

水凝胶材料的原子力显微镜的表征

屈泽华

(复旦大学高分子科学系, 聚合物分子工程国家重点实验室, 上海 200433)

摘要: 水凝胶材料, 特别是含水率比较高的凝胶材料, 不容易固定在样品台上, 并且测试扫描中容易“打滑”而使其在原子力显微镜的表征工作中显得异常困难。从制样方法、成像参数调节等为切入点, 探讨了该问题的对策。

关键词: 原子力显微镜; 水凝胶; 成像;

Characterization of the AFM on hydrogel materials

QU Zehua

(State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai, 200433, China)

Abstract: Hydrogel materials, especially those with relatively high rate of water content, are not easy to be fixed on the sample stage and are easy to "slip" when scanning. All those make it extremely difficult in the characterization of atomic force microscope. The way to deal with this question was discussed from the point of the preparation methods of samples and the regulation of imaging parameter.

Keywords: AFM; hydrogel; imaging

水凝胶是一种性质柔软, 可以吸收大量水, 具有良好的生物相容性的聚合物材料, 它的研究与应用十分广泛[1-2]。其降解产物对生物体无毒无害, 且很多种水凝胶的粘弹性可以通过其聚合物网络的结构和交联密度进行调节, 被誉为力学性能足以模仿细胞外基质的材料, 许多研究者都试图用原子力显微镜去表征水凝胶的形貌和力学信息。然而, 对水凝胶的原子力显微镜的表征却并不如意。主要是由于水凝胶尤其是含水率比较高的水凝胶材料, 较难固定在样品台上, 扫描管带动样品运动时, 样品自身的滑动使得原子力控制器无法准确的反馈针尖与样品之间的作用力使测量的图像失真或者扫描管无法捕获图像。本文以水凝胶材料的原子力制样、成像参数调节等为切入点, 探讨用原子力表征水凝胶的方法与规律。

1 材料与方法

1.1 材料

本文选用 PEG-DA (Mn700, Aldrich) 单体通过紫外光聚合反应制备得到聚合物 PEG-700, 以 PEG-700 为基本研究对象材料, 在 PEG-700 表面进行金图案化修饰, 使 PEG-700 表面带有金纳米点[1-2], 以增加材料表面的物性特征。

1.2 样品的观测

所用原子力显微镜为 Bruker 公司生产的 Multimode 8。

2 实验结果与讨论

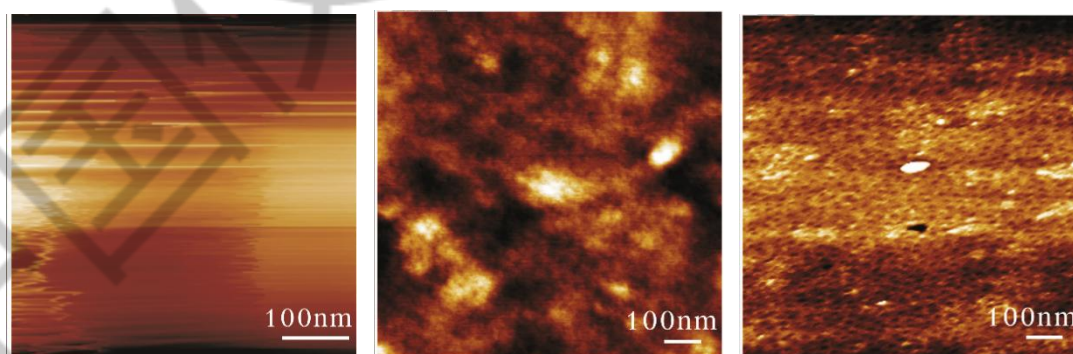
2.1 样品的制备

对于水凝胶样品, 如何能将它很好的固定在样品台子上面是制备样品的关键, 双面胶是固定不住的, 对于有些含水量较低的样品, 通过自制外加固定支架是一种办法[3], 但是对于含水量较高的样品, 可选择那种在水中也有很强的粘结力的胶比如防水万能胶进行加强固定。

2.2 探针的选择

对于探针选择, 需保证样品不被破坏, 探针压到样品上面有足够的形变, 悬臂有足够的偏转量, 如果水凝胶上面有图案, 还要考虑图案本身的形貌, 结合探针的针尖形状与曲率半径进行选择。对于本实验的材料, 由于 PEG700 是相对比较软的材料, 不宜选用太硬的针, 又因为凝胶表面有图案, 弹性系数较低的曲率半径不能太大的探针是该材料适宜选用的探针类型。如果凝胶表面没有图案限制, 凝胶模量又特别低的情况, 选用弹性系数低曲率半径大的探针更适合。

如图 1 所示, 当使用 RTESP 这些弹性系数较大的探针时, 在 Tapping 模式下扫描 PEG700 时, 探针不够灵敏, 扫描管无法快速的反馈作用力, 很难获得 PEG700 的表面形貌图像; 在 Peakforce Tapping 模式下扫描时, 使用最大力作为反馈信号, 可以成像, 但是获得的高度图失真。



