• 研究论文 •

甲基丙烯酸/丙烯酰胺双单体共聚反蛋白石光子晶体的制备

傅小勤 郭 明* 武 嘉 战胜鑫

(大连大学环境与化学工程学院 大连 116622)

摘要 以烧结后的二氧化硅光子晶体为模板, 采用溶胶凝胶法向模板间隙填充以甲基丙烯酸(MAA)和丙烯酰胺(AM)为双功能单体, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)为交联剂的聚合物前驱液, 制备了甲基丙烯酸/丙烯酰胺共聚(PMAM)双单体反蛋白石凝胶光子晶体. 通过紫外可见光谱分析表明, 反蛋白石结构的凝胶膜对 pH 响应范围在 4.0~7.0 之间. 由于其不受离子强度的影响, 除了可以作为 pH 传感器外, 还可以作为金属离子及生物小分子等分子印迹光子晶体传感器的基体膜.

关键词 二氧化硅光子晶体; 反蛋白石光子晶体; 垂直沉积; 烧结

Preparation of the Polymethacrylic and Polyacrylamide Inverse Opal Photonic Crystals

Fu, Xiaoqin Guo, Ming* Wu, Jia Zhan, Shengxin

(College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622)

Abstract The polymethacrylic and polyacrylamide inverse opal photonic crystals films (PMAM) have been prepared by using the sintered silica photonic templates, during which the photonic templates are infiltrated by the precursor solutions with the methacrylic and the acrylamide bi-functional monomer, and then polymerized under the UV light (365 nm) and in the end the polymerized films are immersed in HF solutions for the remove of templates. By the analysis of UV/Vis spectra, with the pH increasing, their UV/Vis spectrum peaks are red-shifted at pH=4.0~7.0. But they have no response to the ionic strength, so they can provide the potential matrix membrane for preparing the pH sensors, metal ions and small biomolecules imprinted photonic crystal sensors.

Keywords silica photonic crystals; inverse opal photonic crystals; vertical deposition; sintered

反蛋白石光子晶体^[1]就是在光子晶体模板的间隙中填充高折射率的材料, 通过除去模板而得到, 其具有三维多孔结构, 利用其三维多孔结构可以检测蛋白质等大分子^[2]. 而反蛋白石凝胶光子晶体是在光子晶体模板间隙填充高折射率的凝胶聚合物材料, 然后通过除去光子晶体的原材料得到, 其完全复制了模板长程有序的三维周期结构, 具有 Bragg 衍射性能. 水凝胶是一些聚合物溶胀交联形成的不溶于水的三维网络结构, 通过自身体积的收缩溶胀对外界的刺激如温度^[3,4]、离子强度^[5,6]、pH、光电^[7~9]、压力^[10]等变化时产生响应. 基于水凝胶

的性能, Asher 等已经制备了机械强度^[11]、金属离子^[12~14]、pH 和离子强度^[15]、葡萄糖^[16~18] 等水凝胶光子晶体传感器. 将光子晶体引入水凝胶, 制备的反蛋白石凝胶光子晶体传感器成为材料化学中日趋感兴趣的话题.

目前, 大多数的反蛋白石凝胶光子晶体采用的是单一单体制备的凝胶膜^[19~22], 此凝胶膜对溶液 pH、离子强度、湿度和外界压力等均具有较好的响应性能. 而在测定如离子浓度, 小分子等时均需要控制离子强度, 但由于这些单单体的凝胶膜受离子强度影响较大, 因此在

* E-mail: guomingdalian@163.com; Tel.: 13840912397.

Received June 14, 2011, revised November 21, 2011; accepted December 9, 2011.

实际应用中, 用来检测这些小分子物质时有了一定的限制. 如果以双单体的凝胶膜作为基质, 键和上识别基团就有可能避免离子强度的影响. 本文利用烧结后二氧化硅晶体为模板, 以甲基丙烯酸(MAA)和丙烯酰胺(AM)为双功能单体, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(BIS)为交联剂制备了 PMAM 双单体反蛋白石凝胶光子晶体. 此双单体的凝胶膜具有更强的机械强度和韧性, 在可见光区表现出更加鲜艳的颜色.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯、甲基丙烯酸、丙烯酰胺均购自国药集团化学试剂有限公司, 氨水、无水乙醇、氢氧化钠、双氧水、氢氟酸、浓硫酸、 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺、冰醋酸均购自天津市科密欧化学试剂有限公司, 2,2-二乙氧基苯乙酮购自德国 ACBR, 深圳迈瑞尔公司. 试剂均为分析纯.

