微镜(LSCM)追踪了褶皱形貌的演化过程. 如图 2a, 2d 所示, 在初始状态, 褶皱振幅约为 840 nm, 在较高的相对湿度(85%RH)环境下, 褶皱振幅迅速下降, 褶皱波长略微减小, 在 2 s 内褶皱振幅降低到了 330 nm 左右, 5 s 内褶皱图案完全消失, 说明该褶皱图案对于湿度条件具有明显的响应性, 并且褶皱擦除的原因包含应力松弛与模量降低两方面, 而不仅限于表层模量降低. 我们将在后文中开展进一步实验验证这一原因.

湿度的大小对褶皱图案的擦除速率有着很大的影响, 湿度越高, 褶皱擦除速率越快. 在相对适中的湿度(59%RH)下, 褶皱擦除速率明显降低. 如图 2b, 2e 所示, 在 1 min 内, 褶皱振幅从 840 nm 下降到了 440 nm 左右, 15 min 后, 褶皱几乎完全擦除. 相比在 85%RH 湿度条件下的情况, 褶皱擦除速率从秒级下降到了分钟级.

当样品处于相对干燥的条件(33%RH)时, 褶皱擦除

速率进一步下降到了小时级, 此时在褶皱擦除机制中起主要作用的是聚合物本身的应力松弛. 如图 2c, 2f 所示, 褶皱振幅在 3 h 内从 840 nm 降到了 400 nm 左右, 30 h 后, 褶皱图案几乎完全擦除. 这些褶皱图案在完全消失后, 均可以通过热处理重新生成, 后续又可以在湿度条件下重新擦除, 体现了非常好的动态可逆性.

2.2 动态褶皱图案的湿度响应机制

我们进一步对动态褶皱图案的湿度响应机制进行了深入的研究. 首先研究了表层聚合物吸湿速率在褶皱图案擦除过程中的影响. 聚合物薄膜的吸湿速率可由其质量的变化来表征, 然而, 由于纳米级薄膜的质量较难精准测量, 因此, 我们采用外推的方法来得到纳米级薄膜的吸湿速率. 将完全干燥的不同厚度的微米级薄膜置于 59%RH 环境中, 测得其质量变化并计算得到吸湿比例随时间的变化(图 3a), 即为吸湿速率, 并将其外推到纳米级(图 3b). 结果显示, 随着聚合物薄膜厚度的增加, 吸湿速率明显减小. 在薄膜 150 μm 厚时, 初始吸湿速率可达 0.86%/min; 而在薄膜 450 μm 厚时, 初始吸湿速率只有 0.21%/min. 将其外推到 260 nm, 吸湿速率约为 490%/min, 计算可得 260 nm 厚的聚合物薄膜仅需 1.2 s 吸湿即可达到 10%, 该速率远远快于褶皱图案在 59%RH 中的擦除速率. 类似地, 我们将不同厚度的微米级薄膜置于 85%RH 环境中达到吸湿平衡, 之后将其置于 59%RH 环境中, 测试其解湿速率, 并将其外推到纳米级. 如图 S6(见支持信息)所示, 可以发现, 随着聚合物薄膜厚度的增加, 解湿速率也相应减小. 计算可得 260 nm 厚的聚合物薄膜解湿达到 -10% 时仅需 0.44 s.

