

·研究简报·

## 纳米图案化高分子凝胶的制备\*

王威威<sup>1</sup> 李君<sup>2</sup> 李丹<sup>3</sup> 牛忠伟<sup>3</sup> 刘正平<sup>2\*\*</sup> 杨振忠<sup>3\*\*</sup>

(<sup>1</sup>首都医科大学化学生物学和药学院 北京 100054)

(<sup>2</sup>北京师范大学化学系 北京 100875)

(<sup>3</sup>中国科学院化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

**关键词** 胶体晶, 复合凝胶, 图案化, 多孔材料

聚合物凝胶是一类重要的高分子材料, 具有生物相容性, 容易改性和加工, 特别地具有敏感特性, 因此在多个领域中具有广泛的应用前景. 将其加工成纳米图案或孔材料将会使其在药物的可控释放、化学传感器以及酶的固定、药物可控释放、生物芯片等方面具有重要意义<sup>[1-5]</sup>. Asher 等以水凝胶将聚苯乙烯微球有序排列的结构即胶体晶固定下来, 制备了敏感性聚合物胶体晶. 由于亚微米的晶格点阵对可见光的 Bragg 衍射而使材料呈现鲜艳颜色, 敏感物质的体积随外界物质的引入或环境参量的变化而变化, 使得材料的晶格参数和颜色发生变化, 因而有序凝胶在可视化学传感器方面有着潜在的应用前景<sup>[3,4]</sup>. 但上述制备有序结构凝胶的方法存在明显不足, 条件不易控制, 有序排列结构中聚苯乙烯微球间的物理弱相互作用在外界物质的引入或在聚合过程中容易破坏而降低胶体晶的有序性, 并且微球间隙被水凝胶填充使得胶体晶中不存在尺寸较大的孔通道, 进一步降低了物质在有序凝胶中的扩散和凝胶的响应速度. Hu 等人通过界面反应交联将凝胶纳米微球形成的胶体晶材料固定下来, 制备了交联的胶体晶凝胶<sup>[6,7]</sup>. 由于凝胶粒子之间存在尺寸较大的空隙通道, 有利于传质过程. 但是通过沉淀聚合得到单分散水凝胶微球的方法只适用于某些单体如热敏性 *N*-异丙基丙烯酰胺, 所以这种方法具有局限性. 我们曾经以有序大孔材料为模板, 在其中进行功能单体聚合得到胶体晶的水凝胶材料. 此方法具有普适性, 对于所有单体的聚合均适用<sup>[8,9]</sup>. 我们最近提出通过对聚合物如聚苯乙烯胶体晶化学

改性制备胶体晶水凝胶的新思路. 通过控制改性条件, 可以得到核/壳型的胶体晶的水凝胶材料, 核尺寸和凝胶壳厚连续可调, 微球间通过化学键联结, 保证了体系具有高的强度<sup>[10]</sup>. 上述有序凝胶体系很容易与功能单体复合并通过聚合得到敏感性双重凝胶的胶体晶材料<sup>[11]</sup>. 上述方法与由核/壳单分散微粒自组装并经过后处理得到胶体晶凝胶的方法相比, 具有明显优势, 即由同一有序胶体晶材料经过不同的温度或时间改性, 便可一步同时调节有序凝胶中的核尺寸和壳厚; 后者却不容易调节核尺寸和壳厚, 同时保证微球尺寸的单分散性<sup>[12]</sup>.

初步的实验结果表明, 上述凝胶体系为制备有序多孔聚合物凝胶材料尤其是表面具有纳米孔结构的凝胶材料提供了条件<sup>[11]</sup>. 我们对此进行了系统研究, 希望得到具有不同形态的纳米图案化或孔材料.

### 1 复合有序水凝胶体系的制备

通过种子乳液聚合法制得聚苯乙烯乳液, 未使用交联剂, 微粒尺寸具有单分散性, 直径为 250 纳米. 室温干燥乳液得到三维有序排列的聚苯乙烯胶体晶. 聚苯乙烯胶体晶浸泡在浓硫酸中, 在一定温度下进行改性处理, 得到聚苯乙烯/磺化聚苯乙烯的核/壳凝胶微球的阵列体系. 在本工作中, 固定磺化温度 60℃, 通过控制改性时间, 制备磺化程度不同的核/壳型的胶体晶凝胶<sup>[13]</sup>, 冷冻干燥备用.

