



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113681997 B

(45) 授权公告日 2022.10.25

(21) 申请号 202110842496.7 *B32B 9/04* (2006.01)
(22) 申请日 2021.07.23 *B32B 37/00* (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 *C08J 7/06* (2006.01)
申请公布号 CN 113681997 A *C08J 5/18* (2006.01)
(43) 申请公布日 2021.11.23 *C08L 1/02* (2006.01)
(73) 专利权人 华南理工大学 *C08K 5/053* (2006.01)
地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号 审查员 崔海星
(72) 发明人 段承良 王斌 李金鹏 曾劲松
陈克复
(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245
专利代理师 陈智英
(51) Int. Cl.
B32B 9/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种具有湿度响应特性的结构色薄膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于结构色薄膜的技术领域,公开了一种具有湿度响应特性的结构色薄膜及其制备方法。方法:1)将纤维素纳米晶悬浮液与低浓度丙三醇溶液混匀,获得混合液;低浓度丙三醇溶液的浓度为1-3wt%;2)将混合液通过蒸发诱导自组装的方法成膜,获得纤维素纳米晶/丙三醇液晶膜;3)纤维素纳米晶/丙三醇液晶膜的一表面涂布高浓度丙三醇溶液,然后在涂布有高浓度丙三醇溶液的表面覆盖一层纤维素纳米晶/丙三醇液晶膜,获得具有湿度响应特性的结构色薄膜;高浓度丙三醇溶液的浓度为20-25wt%。本发明的薄膜具有快速湿度响应且循环响应性能良好的效果,在不同的湿度下会快速进行颜色的切换,可逆性好;本发明的方法简单,成本低。

1. 一种具有湿度响应特性的结构色薄膜的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 将纤维素纳米晶悬浮液与低浓度丙三醇溶液混匀,获得混合液;所述低浓度丙三醇溶液的浓度为1-3 wt%,溶剂为水;

2) 将混合液通过蒸发诱导自组装的方法成膜,获得纤维素纳米晶/丙三醇液晶膜;

3) 纤维素纳米晶/丙三醇液晶膜的一表面涂布高浓度丙三醇溶液,然后在涂布有高浓度丙三醇溶液的表面覆盖一层纤维素纳米晶/丙三醇液晶膜,获得具有湿度响应特性的结构色薄膜;

所述高浓度丙三醇溶液的浓度为20-25 wt%。

2. 根据权利要求1所述具有湿度响应特性的结构色薄膜的制备方法,其特征在于:所述纤维素纳米晶悬浮液浓度为3 wt%;所述纤维素纳米晶悬浮液与低浓度丙三醇溶液的质量比为(10-8):1;

所述纤维素纳米晶悬浮液中纤维素纳米晶的尺寸为200~600nm。

3. 根据权利要求1所述具有湿度响应特性的结构色薄膜的制备方法,其特征在于:蒸发诱导自组装的条件:温度为25-30℃,干燥湿度为60-80 %。

4. 根据权利要求1所述具有湿度响应特性的结构色薄膜的制备方法,其特征在于:步骤2)中所述混合液通过蒸发诱导自组装的方法成膜是指将混合液置于模具中,然后在室温和干燥湿度为60-80%的条件下混合液中溶剂挥发成膜;纤维素纳米晶悬浮液中溶剂为水。

5. 根据权利要求1所述具有湿度响应特性的结构色薄膜的制备方法,其特征在于:步骤3)所述高浓度丙三醇溶液涂布后涂层的厚度为20-40 μm;

步骤1)中所述混匀是指搅拌超声混合。

6. 根据权利要求5所述具有湿度响应特性的结构色薄膜的制备方法,其特征在于:搅拌的速度为500-800 rpm,搅拌的时间为30-40 min;

