



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107533289 A

(43)申请公布日 2018.01.02

(21)申请号 201680016952.X

(74)专利代理机构 北京市铸成律师事务所  
11313

(22)申请日 2016.03.25

代理人 王建秀 郝名悦

(30) 优先权数据

15305444.0 2015.03.26 EP

(51) Int.Cl.

G03F 7/004(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C09D 11/52(2014.01)

2017.09.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/056726 2016.03.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/151141 EN 2016.09.29

(71)申请人 法国国家科学研究中心

地址 法国巴黎

申请人 上阿尔萨斯大学

(72)发明人 L·M·巴朗

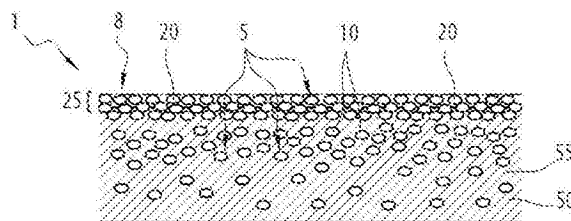
权利要求书2页 说明书18页 附图2页

(54)发明名称

# 金属-聚合物复合材料

(57)摘要

本发明涉及复合材料(1、101),其包含基质(50、150)和金属层(25、125),所述金属层(25、125)位于所述复合材料(1、101)的至少一个表面(8)处,所述基质(50、150)包含至少一种聚合物(55、155)和至少一种电子传导金属的第一群粒子(10、110),所述层(25、125)包含至少一种电子传导金属的第二群粒子(20、120),用于制备这种复合材料的方法及其应用。



1. 一种复合材料(1、101),其包含基质(50、150)和金属层(25、125),所述金属层(25、125)位于所述复合材料(1、101)的至少一个表面(8)处,所述基质(50、150)包含至少一种聚合物(55、155)和至少一种电子传导金属的第一群粒子(10、110),所述层(25、125)包含至少一种电子传导金属的第二群粒子(20、120),所述层中的所述第二群粒子(20、120)的浓度大于所述基质(50、150)中所述第一群粒子(10、110)的浓度。

2. 一种复合材料(1、101),其包含基质(50、150)和金属层(25、125),所述金属层(25、125)位于所述复合材料(1、101)的至少一个表面(8)处,所述基质(50、150)包含至少一种聚合物(55、155)和至少一种电子传导金属的第一群粒子(10、110),所述层(25、125)包含至少一种电子传导金属的第二群粒子(20、120),位于所述复合材料1、101的至少一个表面8处的所述层25、125是电子传导层。

3. 一种复合材料(1、101),其包含基质(50、150)和金属层(25、125),所述金属层(25、125)位于所述复合材料(1、101)的至少一个表面(8)处,所述基质(50、150)包含至少一种聚合物(55、155)和至少一种电子传导金属的第一群粒子(10、110),所述层(25、125)包含至少一种电子传导金属的第二群粒子(20、120),位于所述复合材料1、101的至少一个表面8处的所述层25、125形成金属镜面。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的复合材料,其中纳米粒子(20、120)的所述层(25、125)至少部分地嵌入所述基质(50、150)中,或其中纳米粒子(20、120)的所述层(25、125)完全嵌入基质(50、150)中,或其中纳米粒子(20、102)的所述层(25、125)在所述基质(50、150)上。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的复合材料,其中所述第一群粒子(10、110)具有1至100纳米,例如5至50纳米的平均直径。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的复合材料,其中所述第二群粒子(20、120)形成连续的金属层。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的复合材料,其中所述电子传导金属选自Ag、Au、Cu、Pd、Pt、Al或其任何混合物。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的复合材料,其中所述聚合物(55、155)是通过聚合至少一种可光聚合单体、例如乙二醇单体形成的光诱导聚合物,优选地,所述聚合物(55、155)是聚乙二醇(PEG)或包含PEG嵌段聚合物,或其它单体与PEG的混合物。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的复合材料,其中所述复合材料(1)进一步包含基底(60、100)。

10. 用于制备如权利要求1至9中任一项所述的复合材料的方法,所述方法包括:

a) 制备液体组合物,其包含至少一种电子传导金属的至少一种前体、至少一种可光聚合单体和任选地至少一种光引发剂;

b) 将步骤a)中获得的所述液体组合物暴露于UV辐射以光聚合所述单体以形成聚合物基质(50、150);并形成所述传导金属的粒子(5、105),其中所述粒子(5、105)形成至少两个群的粒子,其中第一群粒子(10、110)分散在聚合物基质(50、150)中,且其中第二群粒子(20、120)形成位于所述复合材料(1、101)的至少一个表面(8)处的层(25、125)。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述液体组合物沉积在基底上。

12. 根据权利要求10或11所述的方法,其中所述光聚合在UV源的存在下进行,所述UV源

提供足以诱导所述电子传导金属前体的光聚合和光还原以形成电子传导金属的粒子的强度,其中所述粒子形成如权利要求1至9中任一项所述的至少两个群的粒子。

13.根据权利要求10至12中任一项所述的方法,其中所述光聚合在UV源的存在下进行,所述UV源在所述液体组合物上提供至少 $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ 的强度、优选至少 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 的强度。

14.根据权利要求10至13中任一项所述的方法,其中所述光聚合在足以诱导所述电子传导金属前体的光聚合和光还原以形成电子传导金属的粒子的时间内进行,其中所述粒子形成如权利要求1至9中任一项所述的至少两个群的粒子。

15.基底(100),其包含如权利要求1至9中任一项所述的,或可通过根据权利要求10至14中任一项所述的方法获得的至少一种复合材料(101)。

16.根据权利要求15所述的基底(100),其中所述基底(100)是织物,并且其中所述复合材料(101)嵌入所述织物基底(100)的区域(102)中。

17.用于导热或导电的方法,其中所述方法包括使如权利要求1至9中任一项所述的、或可通过根据权利要求10至14中任一项所述的方法获得的至少一种复合材料(1)的电子传导表面(8)与热或电接触,并通过所述复合材料(1)的所述电子传导表面(8)分别导热或导电。