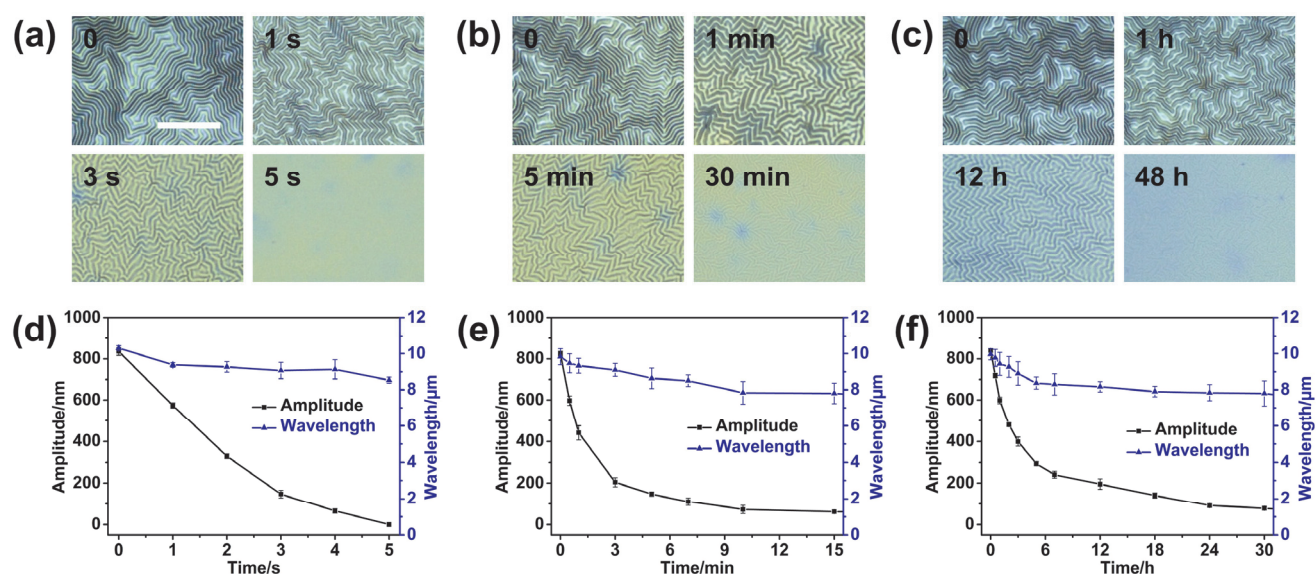


图 2 在不同湿度下褶皱图案的演化过程: (a)~(c)褶皱图案在(a) 85%RH, (b) 59%RH, (c) 33%RH 下处理不同时间时的激光共聚焦显微镜图片. 比例尺: 100 μm . (d)~(f)褶皱振幅与波长随在(d) 85%RH, (e) 59%RH, (f) 33%RH 下处理时间的变化过程

Figure 2 Evolution process of the wrinkled pattern at different humidity. (a)~(c) LSCM images of wrinkles for different treatment times at (a) 85%RH, (b) 59%RH, and (c) 33%RH. Scale bar: 100 μm . (d)~(f) Wrinkle amplitude (λ) and wavelength (λ) as a function of treatment time at (d) 85%RH, (e) 59%RH, and (f) 33%RH

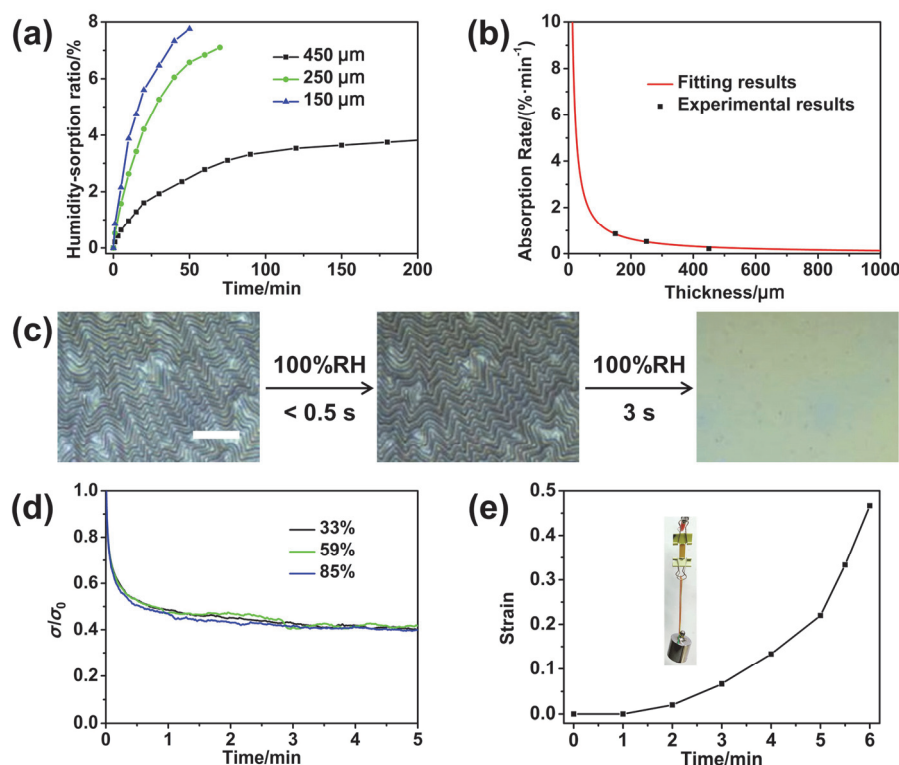


图 3 动态褶皱图案的湿度响应机制: (a)不同厚度聚合物薄膜的吸湿比例随时间的变化. (b)聚合物薄膜的吸湿速率随薄膜厚度的变化过程. (c)过饱和潮湿条件下褶皱形貌的实时变化. 比例尺: 50 μm . (d)不同湿度下聚合物薄膜的应力随时间的变化过程. (e)聚合物薄膜的应变随加湿处理时间的变化过程

Figure 3 Humidity response mechanism of dynamic wrinkled patterns. (a) Humidity-sorption ratio of polymer film with different thicknesses as a function of moisture-treatment time. (b) Humidity-absorption rate of polymer film as a function of film thickness. (c) Real-time change of wrinkled topography at over 100%RH. Scale bar: 50 μm . (d) Stress of polymer film as a function of time at different humidity. (e) Strain of polymer film as a function of moisture-treatment time

我们通过结构色的变化进一步验证了纳米级薄膜的吸湿速率. 如图 S7(见支持信息)所示, 在外加过饱和湿度条件下, 黄绿色薄膜结构色迅速变为橙红色, 变化过程短于 1 s, 而在后续维持该湿度条件下, 薄膜结构色没有继续变化, 说明纳米级薄膜在外加湿度下仅需不到 1 s 就可以达到吸湿平衡. 当撤去外加湿度后, 橙红色薄膜结构色又在 1 s 内变回黄绿色, 进一步说明纳米级薄膜在外界湿度条件改变后, 仅需不到 1 s 就可以达到吸湿/解湿平衡, 这与过去的大量研究结果是一致的^[49-52]. 由于纳米级薄膜的吸湿速率很快, 远远大于褶皱图案的擦除速率, 因此可以认为, 聚合物薄膜的吸湿速率对褶皱图案的影响可以忽略不计.

