

光响应性阳离子表面活性剂 PCDA-C₆-NH₃⁺ 的合成及其对液滴蒸发行为的调控

张 浩, 胡 君*

(北京化工大学, 北京软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京 100029)

摘要: 农药的有效利用与农药液滴在植物叶片上的蒸发过程息息相关。传统表面活性剂虽然可以改变液滴的蒸发模式或速率, 但不能根据外界环境变化对蒸发过程进行主动调节。为实现“自主调控”农药液滴蒸发的目的, 本文设计合成了一种含丁二炔官能团的光响应性阳离子表面活性剂 (PCDA-C₆-NH₃⁺), 利用紫外光刺激改变其在液滴中的聚集状态, 调控液滴的蒸发过程。该表面活性剂以 10,12-二十五碳二炔酸 (PCDA) 作为骨架, 通过酰胺化反应引入末端氨基并质子化后得到。采用紫外-可见光谱研究了 PCDA-C₆-NH₃⁺ 的拓扑化学聚合反应, 并利用静态表面张力和动态接触角分析了其紫外光照前后的表面活性和蒸发行为。该研究为实现液滴“自主调控”蒸发过程提供了一种新思路, 对提高农药利用率具有重要意义。

关键词: 光响应; 阳离子表面活性剂; 液滴蒸发; 丁二炔; PCDA-C₆-NH₃⁺; 农药利用率

中图分类号: TQ450.45

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2020)02-0265-05

Synthesis of a photoresponsive cationic surfactant PCDA-C₆-NH₃⁺ and its regulation of droplet evaporation

ZHANG Hao, HU Jun*

(Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Droplets evaporation on plant leaves plays an important role in the utilization of pesticides. Although traditional surfactants can change the evaporation mode or evaporation rate of droplets, they cannot adjust the evaporation process effectively according to external stimuli. In this research, a photo-responsive diacetylene-based cationic surfactant (PCDA-C₆-NH₃⁺) was designed and synthesized, where 10,12-pentacosadiynoic acid and protonated terminal amine were used as the photo-responsive moiety and the hydrophilic cation, respectively. The UV light-induced topochemical polymerization of PCDA-C₆-NH₃⁺ was studied by UV-Vis spectroscopy. Its surface activity and evaporation behavior before and after UV irradiation were analyzed by static surface tension and dynamic contact angle. The results showed that the aggregation state of PCDA-C₆-NH₃⁺ can be regulated by UV light during the droplets evaporation process, because of its topochemical polymerization. This work has provided a new strategy to adjust the evaporation of droplets, which is of great significance for improving the utilization rate of pesticides.

收稿日期: 2019-11-18; 录用日期: 2020-01-23.

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFD0200302).

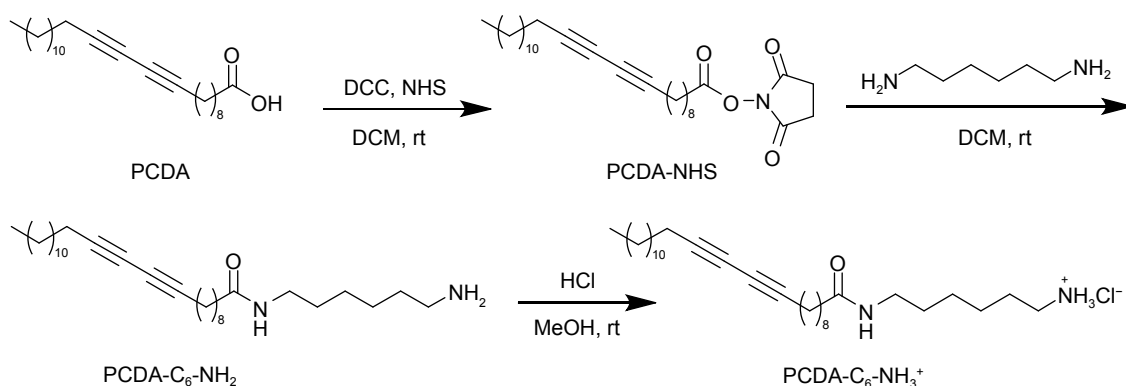
作者简介: 张浩, 男, 博士研究生, E-mail: 2018400246@mail.buct.edu.cn; *胡君, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 教授, 主要从事天然有机功能分子的设计、合成和性能研究, E-mail: jhu@mail.buct.edu.cn

