

文章编号 1674-2915(2012)04-0436-08

## 紫外固化型聚合物水凝胶的 周期图案形成及其调控

孟 想, 杨蕊竹, 刘东旭, 孙允陆, 张世明, 徐 颖, 董文飞\*  
(吉林大学 集成光电子国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012)

**摘要:**以聚乙二醇二丙烯酸酯型水凝胶(PEGDA)为基底,制备了长程有序的表面褶皱图形,研究了其形成机理以及调控方法。通过调控光交联加工参数,聚合物凝胶表面出现大面积的周期图形阵列,该阵列尺寸可以在 $10^1 \sim 10^3 \mu\text{m}$ 之间调控,整体图形面积可达mm至cm级。分析表明,褶皱图形的形成主要是由于水汽蒸发过程中PEGDA水凝胶膜表面弯曲与体积压缩之间的竞争作用。

**关键词:**微光学器件;聚合物水凝胶;褶皱图形;周期图案

**中图分类号:** O644; TB324 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/CO.20120504.0436

## Formation and adjustment of cycle pattern of UV-curable polymeric hydrogel

MENG Xiang, YANG Rui-zhu, LIU Dong-xu, SUN Yun-lu,  
ZHANG Shi-ming, XU Ying, DONG Wen-fei\*

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Jilin University, Changchun 130012, China)

\* Corresponding author, E-mail: dongwuf@jlu.edu.cn

**Abstract:** A long-range order wrinkle pattern is fabricated based on Polymerized Poly(Ethylene Glycol)-Diacyrylate(PEGDA). The formation mechanism and adjustment method are studied. The large scale of cycle pattern array occurs in the surface of polymeric hydrogel according to adjusting the optical interaction processing parameters. The dimension of the pattern can be adjusted from  $10^1 - 10^3 \mu\text{m}$  and the area of whole pattern can be an order of magnitude in millimetre or centimetre. It demonstrates that the unique performance is from the competition of the bending of skin and the compressing of bulk in the PEGDA hydrogel film.

**Key words:** micro-optical device; polymeric hydrogel; wrinkle pattern; cycle pattern

收稿日期:2012-03-12;修订日期:2012-05-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 91123029, No. 61077066, No. 50902128);吉林省自然科学基金资助项目(No. 20101534)

## 1 引 言

聚合物表面结构化在微流控<sup>[1-2]</sup>、微光学<sup>[3-4]</sup>、微透镜<sup>[5]</sup>和仿生结构<sup>[6-8]</sup>等领域的广泛应用引起了人们越来越多的关注,尤其在有机<sup>[9]</sup>与稀土发光领域<sup>[10-11]</sup>,特定周期的表面性结构能大幅增加其光取出<sup>[12]</sup>,进而提升微光学器件的电光转换效率。此外,聚合物本身的柔性特性使其可以制备应用于柔性光学显示领域的柔性电极以及特殊光栅结构等<sup>[13]</sup>。迄今为止,表面图案化的实现方法有很多,例如光刻和化学腐蚀技术。光刻技术的高成本和光学衍射极限问题限制了它的进一步应用,而化学腐蚀技术也存在工序复杂且环境不友好的缺点。为了解决这些问题,Bowden 等人<sup>[14]</sup>首次报道了复合膜结构形成褶皱图形的机理。这种方法经济简洁且可快速实现大范围的图形化,已成为实现自发图案化最普遍的手段<sup>[15-16]</sup>。

褶皱图形多是由于两层膜之间存在模量差异而产生的,比如将金属、聚合物或者硅酸盐薄膜结合到柔性衬底上,如 Polydimethylsiloxane 聚二甲基硅氧烷(PDMS)。PDMS 可以通过加热、机械拉伸、渗透等作用发生扩展,而其上的坚硬薄膜则会抑制这种扩展趋势的发生,因此能形成褶皱,但通过这种体系获得的图形大都不具备可逆性。另一种可通过控制材料的不稳定性而获得表面图形的体系就是水凝胶。与 PDMS 弹性体相比,多数水凝胶具有化学和功能可调性,可以通过控制其交联密度或梯度使其对外界刺激(如热、光、电势、化学品、生物试剂)作出响应,因此可提供比 PDMS 更多的材料特性。

