



University of Groningen

Photoresponsive supramolecular soft materials in aqueous media

Chen, Shaoyu

DOI:
[10.33612/diss.107818650](https://doi.org/10.33612/diss.107818650)

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2019

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):
Chen, S. (2019). *Photoresponsive supramolecular soft materials in aqueous media*. [Groningen]: Rijksuniversiteit Groningen. <https://doi.org/10.33612/diss.107818650>

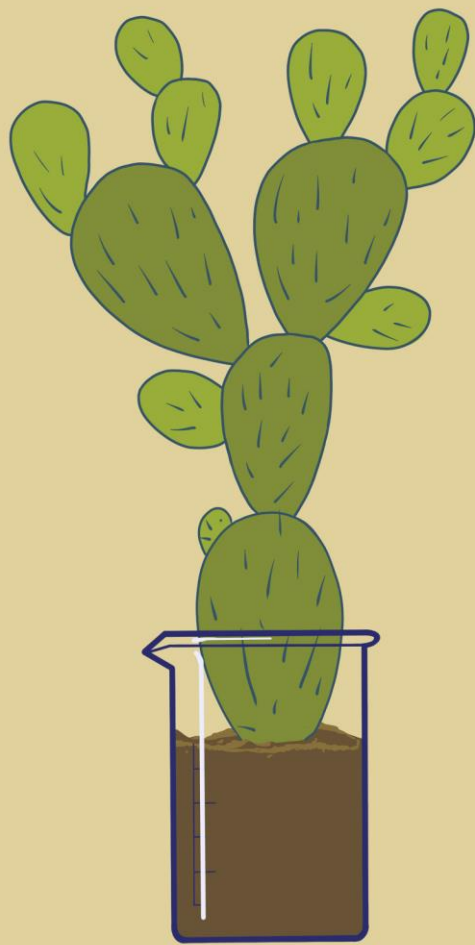
Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.



8

Summary

English Summary

Supramolecular self-assemblies of amphiphiles are widely found in natural systems, which provide correct functions for living organisms. As inspired by nature, supramolecular self-assembly of photoresponsive molecular amphiphiles in aqueous media has been regarded as a promising bottom-up approach to develop smart soft materials with well-defined structures and functions at interfaces and in solutions, allowing for applications in nanotechnology and material sciences to create biomimetic systems.

In chapter 1, recent progresses in supramolecular self-assembly of photoresponsive molecular amphiphiles are summarized and discussed, including their molecular design and assembled structures at air-water interfaces and in solutions, ranging from one-dimensional nanostructures to isotropic entangled three-dimensional networks and anisotropic three-dimensional structures, as well as their responsive functions. The fascinating supramolecular self-assembly of photoresponsive amphiphiles enables the amplification of molecular motions to assembled structural transformations at microscopic length-scales and create macroscopic functions, such as photoresponsive foams, optical particle depositions, liquid marble transports, gel-sol transformations and muscle-like actuators, providing extensive potentials. However, the development of soft materials based on molecular amphiphiles containing other photoresponsive units, not only limited to azobenzene, remains largely unexplored. Furthermore, the applications of supramolecular self-assemblies of photoresponsive amphiphiles in industrial processes, the investigations of key processes for amplification from molecular motions to macroscopic functions and the development of biocompatible smart materials remain highly challenging. In chapter 2-7, some of these challenges are addressed.

Chapter 2 describes the design, synthesis and properties of a series of nonionic azobenzene amphiphiles with different hydrophobic chain lengths to provide insight into the hydrophobic moiety effects on the isomerization properties and photoresponsive foam properties. Due to the nonionic nature, the corresponding amphiphiles can be used as dopants in foaming solutions of sodium dodecyl sulfate (SDS) to generate foams. The amphiphiles in a *trans* geometry allow for the generation of stable foams. Upon UV-light irradiation, the amphiphiles adopt a *cis* geometry and promote foam rupture. By alternating UV-light and visible light (Vis-light) irradiation, reversible photoresponsive foam rupture and regeneration is obtained. Additionally, both the isomerization and the photoresponsive foam properties can be controlled by the adjustment of hydrophobic chain lengths,

allowing for potential applications in recycling residual foams in industrial processes to reduce the use of chemicals and minimize pollutions.