## 金属-聚合物复合材料

[0001] 本发明涉及金属-聚合物复合材料。本发明还涉及通过包括聚合物的光聚合和金属的光还原的方法制备这种材料。本发明还涉及该复合材料的应用。

[0002] 本领域已知制造含有金属粒子的油墨,尤其用于电子设备中。这些油墨具有呈现高浓度的金属粒子的缺点,通常按重量计约60%。

[0003] 还已知制备金属-聚合物复合材料。然而,这种复合聚合物被改进特别用于生产电或用于制造电子传导装置。

[0004] 特别地,已知在聚合物基质中制备纳米粒子(L Balan,M Jin,JP Malval,H Chaumeil,A Defoin,L Vidal“Fabrication of silver nanoparticle-embedded polymer promoted by combined photochemical properties of 2,7-diaminofluorene derivative dye”*Macromolecules* 41 2008,9359-9365;L.Balan,C.Turck,O.Soppera,D.Loungnot,“Holographic recording with polymer nanocomposites containing silver nanoparticles photogenerated in situ by the interference pattern”*Chemistry of Materials* 2124,2009,5711-5718;L Balan,J-P Malval,R Schneider,D.Le Nouen,D-J Loungnot“In situ fabrication of polyacrylate-silver nanocomposite through photoinduced tandem reactions involving eosin dye”*Polymer* 51 2010,1363-1369;S.Jradi,L.Balan,X.H.Zeng,J.Plain,D.J.Loungnot,P.Royer,R.Bachelot,O.Soppera“Spatially controlled synthesis of silver nanoparticles and nanowires by photosensitized reduction”*Nanotechnology* 21 2010,095605;T.Buruiana,V.Melinte,A.Chibac,L.Balan“Synthesis and evaluation of urethane oligodimethacrylates used in preparing biocide hybrid composites containing Ag nanoparticles”*J.Biomater.Sci.Polym.Ed.*23 2012,955-972;L Balan,V Melinte,T Buruiana,R Schneider,L Vidal“Controlling the morphology of gold nanoparticles synthesized photochemically in a polymer matrix through photonic parameters”*Nanotechnology* 23,2012,415705Editor’s choice October <http://nanotechweb.org/cws/article/lab/51091>;L.Balan,C.M.Ghimbeu,L.Vidal,C.Vix-Guter“Photoassisted synthesis of manganese oxide nanostructures by visible light at room temperature”*Green Chem.*,15 2013,2191-2199)。

[0005] 然而,含有金属粒子、尤其是纳米粒子的这种材料可呈现出变化的颜色,其没有表现出反射金属表面或不产生能够导电的层。

[0006] 关于在玻璃基底上制备金属表面,通常使用硝酸银、氢氧化钠、氢氧化铵和糖(或甲醛)的溶液在玻璃上产生银层。玻璃预先用SnCl<sub>2</sub>处理。该方法尤其用于生产保温瓶、CD或其他装饰品。

[0007] 本发明旨在提供一种金属-聚合物复合材料,其呈现金属粒子的电子传导层。

[0008] 本发明还旨在提供复合材料,其呈现光学性质、尤其是呈现金属镜面。

[0009] 本发明旨在提供一种制备这种材料的方法。尤其地,本发明旨在提供这种方法,其同时节省成本和用于工业规模的生产。尤其地,本发明旨在提供一种制造这种环境友好的

材料的方法。

[0010] 本发明还旨在提供一种用于涂覆基底以提供诸如例如镜面、有色表面、或电子传导表面、或热传导表面的光学性质的组合物。

[0011] 发明详述

[0012] 本说明书通过参考附图而没有任何限制地进行说明。

[0013] 本发明人已经发现,根据复合材料1、101的材料能够解决本文上述技术问题,所述复合材料1、101包含基质50、150和金属层25、125,其位于所述复合材料1、101的至少一个表面8处,所述基质50、150包含至少一种聚合物55、155和至少一种电子传导金属的第一群粒子10、110,所述层25、125包含至少一种电子传导金属的第二群粒子20、120。

[0014] 根据一个方面,在所述复合材料1、101中,所述层中的所述第二群粒子20、120的浓度大于在所述基质50、150中第一群粒子10、110的浓度。

[0015] 根据一个方面,位于所述复合材料1、101的至少一个表面8处的所述层25、125是电子传导层。

[0016] 根据一个方面,位于所述复合材料1、101的至少一个表面8处的所述层25、125形成金属镜面。

[0017] 发明人已经发现了克服本文上述技术问题的材料的制备方法。

[0018] 本发明特别涉及制备金属表面或金属镜的新型光辅助方法。发现这种光诱导方法用于在可光聚合基质中原位合成金属纳米粒子。该方法基于将基质的光聚合动力学与金属粒子的光还原动力学相偶联。

[0019] 尤其地,本发明涉及复合材料,其中纳米粒子20、120的所述层25、125至少部分地嵌入基质50、150中,或其中纳米粒子20、120的所述层25、125完全嵌入基质50、150中,或其中纳米粒子20、102的所述层25、125在基质50、150上。层25、125在此也称为表面层。

[0020] 层25有利地形成金属层。层25有利地形成金属镜层。

[0021] 粒子的平均直径根据以下程序测量:

[0022] 透射电子显微镜(TEM)用于测量粒子5、105的平均直径。使用在200kV下操作的具有LaB6阴极的Philips CM200仪器获得度量。将一滴液体制剂置于铜格栅上。对于在UV固化后获得的纳米复合材料,它们通过切片机(LKB型号8800)切割并放置在观测网格上。该测量还能够表征粒子的尺寸和形态。参考例如:透射电子显微镜;材料科学教科书D.B.Williams et C.B.Carter Ed.Springer Science ISBN 978-0-387-76500-6LLC 1996-2009。

[0023] 尤其地,本发明涉及复合材料,其中所述第一群粒子10、110具有1至100纳米的平均直径,例如5至50纳米。

[0024] 在一个实施方案中,本发明涉及复合材料,其中所述第二群粒子20、120具有1至100纳米的平均直径,例如5至50纳米或例如10至100纳米。

[0025] 在一个实施方案中,本发明涉及复合材料,其中当用扫描电子显微镜(SEM)观测时,所述第二群粒子20、120具有100纳米至1微米,例如200至800纳米的平均直径。这种粒子可能由较小粒子的聚集引起。

[0026] 优选地,第一和第二群粒子基本上是相同的粒子。有利地,第一和第二群粒子基本上是相同的粒子,因为它们是从相同前体开始原位形成的。根据一个实施方案,第二群粒子可在表面层中形成聚集体。

[0027] 在一个实施方案中,粒子呈圆形。

[0028] 在一个实施方案中,所述第二群粒子20的所述层具有1至100微米的厚度,或例如5至500纳米或5至50纳米。

[0029] 在一个实施方案中,所述第二群粒子20的所述层具有1至100纳米的厚度。

[0030] 在一个实施方案中,所述第二群粒子20的所述层具有至少100纳米、例如100至500纳米的厚度。

[0031] 在一个实施方案中,所述第二群粒子20的所述层具有100纳米至3000微米、例如200至500微米或550至2000微米的厚度。

[0032] 在一个实施方案中,所述基质50形成具有10纳米至3毫米厚度的层。取决于具体实施方案,该厚度可以包括或不包括第二群粒子的层的厚度。

[0033] 在一个实施方案中,所述第二群粒子20的所述层25具有小于 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$ 的电阻率。

[0034] 在一个实施方案中,复合材料1、101中的粒子的浓度从表面层25、125到基质50、150降低。

[0035] 在一个实施方案中,基质50、150中的粒子的浓度随着基质50、150中的深度的增加而减小(当从表面层25、125到基质50、150分析复合材料时)。

