



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115043969 B

(45) 授权公告日 2024.03.29

(21) 申请号 202110252368.7

C08F 220/06 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.08

C08F 120/54 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08F 120/18 (2006.01)

申请公布号 CN 115043969 A

C08F 220/18 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.09.13

C08F 222/38 (2006.01)

(73) 专利权人 中国科学院理化技术研究所

C08F 222/14 (2006.01)

地址 100190 北京市海淀区中关村东路29

B41C 1/14 (2006.01)

号

B41K 1/38 (2006.01)

(72) 发明人 王树涛 万茜子 贾岚欣 刘熹

(56) 对比文件

EP 3205394 A1, 2017.08.16

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇知识产权代理

EP 3733277 A1, 2020.11.04

有限公司 11463

US 2015293073 A1, 2015.10.15

专利代理师 彭月

US 2015114903 A1, 2015.04.30

(51) Int. Cl.

US 2020292944 A1, 2020.09.17

C08F 120/56 (2006.01)

CN 103351484 A, 2013.10.16

C08K 3/34 (2006.01)

C08F 120/20 (2006.01)

审查员 朱莉莉

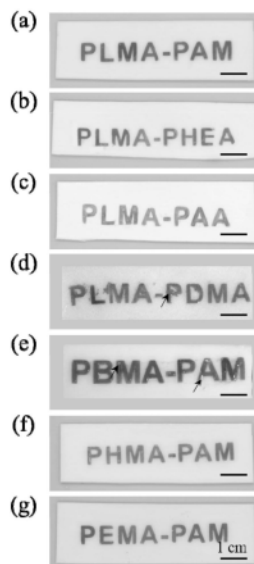
权利要求书4页 说明书15页 附图6页

(54) 发明名称

一种具有表面图案化的凝胶、制备方法和用途

(57) 摘要

本发明涉及一种具有表面图案化的凝胶的制备方法,所述方法包括如下步骤:(1)提供一个表面具有亲水区域和疏水区域的图案化基底;(2)向图案化基底表面施加包含水凝胶预聚液和油凝胶预聚液的乳液,预聚液中的水凝胶单体和油凝胶单体在基底表面自组装;(3)将所述乳液聚合完全并从所述基底剥离后,得到具有图案化的凝胶。本发明通过一种简单的浸润转移的方法实现凝胶表面的图案化,制备过程简单易行,不需要复杂的设备,可以同时实现从2D到3D,从微观到宏观的凝胶图案的制备,制备得到的图案清晰度和精度高。





1. 一种具有表面图案化的凝胶的制备方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

(1) 提供一个表面具有亲水区域和疏水区域的图案化基底;

(2) 向图案化基底表面施加包含水凝胶预聚液和油凝胶预聚液的乳液,预聚液中的水凝胶单体和油凝胶单体在基底表面自组装;

(3) 将所述乳液聚合完全并从所述基底剥离后,得到具有图案化的凝胶;

所述水凝胶预聚液中,水凝胶单体的含量为 $1\text{mol/L} \sim 6\text{mol/L}$;所述水凝胶单体具有 R 结构,其中R为亲水基团,所述亲水基团包括酰胺基团、羧基、羟基、氨基中的任意一种或至少两种的组合;所述油凝胶单体具有  结构,其中R₁为-H、烷基,R₂为酯基,碳链数目为4~18。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述乳液包括水包油乳液或油包水乳液。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,将所述水凝胶预聚液和所述油凝胶预聚液混合后乳化得到所述乳液。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述水凝胶预聚液包括在水中分散的水凝胶单体、水凝胶单体引发剂和水凝胶交联剂;所述油凝胶预聚液包括油凝胶单体、油凝胶单体引发剂和油凝胶交联剂。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述水凝胶单体包括丙烯酰胺、丙烯酸、丙烯酸羟乙酯中的任意一种或至少两种的组合。

6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述水凝胶预聚液中,水凝胶单体的含量为 2.5mol/L 。

7. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述水凝胶单体引发剂包括苯酮类、苯甲酰类。

8. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述水凝胶单体引发剂包括2,2-二氧基苯乙酮和/或2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮。

9. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述水凝胶预聚液中,所述水凝胶单体引发剂的含量为 $0.05\text{mg/mL} \sim 3\text{mg/mL}$ 。

10. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述水凝胶预聚液中,所述水凝胶单体引发剂的含量为 0.5mg/mL 。

11. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述水凝胶交联剂包括多异氰酸酯类、多元胺类、多元醇类、缩水甘油醚类、有机过氧化物类、有机硅类、金属有机化合物类、无机物类。

12. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述水凝胶交联剂包括无机纳米粘土片和/或N,N-亚甲基双丙烯酰胺。

13. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述水凝胶预聚液中,所述水凝胶交联剂的含量为 $1\text{wt}\% \sim 16\text{wt}\%$,或 $0.05\text{wt}\% \sim 1\text{wt}\%$ 的N,N-亚甲基双丙烯酰胺。

14. 如权利要求13所述的制备方法,其特征在于,所述水凝胶预聚液中,所述水凝胶交联剂为含量 $8\text{wt}\%$ 的无机纳米粘土片或 $0.4\text{wt}\%$ 的N,N-亚甲基双丙烯酰胺。

15. 如权利要求1~14之一所述的制备方法,其特征在于,所述油凝胶单体包括丙烯酸

酯类和/或甲基丙烯酸酯类。

16. 如权利要求1~14之一所述的制备方法,其特征在于,所述油凝胶9单体与水凝胶单体的摩尔比为5:1-1:5。

17. 如权利要求16所述的制备方法,其特征在于,所述油凝胶单体与水凝胶单体的摩尔比为2:1。

18. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述油凝胶单体引发剂包括苯酮类、苯甲酰类。

19. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述油凝胶单体引发剂包括2,2-二乙氧基苯乙酮。

20. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述油凝胶预聚液中,所述油凝胶单体引发剂的含量为0.02wt%~0.3wt%。

21. 如权利要求20所述的制备方法,其特征在于,所述油凝胶预聚液中,所述油凝胶单体引发剂的含量为0.08wt%。

22. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述油凝胶交联剂包括多异氰酸酯类、多元胺类、多元醇类、缩水甘油醚类、有机过氧化物类、有机硅类、金属有机化合物类、无机物类。

23. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述油凝胶交联剂包括二甲基丙烯酸乙二醇酯和/或聚乙二醇二甲基丙烯酸酯。

24. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述油凝胶预聚液中,所述油凝胶交联剂的含量为0.1wt%~8wt%。

25. 如权利要求24所述的制备方法,其特征在于,所述油凝胶预聚液中,所述油凝胶交联剂的含量为4wt%。

26. 如权利要求1~14、17~25之一所述的制备方法,其特征在于,所述乳液通过乳化获得,乳化的功率为300W~800W,乳化时间为0.5min-3min。

27. 如权利要求1~14、17~25之一所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述凝胶化方法为交联聚合。

28. 如权利要求27所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述凝胶化方法为光照聚合。

29. 如权利要求28所述的制备方法,其特征在于,光照功率为200W~800W,聚合时间为10min~60min。

30. 如权利要求1~14、17~25之一所述的制备方法,其特征在于,所述图案化基底为一平面,或由一个或多个表面构成的立体结构。

31. 如权利要求30所述的制备方法,其特征在于,所述立体结构包括球体、圆柱体、棱柱体、椎体或台体中的任意一种或至少两种的组合。

32. 如权利要求1~14、17~25之一所述的制备方法,其特征在于,所述图案化基底的制备方法为通过对所述基底进行亲水处理使基底表面具有亲水区域,对所述基底进行疏水处理使基底表面具有疏水区域。

33. 如权利要求27所述的制备方法,其特征在于,所述图案化基底的制备方法为通过对所述基底进行亲水处理使基底表面具有亲水区域,对所述基底进行疏水处理使基底表面具有疏水区域。

34. 如权利要求28~29之一所述的制备方法,其特征在于,所述图案化基底的制备方法为通过对所述基底进行亲水处理使基底表面具有亲水区域,对所述基底进行疏水处理使基底表面具有疏水区域。

35. 如权利要求32所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括掩膜法和/或分步处理法。

36. 如权利要求33所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括掩膜法和/或分步处理法。

37. 如权利要求34所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括掩膜法和/或分步处理法。

38. 如权利要求32~37之一所述的制备方法,其特征在于,所述分步处理法是按照预定的图案将所述基底拆分后分别进行亲水处理和/或疏水处理,然后将拆分后的基底按照预定的图案进行组装的方法。

39. 如权利要求32~37之一所述的制备方法,其特征在于,所述亲水处理为氧等离子体处理。

40. 如权利要求39所述的制备方法,其特征在于,氧等离子体处理时间为4min~15min。

41. 如权利要求40所述的制备方法,其特征在于,氧等离子体处理时间为10min。

42. 如权利要求32~37之一所述的制备方法,其特征在于,所述疏水处理为使用疏水材料对所述区域进行处理。

43. 如权利要求42所述的制备方法,其特征在于,所述疏水材料包括氟硅烷分子或硅烷分子。

44. 如权利要求42所述的制备方法,其特征在于,所述疏水处理的处理方法包括气相修饰或液相修饰。

45. 如权利要求42所述的制备方法,其特征在于,所述疏水处理的时间为3h~10h。

46. 如权利要求42所述的制备方法,其特征在于,所述疏水处理的时间为6h。

47. 一种表面图案化凝胶,其特征在于,所述表面图案化凝胶具有不同浸润性的第一表面区和第二表面区;