石英玻璃片(大连鑫华利德石英玻璃有限公司); 超声波清洗器(KQ-100)(昆山市超声仪器有限公司); 集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101JS)(巩义市英峪予华仪器厂); 离心沉淀器(80-1)(上海手术器械厂); 恒温循环槽(MP-5H)(上海一恒科学仪器有限公司); 紫外可见分光光度计(JASCO-V560)(JASCO 日本分光株式会社); 紫外灯(18 W)(大连沈联化学试剂商店); 扫描电镜(TM1000-Tabletop, Microscope); 马弗炉(山东省龙口市先科仪器公司).

1.2 甲基丙烯酸/丙烯酰胺共聚反蛋白石凝胶膜的制备过程

所有使用的玻璃仪器均依次用去污剂超声清洗后, 在浓硫酸和双氧水(7:3, V/V)洗液中浸泡 24 h, 用去离子水超声清洗, 最后用无水乙醇荡洗, 吹干备用. 本实验采用 Stöber 法^[23]制备单分散二氧化硅微球, 利用垂直沉降法^[24]制备二氧化硅光子晶体模板. 依据文献[25]的模板焙烧法将光子晶体模板在 500 °C 马弗炉内烧结了 3 h, 提高了光子晶体模板的质量.

将 0.5 g AM (7.03 mmol), 3.3 mL MAA (38.30 mmol), 0.08 g BIS (0.52 mmol)和 0.016 g 2,2-二乙氧基苯乙酮(DEAP) (0.077 mmol)溶解在一定量的去离子水中混合过夜, 得到反应的前驱液. 用小夹子固定二氧化硅晶体模板和一经处理过的石英玻璃片, 两板间形成间隙. 将其浸入到经过氮气鼓泡除氧 10 min 后的前驱液中, 利用毛细作用力将溶液吸入两片石英板间隙, 当模板透明后, 将体系放入紫外灯(365 nm)下聚合 3 h. 将聚合好了的三明治结构浸入去离子水中至两石英片自动

分开, 将凝胶膜浸入浓度为 2%的 HF 中刻蚀去二氧化硅模板, 此时石英板脱落, 得到高通透性的色彩鲜艳的反蛋白石凝胶膜.

图 1 是 AM 与 MAA 交联共聚的分子结构示意图, 经过紫外光照射, DEAP 引发聚合, AM 和 MAA 共聚形成了凝胶的高分子长链, 而交联剂 BIS 是把长链交联起来的聚合物骨架.

图 1 PMAM 反蛋白石凝胶膜合成分子式

Figure 1 Structural formula of PMAM inverse opal hydrogel

2 结果与讨论

2.1 MAA/AM 共聚反蛋白石凝胶膜的光学照片及其光谱分析

通过实验发现, 烧结后的二氧化硅模板微球排列更加规整有序, 具有更好的规则的三维立方堆积结构, 二氧化硅微球间的间隙逐渐缩小, 微球间有成颈的现象, 模板微球间相互连接(图2). 随着烧结温度的增加, 微球粒径减小, 在可见光区呈现出规则的颜色变化, 因此本

图 2 烧结前后二氧化硅模板的 SEM 照片图

Figure 2 SEM images of templates before and after sintered
(A) The silica crystal template, (B) the sintered silica crystal template

实验首次利用烧结后的二氧化硅晶体为模板, 制备了双单体反蛋白石凝胶光子晶体膜。

图 3A 为烧结前二氧化硅晶体模板光学照片, 呈现鲜艳的黄色。图 3B 为二氧化硅模板经过 500 °C 烧结 3 h 后的光学照片, 呈现鲜艳的绿色。图 3C 为烧结前后二氧化硅晶体模板吸收光谱的变化情况, 图中可以看出烧结后的模板吸收峰蓝移了 50 nm, 吸收峰强度更大, 峰型更加尖锐, 这就说明烧结后二氧化硅微球之间的间隙逐渐减小, 排列更加规整有序, 晶体模板具有更加完美的规则的三维立方堆积结构。

图 3D 为烧结前二氧化硅晶体模板复制得到的反蛋白石凝胶膜光学照片, 凝胶膜显红色, 但是色泽不够单一均匀, 这是因为晶体模板中二氧化硅小球排列较为松散, 小球间隙体积较大, 且可能存在一些缺陷, 从而影响了反蛋白石凝胶膜的结构颜色的宏观显现。图 3E 为烧结后二氧化硅晶体模板复制得到的反蛋白石凝胶膜光学照片, 凝胶膜呈现色泽均匀单一鲜亮的黄绿色。图 3F 为反蛋白石凝胶膜的可见吸收峰变化光谱图。从

图中可以看出烧结后模板复制的反蛋白石凝胶膜的吸收峰蓝移了 100 nm, 峰型更窄更尖锐。这是因为烧结后的晶体模板中二氧化硅小球之间连接紧密, 从而使得微球间的空隙逐渐缩小, 小球之间有明显的成颈现象, 整个模板中球与球之间相互连接^[25], 得到的反蛋白石凝胶膜具有明显的孔与孔之间相连通, 孔径规则均一, 三维长程有序的三维立方结构。且双单体的凝胶膜硬度变大, 韧性增强, 其在水中的溶胀性小, 凝胶膜表面的孔径与二氧化硅的粒径接近, 在可见光区吸收峰蓝移, 因此凝胶膜宏观上显黄绿色。