[0036] 在一个实施方案中,基质50、150中的第一群粒子10、110在基质中呈现基本均匀的分散。

[0037] 在一个实施方案中,基质50、150中的第一群粒子10、110在基质中呈现不同的浓度。

[0038] 在一个实施方案中,基质中第一群粒子的浓度呈现从外表面向内减少的浓度梯度。

[0039] 在一个实施方案中,第一群粒子10、110的一部分形成分散在基质中的粒子的亚层(sub-layer),所述亚层与表面层25、125接触,第一群粒子10、110的另一部分分散在与亚层接触的基质中。在一个实施方案中,粒子的浓度在基质和亚层内分别是基本上均匀的。

[0040] 本发明涉及根据具体实施方案的复合材料,其中所述电子传导金属选自Ag、Au、Cu、Pd、Pt、Cr、Zn、Al或其任何混合物。

[0041] 在一个具体实施方案中,粒子5是银纳米粒子。

[0042] 在一个具体实施方案中,粒子5是金纳米粒子。

[0043] 在一个具体实施方案中,粒子5是铜纳米粒子。这类纳米粒子的实例由Takahiro Ohkubo等,“Nanospace-enhanced photoreduction for the synthesis of copper(I) oxide nanoparticles under visible-light irradiation”,*Journal of Colloid and Interface Science* 421 (2014) 165-169,或由Xiaoqun Zhu等,“Direct, Rapid, Facile Photochemical Method for Preparing Copper Nanoparticles and Copper Patterns”,*Langmuir* 2012, 28, 14461-14469(dx.doi.org/10.1021/la303244p),或由S.S.Joshi等,“Radiation Induced Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticles”,*NanoStructured Materials*, Vol.10, No.7, pp.1135-1144, 1998描述。

[0044] 在一个具体实施方案中,粒子5是钯纳米粒子。这类纳米粒子的实例由Subrata Kundu等,“Formation of electrically conductive palladium nanowires on polymer

scaffolds by photochemical approach”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 360 (2010) 129-136, 或由 S. Navaladian 等. “A Rapid Synthesis of Oriented Palladium Nanoparticles by UV Irradiation”, Nanoscale Res Lett (2009) 4:181-186 (DOI 10.1007/s11671-008-9223-4) 描述。

[0045] 在一个具体实施方案中, 粒子5是铬纳米粒子。

[0046] 在一个具体实施方案中, 粒子5是锡纳米粒子。

[0047] 在一个实施方案中, 所述电子传导金属处于氧化态零(0)。以下情况包括在本发明的范围内, 存在的金属的至少一部分处于不同的氧化态, 尤其是如果表面与氧化元素例如诸如空气或氧接触。

[0048] 在一个具体实施方案中, 纳米粒子20的层25被基质50保护免于氧化。在这样的实施方案中, 将纳米粒子20嵌入基质中(参见例如图2)。

[0049] 在另一个实施方案中, 使用另外的可光聚合清漆来保护第二群粒子20、120的层25、125的表面免受空气或大气的损害。所述可光聚合清漆可以在形成基质55与粒子群10、20的光聚合步骤后沉积在层25的表面上。

[0050] 有利地, 本发明的复合材料仅在一个表面上呈现金属镜层, 相对的表面没有金属镜层。

[0051] 在另一个实施方案中, 本发明的复合材料在复合材料的两个不同表面或界面处呈现金属镜层。更具体地, 复合材料包含第二群粒子20、120的第一金属层25、125, 和在复合材料的相对表面上的第二群粒子20、120的第二金属层25、125。术语表面表示复合材料的几何表面, 不只是与大气接触的表面。复合材料的表面可以与基底接触。

[0052] 在一个实施方案中, 所述层25、125形成电子传导/或热传导层。在一个具体实施方案中, 所述层25、125形成电子传导层, 该电子传导层包含或基本上由第二群粒子20、120的粒子组成, 所述粒子在空间上足够接近以传导电子, 且更具体地传导电流。在一个实施方案中, 第二群粒子20、120的粒子在空间上如此接近使得它们聚集或聚结以形成较大的粒子。

[0053] 在一个实施方案中, 所述层25、125形成有色层。

[0054] 有利地, 所述颜色取决于第二群金属粒子20、120的形状、尺寸、浓度和组成。

[0055] 在一个实施方案中, 第二群金属粒子20、120呈现球形。

[0056] 在一个实施方案中, 第二群金属粒子20、120呈现矩形。

[0057] 本发明还涉及根据一个实施方案的复合材料, 其包含的粒子具有粒子尺寸梯度, 其中较大粒子20、120位于一个表面8(所述表面根据本发明的方法暴露于照射, 并且优选形成金属层25、125)和较小的粒子10、110位于相对表面(所述表面根据本发明的方法较少暴露于照射)。

[0058] 在一个具体实施方案中, 所述聚合物55、155是通过聚合至少一种可光聚合单体(例如乙二醇单体)形成的光诱导聚合物, 优选所述聚合物55、155是聚乙二醇(PEG), 或包含PEG嵌段聚合物, 或其他单体与PEG的混合物。

[0059] 优选地, 所述聚合物包含由光引发剂的自由基形成的单元。

[0060] 在一个具体实施方案中, 所述复合材料1进一步包含基底60、100。

[0061] 例如, 所述基底选自自由以下组成的组: 二氧化硅; 织物; 金属基底, 诸如例如不锈钢、铝、合金; 木材; 对苯二甲酸酯, 诸如例如聚氟亚烷基(四氟乙烯-Teflon®), 塑料材料及

其任何混合物。

[0062] 本发明还涉及一种制备复合材料的方法,所述方法包括:

[0063] a) 制备液体组合物,其包含至少一种电子传导金属的至少一种前体、至少一种可光聚合单体和任选地至少一种光引发剂;

[0064] b) 将步骤a)中获得的液体组合物暴露于UV辐射以使所述单体光聚合以形成聚合物基质50、150;并形成所述传导金属的粒子5、105,其中所述粒子5、105形成至少两个群的粒子,其中第一群粒子10、110分散在聚合物基质50、150中,和其中第二群粒子20、120形成位于所述复合材料1、101的至少一个表面8处的层25、125。

[0065] 在一个实施方案中,根据本发明的方法包括c) 将步骤b)中获得的复合材料暴露于UV辐射以形成位于所述复合材料1、101的另一表面处的另一层25、125。

[0066] 例如,根据本发明的方法的步骤b)在复合材料的一个表面处,例如与大气接触的表面处形成第一金属层,优选金属镜层。然后将复合材料的另一表面暴露于UV辐射以形成第二金属层,优选金属镜层。将表面依次或同时暴露于UV辐射,以在复合材料的不同表面形成不同的层。

[0067] 在一个实施方案中,将液体组合物置于透明基底(例如玻璃)上。与大气接触的液体组合物的表面暴露于UV辐射以光聚合单体以形成具有分散在其中的粒子和形成金属表面层的粒子的聚合物基质。复合材料在透明基底侧上暴露于UV辐射,以在透明基底侧上形成金属表面层。由此获得的复合材料包含两个金属层,一个在与空气接触的表面,而另一个与透明基底接触。