Chapter 3 describes the design and synthesis of a new nonionic azobenzene amphiphile (NAA_{PEG}), in which the hydroxyl end group of the amphiphile described in chapter 2 is replaced by a polyethylene glycol chain to improve the solubility in aqueous media. The results reported in chapter 3 demonstrate that NAA_{PEG} is compatible and miscible with textile pigment foam coloring systems, which are complex systems containing SDS, pigment dispersion and binder. NAA_{PEG} maintains highly selective and reversible photoisomerization properties, allowing for the generation of colored photoresponsive foams with high photochemical fatigue resistance from the coloring systems. With a tunable stability controlled by light, the stable colored foams can be applied in the coloring process for various type of fibers, including cotton, silk and polyester fibers, while the rapid breakage of residual foams triggered by UV-light enables the recycling of residual foams for further re-utilization at the end of the coloring process. The eco-friendly and simple coloring process with nearly-zero pollutants discharge for multiple types of fibers provides a promising strategy to improve the ecological and economic efficiency of the textile coloring industry.

Chapter 4 provides an alternative textile coloring process based on photoresponsive foams prepared from a simple coloring system containing limited chemicals, *i.e.*, a water-soluble cationic azobenzene amphiphile (CAA_{C4}) and a cationic waterborne polyurethane (CWPU) dye. The cationic amphiphile, CAA_{C4} , shows a better foamability (compared to NAA_{PEG} in chapter 3), enabling the generation of photoresponsive foams from its solutions, without doping into common foaming systems, *e.g.*, SDS solutions, which minimizes the use of chemicals. The colored photoresponsive foams, prepared from a mixture solution of CAA_{C4} and CWPU dye, are applied in a recycled foam coloring process for cotton fabrics with excellent and reproducible coloring results. Furthermore, both CAA_{C4} and CWPU dye are fully utilized without any pollutant discharge in this recycled coloring process, fostering a more eco-friendly textile industry.

Chapter 5 describes the design and synthesis of a new cationic azobenzene amphiphile (CAA_{C8}) with an octyl-hydrophobic-chain. Due to the longer hydrophobic chain (compared to CAA_{C4} in chapter 4), the critical micelle concentration of CAA_{C8} is much lower, allowing for the preparation of photoresponsive foams from aqueous solutions at a very low concentration of CAA_{C8} . Furthermore, a low concentration of CAA_{C8} in the solution allows to attain photostationary states with a short irradiation time, enabling CAA_{C8} to generate fast photoresponsive foams, which is a promising alternative for tuning the foam stability in a more efficient way.

Chapter 6 describes the design and synthesis of a photoresponsive amphiphile based on a first-generation molecular motor unit (**MA**). The investigations of photoisomerization and thermal helix inversion of **MA** demonstrate that the molecular geometrical transformation can be controlled selectively by orthogonal external stimuli, *i.e.*, light and heat, in aqueous media, which allows supramolecular self-assembly transformations at microscopic length-scales and responsive foam formations at macroscopic length-scales. Multiple states of self-assembled structures in **MA** solutions are observed in cryo-TEM images by sequential orthogonal control with light and heat, including worm-like micelles of stable *trans*-**MA**, vesicles of stable *cis*-**MA** and a mixture of worm-like micelles/vesicles of stable *trans*-**MA**/unstable *cis*-**MA** or stable *trans*-**MA**/stable *cis*-**MA**. The self-assembly transformations allow to generate macroscopic foams with multiple states. The key processes and parameters of amplification from molecular motions to macroscopic functions are identified, which might open up new prospects towards development of controllable stimuli-responsive materials.

Finally, chapter 7 presents the design and synthesis of biocompatible photoresponsive amphiphiles based on a second-generation molecular motor unit with different charged end-groups, as well as their self-assembling properties in aqueous media. By applying a shear-flow method, macroscopic strings of motor amphiphiles with unidirectional alignments provide fast muscle-like photoactuations. Furthermore, in preliminary experiments, the motor amphiphiles show no significant cytotoxicity in the XTT assays, allowing for cell culture and growth on the surface of the macroscopic strings, which demonstrates promising potentials of developing biocompatible soft robotic systems operating in living organisms.