将干凝胶浸入含有 21% 单体丙烯酰胺, 9% 共聚单体丙烯酸钠, 0.5% 引发剂过硫酸铵, 0.1%

\* 2004-05-17 收稿, 2004-07-10 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 90206025, 50325313); \*\* 通讯联系人

~10%交联剂 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(BMA)和70%水(均为质量百分比)的混合体系中,在氮气保护下于60℃下引发聚合6h得到具有离子响应性和pH响应性的双重复合胶体晶水凝胶体系,冷冻干燥备用。

## 2 图案化凝胶材料的制备

利用溶剂处理干燥的复合胶体晶凝胶体系的本体材料或其液氮中的断口表面,分别采取浸泡、表面熏蒸等方式对样品处理,得到本体和表面图案化的凝胶材料.具体处理方式和形态见结果与讨论部分。

## 3 样品的表征

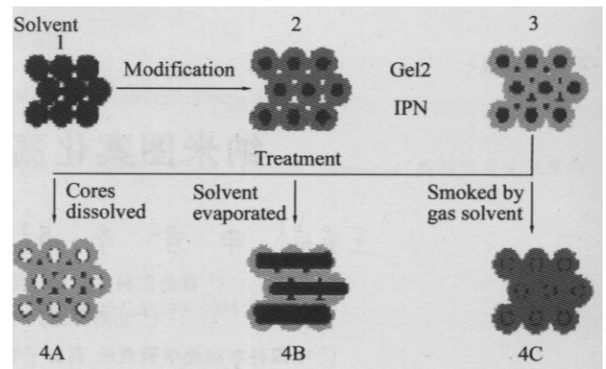
凝胶的水含量的测定由一种粗略的方法得到.将干凝胶放入盛有适量水的容器中,让其自由吸水溶胀,四小时后将水迅速全部吸出,称量吸水后的凝胶和容器的总质量,与干凝胶和容器的质量差值即为吸水质量.吸水率为凝胶吸收的水重量与干凝胶重量的比值.凝胶的吸水性实验在中性的去离子水中进行,温度固定在40℃。

将制备的复合凝胶用镊子在液氮中淬断,真空喷金后通过Hitachi S-530型扫描电子显微镜对断口进行形态观察。

## 4 讨论

如示意图1,通过对聚苯乙烯胶体晶(1)进行浓硫酸的化学改性处理,得到具有核/壳结构的胶体晶凝胶材料(2).控制磺化时间或温度,有序凝胶中核尺寸和凝胶壳厚度在整个微球尺寸范围内连续可调.在此基础上,与第二种敏感凝胶复合,得到半贯穿网络的双重复合有序凝胶体系(3).使用溶剂溶解未交联的聚苯乙烯核,得到孔材料;改变处理方式,如浸泡可以得到本体孔材料和“碗状”结构在平面的有序排列(4A)、淬断样品在旋转情况下并使溶剂快速挥发,干燥样品,得到聚苯乙烯条带状结构(4B)、淬断样品在溶剂的熏蒸作用下,得到有序的薄层覆盖结构(4C)。

前期结果表明,聚苯乙烯胶体晶材料在以浓硫酸处理时,从微球的外层开始逐渐向内进行磺化过程,得到核/壳结构;在生成磺化聚苯乙烯同时,在分子间有一定的磺基生成,使得大分子链间具有一定的交联.在聚苯乙烯微球接触并部分融合处的磺化过程,保证了整体材料交联在一起,提高了凝胶的强度<sup>[10]</sup>.关于双重复合凝胶的红外谱图研究结果说明在功能单体聚合制备双重复合凝胶过程中所使用的核/壳胶体晶凝胶具有不同的磺化