[0068] 有利地,在一个实施方案中,所述层中所述第二群的所述粒子(20、120)的浓度大于所述基质(50、150)中的第一群(10、110)的浓度。

[0069] 有利地,位于所述复合材料1、101的至少一个表面8处的所述层25、125是电子传导层。

[0070] 有利地,位于所述复合材料1、101的至少一个表面8处的所述层25、125形成金属镜面。

[0071] 在一个实施方案中,金属粒子包含或由金属粒子或金属氧化物粒子组成。

[0072] 通过“至少一种电子传导金属的前体”或“金属前体”是指包含至少一种金属的化学物质,所述化学物质适合于在照射步骤期间根据本发明的方法形成金属粒子或金属氧化物粒子。

[0073] 在一个实施方案中,至少一种电子传导金属的前体优选包含选自由金、银、钯、锡、铜、镍、铂、铝或其任何组合或混合物组成的组中的至少一种金属。

[0074] 在一个实施方案中,至少一种电子传导金属的前体是金属盐,并且优选能够形成金属纳米粒子。

[0075] 根据金属纳米粒子的尺寸和/或其形状,金属纳米粒子尤其提供了大范围的光学性质。这些光学性质可以通过基质组分调节,例如取决于其中分散有金属纳米粒子的基质的折射指数。

[0076] 作为金属盐,可以使用卤盐,例如氯化物或溴化物,或金属元素的氮化物或乙酸盐。例如,这类金属盐可以选自由以下组成的组:金属四氯金酸盐、金属四溴金酸盐、金属硝酸盐、乙酸钯、氯化钯、氯化铂、氯化铜、硝酸锰、四水合物、氯化锰和其任何混合物。



[0077] 液体组合物中的金属盐的量可以根据单体和期望的最终材料的性质而变化。例如,基于存在于液体组合物中的所有组分进行计算,金属盐的量相对于液体组合物的总重量按重量计可在0.1至20%、2至20%中变化,优选高于2%。在一个具体实施方案中,相对于液体组合物的总重量,金属盐按重量计以4至10%,例如5至8%的浓度存在。

[0078] 优选地,相对于液体组合物的总重量,所述电子传导金属的浓度按重量计为至少1%,优选至少1.5%,甚至更优选至少2%。

[0079] 在一个实施方案中,相对于液体组合物的总重量,电子传导金属的浓度按重量计小于40%,优选小于30%,甚至更优选至少20%。

[0080] 在一个实施方案中,相对于液体组合物的总重量,电子传导金属前体的浓度按重量计为2至10%。

[0081] 例如,所述电子传导金属前体选自以下的盐:电子传导金属硝酸银、金溴酸盐、四氯金酸盐、四溴金酸盐、氯化钡、乙酸钡、氯化铂、乙酸铜、氯化铜及其任何混合物。

[0082] 在一个实施方案中,单体优选选自以下组成的组:具有烯属双键的单体,例如烷基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或其衍生物、羟烷基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,芳香族乙烯基单体或其衍生物,N-乙烯基-内酰胺类及其衍生物或其任何混合物。

[0083] 在一个实施方案中,单体是大分子单体。这样的大分子单体可以例如选自以下组成的组:聚烷基二醇丙烯酸酯、聚(聚羟烷基)丙烯酸酯,诸如例如聚烷基二醇二丙烯酸酯或聚烷基二醇二甲基丙烯酸酯、烷基二醇二丙烯酸酯或烷基二醇二甲基丙烯酸酯,尤其是PEG多丙烯酸酯(聚乙二醇多丙烯酸酯),包括PEG二丙烯酸酯和PEG多甲基丙烯酸酯,例如PEG(600)二丙烯酸酯,PEG(400)二丙烯酸酯,PEG(600)二甲基丙烯酸酯,PEG(400)二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯,例如PETTA、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如TMPTA)、乙氧基化双酚二丙烯酸酯,诸如例如乙氧基化(10)双酚二丙烯酸酯,或其任何混合物。术语“丙烯酸酯”包括“甲基丙烯酸酯”单元,除非另有说明。

[0084] 在一个具体实施方案中,单体呈现二丙烯酸酯部分,即仅具有两个可聚合的丙烯酸酯基团。

[0085] 在一个具体实施方案中,单体不包含芳基。

[0086] 在一个实施方案中,液体组合物不包含单体的任何溶剂。

[0087] 优选地,相对于液体组合物的总重量,单体按重量计以50-99.9%的浓度存在。在一个实施方案中,相对于液体组合物的总重量,单体按重量计以70至99.9%,例如80至98%,例如90至98%,或例如87至96%的浓度存在。

[0088] 单体可以作为单体的混合物存在。在一个优选的实施方案中,单体的混合物包含至少一种选自以下的大分子单体:聚烷基二醇丙烯酸酯、聚(聚羟烷基)丙烯酸酯,诸如例如聚烷基二醇二丙烯酸酯或聚烷基二醇二甲基丙烯酸酯、烷基二醇二丙烯酸酯或烷基二醇二甲基丙烯酸酯,特别是PEG多丙烯酸酯(聚乙二醇多丙烯酸酯),包括PEG二丙烯酸酯和PEG多甲基丙烯酸酯,且例如相对于存在的单体的总重量,这种大分子单体按重量计为10至20%。

[0089] 有利地,单体是至少一种电子传导金属的前体的溶剂。

[0090] 有利地,单体是光引发剂(如果存在)的溶剂。

[0091] 在一个实施方案中,液体组合物呈现出约一种或多种存在的单体的粘度的粘度。

[0092] 在一个实施方案中,液体组合物是溶液,其包含或由至少一种电子传导金属的至少一种前体、至少一种可光聚合单体和任选地至少一种光引发剂组成。

[0093] 在另一个实施方案中,液体组合物是悬浮液,其包含或由至少一种电子传导金属的至少一种前体、至少一种可光聚合单体和任选地至少一种光引发剂组成。

[0094] 优选地,光引发剂包含发色基团,即能够吸收特定光辐射,尤其是UV或可见辐射的化学结构,并且在适当的照射下,其产生高反应性物质,例如自由基或离子。

[0095] 发色团可以作为发色团的混合物存在。当产生自由基物质时,发色团也称为光引发剂。光引发剂优选这样的化合物,其在存在UV光辐射的情况下进行光诱导反应,并产生诸如引发不饱和烯属官能团的光聚合的自由基的反应性物质。自由基光引发剂优选自由以下组成的组:例如羟烷基苯酮、 $\alpha$ -氨基酮( $\alpha$ -aminocetones)、酰基氧化膦、苯甲醛、二苯甲酮、苄基匹维溴铵(benzylic dicetals)、噻吨酮及其混合物。优选地,光引发剂选自自由以下组成的组:酰基氧化膦,尤其是以Irgacure 819销售的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、以Irgacure 2959销售的1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、以Irgacure 651销售的2,2-二甲氧基-1,2-二(苯基)乙酮、以Irgacure 369销售的2-(二甲基氨基)-1-(4-吗啉代基-4-基苯基)-2-(苯甲基)丁-1-酮、以Irgacure 784销售的双(2,6-二氟-3-(1-(氢化吡咯-1-基)-苯基)二茂钛、以Irgacure 184销售的1-羟基环己基-苯基-甲酮和以Lucirin TP0-L(现在为Irgacure TP0-L)销售的2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯。还可以使用Irgacure 500,其是50%的1-羟基-环己基-苯基-酮(cetone)和50wt%的二苯甲酮的1:1混合物。

