

[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 200910067523.7

[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 101655611A

[22] 申请日 2009.9.11

[21] 申请号 200910067523.7

[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

一种具有双层杂化结构的反蛋白石水凝胶光子晶体的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种具有双层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同时实现 pH 和溶剂传感响应，而且在 pH 值小于 8 的溶液中聚丙烯酰胺对 pH 不响应可以用其作为内部参比监控 pH 响应情况。

1、一种具有双层杂化结构反蛋白石水凝胶光子晶体的制备方法，其特正在于步骤如下：

(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乙醇溶液的容器中，放置于密闭的环境中于室温下一周时间使二氧化硅微球在基底表面沉积，形成蛋白石胶体晶体，所述的基底是玻璃片或硅片；所述的二氧化硅微球球径为 180nm-300nm

(2) 将步骤 (1) 加工的基底垂直液面浸入聚丙烯酸单体溶液中 3min，所述的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，使聚丙烯酸单体填充入蛋白石胶体晶体的孔隙中，然后，将盖片覆盖在基底表面后进行 15min 紫外光聚合得到蛋白石胶体晶体和聚丙烯酸构成的复合薄膜，紫外光波长为 365nm，聚合后将盖片由基底表面剥离，而后将该复合薄膜浸入去离子水中去除未聚合的聚丙烯酸单体，最后将该复合薄膜再浸入聚丙烯酰胺单体溶液中进行聚丙烯酰胺单体填充，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，所述的盖片是玻璃片或有机玻璃片；

(3) 将另一个按步骤(1)加工的基底浸入步骤(2)聚丙烯酰胺单体溶液中,制备填充聚丙烯酰胺单体溶液的蛋白石胶体晶体,将该基底覆盖在步骤(2)得到的填充有聚丙烯酰胺单体的蛋白石胶体晶体和聚丙烯酸构成的复合薄膜上,然后对该蛋白石胶体晶体和聚丙烯酸构成的复合薄膜中和覆盖在复合薄膜上的蛋白石胶体晶体中的聚丙烯酰胺单体进行2h紫外光聚合,紫外光波长为365nm,聚合后将所得到的薄膜浸入质量分数为10%二氧化硅刻蚀液氢氟酸中24h去除蛋白石晶体胶体,得到具有双层杂化结构反蛋白石水凝胶光子晶体。

一种具有双层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

本发明涉及一种具有双层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，具有反蛋白石结构的水凝胶光子晶体在宏观上都是具有一种晶格常数的单层结构。为了实现具有两种晶格常数的层状光子晶体传感器，Y. Takeoka 等人采用蝴蝶翅膀与温敏性反蛋白石水凝胶构筑成具有两种晶格常数的层状结构的光子晶体 (Y. Takeoka et al, *Macromolecules*, 2007, 40, 5513)，由于蝴蝶翅膀不随温度变化从而可以用来作为参比监控温度的变化。具有不同晶格常数的层状光子

晶体的开发将进一步促进光子晶体的应用,但由于文献中使用的蝴蝶翅膀并不是普遍使用的材料及其易碎的性质将限制其广泛的应用。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先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。对于具有双层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,提供一种具有双层杂化结构反蛋白石水凝胶光子晶体的制备方法。本发明中的光子晶体具有双层杂化结构,即由聚丙烯酰胺反蛋白石光子晶体作为上层而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作为下层。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。聚丙烯酸水凝胶对 pH 敏感,随 pH 增加水凝胶发生溶胀从而增加了下层光子晶体的晶格间距导致下层光子晶体的禁带

位置发生红移，而聚丙烯酰胺对 pH 不敏感，上层光子晶体在下层光子晶体固定于基底时基本不发生禁带位置的变化，因此可以用来作为参比监控 pH 的变化。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。

一种具有双层杂化结构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乙醇溶液的容器中，放置于密闭的环境中于室温下一周时间使二氧化硅微球在基底表面沉积，形成蛋白石胶体晶体，所述的基底是玻璃片或硅片；所述的二氧化硅微球球径为 180nm-300nm；