作为一种生物相容性水凝胶,聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)因其对蛋白质粘附的排斥作用而广泛应用于生物技术的表面修饰。此外,聚乙二醇(PEG)水凝胶良好的生物相容性也使其在生物纳米光子、微光学器件和微流体器件等方面有所应用<sup>[17]</sup>。然而,到目前为止,研究其表面图案化的工作却很少,该体系的图案化形成机理以及

结构调控方法的研究还不够深入。

本文将 PEGDA 作为预聚体,采用一种新颖、经济简洁的方法来实现长程有序的自发形成褶皱图形。褶皱图形的出现可归结于在水汽蒸发过程中 PEGDA 水凝胶膜表面弯曲与体积压缩之间的竞争作用。这种方法只需 3 个步骤就可完成。另外,利用这种方法实现的单元图案尺寸可在 nm 与  $\mu\text{m}$  量级之间调节,整体图形面积可达到 mm 至 cm 量级<sup>[18]</sup>。显然,这些特性使得该材料体系可以广泛应用于不同的微光学领域。

## 2 材料与方 法

### 2.1 实验材料

PEGDA( $M_n = 575 \text{ g/mol}$ )和光引发剂 2-羟基-2 甲基苯丙酮(Daracure 1173, 97%)均购自 Sigma-Aldrich 公司,石油醚,四氢呋喃,聚乙二醇(PEG-600)购自北京化工有限公司。所有化学品均直接使用,不需进一步提纯。根据文献<sup>[19]</sup>方法合成带羧酸端基的聚乙二醇(mPEG)和 Au 纳米棒。实验中所用超纯水由 three-stage Milli-Q Plus 185 净化系统净化,初始电阻高于  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

### 2.2 PEGDA 水凝胶膜的制备

可聚合 PEGDA 和光引发剂(Daracure 1173)作为紫外固化前聚体溶液。将 1 mL PEGDA 和 Daracure 1173(2%(质量分数), 20  $\mu\text{L}$ )在 10 mL 棕色小玻璃瓶内充分混合,再将 4 mL 水加入到预聚合物中充分混合形成可光固化的前聚体溶液,溶液在避光条件下可保存数周。将这种前聚体溶液注入到玻璃样品池中,样品池不需特别的预处理,之后在有氧常温常压条件下紫外光(365 nm, 自制紫外设备)曝光 3 min 就会得到交联的水凝胶膜,膜的厚度可由注入液体的量来控制,本实验中溶液厚度约为 700  $\mu\text{m}$ 。

### 2.3 褶皱形成及溶液响应

将上述制备的水凝胶膜从样品池中取出,在超纯水中充分溶胀 6 h 后,在自然条件下干燥 48 h,使表面全部出现图形且图案达到稳定状态。

溶胀过程中每隔 1 h 换一次水,保证将未交联的部分全部洗去。溶液响应实验是将水凝胶膜切成  $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  的样品,准备 6 个样品备用,极性由弱到强的 3 种溶液各取  $4\ \mu\text{L}$  分别滴加到上述 6 个样品上,在光学显微镜下观察褶皱的变化过程并录视频。

## 2.4 实验表征

使用 JSM 7500F, (JEOL, Tokyo, Japan) 扫描电镜,在工作电压为  $5.0\text{ keV}$  条件下获得扫描电子显微镜(SEM)图片。视频使用 Motic BA400 显微镜和电荷耦合器件摄像机(CCD, LR-V808)获得光学显微镜(OM)图片。利用 NIKON, COOL-PIX L110 拍摄光学相片。