Keywords: photo-responsiveness; cationic surfactant; droplet evaporation; diacetylene; PCDA-C₆-NH₃⁺; pesticide utilization efficiency

农药作为一种重要的农业生产资料,广泛应用于病虫害的防治工作,对保证作物的增产稳产具有重要作用。一般来说,农药药液经喷施后,会以液滴的形式存在于植物叶片表面,液滴的蒸发行为将直接影响叶片对农药的吸收量和吸收速率^[1-2],因此,调控液滴的蒸发过程就成为提高农药利用率的有效途径。目前最常见的一种方式就是在农药药液中添加表面活性剂。表面活性剂可以提高液滴对植物叶片的润湿性,增加液滴的铺展面积,影响液滴的蒸发过程^[3]。但传统表面活性剂往往不具有刺激响应性,难以通过外界环境刺激对液滴的蒸发过程进行“自主调控”。因此,设计开发具有刺激响应性的表面活性剂,用于调控农药液滴的蒸发就显得尤为重要。

常见的刺激源包括光^[4-5]、pH值^[6]、热^[7]及氧

化还原反应^[8-9]等,其中光响应具有清洁性、响应迅速、易于控制的特点,在组织修复^[10]、药物控释^[11-12]、光控化学膜和化学阀^[13-14]等领域受到了广泛关注。丁二炔具有十分敏感的光响应性^[15],能够在光照下发生拓扑化学聚合,生成含烯炔结构的聚丁二炔高分子,丁二炔功能分子已在喷墨打印^[16]、传感器^[17]和太阳能电池^[18]等方面具有广泛应用。本研究主要利用丁二炔的光响应性,以10,12-二十五碳二炔酸为原料,通过酰胺化反应,设计合成了一种阳离子型丁二炔表面活性剂(PCDA-C₆-NH₃⁺),合成路线见图式1,通过对其液滴表面张力和动态接触角的测试,研究了PCDA-C₆-NH₃⁺在光照调控液滴蒸发行为方面的表现,以期为实现液滴“自主调控”蒸发过程提供一种新思路、新方法。



图式1 阳离子型丁二炔表面活性剂 PCDA-C₆-NH₃⁺的合成路线

Scheme 1 Synthetic route of the diacetylene-derived cation surfactant PCDA-C₆-NH₃⁺

1 材料与方法

1.1 试剂

10,12-二十五碳二炔酸(PCDA, 98%)和二环己基碳二亚胺(DCC, 99%),阿法埃莎(中国)化学有限公司;N-羟基琥珀酰亚胺(NHS, 98%),北京伊诺凯科技有限公司;己二胺(HMD, 98%),上海阿达玛斯试剂有限公司;二氯甲烷(DCM, 分析纯)、乙酸乙酯(EA, 分析纯)、甲醇(MeOH, 分析纯)和丙酮(ACE, 分析纯),北京试剂公司;盐酸(HCl, 分析纯)和无水硫酸钠(Na₂SO₄, 分析纯),北京化工厂有限责任公司。固体石蜡(熔点: 60~62 °C),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪器

RE-2000A 旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;ZF-5 手提式紫外灯,上海嘉鹏科技有限公司;BRUKER AV 400 MHz 核磁共振波谱仪,德国 BRUKER 公司;G-9 紫外可见分光光度计,南京菲勒仪器有限公司;DCAT-21 界面张力测定仪,德国 Dataphysics 公司;OCA-20 光学接触角测量仪,德国 Dataphysics 公司。