Nederlandse samenvatting

Supramoleculaire zelfassemblages van amfifielen komen voor in veel natuurlijke systemen en zijn van essentieel belang voor het functioneren van levende organismen. De door de natuur geïnspireerde supramoleculaire zelfassemblage van fotoresponsieve moleculaire amfifielen in waterige media, wordt beschouwd als een veelbelovende bottom-up benadering voor het ontwikkelen van slimme zachte materialen met goed gedefinieerde structuren en functies op interfaces en in oplossingen. Hierdoor is het mogelijk om in de nanotechnologie en materiaalwetenschappen toepassingen voor biomimetische systemen te creëren.

In hoofdstuk 1 worden recente verbeteringen in de supramoleculaire zelfassemblage van fotoresponsieve moleculaire amfifielen samengevat en besproken. Dit is inclusief het moleculaire ontwerp en de geassembleerde structuren op lucht-water-interfaces en in oplossingen, variërend van eendimensionale nanostructuren tot gedraaide isotrope driedimensionale netwerken en anisotrope driedimensionale structuren, evenals de responsieve functies. De fascinerende supramoleculaire zelfassemblage van fotoresponsieve amfifielen maakt de verbetering mogelijk van moleculaire bewegingen en samengestelde structurele transformaties op microscopische lengteschalen en maakt macroscopische functies mogelijk, zoals fotoresponsieve schuimen, optische deeltjesafzettingen, druppeltransport, gelsoltransformaties en spierachtige actuatoren, die uitgebreide mogelijkheden bieden. De ontwikkeling van zachte materialen op basis van moleculaire amfifielen die fotoresponsieve eenheden anders dan azobenzene bevatten, blijft echter grotendeels onontgonnen. Verder blijven het toepassen van supramoleculaire zelfassemblages van photoresponsieve amfifielen in industriële processen, het onderzoek naar sleutelprocessen voor amplificatie van moleculaire bewegingen tot macroscopische functies en de ontwikkeling van biocompatibele slimme materialen nog steeds een grote uitdagingen. In hoofdstuk 2-7 worden enkele van deze uitdagingen behandeld.

Hoofdstuk 2 beschrijft het ontwerp, de synthese en de eigenschappen van een reeks niet-ionische azobenzene-amfifielen met verschillende hydrofobe ketenlengtes om inzicht te geven in het effect van de hydrofobe delen op de isomerisatie-eigenschappen en fotoresponsieve schuimeigenschappen. Vanwege de niet-ionische aard kunnen de amfifielen worden gebruikt als doteringsmiddelen in schuimoplossingen van natriumdodecylsulfaat (SDS) om schuimen te genereren. De amfifielen in een trans-geometrie zorgen ervoor dat er stabiele schuimen gevormd kunnen worden. Bij bestraling met UV-licht, bevorderen de verkregen amfifielen in een cis-geometrie de schuimafbraak. Door het afwisselen van bestraling met UV-

licht en zichtbaar licht worden er reversibele fotoresponsieve schuimen verkregen. Bovendien kunnen zowel de isomerisatie als de fotoresponsieve schuimeigenschappen worden geregeld door de aanpassing van hydrofobe kettinglengtes, waardoor mogelijke toepassingen bij het recyclen van restschuim in industriële processen in zicht komen. Dit om in de toekomst het gebruik van chemicaliën te verminderen en de vervuiling te minimaliseren.