## 3 结果与讨论

### 3.1 氧气对褶皱形成的影响

紫外交联原理为:在光引发剂 Daracure 1173 吸收紫外光能后,分子从基态跃迁到激发单线态,经系间窜跃至激发三线态,在激发单线态或三线态经历单分子或双分子化学作用后,产生能够引发单体聚合的自由基,从而引发聚合交联使液体在几分之一秒内形成固态薄膜<sup>[20]</sup>。依据此原理,将前聚体分别在有氧(样品 A,空气)与密闭无氧(样品 B,密封比色皿)的环境下紫外光照 3 min,形成交联的水凝胶膜。再将水凝胶放到去离子水中充分溶胀后自然干燥。图 1 为样品 A, B 的实验方法示意图,在其他参数相同的条件下,有氧曝光的前聚体表面自发形成了图形,而无氧曝光的前聚体未能形成表面图形,这证明了氧在图案形成的过程中起决定性的作用,Decker C 等人将这种现象归结于氧对溶液表面自由基的消耗作用<sup>[21-22]</sup>。对于样品 A,氧可以从空气-溶液的界面处扩散进入溶液内部<sup>[21-22]</sup>,而溶解的氧也会在溶液的纵向上有一个浓度的梯度。如上所述,氧会消耗自由基,因此,在膜的纵向上也会有一个自由基的浓度梯度,从而导致交联强度梯度的产生。作为结果,交联强度和弹性模量在上表面(空气

界面)值最低,随着膜纵向深度的增加(直至氧扩散的极限深度<sup>[23]</sup>)该值逐渐增大。

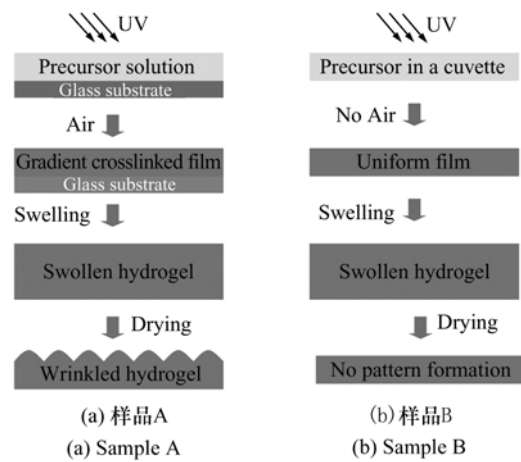
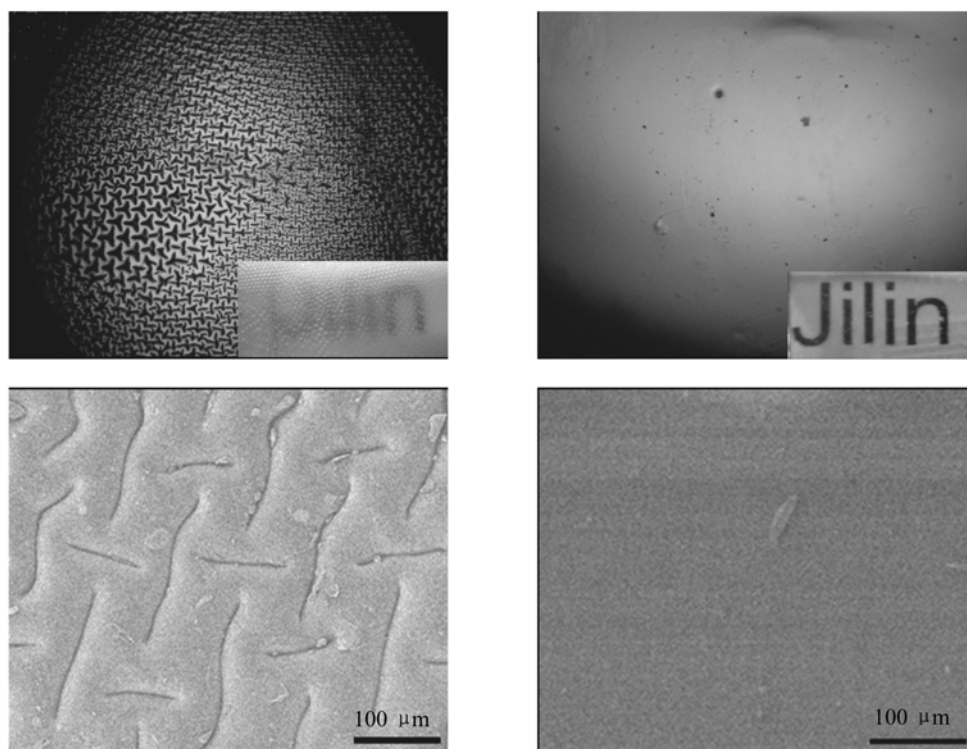