2.2 AM 含量对 MAA/AM 共聚反蛋白石凝胶膜的影响

图 4A, B, C 分别为加入 10% AM, 15% AM, 20% AM 含量时的 PMAM 反蛋白石凝胶膜光学照片。从图 4 可以看出随着 AM 含量的增加, 反蛋白石凝胶膜由红色向黄绿色变化。这是由于随着 AM 的加入, 凝胶膜的交联度增加, 韧性加强, 反蛋白石凝胶膜在水中的收缩溶胀度减小。凝胶膜内部的孔径减小, 对应的光波长向短

图 3 烧结前后二氧化硅模板及凝胶膜光学照片及其光谱图

Figure 3 Photographs and UV/Vis spectra of the silica crystal templates and hydrogel films

(A) The silica crystal template, (B) the sintered silica crystal template, (C) the UV/Vis spectra of templates before and after sintered, (D) the PMAM hydrogel film by copying the (A) template, (E) the PMAM hydrogel film by copying the (B) template, (F) the compared UV/Vis spectra of (D) and (E) hydrogel film

图4 不同含量AM的PMAM反蛋白石凝胶膜光学照片

Figure 4 Photographs of the PMAM inverse opal hydrogel films with different volume of AM

(A) 10% AM, (B) 15% AM, (C) 20% AM, (D) The UV/Vis spectra peaks shift of the PMAM hydrogel films with increasing the content of AM

波长方向移动. 因此当AM量达到20%时, 凝胶膜显示黄绿色. 图4D为不同AM含量的PMAM反蛋白石凝胶膜的UV/Vis光谱对比图. 此图更加直观地显示了随着AM含量的增加凝胶膜在可见光区的吸收峰产生明显的蓝移.

2.3 MAA/AM共聚反蛋白石凝胶膜对pH的响应

图5A, 5B, 5C分别为含10% AM, 15% AM, 20% AM含量的PMAM反蛋白石凝胶膜的pH响应曲线. 图5D为不同含量AM的PMAM反蛋白石凝胶膜的光谱吸收峰随着pH变化的曲线. 从图5看出反蛋白石凝胶膜对pH具有明显的响应性能, 三种凝胶膜随着pH的增加, 可见光区吸收峰均产生红移. pH响应范围在4.0~7.0之间, 当pH>7.0时, 凝胶膜骨架塌陷. 这是因为当溶液的pH变大时, 膜内的羧基发生去质子化反应, H^+ 与溶液中的 OH^- 结合, 使得膜内渗透压减小, 凝胶膜产生溶胀; 相反当pH减小时, 膜内羧基则被质子化, 使得膜内渗透压增大, 凝胶膜则产生收缩. 从图5C看出含20% AM的PMAM反蛋白石凝胶膜的吸收峰强度加大, 且峰型更窄, 这也进一步说明了AM的加入能够增强凝胶膜的交联度及韧性. 图5D更加直观地显示了随

着AM量的增加, 凝胶膜的pH响应范围在缩小. 但是AM的加入能使得凝胶膜的光泽度好, 直观上更易观察.

2.4 MAA/AM共聚反蛋白石凝胶膜对离子强度(KCl)的响应

将三种反蛋白石凝胶膜放入浓度分别为1, 10, 100, 200 mmol/L的KCl溶液中后测其对离子强度的响应情况. 图6A, 图6B, 图6C分别为含10% AM, 15% AM, 20% AM的PMAM反蛋白石凝胶膜对离子强度的响应曲线. 图6D为PMAM反蛋白石凝胶膜的可见光谱吸收峰随着KCl浓度变化的曲线. 图6A显示随着离子强度增加, 凝胶膜吸收峰呈现微小的规律性的蓝移, 而含有15% AM, 20% AM凝胶膜对离子强度几乎没有响应. 这是因为凝胶膜对离子强度的响应性能与凝胶膜的交联度和某个单体的含量无关, 而与两个单体的组分有关^[26,27], 当凝胶膜呈现电中性时, 膜内外离子浓度相等, 则膜内外渗透压相等, 处于唐南平衡^[28] (Donnan)膜不会出现收缩溶胀^[29,30]现象, 即凝胶膜的可见光谱吸收峰不会变化. 因此AM的加入, 使得凝胶膜的机械强度增大, 韧性增强, 但其对离子强度没有响应性能.