所述表面图案化凝胶通过权利要求1~46之一所述的制备方法制备得到。

48. 如权利要求47所述的一种表面图案化凝胶,其特征在于,所述第一表面区的接触角为 65° ~ 120° ,所述第二表面区的接触角为 5° ~ 45° 。

49. 如权利要求47所述的一种表面图案化凝胶,其特征在于,所述第一表面区富集有亲油基团;所述第二表面区富集有亲水基团。

50. 如权利要求49所述的一种表面图案化凝胶,其特征在于,所述亲油基团包括烷基、酯基、醚基、芳香基中的任意一种或至少两种的组合。

51. 如权利要求49所述的一种表面图案化凝胶,其特征在于,所述亲水基团包括酰胺基团、羧基、羟基、氨基中的任意一种或至少两种的组合。

52. 如权利要求47所述的一种表面图案化凝胶,其特征在于,所述第一表面区和第二表面区的深度均各自独立地选自 $4\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 。

53. 一种如权利要求47~52之一所述的表面图案化凝胶的用途,其特征在于,所述表面图案化凝胶用于图案转印、DNA分子和/或荧光分子的检测、各向异性粘附中的任意一种或

至少两种的组合。

54. 一种图案转印印章,其特征在于,所述图案转印印章包括如权利要求47~52之一所述的表面图案化凝胶,所述表面图案化凝胶的第一表面区和第二表面区在同一表面。

55. 如权利要求54所述的一种图案转印印章,其特征在于,在所述图案转印印章中,所述表面图案化凝胶的第二表面区吸收水溶性染料,和/或所述表面图案化凝胶的第一表面区吸收油溶性染料。

56. 一种如权利要求54或55所述的图案转印印章的使用方法,所述方法包括如下步骤:
在所述图案转印印章表面覆盖水凝胶预聚液,紫外光照射使水凝胶预聚液聚合,聚合完后,将聚合的水凝胶从所述转印印章上剥离下来,实现图案转印。

57. 如权利要求56所述的一种图案转印印章的使用方法,其特征在于,所述水凝胶预聚液包括在水中分散的水凝胶单体、水凝胶单体引发剂和水凝胶交联剂。

一种具有表面图案化的凝胶、制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明属于凝胶领域,具体涉及一种具有表面图案化的凝胶、制备方法和用途、包含其的图案转印印章和使用方法,更进一步涉及一种利用固/液界面的亲/疏水相互作用制备的表面图案化凝胶、制备方法和用途、包含其的图案转印印章和使用方法。

背景技术

[0002] 图案化凝胶可用于对DNA、荧光分子的检测、智能驱动、生物分子筛选、诱导细胞分化等,在实际生活中具有广阔的应用前景,因此,图案化凝胶的制备方法受到广泛关注。现有技术中有多种方法可实现对凝胶的图案化,例如利用光刻法对一种光可降解的聚乙二醇基水凝胶实现图案化,紫外光可以在时间和空间上调节该凝胶的理化性质,并在体相实现纳米级的图案化,但该方法对凝胶的种类有很高的要求,且无法实现表面图案化。通过3D/4D打印方法可以实现对凝胶的图案化,但是需要复杂的3D/4D打印设备,且所制备的图案为体相图案。软刻蚀技术采用模板复形的方法,将凝胶预聚液灌注到具有特定结构的表面,在光聚合后,将固化后的凝胶从基底上剥离下来,即可复形得到具有特定图案的结构,但该方法只可以复形得到具有凹凸结构的3D图案,无法得到2D图案,且图案的精度有限。计算机辅助离子喷墨打印技术能够在在大尺寸水凝胶样品的表面上直接打印批量的、非常复杂的图案,但对凝胶的种类有限制,精度很低,只在亚微米级别。通过电子束刻蚀技术可以在硅表面构筑精细的含胺基的低聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯热响应性聚合物图案,但该方法同样存在设备昂贵,耗时长,对凝胶种类要求高的问题。

[0003] 因此,制备图案化凝胶的现有技术普通存在以下问题:对凝胶的种类有很大的限制,设备昂贵,制备复杂;往往只能实现对凝胶的自体图案化,很难实现对凝胶的表面图案化;部分方法精度较低,无法同时实现2D和3D的图案等。因此,本领域需要开发一种能够解决上述问题的表面图案化凝胶的制备方法。

发明内容

[0004] 针对现有技术中存在的上述问题,本发明提供一种具有表面图案化的凝胶的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0005] (1) 提供一个表面具有亲水区域和疏水区域的图案化基底;

[0006] (2) 向图案化基底表面施加包含水凝胶预聚液和油凝胶预聚液的乳液,预聚液中的水凝胶单体和油凝胶单体在固液界面进行自组装;

[0007] (3) 将所述乳液聚合完全并从所述基底剥离后,得到具有图案化的凝胶。


[0008] 将乳液施加到表面具有亲水区域和疏水区域的图案化基底上后,由于固/液界面的亲/疏水相互作用的诱导效应,乳液液滴会发生定向运动,亲水单体会因为亲水相互作用而向基底的亲水区域运动,相反,疏水单体会因为疏水相互作用而向基底的疏水区域运动,即乳液接触亲水区域的部分在凝胶化后成为亲水水凝胶的表面区域,接触疏水区域的部分凝胶化后成为疏水油凝胶的表面区域。因此,基底表面由于浸润性差异形成的图案可

以被完美地转移到凝胶表面,即可得到表面图案化的凝胶。

[0009] 本发明通过选择包含水凝胶预聚液和油凝胶预聚液的乳液作为图案化凝胶的前驱体,利用基底表面浸润性的差异,通过亲/疏水相互作用的诱导效应,实现乳液中的亲水单体和疏水单体的定向迁移,并通过聚合成型,得到表面图案化的凝胶。表面图案化凝胶图案的大小和维度由基底来决定,二维基底可以制备二维凝胶,三维基底可以制备三维立体凝胶;凝胶图案大小可以从微观(几微米到几百微米)到宏观(从几百微米到几十厘米)。因此,通过一种简单的制备方法,可以同时实现从2D到3D,从宏观到微观的凝胶图案的制备,制备得到的图案清晰度和精度高。

[0010] 优选地,所述乳液包括水包油乳液或油包水乳液;将所述水凝胶预聚液和所述油凝胶预聚液混合后乳化得到所述乳液;所述水凝胶预聚液包括在水中分散的水凝胶单体、水凝胶单体引发剂和水凝胶交联剂;所述油凝胶预聚液包括油凝胶单体、油凝胶单体引发剂和油凝胶交联剂。

[0011] 所述乳液包括水包油乳液或油包水乳液,也可以使用水包油包水乳液或油包水包油乳液,以及其他包含亲水单体和疏水单体的乳液,只要能够形成包含水相和油相的两相或多相乳液即可。所述乳液由水凝胶预聚液和油凝胶预聚液通过超声后乳化得到稳定的乳液。所述在水中分散的水凝胶单体在引发剂和交联剂作用下发生交联聚合,形成亲水的水凝胶;所述油凝胶单体在引发剂和交联剂的作用下发生交联聚合,形成疏水的油凝胶。水凝胶和油凝胶通过界面聚合反应实现紧密的结合。

[0012] 优选地,所述水凝胶单体具有  结构,其中R为亲水基团,所述亲水基团包括酰胺基团、羧基、羟基、氨基中的任意一种或至少两种的组合。

[0013] 优选地,所述水凝胶单体包括丙烯酰胺、丙烯酸、丙烯酸羟乙酯中的任意一种或至少两种的组合。

[0014] 水凝胶单体具有亲水基团,选择合适的亲水基团,使亲水单体能够和基底表面亲水区域的修饰分子产生亲水相互作用,并实现向基底亲水区域的有效迁移,亲水相互作用越强越好,从而保证图案的边界清晰、连续和图案的完整性。

[0015] 优选地,所述水凝胶预聚液中,水凝胶单体的含量为1mol/L~6mol/L,例如1.0mol/L、1.5mol/L、2.0mol/L、2.5mol/L、3.0mol/L、3.5mol/L、4.0mol/L、4.5mol/L、5.0mol/L、5.5mol/L、6.0mol/L等,优选2.5mol/L。

[0016] 水凝胶预聚液中水凝胶单体含量低于1mol/L,则水凝胶的力学强度较差,且可向界面运动的单体量较少,造成图案完整性降低;水凝胶单体含量高于6mol/L,则水凝胶单体不易均匀分散,同样影响图案的完整性。

[0017] 优选地,所述水凝胶单体引发剂包括苯酮类、苯甲酰类,优选2,2-二乙氧基苯乙酮和/或2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮;优选地,所述水凝胶预聚液中,所述水凝胶单体引发剂的含量为0.05mg/mL~3mg/mL,例如0.05mg/mL、0.1mg/mL、0.5mg/mL、1.0mg/mL、1.5mg/mL、2mg/mL、2.5mg/mL、3mg/mL等,优选0.5mg/mL。