此外, 我们还研究了聚合物薄膜体积溶胀在褶皱图案擦除过程中的影响. 如图 3c 所示, 将褶皱图案置于外加过饱和湿度条件下, 在初始极短的时间内(<0.5 s), 可以清晰地观察到由于体积溶胀引起的褶皱振幅上涨. 然而, 继续维持在湿度条件下, 褶皱图案在 3 s 内很快擦除. 由此可见, 体积溶胀在褶皱擦除过程中起到一定的反作用, 但并不影响褶皱图案的最终擦除, 即体积溶胀效应不是褶皱擦除的原因. 此外, 如果我们在湿度处理后, 将其置于干燥条件下脱湿后再进行褶皱形貌的观

察, 此时顶层薄膜的体积与初始状态相等, 则可以忽略体积溶胀引起的瞬时褶皱振幅变化(图 3c).

为了考察表层聚合物材料的应力松弛, 我们首先将其制成厚度 300 μm 左右的薄膜样条, 使用动态热机械分析(DMA)测得了交联聚合物样品在不同湿度下的应力松弛过程. 分别在 33%RH、59%RH、85%RH 等不同湿度下, 给样品施加 2%的应变, 测量样品的应力随时间的变化. 结果如图 3d 所示, 不同湿度下样品的应力松弛曲线几乎完全重合, 样品的应力在 5 min 内松弛到了 40%, 该结果表明, 聚合物薄膜随时间具有明显的应力松弛行为, 但其受湿度影响不大. 这可能是因为, 一方面该结果仅显示了不同湿度下聚合物薄膜应力变化的相对值, 而实际上, 聚合物薄膜的初始应力是随着湿度增加而降低的, 薄膜应力变化的绝对值是随着湿度的增加而减小的. 如图 S8(见支持信息)所示, 在较为干燥的条件(33%RH)下, 薄膜模量高达 4.5 GPa; 在湿度适中的条件(59%RH)下, 薄膜模量约为 2.2 GPa; 而在较高的湿度(85%RH)下, 薄膜模量降低到了 1.3 GPa 左右. 可以发现, 潮湿条件下模量明显降低, 但是仍然处于一个较高的水平(>1 GPa), 因此, 单纯的模量降低并不能使褶皱擦除, 其在褶皱擦除过程中起着一定的辅助作用, 但

并不是主要作用。

另一方面, 该结果仅说明了聚合物薄膜在不同的恒定湿度下的固有应力松弛行为, 并没有显示聚合物薄膜的应力随湿度增加过程中的变化. 为了表征聚合物薄膜随湿度增加过程中的应力松弛/蠕变行为, 我们在厚度 300 μm 左右的薄膜样条下方悬挂一个砝码(夹子与砝码共 203 g), 对其施加过饱和蒸汽, 测量其长度的变化. 结果如图 3e 所示, 随着加湿处理时间的增加, 样条长度逐渐增加, 且增加速率越来越大. 该结果说明, 聚合物薄膜的应力会在加湿过程中逐渐释放, 且应力松弛的速率随着湿度的增加而越来越大. 因此可以认为, 随湿度增加而发生的应力松弛行为是褶皱图案湿度响应的主要因素.

基于以上实验, 我们提出了一种可能的褶皱图案湿度响应机制. 如图 S9(见支持信息)所示, 在湿度增加的过程中, 随着水分子的加入, 一方面水分子影响高分子链活动空间, 同时水分子还与高分子链形成氢键相互作用, 在这个过程中, 水分子诱导高分子链发生重排, 在重排的过程中, 由于高分子链运动导致聚合物薄膜应力松弛, 褶皱图案消失. 另一方面, 水分子对聚合物薄膜有塑化作用, 使得表层模量降低, 体系内应力逐渐释放, 亦对褶皱擦除有促进作用.

2.3 温控与光控的湿度响应褶皱图案

由于聚合物链中含有 NIPAM 结构单元, 我们采用的顶层聚合物材料具有明显的温敏特性, 以之构筑的褶皱图案也具有相应的温敏特性. 我们首先测试了聚合物中间产物 P(IM-*co*-NIPAM-*co*-OEGMA) 的浊点(IM: 1-乙炔基咪唑). 如图 S10(见支持信息)所示, 我们配置了质

量分数为 1% 的 P(IM-*co*-NIPAM-*co*-OEGMA) 水溶液, 使用紫外-可见吸收光谱测定了其在 550 nm 处透过率随温度的变化, 结果显示, 随着温度的升高, 在 55 $^{\circ}\text{C}$ 处透过率发生突变, 从约 103% 迅速降为 0, 表明 P(IM-*co*-NIPAM-*co*-OEGMA) 的低临界溶解温度(LCST) 为 55 $^{\circ}\text{C}$. 该 LCST 远远高于聚(*N*-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM) 的 LCST (32 $^{\circ}\text{C}$), 这是因为在 P(IM-*co*-NIPAM-*co*-OEGMA) 中引入了大量亲水性的 OEGMA 结构单元, 使得聚合物的亲水性大大提高, 因此需要更高的温度破坏分子链与水分子的氢键相互作用, LCST 升高.

