



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104861791 A

(43) 申请公布日 2015.08.26

(21) 申请号 201510279267.3

(22) 申请日 2015.05.27

(71) 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路
38号

(72) 发明人 万灵书 朱凉伟 徐志康

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 张法高

(51) Int. Cl.

C09D 125/06(2006.01)

C09D 7/00(2006.01)

C08J 7/04(2006.01)

C03C 17/28(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种蜂窝结构透明涂层的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种蜂窝结构透明涂层的制备方法。选择合适的溶剂,配置浓度为0.01mg/mL~0.1mg/mL的双亲水端基聚苯乙烯溶液并涂覆在基底表面,放置于相对湿度为60%~90%的常温大气环境中,静置30秒~2分钟,待溶剂挥发完全后即制得具有蜂窝结构透明涂层,孔径范围为1微米~6微米。本发明仅仅通过采用双亲水端基聚苯乙烯,即可通过常规的呼吸图法简便快捷地制备出高度规整有序的蜂窝结构透明涂层,在防伪涂层、自清洁表面、模板材料等领域具有应用价值。

1. 一种蜂窝结构透明涂层的制备方法,其特征在于它的步骤如下:

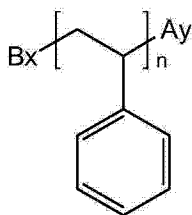
1) 选择合适的溶剂,配置浓度为 0.01mg/mL ~ 0.1mg/mL 的聚合物溶液,所述的聚合物为双亲水端基聚苯乙烯;

2) 将聚合物溶液涂覆在基底表面,放置于相对湿度为 60% ~ 90% 的常温大气环境中,静置 30 秒 ~ 2 分钟,待溶剂挥发完全后即制得蜂窝结构透明涂层,孔径范围为 1 微米 ~ 6 微米。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述的双亲水端基聚苯乙烯为以下结构式 I 所示的聚合物:

端基Bx:

- B1: -CH₂CH₂OH
- B2: -(CH₂CH₂O)₂H
- B3: -(CH₂CH₂O)₃H
- B4: -(CH₂CH₂O)₄H
- B5: -(CH₂CH₂O)₅H
- B6: -(CH₂CH₂O)₆H
- B7: -(CH₂CH₂O)₇H
- B8: -(CH₂CH₂O)₈H
- B9: -(CH₂CH₂O)₉H
- B10: -(CH₂CH₂O)₁₀H



端基Ay:

- A1: -NHCH₂CH₂OH
- A2: -NHCH₂CH₂OCH₂CH₂OH
- A3: -N(CH₂CH₂OH)₂

结构式 I

其中,端基 Bx 是亲水性的,为含 1 ~ 10 个乙氧基基团的任一种,分别见结构式 I 中 B1 ~ B10 端基,端基 Ay 也是亲水性的,包括乙醇胺端基、二甘醇胺端基或二乙醇胺端基,分别见结构式 I 中 A1 ~ A3 端基;n 为聚合度。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述的双亲水端基聚苯乙烯的聚合度为 30 ~ 100。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述的溶剂为二硫化碳、氯仿、二氯甲烷或甲苯。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述的基底为硅片、玻璃、金片、银片、聚酯薄膜、聚氯乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚乙烯薄膜或聚酰亚胺薄膜。

一种蜂窝结构透明涂层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料化学领域,具体涉及一种蜂窝结构透明涂层的制备方法。

背景技术

[0002] 涂覆于金属、织物、塑料等基体上的涂层主要起到防护、绝缘、装饰和防伪等目的。涂层可根据透明性分为透明涂层和不透明涂层;又可根据微观结构分为致密涂层和多孔涂层。近年来,透明涂层在光学器件、智能窗、相机镜头、太阳能电池系统等设备上的应用越来越广泛。透明多孔涂层的制备方法主要包括等离子体技术、溶胶-凝胶法、层层自组装法等。发明专利 CN101044263 公开了一种在基板上敷设导电透明涂层的等离子体脉冲化学气相沉积方法及设备。但是,等离子体技术也存在一些不足,例如对设备要求高,能耗高等。溶胶-凝胶法是一种将含高化学活性组分的化合物经过溶液、溶胶、凝胶而固化,再经热处理而成的氧化物或其它化合物固体的方法(参见:Appl. Surf. Sci., 2014, 305, 702-709)。层层自组装法是一种相对廉价的表面修饰方法,其利用带电基板在带相反电荷中的交替沉积制备聚电解质自组装透明涂层(参见:Chem. Commun., 2009, 19, 2730-2732)。由于溶胶-凝胶法和层层自组装法不需要复杂设备,应用较为广泛。然而,这两种方法的操作较繁琐。因此,开发一种操作简单,设备要求低的新透明涂层制备方法具有重要的实际应用价值。