图 1 实验示意图

Fig. 1 Schematic diagrams for samples A and B, respectively

由于这种上下表面的模量不匹配,从而导致在水蒸发过程中产生弯曲和压缩之间的竞争,因此触发了表面褶皱图案的形成。对于这种有模量梯度的 PEGDA 水凝胶体系,上表面的收缩程度比底层剧烈。对于样品 B,由于自由基浓度沿膜的深度方向是均一的,不会产生交联梯度,因此不会出现褶皱图形。图 2 为两种条件下表面形貌的光学照片与扫描电子显微镜照片。从图 2(b)中可以看到样品 B 表面平滑,而内置图表明水凝胶膜有很好的透光性,可清晰呈现下面的字母;而图 2(a)表明样品 A 形成褶皱图形,特征尺寸在百微米范围,褶皱平均高度大约为  $25\ \mu\text{m}$ 。褶皱的高度(A)可以在  $10^1\ \mu\text{m}$  量级上调控,这主要与水凝胶膜厚度  $h_{\text{film}}$  有关(如  $h_{\text{film}}$  为  $500\ \mu\text{m}$  时, A 约为  $30\ \mu\text{m}$ )。A 与图案的特征波长成一定的正比例关系,而  $\lambda$  与  $h_{\text{film}}$  成正比关系。因此,当处在同一系统中时, A 与  $h_{\text{film}}$  也成一定正比例关系<sup>[24]</sup>,褶皱形状由基底的机械强度决定。

由于表面褶皱对光的散射作用,导致透光性降低,使字母图像变得模糊,如图 2(a) 内置图所示。



(a) 样品A的表面形貌(光学半透明) (b) 样品B的表面形貌(光学透明)  
 (a) Surface morphology of sample A(in optical transluence) (b) Surface morphology of sample B(in optical transparency)

图2 光学显微镜和扫描电子显微镜图片,内置图表示样品透光性

Fig.2 Surface morphologies of sample A and B by optical microscopy. Insets show the optical transmittances of samples A and B

### 3.2 材料体系对褶皱图形排列的影响

用3种不同的前聚体溶液研究了材料体系对图形排列的影响。首先配置3种含有相同PEGDA质量分数与光引发剂含量的溶液。(I)20%(质量分数)PEGDA水溶液;(II)20%(质量分数)PEGDA和20%(质量分数)PEG-600的混合水溶液;(III)20%(质量分数)PEGDA和20%(质量分数)mPEG的混合金纳米棒溶液。然后在有氧条件下,依据上述试验方法制备3种相应的水凝胶膜样品。溶液I,II,III分别对应样品 $C_1$ , $C_2$ , $C_3$ 。图3(a~c)分别为3种样品的褶皱图形。图3(a)为“T”形图案,而图3(b),(c)则为锯齿状图案。把产生这种结果的原因归结于样品模量的不同(即机械强度的不同,模量与机械强度呈

线性关系)。对于样品 $C_1$ ，“T”形结构可以使体系处在一个最低能量状态。而对于 $C_2$ 与 $C_3$ ，PEG-600或Au纳米棒的存在会增加膜的机械强度<sup>[25]</sup>，引起体系在产生褶皱过程中的物理变化，因此会改变图案排列方式。另外，研究了膜厚对图案形貌的影响。图3(d)给出了样品 $C_1$ 在不同厚度下图形的变化。可以清楚地看到，薄膜厚度的变化对图案的排列模式没有显著的影响，但它却对图案特征波长有影响。图案特征波长会随着薄膜厚度增加而增加，这与Tanaka组报道的研究结果一致<sup>[26]</sup>。这样就可以通过调节不同的材料体系以及薄膜厚度来控制图案的排列方式与特征波长，实现不同的周期表面图形结构，进而使其应用于微光学领域。