RTESP

Scanasyst-Air

SNL-10-D

图 1. 使用不同探针测定的 PEG700 表面形貌高度图

而使用 Scanasyst-Air 和 SNL-10 这些弹性系数较小的探针时，不仅可以获得 PEG700 的表面形貌像，通过调整仪器参数还可以获得图像比较清晰的照片，图 1 中 Scanasyst-Air 针，SNL-10-D 针获得的表面形貌图像明显比 RTESPA 得到的图像质量高。

2.3 参数的调整

除去常规材料测试中的参数调整外，做水凝胶材料时，为了克服水凝胶表面过大的粘滞力，可以将 Peak Force Amplitude 调大，调大这个参数的同时，一定要相应的降低 Peak Force Frequency，并需要调整作用力的大小。图 2 给出了使用 SNL-10-D，在 PeakForce QNM 模式下设定不同 Peak Force setpoint 测得的 PEG-700 的高度图，从图示高度图可以看到随着设定力的逐渐增大，图像越来越清楚，当 Peak Force setpoint 设定为 2-5nN 时图像最清晰。但是继续加大最大力的设定值，图像反而变模糊。

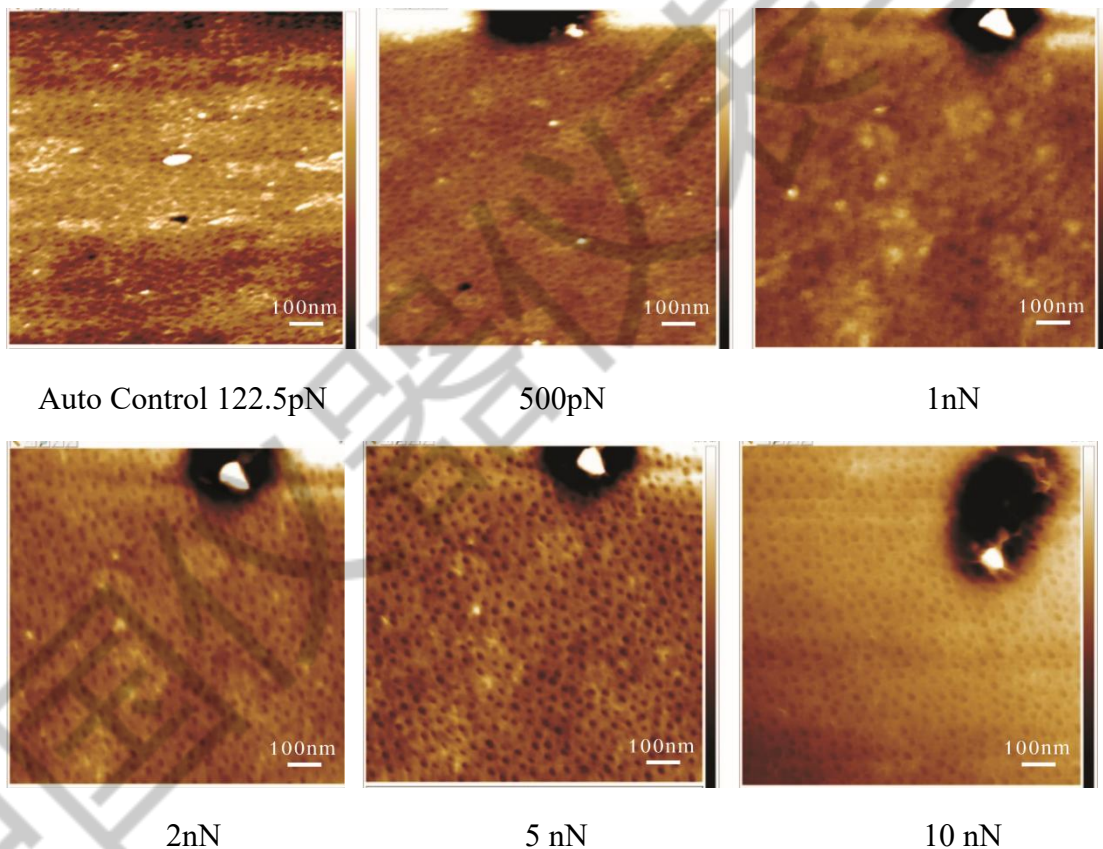


图 2. 不同 Peak Force Setpoint 获得的 AFM 高度图

3 结论

通过对原子力显微镜表征过程中遇到的很多实际问题展开分析讨论，提出了非常有效的对策，直接成功支撑了复旦大学材料系的可自驱动运动的水凝胶的检测工作[4]，可广泛应用于原子力检测过程中对一些软物质的检测，并为原子力显微镜技术的应用提供有力的支撑。

参考文献

- [1]Ye K, Wang X, Cao L P, et al. Matrix stiffness and nanoscale spatial organization of cell-adhesive ligands direct stem cell fate[J]. Nano Lett., 2015, 15(7): 4720-4729.
- [2]Ye K, Cao L P, Li S Y, et al. Interplay of Matrix Stiffness and Cell-Cell Contact in Regulating Differentiation of Stem Cells[J]. Acs Appl. Mater. &Inter., 2016, 8 (34): 21903-21913
- [3]屈泽华. 一种扫描探针显微镜的专用样品台. 实用新型CN201420550350[P]. 2015-03-04
- [4]Zhu H, Xu B R, Wang Y, et al. Self-powered locomotion of a hydrogel water strider[J]. Science Robotics. 2021, 6, 7925