当聚合物中引入蒽基团后, 分子的疏水性大大提高, LCST 相应降低. 但是, 由于此时聚合物 P(IMAN-*co*-NIPAM-*co*-OEGMA) 无法溶于水中, 无法通过浊点表征其 LCST, 因此, 我们直接通过褶皱图案的湿度响应表征其温敏性. 如图 4a 所示, 在 37 $^{\circ}\text{C}$ 及以下时, 褶皱图案具有明显的湿度响应性, 在外加过饱和湿度条件下迅速擦除(视频 S1, 见支持信息); 在 39 $^{\circ}\text{C}$ 及以上时, 褶皱图案在外加过饱和湿度下无明显变化(视频 S2, 见支持信息); 在 38 $^{\circ}\text{C}$ 时, 褶皱振幅在外加过饱和湿度下有所降低, 但无法完全消失. 该结果表明 P(IMAN-*co*-NIPAM-*co*-OEGMA) 的亲/疏水转变温度约为 38 $^{\circ}\text{C}$, 褶皱图案具有明显的温敏性, 在 38 $^{\circ}\text{C}$ 时褶皱图案的湿度响应性发生突变, 我们可以通过温度控制褶皱图案的湿度响应.

由于表层聚合物中含有蒽基团, 该褶皱体系还具有光敏特性. 光诱导蒽二聚反应具有高空间分辨率和非接触特性, 因此可以构筑区域选择性的褶皱图案. 如图 4b

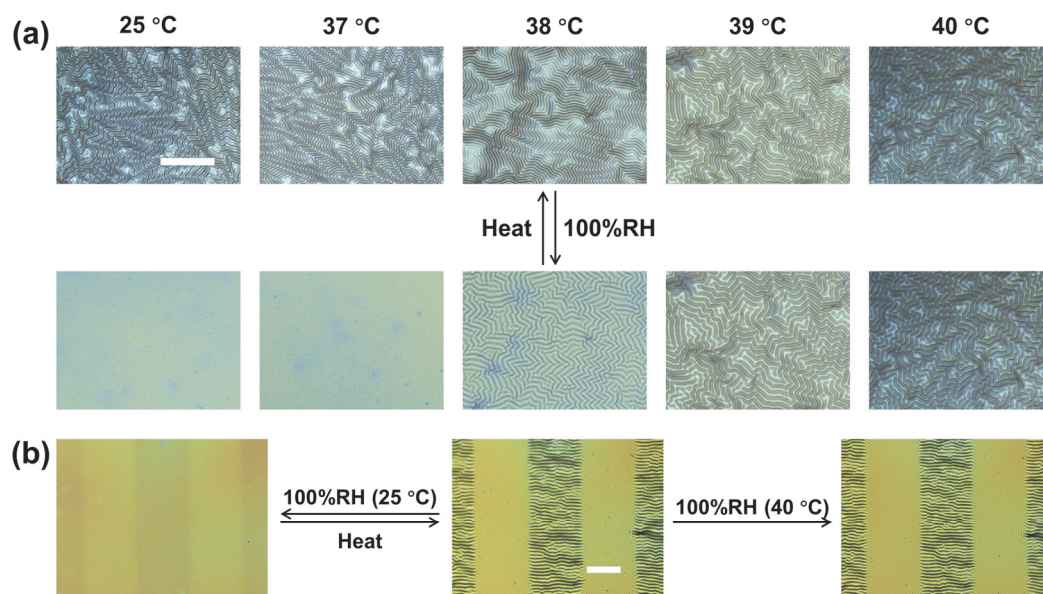


图 4 温控与光控的湿度响应褶皱图案: (a) P(IMAN-*co*-NIPAM-*co*-OEGMA)/PDMS 体系褶皱图案在不同温度下的湿度响应. 比例尺: 100 μm . (b) 条形褶皱图案在不同温度下的湿度响应. 比例尺: 100 μm

Figure 4 Temperature and photo-controlled moisture responsive wrinkles. (a) Moisture response of wrinkles in P(IMAN-*co*-NIPAM-*co*-OEGMA)/PDMS system at different temperatures. Scale bar: 100 μm . (b) Moisture response of striped wrinkles at different temperatures. Scale bar: 100 μm

所示, 当我们透过条纹间距 $160\ \mu\text{m}$ 的条形掩膜版对一个样品进行 $365\ \text{nm}$ 光照时, 光照区共聚物交联, 模量上升, 热处理并冷却后产生取向褶皱图案, 而非光照区模量很低, 不会出现褶皱图案. 该条形褶皱图案同样具有温度控制的湿度响应性, 在室温($25\ ^\circ\text{C}$)下, 湿气会导致褶皱图案擦除, 重新热处理后褶皱图案又重新生成, 体现了非常好的可逆性; 而在 $40\ ^\circ\text{C}$ 下, 褶皱图案则无法在湿气下擦除, 说明它具有良好的温敏性.

2.4 湿度响应动态褶皱图案的应用

湿度响应动态褶皱图案因其良好的湿度敏感性, 可以在湿度传感方面有潜在的应用. 如图 5a 所示, 由于褶皱图案对光的强烈的散射, 褶皱结构色清晰可见; 在室温($25\ ^\circ\text{C}$)时, 外来高湿度的条件下, 如呼气、手指拂过(视频 S3, 见支持信息), 或者将样品移动到高湿度环境中去, 褶皱图案迅速擦除, 灵敏度很高($<1\ \text{s}$). 当褶皱图案擦除后, 由于失去了对可见光的散射, 结构色无法为人们所观察到, 证明了该褶皱图案对湿度的可视化传感. 此外, 由于该褶皱图案还具有温敏性, 因此温度可以作为传感器的开关, 当处于较高温度($40\ ^\circ\text{C}$)时, 褶皱图案无法在外来湿气下擦除, 传感器处于关闭状态, 失去了对湿度的传感性能.

