



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109562597 A

(43)申请公布日 2019.04.02

(21)申请号 201780049694.X

(22)申请日 2017.06.30

(30)优先权数据

62/356,582 2016.06.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.02.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/040341 2017.06.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/005997 EN 2018.01.04

(71)申请人 阿克伦大学

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 M·查克马克 M·D·苏塞克

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 陈小莲 刘亭亭

(51)Int.Cl.

B32B 15/00(2006.01)

权利要求书3页 说明书22页 附图12页

(54)发明名称

用于电触头表面的紫外线可固化触头稳定  
涂层材料

(57)摘要

一种电触头,包括:第一触头表面;第二触头表面;以及分散在第一触头表面或第二触头表面中的至少一个上的涂层,其中,所述涂层包括远螯聚丙二醇—聚乙二醇多嵌段聚合物的固化产物。

1. 一种电触头,其包含:

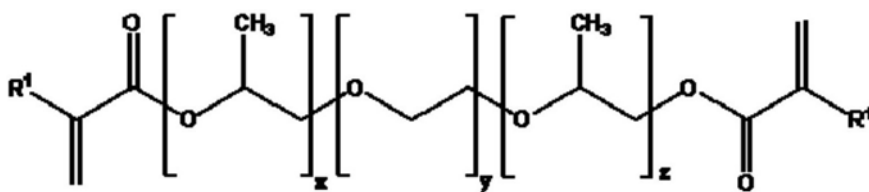
第一触头表面;

第二触头表面;和

分散在所述第一触头表面或所述第二触头表面中的至少一个上的涂层,其中,所述涂层包括远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物的固化产物。

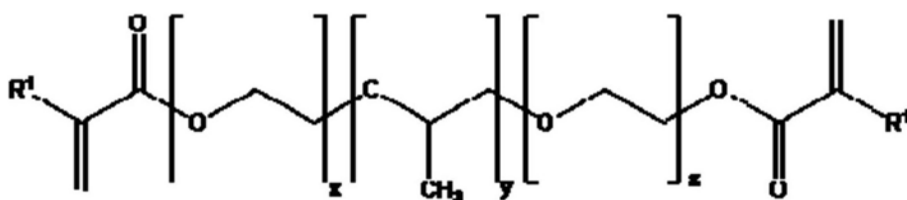
2. 根据前述权利要求中任一项所述的电触头,其中,所述远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物选自自由二丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二甲基丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇、二甲基丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇、二丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二甲基丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二甲基丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇、二甲基丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇及其组合组成的组。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的电触头,其中,所述远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物由下式所定义:



其中,每个R<sup>1</sup>是氢或甲基,x为约5至约30,y为约5至约30,并且z为约5至约30。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的电触头,其中,所述远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物由下式所定义:

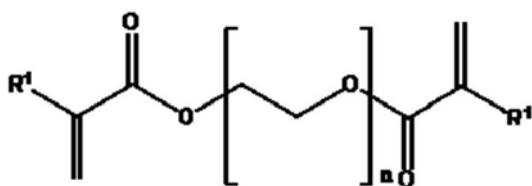


其中,每个R<sup>1</sup>是氢或甲基,x为约5至约30,y为约5至约30,并且z为约5至约30。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的电触头,其中,所述涂层还包括反应性稀释剂的固化产物。

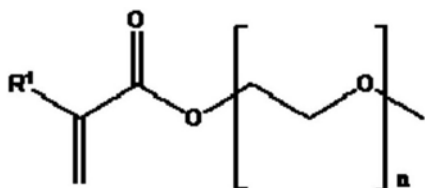
6. 根据前述权利要求中任一项所述的电触头,其中,所述反应性稀释剂是远螯聚乙二醇低聚物或单官能聚乙二醇低聚物。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的电触头,其中,所述反应性稀释剂是由下式所定义的聚(乙二醇)二丙烯酸酯或聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯:



其中,每个 $R^1$ 是氢或甲基,并且 $n$ 是约5至约9。

8.根据前述权利要求中任一项所述的电触头,其中,所述反应性稀释剂是由下式所定义的聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯或聚(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯:



其中, $R^1$ 是氢或甲基,并且 $n$ 是约5至约9。

9.根据前述权利要求中任一项所述的电触头,其中,所述涂层还包括润湿剂。

10.根据前述权利要求中任一项所述的电触头,其中,所述涂层还包括光引发剂。

11.根据前述权利要求中任一项所述的电触头,其中,所述涂层是凝胶。

12.根据前述权利要求中任一项所述的电触头,其中,所述远螯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇聚合物具有约2500g/mol至约3000g/mol的数均分子量。

13.根据前述权利要求中任一项所述的电触头,其中,所述涂层具有约1nm至约3000nm的厚度。

14.根据前述权利要求中任一项所述的电触头,其中,所述涂层是自我修复的。

15.根据前述权利要求中任一项所述的电触头,其中,所述第一触头表面和所述第二触头表面各自独立地由选自金、银、铜及其组合的金属制成。

16.根据前述权利要求中任一项所述的电触头,其中,所述电触头选自电连接器、继电器、开关、电位计和衰减器。

17.一种稳定电触头的方法,其包括:

提供包括第一触头表面和第二触头表面的电触头;

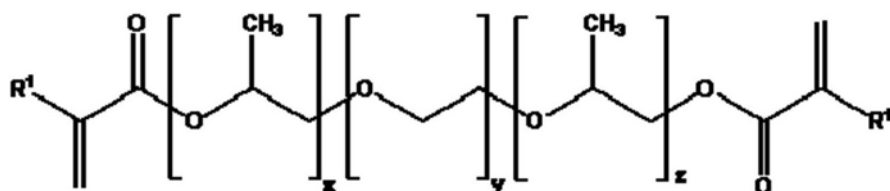
用可固化涂层组合物涂覆所述第一触头表面或所述第二触头表面中的至少一个,所述可固化涂层组合物包括远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物;以及

将所述可固化涂层组合物固化。

18.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述可固化涂层组合物包括光引发剂,并且通过用紫外线光照射所述可固化涂层组合物来进行所述固化所述可固化涂层组合物的步骤。

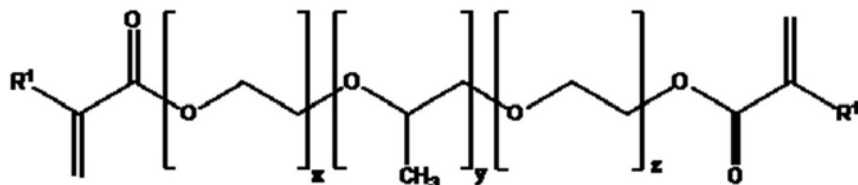
19.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物选自由二丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二甲基丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇、二甲基丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇、二丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二甲基丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二甲基丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇、二甲基丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇及其组合组成的组。

20.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物由下式所定义:



其中,每个 $R^1$ 是氢或甲基, $x$ 为约5至约30, $y$ 为约5至约30,并且 $z$ 为约5至约30。

21. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述远螯聚丙二醇—聚乙二醇多嵌段聚合物由下式所定义:

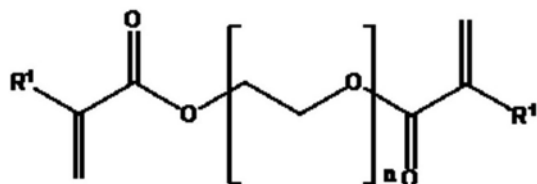


其中,每个 $R^1$ 是氢或甲基, $x$ 为约5至约30, $y$ 为约5至约30,并且 $z$ 为约5至约30。

22. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述可固化涂层组合物还包括反应性稀释剂。

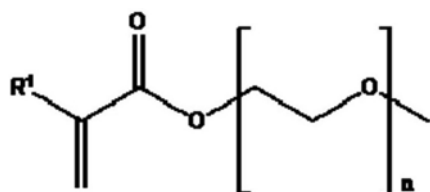
23. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述反应性稀释剂是远螯聚乙二醇低聚物或单官能聚乙二醇低聚物。

24. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述反应性稀释剂是由下式所定义的聚(乙二醇)二丙烯酸酯或聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯:



其中,每个 $R^1$ 是氢或甲基,并且 $n$ 是约5至约9。

25. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述反应性稀释剂是由下式所定义的聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯或聚(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯:



其中,每个 $R^1$ 是氢或甲基,并且 $n$ 是约5至约9。

26. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述可固化涂层组合物还包括润湿剂。

27. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述可固化涂层组合物不含溶剂或基本上不含溶剂。

28. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述将所述可固化涂层组合物固化的步骤产生凝胶形式的固化涂层组合物。

## 用于电触头表面的紫外线可固化触头稳定涂层材料

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2017年6月30日提交的美国临时专利申请序列号62/356,582的优先权,其通过引用整体并入本文。

### 技术领域

[0003] 一种或多种实施方式涉及一种固化聚合物的涂层和固化聚合物涂层作为用于电触头的触头稳定材料的用途。实施方式还包括通过施加聚合物涂层并固化聚合物来稳定电触头的方法。

### 背景技术

[0004] 在所有电触头中,配合的触头表面永远不会是完全平坦的。当在高放大倍率下观察时,触头表面看起来相当粗糙,具有许多不规则的峰和凹陷。包括制造工艺和附着在表面上的杂质的参数有助于一般的表面粗糙度。事实上,电流从一个触头表面到另一个触头表面的传输只能发生在表面材料之间存在理想物理触头的那些部分。这种表面粗糙度导致对各种应用的不利影响。例如,在高电流应用中,由于触头电阻,可能存在热致变形或甚至化学反应。在微功率电流应用中,作为低电流或功率规模的视频电缆连接器、射频或音频连接器等,当所涉及的信号是交替的复杂波形,其中触头表面之间的电压电位从正电位改变为负电位,反之亦然时,触头电阻可能导致信号流的不连续性。而且,交替信号传输中的这种不连续性可能将人工信号添加到射频电路中的传输中或者在计算机电路的情况下夸大噪音水平并导致程序崩溃、不正确的数据传输、虚假奇偶校验位和循环冗余错误。

[0005] 为了降低触头表面电阻并增强信号电流,已经生产了一些润滑剂材料以在插入在一起之前涂覆在至少一个配合的电触头表面上。例如,石墨因其稳定的触头电压降以及低摩擦和磨损而已经被用作滑动电触头的润滑剂。然而,发现了由于缺乏水蒸气和氧气,石墨在低湿度气氛中磨损。另一种活性润滑剂是二硫化钼( $\text{MoS}_2$ ),其可在低湿度下被使用。因此,它通常用作真空滑动或滚动触头应用的润滑剂。尽管 $\text{MoS}_2$ 具有降低磨损率和噪音水平的能力,但必须大量添加金属元素以克服其高电阻。石墨或 $\text{MoS}_2$ 作为润滑剂涂层的有效性依赖于它们粘附到金属表面并抵抗滑动或滚动时位移的能力。然而,这些材料对金属表面的附着性令人不满意。

[0006] 许多聚合物材料如油、油脂和合成润滑剂已经用于电触头。事实上,通过适当选择润滑剂,可以改善电触头表面而不会对触头电阻产生不利影响。在薄膜电路中具有1000Å数量级厚度的绝缘层已经开发了几年。此外,厚度100Å数量级的较薄层的膜在低电压下表现出非线性电流-电压特性,这适合于合适的应用。因此,已经通过将它们夹在用作电极的真空沉积金属膜之间来研究这些薄介电层的电特征。可以在不同条件下测量夹层的电导率和通过膜的电流。

[0007] 通过介电材料的电子传输在理论上可以被分成两个情况,取决于跨膜施加的电压是大还是小。当电压较小时,电介质是费米能级电子的典型禁区。因此,在绝对零温度下,电

子传输将通过从一个金属电极直接隧穿到另一个金属电极。在电压较大的情况下,通常会发生从阴极到电介质材料的导带(电子注入)的隧穿,电子通过导带在电子路径的剩余部分上移动到阳极。基本上,这种区别意味着将膜厚度分成两类,因为在给定电压下,通过膜的电流很大程度上取决于厚度。为了在伏特数量级的电压下获得可测量的电流,膜厚度应为100Å的数量级,而对于1000Å数量级的较厚膜,除非施加的电压大于约10V,否则难以以简单的方式测量电流。因此,在较厚的膜中,观察到的电子传输不仅取决于电子注入的模式,而且还取决于电介质的导带中的电子散射,因为可以预期平均自由路径远小于1000Å。在高于绝对零度的温度下,肖特基辐射或其它热效应会改变电流,但是对于厚度方面的相同差异仍然存在。在另一项研究中,提出了可以通过导带或声子辅助跳跃经由局部电子态进行跨越较厚膜的电子转移。已经呈现了固态连接点和涉及氧化还原反应的电化学系统中的铂或不锈钢基底上跨越聚丙烯腈薄膜的电子转移的实验数据。过电压、电流密度和膜特性之间的预测关系的比较表明,这些系统中的电子转移机制可能是非弹性隧穿和/或声子辅助跳跃。

[0008] 商购和有效的触头稳定涂层材料Stabilant 22描述于美国专利号4,696,832中。据报道,通过使用这种材料,基本上消除了配合的电触头表面之间的不连续性,并且基本上清除了过零失真,该过零失真是通过跨越连接点的正弦信号传输中零电压的电子流中断引起的。另外,在应用这种材料后,消除了射频传输中的信号强度损失。在用Stabilant 22处理后,还观察到视频和音频应用中信号传输的改善,图像锐度、色彩准确度和声音清晰度的改善证明了该点。此外,注意到在所有边缘卡连接器和微芯片插座上使用这种材料导致上升时间的显著减少,这提高了插座集成电路的可靠性和性能。尽管事实上Stabilant 22能够改善电触头配合表面的性能,但该材料在室温下是流体。由于其流动或泄漏,这种流动性会限制其应用,特别是当需要电气配合表面多次断开连接和重新连接时。在这种情况下,由于在断开连接和重新连接期间配合表面的相对运动,可以除去稳定材料,这迅速耗尽了稳定效果。此外,流体稳定材料的泄漏也可能污染装置。因此,需要一种能够同等地或更好地改善可在配合的电触头表面上快速固化的电触头表面性能的材料。

[0009] 最近,人们对从涂层和相关化学产品进入大气的溶剂量已经给予了很多关注。在20世纪70年代早期,大约90%的工业涂层本质上是低固体含量。事实上,工业和建筑涂层的特征在于溶剂型。紫外线(UV)固化是一种快速固化工艺,其中将高强度紫外线光用于聚合反应,该聚合反应可立即固化涂层。它是一种低温、无溶剂和高速的工艺,其可成功用于对温度敏感的电基底。紫外线固化工艺主要取决于所需的涂层应用。在本发明中,开发了一种新的凝胶状紫外线可固化材料以增强配合的电触头表面的电流流动特征。这些紫外线可固化材料可为热固化系统提供更高效和生态友好的替代品。

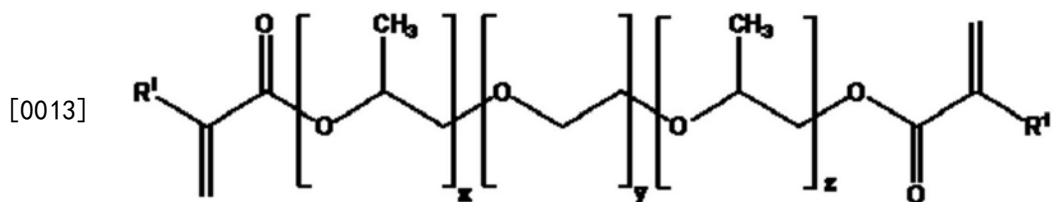
## 发明内容

[0010] 第一种实施方式提供了一种电触头,其包含:第一触头表面;第二触头表面;以及分散在第一触头表面或第二触头表面中的至少一个上的涂层,其中,涂层包括远螯聚丙二醇-聚乙二醇多嵌段聚合物的固化产物。

[0011] 第二种实施方式提供了一种如前述实施方式中的电触头,其中,远螯聚丙二醇-聚乙二醇多嵌段聚合物选自自由二丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二甲基丙烯酸酯聚丙