1.3 阳离子型丁二炔表面活性剂 PCDA-C₆-NH₃⁺的合成

1.3.1 PCDA-NHS 的合成^[19-20] 在冰水浴中,将含有二环己基碳二亚胺(DCC, 133 mg, 0.64 mmol)的无水二氯甲烷(2 mL)溶液缓慢滴加到含有10,12-

二十五碳二炔酸 (PCDA, 198 mg, 0.53 mmol) 和 *N*-羟基琥珀酰亚胺 (NHS, 77 mg, 0.67 mmol) 的二氯甲烷 (10 mL) 溶液中, 混合物在室温下搅拌 24 h。过滤, 滤液旋转蒸发脱去溶剂, 所得固体用乙酸乙酯溶解并分别用水、饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 减压脱去乙酸乙酯后得到粗产物。经柱色谱 (*V*(二氯甲烷) : *V*(己烷) = 5 : 1) 分离纯化, 得白色固体 (150 mg, 产率 60%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 2.83 (s, 2 × 2H, -NOCCH₂CH₂CON-), 2.60 (t, 2H, -COCH₂-), 2.24 (t, 2 × 2H, -CH₂CCCH₂-), 1.70-1.78 (m, 2H, -CH₂-), 1.47-1.57 (m, 2 × 2H, -CH₂-), 1.17-1.47 (m, 2 × 13H, -CH₂-), 0.88 (t, 3H, -CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃), δ : 169.29, 168.79, 65.45, 65.36, 32.06, 31.08, 29.79, 29.77, 29.76, 29.62, 29.49, 29.25, 29.04, 29.01, 28.93, 28.84, 28.50, 28.42, 25.74, 24.69, 22.84, 19.36, 19.33, 14.27; ESI-MS (+), *m/z*: 472 [M + H]⁺。

1.3.2 PCDA-C₆-NH₂ 的合成^[21] 向含有己二胺 (554 mg, 4.78 mmol) 的二氯甲烷 (10 mL) 溶液中缓慢加入 PCDA-NHS (140 mg, 0.30 mmol), 并在室温下搅拌过夜, 旋转蒸发除去二氯甲烷, 所得固体用水洗涤, 干燥后得粗产物。经柱色谱 (*V*(二氯甲烷) : *V*(甲醇) = 5 : 1) 分离纯化, 得白色固体 PCDA-C₆-NH₂ (90 mg, 产率 64%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 5.44 (s, 1H, -CONH-), 3.21-3.26 (m, 2H, NH₂CH₂-), 2.68 (t, 2H, -CONHCH₂-), 2.23 (t, 2 × 2H, -CH₂CCCH₂-), 2.14 (t, 2H, -COCH₂-), 1.17-1.47 (m, 2 × 20H, -CH₂-), 0.88 (t, 3H, -CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃), δ : 173.14, 65.43, 65.35, 42.16, 39.49, 37.03, 33.62, 32.06, 29.77, 29.62, 29.49, 29.37, 29.30, 29.24, 29.05, 29.00, 28.89, 28.50, 28.43, 26.85, 26.62, 25.91, 22.83, 19.35, 19.33, 14.26; ESI-MS (+), *m/z*: 417 [M + H]⁺。

1.3.3 目标化合物 PCDA-C₆-NH₃⁺ 的合成 在室温下向中间体 PCDA-C₆-NH₂ (130 mg, 0.28 mmol) 的甲醇溶液 (15 mL) 中缓慢滴加盐酸 (10 mg, 0.28 mmol) 水溶液 (10 mL), 搅拌过夜。旋转蒸发除去溶剂后倒入乙酸乙酯中, 析出白色固体。经过滤、丙酮洗涤、真空干燥后得到白色固体 PCDA-C₆-NH₃⁺ (85 mg, 产率 61%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 8.28 (m, 3H, NH₃⁺), 5.92 (s, 1H, -CONH-), 3.25 (q, 2H, -CH₂NH₃⁺), 3.05 (t, 2H, -CONHCH₂-), 2.24 (t, 2 × 2H, -CH₂CCCH₂-), 2.18 (t, 2H, -COCH₂-), 1.17-1.47 (m, 2 × 20H, -CH₂-), 0.88 (t, 3H, -CH₃-)。

1.4 PCDA-C₆-NH₃⁺的性能测定

1.4.1 紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) 测试 以去离子水为溶剂配制 0.1 mmol/L 的样品溶液, 置于比色皿中。测定紫外光 (254 nm, 6 W) 光照不同时间后样品的紫外-可见吸收光谱。试验过程需避光处理。