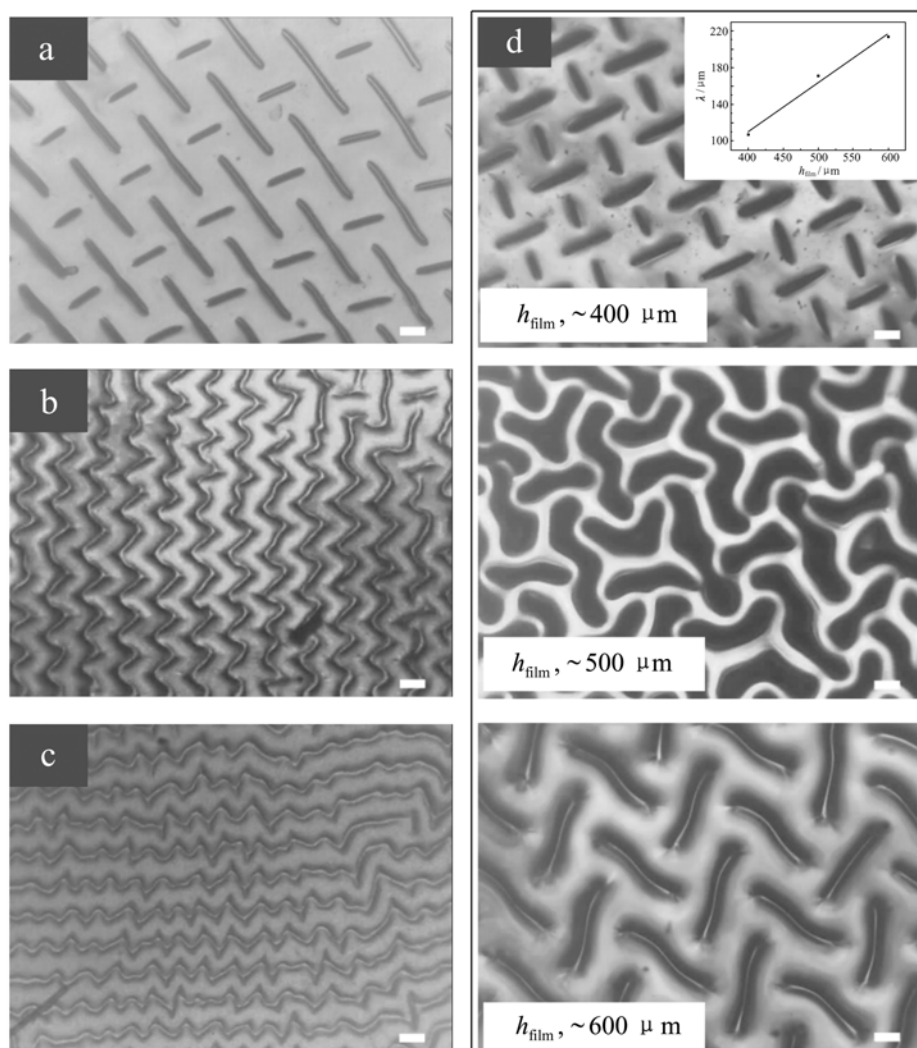


图3 不同材料体系产生图形排列方式的光学照片。(a)样品  $C_1$ , (b) 样品  $C_2$ , (c) 样品  $C_3$ , (d) 表示  $C_1$  在不同膜厚下的图形变化, 褶皱图形特征波长与膜厚度 ( $h_{\text{film}}$ ) 呈线性关系, 内置图显示特征波长  $\lambda$  与膜厚  $h_{\text{film}}$  的关系。标尺:  $50 \mu\text{m}$

Fig. 3 Optical images of pattern ordering with different material systems. (a) PEDGA: Water = 1:3, (b) PEGDA: PEG-600: Water = 1:1:2, (c) PEGDA: mPEG: Au nanoparticles in Water = 1:1:2, (d) linear scaling of wrinkle wavelength with film thickness  $h_{\text{film}}$ . Scale bar:  $50 \mu\text{m}$

### 3.3 不同溶剂对褶皱形貌的作用

进一步研究了表面图案形貌对不同溶剂的响应。在实验中, 选择水、四氢呋喃、石油醚这3种极性由强变弱的液体作为刺激溶剂。取  $4 \mu\text{L}$  溶液分别滴加到由 I 溶液制备的  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  水凝胶膜上。如图 4(a~c) 所示, 滴加溶液后, 沿着溶液的边界, 褶皱化的凝胶膜迅速发生溶胀。在溶液蒸发后, 褶皱图案迅速恢复原状。在同一位置