Scheme 1 Schematic preparation of the nanopatterned colloidal crystal hydrogels

1) A polystyrene colloidal crystal; 2) A core/shell colloidal crystal hydrogel; 3) A core/shell binary composite colloidal crystal hydrogel with semi-inter-penetrated network (IPN); 4A) A bulk porous hydrogel or an array of "nano-bowls"; 4B) An array of "nano-ribbons"; 4C) Nano-mask

程度<sup>[11]</sup>,磺化程度随磺化处理的时间和温度逐渐增加;随着核/壳胶体晶凝胶磺化程度的加深,聚合后引入第二种凝胶的量也随之增加.可见,通过控制改性条件能得到具有不同磺化程度的核/壳胶体晶凝胶,这为后续的制备双重复合凝胶及可控的图案化材料提供了便利条件.此外,还可通过控制第二种凝胶中的交联剂用量,调节复合凝胶的强度和吸水量。

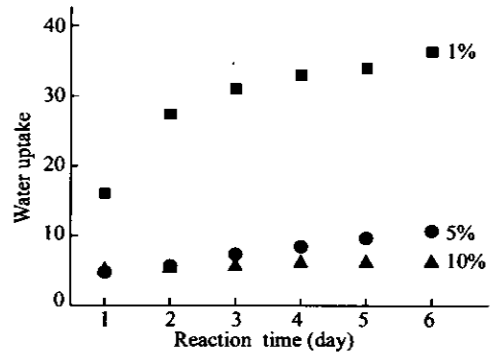


Fig. 1 Equilibrium water uptake of the representative colloidal crystal binary composite hydrogels with three crosslinking agent content levels

Six sulfonated polystyrene colloidal crystal hydrogels prepared for different sulfonation time are used (at a fixed sulfonation temperature 25℃).

如图1所示,随着核/壳胶体晶凝胶的磺化时间的延长,磺化程度提高,由此制得的双重复合凝胶的平衡吸水率也逐渐增加.这说明双重复合凝胶中的第二种凝胶量增加.当第二种凝胶中交联剂含量逐渐增加时,双重复合水凝胶平衡吸水率

逐渐下降,并且平衡吸水率随磺化程度提高而增加的趋势变弱.当交联剂含量为 10%时,复合凝胶吸水率基本不随磺化程度的变化而变化,说明凝胶的交联密度不断增加,复合凝胶的强度也随之显著增加.这对于控制相应的图案化或孔凝胶材料性能具有重要意义.

以 25℃下磺化 1 天的核/壳凝胶/第二种凝胶(交联度 1%)复合体系为例,证明其有序性.图 2 (a)的扫描电镜图象中,亮点为未被磺化的聚苯乙烯微球内核,有序地排列在凝胶介质中.样品呈现鲜艳颜色,在偏光显微镜下具有鲜艳的织态结构,证明了其有序性<sup>[11]</sup>.聚苯乙烯微球内核尺寸均匀,说明聚苯乙烯胶体晶中的聚苯乙烯微球从外层开始向内被均匀改性得到凝胶.从放大图(2b)中可见,体系中存在 3 个典型区域,(1)亮点聚苯乙烯微球内核,(2)内核外层呈现环状的有孔区域,和(3)微球之间的其它无结构区域.区域(2)对应磺化聚苯乙烯凝胶层/第二凝胶的贯穿网络;区域(3)为纯的第二凝胶网络.上述形态结果与示意图 1 的结构(3)一致.

将图 2 中的复合干凝胶淬断并浸泡在甲苯溶剂中反复溶解洗涤,然后自然干燥并观察断口表面.在样品表面存在尺寸均匀的“碗状”结构并且有序排列(图 3a),这是样品表层的聚苯乙烯核被