1.4.2 表面张力测试 以去离子水为溶剂配制 1 mmol/L 的样品溶液, 同时用去离子水和乙醇清洗试验用铂片, 采用吊片法^[22] 测定溶液的表面张力。试验过程需避光处理。

1.4.3 动态接触角测试 以去离子水为溶剂配制 1 mmol/L 的样品溶液, 之后将样品溶液转移至接触角测量仪上的注射器 (针头直径为 0.5 mm) 中, 采用座滴法^[23] 在以直链烷烃为主要成分的固体石蜡表面测量液滴的动态接触角变化。测量前, 固体石蜡表面需要打磨均匀。测试过程在一个半密封容器中进行, 将装有待测液体的注射器针头部分通过容器上方的微小开口插入容器中, 利用保湿保温装置保持容器内温度为 25 °C 及相对湿度为 30%, 整个测试过程在避光条件下进行。

2 结果与分析

2.1 PCDA-C₆-NH₃⁺的光响应拓扑化学聚合

基于丁二炔官能团能在紫外光照下发生拓扑化学聚合这一特性, 通过 UV-Vis 吸收光谱研究了 PCDA-C₆-NH₃⁺ 的拓扑化学聚合反应。结果显示: PCDA-C₆-NH₃⁺ 溶液经 254 nm 紫外光照后, 在 560 和 640 nm 处分别产生明显的吸收峰, 且溶液颜色从无色变为蓝色 (图 1A), 说明 PCDA-C₆-NH₃⁺ 小分子在紫外光刺激下发生了拓扑化学聚合反应, 生成了具有烯炔共轭结构的聚丁二炔大分子^[24-25]。与此同时, 560 和 640 nm 处的吸收峰强度随紫外光照时间的延长而增加, 且在光照 400 s 后达到平衡, 这说明拓扑化学聚合反应随光照时间在持续发生, 约 400 s 可完成聚合反应。

通过 640 nm 处吸收强度随紫外光照时间的变化图 (图 1B) 可以发现, 光照前期聚合过程快速发生, 在 50 s 内完成约 80% 的转化, 400 s 后聚合基本完成, 吸收强度趋于稳定。该测试结果进一步说明 PCDA-C₆-NH₃⁺ 分子在水溶液中具有非常敏感的紫外光响应性, 能迅速发生拓扑化学聚合形成聚丁二炔大分子。PCDA-C₆-NH₃⁺ 的聚合过程如图 1B 所示, PCDA-C₆-NH₃⁺ 分子首先会自组装排列成高度有序的结构, 之后在紫外光刺激下发生聚合形成聚丁二炔大分子。

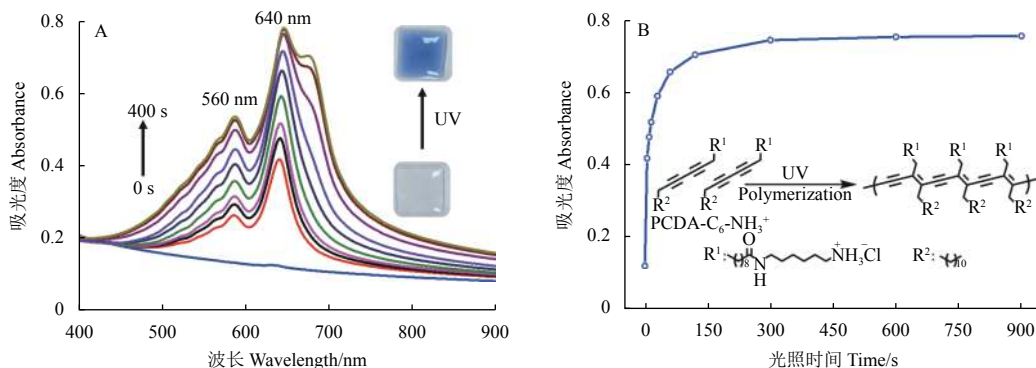


图 1 (A) PCDA-C₆-NH₃⁺水溶液在 254 nm (6 W) 紫外灯下照射不同时间的 UV-Vis 吸收光谱, 插图为 PCDA-C₆-NH₃⁺溶液在光照前后的光学照片; (B) 经 254 nm 紫外灯照射不同时间后溶液在 640 nm 处的 UV-Vis 吸收强度, 插图为 PCDA-C₆-NH₃⁺拓扑化学聚合反应过程。PCDA-C₆-NH₃⁺浓度为 0.1 mmol/L