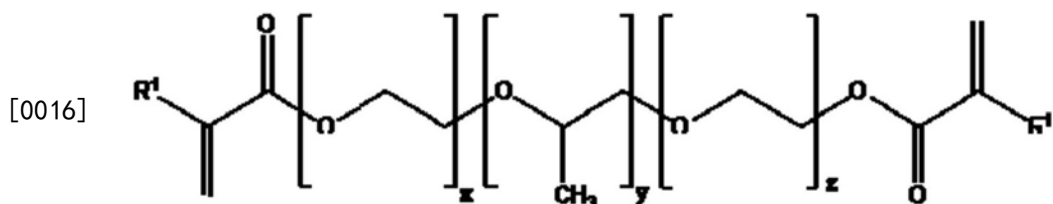
二醇-嵌段-聚乙二醇、二丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇、二甲基丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇、二丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二甲基丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二甲基丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇、二甲基丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇及其组合组成的组。

[0012] 第三种实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的电触头,其中,远螯聚丙二醇-聚乙二醇多嵌段聚合物由下式所定义:



[0014] 其中,每个R<sup>1</sup>是氢或甲基,x为约5至约30,y为约5至约30,并且z为约5至约30。

[0015] 第四种实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的电触头,其中,远螯聚丙二醇-聚乙二醇多嵌段聚合物由下式所定义:

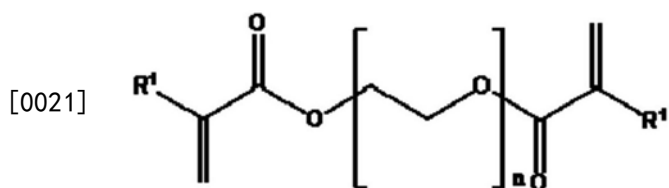


[0017] 其中,每个R<sup>1</sup>是氢或甲基,x为约5至约30,y为约5至约30,并且z为约5至约30。

[0018] 第五种实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的电触头,其中,涂层还包括反应性稀释剂的固化产物。

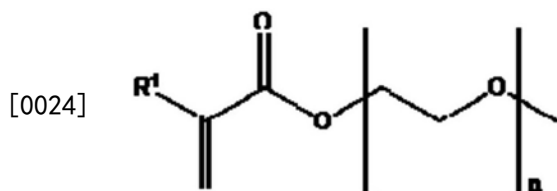
[0019] 第六种实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的电触头,其中,反应性稀释剂是远螯聚乙二醇低聚物或单官能聚乙二醇低聚物。

[0020] 第七种实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的电触头,其中,反应性稀释剂是由下式所定义的聚(乙二醇)二丙烯酸酯或聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯:



[0022] 其中,每个R<sup>1</sup>是氢或甲基,并且n是约5至约9。

[0023] 第八种实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的电触头,其中,反应性稀释剂是由下式所定义的聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯或聚(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯:



[0025] 其中,  $R^1$  是氢或甲基, 并且  $n$  是约 5 至约 9。

[0026] 第九种实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的电触头,其中,涂层还包括润湿剂。

[0027] 第十种实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的电触头,其中,涂层还包括光引发剂。

[0028] 第十一种实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的电触头,其中,涂层是凝胶。

[0029] 第十二种实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的电触头,其中,远螯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇聚合物具有约2500至约3000g/mol的数均分子量。

[0030] 第十三种实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的电触头,其中,涂层具有约1nm $\mu$ m至约3000nm的厚度。

[0031] 第十四种实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的电触头,其中,涂层是自我修复的。

[0032] 第十五种实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的电触头,其中,第一触头表面和第二触头表面各自独立地由选自金、银、铜及其组合的金属制成。

[0033] 第十六种实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的电触头,其中,电触头选自电连接器、继电器、开关、电位计和衰减器。

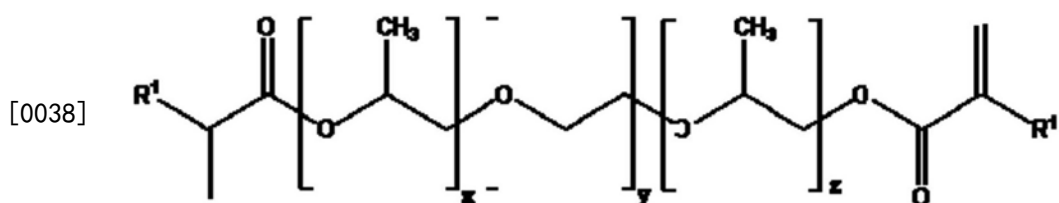
[0034] 第十七种实施方式提供了一种稳定电触头的方法,其包含:提供包括第一触头表面和第二触头表面的电触头;用可固化涂层组合物涂覆第一触头表面或第二触头表面中的至少一个,所述可固化涂层组合物包括远螯聚丙二醇-聚乙二醇多嵌段聚合物;以及将可固化涂层组合物固化。

[0035] 第十八种实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的方法,其中,可固化涂层组合物包括光引发剂,并且通过用紫外线光照射可固化涂层组合物来进行将可固化涂层组合物固化的步骤。

[0036] 第十九种实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的方法,其中,远螯聚丙二醇-聚乙二醇多嵌段聚合物选自二丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二甲基丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇、二甲基丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇、二丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二甲基丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二甲基丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二甲基丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇及其组合组成的组。

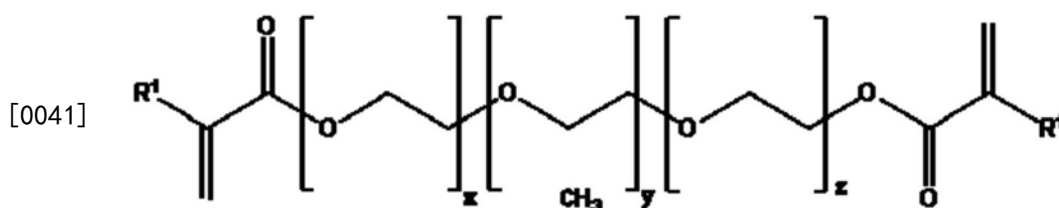
[0037] 第二十种实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的方法,其中,远螯聚丙二醇-聚乙二醇多嵌段聚合物由下式所定义:





[0039] 其中,每个 $R^1$ 是氢或甲基, $x$ 为约5至约30, $y$ 为约5至约30,并且 $z$ 为约5至约30。

[0040] 第二十一实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的方法,其中,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物由下式所定义:

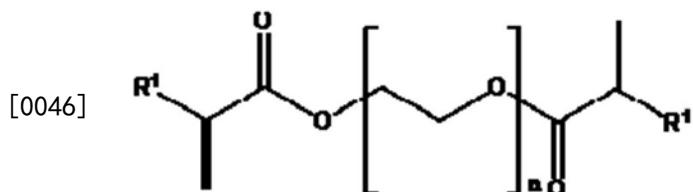


[0042] 其中,每个 $R^1$ 是氢或甲基, $x$ 为约5至约30, $y$ 为约5至约30,并且 $z$ 为约5至约30。

[0043] 第二十二实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的方法,其中,可固化涂层组合物还包括反应性稀释剂。

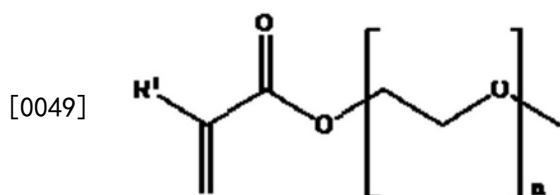
[0044] 第二十三实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的方法,其中,反应性稀释剂是远螯聚乙二醇低聚物或单官能聚乙二醇低聚物。

[0045] 第二十四实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的方法,其中,反应性稀释剂是由下式所定义的聚(乙二醇)二丙烯酸酯或聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯:



[0047] 其中,每个 $R^1$ 是氢或甲基,并且 $n$ 是约5至约9。

[0048] 第二十五实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的方法,其中,反应性稀释剂是由下式所定义的聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯或聚(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯:



[0050] 其中,每个 $R^1$ 是氢或甲基, $n$ 是约5至约9。

[0051] 第二十六实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的方法,其中,可固化涂层组合物还包括润湿剂。

[0052] 第二十七实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的方法,其中,可固化涂层组合物不含溶剂或基本上不含溶剂。

[0053] 第二十八实施方式提供了一种如任何前述实施方式中的方法,其中,将可固化涂层组合物固化的步骤产生凝胶形式的固化涂层组合物。

## 附图说明

[0054] 图1提供了在6rad/s的恒定频率下制剂M-9-3.8的弹性( $G'$ )和粘性( $G''$ )模量根据时间的图表。

[0055] 图2提供了紫外线辐射暴露之前( $t=0s$ )和以 $t=37$ 和 $1200s$ 的时间间隔紫外线辐射暴露之后制剂M-9-3.8的弹性( $G'$ )和粘性( $G''$ )模量根据频率的图表。

[0056] 图3提供了在三种不同的紫外线暴露时间间隔下制剂M-9-3.8的复合粘度( $\eta^*$ )相对于振荡频率的图表。

[0057] 图4提供了在三种不同频率下制剂M-9-3.8的 $\tan\delta$ 相对于紫外线暴露时间的图表。

[0058] 图5提供了在四种不同紫外线暴露时间下制剂M-9-3.8的FT-IR光谱。

[0059] 图6A提供了制剂M-5-3.8和D-5-3.8的弹性和粘性模量根据紫外线暴露时间的图表。

[0060] 图6B提供了制剂M-5-3.8和D-5-3.8的乙烯基转化率根据紫外线暴露时间的图表。

[0061] 图7A提供了制剂M-5-3.8和M-9-3.8的弹性( $G'$ )和粘性( $G''$ )模量根据紫外线暴露时间的图表(插图:凝胶点面积的放大倍数)。

[0062] 图7B提供了制剂M-5-3.8和M-9-3.8的乙烯基转化率根据紫外线暴露时间的图表。

[0063] 图8A提供了制剂M-9-3.8、M-9-5.7和M-9-8.6的弹性( $G'$ )和粘性( $G''$ )模量根据紫外线暴露时间的图表。

[0064] 图8B提供了制剂M-9-3.8、M-9-5.7和M-9-8.6的乙烯基转化率根据紫外线暴露时间的图表。

[0065] 图9提供了所有制剂的弹性模量( $G'$ )曲线根据凝胶时间( $t/t_{\text{凝胶}}$ )的归一化时间的图表。

[0066] 图10A提供了PEG-b-PPG-b-PEG的 $^1\text{H}$  NMR光谱。

[0067] 图10B提供了PPPDI的 $^1\text{H}$  NMR光谱。

[0068] 图11提供了PEG-b-PPG-b-PEG(黑色曲线)和PPPDI(红色曲线)的IR光谱。

[0069] 图12提供了在298K下膜厚度在35.7nm至141.2nm范围内的Al/PPPDI/ITO的电流-电压特征的图表。

[0070] 图13提供了对于每种膜厚度,电流密度对298K下电场强度的依赖性的图表。

[0071] 图14提供了对于68.5nm的膜厚度,电流密度对不同温度下电场强度的依赖性的图表。

[0072] 图14提供了薄PPPDI膜电阻根据膜厚度的图表。

[0073] 图16提供了在298K下各种膜厚度值的电流相对于电压平方根的图表。

[0074] 图17A提供了在不同温度下膜厚度为68.5nm的Al/PPPDI/ITO的电流密度-电压特征的图表。

[0075] 图17B提供了在不同温度下膜厚度为49.0nm的Al/PPPDI/ITO的电流密度-电压特征的图表。

[0076] 图17C提供了在不同温度下膜厚度为35.7nm的Al/PPPDI/ITO的电流密度-电压特征的图表。

[0077] 图18提供了对于不同膜厚度值的 $\log(J/T^2)$ 对 $1/T$ 的依赖性的图表。

## 具体实施方式

[0078] 根据一种或多种实施方式,可以通过用远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物涂覆电触头表面然后将远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物固化来制备稳定的电触头。有利地,已经发现了稳定的电触头表现出改善的性能。出于本说明书的目的,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物可称为多嵌段聚合物。

[0079] 如本领域技术人员将理解的,电触头包括由导电材料制成的两个表面。这两个表面中的每个在本领域中通常被称为触头。出于本公开的目的,在电触头中由导电材料制成的每个触头或表面可以被称为触头表面。金属是示例性导电材料。用作导电材料的合适金属包括但不限于铜、银和金。在一种或多种实施方式中,上面列出的一种或多种金属可以以合金使用。示例性合金是氧化铟锡(ITO),其可以用于涂覆例如ITO玻璃。

[0080] 电触头中的两个触头表面配合地起作用。当两个触头表面接触时,电流可以从第一触头表面传递到第二触头表面。当例如通过如空气、真空或其它另外电绝缘介质的绝缘间隙将两个触头表面分离时,电流不能从第一触头表面传递到第二触头表面。

[0081] 可以使用远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物来稳定任何电触头。可以被稳定的示例性电触头包括电连接器、继电器、开关、电位计和衰减器。可以从触头稳定中受益的合适电子设备包括音频设备、视频设备、计算机、电话和手机。

[0082] 在一种或多种实施方式中,可以通过提供包括第一触头表面和第二触头表面的电触头,用可固化涂层组合物涂覆第一触头表面或第二触头表面中的至少一个,然后将可固化涂层组合物固化以制备稳定的电触头。

[0083] 在一种或多种实施方式中,可固化涂层组合物包括远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物。当将可固化涂层组合物固化以生产交联聚合物时,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物具有两个能够反应或经历聚合的反应性端基。在一种或多种实施方式中,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物的反应性端基是丙烯酸酯官能团或甲基丙烯酸酯官能团。

[0084] 在一种或多种实施方式中,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物的特征在于其数均摩尔质量( $M_n$ )。在一种或多种实施方式中,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物的数均摩尔质量为至少2000g/mol,在其它实施方式中为至少2200g/mol,在其它实施方式中为至少2400g/mol,在其它实施方式中为至少2500g/mol,并且在其它实施方式中为至少2600g/mol。

[0085] 在一种或多种实施方式中,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物的数均摩尔质量为至多2900g/mol,在其它实施方式中为至多3000g/mol,在其它实施方式中为至多3100g/mol,在其它实施方式中为至多3200g/mol,并且在其它实施方式中为至多3300g/mol。在一种或多种实施方式中,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物的数均摩尔质量为约2000g/mol至约3300g/mol,在其它实施方式中为约2200g/mol至约3200g/mol,在其它实施方式中为约2400g/mol至约3100g/mol,在其它实施方式中为约2500g/mol至约3000g/mol,并且在其它实施方式中为2600g/mol至约2900g/mol。

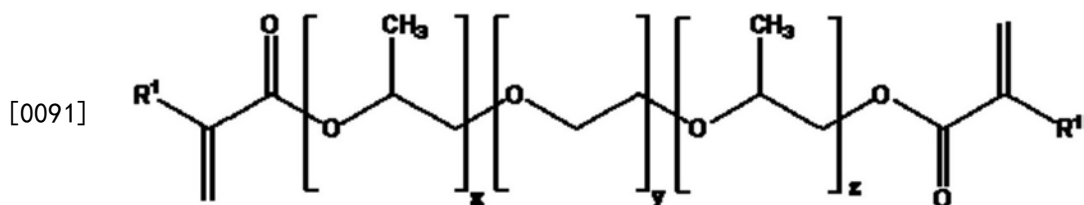
[0086] 在一种或多种实施方式中,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物可具有两个或更多个交替嵌段丙二醇重复单元和聚乙二醇重复单元。在一种或多种实施方式中,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物可具有约2至约个嵌段。

[0087] 在一种或多种实施方式中,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物可以是由下式表示的二嵌段共聚物:A-B,其中,A和B是选自聚丙二醇或聚乙二醇的不同聚合物嵌段。在一种或多种实施方式中,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物可以是由下式表示的三嵌段共聚物:A-B-A,其中,A和B是选自聚丙二醇或聚乙二醇的不同聚合物嵌段。在一种或多种实施方式中,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物可以是由下式表示的四嵌段共聚物:A-B-A-B,其中,A和B是选自聚丙二醇或聚乙二醇的不同聚合物嵌段。

[0088] 在一种或多种实施方式中,其中,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物的反应性官能团是丙烯酸酯基团,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物可被称为二丙烯酸酯聚丙二醇-聚乙二醇多嵌段聚合物。在一种或多种实施方式中,其中,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物的反应性官能团是甲基丙烯酸酯基团,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物可被称为二甲基丙烯酸酯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物。