[0018] 能够引发所述水凝胶单体聚合的引发剂均可使用,优选2,2-二乙氧基苯乙酮和/或2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮;当水凝胶预聚液中水凝胶单体聚合引发剂的含量低于0.05mg/mL时,光聚合不完全;水凝胶单体聚合引发剂的含量高于3mg/mL时,则聚合过程中容易发生爆聚,导致聚合不均匀,力学强度低,影响制备的表面图案化凝胶的机械

性能。

[0019] 优选地,所述水凝胶交联剂包括多异氰酸酯类、多元胺类、多元醇类、缩水甘油醚类、有机过氧化物类、有机硅类、金属有机化合物类、无机物类,优选无机纳米粘土片和/或N,N-亚甲基双丙烯酰胺;

[0020] 优选地,所述水凝胶预聚液中,所述水凝胶交联剂的含量为1wt%~16wt%,例如1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%、15wt%、16wt%,优选所述水凝胶交联剂为含量8wt%的无机纳米粘土片,或0.05wt%~1wt%的N,N-亚甲基双丙烯酰胺,例如0.05wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.6wt%、0.7wt%、0.8wt%、0.9wt%、1wt%,优选0.4wt%的N,N-亚甲基双丙烯酰胺。

[0021] 能够使所述水凝胶单体交联的交联剂均可使用,优选无机纳米粘土片和/或N,N-亚甲基双丙烯酰胺;当水凝胶预聚液中水凝胶交联剂的含量低于1wt%时,则预聚液交联程度较低,对凝胶形成造成不利影响;水凝胶交联剂的含量高于16wt%时,在水中的分散均匀性较差,造成凝胶的机械强度降低。

[0022] 优选地,所述油凝胶单体具有  结构,其中R₁为-H、烷基,R₂为烷基、酯基、醚基、芳香基中的任意一种或至少两种的组合,碳链数目为4~18;优选地,所述油凝胶单体包括丙烯酸酯类和/或甲基丙烯酸酯类。

[0023] 油凝胶单体具有疏水基团,选择合适的疏水基团,使疏水单体能够和基底表面修饰的疏水分子发生疏水相互作用,实现向基底疏水区域的有效迁移,从而保证图案的边界清晰、连续和图案的完整性。

[0024] 所述油凝胶单体中碳链数目小于4时,油凝胶单体与修饰的疏水分子间疏水相互作用不够强,容易造成图案的缺陷;碳链数目大于18时,油凝胶单体在常温时为固态,难以与水凝胶预聚液形成稳定的乳液。

[0025] 优选地,所述油凝胶单体与水凝胶单体的摩尔比为5:1-1:5,例如5:1、4:1、3:1、2:1、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5,优选2:1;

[0026] 选择合适的油/水凝胶单体比例使最终形成的图案化凝胶具有良好的性能,油凝胶含量的增加可以使油水凝胶的机械性能提升,当油/水凝胶单体比例小于1:5时,在疏水区域难以诱导形成完整的油膜,且凝胶的机械性能较差;当油/水凝胶单体比例大于5:1时,油凝胶预聚液和水凝胶预聚液形成的乳液不稳定,在交联完全前易发生分层。

[0027] 优选地,所述油凝胶单体引发剂包括苯酮类、苯甲酰类,优选2,2-二乙氧基苯乙酮;所述油凝胶预聚液中,所述油凝胶单体引发剂的含量为0.02wt%~0.3wt%,例如0.02wt%、0.05wt%、0.1wt%、0.15wt%、0.2wt%、0.25wt%、0.3wt%,优选0.08wt%;

[0028] 能够引发所述油凝胶单体聚合的引发剂均可使用,优选2,2-二乙氧基苯乙酮;当油凝胶预聚液中油凝胶单体聚合引发剂的含量低于0.02wt%时,光聚合不完全,油凝胶单体聚合引发剂的含量高于0.3wt%时,则聚合过程中容易发生爆聚,导致聚合不均匀,力学强度低,影响制备的表面图案化凝胶的机械性能。

[0029] 优选地,所述油凝胶交联剂包括多异氰酸酯类、多元胺类、多元醇类、缩水甘油醚类、有机过氧化物类、有机硅类、金属有机化合物类、无机物类,优选二甲基丙烯酸乙二醇酯

和/或聚乙二醇二甲基丙烯酸酯;优选地,所述油凝胶预聚液中,所述油凝胶交联剂的含量为0.1wt%~8wt%,例如0.5wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%、2.5wt%、3wt%、3.5wt%、4wt%、4.5wt%、5wt%、5.5wt%、6wt%、6.5wt%、7wt%、8wt%,优选4wt%。

[0030] 能够使所述油凝胶单体交联的交联剂均可使用,优选二甲基丙烯酸乙二醇酯和/或聚乙二醇二甲基丙烯酸酯;当油凝胶预聚液中油凝胶交联剂的含量低于0.1wt%时,则预聚液交联程度较低,对凝胶形成造成不利影响;油凝胶交联剂的含量高于8wt%时,则聚合后的凝胶较脆,导致图案化凝胶的机械强度降低。

[0031] 优选地,所述乳液通过乳化获得,乳化的功率为300W~800W,例如300W、400W、500W、600W、700W、800W,优选585W,乳化时间为0.5min~3min,例如0.5min、1min、1.5min、2min、2.5min、3min,优选1min;

[0032] 乳液通过超声乳化过程实现均匀混合并使得乳液稳定,如果乳化功率低于300W或乳化时间低于0.5min,则乳液的均匀稳定性较差,如果乳化功率高于800W或乳化时间高于3min,则会由于超声功率高,时间长,使得溶液的温度升高,容易造成溶液挥发。

[0033] 优选地,步骤(3)所述凝胶化方法为交联聚合,优选为光照聚合,优选光照功率为200W~800W,例如200W、300W、400W、500W、600W、700W、800W,优选500W,聚合时间为10min~60min,例如10min、20min、30min、40min、50min、60min。

[0034] 通过光照使包含水凝胶预聚液和油凝胶预聚液的乳液交联聚合,形成不流动的凝胶状,光的引发功率由选择的光引发剂决定。

[0035] 表面图案化凝胶的大小和维度由基底决定,选择不同的基底,则可制备具有不同维度(二维、三维)、不同大小的凝胶,作为优选技术方案,所述图案化基底为一平面,或由一个或多个表面构成的立体结构;优选地,所述立体结构包括球体、圆柱体、棱柱体、椎体或台体中的任意一种或至少两种的组合。

[0036] 表面图案化凝胶的维度由基底决定,当图案化基底为一平面时,制备的表面图案化凝胶为一个具有二维结构的片体;当图案化基底为由一个或多个表面构成的立体结构时,向立体结构中施加乳液后交联聚合,并从立体结构中取出后,制备的图案化凝胶为三维立体结构。表面图案化凝胶的大小由基底决定,凝胶大小可以从微观(几微米到几百微米)到宏观(从几百微米到几十厘米)。

[0037] 所述图案化基底的制备方法为通过对所述基底进行亲水处理使基底表面具有亲水区域,对所述基底进行疏水处理使基底表面具有疏水区域。

[0038] 优选地,所述亲水处理为氧等离子体处理,优选氧等离子体处理时间可以为4min~15min,例如4min、5min、6min、7min、8min、9min、10min、11min、12min、13min、14min、15min,优选10min。

[0039] 通过氧等离子体处理洗净的基底,使基底表面修饰羟基,呈超亲水状态。若氧等离子体处理时间小于4min,则表面修饰的羟基数不多,表面亲水性不够,使得基底和水凝胶的亲水相互作用力弱,图案会产生缺陷;处理时间大于15min,则易对基底表面的胶带,光刻胶等造成损害,影响修饰效果。

[0040] 优选地,所述疏水处理为使用疏水材料对所述区域进行处理;优选地,所述疏水材料包括氟硅烷分子或硅烷分子;优选地,所述疏水处理的处理方法包括气相修饰或液相修饰。

[0041] 通过气相或液相缩合反应,在基底表面修饰疏水材料,使基底表面呈疏水状态,疏水材料包括氟硅烷分子、硅烷分子或其它可使表面修饰为疏水状态的分子,优选氟硅烷分子包括1H,1H,2H,2H-全氟癸基三甲氧基(三乙氧基、三氯)硅烷或1H,1H,2H,2H-全氟辛基三甲氧基(三乙氧基、三氯)硅烷;优选硅烷分子包括正丁基三甲氧基(三乙氧基、三氯)硅烷、正己基三甲氧基(三乙氧基、三氯)硅烷、正辛基三甲氧基(三乙氧基、三氯)硅烷、十二烷基三甲氧基(三乙氧基、三氯)硅烷、十六烷基三甲氧基(三乙氧基、三氯)硅烷或十八烷基三甲氧基(三乙氧基、三氯)硅烷中的任意一种。

[0042] 优选地,所述疏水处理的时间为3h~10h,例如3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h,进一步优选6h。

[0043] 通过氟硅烷或硅烷分子进行气相/液相缩合反应,使基底表面呈疏水状态。若疏水修饰时间小于3h,则表面修饰的疏水分子不多,表面疏水性不够,疏水相互作用较弱,造成图案化凝胶的图案有缺陷;处理时间大于10h,基底表面的疏水性也不会进一步提高。