所述超声的功率为(30~45)kW,超声的时间1-2 min。

7. 一种由权利要求1~6任一项所述制备方法得到的具有湿度响应特性的结构色薄膜。

8. 根据权利要求7所述具有湿度响应特性的结构色薄膜的应用,其特征在于:所述具有湿度响应特性的结构色薄膜用于湿度可视化检测、装饰防伪领域。

一种具有湿度响应特性的结构色薄膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于功能膜材料的制备领域,具体涉及一种具有湿度响应特性的结构色薄膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 具有光,湿度,温度等环境刺激引起的颜色和结构变化的智能材料在防伪材料,可穿戴功能材料和生物材料中具有重要的应用价值。在自然界,许多动植物本身的颜色都会对环境的变化而做出相应的变化,以达到物种之间信息传递的作用。这些生物本身的颜色又称为结构色,结构色的显色源自于光子晶体(PC)的微纳米结构的周期性阵列的相互作用,这些光子晶体可以通过光学干涉效应产生颜色。例如,墨鱼是众所周知的具有结构着色的物种,它们可以根据环境的变化相应的改变皮肤的颜色,图案和质地,使其与环境紧密匹配。受自然实例的启发,开发这种具有环境响应变化的智能材料引起了研究者极大的兴趣,因为它们防伪商标,信号传输,化学传感和生物技术等领域有很大的应用潜质。

[0003] 纤维素纳米晶(NCC)是一种纳米尺寸的刚性棒状纤维素,具有高纯度、高结晶度、高杨氏模量、生物相容性好和可再生性等特性。有意思的是,NCC在一定浓度下可通过蒸发诱导自组装的方法诱导形成具有胆甾相结构的薄膜,这种薄膜在外观上表现出明亮的结构色彩。利用仿生学的原理,制备具有环境响应的纤维素液晶膜一直存在两个难点:1、对环境的快速响应能力不强;2、对环境响应的循环性效果不佳。这两点一直以来都制约着NCC基的液晶膜材料在仿生领域的发展。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术存在的上述不足,本发明的目的是提供一种具有湿度响应特性的结构色薄膜(纤维素液晶膜)及其制备方法。本发明将丙三醇分子引入液晶膜的体系中,制备出一种三层结构的液晶膜材料,最终达到快速湿度响应且循环响应性能良好的效果。本发明的结构色薄膜应用在湿度可视化检测(湿度可视化检测的产品)、装饰防伪等领域。

[0005] 本发明的目的通过如下技术方案实现:

[0006] 一种具有湿度响应特性的结构色薄膜的制备方法,包括如下步骤:

[0007] 1)将纤维素纳米晶悬浮液与低浓度丙三醇溶液混匀,获得混合液;所述低浓度丙三醇溶液的浓度为1-3 wt%,溶剂为水;

[0008] 2)将混合液通过蒸发诱导自组装的方法成膜,获得纤维素纳米晶/丙三醇液晶膜;

[0009] 3)纤维素纳米晶/丙三醇液晶膜的一表面涂布高浓度丙三醇溶液,然后在涂布有高浓度丙三醇溶液的表面覆盖一层纤维素纳米晶/丙三醇液晶膜,获得具有湿度响应特性的结构色薄膜;

[0010] 所述高浓度丙三醇溶液的浓度为20-25 wt%。

[0011] 纤维素纳米晶悬浮液浓度为3 wt%;所述纤维素纳米晶悬浮液与低浓度丙三醇溶液的质量比为(10-8):1。

- [0012] 纤维素纳米晶悬浮液中溶剂为水。
- [0013] 所述纤维素纳米晶悬浮液中纤维素纳米晶的尺寸为200~600nm。
- [0014] 步骤1)中所述混匀是指搅拌超声混合。
- [0015] 搅拌的速度为500-800 rpm,搅拌时间为30-40 min。
- [0016] 所述超声的功率为(30~45)kW,超声的时间1-2 min。
- [0017] 步骤2)中所述混合液通过蒸发诱导自组装的方法成膜是指将混合液置于模具中,然后在室温和干燥湿度为60-80%的条件下混合液中溶剂挥发成膜。
- [0018] 蒸发诱导自组装的条件为温度为室温(更优选25-30℃),干燥湿度为60-80 %。
- [0019] 步骤3)所述高浓度丙三醇溶液涂布后涂层的厚度为20-40 μm。
- [0020] 步骤3)的具体步骤为在纤维素纳米晶/丙三醇液晶膜的上表面涂布高浓度丙三醇溶液形成涂层,然后在涂层上覆盖一层纤维素纳米晶/丙三醇液晶膜,形成三层结构的具有湿度响应特性的结构色薄膜(即液晶膜/涂层/液晶膜三层结构的结构色薄膜)。
- [0021] 本发明提供一种由上述的制备方法制得的湿度响应膜。
- [0022] 本发明的薄膜具有湿度响应特性,特别是环境中湿度响应特性。
- [0023] 与现有技术相比,本发明具有如下优点和有益效果:
- [0024] (1)本发明选用的混合原料均来源广泛,绿色环保,是可降解的产物,对于产品的制备、利用和再回收具有一定的经济性和实用性;
- [0025] (2)本发明的三层结构的液晶膜材料对环境中湿度的变化具有快速响应的特点,并且其湿度响应性能的可重复性较好,使其具备商业生产价值的潜力;
- [0026] (3)本发明的薄膜具有明亮的结构色彩,膜的内部呈现明显双折射现象;随着湿度的变化,膜内部结构发生变化,从而薄膜的颜色也会变化;在不同的湿度下本发明的薄膜会快速进行颜色的切换,可逆性好。