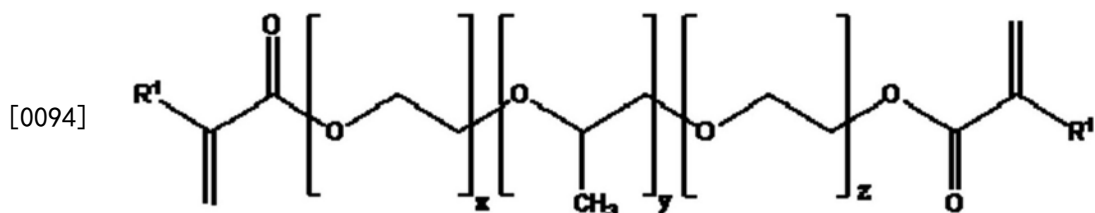
[0089] 示例性的远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物包括二丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二甲基丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇、二甲基丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇、二丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二甲基丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二甲基丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、二丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇、二甲基丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇。

[0090] 在一种或多种实施方式中,其中,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物是二丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇聚合物或二甲基丙烯酸酯聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇,多嵌段聚合物可由下式所定义:



[0092] 其中,每个R¹是氢或甲基,x是约5至约30,y是约5至约30,并且z是约5至约30。在一种或多种实施方式中,x可为约7至25,在其它实施方式中为约10至20,并且在其它实施方式中为约12至15。在一种或多种实施方式中,y可为约7至25,在其它实施方式中为约10至20,并且在其它实施方式中为约12至15。在一种或多种实施方式中,z可为约7至25,在其它实施方式中为约10至20,并且在其它实施方式中为约12至15。

[0093] 在一种或多种实施方式中,其中,远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物是二丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇聚合物或二甲基丙烯酸酯聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇聚合物,多嵌段聚合物可由下式所定义:



[0095] 其中,每个 $R^1$ 是氢或甲基, $x$ 是约5至约30, $y$ 是约5至约30,并且 $z$ 是约5至约30。在一种或多种实施方式中, $x$ 可为约7至25,在其它实施方式中为约10至20,并且在其它实施方式中为约12至15。在一种或多种实施方式中, $y$ 可为约7至25,在其它实施方式中为约10至20,并且在其它实施方式中为约12至15。在一种或多种实施方式中, $z$ 可为约7至25,在其它实施方式中为约10至20,并且在其它实施方式中为约12至15。

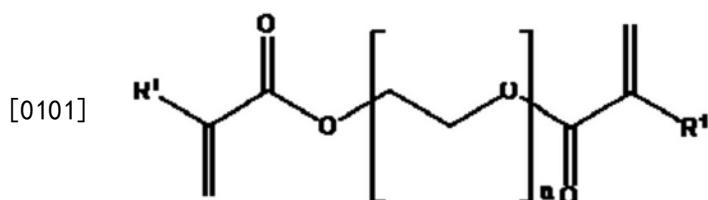
[0096] 在一种或多种实施方式中,完全可固化涂层组合物可以是远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物。在其它实施方式中,可固化涂层组合物可包括其它组分如反应性稀释剂、引发剂(如光引发剂)、润湿剂及其组合。在一种或多种实施方式中,可固化涂层组合物的特征在于可固化涂层组合物中远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物的百分比。在一种或多种实施方式中,以远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物重量计,可固化涂层组合物为至少25%,在其它实施方式中为至少30%,在其它实施方式中为至少35%,并且在其它实施方式中为至少40%。在一种或多种实施方式中,以远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物重量计,可固化涂层组合物为至多95%,在其它实施方式中为至多90%,在其它实施方式中为至多75%,在其它实施方式中为至多70%,在其它实施方式中为至多65%,并且在其它实施方式中为至多60%。在一种或多种实施方式中,以远螯聚丙二醇--聚乙二醇多嵌段聚合物重量计,可固化涂层组合物为约25%至约75%,在其它实施方式中为约30%至约70%,在其它实施方式中为约35%至约65%,并且在其它实施方式中为约40%至约60%。

[0097] 在一种或多种实施方式中,可固化涂层组合物包括反应性稀释剂。已经发现了当可固化涂层组合物中包括某些反应性稀释剂时,它们可用于帮助控制所得固化涂层的硬度或柔软度。用于调节固化涂层硬度的合适反应性稀释剂包括但不限于远螯聚乙二醇低聚物和单官能聚乙二醇低聚物。

[0098] 在一种或多种实施方式中,远螯聚乙二醇低聚物或单官能聚乙二醇低聚物的特征在于其数均摩尔质量( $M_n$ )。在一种或多种实施方式中,远螯聚乙二醇低聚物或单官能聚乙二醇低聚物的数均摩尔质量为至少250g/mol,在其它实施方式中为至少300g/mol,并且在其它实施方式中为至少350g/mol。在一种或多种实施方式中,远螯聚乙二醇低聚物或单官能聚乙二醇低聚物的数均摩尔质量为至多900g/mol,在其它实施方式中为至多700g/mol,并且在其它实施方式中为至多500g/mol。在一种或多种实施方式中,远螯聚乙二醇低聚物或单官能聚乙二醇低聚物的数均摩尔质量为约250g/mol至约900g/mol,在其它实施方式中为约300g/mol至约700g/mol,并且在其它实施方式中为350g/mol至约500g/mol。

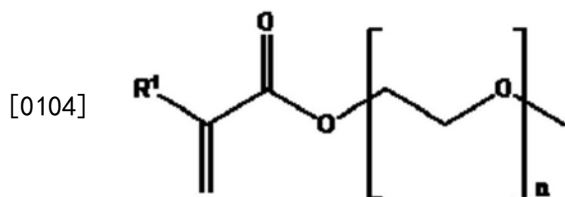
[0099] 在一种或多种实施方式中,其中,远螯聚乙二醇低聚物的反应性官能团是丙烯酸酯基团,远螯聚乙二醇低聚物可被称为聚(乙二醇)二丙烯酸酯。在一种或多种实施方式中,其中,远螯聚乙二醇低聚物的反应性官能团是甲基丙烯酸酯基团,远螯聚乙二醇低聚物可被称为聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯。在一种或多种实施方式中,其中,单官能聚乙二醇低聚物的反应性官能团是甲基丙烯酸酯基团,单官能聚乙二醇低聚物可被称为聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯。在一种或多种实施方式中,其中,单官能聚乙二醇低聚物的反应性官能团是丙烯酸酯基团,单官能聚乙二醇低聚物可被称为聚(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯。

[0100] 在一种或多种实施方式中,聚(乙二醇)二丙烯酸酯或聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯可由下式所定义:



[0102] 其中,每个R<sup>1</sup>是氢或甲基,并且n是约4至约10。在一种或多种实施方式中,n可以是约5至9,并且在其它实施方式中是约6至约7。

[0103] 在一种或多种实施方式中,聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯或聚(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯可由下式所定义:



[0105] 其中,每个R<sup>1</sup>是氢或甲基,并且n是约4至约10。在一种或多种实施方式中,n可以是约5至9,并且在其它实施方式中是约6至约7。

[0106] 在一种或多种实施方式中,可固化涂层组合物的特征在于可固化涂层组合合物中反应性稀释剂的百分比。在一种或多种实施方式中,以反应性稀释剂重量计,可固化涂层组合合物为至少25%,在其它实施方式中为至少30%,在其它实施方式中为至少35%,并且在其它实施方式中为至少40%。在一种或多种实施方式中,以反应性稀释剂重量计,可固化涂层组合合物为至多95%,在其它实施方式中为至多90%,在其它实施方式中为至多75%,在其它实施方式中为至多70%,在其它实施方式中为至多65%,并且在其它实施方式中为至多60%。在一种或多种实施方式中,以反应性稀释剂重量计,可固化涂层组合合物为约25%至约75%,在其它实施方式中为约30%至约70%,在其它实施方式中为约35%至约65%,并且在其它实施方式中为约40%至约60%。

[0107] 在一种或多种实施方式中,可固化涂层组合物包含润湿剂。已经发现了可以在可固化组合物中使用润湿剂以降低可固化组合物的表面张力,从而使其更容易在触头表面上扩散。在一种或多种实施方式中,润湿剂可以是含有机硅润湿剂。合适的含有机硅润湿剂包括聚醚改性的聚二甲基硅氧烷,例如BYK-333,其可从BYK Additives&Instruments获得。

[0108] 在一种或多种实施方式中,可固化涂层组合物的特征在于可固化涂层组合物中润湿剂的百分比。在一种或多种实施方式中,以润湿剂重量计,可固化涂层组合物为至少0.25%,在其它实施方式中为至少0.30%,在其它实施方式中为至少0.35%,并且在其它实施方式中为至少0.40%。在一种或多种实施方式中,以润湿剂重量计,可固化涂层组合物为至多0.75%,在其它实施方式中为至多0.70%,在其它实施方式中为至多0.65%,并且在其它实施方式中为至多0.60%。在一种或多种实施方式中,以润湿剂重量计,可固化涂层组合物为约0.25%至约0.75%,在其它实施方式中为约0.30%至约0.70%,在其它实施方式中为约0.35%至约0.65%,并且在其它实施方式中为约0.40%至约0.60%。

[0109] 在一种或多种实施方式中,可通过紫外线光将可固化涂层组合物固化。在这些或其它实施方式中,可固化涂层组合物可包括光引发剂。示例性光引发剂包括2-羟基-2-甲基苯丙酮。

[0110] 在一种或多种实施方式中,可固化涂层组合物的特征在于可固化涂层组合物中光引发剂的百分比。在一种或多种实施方式中,以光引发剂重量计,可固化涂层组合物为至少0.3%,在其它实施方式中为至少0.5%,并且在其它实施方式中为至少0.7%。在一种或多种实施方式中,以光引发剂重量计,可固化涂层组合物为至多3%,在其它实施方式中为至多2%,并且在其它实施方式中为至多1%。在一种或多种实施方式中,以光引发剂重量计,可固化涂层组合物为约0.3%至约3%,在其它实施方式中为约0.5%至约2%,并且在其它实施方式中为约0.7%至约1%。

[0111] 在一种或多种实施方式中,可固化涂层组合物基本上不含溶剂。在这些或其它实施方式中,可固化涂层组合物不包括挥发性有机化合物。在一种或多种实施方式中,可固化涂层组合物包括小于10重量%的溶剂,在其它实施方式中小于5重量%的溶剂,在其它实施方式中小于3重量%的溶剂,并且在其它实施方式中小于1重量%的溶剂。在一种或多种实施方式中,可固化涂层组合物不含溶剂。

[0112] 在一种或多种实施方式中,稳定电触头的方法可包括提供包括第一触头表面和第二触头表面的电触头,用可固化涂层组合物涂覆第一触头表面或第二触头表面中的至少一个;以及然后将可固化涂层组合物固化。在一种或多种实施方式中,用可固化涂层组合物涂覆第一触头表面或第二触头表面中的一个。在其它实施方式中,用可固化涂层组合物涂覆第一触头表面和第二触头表面两者。

[0113] 可通过各种方法将可固化涂层组合物涂覆到触头表面上。涂覆可固化涂层组合物的合适方法包括流动涂覆和旋转涂覆。

[0114] 如上所述,流动涂覆可用于将可固化涂层组合物涂覆到触头表面上,包括流动涂覆。有利地发现流动涂覆可提供具有均匀厚度的可固化组合物。在这些实施方式中,流动涂覆装置包括固定在远离触头表面固定距离处的刀片。在触头表面和刀片之间沉积或芯吸少量可固化涂层组合物。然后将刀片或触头表面相对于彼此移动以生产具有所需厚度的薄涂层。流动涂覆工艺被认为是在刀片和触头表面之间保持可固化组合物的毛细力与在拉开刀片(或触头表面)时施加在相同的可固化组合物上的摩擦阻力之间的竞争的结果。

[0115] 可通过适合于使远螯聚丙二醇-聚乙二醇多嵌段聚合物(和任选的任何反应性稀释剂)的反应性官能团反应的各种方法将可固化涂层组合物固化。

[0116] 在一种或多种实施方式中,在涂覆之前将可固化涂层组合物部分固化。在这些或其它实施方式中,将涂层固化至使涂层仍然涂覆在触头上的程度,然后在将部分固化的涂层施加到触头上之后完成固化。

[0117] 在一种或多种实施方式中,其中,远螯聚丙二醇-聚乙二醇多嵌段聚合物包括甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯官能团,可包括紫外线引发剂以使可固化组合物被紫外线固化。

[0118] 固化的涂层应足够厚以足以填充触头表面之间的间隙,但不能太厚以至于电触头表面上的微凸体(asperity)不能穿过涂层。在一种或多种实施方式中,固化的涂层特征在于涂层厚度。在一种或多种实施方式中,固化的涂层厚度为至少1 $\mu$ m,在其它实施方式中为至少3nm,在其它实施方式中为至少5nm,在其它实施方式中为至少7nm,在其它实施方式中为至少10nm。在一种或多种实施方式中,固化的涂层厚度为至多3000nm,在其它实施方式中为至多2000nm,在其它实施方式中为至多2000nm,在其它实施方式中为至多2500nm,在其它实施方式中为至多1000nm,在其它实施方式中为至多500nm,在其它实施方式中为至多100nm,

在其它实施方式中为至多50nm,在其它实施方式中为至多45nm,在其它实施方式中为至多40nm,在其它实施方式中为至多35nm,并且在其它实施方式中为至多30nm。

[0119] 在一种或多种实施方式中,固化的涂层组合物是自我修复的。在这些或其它实施方式中,固化的涂层可以被电触头表面的微凸体反复穿透数次而不显示任何磨损。

[0120] 在一种或多种实施方式中,固化的涂层组合物在室温(20℃-25℃)下不是流体。在这些或其它实施方式中,当触头表面连接和断开连接时,稳定的电触头的固化的涂层组合物不流动或泄漏。在一种或多种实施方式中,固化的涂层组合物是凝胶。

[0121] 在一种或多种实施方式中,固化的涂层组合物可降低电子设备噪音。本领域技术人员将电子设备噪音识别为叠加在有用信号上的不希望的干扰,这些干扰倾向于模糊其信息内容。在一种或多种实施方式中,当与不稳定的触头相比时,稳定的电触头显示出降低的噪音。

[0122] 虽然本文已经详细公开了本发明的特定实施方式,但是应该理解的是,本发明不限于此,或者因此本领域的普通技术人员将容易理解本发明的变型。从下面的权利要求中可以理解本发明的范围。

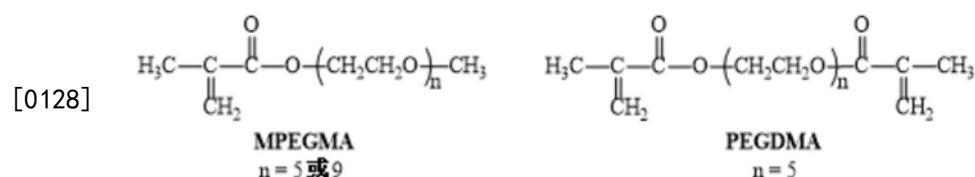
[0123] 实施例

[0124] 实施例组1

[0125] 材料与合成

[0126] 聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)(PPG-b-PEG-b-PPG) ( $M_n \sim 2,700$ g/mol) 购自Sigma-Aldrich。甲基丙烯酰氯、三甲胺(TEA)、2-羟基-2-甲基苯丙酮(光引发剂)和二氯甲烷购自Sigma-Aldrich且无需进一步纯化即可使用。BYK®-333由BYK Additives&Instruments友情提供,并作为润湿剂被添加。具有平均分子量为 $\sim 350$ g/mol的聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)(重复单元(n)为 $\sim 5$ )购自Polysciences Inc.。具有平均分子量为300g/mol ( $n \sim 5$ )和500g/mol ( $n \sim 9$ )的甲氧基聚(乙二醇)单甲基丙烯酸酯(MPEGMA)购自Sigma-Aldrich并按原样使用。PEGDMA和MPEGMA均用作反应性稀释剂,其化学结构示于方案1中。