重复浸润-干燥过程, 发现这种响应变化可循环多次而不破坏水凝胶结构。另外, 还注意到图形的排列方式和特征尺寸在浸润和干燥两种状态下几乎相同, 不同的只是褶皱的纵向深度。从图中同样可以看到, 对于不同的溶液刺激, 响应时间是不同的, 而这是由溶液的挥发速度不同导致的, 四氢呋喃和石油醚的挥发速度要远远大于水的挥发速度, 因此水的响应时间要长。图 4(d), (e) 表示

分别由溶液Ⅱ(样品  $C_2$ ),Ⅲ(样品  $C_3$ )制备的样品的溶液响应。与  $C_1, C_2$  不同,样品  $C_3$  对水溶液

刺激的响应不是很明显,这是由于 Au 纳米棒的存在抑制了溶液向膜内的扩散作用。

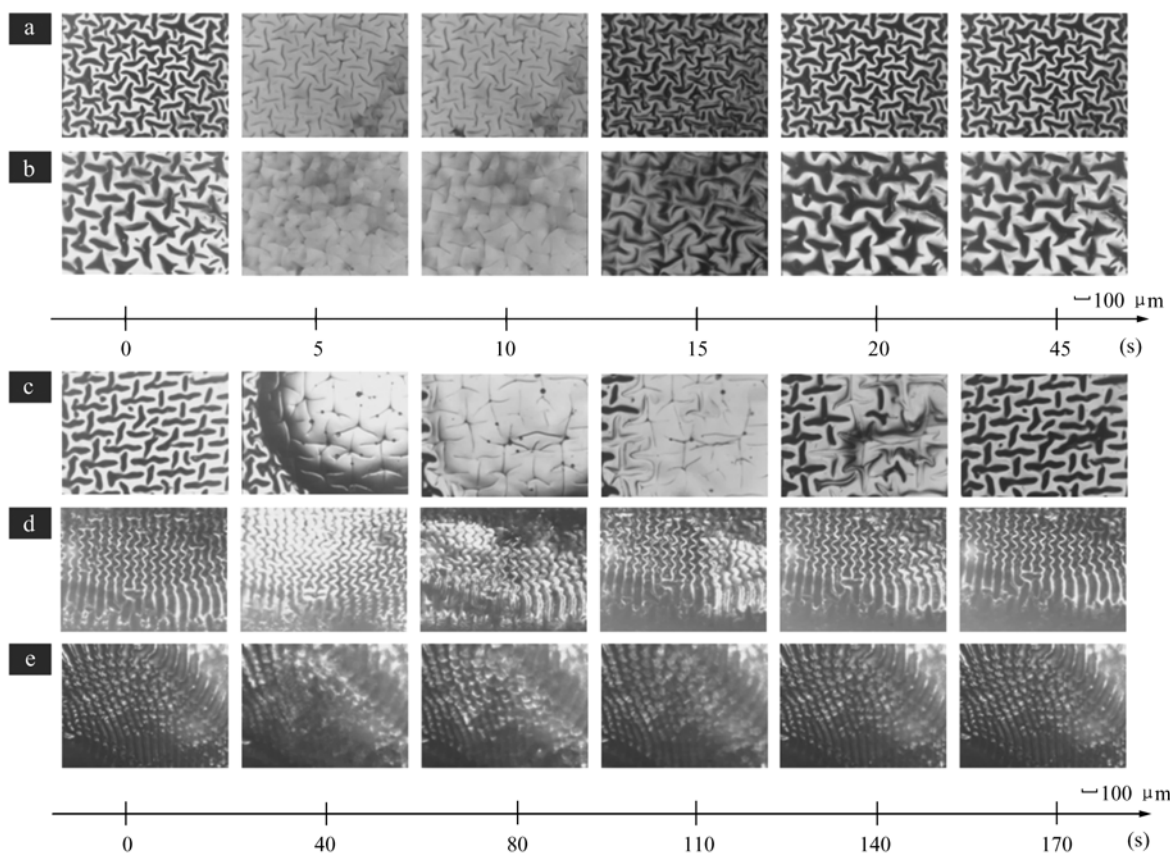


图4 PEGDA 水凝胶表面图形对不同极性溶液刺激的响应及其与时间的关系。(a)对石油醚的响应;(b)对四氢呋喃的响应;(c)对水溶液的响应;(d)样品  $C_2$  表面图形对水溶液的响应;(e)样品  $C_3$  表面图形对水溶液的响应