附图说明

- [0027] 图1为实施例1制得的湿度响应膜的光学显微镜图;
- [0028] 图2为实施例1制得的湿度响应膜局部区域的扫描电镜图;a为50%湿度条件下所测,b为80%湿度条件下所测;
- [0029] 图3为实施例1制得的湿度响应膜的透射光谱;
- [0030] 图4为实施例1制得的湿度响应膜在40%和100%湿度环境中可逆次数的表征图。

具体实施方式

[0031] 以下结合附图和实施例对本发明的具体实施作进一步说明,但本发明的实施和保护不限于此。需指出的是,以下若有未特别详细说明之过程,均是本领域技术人员可参照现有技术实现或理解的。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,视为可以通过市售购买得到的常规产品。

[0032] 本发明的纤维素纳米晶通过以下方法制备得到:以木材纤维为原料,通过浓硫酸溶液酸水解、离心、过均质机的方法制备出尺寸均匀的纤维素纳米晶。

[0033] 所述浓硫酸溶液的浓度为60-65 wt%,所述木材纤维与浓硫酸溶液的质量体积比为1:10-14 g/mL,所述酸解的时间为60-90 min。

[0034] 所述离心的速度为9500~12000 rpm,离心处理的时间为6-8 min,离心处理的温度为10-15℃。

[0035] 所述过均质机规格为D12(代表口径为300um的型号)或 Z8(口径200um的型号),过10-15次。

[0036] 本发明所采用的纤维素纳米晶的尺寸为200~600nm,优选300-500nm。

[0037] 在本发明所制备的湿度响应膜中上下两层液晶膜每一层的厚度为70-100 um。本发明在酸水解后通过离心和过均质机两种方法结合的方法,制得的纤维素纳米晶体尺寸均一。

[0038] 通过本发明的方法所制备的三层结构液晶膜比普通膜具有更快速响应速度(本发明的薄膜完全响应的时间为20min,普通薄膜在1个小时到2个小时),性能更优良,循环响应性能更好。

[0039] 实施例1

[0040] 一种具有湿度响应特性的液晶膜的制备方法,包括如下步骤:

[0041] (1)将木材纤维(以针叶木为例)在60 wt%的硫酸水解60 min(常温水解),水解结束后加入10倍硫酸含量的去离子水终止反应,静置12h后,在转速为10000 rpm、温度为10℃的状态下离心6 min,筛选出具有一定尺寸的纤维素纳米晶悬浮液;将得到的纤维素纳米晶悬浮液通过规格为D12的均质机均质10次,得到尺寸均匀的纤维素纳米晶悬浮液;纤维素纳米晶的尺寸为350-600 nm;

[0042] (2)采用水分别配制1 wt%和20 wt%的丙三醇溶液,静置12h,待用;

[0043] (3)将步骤(1)中的纤维素纳米晶悬浮液通过旋转蒸发的方式浓缩到3wt%(悬浮液中溶剂为水),与步骤(2)中的1 wt%的丙三醇溶液按照10:1的质量比在常温下搅拌混合(搅拌速度为500 rpm,搅拌时间为30 min),然后超声再分散处理(超声功率为40 Kw,超声时间为2 min),静置,待用,获得混合液;

[0044] (4)将步骤(3)得到的混合液取2 ml置于培养皿中,在室温、湿度为60%的条件下通过蒸发诱导自组装的方法干燥成膜(膜的厚度为86 μm);