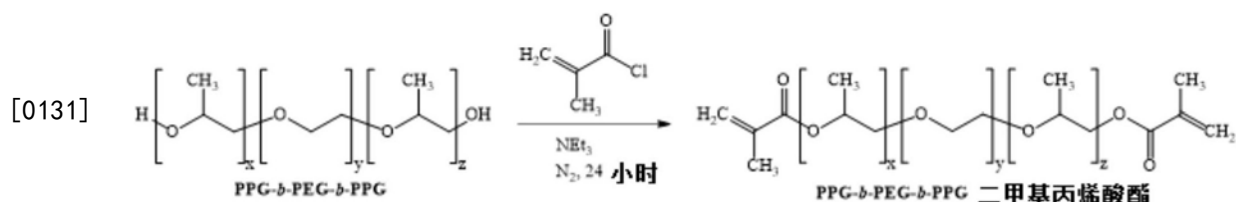
[0127] 方案1.MPEGMA和PEGDMA反应性稀释剂的化学结构。



[0129] 如下合成PPG-b-PEG-b-PPG二甲基丙烯酸酯。将PPG-b-PEG-b-PPG ( $M_n \sim 2,700$ g/mol) (54g, 0.020mol) 溶解于三颈圆底烧瓶中的100mL无水二氯甲烷中。然后在0℃下在冰浴中添加TEA(4.86g, 0.048mol)。将甲基丙烯酰氯(5.00g, 0.048mol) 溶解于24mL无水二氯甲烷中,并通过注射泵逐滴添加到PPG-b-PEG-b-PPG溶液中。然后,将混合物在室温、氮气下搅拌24小时以完成反应。随后通过真空过滤过滤所得混合物以分离不溶的三乙胺盐,然后通过中性氧化铝过滤以便除去过量的三乙胺。然后,使用旋转蒸发仪以除去过量的二氯甲烷溶剂。最后,将纯化的产物在真空烘箱中在室温下干燥24小时。制备PPG-b-PEG-b-PPG二甲基丙烯酸酯的合成途径示于方案2中。

[0130] 方案2.PPG-b-PEG-b-PPG二甲基丙烯酸酯的合成。





[0132] 通过用Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR光谱仪的傅立叶变换红外 (FT-IR) 光谱法表征合成的PPG-b-PEG-b-PPG二甲基丙烯酸酯,使用分辨率为 $8\text{cm}^{-1}$ 且平均扫描512次的传输模式。使用在500MHz下操作的 $^1\text{H}$  NMR (Varian NMRS-500核磁共振仪)以氧化氘( $\text{D}_2\text{O}$ )作为溶剂测定组合物。通过耦合有Bryce型差示折射计(RI)作为检测器和TSK凝胶SuperMultiporePW-H(TOSO)柱的凝胶渗透色谱法(GPC,Waters)测定制备的化合物的分子量和多分散指数(PDI)。将聚环氧乙烷(PEO)和聚乙二醇(PEG)用作校准的标准。通过使用75重量%这些盐的水溶液分析样品;叠氮化钠( $\text{NaN}_3$ ),磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ),磷酸氢二钠十二水合物( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )和硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )。流速为 $0.5\text{mL}/\text{min}$ ,且聚合物浓度为 $1\text{mg}/\text{mL}$ 溶剂。

### [0133] 1.2样品制备

[0134] 在该研究中开发的紫外线可固化电触头稳定材料由合成的PPG-b-PEG-b-PPG二甲基丙烯酸酯、单官能(MPEGMA, $n \sim 5$ 或9)或双官能(PEGDMA, $n \sim 5$ )反应性稀释剂、光引发剂(2-羟基-2-甲基苯丙酮)和润湿剂组成。首先通过将PPG-b-PEG-b-PPG二甲基丙烯酸酯和具有不同摩尔比(1.0:3.8、1.0:5.7和1.0:8.6)的反应性稀释剂在琥珀色玻璃小瓶中混合来制备每种制剂。然后将光引发剂(1重量%)和润湿剂(0.5重量%)添加到每种混合物中。通过涡旋30秒将所得混合物混合,最后在室温下获得均匀溶液。所有制剂总结在表1中。例如,制剂代码M-5-3.8表示含有具有5个重复单元且摩尔比(反应性稀释剂与PPG-b-PEG-b-PPG二甲基丙烯酸酯)为3.8的单官能MPEGMA反应性稀释剂(M)的制剂。

[0135] 表1开发的所有紫外线可固化制剂的总结。

[0136]

制剂代码 <sup>a</sup>	反应性稀释剂	重复单元(n) <sup>b</sup>	摩尔比 <sup>c</sup>
M-5-3.8	MPEGMA <sup>d</sup>	5	3.8
D-5-3.8	PEGDMA <sup>e</sup>	5	3.8
M-9-3.8	MPEGMA	9	3.8
M-9-5.7	MPEGMA	9	5.7
M-9-8.6	MPEGMA	9	8.6

[0137] <sup>a</sup>所有制剂均基于PPG-b-PEG-b-PPG二甲基丙烯酸酯、反应性稀释剂、光引发剂和润湿剂。<sup>b</sup>反应性稀释剂中重复单元的数量。<sup>c</sup>反应性稀释剂与PPG-b-PEG-b-PPG二甲基丙烯酸酯的摩尔比。<sup>d</sup>单官能MPEGMA反应性稀释剂。<sup>e</sup>双官能PEGDMA反应性稀释剂。

### [0138] 1.3紫外线固化前的流变测量

[0139] 通过动态应变控制流变仪(TA Instruments ARES-G2)表征样品的预固化流变特性。在 $25^\circ\text{C}$ 下直径为25mm的平行板固定装置上进行所有实验。通过动态应变扫描然后频率扫描测定每个样品的线性粘弹性(LVE)范围。

### [0140] 1.4紫外线固化期间的实时流变学

[0141] 利用具有25mm直径的平行板固定装置的Malvern仪器(Bohlin Gemini 200)流变

仪系统来跟踪紫外线固化期间的动态流变特性。将特别设计的透明紫外线固化底板放置在该系统中以允许紫外线辐射通过。在每次实验中,通过S2000 Omnicure Spot紫外线灯以 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ 的固定强度产生紫外线辐射。在每次实验之前,通过紫外线Power Puck II辐射计校准强度。将样品厚度保持在 $\sim 500\mu\text{m}$ ,所有实验均在 $25^\circ\text{C}$ 下进行。对于时间扫描,将所有样品暴露于 $t=0$ 的紫外线辐射,频率值为 $1.0$ 、 $6.0$ 或 $10.0\text{rad/s}$ 。在紫外线暴露之后立即施加频率扫描,并且在不同时间段终止频率扫描以研究这些材料的凝胶化行为。在受控应变为 $0.02$ 下进行所有动态振荡测量以便承受所有样品的线性粘弹性状态。

[0142] 1.5实时FT-IR光谱

[0143] 通过 $\alpha$ -T (Bruker Optics, Billerica, MA, USA) 传输模式结合外部紫外线灯 (S2000 Omnicure) 记录FT-IR光谱。对于所有样品,将紫外线辐射强度保持在 $40\text{mW}/\text{cm}^2$  (与流变测量相同)。将预固化的液体样品夹在两个直径为 $19\text{mm}$ 的KBr晶体之间,然后将其插入到FT-IR光谱仪样品室内。在固化过程期间获得的每个IR光谱是平均六次扫描,其中分辨率为 $4\text{cm}^{-1}$ 。选择乙烯基官能团 ( $\sim 1636\text{cm}^{-1}$ ) 的C=C伸缩振动来监测和计算转化率,该转化率可以从实验开始时和任何随后时间 $t$ 的C=C吸收带的积分获得,使用以下方程式1:

$$X(t) = \frac{A(0)-A(t)}{A(0)}$$

[0144] (方程式 1)

[0145] 其中, $X(t)$  是时间 $t$ 的转化率, $A(0)$  是初始带的面积, $A(t)$  是时间 $t$ 的面积。

[0146] 结果和讨论

[0147] 紫外线固化期间的流变学发展

[0148] 在该研究中开发的紫外线可固化材料的粘度和模量在固化过程结束时增加了几个数量级,即样品经历从液态到固态的转变。然而,稳定剪切可能在此转变期间破坏凝胶状结构。因此,在此采用动态流变测量以监测紫外线固化期间流变特性的实时发展,其中,对样品施加小的正弦应变变形。制剂M-9-3.8 (表1) 的弹性 ( $G'$ ) 和粘性 ( $G''$ ) 模量根据紫外线固化时间的代表性图示于图1中。在紫外线暴露之前,样品表现出典型的粘性液体行为,具有比弹性模量 ( $0.0368\text{Pa}$ ) 高得多的粘性模量 ( $0.9910\text{Pa}$ )。然而,在暴露于紫外线辐射之后, $G'$  和 $G''$  值两者均随时间立即增加并且在高于 $37\text{s}$ 后 $G'$  超过 $G''$ ,其在凝胶点附近,正如Winter-Chambon Criterion所讨论的那样。将化学交联系统中的凝胶点定义为反应的临界程度,其中,聚合物链开始形成网络并从粘性液体状态转变为粘弹性凝胶。

[0149] 在凝胶点之后,在剩余的固化过程中样品显示出弹性行为,具有比 $G''$  值大两个数量级的最终平稳 $G'$  值 ( $t=1200\text{s}$ )。 $G''$  值在凝胶点之后立即稳定下来并达到平稳,而 $G'$  值继续增加,这意味着样品开始表现得更具弹性,以及几乎可以忽略不计的粘性特征。随着固化过程的进一步推进, $G'$  值的增加趋势开始逐渐降低,表明反应速率降低,这可归因于活性自由基的减少。与预固化样品相比,在紫外线固化过程结束时 $G'$  值增加超过六个数量级,表明样品的弹性发生显著变化。

[0150] 在紫外线辐射 ( $t=0$ ) 之前和在不同时间间隔 ( $t=37$ 和 $1200\text{s}$ ) 除去紫外线辐射之后立即进行频率扫描,结果总结在图2中。 $t=0\text{s}$ 时的 $G'$  和 $G''$  曲线进一步验证了紫外线暴露之前的粘性特征,其在整个测试频率范围内具有比 $G'$  大得多的 $G''$  值。此外, $G'$  和 $G''$  两者都是依赖于不同斜率的频率,表明了粘性液体状态。然而,在 $t=37\text{s}$  (凝胶点附近) 时,弹性和粘

性模量几乎相同,并证明了对振荡频率的相同依赖性。应注意的是,以对数刻度绘制图2中的图,这意味着 $G'$ 和 $G''$ 两者显示出具有相同指数 $n$ (松弛指数,值为0.5)的相同幂律行为( $G', G'' \sim \omega^n$ )。使用 $G' = G'' \sim \omega^{0.5}$ ,可以使用方程式2和方程式3获得稳定剪切粘度和平衡剪切模量:

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} (G''/\omega) = C \lim_{\omega \rightarrow 0} (\omega^{-0.5}) = \infty$$

[0151]

(方程式 2)

$$G_\infty = \lim_{\omega \rightarrow 0} (G') = C \lim_{\omega \rightarrow 0} (\omega^{0.5}) = 0$$

[0152]

(方程式 3)

[0153] 其中, $\eta_0$ 和 $G_\infty$ 分别是稳定剪切粘度和平衡剪切模量, $\eta_0 = \infty$ 和 $G_\infty = 0$ 准确地为在液体/固体转变点处的材料特征。当将样品进一步暴露于紫外线辐射( $t = 1200s$ )时,弹性模量比整个频率范围内的粘性模量大近两个数量级,更重要地,与频率无关,弹性模量和粘性模量都是高度交联材料的特征。

[0154] 如图3所示,凝胶点可以替代地由在相应的紫外线暴露时间间隔下的复合粘度( $\eta^*$ )和频率之间的关系确定。通常, $\eta^*$ 随着反应的进行而发展。在紫外线暴露( $t = 0s$ )之前,在测试频率范围的持续时间内样品表现出牛顿流体行为。在37秒和1200秒后的整个振荡频率范围内该材料表现出剪切稀化行为,斜率分别为-0.5和-1.0。剪切稀化动态流变行为也证实了该材料表现出交联的固体特性。此外,在 $t = 37s$ 时, $\eta^*$ 对 $\omega$ 对数曲线的斜率为-0.5,即 $\eta^* \sim \omega^{-0.5}$ ,可以得出结论,由于 $\eta^* \sim \omega^{n-1}$ ,松弛指数 $n$ 等于0.5。如前所述, $n = 0.5$ 是材料在其凝胶点处的特征行为。

[0155] 基于Winter-Chambon标准,凝胶点处不同系统的动态力学行为遵循频率与动态剪切模量之间的幂关系, $G'(\omega) \sim G''(\omega) \propto \omega^n$ 。事实上,这种关系允许使用一系列时间和/或频率扫描容易地识别凝胶点。在本研究中,为了进一步验证Winter-Chambon标准在M-9-3.8制剂凝胶点的应用,在三个不同的频率(1、6和10rad/s)下进行动态流变测量的时间扫描,并且将损耗角正切, $\tan\delta$ 值( $\tan\delta = G''/G'$ )绘制为根据紫外线暴露时间(图4)。所有三个 $\tan\delta$ 曲线在 $t = 37s$ 附近交叉,这与凝胶点的时间一致。交点处的 $\tan\delta$ 值非常接近1,这表明 $G' = G'' \sim \omega^{0.5}$ 。将动态模量、复合粘度和 $\tan\delta$ 的所有结果结合在一起,可以得出结论,制剂M-9-3.8的凝胶点发生在 $t = 37s$ ,松弛指数为0.5,表明线性柔韧性聚合物系统。

[0156] 反应性稀释剂的作用

[0157] 向所有制剂中添加反应性稀释剂以降低液体前体的粘度,从而改善其可加工性。众所周知,反应性稀释剂在外观、固化动力学、流变特性和机械性能方面可显著影响涂层材料。因此,在该研究中研究和讨论了反应性稀释剂的作用,包括官能度、分子量和含量。

[0158] 利用实时FT-IR技术监测所有样品的固化动力学。作为所有制剂的代表,制剂M-9-3.8在四种不同紫外线暴露时间的红外光谱示于图5中。在紫外线暴露之前,乙烯基的 $C=C$ 吸收带( $\sim 1636cm^{-1}$ )非常明显,而随着固化反应的进行,该带明显减少。随着反应接近完成, $C=C$ 带在780秒时几乎降至零吸收,这意味着绝大多数 $C=C$ 官能团已经反应。使用 $C=C$ 带面积的变化来计算乙烯基转化率,并绘制为根据每种制剂的紫外线暴露时间(图6B、7B和8)。

[0159] 图6A显示了基于单官能或双官能反应性稀释剂的紫外线可固化制剂M-5-3.8和D-

5-3.8的时间扫描的模量发展以便研究官能度作用。在暴露于紫外线辐射后,双官能制剂的弹性模量和粘性模量显示出立即增加,而单官能制剂表现出弹性模量和粘性模量的逐渐增加。此外,随着反应性稀释剂的官能度从1增加到2,凝胶点从45秒变为8秒。从单官能反应性稀释剂到双官能反应性稀释剂的反应速率的这种显著提高可以通过具有更高官能度的反应性稀释剂显示出对UV辐射过程的更快响应的事实来解释。在紫外线固化反应中,其中,将(甲基)丙烯酸酯化的低聚物聚合,平均交联等于乙烯基双键的平均聚合度。因此,在反应结束时形成多层和星形交联结构。与单官能反应性稀释剂相反,添加双官能反应性稀释剂大大增加了交联密度,这使得在紫外线固化过程结束时弹性模量和粘性模量的值几乎增加十倍。这通过如图6A中所示的M-5-3.8和D-5-3.8制剂的 $G'$ 和 $G''$ 曲线的平稳值证明。

[0160] 单官能和双官能制剂M-5-3.8和D-5-3.8的乙烯基转化率的演变从FT-IR光谱(图6B)获得,进一步证实了具有更多乙烯基官能度的反应性稀释剂表现出对辐射过程的更快响应。在紫外线暴露的初始阶段,双官能制剂D-5-3.8的乙烯基转化率在几秒( $\sim 18$ 秒)内立即增加至 $\sim 0.95$ 的稳定值。然而,在暴露于UV辐射后,单官能制剂M-5-3.8的乙烯基转化率曲线证明了缓慢增加,并且在更长的时间( $\sim 780$ s)达到 $\sim 0.93$ 的稳定值。与制剂D-5-3.8相比,制剂M-5-3.8较低的最终转化值可归因于所用反应性稀释剂的化学结构。事实上,与双官能(甲基)丙烯酸酯化单体相比,由于活性官能度的消耗,单官能(甲基)丙烯酸酯化单体被认为是粘度和交联还原剂。