[0096] 当存在于混合物中时,相对于混合物的总重量,发色团的量按重量计通常为0.01%至10%。

[0097] 优选地,光引发剂的浓度足以引发单体的聚合,例如相对于液体组合物的总重量按重量计为0.05至10%,例如0.1至4%,优选0.2至3%。

[0098] 在一个实施方案中,光引发剂的浓度相对于液体组合物的总重量按重量计为0.2至1%。

[0099] 在一个实施方案中,液体组合物包含稳定剂,以避免根据本发明的方法形成的金属粒子的氧化。

[0100] 本发明还涉及本发明中所定义的液体组合物。

[0101] 本发明还涉及制备根据本发明的复合材料的方法,其中所述液体组合物沉积在基底上。

[0102] 本发明的复合材料1、101,尤其是金属层25、125提供了与基底60、100良好的粘附或内聚力。有利地,当基底60、100是多孔时,诸如例如织物基底,液体组合物可渗透多孔基底的表面,其提供复合材料1、101与基底60、100的非常好的粘合。这具有提供纳米粒子的金属层25、125附着到基底的技术优点。这限制或避免了纳米粒子的金属层25、125从基底60、100的分层。

[0103] 在一个实施方案中,所述液体组合物通过旋涂、浸涂、油墨印刷、绢印、喷涂方法或其任何组合进行沉积。

[0104] 本发明还涉及一种方法,其中所述光聚合在UV源的存在下进行,所述UV源提供足以引发电子传导金属前体的光聚合和光还原以形成电子传导金属粒子的强度,并且其中粒

子形成根据本发明所定义的至少两个群的粒子。

[0105] 在一个实施方案中,所述光聚合在UV源的存在下进行,所述UV源在液体组合物上提供至少 $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ ,优选至少 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 的强度。

[0106] 在一个实施方案中,所述光聚合在足以诱导电子传导金属前体的光聚合和光还原以形成电子传导金属粒子的时间内进行,其中粒子形成根据本发明所定义的至少两个群的粒子。

[0107] 在一个实施方案中,所述光聚合在至少20分钟内、优选至少30分钟内进行。

[0108] 在照射步骤期间,通过光辐射照射该混合物,所述光辐射的光谱典型地呈现在160nm至800nm、且通常为200nm至500nm范围内的最大吸收波长。优选地,光辐射被呈现混合物的发色团吸收。

[0109] 优选地,光辐射的光谱至少部分地覆盖呈现混合物的发色团的吸收光谱。光辐射光谱优选在UV区中。

[0110] 在一个实施方案中,光辐射光谱在UV区内,即从280nm到400nm。

[0111] 光辐射优选由在可见和/或紫外波长内发射的非自然的人造光源(诸如例如放电灯(高、中或低压)和白炽灯、激光或LED)发射;可以使用例如Hamamatsu lightningcure LC5,任选地配备有椭圆反射器。

[0112] 照射的时间段随光源、功率、光引发剂(如果存在)的量和性质以及金属前体而变化。

[0113] 照射步骤的时间段例如为1至120分钟、优选为5至60分钟、有利地为10至40分钟。

[0114] 优选地,通过表面单元(能量密度)的光辐射功率高于 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ ,有利地高于 $80\text{mW}/\text{cm}^2$ ,例如约 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0115] 照射通常在室温,即 $15^\circ\text{C}$ 至 $30^\circ\text{C}$ 、优选 $20^\circ\text{C}$ 至 $25^\circ\text{C}$ 下进行。

[0116] 有利地,本发明能够通过包括在其制备过程中照射复合材料的步骤的方法制备金属镜。该具体方法包括将聚合物基质的光聚合与金属粒子的光还原相偶联。

[0117] 在一个实施方案中,形成所述传导金属的粒子5的步骤b)通过光还原进行。

[0118] 有利地,这种光还原与单体的光聚合同时进行。

[0119] 优选地,该方法包括一步法,所述一步法包括使聚合物基质50、150聚合和形成金属粒子5、105。

[0120] 本发明还涉及用于原位制备电子传导粒子的方法,所述方法包括实施根据本发明的复合材料的制备方法,以在包含至少一种聚合物55的基质50中制备原位粒子5。

[0121] 在一个实施方案中,所述方法包括根据具体设计改变UV源的照射以诱导电子传导金属前体的光还原。

[0122] 根据一个实施方案,具体设计通过光刻法实现,例如接触光刻。在一个实施方案中,使用光掩模。

[0123] 例如,液体组合物的UV照射使用振幅掩模。这种振幅掩模可包括具有多个UV透射和UV不透明特征的光致抗蚀剂(光敏材料),其指示用于形成所述具体设计的所需模式。

[0124] 根据一个实施方案,将UV敏感光致抗蚀剂材料的薄膜放置在本发明的液体组合物和UV源之间。这种膜包括被UV不透明材料保护的区域,该UV不透明材料用于制造所需的具体设计。通常,在接触光刻中,掩模与待照射的液体组合物或基底接触。将光致抗蚀剂材料

涂覆到液体组合物或基底上,将光掩模放置在光致抗蚀剂材料层上,暴露于UV辐射,然后除去,暴露于UV的光致抗蚀剂材料被去除,使得可以任选地与基底一起回收复合材料,得到所需具体设计。

[0125] 根据一个实施方案,具体设计通过喷墨印刷实现。

[0126] 在一个实施方案中,所述设计在复合材料的一个或多个表面上形成线或微电子导体。

[0127] 本发明还涉及根据基底100的基底,所述基底100包括根据本发明所述的至少一种复合材料101。

[0128] 所述基底100例如选自由以下组成的组:二氧化硅;织物;金属基底,诸如例如不锈钢、铝、合金;木材;对苯二甲酸酯,诸如例如聚氟亚烷基(四氟乙烯-Teflon®),塑料材料及其任何混合物。二氧化硅包括其衍生物,例如玻璃(硅酸盐玻璃)。

[0129] 在一个实施方案中,所述基底100是织物。

[0130] 本发明还涉及根据本发明的基底100,其中所述基底100是织物,并且其中所述复合材料101嵌入织物基底100的区域102中。

[0131] 在一个具体实施方案中,所述织物基底100形成智能织物200,其包括一个或多个捕获器203和电子装置204,所述捕获器旨在与穿着织物200的人的身体207相互作用,并且其中所述一个或多个捕获器204电子连接到所述复合材料101的至少一个区域202。

[0132] 在本发明的一个方面,所述复合材料用于在基底60、100上形成金属镜层。在一个实施方案中,所述层部分覆盖基底60、100的至少一个表面。在另一个实施方案中,所述层全部覆盖基底60、100的至少一个表面。