(2) 将步骤 (1) 加工的基底垂直液面浸入聚丙烯酸单体溶液中 3min，所述的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，使聚丙烯酸单体填充入蛋白石胶体晶体的孔隙中，然后，将盖片覆盖在基底表面后进行 15min 紫外光聚合得到蛋白石胶体晶体和聚丙烯酸构成的复合薄膜，紫外光波长为 365nm，聚合后将盖片由基底表面剥离，而后将该复合薄膜浸入去离子水中去除未聚合的聚丙烯酸单体，最后将该复合薄膜

再浸入聚丙烯酰胺单体溶液中进行聚丙烯酰胺单体填充，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，所述的盖片是玻璃片或有机玻璃片；

(3) 将另一个按步骤 (1) 加工的基底浸入步骤 (2) 聚丙烯酰胺单体溶液中，制备填充聚丙烯酰胺单体溶液的蛋白石胶体晶体，将该基底覆盖在步骤 (2) 得到的填充有聚丙烯酰胺单体的蛋白石胶体晶体和聚丙烯酸构成的复合薄膜上，然后对该蛋白石胶体晶体和聚丙烯酸构成的复合薄膜中和覆盖在复合薄膜上的蛋白石胶体晶体中的聚丙烯酰胺单体进行 2h 紫外光聚合，紫外光波长为 365nm，聚合后将所得到的薄膜浸入质量分数为 10%二氧化硅刻蚀液氢氟酸中 24h 去除蛋白石晶体胶体，得到具有双层杂化结构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同时实现 pH 和溶剂传感响应，而且在 pH 值小于 8 的溶液中聚丙烯酰胺对 pH 不响应可以用其作为内部参比监控 pH 响应情况。

附图说明

图 1 为具有双层杂化结构反蛋白石水凝胶光子晶体基本结构示

意图。其中，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乙醇溶液的容器中，放置于密闭的环境中于室温下一周时间使二氧化硅微球在基底表面沉积，形成蛋白石胶体晶体，所述的基底是玻璃片或硅片；所述的二氧化硅微球球径为 180nm；

(2) 将步骤 (1) 加工的基底垂直液面浸入聚丙烯酸单体溶液中 3min，所述的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，使聚丙烯酸单体填充入蛋白石胶体晶体的孔隙中，然后，将盖片覆盖在基底表面后进行 15min 紫外光聚合得到蛋白石胶体晶体和聚丙烯酸构成的复合薄膜，紫外光波长为 365nm，聚合后将盖片由基底表面剥离，而后将该复合薄膜浸入去离子水中去除未聚合的聚丙烯酸单体，最后将该复合薄膜再浸入聚丙烯酰胺单体溶液中进行聚丙烯酰胺单体填充，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，所述的盖片是玻璃片或有机

玻璃片；

(3) 将另一个按步骤(1)加工的基底浸入步骤(2)聚丙烯酰胺单体溶液中，制备填充聚丙烯酰胺单体溶液的蛋白石胶体晶体，将该基底覆盖在步骤(2)得到的填充有聚丙烯酰胺单体的蛋白石胶体晶体和聚丙烯酸构成的复合薄膜上，然后对该蛋白石胶体晶体和聚丙烯酸构成的复合薄膜中的和覆盖在复合薄膜上的蛋白石胶体晶体中的聚丙烯酰胺单体进行2h紫外光聚合，紫外光波长为365nm，聚合后将所得到的薄膜浸入质量分数为10%二氧化硅刻蚀液氢氟酸中24h去除蛋白石晶体胶体，得到具有双层杂化结构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乙醇溶液的容器中，放置于密闭的环境中于室温下一周时间使二氧化硅微球在基底表面沉积，形成蛋白石胶体晶体，所述的基底是玻璃片或硅片；所述的二氧化硅微球球径为232nm；

(2) 将步骤(1)加工的基底垂直液面浸入聚丙烯酸单体溶液中3min，所述的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，使聚丙烯酸单体填充入蛋白石胶体晶体的孔隙中，然后，将盖片覆盖在基底表面后进行15min紫外光聚合得到蛋白石胶体晶体和聚丙烯酸构成的复合薄膜，紫外光波长