[0003] 呼吸图法是一种可以简单快速地制备蜂窝状多孔薄膜的新技术,在分离膜、光学材料、模板材料、生物材料等领域具有重要的应用前景。一般情况下,呼吸图法制得的蜂窝状多孔薄膜不透明,这主要是因为多孔膜粗糙度高,光散射强。此前有工作报告,利用刀片降低基底上成膜溶液的厚度,可以实现部分透明化的蜂窝状多孔膜(参见:Chem. Mater., 2005, 17, 5231-5234),但透明度仍然不高。根据目前公开报道的成膜材料和方法,采用呼吸图法直接制备蜂窝结构透明涂层仍然存在难以克服的困难。

发明内容

[0004] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种蜂窝结构透明涂层的制备方法。

[0005] 一种蜂窝结构透明涂层的制备方法的步骤如下:

[0006] 1) 选择合适的溶剂,配置浓度为 0.01mg/mL ~ 0.1mg/mL 的聚合物溶液;

[0007] 2) 将聚合物溶液涂覆在基底表面,放置于相对湿度为 60% ~ 90% 的常温大气环境中,静置 30 秒 ~ 2 分钟,待溶剂挥发完全后即制得蜂窝结构透明涂层,孔径范围为 1 微米 ~ 6 微米。

[0008] 所述的溶剂为二硫化碳、氯仿、二氯甲烷或甲苯;

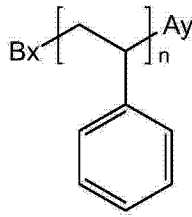
[0009] 所述的基底为硅片、玻璃、金片、银片、聚酯薄膜、聚氯乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚乙烯薄膜或聚酰亚胺薄膜;

[0010] 所述的聚合物为双亲水端基聚苯乙烯,其结构式可写为 $B_x-PS_n-A_y$, 为以下结构式 I 所示的聚合物:

[0011]

端基Bx:

- B1: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 B2: $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$
 B3: $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$
 B4: $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$
 B5: $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$
 B6: $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H}$
 B7: $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$
 B8: $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H}$
 B9: $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$
 B10: $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$



端基Ay:

- A1: $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 A2: $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 A3: $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$

结构式I

[0012] 其中,端基 Bx 是亲水性的,为含 1 ~ 10 个乙氧基基团的任一种,分别见结构式 I 中 B1 ~ B10 端基,端基 Ay 也是亲水性的,包括乙醇胺端基、二甘醇胺端基或二乙醇胺端基,分别见结构式 I 中 A1 ~ A3 端基;n 为聚合度;

[0013] 所述的双亲水端基聚苯乙烯的聚合度为 30 ~ 100。

[0014] 本发明最突出的优点是仅仅通过采用双亲水端基聚苯乙烯,即可通过常规的呼吸图法简便快捷地制备出高度规整有序的蜂窝结构透明涂层,在防伪涂层、自清洁表面、模板材料等领域具有应用价值。

附图说明

[0015] 图 1 为实施例 1 中制得的蜂窝结构透明涂层的扫描电子显微镜图像;

[0016] 图 2 为实施例 1 中制得的以聚酯薄膜为基底的蜂窝结构透明涂层和聚酯薄膜基底的透光率。

具体实施方式

[0017] 采用呼吸图法制得的蜂窝状多孔薄膜一般都不是透明的,原因之一在于光线通过蜂窝状多孔薄膜时发生了大量的漫反射,导致透光率显著下降。低浓度下成膜可以制备具有蜂窝结构但膜厚度更小、孔壁更薄的膜。然而,为了防止呼吸图法过程中水滴合并而破坏蜂窝结构,必须采用较高的聚合物浓度来稳定水滴,一般需要 1mg/mL 以上。通过设计聚合物结构,在聚合物两端引入亲水端基增强聚合物对水滴的稳定能力,可以在 0.01mg/mL ~ 0.1mg/mL 低浓度下成膜,从而得到蜂窝结构透明涂层。