基于此, 我们总结出了动态褶皱图案对光信号的调控机制及其在可视化光学传感中的作用. 如图 5b 所示, 褶皱图案对反射光具有强烈的散射作用, 使得反射光可

以在很大的角度内成功入射到人眼中, 因此在褶皱状态, 人类可以清晰地观察到样品的结构色. 在各种外界刺激作用下, 褶皱图案动态擦除, 此时在平坦的表面上主要发生对入射光的镜面反射, 在同样的观察角度下, 无反射光信号到达人眼中, 此时人眼无法继续观察到样品的结构色. 该过程成功将外界刺激转化为反射光信号, 并以结构色的可见性的形式表现出来, 在各种外界信号的可视化传感中具有潜在的应用.

同时, 褶皱图案对透射光也有强烈的散射作用(图 5b), 使得湿度响应性褶皱图案可用于智能窗户. 如图 5c 所示, 在初始状态, 由于褶皱图案对透射光的散射作用, 样品表现出模糊不透明的外观, 我们难以观察到样品下方的纸上的“SJTU”字母; 在室温($25\ ^\circ\text{C}$)下, 外加过饱和湿度条件下, 褶皱图案擦除, 样品变得透明, 我们得以观察到纸上的图案, 实现了湿度控制的智能窗户; 而在较高温度($40\ ^\circ\text{C}$)下, 由于此时褶皱样品无法在湿度条件下擦除, 智能窗户不再切换为透明状态, 如果将其应用于夏天, 则可以控制超高温天气下光线的入射, 实现温度控制的智能窗户.

我们利用区域选择性二聚反应构筑了各种图形化湿度响应褶皱图案, 可以应用于智能显示. 如图 5d 所示, 我们通过区域曝光写入了实心圆形、枫叶形、同心圆环形等形状的褶皱图案, 这些图案可以在湿度条件下实现信息的加密与隐藏. 在室温($25\ ^\circ\text{C}$)、干燥条件下,

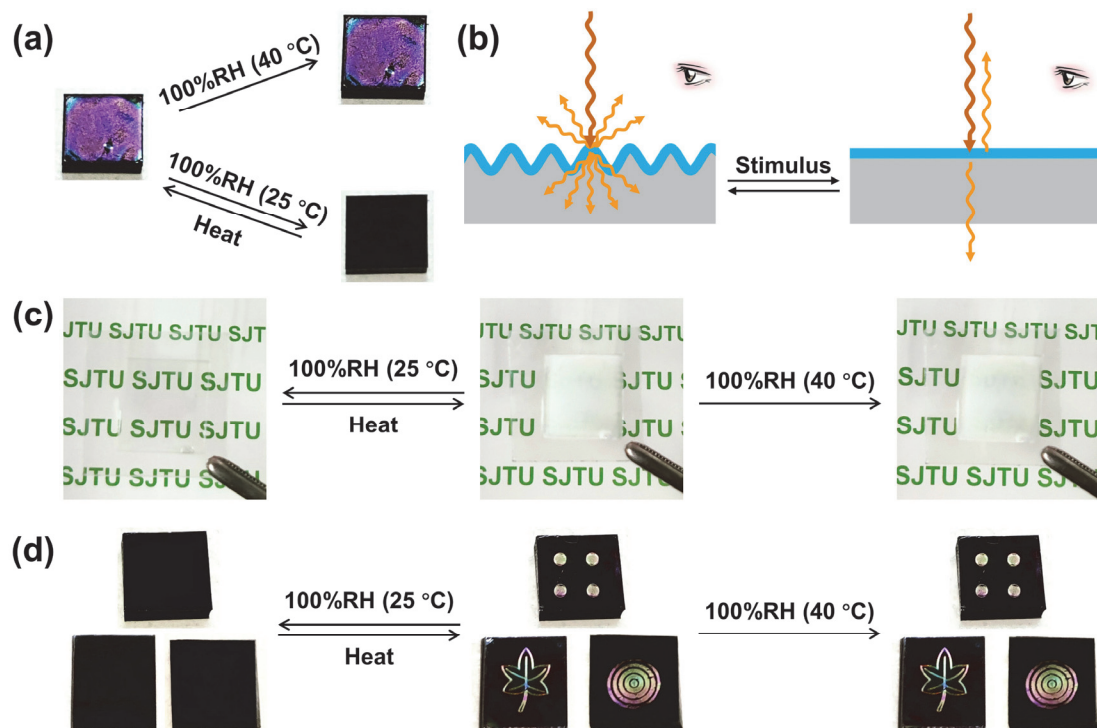


图 5 湿度响应褶皱图案的应用. (a) 湿度响应褶皱图案在可视化湿度传感方面的应用. (b) 动态褶皱图案对光信号的调控及其可视化传感机制. (c) 湿度响应褶皱图案在智能窗户方面的应用. (d) 湿度响应褶皱图案在智能显示方面的应用