[0044] 优选地,所述图案化基底的制备方法包括掩膜法和/或分步处理法;

[0045] 作为可选技术方案,当图案化基底为一平面时,使用掩膜法制备图案化基底,所述掩膜法包括如下步骤:

[0046] (a) 对所述基底表面进行亲水处理,再进行疏水处理;

[0047] (b) 在所述基底表面按照预设图案,放置掩膜,仅暴露预设的亲水区域;

[0048] (c) 对暴露的预设的亲水区域进行亲水处理;

[0049] (d) 移去掩膜,形成具有亲水区域和疏水区域的图案化基底。

[0050] 作为又一可选技术方案,当图案化基底为一平面时,使用掩膜法制备图案化基底,所述掩膜法还可包括如下步骤:

[0051] (a') 对基底表面进行亲水处理;

[0052] (b') 在所述基底表面按照预设图案,放置掩膜,仅暴露预设的疏水区域;

[0053] (c') 对暴露的预设的疏水区域进行疏水处理;

[0054] (d') 移去掩膜,形成具有亲水区域和疏水区域的图案化基底。

[0055] 优选地,所述掩膜材料包括胶带、光刻胶或其它可以在基底表面构筑裸露图案化区域的物质,要在基底上得到更高精度的图案,优选使用光刻胶作为掩膜材料。

[0056] 优选地,掩膜可通过如下方法制备:在基底表面均匀地、轻轻地贴上一层胶带(不要留气泡)或旋涂上一层光刻胶,用画图软件画出特定的图案,用激光标刻机在胶带或用光掩膜版在光刻胶上打出图案,并使图案暴露出来,在表面亲/疏水区域构筑完成后,将剩余的胶带撕下来或剩余的光刻胶洗掉,即形成具有预设图案的基底。

[0057] 优选地,所述亲水区域和疏水区域位于基底的同一表面;在步骤(2)中向基底表面施加乳液之前,按照与图案化基底的亲水区域和疏水区域的相对的方式放置第二基底,并在所述两个基底间加入垫片,以维持两个基底之间的空隙;将乳液滴加在所述空隙内,直至填满整个空隙;再将乳液进行交联聚合,得到表面图案化的凝胶。

[0058] 优选地,所述垫片厚度为200 μm ~3mm,优选1mm。

[0059] 作为优选技术方案,当图案化基底为由一个或多个表面构成的立体结构时,使用分步处理法制备图案化基底,所述分步处理法包括如下步骤:

[0060] 按照预定的图案将所述基底拆分后分别进行亲水处理和/或疏水处理,然后将拆

分后的基底按照预定的图案进行组装。优选地,所述基底为具有内部空间的立体结构,优选为一具有内表面的模具,将所述模具拆分成至少两部分,分别对各部分的内表面进行亲水处理和/或疏水处理,然后将拆分后的模具合并,形成内表面被亲水区域和疏水区域图案化的具有内部空间的模具,将凝胶乳液灌注到所述模具中进行聚合后取出,可得到图案化凝胶的立体结构。

[0061] 本发明目的之二是提供一种表面图案化凝胶,所述表面图案化凝胶具有不同浸润性的第一表面区和第二表面区;

[0062] 优选地,所述表面图案化凝胶通过如目的一所述的制备方法制备得到;

[0063] 优选地,所述第一表面区的接触角为 $65^{\circ} \sim 120^{\circ}$,所述第二表面区的接触角为 $5^{\circ} \sim 45^{\circ}$;

[0064] 优选地,所述第一表面区富集有亲油基团,所述第二表面区富集有亲水基团;

[0065] 优选地,所述亲油基团包括烷基、酯基、醚基、芳香基中的任意一种或至少两种的组合;

[0066] 优选地,所述亲水基团包括酰胺基团、羧基、羟基、氨基中的任意一种或至少两种的组合。

[0067] 所述表面图案化凝胶的第一表面区为油凝胶区域,富集有亲油基团,对应图案化基底的疏水区域,是由于乳液中的疏水单体由于疏水相互作用定向运动到基底的疏水区域;第二表面区为水凝胶区域,富集有亲水基团,对应图案化基底的亲水区域,是由于乳液中的亲水单体由亲水相互作用定向运动到基底的亲水区域。

[0068] 优选地,所述第一表面区和第二表面区的深度均各自独立地选自 $4\mu\text{m}$

[0069] $\sim 20\mu\text{m}$ 。

[0070] 由于亲/疏水诱导效应只存在于固/液界面,乳液体相中不会发生亲水单体和疏水单体的定向运动,因此乳液凝胶化后,亲疏水图案仅存在于凝胶的表面,图案的深度各自独立地选自 $4\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。而凝胶的厚度对表面图案化没有影响,不管凝胶厚度多厚,凝胶的图案化只发生在表面。

[0071] 本发明目的之三是提供一种如目的二所述的表面图案化凝胶的用途,其特征在于,所述表面图案化凝胶用于图案转印、DNA分子和/或荧光分子的检测、各向异性粘附中的任意一种或至少两种的组合。

[0072] 在表面图案化凝胶表面施加水溶性染料或油溶性染料,可用于图案转印;将表面图案化凝胶的亲水区域滴加具有DNA分子和/或荧光分子的溶液,可用于对DNA分子和/或荧光分子的检测;使表面图案化凝胶表面的至少一个区域为水凝胶,至少一个区域为油凝胶,则由于油凝胶和水凝胶的粘度差异可制备各向异性粘附材料。

[0073] 本发明目的之四是提供一种图案转印印章,所述图案转印印章包括如目的二所述的表面图案化凝胶,所述表面图案化凝胶的第一表面区和第二表面区在同一表面;

[0074] 优选地,在所述图案转印印章中,所述表面图案化凝胶的第二表面区吸收水溶性染料,和/或所述表面图案化凝胶的第一表面区吸收油溶性染料。

[0075] 在图案转印印章中,表面图案化凝胶的第一表面区为疏水区域,因此只能被油溶性染料染色,第二表面区为亲水区域,因此只能被水溶性染料染色,通过施加不同颜色的水溶性染料和/或油溶性染料,则凝胶表面可呈现出预设的图案,并可用于图案转印。

[0076] 本发明目的之五是提供一种如目的四所述的图案转印印章的使用方法,所述方法包括如下步骤:

[0077] 在所述图案转印印章表面覆盖水凝胶预聚液,紫外光照射使水凝胶预聚液聚合,聚合完后,将聚合后的凝胶从所述转印印章上剥离下来,实现图案转印。

[0078] 优选地,所述水凝胶预聚液包括在水中分散的水凝胶单体、水凝胶单体引发剂和水凝胶交联剂。

[0079] 在图案转印印章的表面施加水凝胶预聚液,紫外光照射使水凝胶预聚液聚合的过程中,印章表面的水溶性染料扩散进入水凝胶对应区域的内表面,聚合的水凝胶从转印印章上剥离下来,实现图案转印。

[0080] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0081] (1) 本发明通过选择包含水凝胶预聚液和油凝胶预聚液的乳液作为图案化凝胶的前驱体,利用基底表面浸润性的差异,通过界面亲/疏水相互作用的诱导效应,实现乳液中的水凝胶单体和油凝胶单体的定向迁移,可直接通过浸润转移的方法实现凝胶表面的图案化,制备过程简单易行,不需要复杂的设备。

[0082] (2) 在优选技术方案中,本发明通过选择合适的水凝胶单体和油凝胶单体,以及水凝胶预聚液、油凝胶预聚液的组成和配比,使界面的定向诱导和转移发生完全,从而使制备的图案化凝胶的图案边界清晰,精度高。

[0083] (3) 在优选技术方案中,本发明通过选择合适乳液组成和配比,通过控制乳化和聚合条件,可使制备的表面图案化凝胶具有优异的机械性能、耐溶胀性、可拉伸性等性能,使表面图案化凝胶在众多场景中的应用成为可能。

[0084] (4) 由于亲/疏水相互作用诱导效应只存在于固/液界面,因此本发明可以制备表面图案化的凝胶,凝胶体相不产生图案化,且凝胶的整体厚度对表面图案化不产生影响,无论凝胶厚度如何,凝胶的图案化也只发生在表面。即,本发明制备的图案化凝胶除图案化表面外,凝胶体相不发生变化,图案化过程不会影响凝胶的整体性能,非图案化的表面在用于其它用途时也不受到影响。

[0085] (5) 本发明制备的表面图案化凝胶的大小和维度可调可控,通过改变基底形状或结构,可以制备任意图案或形状的二维结构凝胶,也可以制备任意形状的三维立体凝胶。凝胶图案大小可以从微观(几微米到几百微米)到宏观(从几百微米到几十厘米)。

[0086] (6) 本发明的图案化凝胶制备方法可适用于多种凝胶,使用范围广。

[0087] (7) 本发明制备的表面图案化凝胶适用于多种应用场景,可作为转印印章用于图案转印,可作为检测平台检测DNA分子、荧光分子的强度,也可以用于各向异性粘附,具有十分广阔的应用前景。

[0088] (8) 本发明制备的表面图案化凝胶被拉伸后,不会发生图案断裂等情况,仍然能够保持图案的完整性和连续性,在转印过程后,可以在水凝胶表面得到拉伸的图案。