[0161] 本研究使用的反应性稀释剂的环氧乙烷重复单元也可对所得紫外线可固化制剂的固化动力学和特性产生影响。为了研究PEG侧链长度的影响,利用具有不同重复单元 $n=5$ 和 $9$ 的两种单官能反应性稀释剂MPEGMA。在紫外线辐射之前,制剂M-5-3.8和M-9-3.8在整个测试频率范围内表现出牛顿流体行为。与制剂M-5-3.8相比,制剂M-9-3.8在整个频率范围内显示出更高的粘度,因为其更高的分子量。图7A中显示了制剂M-5-3.8和M-9-3.8的弹性模量和粘性模量对紫外线暴露时间的演变。如图所示,在暴露于紫外线辐射后,两种样品显示出 $G'$ 和 $G''$ 值的快速增加。与制剂M-5-3.8相比,含有具有较高分子量的反应性稀释剂的制剂M-9-3.8始终保持较大的 $G'$ 和 $G''$ 值,分别为142秒和105秒。然后,制剂M-5-3.8的 $G'$ 和 $G''$ 开始显示出比制剂M-9-3.8更高的值,主要是由于更高的反应速率,因为具有较短PEG链的MPEGMA自由基的较大迁移率所致。

[0162] 如已经提到的,具有较长PEG侧链( $n=9$ )的反应性稀释剂MPEGMA的粘度显著高于具有较短PEG侧链( $n=5$ )的反应性稀释剂的粘度。这种粘度差异对流变特性起着重要作用,特别是在初始固化阶段。事实上,在初始固化时,对于制剂M-9-3.8,可以观察到弹性模量和粘性模量的较大增加。另外,如图7A中的插图所示,相应地出现了较早的凝胶点,表明制剂M-9-3.8比制剂M-5-3.8更快地从粘性液体转变为粘弹性凝胶。据信,制剂M-9-3.8中较强的氢键可导致PEG/PPG链更紧密地结合,导致与制剂M-5-3.8相比更早的凝胶化。

[0163] 高于142秒时,制剂M-5-3.8的弹性( $G'$ )模量曲线几乎与制剂M-9-3.8的弹性( $G'$ )模量曲线重叠。对于105秒后的粘性( $G''$ )模量曲线也发生了这种观察。事实上,这种现象表明,即使不完全不受影响,单官能反应性稀释剂的分子量对最终动态模量的影响不显著。据信,单官能反应性稀释剂的PEG侧链仅在交联网络中形成悬挂末端,并且对这些系统的弹性模量没有贡献。如图7B所示,两种制剂M-5-3.8和M-9-3.8的乙烯基转化率与UV暴露时间在50秒内达到 $\sim 0.65$ 转化率,转化速度几乎相同,这再次证明了两种反应性稀释剂的可比性

迁移率。

[0164] 本研究中所有开发的制剂的紫外线固化过程基于PPG-b-PEG-b-PPG二甲基丙烯酸酯与单官能或双官能反应性稀释剂之间的共聚合。通过改变每种组分的含量,所得交联聚合物网络的机械特性和固化动力学也可以大大改变。为了研究反应性稀释剂的定量作用,选择三种不同量的反应性稀释剂(包括40重量%、50重量%和60重量%)以在外部紫外线辐射下进行动态流变测量的时间扫描。对于这些系统,MPEGMA反应性稀释剂与PPG-b-PEG-b-PPG二甲基丙烯酸酯的摩尔比分别为3.8(制剂M-9-3.8)、5.7(制剂M-9-5.7)和8.6(制剂M-9-8.6)。

[0165] 图8A中显示了制剂M-9-3.8、M-9-5.7和M-9-8.6的弹性( $G'$ )和粘性( $G''$ )模量根据紫外线暴露时间的演变。在紫外线暴露之前,在频率范围的持续时间内,这些制剂表现出牛顿流体行为。这些系统的复合粘度按以下顺序M-9-8.6<M-9-5.7<M-9-3.8降低。由于这些制剂中使用的单官能反应性稀释剂的分子量为500g/mol,比PPG-b-PEG-b-PPG二甲基丙烯酸酯( $\sim 2866$ g/mol)低得多,其粘度远低于二甲基丙烯酸酯低聚物的粘度。因此,增加反应性稀释剂的量降低了混合物的总粘度。

[0166] 如图8A所示,弹性( $G'$ )和粘性( $G''$ )模量曲线均证明了三种状态发展:开始时逐渐增加(状态i),然后是快速增加(状态ii),和最终逐渐稳定下来(状态iii)。在自由基聚合中,这些状态可分别近似归因于光引发、传播和终止步骤。此外,在给定的紫外线暴露时间下,具有较高反应性稀释剂含量的制剂M-9-8.6显示出较低的模量值( $G'$ 和 $G''$ )。已经讨论过添加单官能反应性稀释剂降低了交联密度,而添加多官能反应性稀释剂导致增加的交联。因此,添加的单官能反应性稀释剂越多,可以获得更低的交联密度,导致模量水平降低。此外,由于在较高反应性稀释剂含量存在下较低的交联密度,凝胶点被推迟,如在较高含量的单官能MPEGMA反应性稀释剂中 $G'$ 和 $G''$ 曲线的延迟交叉所示。

[0167] 图8B显示了在暴露于紫外线辐射后制剂M-9-3.8、M-9-5.7和M-9-8.6的乙烯基转化率的发展。每个样品表现出转化率的立即增加,然后迅速降低并达到稳定水平。随着反应性稀释剂含量的增加,转化率在给定时间下降并且曲线随后趋于平稳,这两者都表明在较高反应性稀释剂含量下反应速率降低。由于较低程度的不饱和度对辐射的响应较低,因此具有更多单官能反应性稀释剂的制剂M-9-8.6对辐射的敏感性较低。因此,与制剂M-9-3.8和M-9-5.7相比,制剂M-9-8.6中乙烯基转化率的增加较慢。

[0168] 凝胶化行为为了进一步理解本研究中开发的所有紫外线可固化制剂的凝胶化行为,将时间扫描动态流变测量中每种制剂的弹性模量 $G'$ 绘制为根据归一化时间,即将时间除以凝胶时间( $t/t_{\text{凝胶}}$ ) (图9)。因此,所有 $G'$ 曲线在下降到稳定水平之前折叠成一条主曲线。在用凝胶时间刻度化后,在早期阶段的所有 $G'$ 曲线的重叠表明凝胶化过程显示出与这些系统中利用的反应性稀释剂的分子量、官能度和含量无关的通用行为。通常,单个无量纲时间能够充分描述结构和特性根本不同的材料的凝胶化机制。

[0169] 引入Cao等人为了描述在胶体悬浮液凝胶化期间的储能模量( $G'$ )演变而提出的一阶模型以拟合所有制剂的 $G'$ 主曲线。

$$[0170] \quad G' = G'_{\infty} (1 - \exp[-\alpha (t/t_{\text{凝胶}} - 1)^{\beta}])$$

[0171] (方程式4)

[0172] 其中, $G'_{\infty}$ 是平稳模量, $t$ 是时间, $t_{\text{凝胶}}$ 是凝胶点处的时间,并且 $\alpha$ 和 $\beta$ 是拟合参数。如



图9所示,在具有双官能反应性稀释剂的制剂D-5-3.8和含有单官能反应性稀释剂的所有其它制剂之间基本上观察到在后期阶段时与主曲线的主要偏差。尽管具有单官能反应性稀释剂的所有制剂可以拟合成具有 $\alpha=0.12$ 和 $\beta=1.54$ 的拟合参数的一条曲线,但基于双官能PEGDMA反应性稀释剂的制剂D-5-3.8表现出 $\alpha=0.02$ 和 $\beta=2.47$ 的拟合参数。含有具有不同官能度的反应性稀释剂的制剂之间的曲线差异可归因于不同的交联密度。事实上,由双官能反应性稀释剂形成的聚合物网络具有高交联密度,因此与由单官能MPEGMA反应性稀释剂产生的聚合物网络相比,导致显著更高的平稳模量水平。

[0173] 所有 $G'$ 曲线在初始阶段折叠成一条主曲线的事实证明了这些基于PEG的紫外线可固化系统的凝胶化过程由一系列相同的步骤组成。获得凝胶状态所需的步骤数与所用的反应性稀释剂无关。然而,该步骤的高度受反应性稀释剂的分子量、官能度和含量的影响。当时间通过凝胶时间归一化时,消除了步骤高度的影响。因此,凝胶特性(给定 $G'$ )根据归一化时间不依赖于反应性稀释剂。

#### [0174] 结论

[0175] 通过实时小振幅振荡流变学研究UV可固化电触头稳定材料的流变特性。发现了Winter-Chambon标准适用于所研究材料的动态模量的演变。凝胶点值被评估为 $G'-G''$ 交叉,通过复合粘度对振荡频率曲线以及在一系列振荡频率下的 $\tan\delta$ 对UV暴露时间进行验证。将实时FT-IR光谱成功地用于研究UV可固化材料的交联动力学。利用实时流变学和FT-IR光谱的组合研究反应性稀释剂的作用。发现了使用双官能反应性稀释剂或降低含量的单官能反应性稀释剂都会导致更高的交联密度,因此导致更高的模量和加速的反应速率。单官能反应性稀释剂的分子量几乎不影响转化率或最终模量,因为它们只能在交联网络中形成悬挂末端的事实。基于Cao等人的模型进入弹性模量演化的主曲线的拟合结果提出了凝胶化机制。根据这些主曲线,交联过程由相同数量的相同步骤组成,这不依赖于反应性稀释剂。然而,这些步骤的高度受反应性稀释剂的分子量、官能度和含量的影响。

#### [0176] 实施例组2

##### [0177] 材料与合成

[0178] 聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇) (PEG-b-PPG-b-PEG) ( $M_n \sim 8400$ g/mol)、甲基丙烯酰氯、三乙胺(TEA)和四氢呋喃(THF)购自Sigma-Aldrich且无需进一步纯化即可使用。用Varian Mercury 500MHz仪器记录NMR光谱。报道了作为内标的残留溶剂峰的化学位移( $CDCl_3$ ,  $\delta=7.24$ ppm)。在配备有SMART iTX ATR的Thermo Scientific Nicolet iS50 FTIR分光光度计上收集红外光谱。通过耦合有Bryce型差示折射计(RI)作为检测器和TSK凝胶SuperMultipore PW-H(TOSOH)柱的Waters仪器进行凝胶渗透色谱(GPC)测量。将聚环氧乙烷(PEO)和聚乙二醇(PEG)用作校准的标准。使用75重量%水溶液(叠氮化钠( $NaN_3$ ),磷酸二氢钾( $KH_2PO_4$ ),磷酸氢二钠十二水合物( $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ )和硫酸钠( $Na_2SO_4$ ))作为洗脱溶剂。流速为0.5ml/min,并且通过将1mg溶解于1mL溶剂中制备聚合物样品。

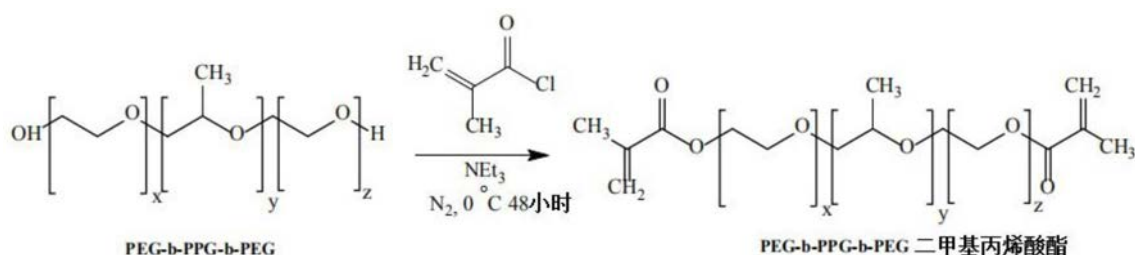
[0179] 基于先前报道的程序合成PEG-b-PPG-b-PEG二甲基丙烯酸酯,并如下所述。将PEG-b-PPG-b-PEG ( $M_n \sim 8400$ g/mol) (168g, 0.020mol) 转移到三颈圆底烧瓶中并溶解于100mL无水THF中。然后,在0℃下将三乙胺(4.86g, 0.048mol)添加到该溶液中。将甲基丙烯酰氯(5.00g, 0.048mol)溶解于24mL无水THF中,并在氮气气氛下通过滴液漏斗逐滴添加到PEG-

b-PPG-b-PEG溶液中。此后,在室温下将混合物搅拌24小时以完成反应。随后用真空过滤从所得混合物中分离出不溶的三乙胺盐酸盐。使滤液通过填充有中性氧化铝的柱以除去过量的三乙胺残余物。最后,将溶剂蒸发并将纯化的聚合物在真空烘箱中在室温下进一步干燥24小时。制备PEG-b-PPG-b-PEG二甲基丙烯酸酯的合成途径示于方案3中。

[0180]  $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)) : 6.00–5.50 (两组m,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ , 乙烯基键), 3.70–3.38 (m,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{O}-\text{CH}-$ , PEG和PPG链), 1.11 (s,  $-\text{CH}_3$ , PPG链)。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 2800–2900 (伸缩, 不对称和对称 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 伸缩), 1720 (wk,  $>\text{C}=\text{O}$ 伸缩), 1270–1460 (med,  $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 弯曲), 1090 (伸缩,  $-\text{C}-\text{O}-$ 伸缩)。

[0181] 方案3. PEG-b-PPG-b-PEG二甲基丙烯酸酯的合成。

[0182]



[0183] 样品制备

[0184] 经由旋转涂覆(旋转速率为1000rpm, 60秒)使用PEG-b-PPG-b-PEG二甲基丙烯酸酯的氯仿溶液(浓度范围为5mg/mL至20mg/mL的PPPDI)在ITO玻璃基底上制备薄膜。在旋转涂覆之前,依次用去离子水、丙酮和异丙基清洁所有ITO玻璃基底,然后UV0处理30分钟。将得到的PEG-b-PPG-b-PEG二甲基丙烯酸酯薄膜放置于25°C的真空室中24小时,以进一步除去残留溶剂。通过使用标准真空沉积技术制造ITO/PPPDI/Al连接点。在基础压力为 $10^{-6}$ Torr的不锈钢真空室中,将Al膜(100nm)从电阻加热的源沉积到聚合物涂覆的ITO玻璃基底上。将99.999%纯度或更好的源材料用于Al膜沉积。

[0185] 可变角度光谱可见椭圆偏振仪

[0186] 通过可变角度光谱可见椭圆偏振仪(VASE, J.A. Woollam Co., M-2000)在300–1800nm的波长范围内、在固定入射角为 $75^\circ$ 下测定干旋转涂覆的PPPDI膜的厚度以及光学常数(n, k)。使用Complete EASE软件,由一般振荡器模型(由ITO玻璃基底(含有ITO层和 $\text{SiO}_2$ 基底)组成)和Cauchy模型拟合所获得的椭圆偏角( $\Delta$ ,  $\Psi$ )以描述聚合物膜。在3个不同的位置测量每个样品以获得膜厚度的平均值。

[0187] 2.4I-V (J-E) 测量

[0188] 使用Keithley 2400源功率单元测量所获得的ITO/PPPDI/Al连接点的电流与电压(I-V)特征,通过商购的数据采集软件包记录数据。然后借助于已知的膜厚度和连接点面积( $0.045\text{cm}^2$ ),从I-V测量数值得到电流密度与电场(J-E)数据。在由液氮填充的低温恒温器中进行低于298K温度的测量,温度通过Si隧道二极管(购自Omega Technologies Company的CY7)测量。在氮气填充的手套箱( $<0.1\text{ppm}$ 的 $\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ )中进行298K的测量以使铝的氧化最小化。

[0189] 结果和讨论

[0190] 材料表征

[0191] 通过傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱和氢核磁共振 ( $^1\text{H}$  NMR) 表征合成的 PPPDI。如图 10A 和 B 所示, 起始和改性三嵌段共聚物之间的  $^1\text{H}$  NMR 光谱的比较表明, 对于改性三嵌段共聚物, 在 5.50 和 6.00 ppm 处存在两个乙烯基氢共振 ( $\text{H}_a$  和  $\text{H}_b$ ), 这证实了甲基丙烯酸酯端基的存在。这两种系统的 FT-IR 光谱如图 11 所示。发现了两种样品都表现出相似的图案, 除了由于羰基伸缩模式, 改性聚合物在  $1720\text{cm}^{-1}$  处存在弱信号。由于与脂族聚合物链相比, 甲基丙烯酸酯基团的含量低, 因此预期由于羰基而出现弱吸收带。总之, 相应地合成了较高的改性分子量 PEG-b-PPG-b-PEG, 并通过 NMR 和 FT-IR 表征。