[0018] 通过以下实施例对本发明做更详细的描述,但所述实施例不构成对本发明的限制。

[0019] 实施例 1

[0020] 以乙氧基端基 / 二甘醇胺端基聚苯乙烯 (聚合度为 50, B1-PS₅₀-A2) 为成膜聚合物,溶解于二硫化碳制得浓度为 0.1mg/mL 的均一溶液,涂覆于聚酯薄膜表面,放置于相对湿度为 85% 的常温大气环境中,静置 1 分钟,待溶剂挥发完全后即制得具有蜂窝结构的透明涂层,孔径约为 3 微米。

[0021] 实施例 2

[0022] 以三乙氧基端基 / 乙醇胺端基聚苯乙烯 (聚合度为 50, B3-PS₅₀-A1) 为成膜聚合物,溶解于二硫化碳制得浓度为 0.08mg/mL 的均一溶液,涂覆于聚酯薄膜表面,放置于相对

湿度为 90% 的常温大气环境中, 静置 2 分钟, 待溶剂挥发完全后即制得具有蜂窝结构的透明涂层, 孔径约为 5 微米。

[0023] 实施例 3

[0024] 以八乙氧基端基 / 二乙醇胺端基聚苯乙烯 (聚合度为 100, B8-PS₁₀₀-A3) 为成膜聚合物, 溶解于氯仿制得浓度为 0.06mg/mL 的均一溶液, 涂覆于硅片表面, 放置于相对湿度为 80% 的常温大气环境中, 静置 50 秒, 待溶剂挥发完全后即制得具有蜂窝结构的透明涂层, 孔径约为 1 微米。

[0025] 实施例 4

[0026] 以十乙氧基端基 / 二甘醇胺端基聚苯乙烯 (聚合度为 30, B10-PS₃₀-A2) 为成膜聚合物, 溶解于二氯甲烷制得浓度为 0.07mg/mL 的均一溶液, 涂覆于聚酰亚胺薄膜表面, 放置于相对湿度为 80% 的常温大气环境中, 静置 40 秒, 待溶剂挥发完全后即制得具有蜂窝结构的透明涂层, 孔径约为 3 微米。

[0027] 实施例 5

[0028] 以乙氧基端基 / 二甘醇胺端基聚苯乙烯 (聚合度为 60, B1-PS₆₀-A2) 为成膜聚合物, 溶解于甲苯制得浓度为 0.05mg/mL 的均一溶液, 涂覆于玻璃表面, 放置于相对湿度为 60% 的常温大气环境中, 静置 2 分钟, 待溶剂挥发完全后即制得具有蜂窝结构的透明涂层, 孔径约为 2 微米。

[0029] 实施例 6

[0030] 以四乙氧基端基 / 二甘醇胺端基聚苯乙烯 (聚合度为 100, B4-PS₁₀₀-A2) 为成膜聚合物, 溶解于二硫化碳制得浓度为 0.04mg/mL 的均一溶液, 涂覆于金片表面, 放置于相对湿度为 80% 的常温大气环境中, 静置 30 秒, 待溶剂挥发完全后即制得具有蜂窝结构的透明涂层, 孔径约为 1 微米。

[0031] 实施例 7

[0032] 以七乙氧基端基 / 二甘醇胺端基聚苯乙烯 (聚合度为 90, B7-PS₉₀-A2) 为成膜聚合物, 溶解于二硫化碳制得浓度为 0.06mg/mL 的均一溶液, 涂覆于聚氯乙烯薄膜表面, 放置于相对湿度为 80% 的常温大气环境中, 静置 90 秒, 待溶剂挥发完全后即制得具有蜂窝结构的透明涂层, 孔径约为 3 微米。

[0033] 实施例 8

[0034] 以二乙氧基端基 / 二乙醇胺端基聚苯乙烯 (聚合度为 50, B2-PS₅₀-A3) 为成膜聚合物, 溶解于二硫化碳制得浓度为 0.1mg/mL 的均一溶液, 涂覆于银片表面, 放置于相对湿度为 80% 的常温大气环境中, 静置 70 秒, 待溶剂挥发完全后即制得具有蜂窝结构的透明涂层, 孔径约为 5 微米。