Figure 5 The application of moisture responsive wrinkles. (a) The application of moisture responsive wrinkles in visualized moisture sensing. (b) Regulation of optical signal by dynamic wrinkles and the visualized sensing mechanism. (c) The application of moisture responsive wrinkles in smart window. (d) The application of moisture responsive wrinkles in smart display

褶皱图案体现出我们写入的特定的信息;在室温(25 °C)、加湿条件下,褶皱图案擦除,信息隐藏;重新热处理后,褶皱图案又会重新产生,信息可以重新被读取,体现了湿度控制的智能显示;而在较高温(40 °C)、加湿条件下,褶皱图案无法擦除,信息持续保留.以上结果表明,该褶皱图案通过温控与光控的湿度响应,可以写入多种信息,并对写入的信息进行多种手段下的隐藏与读取,说明其在智能显示中具有潜在的应用价值.

3 结论

在本工作中,我们构筑了一种光敏与温敏的湿度响应动态褶皱图案,详细研究了其湿度响应机制,在湿度传感等领域有潜在的应用.该体系使用经典双层褶皱模型,底层是PDMS软基底,顶层共聚物薄膜含有蒽基团与NIPAM结构单元.在该褶皱图案的湿度响应机制中,吸湿速率和体积溶胀对其作用可以忽略,使褶皱图案擦除的主要原因是聚合物随湿度增加而发生的模量降低和应力松弛.在外界湿度的作用下,褶皱图案擦除,结构色变得不可见,实现了对湿度的可视化传感;在较高温度下,由于超过了NIPAM的LCST,聚合物失去吸水能力,褶皱图案失去湿度响应性,实现了温度控制的湿度传感.此外,利用蒽基团在紫外光照下的二聚反应,通过区域选择性光照,我们还构筑了图形化褶皱图案,极大地拓展了其应用价值.总之,我们构筑了一种同时具有光敏性与温敏性的湿度响应性褶皱图案,探索了其在可视化湿度传感中的应用.除此之外,作为一种湿度响应动态平台,它还在智能显示、智能窗户、防伪等领域有潜在的应用.

4 实验部分

4.1 含咪唑共聚物 P(IM-co-NIPAM-co-OEGMA)的合成

含咪唑共聚物 P(IM-co-NIPAM-co-OEGMA)通过自由基聚合合成,如图 S1(见支持信息)所示.将1-乙烯基咪唑(1.88 g, 20 mmol), *N*-异丙基丙烯酰胺(2.26 g, 20 mmol)和聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(6.00 g, 20 mmol)溶于30 mL DMF中,加入100 mg偶氮二异丁腈(AIBN)(单体总质量的1%),在氮气氛围保护下升温至70 °C反应24 h.反应结束后,反应混合溶液在乙醚中沉淀三次,过滤得到白色沉淀,将其置于真空烘箱中,在70 °C下干燥24 h,得到目标共聚物 P(IM-co-NIPAM-co-OEGMA).凝胶渗透色谱(GPC)测得 P(IM-co-NIPAM-co-OEGMA)的数均分子量(M_n)为55,600,分子量分布系数(D)为2.89. ^1H NMR (500 MHz, D_2O) δ : 7.72~6.64 (咪唑环), 4.39~3.95 (-COO-CH₂-), 3.95~3.43 (-NH-CH-, -N-CH-, -O-CH₂-), 3.43~3.09 (-O-CH₃), 2.47~1.21 (-CH-CH₂-), 1.21~0.13 (-CH₃).

4.2 含蒽离子共聚物 P(IMAN-co-NIPAM-co-OEGMA)的合成

含蒽离子共聚物 P(IMAN-co-NIPAM-co-OEGMA)通过季铵化反应合成,如图 S3(见支持信息)所示.将含咪唑共聚物 P(IM-co-NIPAM-co-OEGMA) (8.11 g)和9-氯甲基蒽(3.63 g, 16 mmol)溶于120 mL DMF中,升温至70 °C反应24 h.反应结束后,反应混合溶液在乙醚中沉淀三次,过滤得到淡黄色沉淀,将其置于真空烘箱中,在70 °C下干燥24 h,得到目标共聚物 P(IMAN-co-NIPAM-co-OEGMA).凝胶渗透色谱(GPC)测得 P(IMAN-co-NIPAM-co-OEGMA)的数均分子量(M_n)为66,100,分子量分布系数(D)为2.53. ^1H NMR (500 MHz, DMSO) δ : 9.21~7.07 (蒽环、咪唑环), 6.99~6.11 (-N⁺-CH₂-), 4.23~3.88 (-COO-CH₂-), 3.84~3.26 (-NH-CH-, -N-CH-, -O-CH₂-), 3.26~3.05 (-O-CH₃), 2.23~1.28 (-CH-CH₂-), 1.24~0.34 (-CH₃).

4.3 湿度响应褶皱图案的制备与调控

聚二甲基硅氧烷(PDMS)基底的制备:按照硅橡胶主剂和固化剂10:1的质量比混合得到PDMS预聚物(Sylgard 184, Dow Corning),转移至塑料培养皿中,在真空烘箱中室温减压排除气泡,在70 °C下固化4 h,得到透明的PDMS弹性体,其厚度约为4 mm,将其切成1 cm×1 cm和2 cm×2 cm的方块,进行等离子体表面处理(Plasma)后备用.