[0192] 电流-电压特征

[0193] 在 d.c. 电路、298K 下测量经由可变角度光谱可见椭圆偏振仪测量的厚度在 35.7nm 至 141.2nm 范围内的 PPPDI 薄膜的 I-V 特性, 如图 12 所示。可以看出, 在低电压时, 电流随电压线性增加, 这是欧姆行为。随着电压进一步增加, 电流显著更快地增加并且正向偏离初始线性部分, 表现出非欧姆电导率。对于每个厚度可以观察到相同的特征。

[0194] 此外, 对于所研究的厚度范围, 电流密度的对数几乎随电场的平方根 (E 场) 线性增加, 如图 13 所示。在实验误差内, 所有具有不同厚度值的样品落在相同曲线上 (参见图 13 中的红线)。此外, 电流密度的对数与电场的平方根之间的这种线性关系对于在厚度 68.5nm 下的 77K 和 298K 之间的各种温度值是有效的, 如图 14 所示。对于其它厚度值, 还观察到在各种温度值下的这种线性关系, 并在支持信息中提供。从图 14 中可以清楚地看出, 随着在非欧姆电导率区域中的给定电场下测量温度增加, 通过样品的电流密度增加。此外, 电流密度与电场平方根之间的线性关系的斜率从 77K 到 240K 变化大于 34%, 这意味着电流密度是根据电场和温度两者。基于电流密度的对数对电场平方根的线性依赖性及其高温依赖性, 在此建议肖特基发射以描述在所研究的厚度范围内 PPPDI 膜的电导率, 所述肖特基发射是由施加的电场降低库仑势垒引起的。因此, 较高温度下的较高电流密度是由于较高的热能增强了电子发射。

[0195] 厚度作用

[0196] 将具有给定厚度的 298K 的 PPPDI 薄膜的电阻计算为 I-V 特征的初始线性部分 (欧姆区域) 的斜率, 并在图 15 中绘制为根据厚度。PPPDI 膜的电特性很大程度上取决于厚度。从图 15 中可以发现, 在 141.2nm 和 68.5nm 的较高厚度水平下, PPPDI 膜表现为典型的绝缘体并且具有超过  $106\ \Omega$  的电阻值。然而, 随着膜变薄, 由于在较高电场下样品中的电荷转移, 其电阻急剧下降至约  $60\ \Omega$ 。在这种情况下排除隧穿电导率, 因为隧穿理论预期电阻率的对数线性地取决于膜厚度, 如方程式 (5) 所示:

$$[0197] \quad \sigma \propto \exp\left[(4\pi s/h)(2m\phi)^{\frac{1}{2}}\right] \quad (5)$$

[0198] 其中,  $\sigma$  是隧道电阻率,  $s$  是膜厚度,  $h$  是普朗克常数,  $m$  是电子质量,  $\phi$  是功函数, 这与图 15 不一致。

[0199] 另一方面, 对于每个厚度, 电流的对数随着非欧姆区域中的电压的平方根线性增加, 如图 16 所示。在给定电压下, 穿过较高厚度 PPPDI 膜的电流较小, 表明电阻较高。此外, 通过斜率仅变化 15% 的直线 (参见图 16 中的红线) 拟合实验数据, 这表明这些线的斜率几乎不取决于所研究范围内的膜厚度。因此, 在这种情况下, 考虑到电流和电压之间的空间电荷限制 (SCL) 关系, SCL 电导率是不相关的, 如下所示:



$$[0200] \quad I \propto \frac{V^2}{x^3} \quad (6)$$

[0201] 其中,x是膜厚度,没有遵循。结合图13,这表明了无论35.7-141.2nm范围内的厚度如何,电流密度只是根据电场,因此有信心地提出了通过施加高电场发射的电子归因于表现出显著较高电导率的PPDI薄膜(3.5节提供了详细讨论)。已经报道了别处的其它聚合物的类似现象。对于薄介电膜,通常在纳米级内,电极的距离非常接近。因此,来自电极表面的发射电子变得占优势并形成显著的电流。

[0202] 温度作用

[0203] 在室温和液氮温度之间的点处测量三个选定的PPDI膜厚度值(68.5、49.0和35.7nm)的J-V特征,如图17所示。通常,所有三个样品都已表现出类似的J-V行为:无论环境温度如何,初始线性区域(欧姆),接着是正向偏离区域(非欧姆)。在欧姆区域内,J-V曲线基本上与所研究的测量温度重叠,这意味着电流密度很弱地取决于低外部电场的温度。然而,电流密度随着较高电压区域(即非欧姆区域)的温度增加而迅速升高。该观察结果也与先前的讨论一致,即PPDI薄膜的电导率是根据施加的电场和温度。在低电压的欧姆区域中,来自电极的发射电子可忽略不计,因此在较高温度下的增强作用也非常微小。相反,在非欧姆区域中,由于施加高电场,来自电极的发射电子变得明显。因此,从样品中检测到的较高电流密度是由于在较高温度下改善的热能而增大电子发射的反映。

[0204] 肖特基发射

[0205] 根据先前的讨论,已经得出结论,无论测量温度如何,在35.7至141.2nm厚度范围内在较高电压下PPDI薄膜表现出非欧姆电导率,在这种情况下,隧穿和空间电荷限制的电导率都不适用。已经提出了发射机制(肖特基发射)应该考虑电流。由Poole-Frenkel和肖特基发射组成的发射机制源于暴露于电场时库仑势垒的降低。当绝缘体材料主体中的陷阱势垒降低时,前者显现出来,而在界面处金属-绝缘体势垒衰减的情况下,肖特基发射是主要的。因此,当导电主体受限时观察到Poole-Frenkel电导率,并且对于电极受限系统建立肖特基电导率。对于肖特基发射,电流密度表示为:

$$[0206] \quad J = AT^2 \exp \left[ -\frac{q}{kT} \left( \phi - \frac{qE}{4\pi\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (7)$$

[0207] 其中,J是电流密度,A是理查森常数,T是温度,q是电子电荷,k是玻尔兹曼常数, $\phi$ 是势垒高度,E是电场, $\epsilon$ 是相对介电常数。Poole-Frenkel方程式如下所示:

$$[0208] \quad J = \sigma_0 E \exp \left\{ \frac{q}{kT} \left[ -\phi + \left( \frac{q}{\pi\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot E^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (8)$$

[0209] 其中, $\sigma_0 = e\mu n_0$ 是低场电导率,且所有其它参数与方程式(4)相同。

[0210] 因此,对于恒定温度,这两种作用都使电流密度依赖于电场(E),形式如下所示:

$$[0211] \quad \ln(J) = \beta E^{\frac{1}{2}} + C \quad (9)$$

[0212]  $\beta_S = \frac{1}{2} \beta_{PF}$ ,其中, $\beta_S$ 是肖特基方程式中的参数 $\beta$ , $\beta_{PF}$ 是Poole-Frenkel效应。因此,对于两种发射机制,应观察到电流密度的对数与电场强度的平方根之间的线性关系,可以使用电场密度随场强的变化率(即该线性关系的斜率)区分这两种类型的电导率。

[0213] 如所预期的,无论膜厚度如何,所有样品都证明了 $\log(J)$ 和 $E^{1/2}$ 之间的线性关系,

如图13所示。尽管存在一些散射,但在实验误差范围内所有这些线都落在相同曲线上(参见图13中的趋势线),表明斜率不是厚度依赖的,并且仅根据恒定温度下的场强,这也与发射机制一致。由拟合直线(图13中的红线)计算实验结果的斜率(标记为 $\beta_{\text{实验}}$ ),并与如表2中所列的理论推导的肖特基( $\beta_S$ )和Poole-Frenkel( $\beta_{PF}$ )系数值进行比较。将用于获得 $\beta_S$ 和 $\beta_{PF}$ 的PPDI介电常数取为11.60以用于估计。

[0214] 表2. $\beta$ 系数列表。

[0215]

系数	值( $\times 10^4$ )
$\beta_{\text{实验}}$	1.37
$\beta_S$	1.86
$\beta_{PF}$	3.73

[0216]  $\beta$ 系数值的比较导致肖特基导电更可能适用于PPDI薄膜。然而,实验和理论系数的一致性不足以验证任何一种机制的发生,因为所使用的介电常数( $\epsilon$ )的值是可疑的,并且I-V测量中的实验误差也可能改变系数。因此,也证明了电流密度对温度的依赖性以便证实肖特基发射,因为重新排列肖特基方程式(4)得到:

[0217] 
$$\ln\left(\frac{J}{T^2}\right) = K_0\left(\frac{1}{T}\right) \quad (10)$$

[0218] 其中, $K_0$ 是给定电压下的常数。分别选择68.5、51.0和35.7nm的膜厚度在2V、1V和0.5V下的电流密度以计算 $\frac{J}{T^2}$ 并在图18中绘制为根据 $1/T$ 。可以清楚地看出,对于每种膜厚度, $\log(\frac{J}{T^2})$ 线性依赖于77K和298K之间的 $1/T$ ,这更有说服力的是,肖特基发射有助于PPDI薄膜的非欧姆电导率。

[0219] 结论。

[0220] 合成嵌段共聚物PEG-b-PPG-b-PEG二甲基丙烯酸酯以使两个配合的金属触头表面之间的触头电阻最小化,并因此改善了其间的信号传输。发现了当在298K下膜厚度达到35.7nm时,该绝缘聚合物的电阻显著降低至约60  $\Omega$ ,这极大地允许该材料在金属触头中的使用。此外,超薄PPDI膜的高电导率归因于由高施加电场发射的电子。无论测量温度如何,在厚度范围为35.7和141.2nm之间的PPDI薄膜上观察到非欧姆电导率行为。关于膜厚度和测量温度对电流密度-电场特征的影响的研究表明,对于每个厚度和温度,电流密度的对数线性依赖于非欧姆区域中的电场的平方根。而且,该线性度与所研究范围内的厚度值无关。另外,该材料在较高温度下表现出较高的电导率,这是由电子的较高热能引起的。 $\log(J)$ 的系数值与来自实验结果以及肖特基和Poole-Frenkel发射的理论推导值的 $E_{\text{eff}}^{\frac{1}{2}}$ 之间的比较表明,PPDI的电导率更可能是肖特基发射。 $\log(\frac{J}{T^2})$ 和 $1/T$ 之间的线性关系进一步证实了PPDI薄膜中肖特基发射的发生。

