

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910067522.2

[51] Int. Cl.

G02F 1/00 (2006.01)

C08J 9/26 (2006.01)

C08L 33/02 (2006.01)

C08L 33/26 (2006.01)

C03C 17/32 (2006.01)

[43] 公开日 2010年2月24日

[11] 公开号 CN 101655610A

[22] 申请日 2009.9.11

[21] 申请号 200910067522.2

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 韩艳春 王建颖 邢汝博

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种具有杂化结构的反蛋白石水凝胶光子晶体的制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种具有杂化结构的反蛋白石水凝胶光子晶体的制备方法。采用聚合物互穿网络方法制备该晶体。这种制备方法的优点是原料为聚丙烯酸和聚丙烯酰胺廉价易得，制备方法使用两次填充聚合步骤，简单易行；聚丙烯酸和聚丙烯酰胺分别含有羧基和酰胺功能基团可以实现 pH 和溶剂传感响应，由杂化结构所获得的图案通过控制 pH 值或水中乙醇含量不仅可以在显示与消失两种状态之间转变，而且还可以实现图案在多种色彩状态之间如从红色到黄色，绿色，蓝色的可逆变换。

1、一种具有杂化结构的反蛋白石水凝胶光子晶体的制备方法，其特征在于步骤如下：

(1) 先将均一单分散的二氧化硅微球分散在乙醇中，配置成质量分数为 0.5% - 4% 浓度的溶液，再将此溶液倒入干净的容器中，最后将干净的基底垂直液面插入上述装有单分散二氧化硅微球溶液的容器中，放置于密闭的环境中于室温下一周时间使二氧化硅微球沉积到基底表面，在基底表面形成蛋白石胶体晶体；所述的基底是玻璃或硅片；所述的二氧化硅微球球径为 180nm-300nm；

(2) 将步骤 (1) 中得到的表面形成蛋白石胶体晶体的基底垂直液面浸入聚丙烯酸单体溶液中 3min，聚丙烯酸单体溶液浓度为 1M - 5M，聚丙烯酸单体溶液中含有质量分数为 1% - 10% 的交联剂 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺和质量分数为 3% 的光引发剂 1-羟基环己基苯甲酮，使聚丙烯酸单体溶液填充入蛋白石胶体晶体的孔隙中，然后，将另一干净的载玻片覆盖在其表面构成由该基底、蛋白石胶体晶体和载玻片形成的三明治结构；然后再将光刻掩板覆盖在载玻片上面，对聚丙烯酸单体进行紫外光聚合 1min，紫外光波长为 365nm，聚合后，将上层光刻掩板去除，用去离子水冲洗去除载玻片和基底之间未聚合的聚丙烯酸单体溶液；

(3) 将步骤 (2) 处理后的该三明治结构浸入到聚丙烯酰胺单体溶液中，填充聚丙烯酰胺单体 12h，所述的聚丙烯酰胺单体溶液浓度为 1M - 5M，聚丙烯酰胺单体溶液含有质量分数为 1 - 10% 的交联剂

N, N' -亚甲基双丙烯酰胺和质量分数为 0.5%的光引发剂 1-羟基环己基苯甲酮, 取出该三明治结构进行聚丙烯酰胺单体的紫外光聚合 15min, 紫外光波长为 365nm, 聚合后, 将所得到的该三明治结构浸入质量分数为 10%的二氧化硅刻蚀液氢氟酸中 24h, 去除二氧化硅蛋白石胶体晶体, 载玻片与基底分离后所得到的薄膜为具有杂化结构的反蛋白石水凝胶光子晶体。

一种具有杂化结构的反蛋白石水凝胶光子晶体的制备方法

技术领域

本发明提供了一种具有杂化结构的反蛋白石水凝胶光子晶体的制备方法。

背景技术

光子晶体是由具有不同折射率的材料在空间交替构成的一种周期性结构，其最根本的特征是具有光子禁带，即落在禁带中的光是被禁止传播的。由于光子禁带的存在，人们可以通过设计禁带实现对各种波长光的操控，获得各种各样的新型光学器件。其中，用水凝胶构筑的光子晶体可以在不同外界刺激下大幅度调节光子禁带的位置从而控制光的传播。这种材料逐渐被开发成各种传感器、显示器以及仿生材料。通常构筑水凝胶光子晶体的结构有聚合晶体胶体阵列结构、蛋白石结构和反蛋白石结构，其中反蛋白石结构由于其具有多孔性有利于快速传感在水凝胶光子晶体应用中具有很大的优势。目前，通过外界刺激能显示彩色图案的刺激-响应性凝胶光子晶体（H. Fudouzi et al, *Langmuir*, 2003, 19, 9653; K. Matsubara, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 1688）已经被开发出来，这种光子晶体材料有望应用于新型的光子纸/墨体系从而替代传统的纸/墨和智能仿生材料。但这种凝胶光子晶体在外界刺激下显示的彩色图案只具有显示/消失两种状态的变化，而除上述两态显示能力外，显示的图案具有多种色彩变