附图说明

[0089] 图1为本申请不同单体制备的表面图案化凝胶图案清晰度对比;

[0090] 图2为本申请表面图案化凝胶表面油/水凝胶区域的浸润性;

[0091] 图3为本申请表面图案化凝胶样品的厚度对表面图案化的影响;

- [0092] 图4为本申请制备的表面图案化凝胶的耐溶胀性能；
[0093] 图5为本申请制备的表面图案化凝胶的可拉伸性能；
[0094] 图6为本申请制备的表面图案化凝胶图案的可转移性；
[0095] 图7为本申请制备的表面图案化凝胶被拉伸后转印得到拉伸的图案；
[0096] 图8为本申请制备的表面图案化凝胶图案对荧光分子的检测性能；
[0097] 图9为本申请制备的宏观3D水凝胶图案；
[0098] 图10为本申请制备的宏观水凝胶图案(a)和油凝胶图案(b)；
[0099] 图11为本申请制备的微观水凝胶图案(a)和油凝胶图案(b)；
[0100] 图12为本申请制备的宏观水凝胶和油凝胶的复合图案。

具体实施方式

- [0101] 下面通过具体实施方式来进一步说明本申请的技术方案。
- [0102] 本领域技术人员应该明了,实施例仅仅是帮助理解本申请,不应视为对本申请的具体限制。
- [0103] 实施例1
- [0104] 一种具有表面图案化的凝胶的制备方法,所述方法包括如下步骤:
- [0105] (1) 提供一个表面具有亲水区域和疏水区域的图案化基底,图案化基底通过如下步骤制备:
- [0106] (1-1) 通过氧等离子体处理洗净的玻璃片,氧等离子体处理时间为10min,功率为160W,使玻璃片表面修饰羟基,呈超亲水状态;再通过气相或液相缩合反应,在玻璃片表面修饰氟硅烷,氟硅烷为1H,1H,2H,2H-全氟癸基三甲氧基硅烷,使其呈疏水状态;
- [0107] (1-2) 在玻璃片的疏水表面均匀地、轻轻地贴上一层胶带;
- [0108] (1-3) 用画图软件画出特定的图案,用激光标刻机在胶带上打出图案,将有图案地方的胶带撕下来;接着用氧等离子体处理,氧等离子体处理时间为10min,功率为160W,没有胶带(被撕下)的地方呈超亲水状态,被胶带覆盖的地方仍为疏水状态;
- [0109] (1-4) 将剩余的胶带撕下来,即可得到表面具有亲水区域和疏水区域的图案化基底;
- [0110] (2) 向图案化基底表面施加包含水凝胶预聚液和油凝胶预聚液的乳液,预聚液中的亲水单体和疏水单体在所述基底表面自组装;制备水凝胶预聚液:在60mL水中加入0.15mol水凝胶单体丙烯酸胺、4.8g交联剂纳米粘土和30mg光引发剂2,2-二乙氧基苯乙酮,分散得到水凝胶预聚液;
- [0111] 制备油凝胶预聚液:将0.3mol油凝胶单体甲基丙烯酸月桂酯、3g的交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯和60mg的光引发剂2,2-二乙氧基苯乙酮混合;
- [0112] 将水凝胶预聚液和油凝胶预聚液按照油凝胶单体和水凝胶单体摩尔比2:1混合,在585W功率下乳化1min得到稳定的乳液;
- [0113] 将得到的乳液滴加在图案化的玻璃片和另一片普通玻璃片中间,玻璃片之间用垫片隔开,预聚液中的水凝胶单体和油凝胶单体在图案化玻璃片基底表面发生自组装;
- [0114] (3) 使所述乳液凝胶化并从所述基底剥离后,得到具有图案化的凝胶;
- [0115] 使油水凝胶乳液进行紫外光照聚合,紫外光聚合功率为500W,光聚合时间为

30min,将交联聚合后的凝胶从基底剥离,得到所述具有图案化的凝胶。

[0116] 实施例2~7

[0117] 与实施例1的区别仅在于,水凝胶单体或油凝胶单体的选择。

[0118] 实施例2中的水凝胶单体为0.15mol丙烯酸羟乙酯。

[0119] 实施例3中的水凝胶预聚液的成分为0.15mol丙烯酸,21.3mL水,31.5mL质量分数为4wt%的聚乙烯醇溶液,121.3mg N,N-亚甲基双丙烯酰胺,126mg 2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮。这是因为带负电的丙烯酸不能被实施例1中的纳米粘土片交联,因此需要更换交联剂,其中4wt%的聚乙烯醇溶液可以作为乳化稳定剂,同时提高水凝胶的机械强度。

[0120] 实施例4中的水凝胶单体为0.15mol N,N-二甲基丙烯酰胺。

[0121] 实施例5中的油凝胶单体为42.7g甲基丙烯酸丁酯。

[0122] 实施例6中的油凝胶单体为51.1g甲基丙烯酸己酯。

[0123] 实施例7中的油凝胶单体为59.5g甲基丙烯酸异辛酯。

[0124] 实施例8~15

[0125] 与实施例1的区别仅在于,水凝胶预聚液中单体含量、引发剂种类及含量、交联剂种类及含量。

[0126] 实施例8中的水凝胶预聚液中单体的含量为0.06mol。

[0127] 实施例9中的水凝胶预聚液中单体的含量为0.36mol。

[0128] 实施例10中的水凝胶预聚液中光引发剂的含量为3mg。

[0129] 实施例11中的水凝胶预聚液中光引发剂的含量为180mg。

[0130] 实施例12中的水凝胶预聚液中光引发剂的种类为2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮,含量为60mg。

[0131] 实施例13中的水凝胶预聚液中交联剂的含量为0.6g。

[0132] 实施例14中的水凝胶预聚液中交联剂的含量为9.6g。

[0133] 实施例15中的水凝胶预聚液中交联剂的种类为N,N-亚甲基双丙烯酰胺,含量为240mg。

[0134] 实施例16~22

[0135] 与实施例1的区别仅在于,油凝胶预聚液中单体含量、引发剂种类及含量、交联剂种类及含量。

[0136] 实施例16中的油凝胶单体与水凝胶单体的摩尔比为5:1。

[0137] 实施例17中的油凝胶单体与水凝胶单体的摩尔比为1:5。

[0138] 实施例18中的油凝胶预聚液中光引发剂的含量为0.02wt%。

[0139] 实施例19中的油凝胶预聚液中光引发剂的含量为0.3wt%。

[0140] 实施例20中的油凝胶预聚液中交联剂的含量为0.1wt%。

[0141] 实施例21中的油凝胶预聚液中交联剂的含量为8wt%。

[0142] 实施例22中的油凝胶预聚液中交联剂的种类为聚乙二醇二甲基丙烯酸酯,含量为4wt%。

[0143] 实施例23~28

[0144] 与实施例1的区别仅在于,图案化基底处理条件的选择,基底处理条件包括氧等离

子体处理时间、疏水分子选择、疏水处理时间。

[0145] 实施例23中氧等离子体的处理时间为4min。

[0146] 实施例24中氧等离子体的处理时间为15min。

[0147] 实施例25中用于疏水修饰的分子为正辛基三甲氧基硅烷。

[0148] 实施例26中用于疏水修饰的分子为十六烷基三甲氧基硅烷。

[0149] 实施例27中对基底表面进行疏水修饰的时间为2h。

[0150] 实施例28中对基底表面进行疏水修饰的时间为12h。

[0151] 实施例29~30

[0152] 与实施例1的区别仅在于,光照聚合条件的选择。

[0153] 实施例29中紫外光功率为200W,聚合时间为60min。

[0154] 实施例30中紫外光功率为800W,聚合时间为10min。

[0155] 实施例31

[0156] 使用三维模具制备立体凝胶,三维模具为球体和圆柱体。

[0157] 对比例1

[0158] 与实施例1的区别仅在于,使用含水凝胶单体和油凝胶单体的溶液而非乳液,无法形成图案化凝胶。

[0159] 对比例2

[0160] 与实施例1的区别仅在于,仅使用水凝胶,无法得到表面图案化凝胶。

[0161] 应用例一

[0162] 将实施例和对比例1得到的凝胶制备成图案转印印章。对比例1无法形成表面图案化凝胶,因此不进行应用例实验。

[0163] 应用例二

[0164] 将实施例1得到的表面图案化凝胶制备成图案转印印章,将印章进行拉伸后,进行图案转印。

[0165] 应用例三

[0166] 将实施例1得到的表面图案化凝胶用于检测荧光分子,将不同浓度的待测DNA分子通过碱基互补配对与探针结合并实现荧光信号放大,将该溶液滴加到图案化凝胶的表面水凝胶区域,利用荧光共聚焦显微镜,在相同检测条件下,检测含有不同待测浓度DNA反应溶液的荧光强度。

[0167] 性能测试:

[0168] (1) 接触角:测定实施例得到的表面图案化凝胶的第一表面区的接触角和第二表面区的接触角,以及对比例2的水凝胶表面的接触角;

[0169] 测试方法:所有的样品在聚合完全后,利用德国Dataphysics OCA20仪器在室温下测定表面(第一表面和第二表面)的接触角,液滴体积为控制为2 μ L。