Fig.4 Optical micrographs of hydrogel surface effects on various solvents with different polarity values at various contact times based on PEGDA system. (a) on petroleum ether, (b) on four tetrahydrofuran, (c) on water, (d) the wrinkled surface based on PEGDA:PEG-600: water( $C_2$ ) system response to water and (e) PEGDA:mPEG: Au system ( $C_3$ ) response to water

## 4 结 论

本文用一种经济简单的方法利用 PEGDA 制备了长程有序的表面褶皱图形。褶皱形成的原因可归结于水汽蒸发过程中表面弯曲与体积收缩之间的竞争作用。褶皱的尺寸可以在  $10^1 \sim 10^3 \mu\text{m}$

之间调控。研究了氧气,材料体系,膜厚度和溶液刺激对褶皱图形的影响和图案形貌对溶剂刺激的可逆性变化。这种表面图形阵列在微光学以及光学柔性显示等领域有潜在的应用前景。此外,它可以用来制备一些光电功能器件,如可逆的微流控通道,可调微透镜阵列与柔性光电器件的电极等。

### 参考文献:

- [1] THORSEN T,ROBERTS R W,ARNOLD F H,*et al.*. Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device[J]. *Phys. Rev. Lett.*,2001,86(18):4163-4166.

- [2] KHARE K, ZHOU J, YANG S, *et al.*. Tunable open-channel microfluidics on soft Poly (dimethylsiloxane) (PDMS) substrates with sinusoidal grooves[J]. *Langmuir*, 2009, 25(21):12794-12799.
- [3] CHAN E P, CROSBY A J. Fabricating microlens arrays by surface wrinkling[J]. *Adv. Materials*, 2006, 18(24):3238-3242.
- [4] CHANDRA D, YANG S, LIN P C. Strain responsive concave and convex microlens arrays[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(25):251912-3.
- [5] SUN Y L, DONG W F, YANG R ZH, *et al.*. Dynamically tunable protein microlenses[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124(7):1590-1594.
- [6] WU D, WANG J N, WU S ZH, *et al.*. Three-level biomimetic rice-leaf surfaces with controllable anisotropic sliding[J]. *Adv. Functional Materials*, 2011, 21(15):2927-2932.
- [7] YANG S, CHEN G, MEGENS M, *et al.*. Functional biomimetic microlens arrays with integrated pores[J]. *Adv. Materials*, 2005, 17(4):435-438.
- [8] SCHWEIKART A, ZIMIN D, HANDGE U A, *et al.*. Fabrication of artificial petal sculptures by replication of sub-micron surface wrinkles[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2010, 211(2):259-264.
- [9] ZHANG SH M, XIE G H, XUE Q, *et al.*. All fluorescent and high color rendering index white organic light-emitting devices with improved color stability at high brightness[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(7):2966-2970.
- [10] 花景田, 陈宝玖, 孙佳石, 等. 稀土掺杂材料的上转换发光[J]. *中国光学与应用光学*, 2010(4):301-309.  
HUA J T, CHEN B J, SUN J SH, *et al.*. Introduction to up conversion luminescence of rare earth doped materials[J]. *Chinese J. Opt. Appl. Opt.*, 2010(04):301-309. (in Chinese)
- [11] CHENG Y. Progress in display technologies and their applications[J]. *Chinese J. Opt. Appl. Opt.*, 2010(1):27-32.
- [12] WU D, ZHAO Y B, WU S ZH, *et al.*. Simultaneous efficiency enhancement and self-cleaning effect of white organic light-emitting devices by flexible antireflective films[J]. *Opt. Lett.*, 2011, 36(14):2635-2637.
- [13] HYUN D C, PARK M, PARK C, *et al.*. Ordered zigzag stripes of polymer gel/metal nanoparticle composites for highly stretchable conductive electrodes[J]. *Adv. Materials*, 2011, 23(26):2946-2950.
- [14] HYUN D C, PARK M, PARK C, *et al.*. Ordered zigzag stripes of polymer gel/metal nanoparticle composites for highly stretchable conductive electrodes[J]. *Adv. Materials*, 2011, 23(26):2946-2950.
- [15] BUKOWSKY C, TORRES J M, VOGT B D. Slip-stick wetting and large contact angle hysteresis on wrinkled surfaces[J]. *J. Colloid and Interface Science*, 2011, 354(2):825-831.
- [16] SCHWEIKART A, HORN A, BOKER A, *et al.*. Controlled wrinkling as a novel method for the fabrication of patterned surfaces[J]. *Adv. Polymer Science*, 2010, 227(2010):75-99.
- [17] GUVENDIREN M, BURDICK J A. The control of stem cell morphology and differentiation by hydrogel surface wrinkles[J]. *Biomaterials*, 2010, 31(25):6511-6518.
- [18] MEI Y, KIRAVITTAYA S, HARAZIM S, *et al.*. Principles and applications of micro and nanoscale wrinkles[J]. *Materials Science and Eng.*, 2010, 70(3-6):209-224.
- [19] JANA N R, GEARHEART J, MURPHY C J. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template[J]. *Adv. Materials*, 2001, 13(18):1389-1393.
- [20] DDOYCHEVA M, PETROVA E, STAMENOVA R, *et al.*. UV-Induced cross-linking of poly(ethylene oxide) in aqueous solution[J]. *Macromolecular Materials and Eng.*, 2004, 289(7):676-680.
- [21] DECKER C, JENKINS A D. Kinetic approach of oxygen inhibition in ultraviolet- and laser-induced polymerizations[J]. *Macromolecules*, 1985, 18(6):1241-1244.
- [22] O'BRIEN A K, BOWMAN C. Impact of Oxygen on Photopolymerization kinetics and polymer structure[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(7):2501-2506.
- [23] GUVENDIREN M, YANG S, BURDICK J A. Swelling-induced surface patterns in hydrogels with gradient crosslinking density[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(19):3038-3045.