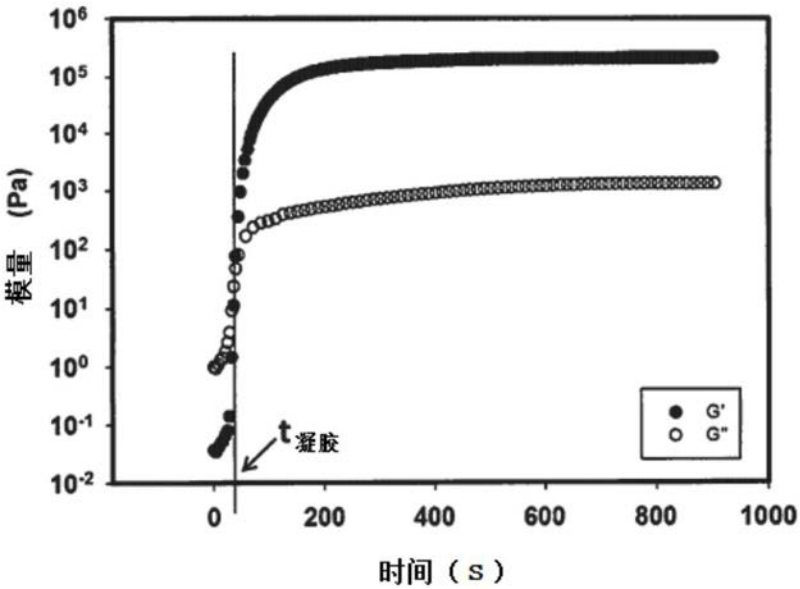


图1

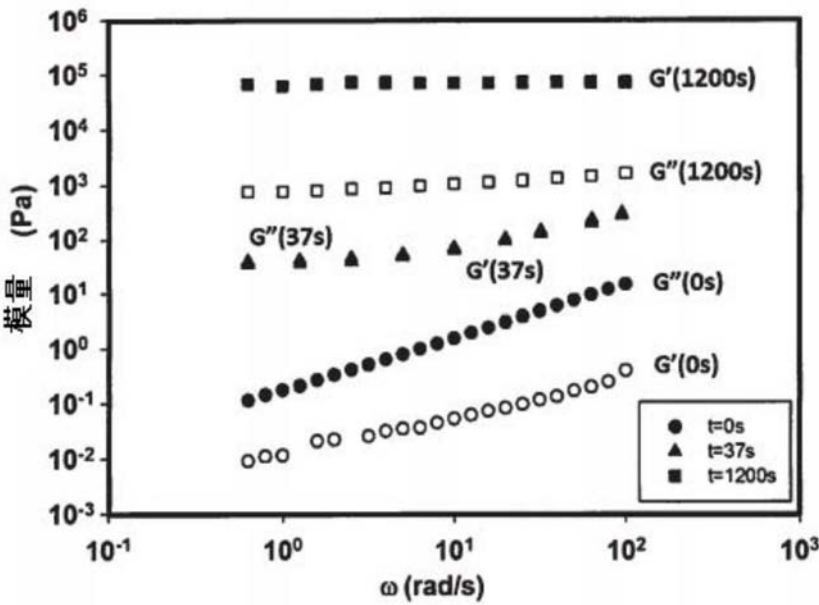


图2

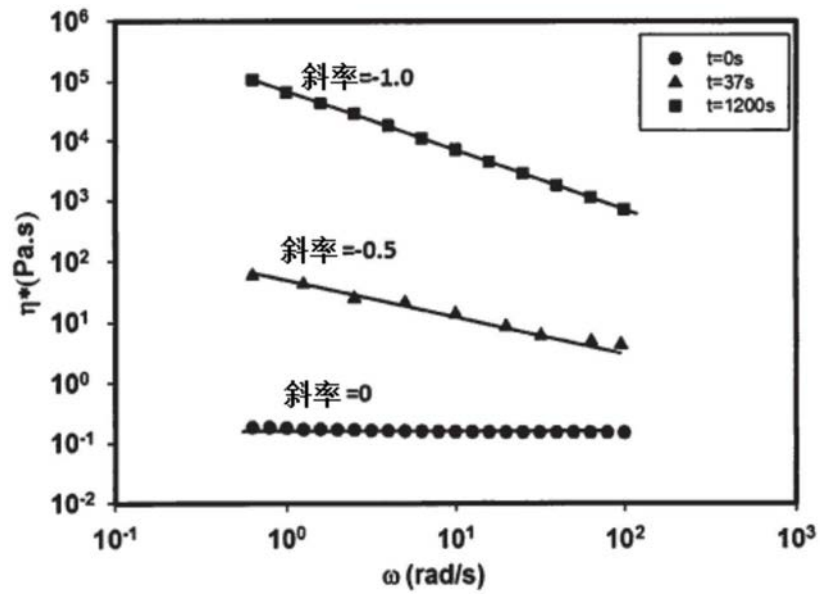


图3

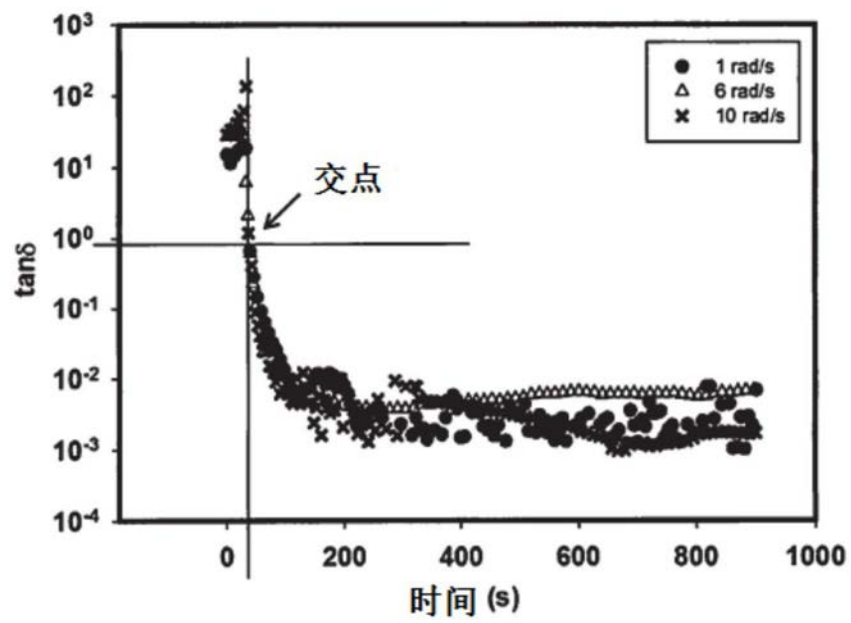


图4

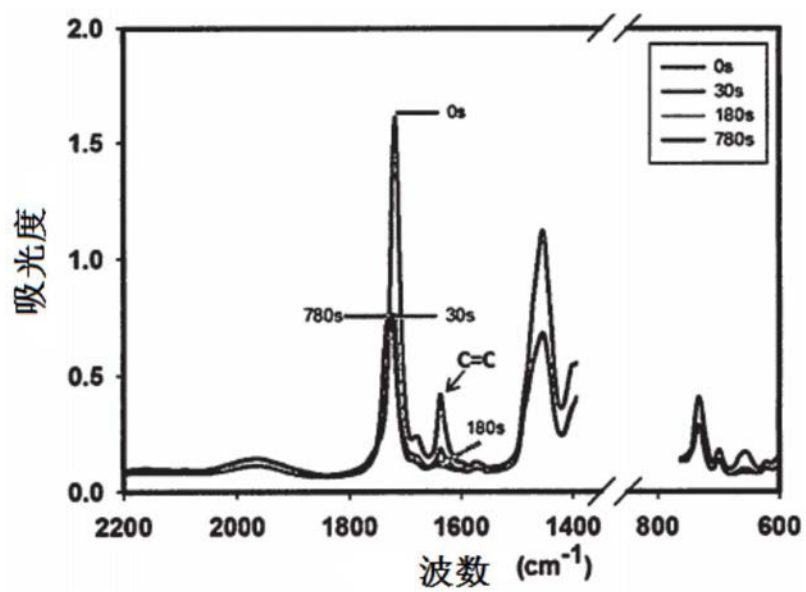


图5

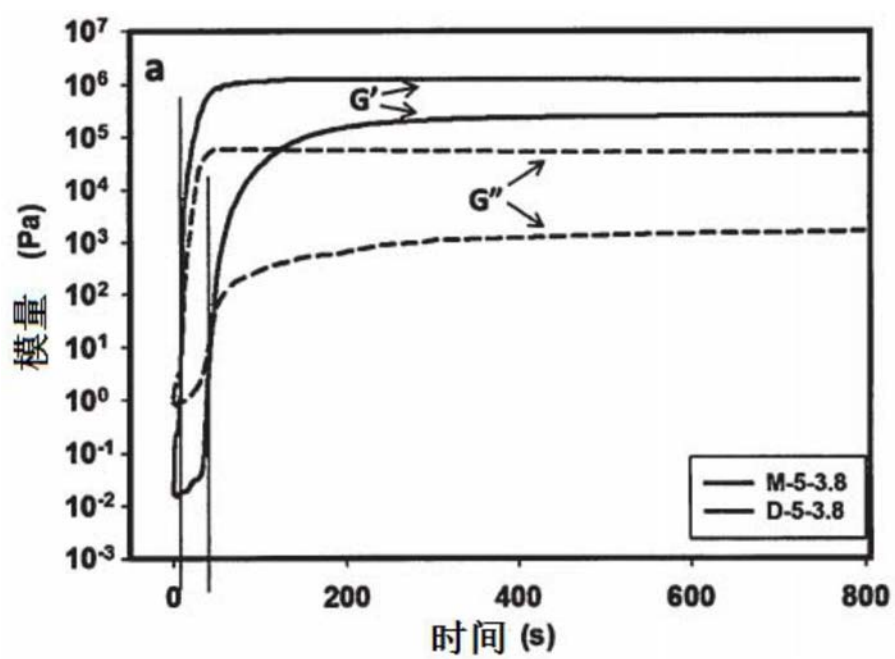


图6A

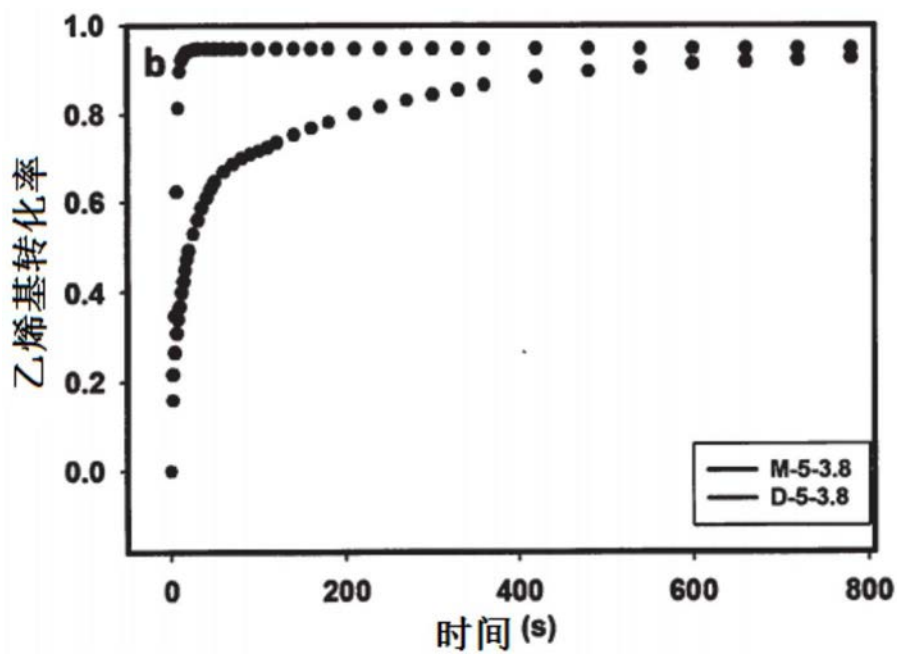


图6B

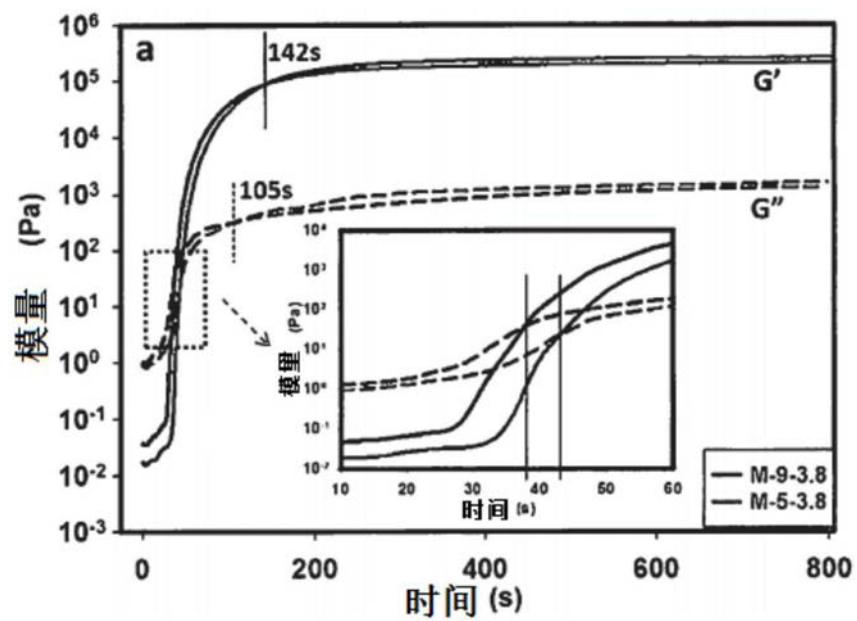


图7A

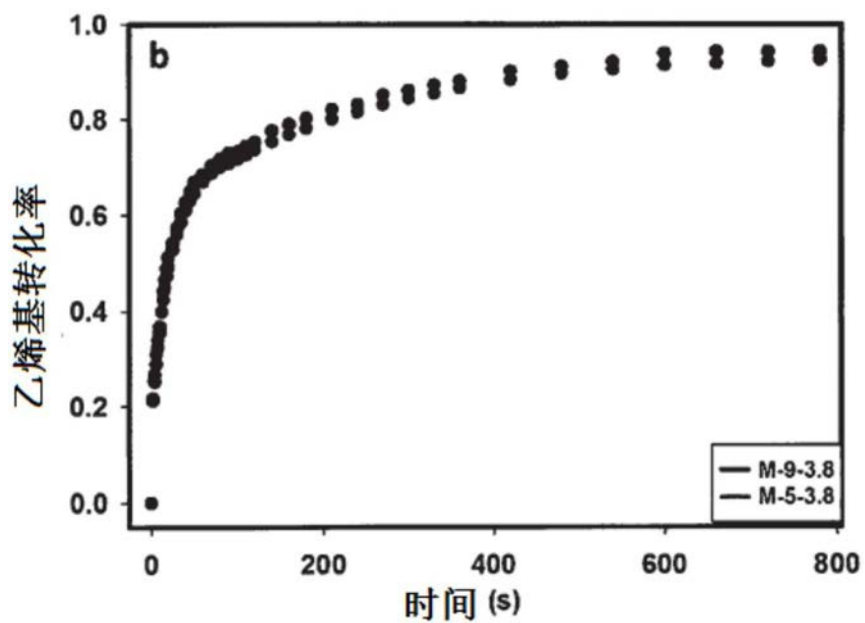


图7B

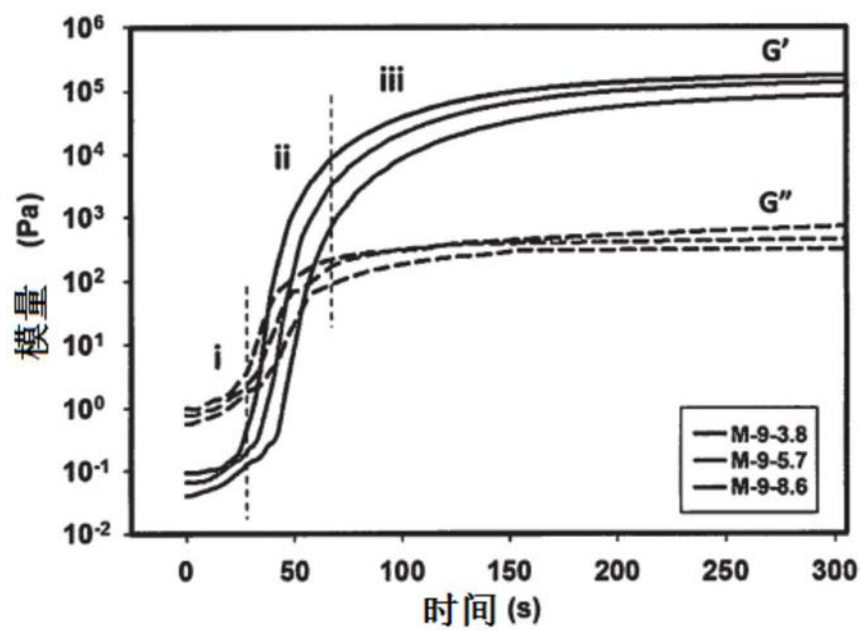


图8A



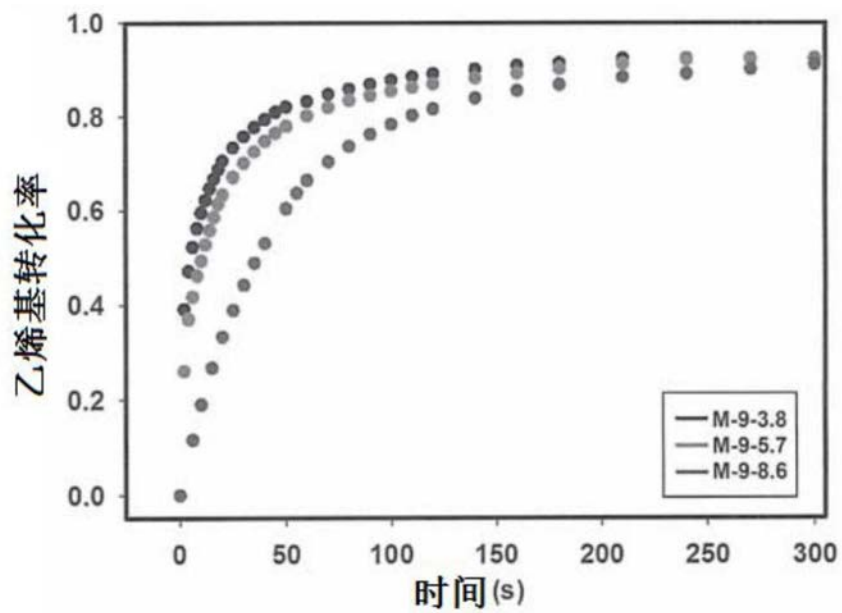


图8B

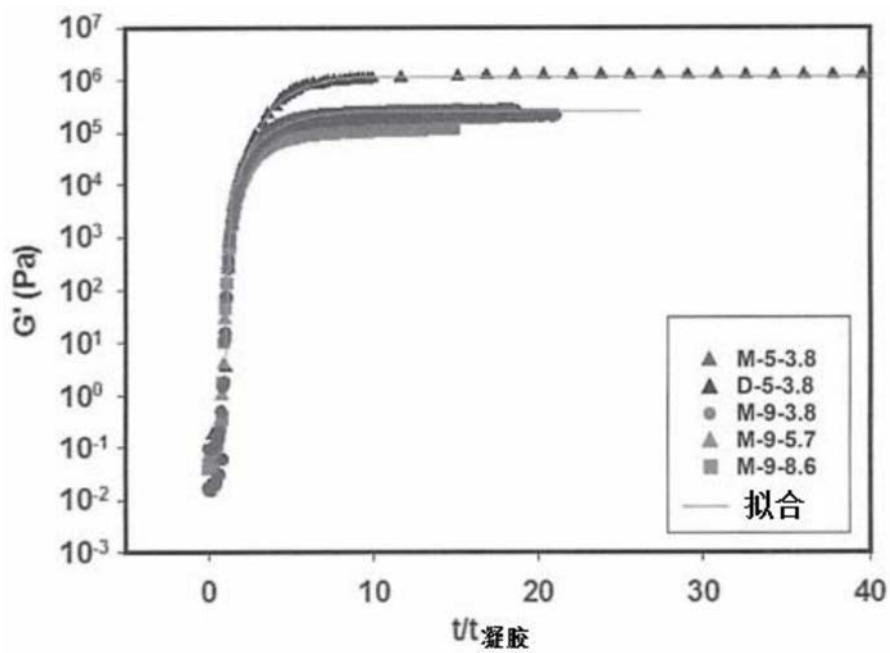


图9