[0170] (2) 图案清晰度:在实施例得到的图案化凝胶表面滴加水溶性染料进行染色,计算第一区域多余部分面积和缺失部分面积加和占预设第一区域面积的百分比为A,当A小于5%时,图案清晰度记为优,当A为5%-10%时,图案清晰度记为良。

[0171] (3) 机械性能(可拉伸性能):对实施例和对比例2得到的表面图案化凝胶测试机械性能。

[0172] 测试方法:将凝胶样品切为条状(长6cm,宽1cm,厚2mm)进行拉伸实验。所有实验均使用Mark-10 ESM301电动试验台测试,在测试过程中用夹子夹住条纹的一端,以20mm/min的速度向上拉伸,记录拉伸过程中的应力和应变数据,计算应变为10%时的应力与应变的比值。

[0173] (4) 耐溶胀性:对实施例和对比例得到的表面图案化凝胶测试耐溶胀性。

[0174] 测试方法:将表面图案化凝胶裁剪成1cm×1cm的大小,每一片凝胶的表面中间部位有一个五角星的水凝胶图案(初始长度为0.6cm)。将水凝胶图案区域用亚甲基蓝染成蓝色后,置于不同溶剂中浸泡5h后取出,用相机拍照并测量前后五角星的长度变化。溶胀率的算法为: $Q=L/L_0 \times 100\%$;其中,L为溶胀之后五角星的长度, L_0 为五角星的初始长度。

[0175] (5) 可转移性:对实施例和对比例得到的表面图案化凝胶测试可转移性。

[0176] 测试方法:在局部吸收染料分子的图案化凝胶表面施加水凝胶预聚液,紫外光照射5min-10min,使水凝胶预聚液聚合,也使得转印印章表面的染料分子有足够的时间在固/液界面发生转移,最后将聚合后的凝胶从所述转印印章上剥离下来。若图案化凝胶表面的图案被完整转移到了水凝胶表面,则具有可转移性;否则不具有可转移性。

[0177] (6) 荧光分子检测灵敏度:对实施例1得到的表面图案化凝胶测试荧光分子检测浓度。

[0178] 测试方法:将不同浓度的待测DNA分子通过碱基互补配对与探针结合并实现荧光信号放大,将该溶液滴加到图案化凝胶的表面水凝胶区域,利用荧光共聚焦显微镜,在相同检测条件下,检测含有不同待测浓度DNA反应溶液的荧光强度,计算拟合后的标准曲线,并得出相关系数。

[0179] 测试结果见表1:

[0180] 表1

[0181]

实例	第一表面区*	第二表面区	图案清晰度	机械性能
	接触角	接触角		
实施例 1	$96.4 \pm 2.4^\circ$	$20.7 \pm 2.5^\circ$	优	模量 67 kPa
实施例 2	$98.3 \pm 1.8^\circ$	$26.9 \pm 0.9^\circ$	优	模量 123 kPa
实施例 3	$99.7 \pm 2.1^\circ$	$18.2 \pm 1.1^\circ$	优	模量 165 kPa
实施例 4	$98.9 \pm 1.4^\circ$	$30.2 \pm 1.7^\circ$	良	模量 85 kPa
实施例 5	$101.3 \pm 1.8^\circ$	$22.6 \pm 2.9^\circ$	良	模量 214 kPa
实施例 6	$96.2 \pm 3.1^\circ$	$21.5 \pm 1.4^\circ$	优	模量 186 kPa
实施例 7	$95.7 \pm 1.2^\circ$	$22.9 \pm 0.8^\circ$	优	模量 157 kPa
实施例 8	$96.8 \pm 2.1^\circ$	$21.6 \pm 1.1^\circ$	优	模量 23 kPa
实施例 9	$95.4 \pm 1.4^\circ$	$20.9 \pm 2.7^\circ$	优	模量 86 kPa
实施例 10	$94.9 \pm 1.8^\circ$	$21.3 \pm 0.9^\circ$	优	模量 20 kPa
实施例 11	$96.1 \pm 2.4^\circ$	$22.5 \pm 2.6^\circ$	优	模量 14 kPa
实施例 12	$95.9 \pm 2.1^\circ$	$20.9 \pm 1.8^\circ$	优	模量 76 kPa
实施例 13	$95.9 \pm 3.1^\circ$	$23.1 \pm 1.5^\circ$	优	模量 21 kPa
实施例 14	$96.6 \pm 1.4^\circ$	$22.7 \pm 2.4^\circ$	优	模量 56 kPa
实施例 15	$95.9 \pm 2.1^\circ$	$20.9 \pm 1.8^\circ$	优	模量 32 kPa
实施例 16	$99.2 \pm 3.2^\circ$	$21.7 \pm 2.5^\circ$	优	模量 236 kPa
实施例 17	$79.4 \pm 1.5^\circ$	$20.4 \pm 3.5^\circ$	优	模量 45 kPa
实施例 18	$96.7 \pm 1.9^\circ$	$21.6 \pm 2.0^\circ$	优	模量 46 kPa
实施例 19	$95.9 \pm 2.1^\circ$	$22.4 \pm 1.5^\circ$	优	模量 40 kPa

[0182]	实施例 20	$96.6 \pm 3.0^\circ$	$23.5 \pm 2.1^\circ$	优	模量 19 kPa
	实施例 21	$97.2 \pm 1.5^\circ$	$22.9 \pm 1.0^\circ$	优	模量 42 kPa
	实施例 22	$95.7 \pm 2.7^\circ$	$20.9 \pm 1.5^\circ$	优	模量 54 kPa
	实施例 23	$96.4 \pm 2.4^\circ$	$36.1 \pm 3.4^\circ$	良	模量 67 kPa
	实施例 24	$95.9 \pm 2.7^\circ$	$20.4 \pm 1.4^\circ$	优	模量 67 kPa
	实施例 25	$96.7 \pm 1.9^\circ$	$21.2 \pm 0.5^\circ$	优	模量 67 kPa
	实施例 26	$97.2 \pm 2.6^\circ$	$20.1 \pm 1.8^\circ$	优	模量 67 kPa
	实施例 27	$81.4 \pm 0.8^\circ$	$21.5 \pm 3.1^\circ$	良	模量 67 kPa
	实施例 28	$98.1 \pm 2.1^\circ$	$21.6 \pm 1.9^\circ$	优	模量 67 kPa
	实施例 29	$96.5 \pm 1.9^\circ$	$22.1 \pm 1.3^\circ$	优	模量 52 kPa
	实施例 30	$95.7 \pm 3.2^\circ$	$22.3 \pm 0.9^\circ$	优	模量 47 kPa
	实施例 31	$96.5 \pm 2.5^\circ$	$20.9 \pm 1.7^\circ$	优	模量 67 kPa
	对比例 1	无法形成图案, 没有第一表面和第二表面		无图案	模量 465 kPa
	对比例 2	无法形成图案, 没有第一表面和第二表面(水凝胶接触角 $23.7 \pm 1.8^\circ$)		无图案	模量 17 kPa

[0183] 从表1可以看出,通过本申请的具有表面图案化的凝胶的制备方法,向具有亲水区域和疏水区域的图案化基底表面施加包含水凝胶预聚液和油凝胶预聚液的乳液,利用预聚液中的水凝胶单体和油凝胶单体在基底表面自组装,可得到具有表面图案化的凝胶。通过对水凝胶单体、油凝胶单体、引发剂、交联剂的含量、种类进行调节,对基底处理时间、疏水材料以及乳液聚合条件进行调节,可以得到预期想要获得的对应产品。

[0184] 1.通过对比实施例1-4得知,水凝胶单体与基底表面亲水区域的亲水基团产生的亲水相互作用越强越好,得到的图案清晰度越好,如图1(a)为实施例1得到的图案化凝胶,图1(b)、图1(c)、图1(d)分别为实施例2、3、4得到的图案化凝胶,水凝胶单体丙烯酸胺(AM)、丙烯酸羟乙酯(HEA)和丙烯酸(AA)产生的图案清晰度为优,水凝胶单体N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA)单体的亲水性没有上述三种水凝胶单体强,界面诱导作用弱,因此图案会产生缺陷,图案清晰度为良。

[0185] 2.通过对比实施例5-7得知,油凝胶单体碳链数目在4~18范围内越大越好,得到的图案清晰度好,如图1(e)、图1(f)、图1(g)分别为实施例5、6、7得到的图案化凝胶,油凝胶单体甲基丙烯酸己酯(HMA)和甲基丙烯酸2-甲基己酯(EMA)产生的图案清晰度为优,油凝胶单体甲基丙烯酸正丁酯(BMA)的疏水碳链没有上述两个油凝胶单体的长,疏水相互作用弱,界面诱导作用不强,因此图案会产生缺陷,图案清晰度为良。

[0186] 3.通过对比实施例8-15得知,水凝胶预聚液中水凝胶单体、引发剂和交联剂含量选择在本发明的范围内,可以制备得到均匀稳定的乳液,通过本发明方法制备的表面图案化凝胶图案清晰度均为优。

[0187] 4.通过对比实施例16-22得知,油凝胶预聚液中油凝胶单体、引发剂和交联剂含量选择在本发明的范围内,可以制备得到均匀稳定的乳液,通过本发明方法制备的表面图案