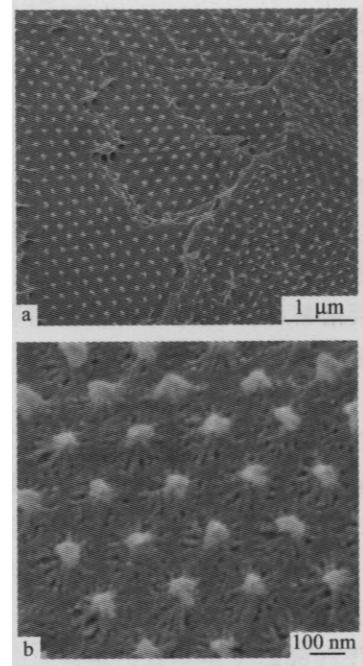


Fig. 2 Scanning electron micrograph of the binary composite core/shell colloidal crystal hydrogel (a), and a magnified one (b)

溶解并从表面被除掉所致.将淬断的复合干凝胶悬挂于回流的甲苯蒸汽中进行熏蒸溶解聚苯乙烯核,得到如图 3(b)所示的形态.样品表面存在有序的网状结构,但没有显著的凹下去的“坑”状碗结构,这是核区域的聚苯乙烯在溶剂作用下溶解

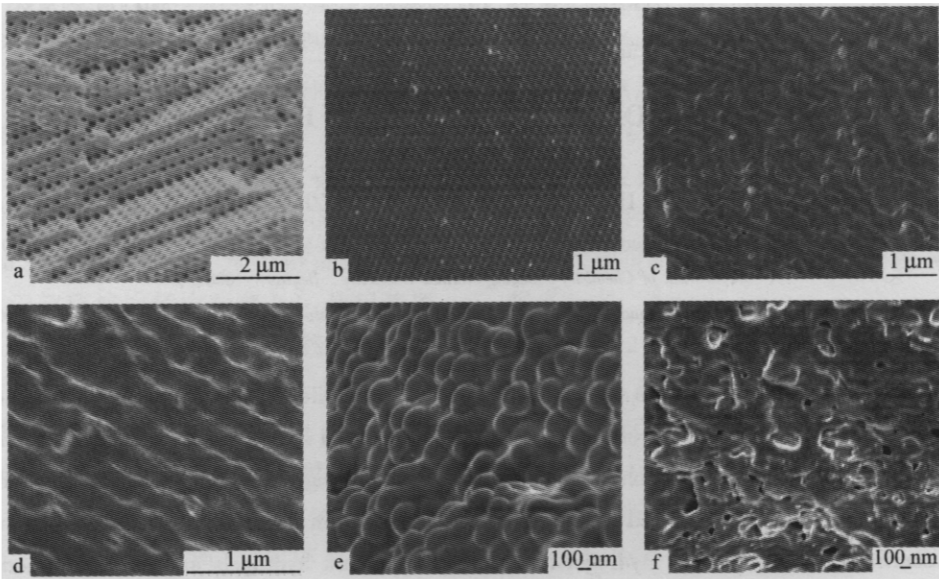


Fig. 3 Scanning electron micrographs of nanopatterned hydrogels prepared under different conditions

a) After the fractured sample being immersed in toluene; b) After the fractured sample being smoked in toluene gas; c) After toluene evaporation from the fractured sample during rotation; d) A magnified image of Fig. 3(c); e) After a small amount of toluene evaporation from the fractured sample without rotation; f) After a large amount of toluene evaporation from the fractured sample without rotation

并在样品表面进行铺展所致.当溶剂滴在样品表面并使其自然挥发,可以得到不同形态表面.如样品在旋转涂膜仪平台上高速旋转时,溶剂从样品表面挥发,便可形成条带状结构(图 3c),并且沿着离心力方向具有优势取向(图 3d).如果没有离心力作用,形成的结构便是无序的,如图 3(e).此时所用的溶剂量非常少,只是将样品表层的聚苯乙烯核外层溶解掉并在样品的表面铺展,进一步将没有被溶解掉的聚苯乙烯核覆盖,得到了突起结构表面.但是,当使用大量溶剂时,使得表面的聚苯乙烯核全部被溶解,则得到了不均匀的表面,这可能与聚苯乙烯在样品的表面去润湿有关.此外,还发现样品的表面存在微孔结构,这与样品深

层处的聚苯乙烯核被溶解有关(图 3e).