Fig. 1 (A) UV-Vis spectra of PCDA-C₆-NH₃⁺ as a function of the irradiation time of UV light at 254 nm (6 W). Inset: the digital photos of PCDA-C₆-NH₃⁺ aqueous solution before and after the irradiation; (B) absorbance intensity at 640 nm as a function of the irradiation time of UV light at 254 nm. Inset: the topological chemical polymerization of PCDA-C₆-NH₃⁺ upon UV-irradiation. Concentraion of PCDA-C₆-NH₃⁺ was 0.1 mmol/L.

2.2 PCDA-C₆-NH₃⁺的表面活性研究

利用静态表面张力和动态接触角的测定, 研究

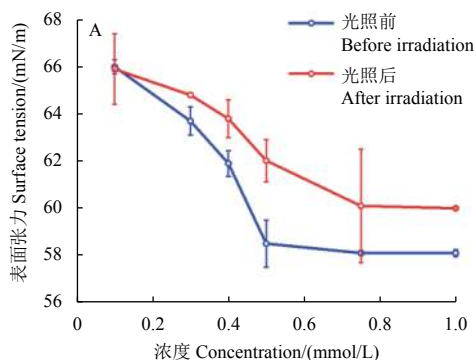


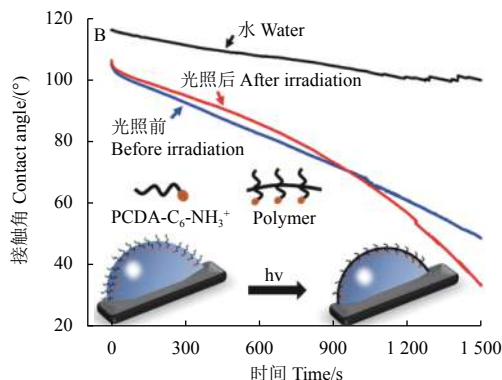
图 2 (A) PCDA-C₆-NH₃⁺溶液在紫外光照前后的表面张力; (B) PCDA-C₆-NH₃⁺液滴随时间变化的动态接触角 插图为 PCDA-C₆-NH₃⁺调控液滴蒸发的机理图。PCDA-C₆-NH₃⁺浓度为 1 mmol/L。

Fig. 2 (A) Surface tension (SFT) of PCDA-C₆-NH₃⁺ before and after UV light irradiation; (B) Dynamic contact angle (CA) of PCDA-C₆-NH₃⁺ as a function of irradiation time. Inset: the mechanism diagram of PCDA-C₆-NH₃⁺ regulating droplet evaporation. Concentraion of PCDA-C₆-NH₃⁺ was 1 mmol/L.

光照前, PCDA-C₆-NH₃⁺的静态表面张力随浓度的增加显著降低, 在 0.5 mmol/L (CMC) 后达到平衡; 光照后, cmc 值则为 0.75 mmol/L。该结果表明 PCDA-C₆-NH₃⁺聚合形成的大分子表面活性有所降低(图 2A)。推测这是由于聚合前后分子在液滴界面处的排布状态不同所导致的: 聚合前小分子均匀地分散于液滴界面处, 可以充分发挥表面活性剂的作用, 降低表面张力; 而聚合形成大分子后, 会有一部分界面处的大分子进入体相, 导致表面活性降低。

通过 PCDA-C₆-NH₃⁺液滴在石蜡板上的动态接触角变化可以看到, PCDA-C₆-NH₃⁺在聚合前后都能明显降低液滴的初始接触角(图 2B), 说明无

了光照前后 PCDA-C₆-NH₃⁺的表面活性和调控液滴蒸发的行为, 结果如图 2 所示。



论是 PCDA-C₆-NH₃⁺小分子还是聚合物均能增加液滴在疏水表面上的浸润能力。此外, 在蒸发过程的前 900 s, PCDA-C₆-NH₃⁺聚合后的接触角略大于 PCDA-C₆-NH₃⁺的接触角, 但在 900 s 后显著降低。这极有可能是因为前期 PCDA-C₆-NH₃⁺的聚合导致分子表面活性降低, 致使接触角比未光照液滴的高。后期随着光照和蒸发的进行, 液滴体积不断缩小, 原本在界面处排列稀疏的大分子开始聚集, 表面活性提高, 从而引起液滴接触角的快速降低。