化凝胶图案清晰度均为优。

[0188] 5. 通过对比实施例23-28得知,选择合适的基底处理条件可使基底具有较好的亲水/疏水性,基底和油水凝胶能够产生亲/疏水诱导效应,对比实施例23中氧等离子体处理时间短,表面修饰的羟基少,亲水相互作用力弱,因此图案会产生缺陷,图案清晰度为良。对比实施例27中疏水修饰时间短,表面修饰的疏水分子少,疏水相互作用力弱,因此图案会产生缺陷,图案清晰度为良。

[0189] 6. 通过对比实施例29-30得知,根据光引发剂选择光照功率和聚合时间在本发明的范围内,可以使乳液交联聚合形成具有一定力学强度的凝胶,通过本发明方法制备的表面图案化凝胶的图案清晰度均为优。

[0190] 7. 通过对比实施例31得知,通过本发明的方法利用三维立体模具制备得到三维图案化凝胶,如图9所示,三维立体图案化凝胶为球体和圆柱体,其中深色部分为染色后的水凝胶区域,浅色部分为未染色的油凝胶区域。

[0191] 8. 本申请实施例1-31得到的表面图案化凝胶形成了亲水区域和疏水区域,第一表面区和第二表面区的接触角如表1所示,图2所示为实施例1的浸润性表征,图中上图为图案化凝胶第一表面区(疏水区域)接触角,下图为第二表面区(亲水区域)接触角。

[0192] 9. 本申请得到的表面图案化凝胶样品的厚度对表面图案化没有影响,不管样品厚度多厚,对凝胶的图案化只发生在凝胶表面,图3所示为实施例1得到的表面图案化凝胶,图中自上而下依次为凝胶厚度1mm、2mm、2.5mm。

[0193] 10. 本申请实施例1、23-31得到的图案化凝胶在不同溶剂中最大溶胀率 $\leq 110\%$,实施例2-22得到的图案化凝胶在不同溶剂中最大溶胀率 $\leq 120\%$,均具有优异的耐溶胀性,图4所示为实施例1的耐溶胀性能表征,图中纵坐标方向为表面图案化凝胶在不同溶剂中的溶胀率,上面五角星图案为对应的表面图案化凝胶的水凝胶区域。

[0194] 11. 本申请实施例1-31得到的表面图案化凝胶的机械性能如表1所示,均具有一定的可拉伸性,在应变为10%时不会发生断裂和破碎,使得表面图案化凝胶用于转印印章或其他用途成为可能;实施例1、4、8、9、12、16、17、22-30得到的图案化凝胶具有可重复拉伸性,凝胶弹性好,可承受较大形变而不断;图5所示为实施例1的往复拉伸性能表征。

[0195] 12. 本申请实施例1-30的应用例制成的图案转印印章均具有图案可转移性,图6(a)-(c)所示为实施例1的应用例的转移性能表征,图6(a)为制备的表面图案化凝胶,(b)为以水凝胶为接收介质得到的表面图案化水凝胶,可按1:1比例完全将图案转移到水凝胶表面,(c)为在水流冲击60s后,图案没有产生任何缺陷,转移的图案十分稳定。

[0196] 13. 本申请实施例1的应用例制成的图案转印印章在拉伸后仍然可实现图案转印,得到拉伸的图案,图7(a)-(d)所示为实施例1的应用例的拉伸转移性能表征,图7(a)为制备的表面图案化凝胶,(b)为对表面图案化凝胶进行拉伸后得到的表面图案化凝胶,(c)为以水凝胶为接收介质得到的表面图案化水凝胶,可按1:1比例完全将拉伸的图案转移到水凝胶表面,(d)为在水流冲击60s后,图案没有产生任何缺陷,转移的图案十分稳定。

[0197] 14. 将实施例1得到的表面图案化凝胶用于检测荧光分子浓度,检测灵敏度高, $R^2 = 0.99554$,图8所示为实施例1的表面图案化凝胶用于荧光分子浓度检测的表征,左图由左到右为随着时间延长(0s-150s)的荧光富集过程。

[0198] 15. 利用本申请的方法可以制备宏观和微观的表面图案化凝胶,图10为实施例1制

备的宏观水凝胶图案和油凝胶图案,其中图10(a)中深色部分为染色后的水凝胶区域,白色部分为未染色的油凝胶区域;图10(b)中深色部分为染色后的油凝胶区域,白色部分为未染色的水凝胶区域。图11是微观水凝胶图案和油凝胶图案,图11(a)中有图案部分为荧光染色的水凝胶区域,无图案部分为未染色的油凝胶区域;图11(b)中有结构部分为荧光染色的油凝胶区域,其余部分为未染色的水凝胶区域。可以看出,本申请的方法在宏观和微观尺寸均能得到图案清晰度高的表面图案化凝胶。

[0199] 16. 利用本申请的方法采用逐步的染色过程以及利用不同颜色和性质的染料,还可以对表面具有复杂图案的凝胶进行分区域的精准染色,图12为利用实施例1制备的宏观水凝胶和油凝胶复合图案,图中深色部分为水凝胶区域,浅色部分为油凝胶区域,白色部分为油凝胶区域。可以看出,表面图案化凝胶图案的清晰度高,图案线条完整清晰。

[0200] 表面图案化凝胶的染色过程为:

[0201] 第一表面区的染色过程:在聚合完成后的凝胶表面喷涂一层水膜,保护第二表面区,接着在凝胶表面滴加油溶性染料,只有第一表面区可以吸收染料分子并被染色;5min后,将凝胶表面的残余液体去除,即可对图案化凝胶的第一表面区成功染色。

[0202] 第二表面区的染色过程:将聚合完成后的凝胶样品置于油下(正癸烷)保护第一表面区,在凝胶表面滴加水溶性染料,只有第二表面区可以吸收染料分子并被染色;5min后,将凝胶从油下取出,去除表面残余液体,即可对图案化凝胶的第二表面区成功染色。