换能力的光子晶体显示材料的开发将促进光子晶体在显示器领域的进一步应用。为了实现上述目的，Y. J. Kang 等人采用 PS-QP2VP 嵌段共聚物通过掩板涂布和控制交联度法制备了上层具有多种色彩变换能力的图案和下层具有蓝色背景的双层结构的盐响应性一维光子晶体(Y. J. Kang et al, Nat Mater, 2007, 6, 957)。尽管文献中实现了图案在多种色彩间变换，但由于使用的材料成本较高而且上层图案显示受下层背景影响，限制了其广泛的应用。解决这一难题的途径之一是采用聚合物互穿网络方法。这种方法目前已应用于双层杂化本体水凝胶的制备(Z. B. Hu et al, Science, 1995, 269, 525)。聚合物互穿网络方法的具体做法是在两个具有一定间距的玻璃片之间填充入第一种亲水性聚合物单体溶液，然后聚合。所得到的第一种聚合物薄膜从两个玻璃片之间分离后浸入到第二种亲水性聚合物单体溶液中进行二次填充，再将填充后的薄膜夹于两玻璃片之间进行第二次聚合，此时两玻璃片的间距要大于填充后的聚合物薄膜，第二种聚合物单体填充于这两玻璃片之间，聚合后分离两玻璃片即得到双层杂化本体水凝胶。对于具有杂化结构的反蛋白石水凝胶光子晶体，在制备方法中还未发现采用聚合物互穿网络的制备方法。

发明内容

本发明的目的在于克服已有技术存在的缺点，提供一种具有杂化结构的反蛋白石水凝胶光子晶体的制备方法，所述的光子晶体具有杂化结构，由聚丙烯酰胺反蛋白石光子晶体形成的图案和由聚丙烯酰胺和聚丙烯酸互穿聚合物网络反蛋白石光子晶体形成的图案组成完整

的反蛋白石水凝胶光子晶体薄膜；聚丙烯酰胺和聚丙烯酸是水溶性聚合物，通过化学交联形成水凝胶，由这些水溶性聚合物为材料制备的反蛋白石光子晶体即为反蛋白石水凝胶光子晶体。聚丙烯酸和聚丙烯酰胺水凝胶对乙醇水溶液或 pH 敏感导致凝胶体积上的变化从而影响了光子晶体的晶格常数，因此可以通过调控水中乙醇含量或 pH 值即可控制上述由杂化结构形成的图案的禁带位置或颜色变化。杂化结构中所得到的图案是通过掩板光刻法得到。反蛋白石光子晶体是蛋白石光子晶体的相反结构，是通过胶体晶体模板合成法得到，即将蛋白石胶体晶体作为模板，再将可聚合的单体溶液填充入蛋白石胶体晶体，然后聚合。聚合后再选择性去除蛋白石胶体晶体就得到反蛋白石光子晶体。

一种具有杂化结构的反蛋白石水凝胶光子晶体的制备方法，包括如下步骤：

(1) 先将均一单分散的二氧化硅微球分散在乙醇中，配置成质量分数为 0.5% - 4% 浓度的溶液，再将此溶液倒入干净的容器中，最后将干净的基底垂直液面插入上述装有单分散二氧化硅微球溶液的容器中，放置于密闭的环境中于室温下一周时间使二氧化硅微球沉积到基底表面，在基底表面形成蛋白石胶体晶体；所述的基底是玻璃或硅片；所述的二氧化硅微球球径为 180nm-300nm；

(2) 将步骤 (1) 中得到的表面形成蛋白石胶体晶体的基底垂直液面浸入聚丙烯酸单体溶液中 3min，聚丙烯酸单体溶液浓度为 1M - 5M，聚丙烯酸单体溶液中含有质量分数为 1% - 10% 的交联剂 N, N' -

亚甲基双丙烯酰胺和质量分数为 3%的光引发剂 1-羟基环己基苯甲酮，使聚丙烯酸单体溶液填充入蛋白石胶体晶体的孔隙中，然后，将另一干净的载玻片覆盖在其表面构成由该基底、蛋白石胶体晶体和载玻片形成的三明治结构；然后再将光刻掩板覆盖在载玻片上面，对聚丙烯酸单体进行紫外光聚合 1min，紫外光波长为 365nm，聚合后，将上层光刻掩板去除，用去离子水冲洗去除载玻片和基底之间未聚合的聚丙烯酸单体溶液；