[0045] (5)在步骤(4)得到的膜上均匀涂布30 μm厚的20 wt%的丙三醇溶液,在涂层表面上再覆盖一层步骤(4)得到的膜,最终得到三层结构的纤维素液晶膜。

[0046] 图1为实施例1制得的湿度响应膜的光学显微镜图。证明了膜内部明显的双折射现象。

[0047] 图2为实施例1制得的湿度响应膜局部区域的扫描电镜图,图a为50%湿度条件下所测,图b为80%湿度条件下所测。随着湿度由50%变为80%,螺距由276nm增加到396nm,证明了膜内部均匀排列的层状结构随周围湿度的变化而变化。

[0048] 图3为实施例1制得的湿度响应膜的透射光谱。测试了该膜在不同湿度条件下的透射波长,证明了该膜可响应于不同周围环境湿度的特征。在40%、60%、80%、100%的湿度条件下,该膜对应的波长分别为505nm、563nm、590nm、622nm、730nm。

[0049] 图4为实施例1制得的湿度响应膜在40%和100%湿度环境中可逆次数的表征图。证明了该膜有着较好的可逆性。膜样品交替放在不同的湿度下观察反射波长的变化。

[0050] 实施例2

[0051] 一种具有湿度响应特性的液晶膜的制备方法,包括如下步骤:

[0052] (1)将木材纤维(以针叶木为例)在65 wt%的硫酸水解60 min,水解结束后加入10倍硫酸含量的去离子水终止反应,静置一夜后,在转速为10000 rpm、温度为10℃的状态下离心6 min,筛选出具有一定尺寸的纤维素纳米晶悬浮液,将得到的纤维素纳米晶悬浮液通过规格为D12的均质机均质12次,得到尺寸均匀的纤维素纳米晶;纤维素纳米晶的尺寸为300-550 nm;

[0053] (2)采用水分别配制2 wt%和25 wt%的丙三醇溶液,静置过夜,待用;

[0054] (3)将步骤(1)中的纤维素纳米晶悬浮液通过旋转蒸发的方式浓缩到3wt%,与步骤(2)中的2 wt%的丙三醇溶液按照9:1的质量比在常温下搅拌(搅拌速度为500 rpm,搅拌时间为30 min),搅拌完成后进行超声再分散处理(超声功率为40 Kw,超声时间为2 min),静置,待用;

[0055] (4)将步骤(3)得到的混合液取2 ml置于光滑平整的容器中在室温、湿度为80%的条件下通过蒸发诱导自组装的方法干燥成膜;

[0056] (5)在步骤(4)得到的膜上均匀涂布40 μm厚的25 wt%的丙三醇溶液形成涂层,在涂层上再覆盖一层步骤(4)得到的膜,最终得到三层结构的纤维素液晶膜。

[0057] 实施例3

[0058] 一种具有湿度响应特性的液晶膜的制备方法,包括如下步骤:

[0059] (1)将木材纤维(以针叶木为例)在62 wt%的硫酸水解70 min,水解结束后加入10倍硫酸含量的去离子水终止反应,静置一夜后,在转速为10000 rpm、温度为10℃的状态下离心6 min,筛选出具有一定尺寸的纤维素纳米晶悬浮液。将得到的纤维素纳米晶悬浮液通过规格为D12的均质机均质15次,得到尺寸均匀的纤维素纳米晶;纤维素纳米晶的尺寸为260-500 nm;

[0060] (2)采用水分别配制3 wt%和22 wt%的丙三醇溶液,静置过夜,待用;

[0061] (3)将步骤(1)中的纤维素纳米晶悬浮液通过旋转蒸发的方式浓缩到3wt%,与步骤(2)中的3 wt%的丙三醇溶液按照8:1的质量比在常温下搅拌(搅拌速度为500 rpm,搅拌时间为30 min),搅拌完成后进行超声再分散处理(超声功率为40 Kw,超声时间为1 min),静置,待用;

[0062] (4)将步骤(3)得到的混合液取2 ml在室温、湿度为70%的条件下通过蒸发诱导自组装的方法干燥成膜;

[0063] (5)在步骤(4)得到的膜上均匀涂布30 μm厚的22 wt%的丙三醇溶液形成涂层,在涂层上面再覆盖一层步骤(4)得到的膜,最终得到三层结构的纤维素液晶膜。

[0064] 实施例4

[0065] 一种具有湿度响应特性的液晶膜的制备方法,包括如下步骤:

[0066] (1)将木材纤维(以针叶木为例)在60 wt%的硫酸水解60 min,水解结束后加入10倍硫酸含量的去离子水终止反应,静置一夜后,在转速为10000 rpm、温度为10℃的状态下离心6 min,筛选出具有一定尺寸的纤维素纳米晶悬浮液,将得到的纤维素纳米晶悬浮液通过规格为D12的均质机均质13次,得到尺寸均匀的纤维素纳米晶;

[0067] (2)采用水分别配制1 wt%和25 wt%的丙三醇溶液,静置过夜,待用;

[0068] (3)将步骤(1)中的纤维素纳米晶悬浮液通过旋转蒸发的方式浓缩到3wt%,与步骤(2)中的1 wt%的丙三醇溶液按照8:1的质量比在常温下搅拌(搅拌速度为500 rpm,搅拌时

间为30 min),搅拌完成后进行超声再分散处理(超声功率为40 Kw,超声时间为2 min),静置,待用;

[0069] (4)将步骤(3)得到的混合液取2 ml在室温、湿度为60%的条件下通过蒸发诱导自组装的方法干燥成膜;

[0070] (5)在步骤(4)得到的膜上均匀涂布20 μm厚的25 wt%的丙三醇溶液,在涂层上面再覆盖一层步骤(4)得到的膜,最终得到三层结构的纤维素液晶膜。

[0071] 实施例5

[0072] 一种具有湿度响应特性的液晶膜的制备方法,包括如下步骤:

[0073] (1)将木材纤维(以针叶木为例)在65 wt%的硫酸水解60 min,水解结束后加入10倍硫酸含量的去离子水终止反应,静置一夜后,在转速为10000 rpm、温度为10℃的状态下离心6 min,筛选出具有一定尺寸的纤维素纳米晶悬浮液,将得到的纤维素纳米晶悬浮液通过规格为D12的均质机均质10次,得到尺寸均匀的纤维素纳米晶;

[0074] (2)采用水分别配制3 wt%和20 wt%的丙三醇溶液,静置过夜,待用;

[0075] (3)将步骤(1)中的纤维素纳米晶悬浮液通过旋转蒸发的方式浓缩到3wt%,与步骤(2)中的3 wt%的丙三醇溶液按照9:1的质量比在常温下搅拌(搅拌速度为500 rpm,搅拌时间为30 min),搅拌完成后进行超声再分散处理(超声功率为40 Kw,超声时间为1 min),静置,待用;

[0076] (4)将步骤(3)得到的混合液取2 ml在室温、湿度为80%的条件下通过蒸发诱导自组装的方法干燥成膜;

[0077] (5)在步骤(4)得到的膜上均匀涂布30 μm厚的20 wt%的丙三醇溶液,在涂层上面再覆盖一层步骤(4)得到的膜,最终得到三层结构的纤维素液晶膜。

[0078] 对比例

[0079] 本对比例与实施例1的区别在于:无步骤(5)。

[0080] 将实施例1和对比例制备的薄膜在40%RH和90%RH下进行湿度响应的测试:对比例在40%RH和90%RH下的湿度响应完全的时间为95min,实施例1为20 min。

[0081] 以上实施例仅为本发明较优的实施方式,仅用于解释本发明,而非限制本发明,本领域技术人员在未脱离本发明精神实质下所作的改变、替换、修饰等均应属于本发明的保护范围。