含碳管的PDMS(CNT-PDMS)基底的制备:称取15 g硅橡胶主剂与15 mg多壁碳纳米管(PDMS质量的0.1%),分散于20 mL甲苯中,超声处理12 h,之后将混合分散液在70 °C下处理10 h以除去溶剂.之后在得到的CNT-PDMS主剂中加入1.5 g固化剂,混合均匀后转移至塑料培养皿中,在真空烘箱中室温减压排除气泡,在70 °C下固化4 h,得到CNT-PDMS基底,其厚度约为4 mm,将其切成1 cm×1 cm的方块,进行等离子体表面处理后备用.

湿度响应动态褶皱图案的制备:称取一定质量的P(IMAN-co-NIPAM-co-OEGMA),溶于DMF配置成质量分数7%的溶液.将该溶液旋涂到经过Plasma处理后的PDMS基底上,在365 nm紫外光下照射5 min,根据后续实验需要,进一步将其在85 °C或100 °C下加热5 min,冷却后得到无序褶皱图案.透过掩模版进行光照则得到区域选择性褶皱图案.

湿度响应动态褶皱图案的调控:分别基于KCl、NaBr、MgCl₂的饱和盐溶液建立了85%RH、59%RH、33%RH等不同湿度的环境,将制备好的带有褶皱图案的样品置于其中,观察其动态响应性.

温度控制褶皱图案的湿度响应:将制备好的褶皱图案样品稳定在37 °C、38 °C、39 °C及40 °C,通过呼气、手指接近、小型加湿器等方式加湿,观察其动态响应性.

聚合物薄膜吸湿/解湿速率测试: 通过滴涂法分别制备 150 μm 、250 μm 、450 μm 厚的聚合物薄膜, 裁成 5 mm $\times$ 25 mm 的样条, 将其通过加热干燥, 或者在 85%RH 条件下稳定 24 h 后, 将其置于 59%RH 环境中, 实时观察其质量变化, 并计算吸水率的变化。

聚合物薄膜应力松弛测试: 通过滴涂法制备 300 μm 厚的聚合物薄膜, 裁成 5 mm $\times$ 25 mm 的样条, 分别在 85%RH、59%RH、33%RH 的湿度环境下稳定 24 h, 通过动态热机械分析(DMA)测试其应力松弛行为。