(3) 将步骤(2)处理后的该三明治结构浸入到聚丙烯酰胺单体溶液中，填充聚丙烯酰胺单体 12h，所述的聚丙烯酰胺单体溶液浓度为 1M - 5M，聚丙烯酰胺单体溶液含有质量分数为 1 - 10%的交联剂 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺和质量分数为 0.5%的光引发剂 1-羟基环己基苯甲酮，取出该三明治结构进行聚丙烯酰胺单体的紫外光聚合 15min，紫外光波长为 365nm，聚合后，将所得到的该三明治结构浸入质量分数为 10%的二氧化硅刻蚀液氢氟酸中 24h，去除二氧化硅蛋白石胶体晶体，载玻片与基底分离后所得到的薄膜为具有杂化结构的反蛋白石水凝胶光子晶体。具体结构如图 1 所示。

有益效果：与已有技术相比，本发明是采用聚合物互穿网络方法制备具有杂化结构的反蛋白石水凝胶光子晶体。这种制备方法的优点是原料为聚丙烯酸和聚丙烯酰胺廉价易得，制备方法使用两次填充聚合步骤，简单易行；聚丙烯酸和聚丙烯酰胺分别含有羧基和酰胺功能基团可以实现 pH 和溶剂传感响应，由杂化结构所获得的图案通过控制 pH 值或水中乙醇含量不仅可以在显示与消失两种状态之间转变，

而且还可以实现图案在多种色彩状态之间如从红色到黄色，绿色，蓝色的可逆变换。

附图说明

图 1 为具有杂化结构的反蛋白石水凝胶光子晶体基本结构示意图。图中，1 为反蛋白石聚丙烯酰胺；2 为反蛋白石聚丙烯酰胺/聚丙烯酸互穿聚合物网络。

具体实施方式

实施例 1

(1) 先将均一单分散的二氧化硅微球分散在乙醇中，配置成质量分数为 4%浓度的溶液，再将此溶液倒入干净的容器中，最后将干净的基底垂直液面插入上述装有单分散二氧化硅微球溶液的容器中，放置于密闭的环境中于室温下一周时间使二氧化硅微球沉积到基底表面，在基底表面形成蛋白石胶体晶体；所述的基底是玻璃或硅片；所述的二氧化硅微球球径为 180nm；

(2) 将步骤 (1) 中得到的表面形成蛋白石胶体晶体的基底垂直液面浸入聚丙烯酸单体溶液中 3min，聚丙烯酸单体溶液浓度为 5M，聚丙烯酸单体溶液中含有质量分数为 10%的交联剂 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺和质量分数为 3%的光引发剂 1-羟基环己基苯甲酮，使聚丙烯酸单体溶液填充入蛋白石胶体晶体的孔隙中，然后，将另一干净的载玻片覆盖在其表面构成由该基底、蛋白石胶体晶体和载玻片形成的三明治结构；然后再将光刻掩板覆盖在载玻片上面，对聚丙烯酸单体进行 1min 紫外光聚合，紫外光波长为 365nm，聚合后，将上层光刻

掩板去除,用去离子水冲洗去除载玻片和基底之间未聚合的聚丙烯酸单体溶液;

(3) 将步骤(2)处理后的该三明治结构浸入到聚丙烯酰胺单体溶液中,填充聚丙烯酰胺单体 12h,所述的聚丙烯酰胺单体溶液浓度为 5M,聚丙烯酰胺单体溶液含有质量分数为 10%的交联剂 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺和质量分数为 0.5%的光引发剂 1-羟基环己基苯甲酮,取出该三明治结构进行聚丙烯酰胺单体的 15min 紫外光聚合,紫外光波长为 365nm,聚合后,将所得到的该三明治结构浸入质量分数为 10%的二氧化硅刻蚀液氢氟酸中 24h 去除二氧化硅蛋白石胶体晶体,载玻片与基底分离后所得到的薄膜为具有杂化结构的反蛋白石水凝胶光子晶体。

实施例 2

(1) 先将均一单分散的二氧化硅微球分散在乙醇中,配置成质量分数为 1% 浓度的溶液,再将此溶液倒入干净的容器中,最后将干净的基底垂直液面插入上述装有单分散二氧化硅微球溶液的容器中,放置于密闭的环境中于室温下一周时间使二氧化硅微球沉积到基底表面,在基底表面形成蛋白石胶体晶体;所述的基底是玻璃或硅片;所述的二氧化硅微球球径为 232nm;