[0035] 实施例 9

[0036] 以六乙氧基端基 / 二甘醇胺端基聚苯乙烯 (聚合度为 40, B6-PS₄₀-A2) 为成膜聚合物, 溶解于二硫化碳制得浓度为 0.01mg/mL 的均一溶液, 涂覆于聚丙烯薄膜表面, 放置于相对湿度为 80% 的常温大气环境中, 静置 30 秒, 待溶剂挥发完全后即制得具有蜂窝结构的透明涂层, 孔径约为 6 微米。

[0037] 实施例 10

[0038] 以九乙氧基端基 / 二甘醇胺端基聚苯乙烯 (聚合度为 60, B9-PS₆₀-A2) 为成膜聚合

物,溶解于二硫化碳制得浓度为 0.02mg/mL 的均一溶液,涂覆于聚乙烯薄膜表面,放置于相对湿度为 80%的常温大气环境中,静置 1 分钟,待溶剂挥发完全后即制得具有蜂窝结构的透明涂层,孔径约为 5 微米。

[0039] 实施例 11

[0040] 以五乙氧基端基 / 二甘醇胺端基聚苯乙烯 (聚合度为 100, B5-PS₁₀₀-A2) 为成膜聚合物,溶解于二硫化碳制得浓度为 0.09mg/mL 的均一溶液,涂覆于玻璃表面,放置于相对湿度为 85%的常温大气环境中,静置 2 分钟,待溶剂挥发完全后即制得具有蜂窝结构的透明涂层,孔径约为 4 微米。

[0041] 实施例 12

[0042] 以八乙氧基端基 / 二甘醇胺端基聚苯乙烯 (聚合度为 50, B8-PS₅₀-A2) 为成膜聚合物,溶解于二硫化碳制得浓度为 0.03mg/mL 的均一溶液,涂覆于玻璃表面,放置于相对湿度为 85%的常温大气环境中,静置 2 分钟,待溶剂挥发完全后即制得具有蜂窝结构的透明涂层,孔径约为 1 微米。

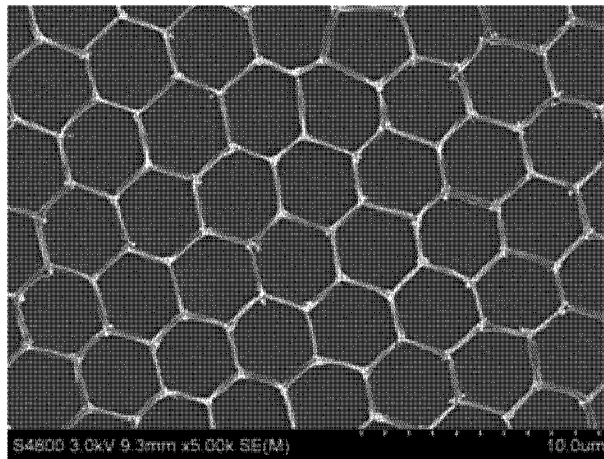


图 1

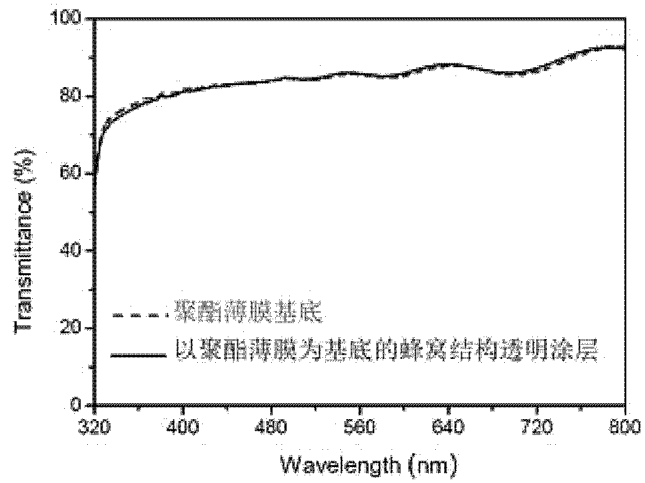


图 2