- [24] CHANDRA D, CROSBY A J. Self-Wrinkling of UV-cured polymer film[J]. *Adv. Materials*, 2011, 23(30):3441-3445.
- [25] JIANG C, SINGAMANENI S, MERRICK E, *et al.*. 28 Complex buckling instability patterns of nanomembranes with encapsulated gold nanoparticle arrays[J]. *Nano Lett.*, 2006, 6(10):2254-2259.
- [26] TANAKA T, SUN S T, HIROKAWA Y, *et al.*. Mechanical instability of gels at the phase transition[J]. *Nature*, 1987, 325(6107):796-798.

作者简介:孟 想(1987—),女,吉林市人,硕士,主要从事激光微纳加工以及光电功能材料方面的研究。

E-mail:mxdreamer@163.com

董文飞(1975—),男,吉林长春人,副教授,硕士生导师,主要从事生物光子学、生物纳米材料以及激光微纳加工方面的研究。E-mail:dongwf@jlu.edu.cn

---

## 向您推荐《液晶与显示》期刊

- 中文核心期刊
- 中国最早创办的液晶学科专业期刊之一
- 中国液晶学科和显示技术领域综合性学术期刊
- 中国物理学会液晶分会会刊,中国光学光电子行业协会液晶分会会刊
- 英国《科学文摘》(SA)、美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(PЖ)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、“中国科技论文统计源期刊”等 20 余种国内外著名检索刊物和文献数据库来源期刊

《液晶与显示》由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国物理学会液晶分会和中国光学光电子行业协会液晶专业分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以研究报告、研究快报和综合评述等栏目集中报道国内外液晶学科和显示技术领域最新理论研究、科研成果和创新能力,及时反映国内外本学科领域及产业信息动态,内容丰富,涵盖面广,信息量大,可读性强,是我国专业期刊发行量最大的刊物之一。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价 40.00 元。国内邮发代号:12-203;国外发行代号:4868BM。

地 址:长春市东南湖大路 3888 号

《液晶与显示》编辑部

邮 编:130033

E-mail:yjxs@ciomp.ac.cn

国内统一刊号:CN 22-1259/O4

国际标准刊号:ISSN 1007-2780

电 话:(0431)6176059

网 址:www.yjxs.com