(2) 将步骤(1)中得到的表面形成蛋白石胶体晶体的基底垂直液面浸入聚丙烯酸单体溶液中 3min,聚丙烯酸单体溶液浓度为 4M,聚丙烯酸单体溶液中含有质量分数为 5%的交联剂 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺和质量分数为 3%的光引发剂 1-羟基环己基苯甲酮,使聚丙烯

酸单体溶液填充入蛋白石胶体晶体的孔隙中，然后，将另一干净的载玻片覆盖在其表面构成由该基底、蛋白石胶体晶体和载玻片形成的三明治结构；然后再将光刻掩板覆盖在载玻片上面，对聚丙烯酸单体进行 1min 紫外光聚合，紫外光波长为 365nm，聚合后，将上层光刻掩板去除，用去离子水冲洗去除载玻片和基底之间未聚合的聚丙烯酸单体溶液；

(3) 将步骤(2)处理后的该三明治结构浸入到聚丙烯酰胺单体溶液中，填充聚丙烯酰胺单体 12h，所述的聚丙烯酰胺单体溶液浓度为 4M，聚丙烯酰胺单体溶液含有质量分数为 5% 的交联剂 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺和质量分数为 0.5% 的光引发剂 1-羟基环己基苯甲酮，取出该三明治结构进行聚丙烯酰胺单体的 15min 紫外光聚合，紫外光波长为 365nm，聚合后，将所得到的该三明治结构浸入质量分数为 10% 的二氧化硅刻蚀液氢氟酸中 24h 去除二氧化硅蛋白石胶体晶体，载玻片与基底分离后所得到的薄膜为具有杂化结构的反蛋白石水凝胶光子晶体。

实施例 3

(1) 先将均一单分散的二氧化硅微球分散在乙醇中，配置成质量分数为 0.5% 浓度的溶液，再将此溶液倒入干净的容器中，最后将干净的基底垂直液面插入上述装有单分散二氧化硅微球溶液的容器中，放置于密闭的环境中于室温下一周时间使二氧化硅微球沉积到基底表面，在基底表面形成蛋白石胶体晶体；所述的基底是玻璃或硅片；所述的二氧化硅微球球径为 300nm；

(2) 将步骤(1)中得到的表面形成蛋白石胶体晶体的基底垂直液面浸入聚丙烯酸单体溶液中 3min, 聚丙烯酸单体溶液浓度为 1M, 聚丙烯酸单体溶液中含有质量分数为 1%的交联剂 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺和 3%的光引发剂 1-羟基环己基苯甲酮, 使聚丙烯酸单体溶液填充入蛋白石胶体晶体的孔隙中, 然后, 将另一干净的载玻片覆盖在其表面构成由该基底、蛋白石胶体晶体和载玻片形成的三明治结构; 然后再将光刻掩板覆盖在载玻片上面, 对聚丙烯酸单体进行 1min 紫外光聚合, 紫外光波长为 365nm, 聚合后, 将上层光刻掩板去除, 用去离子水冲洗去除载玻片和基底之间未聚合的聚丙烯酸单体溶液;

(3) 将步骤(2)处理后的浸入到聚丙烯酰胺单体溶液中, 填充聚丙烯酰胺单体 12h, 所述的聚丙烯酰胺单体溶液浓度为 1M, 聚丙烯酰胺单体溶液含有质量分数为 1%的交联剂 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺和质量分数为 0.5%的光引发剂 1-羟基环己基苯甲酮, 取出该三明治结构进行聚丙烯酰胺单体的 15min 紫外光聚合, 紫外光波长为 365nm, 聚合后, 将所得到的该三明治结构浸入质量分数为 10%的二氧化硅刻蚀液氢氟酸中 24h 去除二氧化硅蛋白石胶体晶体, 载玻片与基底分离后所得到的薄膜为具有杂化结构的反蛋白石水凝胶光子晶体。

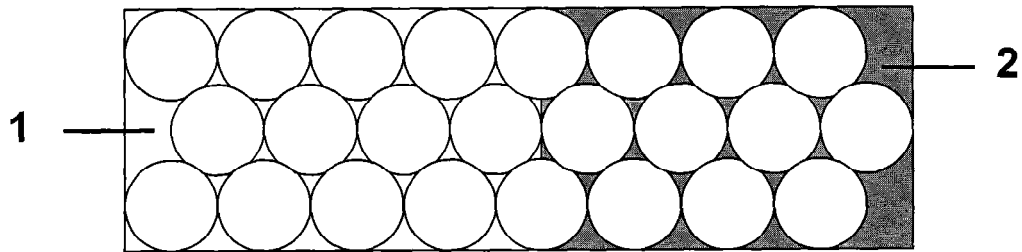


图 1