[0203] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

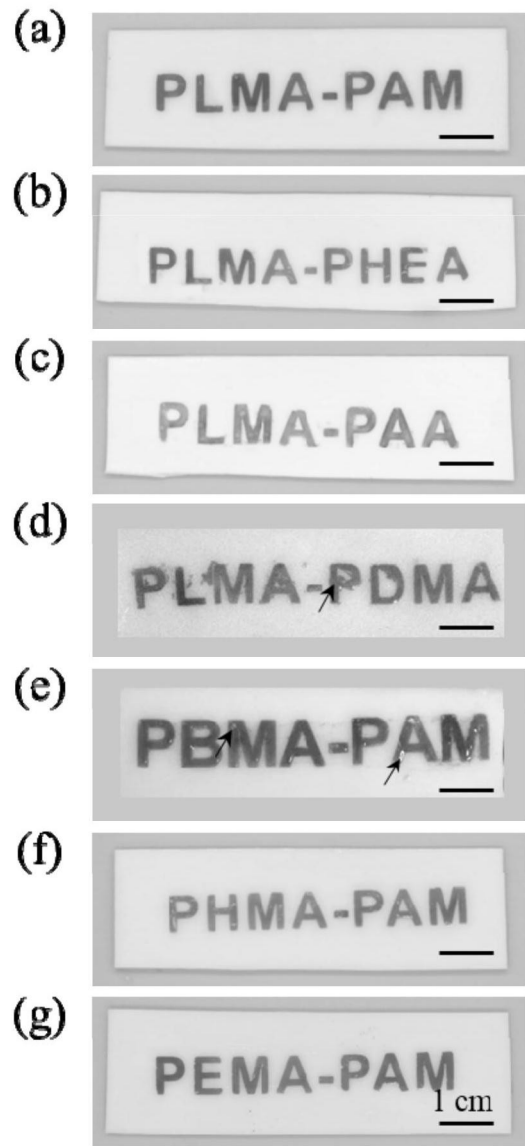


图1

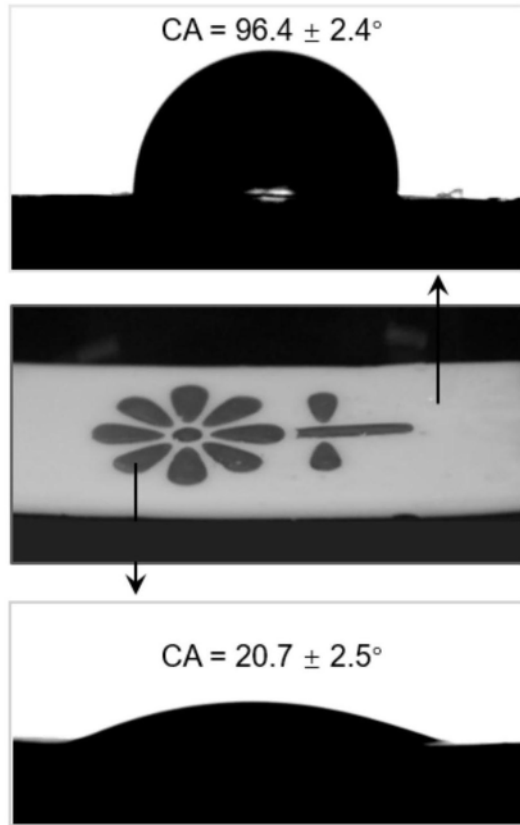


图2

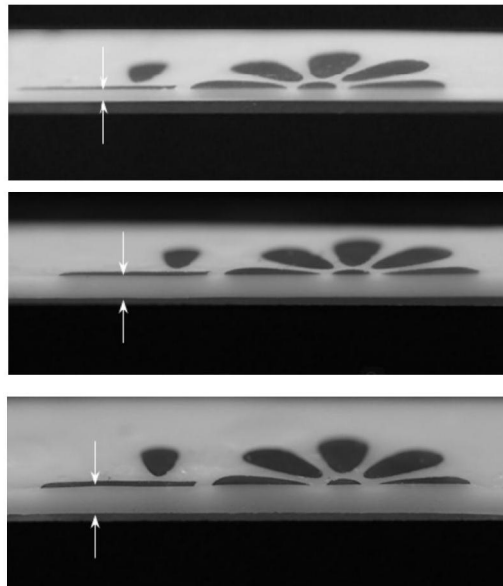


图3

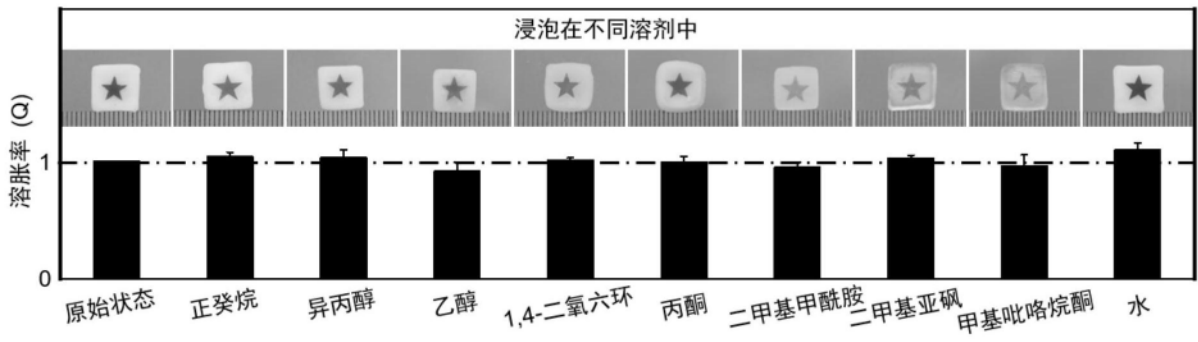


图4

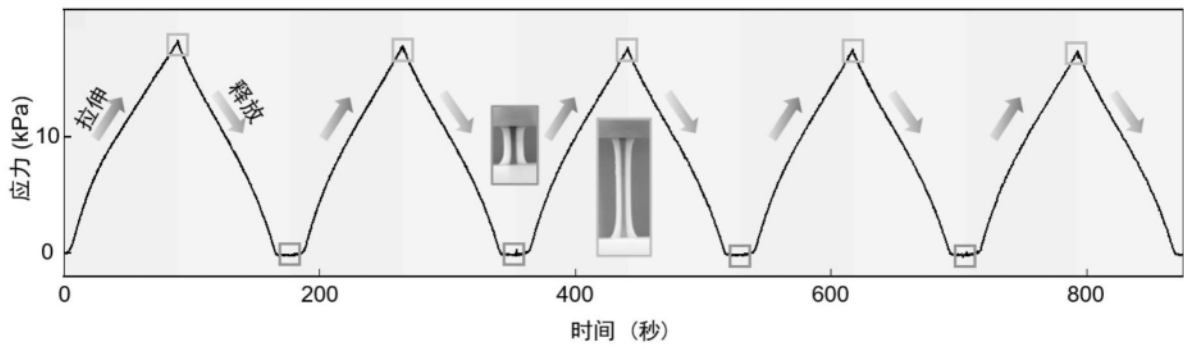


图5

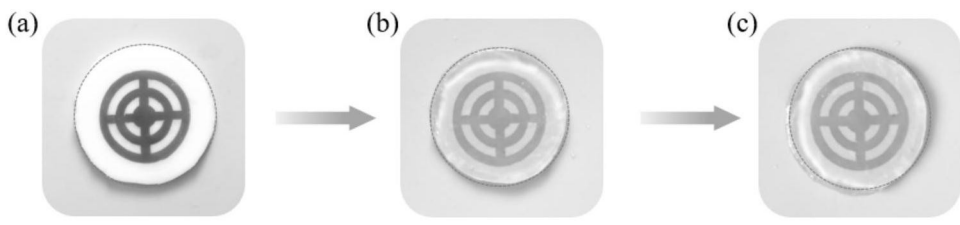


图6

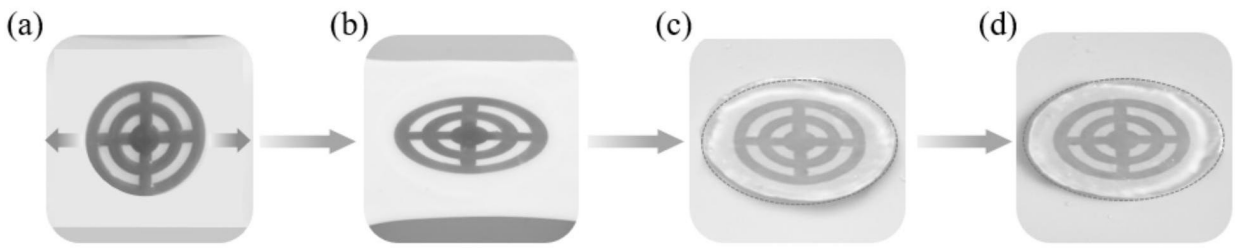


图7

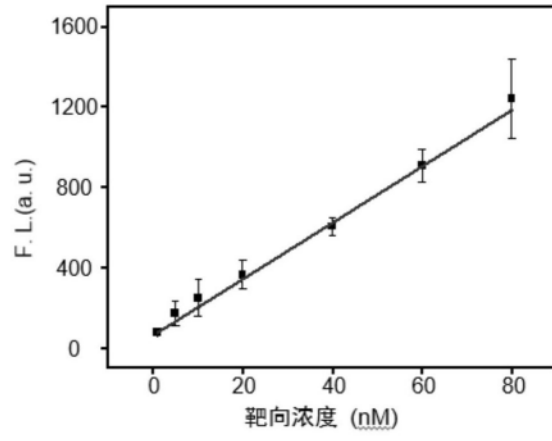
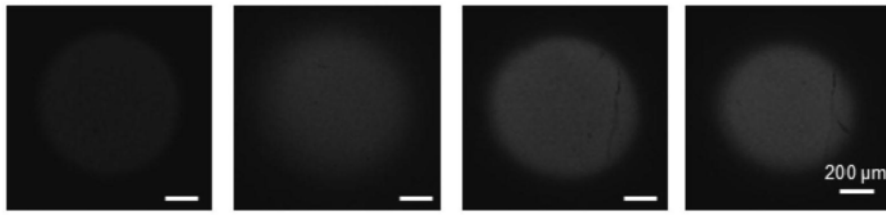


图8

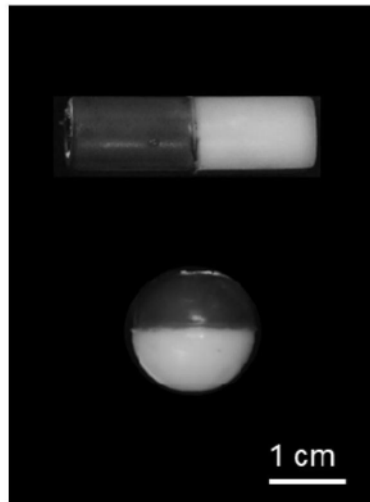


图9

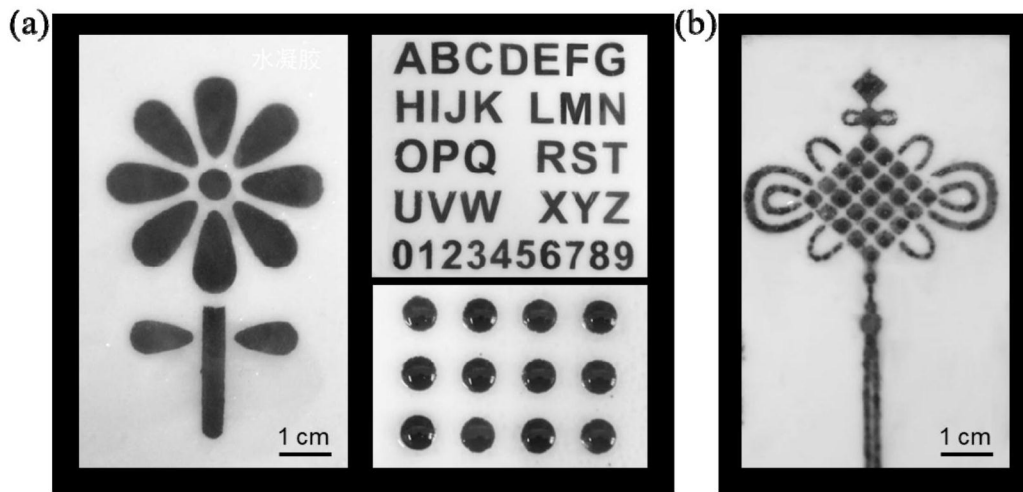


图10



图11



图12