[0133] 本发明还涉及根据用于导热或导电的方法的方法,其中所述方法包括将电子传导表面(如权利要求1所述的至少一种复合材料1的8)与热量或电力接触并通过所述电子传导表面(所述复合材料1的8)分别导热或导电。

[0134] 根据一个方面,本发明的复合材料用于传导装置或更一般地用于传导。在这类应用中,复合材料通常用作一种或多种涂层或油墨。这些应用包括例如但不限于:传导电路;电脑键盘;加热元件;传感器,包括汽车传感器、生物传感器;触摸屏;电致发光装置;智能服装、智能织物或电子织物。

[0135] 根据一个方面,本发明的复合材料用于光学应用。这些应用包括例如但不限于:光学,尤其是军事光学、望远镜、飞行电子装置、分析仪器、激光器。

[0136] 根据一个方面,本发明的复合材料用于装饰,尤其是用于获得镜面效应。这样的应用包括例如但不限于:物体覆盖物,尤其用于织物的油墨等。

[0137] 根据一个方面,本发明的复合材料用于抗微生物应用。这样的应用包括例如但不限于:医疗设备的覆盖物。

[0138] 图1表示本发明的复合材料1的横截面的示意图,其中纳米粒子20至少部分地嵌入基质50中。

[0139] 图2表示本发明的复合材料1的横截面的示意图,其中纳米粒子20完全嵌入基质50中。

[0140] 图3表示本发明的复合材料1的横截面的示意图,其中所述纳米粒子20在基质50上。

[0141] 图4表示包括基底60的本发明的复合材料1的横截面的示意图。

[0142] 图5表示织物基底(这里是例如T恤)的示意图,所述织物基底包含含有分散在基质150中的根据本发明的纳米粒子105、110、120的复合材料101,所述复合材料101例如是通过在织物基底100上施加根据本发明的液体组合物并光聚合基质150和光还原电子传导金属前体以形成电子传导金属的粒子105、110、120而获得。

[0143] 本发明的其他目的、特征和优点对本领域技术人员来说,在阅读参考实施例(其给出仅仅作为说明且绝不限制本发明范围)的解释性说明书的情况下将显而易见。

[0144] 实施例构成本发明的不可分割的部分,并且从包括实施例的整个描述中的相对于任何现有技术表现出新颖性的任何特征在其功能和其概论上构成本发明的不可分割的部分。

[0145] 因此,每个实施例都有一般的范围。

[0146] 在实施例中,所有百分数均以重量计,除非另有说明,温度以摄氏度表示,除非另有说明。压力和温度也是大气压力和室温(约20℃和101325Pa),除非另有说明。

## 实施例

[0147] 实施例1-复合材料的制备

[0148] 将由BASF销售的0.5%发色团Irgacure 819加入到2克丙烯酸单体(SR610/PEG 600DA,以下称为“单体1”)中。将混合物短暂搅拌均匀。向混合物中加入按重量计5%的AgNO<sub>3</sub>,其预先溶解在三滴H<sub>2</sub>O(80μL H<sub>2</sub>O)中。保持混合直到光引发剂和AgNO<sub>3</sub>完全溶解。整个过程避免光辐射。

[0149] 将一滴该制剂置于玻璃基底上,然后铺展以获得均匀的涂层。然后用溶液涂布基底,然后在200mW/cm<sup>2</sup>的功率下在UV灯下照射二十分钟。

[0150] 在基底的表面上获得形成不具有裂缝的金属镜的金属层。还可以看出,该金属层被界定到附着在玻璃基底上的塑料基质。

[0151] 此外,如果去掉金属层,则可重复该程序以制备新的金属层(例如10分钟照射)。

[0152] 可在基质的相对侧面制备金属层。已经形成的基质在其与大气接触的表面上呈现出金属层。另一侧与玻璃基底接触。透过玻璃表面(在与空气接触的基质侧相反的一侧)通过照射基质,可在与玻璃基底接触的基质表面形成新的金属层,该层也形成金属镜层。

[0153] 实施例2-聚合物基质中的Ag纳米粒子的合成反应的动力学

[0154] 将含有5%金属前体(AgNO<sub>3</sub>)、0.5%发色团(Irgacure 2959-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮)和2克单体(SR610(聚乙二醇(600)二丙烯酸酯或PEG600DA))的制剂(S1)沉积在玻璃板上并使用100μm校准的棒铺展。然后将该膜暴露于UV灯。通过UV-Vis光谱学的表征以可视化聚合物基质中的金属纳米粒子的合成。

[0155] 根据在整个UV曝光中获得的UV-可见光谱,第一纳米粒子的形成在曝光的5秒后开始,等离子体激元带开始于420nm。等离子体激元带随着曝光时间的增加而增加,这对应于合成的纳米粒子的浓度的增加。在20分钟的照射时间之后,在纳米复合膜(暴露于空气的部分)之上观察到高反射层(镜)。要注意的是,在膜下面(玻璃板侧)没有反射层。

[0156] 实施例3-通过扫描电子显微镜(SEM)对先前获得的Ag/聚合物复合材料进行表征

[0157] 样品(S1)通过阴极溅射具有约10纳米厚度的金层预先真空镀金属。

[0158] 所得到的复合材料呈现出肉眼观察到的金属镜面。扫描电子显微镜观察显示,通过光还原聚合物基质中的金属前体得到的银粒子在表面上分布良好。该材料的横断面图像显示复合膜的厚度为约5 $\mu\text{m}$ 。关于获得的纳米复合膜的化学性质的更详细的信息,进行了通过能量色散X射线分析(EDX)的化学分析。

[0159] 实施例4-能量色散X射线分析

[0160] 能量色散X射线分析证实存在银、金、碳和氧。碳和氧主要来自聚合物基质。金信号源于在镀金属期间沉积在样品表面上的金属层,和硅信号源于先前在其上沉积样品的玻璃板。

[0161] 实施例5-通过透射电子显微镜(TEM)对纳米复合材料的表征

[0162] 样品S1然后在切片机对样品切片后通过TEM进行表征。

[0163] TEM图像显示球形纳米粒子,良好地分散在基质中并且大部分尺寸均匀,平均直径为约10nm。TEM图像显示位于基质表面的相同类型的粒子,并且形成彼此紧密接触的粒子的金属层。在表面层中存在的粒子比基质中的粒子浓得多。根据宏观观察,表面层是连续的。Ag纳米粒子在基质表面的浓度的增加与Ag镜膜的形成一致。镜膜的厚度为100至200nm。

[0164] 实施例6-获得的纳米复合膜的X射线光电子能谱(XPS)分析

[0165] 以200mW/cm<sup>2</sup>照射10分钟后,并在空气中1个月后,得到记录在银镜/聚合物(样品S1)上的XPS光谱。

[0166] 表1:Ag 3d XPS拟合参数和相对原子浓度。

[0167]

| 批号    | 名称           | 位置     | 面积/(RSF*T*MF) | %原子浓度 |
|-------|--------------|--------|---------------|-------|
| Ag 3d | Ag 3d5/2met  | 368.18 | 14.3474       | 59.84 |
| Ag 3d | Ag 3d5/2Ag2O | 368.30 | 9.62988       | 40.16 |