Hoofdstuk 3 beschrijft het ontwerp en de synthese van nieuwe niet-ionische azobenzeen-amfifielen (NAA_{PEG}), waarin de hydroxyl-eindgroep van de amfifielen beschreven in hoofdstuk 2 is vervangen door een polyethyleenglycolketen om de oplosbaarheid in waterige media te verbeteren. De resultaten van foto-isomerisatie en schuimeigenschappen tonen aan dat NAA_{PEG} verenigbaar en mengbaar is met textielkleursystemen. Deze complexe textielkleursystemen bevatten SDS, pigmentdispersie en bindmiddel. NAA_{PEG} heeft zeer selectieve en omkeerbare foto-isomerisatie-eigenschappen, waardoor er een gekleurd fotoresponsief schuim met een hoge fotochemische weerstand van de kleursystemen kan worden gevormd. Met een instelbare stabiliteit gecontroleerd door licht, kunnen de stabiele gekleurde schuimen worden toegepast in het kleurproces voor meerdere soorten vezels, waaronder katoen, zijde en polyestervezels. De snelle afbraak van restschuim veroorzaakt door UV licht maakt de recycling van reststoffen mogelijk voor verder hergebruik aan het einde van het kleurproces. Het milieuvriendelijke en eenvoudige kleurproces, waarbij nauwelijks vervuilende stoffen geloosd worden, voor meerdere soorten vezels biedt een veelbelovende strategie om de ecologische en economische efficiëntie van de textielkleurindustrie te verbeteren.

Hoofdstuk 4 biedt een alternatief textielkleurproces op basis van fotoresponsieve schuimen bereid uit een eenvoudig kleursysteem dat beperkte chemicaliën bevat, d.w.z. een in water oplosbare kationische azobenzeen-amfifiel (CAA_{C_4}) en een kationische polyurethaan (CWPU) kleurstof. De kationische amfifiel, CAA_{C_4} , vertoont een betere schuimbaarheid (vergeleken met NAA_{PEG} in hoofdstuk 3), waardoor het mogelijk is om fotoresponsieve schuimen uit de oplossingen te genereren, zonder het te doteren in gewone schuimsystemen, bijvoorbeeld SDS-oplossingen. Deze aanpak vermindert het gebruik van chemicaliën. De gekleurde fotoresponsieve schuimen, bereid uit een mengseloplossing van CAA_{C_4} en CWPU kleurstof, worden toegepast in een gerecycled schuimkleurproces voor katoenen stoffen met uitstekende en reproduceerbare kleurresultaten. Bovendien worden zowel CAA_{C_4} als CWPU -kleurstoffen volledig gebruikt zonder lozing van verontreinigende stoffen in dit gerecyclede kleurproces, wat een milieuvriendelijkere textielindustrie bevordert.

Hoofdstuk 5 beschrijft het ontwerp en de synthese van nieuwe kationische azobenzeen-amfifielen (CAA_{C_8}) met een octylhydrofobe keten. Vanwege een

langere hydrofobe keten (vergeleken met CAA_{C4} in hoofdstuk 4) is de kritische micelconcentratie van CAA_{C8} veel lager, waardoor fotoresponsieve schuimen uit waterige oplossingen met een zeer lage concentratie CAA_{C8} kunnen worden bereid. Bovendien maakt een lage concentratie CAA_{C8} in de oplossingen het mogelijk om fotostationaire toestanden te bereiken met een korte bestralingstijd, waardoor CAA_{C8} snelle fotoresponsieve schuimen kan genereren, wat een veelbelovend alternatief is voor het efficiënter afstemmen van de schuimstabiliteit.

Hoofdstuk 6 beschrijft het ontwerp en de synthese van een fotoresponsieve amfifiel op basis van een eerste generatie moleculaire motor (**MA**). Het onderzoek naar de foto-isomerisatie en thermische helixinversie van **MA** toont aan dat de moleculaire geometrische transformatie selectief kan worden bestuurd door orthogonale externe stimuli, dat wil zeggen licht en warmte, in waterige media, waardoor er supramoleculaire transformaties in de zelfassemblage op microscopische lengteschalen mogelijk zijn en responsieve schuim transformaties op macroscopische lengteschalen. Meerdere toestanden van zelfgeassembleerde structuren in **MA**-oplossingen worden waargenomen in cryo-TEM-beelden door sequentiële orthogonale controle met licht en warmte, inclusief wormachtige micellen van stabiele *trans-MA*, blaasjes van stabiele *cis-MA* en een mengsel van wormachtige micellen / blaasjes van stabiele *trans-MA* / instabiele *cis-MA* of stabiele *trans-MA* / stabiele *cis-MA*. Met de transformaties in de zelfassemblage kunnen macroscopische schuimen met meerdere toestanden worden gegenereerd. De belangrijkste processen en parameters van amplificatie van moleculaire bewegingen tot macroscopische functies worden geïdentificeerd, die nieuwe perspectieven kunnen openen voor de ontwikkeling van bestuurbare, op stimuli reagerende materialen.