根据上述研究结果, 我们认为液滴中光响应性表面活性剂分子的聚合及分布状态是影响液滴蒸发过程的主要原因。未光照前, PCDA-C₆-NH₃⁺仅仅发挥普通表面活性剂的作用, 促使液滴接触

角随蒸发进行而逐渐降低。经过紫外光照后,诱导 PCDA-C₆-NH₃⁺ 小分子发生聚合形成大分子,但由于此时大分子浓度较低,对液滴接触角影响与小分子的影响程度接近,使得液滴接触角随蒸发时间也以某一速度降低;当蒸发达到一定程度后,液滴表面大分子聚集程度增大,在液滴表层形成高度聚集的聚合物层,引起液滴表面活性发生突变,改变液滴原有的接触角变化速率,进而影响原有的液滴蒸发速率,实现对液滴蒸发过程的调控。在后期试验中将进一步研究 PCDA-C₆-NH₃⁺ 聚合后在液滴表面的排布及分子结构对蒸发过程的影响,完善调控机理。除此之外,将系统研究表面活性剂类型、浓度及分子结构在调控拓扑化学聚合度和交联网络结构中的作用机制,以期最终实现光响应性表面活性剂在调控农药液滴蒸发中的应用。

3 结论

为实现“自主调控”液滴蒸发,提高农药利用率,设计合成了一种含丁二炔骨架的光响应性阳离子表面活性剂 PCDA-C₆-NH₃⁺,并通过核磁共振及质谱特征确认了其化学结构。紫外-可见吸收光谱测定结果表明,PCDA-C₆-NH₃⁺在紫外光照射下可发生拓扑化学聚合,并在 400 s 完成反应,形成含烯炔共轭结构的聚丁二炔大分子。此外,静态表面张力和动态接触角测定结果表明,光照前后 PCDA-C₆-NH₃⁺ 均能改善液滴对疏水基质的润湿性,且可以通过紫外光照实现 PCDA-C₆-NH₃⁺ 对液滴蒸发行为的调控。本研究结果为实现农药液滴“自主调控”蒸发过程提供了一种新思路。

参考文献 (References):