[0168] 暴露于空气1个月后样品表面上的光谱证实了用EDX获得的结果,因此存在元素Ag、C、O。Ag 3d光谱显示Ag(0)的存在,而且通过氧化物Ag<sub>2</sub>O的存在显示出纳米粒子的氧化。表1给出了金属银和氧化的银的峰的位置和原子浓度。

[0169] 然后用解剖刀片划样品以确定纳米复合膜中在深度处的样品的化学成分。确认了三种元素(Ag、C、O)的存在,Ag 3d光谱仅显示对应于Ag(0)的峰,这意味着在聚合物基质中,露天曝光1个月时间后,纳米粒子没被氧化。C和O源于聚合物基质。

[0170] 研究了不同参数(光强度、照射时间、膜厚度、金属盐浓度、发色团类型和浓度、基底类型和单体类型)对纳米粒子合成和镜形成的影响。

[0171] 实例7-研究光强度的影响

[0172] 测试的两种光强度为50%和100%。表2总结了相应镜膜的S1光敏制剂的组成。

[0173] 表2:相应膜的S1制剂的组成。

|        |                                              |      |        |       |                   |
|--------|----------------------------------------------|------|--------|-------|-------------------|
| [0174] | 制剂                                           | 强度   | 时间     | 膜厚度类型 | 厚度                |
|        | <b>S1</b>                                    | 50%  | 10 min | 中     | 243 $\mu\text{m}$ |
|        | 单体 1<br>AgNO <sub>3</sub> (5%)<br>Ch1 (0.5%) | 100% | 10 min | 中     | 120 $\mu\text{m}$ |

[0175] 在高强度 (200mW/cm<sup>2</sup>, 100% 灯强度) 和10分钟的照射时间的情况下, 获得了对“划痕试验”具有良好抗性的高反射膜。以较低的光强度 (80mW/cm<sup>2</sup>, 50% 灯强度) 获得的镜膜显示出较暗的外观, 并且具有较弱的反射性和易碎的镜膜。10分钟的UV曝光时间不足以获得单体的完全聚合 (软膜), 较弱的反射镜效应是由于在表面上形成较少数量的银纳米粒子。

[0176] 实施例8-研究照射时间的影响

[0177] 为了研究照射时间对纳米复合材料合成的影响, S1制剂用50%的灯强度照射不同的曝光时间。表3概括了S1制剂的组成和相应的纳米复合膜的照射条件。

[0178] 表3: S1制剂的组成和所获得的膜的曝光条件。

|        |                                |     |        |       |                   |
|--------|--------------------------------|-----|--------|-------|-------------------|
| [0179] | 制剂                             | 强度  | 时间     | 膜厚度类型 | 厚度                |
|        | <b>S1</b>                      | 50% | 10 min | 中     | 243 $\mu\text{m}$ |
|        | 单体 1<br>AgNO <sub>3</sub> (5%) | 50% | 20 min | 中     | 227 $\mu\text{m}$ |
| [0180] | Ch1 (0.5%)                     | 50% | 30 min | 中     | 180 $\mu\text{m}$ |

[0181] 当曝光时间从10分钟增加到30分钟时, 复合材料的外观显示出更加银色和更反射的膜。观察到由于单体的交联越来越强以及膜体积的收缩, 纳米复合膜的厚度减小随UV曝光时间的变化而变化。同时, 镜膜变得越来越抗“划痕试验”。

[0182] 实施例9-研究厚度的影响

[0183] 目的是检查膜厚度对纳米复合膜的物理和光学性质的影响。为此, 在玻璃板上施用 (使用不同的棒式涂布机) 不同量的制剂S1来制备不同的膜厚度 (薄、中、厚), 然后用50%的灯强度照射20分钟。

[0184] 表4概括了测试的制剂 (S1) 和照射条件。

[0185] 表4: 不同膜的S1制剂的组成。

|        |                                              |     |        |       |                   |
|--------|----------------------------------------------|-----|--------|-------|-------------------|
| [0186] | 制剂                                           | 强度  | 时间     | 膜厚度类型 | 厚度                |
|        | <b>S1</b>                                    | 50% | 20 min | 薄     | 92 $\mu\text{m}$  |
|        | 单体 1<br>AgNO <sub>3</sub> (5%)<br>Ch1 (0.5%) | 50% | 20 min | 中     | 150 $\mu\text{m}$ |
|        |                                              | 50% | 20 min | 厚     | 409 $\mu\text{m}$ |

[0187] 有趣的是,根据获得的结果,三种膜的质量非常相似。无论膜的厚度如何,总是获得反射层。

[0188] 实施例10-研究硝酸银浓度的影响

[0189] 本研究的目的是检测硝酸银浓度对通过光化学方法获得的纳米复合膜的特征的影响,还评估金属前体的最小浓度以获得镜面效应。用不同浓度的 $\text{AgNO}_3$ 进行若干次合成。

[0190] 三种制剂含有单体1、0.5% Iragacure 2959 (本发明中的“Ch1”)和不同浓度的 $\text{AgNO}_3$  (8%、5%、2%和1%)。表5概括了用于每种合成的不同制剂的组成和照射条件。

[0191] 表5:获得的膜的不同制剂(S1、S16、S17)的组成。

|        |                             |     |                   |       |
|--------|-----------------------------|-----|-------------------|-------|
| [0192] | 制剂                          | 强度  | 时间                | 膜厚度类型 |
|        | S<br>$\text{AgNO}_3$ (8%)   | 50% | 40 min            | 中     |
|        | S1<br>$\text{AgNO}_3$ (5%)  | 50% | 40 min            | 中     |
|        | S16<br>$\text{AgNO}_3$ (2%) | 50% | 40 min            | 中     |
|        | S17<br>$\text{AgNO}_3$ (1%) | 50% | 40 min<br>→60 min | 中     |

[0193] 可以看出,使用低百分比的硝酸银 (1%),样品不会出现使用8%、5%和2%的前体所观察到的银纳米粒子的反射层。然而,所得到的膜 (S17) 显示出与高浓度的Ag纳米粒子相对应的深棕色,但不足以形成样品S1和S16所得到的反射金属膜。因此可以得出结论,银前体的浓度在镜形成中起主要作用,并且在这些条件下获得该镜效应的前体的最小浓度为2%。

[0194] 实施例11-研究发色团类型的影响

[0195] 为了检查光引发剂类型的影响,使用了恒定浓度的发色团 (0.5%) 和硝酸银 (5%),曝光时间为40分钟。表6概括了每种合成的制剂组成和照射条件。

[0196] 表6:获得的膜的不同制剂 (S1、S18、S20) 的组成。

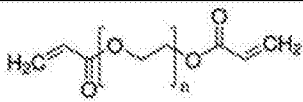
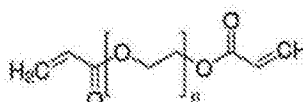
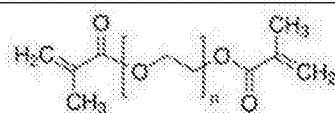


| 制剂                                                         | 强度  | 时间     | 膜厚度类型 |
|------------------------------------------------------------|-----|--------|-------|
| <b>S1</b><br>Ch1 (0.5%)<br>单体 1<br>AgNO <sub>3</sub> (5%)  | 50% | 40 min | 中     |
| <b>S18</b><br>Ch2 (0.5%)<br>单体 1<br>AgNO <sub>3</sub> (5%) | 50% | 40 min | 中     |
| <b>S20</b><br>Ch3 (0.5%)<br>单体 1<br>AgNO <sub>3</sub> (5%) | 50% | 40 min | 中     |