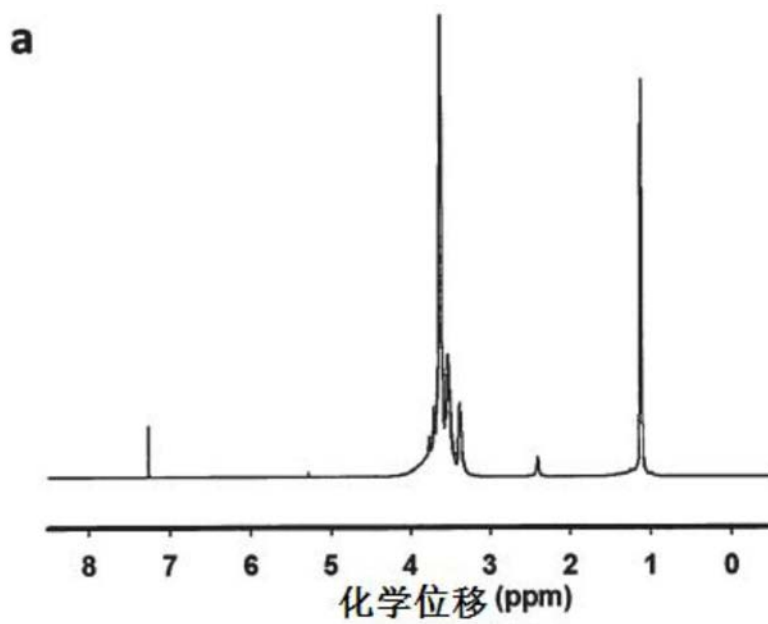


图10A

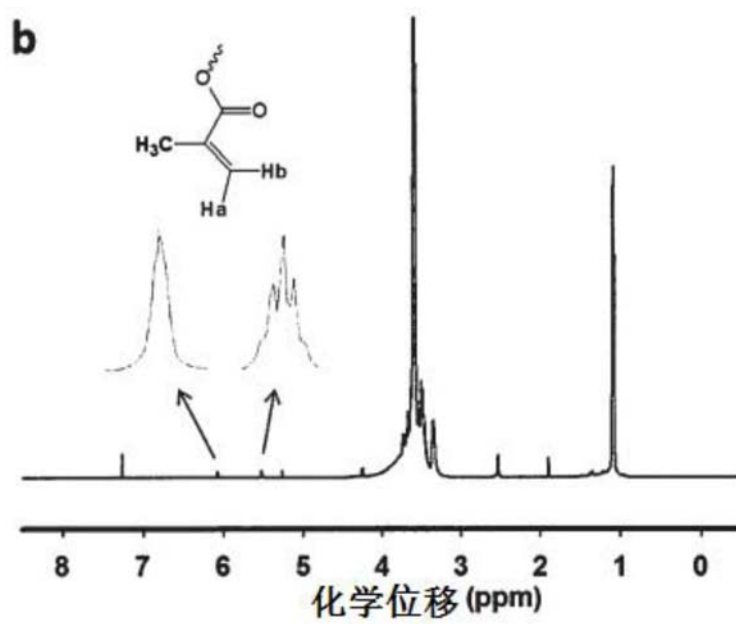


图10B

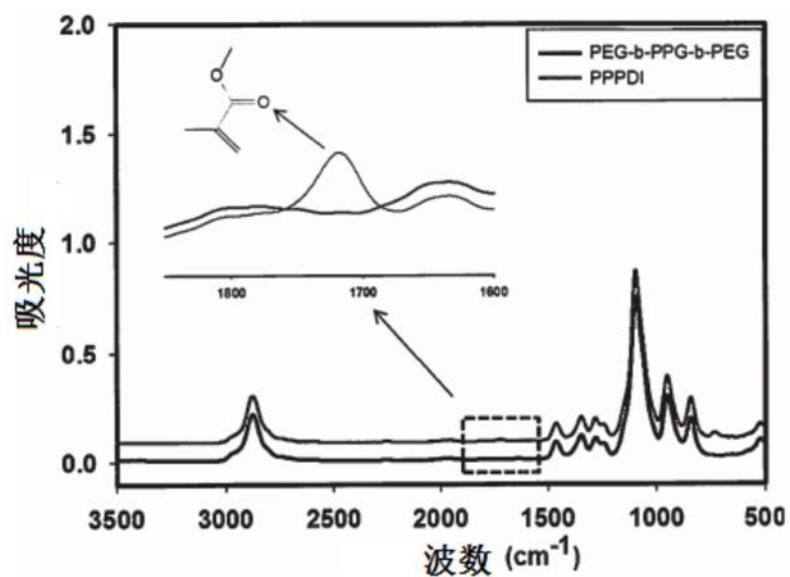


图11

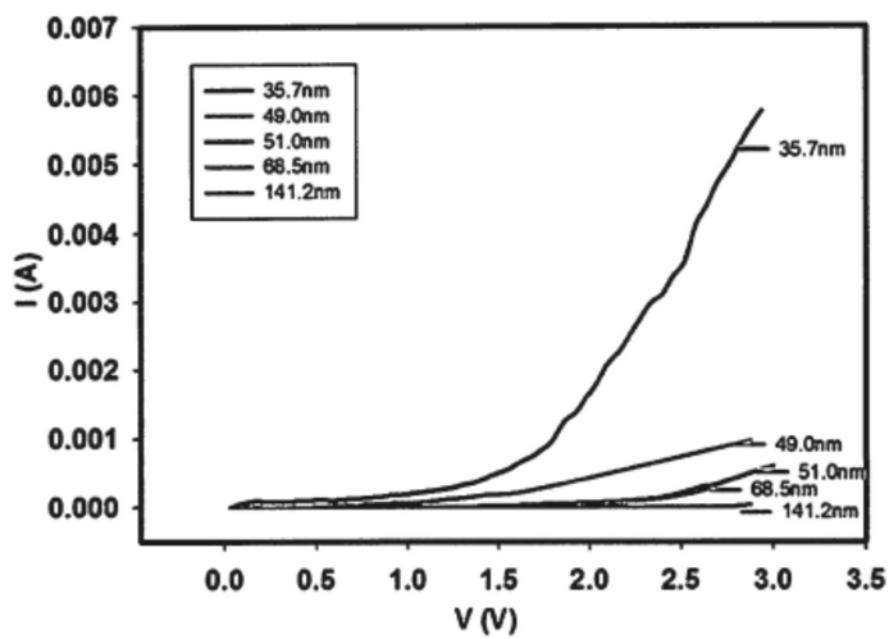


图12

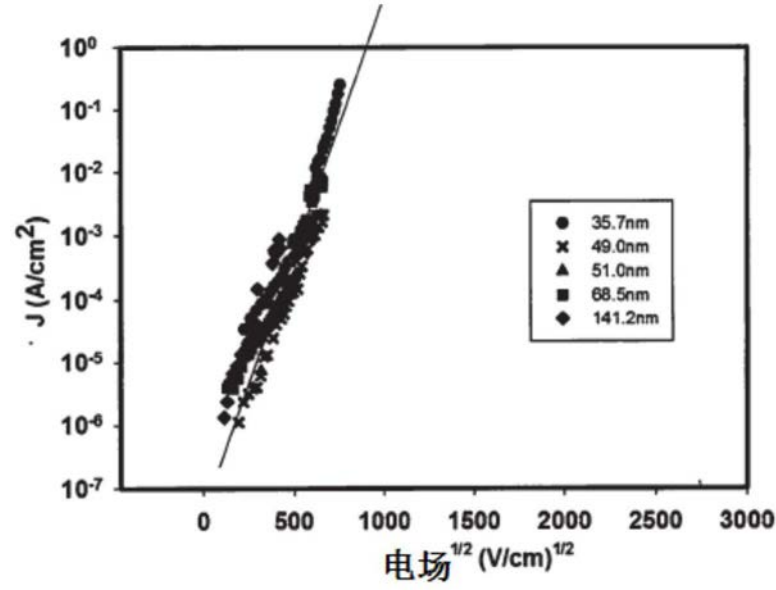


图13

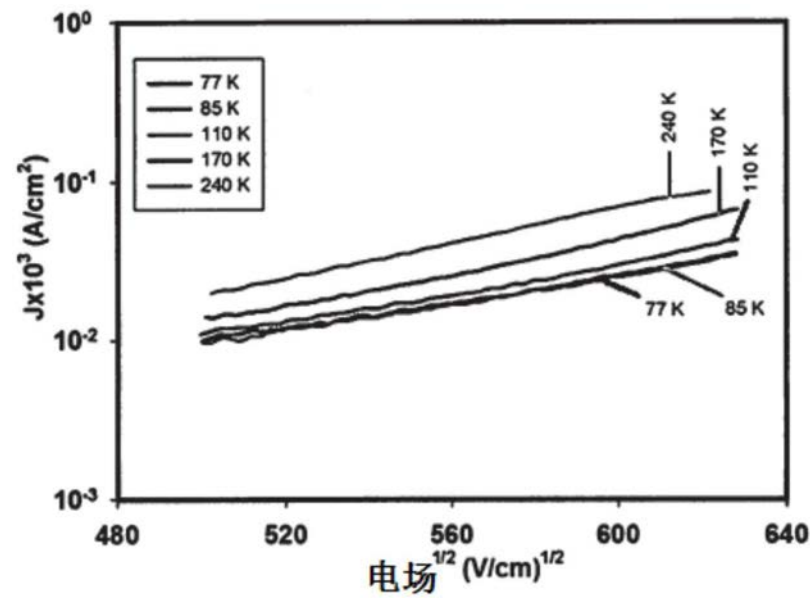


图14

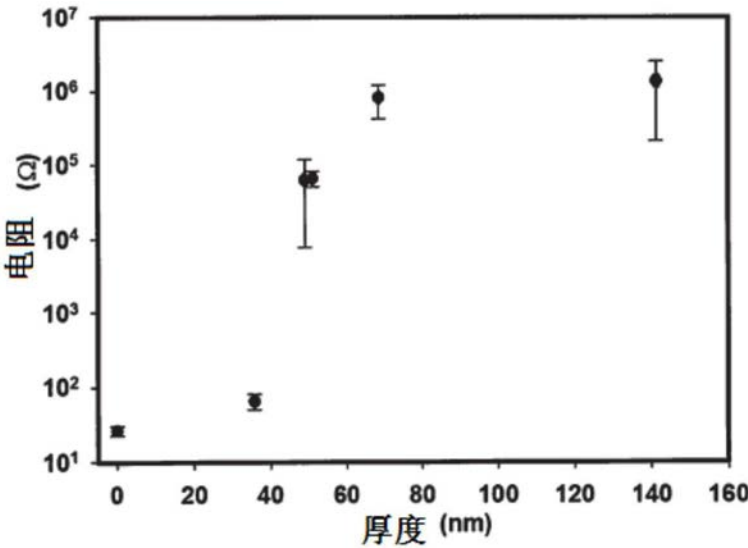


图15

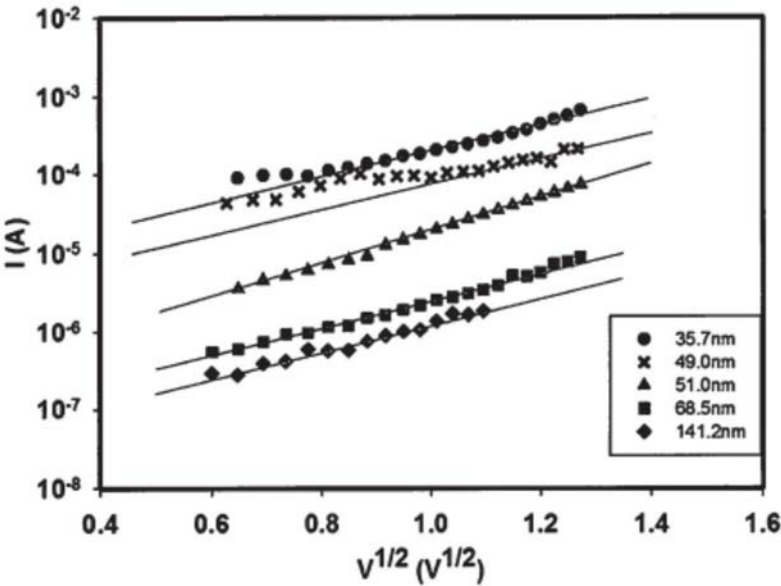


图16

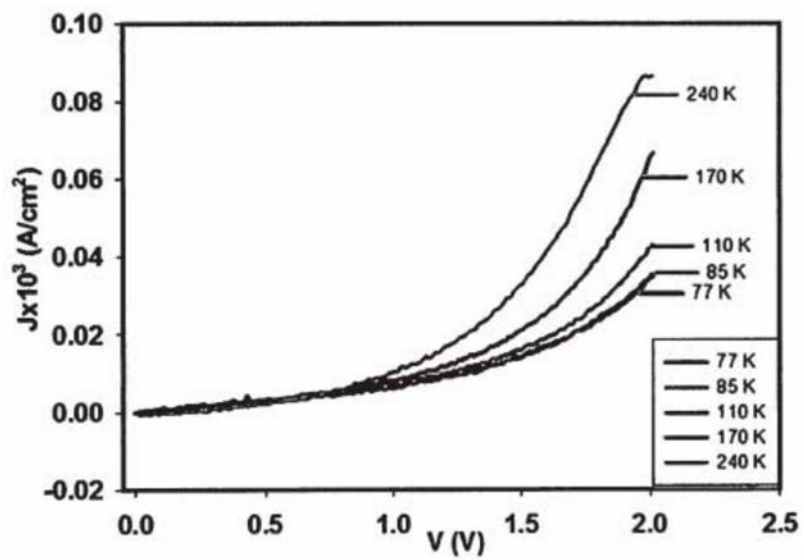


图17A

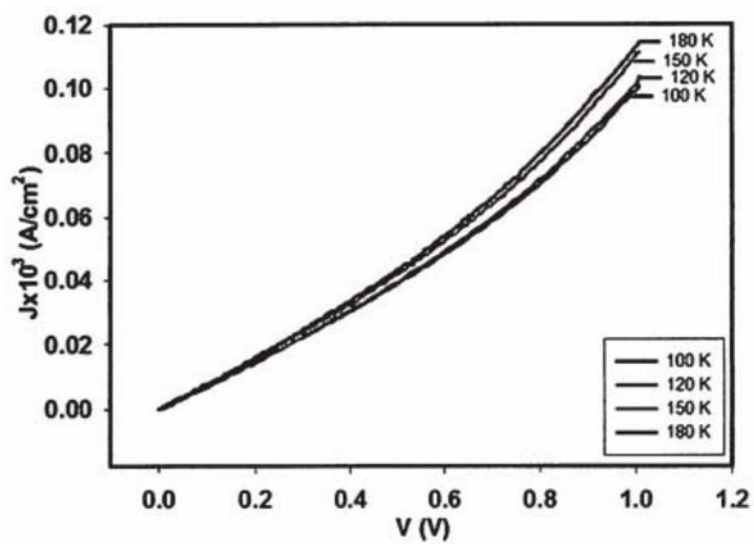


图17B

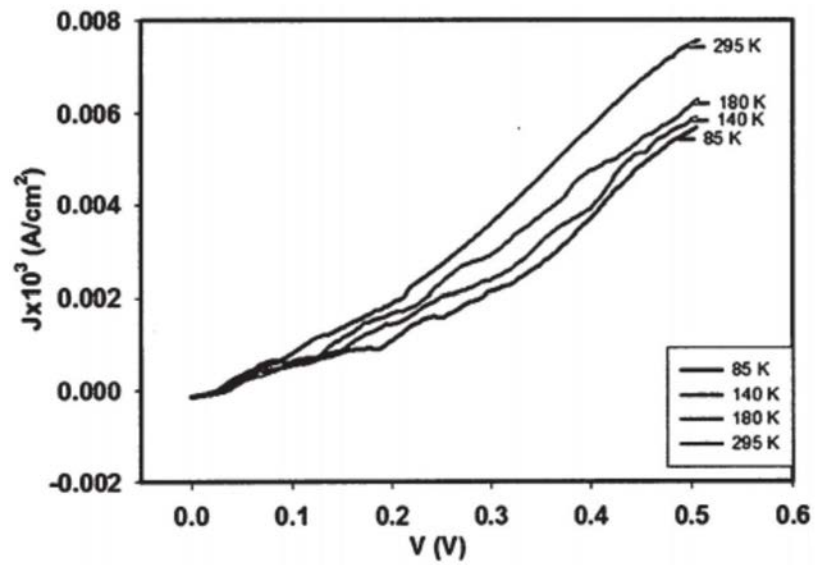


图17C

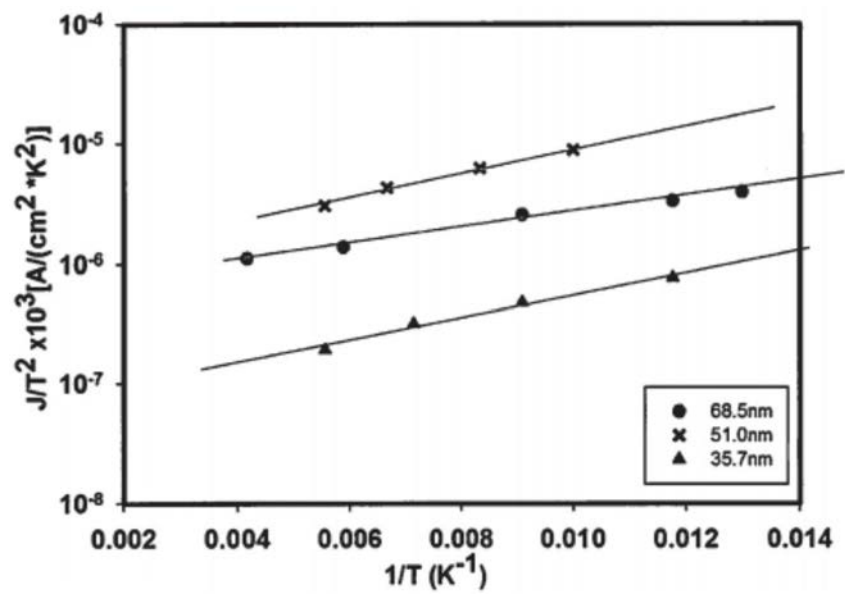


图18