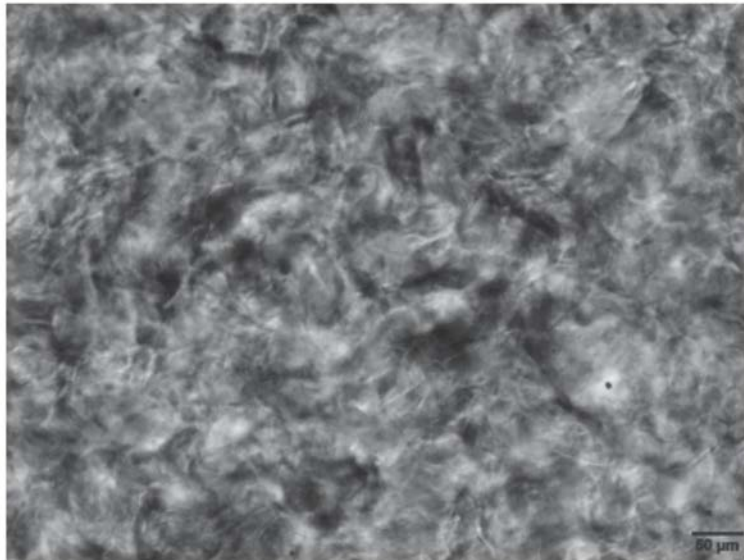


图1

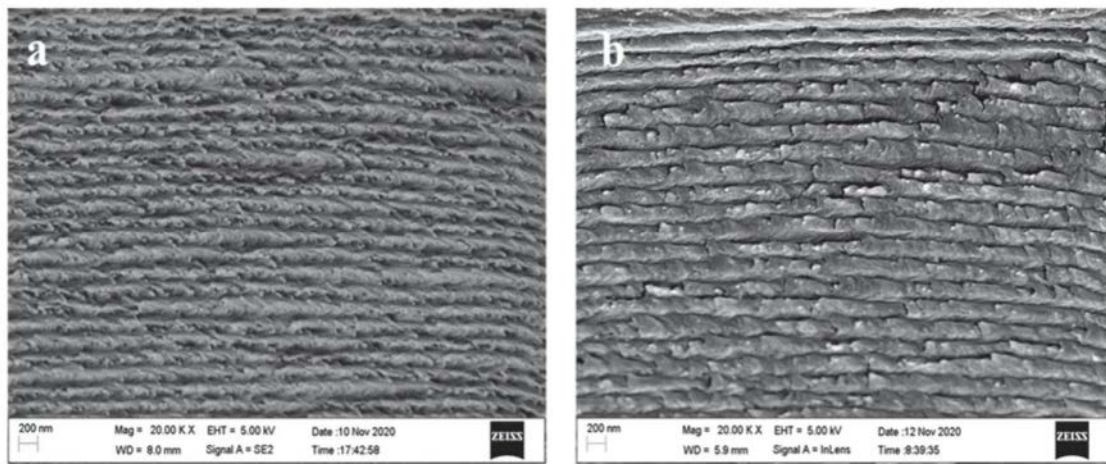


图2

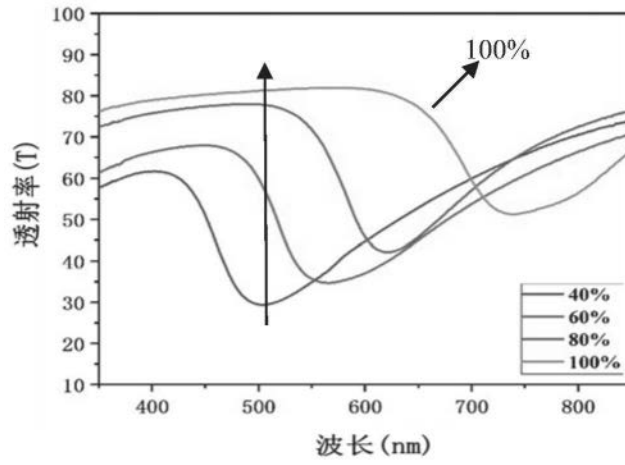


图3

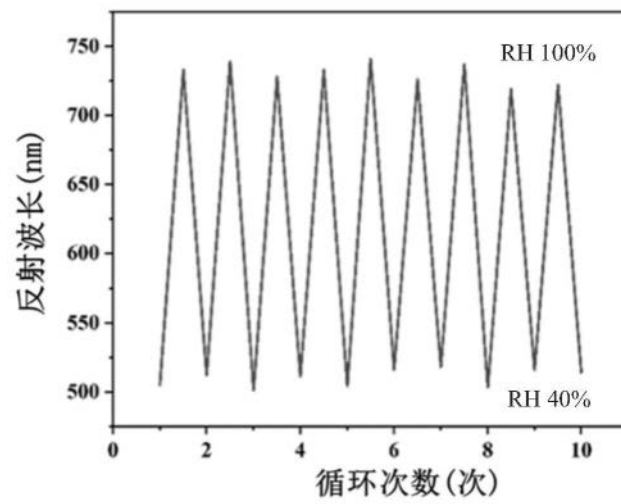


图4