- [1] 王穗,彭尔瑞,吴国星,等.植物叶面农药雾滴蒸发时间研究在我国的应用[J]. *广东农业科学*, 2009(11): 104-107.
WANG S, PENG E R, WU G X, et al. Application of evaporation of pesticide droplets on plant leaves in China[J]. *Guangdong Agric Sci*, 2009(11): 104-107.
- [2] 周召路,曹冲,曹立冬,等.不同类型界面液滴蒸发特性与农药利用效果研究进展[J]. *农药学报*, 2017, 19(1): 9-17.
ZHOU Z L, CAO C, CAO L D, et al. Research advances of droplet evaporation on different interfaces and the efficiency of pesticide utilization[J]. *Chin J Pestic Sci*, 2017, 19(1): 9-17.
- [3] 王曼如,闫湘,李秀英.表面活性剂在农业中的应用及对水环境的危害[J]. *中国土壤与肥料*, 2018(6): 11-13.
WANG M R, YAN X, LI X Y. The application of surfactants in agriculture and harm to the water environment[J]. *Soil Fertil Sci China*, 2018(6): 11-13.
- [4] ANGELOS S, CHOI E, VOGTLE F, et al. Photo-driven expulsion of molecules from mesostructured silica nanoparticles[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(18): 6589-6592.
- [5] NGUYEN T D, LEUNG C F, LIONG M, et al. Versatile supramolecular nanovalves reconfigured for light activation[J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(13): 2101-2110.
- [6] NGUYEN T D, LEUNG C F, LIONG M, et al. Construction of a pH-driven supramolecular nanovalve[J]. *Org Lett*, 2006, 8(15): 3363-3366.
- [7] LU Y, SUN W, GU Z. Stimuli-responsive nanomaterials for therapeutic protein delivery[J]. *J Control Release*, 2014, 194: 1-19.
- [8] ZHANG Y, FENG Y, WANG J, et al. CO₂-switchable wormlike micelles[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(43): 4902-4904.
- [9] JIANG Z, JIA K, LIU X, et al. Multiple responsive fluids based on vesicle to wormlike micelle transitions by single-tailed pyrrolidone surfactants[J]. *Langmuir*, 2015, 31(43): 11760-11768.
- [10] PIERCE B F, TRONCI G, ROSSLE M, et al. Photocrosslinked co-networks from glycidylmethacrylated gelatin and poly(ethylene glycol) methacrylates[J]. *Macromol Biosci*, 2012, 12(4): 484-493.
- [11] PATNAIK S, SHARMA A K, GARG B S, et al. Photoregulation of drug release in azo-dextran nanogels[J]. *Int J Pharm*, 2007, 342(1): 184-193.
- [12] JI W, QIN M, FENG C. Photoresponsive coumarin-based supramolecular hydrogel for controllable dye release[J]. *Macromol Chem Phys*, 2017, 219(2): 1700398.
- [13] LIU N G, DUNPHY D R, ATANASSOV P, et al. Photoregulation of mass transport through a photoresponsive azobenzene-modified nanoporous membrane[J]. *Nano Lett*, 2004, 4(4): 551-554.
- [14] SUGIURA S, SUMARU K, OHI K, et al. Photoresponsive polymer gel microvalves controlled by local light irradiation[J]. *Sensor Actual A*, 2007, 140(2): 176-184.
- [15] CHEN X, HONG L, YOU X, et al. Photo-controlled molecular recognition of α -cyclodextrin with azobenzene containing polydiacetylene vesicles[J]. *Chem Commun*, 2009(11): 1356-1358.
- [16] PARK D H, JEONG W, SEO M, et al. Inkjet-printable amphiphilic polydiacetylene precursor for hydrochromic imaging on paper[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(4): 498-506.
- [17] NATTHANON P, CHANITA K, FILIP K, et al. Low-temperature reversible thermochromic polydiacetylene/zinc(II)/zinc oxide nanocomposites for colorimetric sensing[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, 2(7): 4489-4498.
- [18] SU R H, SUMIN P, JAE T O, et al. Water-resistant PEDOT: PSS hole transport layers by incorporating a photo-crosslinking agent for high-performance perovskite and polymer solar cells[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(27): 13187-13193.
- [19] CHOI Y K, KIM H J, KIM S R, et al. Enhanced thermal stability of polyaniline with polymerizable dopants[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(8): 3164-3170.
- [20] WANG Y, PEI H, JIA Y, et al. Synergistic tailoring of electrostatic and hydrophobic interactions for rapid and specific recognition of lysophosphatidic acid, an early-stage ovarian cancer biomarker[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(33): 11616-11621.
- [21] KIM K M, OH D J, AHN K H, et al. Zinc(II)-dipicolylamine-functionalized polydiacetylene-liposome microarray: a selective and sensitive sensing platform for pyrophosphate ions[J]. *Chem-Asian J*, 2011, 6(1): 122-127.
- [22] GAO Y H, CHAI J L, XU J, et al. Dynamic surface tension and adsorption mechanism of surfactant benzyltrimethylammonium bromide at the air/water interface[J]. *J Disper Sci Technol*, 2006, 27(8): 1059-1063.
- [23] XU W, LEELADHAR R, KANG Y T, et al. Evaporation kinetics of sessile water droplets on micropillared superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2013, 29(20): 6032-6041.
- [24] CARPICK R W, SASAKI D Y, MARCUS M S, et al. Polydiacetylene films: a review of recent investigations into chromogenic transitions and nanomechanical properties[J]. *J Phys Condens Mat*, 2004, 16(23): 679-697.
- [25] JELINEK R, RITENBERG M. Polydiacetylenes-recent molecular advances and applications[J]. *RSC Adv*, 2013, 3(44): 21192-21201.