图5 不同含量AM的PMAM反蛋白石凝胶膜的pH响应
Figure 5 pH response of the PMAM inverse opal hydrogel films with different volume of AM
 (A) 10% AM, (B) 15% AM, (C) 20% AM, (D) plots of UV/Vis spectra peaks shift of the three PMAM hydrogel films vs. pH

图6 不同含量AM的PMAM反蛋白石凝胶膜的离子强度的响应
Figure 6 Ionic strength response of PMAM inverse opal hydrogel films with different volume of AM
 (A) 10% AM, (B) 15% AM, (C) 20% AM, (D) plots of UV/Vis spectra peaks shift of the three PMAM hydrogel films vs. ionic strength

3 结论

以烧结后的二氧化硅光子晶体为模板, 制备了双单体的甲基丙烯酸/丙烯酰胺共聚(PMAM)反蛋白石凝胶光子晶体膜. 通过紫外可见光谱分析表明, 反蛋白石结构的凝胶膜具有孔径规则均一, 填充质量比较高的三维有序结构. 实验考察了 AM 含量、pH、离子强度对 PMAM 反蛋白石凝胶膜的影响. 结果表明随着 AM 含量的增加, 凝胶膜在可见光区的吸收光谱产生蓝移; 随着溶液 pH (4.0~7.0) 的增大, 凝胶膜在可见光区的吸收光谱则产生红移; 凝胶膜对离子强度没有响应.

References

- 1 Tan, Y.; Yang, K.-J.; Cao, Y.-X. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 2089 (in Chinese).
(谈勇, 杨可靖, 曹跃霞, 化学学报, **2004**, 62, 2089.)
- 2 Qing, W. P.; Guo, Z. Z.; Fujishima A. *Langmuir* **2002**, 18, 4526.
- 3 Ilavsky, M.; Hrouz, J.; Ulbrich, K. *Polym. Bull.* **1982**, 2~3, 107.
- 4 Hirotsu, S. *Phys. Chem.* **1988**, 88, 427.
- 5 Reese, C. E.; Baltusavich, M. E.; Keim, J. P. *Anal. Chem.* **2001**, 73(21), 5038.
- 6 English, A. E.; Tanaka, T.; Edelman, E. R. *Chem. Phys.* **1997**, 107, 1645.
- 7 Maurer, M. K.; Lednev, I. K.; Asher, S. A. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1401.
- 8 Kamenjicki, M.; Lednev, I. K.; Asher, S. A. *Phys. Chem. B* **2004**, 108, 12637.
- 9 Kamenjicki, M.; Kesavamoorthy, R.; Asher, S. A. *Ionics* **2004**, 10, 233.
- 10 Cao, J.; Cao, Y.-X.; Qian, W.-P. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64, 388 (in Chinese).
(董健, 曹跃霞, 钱卫平, 化学学报, **2006**, 64, 388.)
- 11 Foulger, S. H.; Jiang, P.; Lattam, A. C. *Langmuir* **2001**, 17, 6023.
- 12 Asher, S. A.; Sharma, A. C.; Goponenko, A. V. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 1676.
- 13 Reese, C. E.; Asher, S. A. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 3915.
- 14 Asher, S. A.; Peteu, S. F.; Reese, C. E. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 373, 632.
- 15 Lee, K.; Asher, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9534.
- 16 Asher, S. A.; Alexeev, V. L.; Goponenko, A. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3322.
- 17 Yang, X. P.; Lee, M. C.; Sartain, F. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 8491.
- 18 Lee, Y. J.; Pruzinsky, S. A.; Braun, P. V. *Langmuir* **2004**, 20, 3096.
- 19 Lee, Y. J.; Braun, P. V. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 563.
- 20 Huang, J.; Hu, X. B.; Zhang, W. X. *Colloid Polym. Sci.* **2008**, 286, 113.
- 21 Wang, J. Y.; Cao, Y.; Feng, Y. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3865.
- 22 Barry, R. A.; Wiltzius, P. *Langmuir* **2006**, 22, 1369.
- 23 Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62269.
- 24 Dimitrov, A. S.; Nagayama, K. *Langmuir* **1996**, 12, 1303.
- 25 Ma, X. Y.; Li, B. J.; Chaudhari, B. S. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 3933.
- 26 Zhao, B.; Moore, J. S. *Langmuir* **2001**, 17, 4758.
- 27 Markland, P.; Zhang, Y. H.; Amidon, G. L. *J. Biomed. Mater. Res.* **1999**, 47, 595.
- 28 Mu, S.-L.; Gu, T.-R. *J. Yangzhou Normal College* **1988**, 8(4), 63 (in Chinese).
(穆绍林, 顾惕人, 扬州师院学报, **1988**, 8(4), 63.)
- 29 Wielema, T. A.; Engberts, J. B. F. N. *Eur. Polym. J.* **1987**, 23, 947.
- 30 Brondsted, H.; Kopecek, J. *ACS Symp. Ser.* **1992**, 480, 285.

(A1106141 Cheng, F.)