为 365nm, 聚合后将盖片由基底表面剥离, 而后将该复合薄膜浸入去离子水中去除未聚合的聚丙烯酸单体, 最后将该复合薄膜再浸入聚丙烯酰胺单体溶液中进行聚丙烯酰胺单体填充, 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, 所述的盖片是玻璃片或有机玻璃片;

(3) 将另一个按步骤 (1) 加工的基底浸入步骤 (2) 聚丙烯酰胺单体溶液中, 制备填充聚丙烯酰胺单体溶液的蛋白石胶体晶体, 将该基底覆盖在步骤 (2) 得到的填充有聚丙烯酰胺单体的蛋白石胶体晶体和聚丙烯酸构成的复合薄膜上, 然后对该蛋白石胶体晶体和聚丙烯酸构成的复合薄膜中和覆盖在复合薄膜上的蛋白石胶体晶体中的聚丙烯酰胺单体进行 2h 紫外光聚合, 紫外光波长为 365nm, 聚合后将所得到的薄膜浸入质量分数为 10% 二氧化硅刻蚀液氢氟酸中 24h 去除蛋白石晶体胶体, 得到具有双层杂化结构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乙醇溶液的容器中, 放置于密闭的环境中于室温下一周时间使二氧化硅微球在基底表面沉积, 形成蛋白石胶体晶体, 所述的基底是玻璃片或硅片; 所述的二氧化硅微球球径为 300nm;

(2) 将步骤(1)加工的基底垂直液面浸入聚丙烯酸单体溶液中3min, 所述的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, 使聚丙烯酸单体填充入蛋白石胶体晶体的孔隙中, 然后, 将盖片覆盖在基底表面后进行15min紫外光聚合得到蛋白石胶体晶体和聚丙烯酸构成的复合薄膜, 紫外光波长为365nm, 聚合后将盖片由基底表面剥离, 而后将该复合薄膜浸入去离子水中去除未聚合的聚丙烯酸单体, 最后将该复合薄膜再浸入聚丙烯酰胺单体溶液中进行聚丙烯酰胺单体填充, 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, 所述的盖片是玻璃片或有机玻璃片;

(3) 将另一个按步骤(1)加工的基底浸入步骤(2)聚丙烯酰胺单体溶液中, 制备填充聚丙烯酰胺单体溶液的蛋白石胶体晶体, 将该基底覆盖在步骤(2)得到的填充有聚丙烯酰胺单体的蛋白石胶体晶体和聚丙烯酸构成的复合薄膜上, 然后对该蛋白石胶体晶体和聚丙烯酸构成的复合薄膜中和覆盖在复合薄膜上的蛋白石胶体晶体中的聚丙烯酰胺单体进行2h紫外光聚合, 紫外光波长为365nm, 聚合后将所得到的薄膜浸入质量分数为10%二氧化硅刻蚀液氢氟酸中24h去除蛋白石晶体胶体, 得到具有双层杂化结构反蛋白石水凝胶光子晶体。

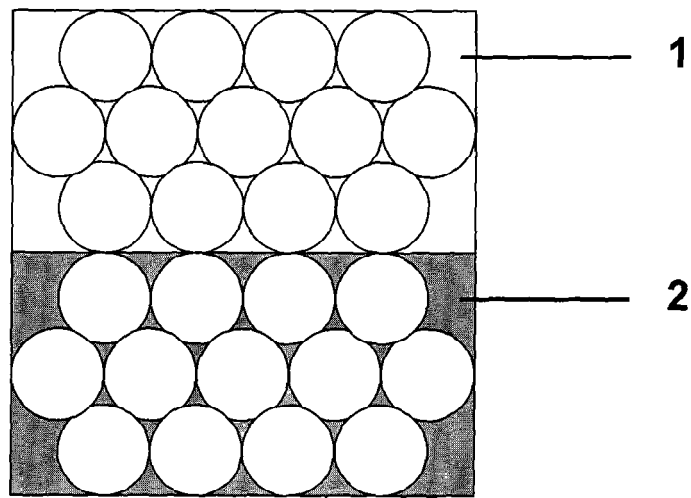


图 1