References

- [1] Bowden, N.; Brittain, S.; Evans, A. G.; Hutchinson, J. W.; Whitesides, G. M. *Nature* **1998**, *393*, 146.
- [2] Chung, J. Y.; Nolte, A. J.; Stafford, C. M. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 349.
- [3] Khang, D. Y.; Jiang, H.; Huang, Y.; Rogers, J. A. *Science* **2006**, *311*, 208.
- [4] Jiang, H.; Khang, D. Y.; Song, J.; Sun, Y.; Huang, Y.; Rogers, J. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 15607.
- [5] Zhou, L.; Hu, K.; Zhang, W.; Meng, G.; Yin, J.; Jiang, X. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, *7*, 1247.
- [6] Hou, H.; Yin, J.; Jiang, X. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1025.
- [7] Chen, S.; Yan, S.; Yin, J.; Jiang, X. *Acta Polym. Sin.* **2021**, *52*, 1245.
- [8] Rodríguez-Hernández, J. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *42*, 1.
- [9] Tan, Y. L.; Hu, B. R.; Song, J.; Chu, Z. Y.; Wu, W. J. *Nano-Micro Lett.* **2020**, *12*, 101.
- [10] Wang, Q. M.; Zhao, X. H. *MRS Bull.* **2016**, *41*, 115.
- [11] Kong, X.; Wang, X.; Chen, J.; Yao, Y.; Lin, S. *J. Funct. Polym.* **2017**, *30*, 259.
- [12] Xu, Z.; Xie, X.; Shen, H.; Guo, Y.; Yang, L.; Ge, D. *Acta Materialia Composita Sinica* **2021**, *38*, 3151.
- [13] Lee, S. G.; Lee, D. Y.; Lim, H. S.; Lee, D. H.; Lee, S.; Cho, K. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5013.
- [14] Wang, J.; Zheng, Y.; Li, L.; Liu, E.; Zong, C.; Zhao, J.; Xie, J.; Xu, F.; Konig, T. A. F.; Grenzer Saphiannikova, M.; Cao, Y.; Fery, A.; Lu, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 25595.
- [15] Xu, C.; Stiubianu, G. T.; Gorodetsky, A. A. *Science* **2018**, *359*, 1495.
- [16] Ma, T.; Bai, J.; Li, T.; Chen, S.; Ma, X.; Yin, J.; Jiang, X. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2021**, *118*, e2114345118.
- [17] Ma, T.; Zhou, L.; Hua, J.; Li, J.; Ma, X.; Qiao, W.; Yin, J.; Jiang, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 16949.
- [18] Ma, T.; Chen, S.; Li, J.; Yin, J.; Jiang, X. *Mater. Horiz.* **2022**, *9*, 2233.
- [19] Efimenko, K.; Rackaitis, M.; Manias, E.; Vaziri, A.; Mahadevan, L.; Genzer, J. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 293.
- [20] Kang, J.; Wang, C.; Xue, Z.; Liu, M.; Tan, H. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109*, 103503.
- [21] Huang, X.; Sun, Y.; Soh, S. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4062.
- [22] Chan, E. P.; Smith, E. J.; Hayward, R. C.; Crosby, A. J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 711.
- [23] Lee, H.; Lee, B. P.; Messersmith, P. B. *Nature* **2007**, *448*, 338.
- [24] Hou, H.; Hu, K.; Lin, H.; Forth, J.; Zhang, W.; Russell, T. P.; Yin, J.; Jiang, X. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1803463.
- [25] Hou, H.; Li, F.; Su, Z.; Yin, J.; Jiang, X. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 8765.
- [26] Hou, H.; Yin, J.; Jiang, X. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9126.
- [27] Kim, H. S.; Crosby, A. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4188.
- [28] Li, F.; Hou, H.; Yin, J.; Jiang, X. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaar5762.
- [29] Li, T.; Hu, K.; Ma, X.; Zhang, W.; Yin, J.; Jiang, X. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1906712.
- [30] Ma, T.; Li, T.; Zhou, L.; Ma, X.; Yin, J.; Jiang, X. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1811.
- [31] Shou, H.; Ma, T.; Li, T.; Chen, S.; Ma, X.; Yin, J.; Jiang, X. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 5810.
- [32] Zeng, S.; Li, R.; Freire, S. G.; Garbellotto, V. M. M.; Huang, E. Y.; Smith, A. T.; Hu, C.; Tait, W. R. T.; Bian, Z.; Zheng, G.; Zhang, D.; Sun, L. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700828.
- [33] Zhou, L.; Yang, L.; Liu, Y.; Xu, Z.; Yin, J.; Ge, D.; Jiang, X. *Adv. Optical Mater.* **2020**, *8*, 2000234.
- [34] Zong, C.; Zhao, Y.; Ji, H.; Han, X.; Xie, J.; Wang, J.; Cao, Y.; Jiang, S.; Lu, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3931.
- [35] Chen, S.; Ma, T.; Bai, J.; Ma, X.; Yin, J.; Jiang, X. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 2002372.
- [36] Li, J.; Li, T.; Ma, X.; Su, Z.; Yin, J.; Jiang, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 1704.
- [37] Chen, S.; Hu, K.; Yan, S.; Ma, T.; Deng, X.; Zhang, W.; Yin, J.; Jiang, X. *Sci. Bull.* **2022**, *67*, 2186.
- [38] Zhang, Y.; Li, T.; Ma, X.; Yin, J.; Jiang, X. *Acta Polym. Sin.* **2021**, *52*, 61.
- [39] Mai, Y. J. *Funct. Polym.* **2018**, *31*, 302.
- [40] Cakmak, O.; El Tinay, H. O.; Chen, X.; Sahin, O. *Adv. Mater. Technol.* **2019**, *4*, 1800596.
- [41] Zhang, Y.; Jiang, H.; Li, F.; Xia, Y.; Lei, Y.; Jin, X.; Zhang, G.; Li, H. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 14604.
- [42] Han, D. D.; Liu, Y. Q.; Ma, J. N.; Mao, J. W.; Chen, Z. D.; Zhang, Y. L.; Sun, H. B. *Adv. Mater. Technol.* **2018**, *3*, 1800258.
- [43] Ru, J.; Zhu, Z.; Wang, Y.; Chen, H.; Bian, C.; Luo, B.; Li, D. *Smart Mater. Struct.* **2018**, *27*, 02lt01.
- [44] Sun, Q.; Ayela, C.; Thuau, D. *Adv. Mater. Interfaces* **2022**, 2201349.
- [45] Xue, J.; Ge, Y.; Liu, Z.; Liu, Z.; Jiang, J.; Li, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 10836.
- [46] Zain, H. A.; Batumalay, M.; Rahim, H. R. A.; Yasin, M.; Harun, S. W. *IEEE Sens. Lett.* **2022**, *6*, 3500704.
- [47] Kumar, P.; Sakla, R.; Ghosh, A.; Jose, D. A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 25600.
- [48] Lv, X.; Li, Y.; Li, P.; Yang, M. *Sens. Actuators B Chem.* **2009**, *135*, 581.
- [49] Cho, M. Y.; Kim, I. S.; Kim, M. J.; Hyun, D. E.; Koo, S. M.; Sohn, H.; Kim, N. Y.; Kim, S.; Ko, S.; Oh, J. M. *Sensors* **2022**, *22*, 5178.
- [50] Choi, S. J.; Yu, H.; Jang, J. S.; Kim, M. H.; Kim, S. J.; Jeong, H. S.; Kim, I. D. *Small* **2018**, *14*, 1703934.
- [51] Borini, S.; White, R.; Wei, D.; Astley, M.; Haque, S.; Spigone, E.; Harris, N.; Kivioja, J.; Ryhanen, T. *ACS Nano* **2013**, *7*, 11166.
- [52] Casalbore-Miceli, G.; Yang, M. J.; Li, Y.; Zanelli, A.; Martelli, A.; Chen, S.; She, Y.; Camaioni, N. *Sens. Actuators B Chem.* **2006**, *114*, 584.
- [53] Yeo, T. L.; Sun, T.; Grattan, K. T. V.; Parry, D.; Lade, R.; Powell, B. D. *Sens. Actuators B Chem.* **2005**, *110*, 148.

(Cheng, B.)