Ten slotte is in Hoofdstuk 7 het ontwerp en de synthese van biocompatibele fotoresponsieve amfifielen op basis van een tweede generatie moleculaire motoren met verschillende geladen eindgroepen, evenals hun eigenschappen voor de zelfassemblage in waterige media gepresenteerd. Door een 'shear-flow' methode toe te passen, zorgen macroscopische reeksen motoramfifielen met unidirectionele uitlijningen voor snelle spierachtige fotoactuaties. Bovendien vertonen in de motoramfifielen geen significante cytotoxiciteit in de XTT-testen, waardoor celkweek en groei op het oppervlak van de macroscopische reeksen mogelijk is, wat de veelbelovende mogelijkheden van het ontwikkelen van biocompatibele zachte robotsystemen die in levende organismen werken aantoont.

结论

两亲分子的超分子自组装在自然界中有广泛的应用,赋予生物组织精细的功能性。受大自然启发,光响应两亲分子在水性介质中的超分子自组装是一种“自下而上”的方法,在界面和溶液中制备结构规整的智能软质材料方面展现出巨大的发展潜力,可用于纳米技术和材料科学等方面以创造仿生体系。

第一章总结讨论了目前光响应两亲分子超分子自组装的研究现状和进展,重点介绍分子结构设计、气/液界面和溶液中的组装结构及其响应功能性,其自组装结构包括了一维纳米结构、各向同性三维网络结构和各向异性三维结构。光响应两亲分子有趣的超分子自组装能够将分子水平的运动放大到微观尺度上自组装结构的转变从而产生宏观功能,例如光响应泡沫、光驱动粒子沉积、液滴传输、凝胶-溶胶转化和类肌肉驱动器等,具有广泛的应用潜力。然而,目前光响应两亲分子形成的软质材料主要基于偶氮苯基团,含有其他光响应基团的软质材料还有很大的发展空间。此外,光响应两亲分子超分子自组装结构在工业生产中的应用、实现分子运动放大到宏观性能的关键过程及其在生物相容智能材料的开发应用等方面的研究仍然非常具有挑战性。在第二章-第七章中,我们将解决以上问题。

第二章中我们设计合成了一系列具有不同疏水链长的非离子偶氮苯两亲分子,深入研究其疏水部分结构对异构性能和光响应泡沫性能的影响。由于合成的偶氮苯两亲分子的非离子性,其在十二烷基硫酸钠(SDS)发泡液中具有兼容性,可共同产生泡沫。在 SDS 和非离子偶氮苯两亲分子的共混体系中,当偶氮苯两亲分子处于反式构型时能产生稳定泡沫。通过紫外光照射,反式构型的偶氮苯两亲分子转化为顺式构型,从而促进了泡沫破灭。通过选择紫外光或者可见光照射,可实现泡沫在稳定和不稳定状态下的可逆转变。此外,通过调节偶氮苯两亲分子的疏水链长,可调控其异构和泡沫性能,有望可在工业生产过程中实现残余泡沫的回收再利用,从而减少工业生产过程中的化学品的使用并减少污染物的排放。