综上所述,以聚苯乙烯/磺化聚苯乙烯核/壳胶体晶凝胶为模板与第二种凝胶进行复合,得到了敏感性的胶体晶双重凝胶,对其结构和化学组成进行了表征.这种制备敏感性胶体晶凝胶的方法具有普适性.复合凝胶的强度和吸水特性可以通过控制凝胶交联度调节.以溶剂溶解聚苯乙烯核,可以得到图案化的或孔凝胶材料.通过控制不同的溶剂处理方式如浸泡,熏蒸,溶剂挥发,样品高速旋转等能分别得到具有不同结构的孔凝胶材料如网状、碗状及条带状结构有序排列结构.本研究为制备功能化凝胶材料提供了一条技术路线.

## REFERENCES

- 1 Hu Z, Zhang X, Li Y. *Science*, 1995, 269: 525 ~ 527
- 2 Peppas N A, Langer R. *Science*, 1994, 263: 1715 ~ 1720
- 3 Weissman J M, Sunkara H B, Tse A S, Asher S A. *Science*, 1996, 274: 959 ~ 960
- 4 Holtz J H, Holtz J S W, Munro C H, Asher S A. *Anal Chem*, 1998, 70: 780 ~ 791
- 5 Kajiwara K, Ross-Murphy S B. *Nature*, 1992, 355: 208 ~ 209
- 6 Hu Z, Lu X, Gao J, Wang C. *Adv Mater*, 2000, 12: 1173 ~ 1176
- 7 Hu Z, Lu X, Cao J. *Adv Mater*, 2001, 13: 1708 ~ 1712
- 8 Li J, Ji L J, Rong J H, Ma J, Yang Z Z. *Chin Sci Bull*, 2003, 48: 1803 ~ 1806
- 9 Ji L J, Rong J H, Yang Z Z, Lu Y F, Hu Z Z, Han C C. *Chem Commun*, 2003, 1080 ~ 1081
- 10 Yang Z Z, Li D, Rong J H, Yan W D, Niu Z W. *Macromol Mater Eng*, 2002, 287: 627 ~ 633
- 11 Niu Z W, Li D, Yang Z Z, Hu Z Z, Lu Y F, Hu Z B, Han C C. *Chem Phys Chem*, 2003, 4: 865 ~ 868
- 12 Niu Zhongwei(牛忠伟), Li Dan(李丹), Yang Zhenzhong(杨振忠). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (6): 850 ~ 853
- 13 Li Dan(李丹), Yan Weidong(阎卫东), Yang Zhenzhong(杨振忠), Zhang Jianming(张建明). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (5): 561 ~ 564

## SYNTHESIS OF NANOPATTERNED HYDROGELS

WANG Weiwei<sup>1</sup>, LI Jun<sup>2</sup>, LI Dan<sup>3</sup>, NIU Zhongwei<sup>3</sup>, LIU Zhengping<sup>2</sup>, YANG Zhenzhong<sup>3</sup>

<sup>(1)</sup> College of Chemical Biology and Pharmaceutical Sciences, Capital University of Medical Sciences, Beijing 100054

<sup>(2)</sup> Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875

<sup>(3)</sup> State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

**Abstract** A new method was proposed to prepare binary composite colloidal crystal hydrogels by interlocking the as-prepared polystyrene/sulfonated polystyrene core/shell colloidal crystal hydrogel with a second responsive gel. The shell thickness thus the core size were synchronously controlled by altering the sulfonation time and temperature. The proper monomers were radically polymerized forming the second gel within the first gel network. The composition and structure were confirmed. Nanopatterned hydrogel including porous bulk hydrogels and surface patterned hydrogels were derived by properly treating the binary composite hydrogels. Specially, some typical patterns such as arrays of "nano-bowls", arrays of "nano-ribbons" and "nano-mask" were achieved by changing the treatment method such as by immersion in the solvent, after solvent evaporation from the sample surface during high rate rotation. This work provides a method to prepare nanopatterned hydrogels.

**Key words** Colloidal crystal, Composite hydrogel, Nano-pattern, Porous materials