第三章通过采用聚乙二醇链取代第二章合成的非离子偶氮苯两亲分子的端羟基,我们设计合成另外一个非离子偶氮苯两亲分子(NAA_{PEG}),以提高其在水

性介质中的溶解度。结果表明, **NAA_{PEG}** 与纺织品涂料泡沫染色体系具有良好的相容性。纺织品涂料泡沫染色体系通常是含有十二烷基硫酸钠 **SDS**、涂料和黏合剂的复杂体系。**NAA_{PEG}** 在该染色体系中维持高选择和可逆的异构性能, 从而实现制备光化学稳定性优越的光响应彩色泡沫。利用泡沫稳定性的光调控, 稳定彩色泡沫可用于多种纤维的着色, 包括棉、蚕丝和涤纶; 着色结束后残余泡沫可通过紫外光照射促进其快速破灭, 进而实现残余泡沫的收回再利用。本章节开发的循环涂料泡沫着色方法不仅工艺简单、环保、几乎没有污染物排放, 而且可适用于多种纤维, 为提高纺织着色行业的生态和经济效益提供了一个具有发展潜力的策略。

第四章开发了另外一种基于光响应泡沫的纺织品着色方法, 该光响应泡沫可从主要含有水溶性阳离子偶氮苯两亲分子 (**CAAc₄**) 和阳离子水性聚氨酯染料 (**CWPU**) 的简单染色体系中制备。与第三章的非离子偶氮苯两亲分子 (**NAA_{PEG}**) 相比, 由于 **CAAc₄** 具有更高的起泡性, 因此仅从 **CAAc₄** 的溶液中即可产生光响应泡沫, 无需添加其它常见发泡溶液 (如 **SDS** 溶液) 以提高体系发泡性能, 从而减少化学试剂的使用。由 **CAAc₄** 和 **CWPU** 染料的混合溶液制备的光响应彩色泡沫可应用于棉织物的循环泡沫着色工艺, 显示出良好的染色效果, 且织物颜色可重复性高。此外, **CAAc₄** 和 **CWPU** 染料在这种循环着色过程中均可以充分利用, 几乎无需排放, 从而进一步提高了纺织工业的环保性。

第五章我们设计合成了以辛氧基作为疏水链的新型阳离子偶氮苯两亲分子 (**CAAc₈**)。与第四章中 **CAAc₄** 相比, 疏水链长度的增加降低了 **CAAc₈** 的临界胶束浓度, 因此在 **CAAc₈** 浓度很低的水溶液中即可产生光响应泡沫。由于 **CAAc₈** 浓度的降低, 其水溶液到达光稳态的光照时间也相应缩短, 从而可制备快速响应泡沫, 这也为高效调控泡沫稳定性提供了另外一种具有应用潜力的策略。

第六章我们描述设计合成了一种基于第一代分子马达的光响应两亲分子 (**MA**)。通过对 **MA** 光异构过程和热螺旋反转过程的研究, 结果表明所合成的两亲分子在水性介质中的分子构型在选择外界刺激手段 (即光或热) 下具有可控性, 从而实现微观尺度上超分子自组装结构的转变和宏观尺度上响应泡沫的产生。经过控制光和热的刺激过程, 在冷冻电镜图像中可观察到 **MA** 溶液具有多种自组装形态, 其中只含稳定反式结构的 **MA** 溶液呈现蠕虫状胶束的自组装结构, 含有稳定反式和不稳定顺式 (或含有稳定反式和稳定顺式) 的 **MA** 混合溶液可同时产生蠕虫状胶束和囊泡自组装结构, 而只含稳定顺式结构的 **MA** 溶液则仅观察到囊泡自组装结构。利用自组装结构的转化可产生具有多种

稳定状态的宏观泡沫。在此章节中，我们研究了实现将分子运动放大到宏观泡沫控制性能调控的关键过程和参数，这为今后开发可控的响应材料奠定基础，具有广泛的应用前景。

最后在第七章中，我们设计合成了基于二代分子马达且具有不同带电端基和生物相容性的光响应两亲分子，并探究其在水性介质中的自组装结构。通过“shear-flow”方法，可利用所合成光响应两亲分子的溶液制备单向排列的宏观线状材料，该材料在光刺激下产生类似肌肉的快速运动行为。此外，在前期的生物实验中，XTT 测试的数据表明所合成的光响应两亲分子没有明显的细胞毒性，细胞不仅可在溶液中正常生长，在宏观线状材料的表面也可正常生长，这说明所合成光响应两亲分子的超分子自组装在开发具有生物相容性的软质机器人方面具有广泛的应用前景，未来有望用于生物组织中。