[0198] 用三种发色团获得镜膜,得出结论,光引发剂的类型在这些条件下对反射层的形成没有任何影响。

[0199] 实施例12-研究单体类型的影响:

[0200] 检查了若干种单体

| 大分子单体                                                                                                            | 化学名称             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| <b>SR 610</b><br><b>n=14</b>  | 聚乙二醇(600)二丙烯酸酯   |
| <b>SR 344</b><br><b>n=9</b>   | 聚乙二醇(400)二丙烯酸酯   |
| <b>SR 252</b><br><b>n=14</b>  | 聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯 |
| <b>SR 206</b>                 | 乙二醇二甲基丙烯酸酯       |

[0203] 用具有丙烯酸酯末端单元,尤其是二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯结构的单体获得镜膜。用聚烷基二醇二丙烯酸酯和聚烷基二醇二甲基丙烯酸酯获得最佳结果。

[0204] 实施例13-研究基底的影响

[0205] S1制剂沉积在不同的基底上并用100%灯强度(200mW/cm<sup>2</sup>)照射10分钟。表8给出了每种合成的不同的测试基底、照射条件和相应的图像。

[0206] 表7:对于不同基底的S1制剂S1的组成

|        |                                                    |       |      |        |       |
|--------|----------------------------------------------------|-------|------|--------|-------|
| [0207] | 制剂                                                 | 基底    | 强度   | 时间     | 膜厚度类型 |
|        | S1<br>单体 1<br>AgNO <sub>3</sub> (5%)<br>Ch1 (0.5%) | 玻璃    | 100% | 10 min | 中     |
|        |                                                    | 不锈钢   | 100% | 10 min | 中     |
|        |                                                    | 木材    | 100% | 10 min | 中     |
|        |                                                    | 黄铜    | 100% | 10 min | 中     |
|        |                                                    | 铝     | 100% | 10 min | 中     |
|        |                                                    | 聚四氟乙烯 | 100% | 10 min | 中     |
|        |                                                    | 塑料    | 100% | 10 min | 中     |

[0208] 获得的结果的定性分析清楚地表明,在测试条件下,获得了在不同基底上具有镜层的银/聚合物纳米复合材料:玻璃、不锈钢、木材、黄铜、铝、聚四氟乙烯、塑料、纸和织物。

[0209] 得出结论,基底的类型对纳米复合材料和反射层的形成没有任何影响。

[0210] 实施例14-用所获得的纳米材料直接书写

[0211] 测试制剂S1用作油墨直接写在玻璃基底上。可得出结论,可使用巴斯德吸管用制剂在基底上写上文字。然后将样品例如用50%的灯强度照射20分钟。获得的结果表明,在用于制备根据本发明的具有纳米粒子的聚合物基质的实验条件下,开发的制剂可以清楚地用作油墨。

[0212] 实施例15-研究电导率

[0213] 银是一种非常好的电导体和热导体(电导率= $63 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ,热导率= $429 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )。

[0214] 使用称为“欧姆计”的仪器评估电导率;该仪器测量电阻,即材料阻止电流循环的能力。将仪器的两个电极直接放置在纳米粒子膜上。

[0215]

$$R = l / \gamma \cdot s$$

[0216] R:电阻(ohm)

[0217] l:长度(m)

[0218]  $\gamma$ :电导率(西门子. $\text{m}^{-1}$ )

[0219] S:表面积( $\text{m}^2$ )

[0220] 实施例16-照射时间对电导率的影响

[0221] 在用S1制剂制备的样品上照射时间为20和40分钟后测量电阻(表9)

[0222] 表8:对于不同曝光时间的S1制剂的组成。

|        |                                                    |     |        |       |              |
|--------|----------------------------------------------------|-----|--------|-------|--------------|
| [0223] | 制剂                                                 | 强度  | 时间     | 膜厚度类型 | 表观电阻         |
|        | S1<br>单体 1<br>AgNO <sub>3</sub> (5%)<br>Ch1 (0.5%) | 50% | 20 min | 中     | 3 M $\Omega$ |
|        |                                                    | 50% | 40 min | 中     | 8 $\Omega$   |

[0224] 电阻随着UV曝光时间的增加而减小。这可通过形成的银纳米粒子的浓度增加和纳米粒子在镜层上的聚结来解释。

[0225] 银/聚合物样品的长度为约1cm,宽度为1cm,厚度为200 $\mu\text{m}$ 。测量的表观电阻为8  $\Omega$ ,因此表观电阻率为:

[0226]

$$\rho = R \cdot l \cdot e / L$$

[0227]  $\rho$ : 表观电阻率

[0228] L: 长度

[0229] L: 宽度

[0230] e: 厚度

[0231] 因此  $\rho = 8 \times 10^{-2} \times 200 \times 10^{-6} / 10^{-2} = 1600 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ 

[0232]

$$\rho = 1.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$$

[0233] 然而, 固体Ag的值为  $1.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 。然而, 使用简单的技术设备(欧姆计)进行测量, 因此电极和样品之间的电接触不完美(可能对膜造成损害), 因此, 应使用术语“表观”电阻或电阻率。另外, 对于计算, 样品的厚度被认为是  $200 \mu m$ , 这实际上是Ag/聚合物样品的厚度, 而不是镜膜本身的厚度(其可能是100至200nm), 因此低估了电阻率。

[0234] 实施例17-AgNO<sub>3</sub>浓度的影响

[0235] 检查金属前体的浓度对所获得的膜的电阻的影响。用不同浓度的AgNO<sub>3</sub> (5%、2%和1%) 获得的三种膜的电阻在表10中给出。

[0236] 表9: 对于降低AgNO<sub>3</sub>浓度的不同制剂(S1、S16、S17)的组成

| 制剂                                   | 强度  | 时间                | 膜厚度类型 | 表观电阻         |
|--------------------------------------|-----|-------------------|-------|--------------|
| <b>S1</b><br>AgNO <sub>3</sub> (5%)  | 50% | 40 min            | 中     | 8 $\Omega$   |
| <b>S16</b><br>AgNO <sub>3</sub> (2%) | 50% | 40 min            | 中     | 160 $\Omega$ |
| <b>S17</b><br>AgNO <sub>3</sub> (1%) | 50% | 40 min<br>→60 min | 中     | x            |

[0237] 纳米粒子膜的电阻随金属前体浓度的降低而增加: 5%AgNO<sub>3</sub>为8  $\Omega$ 、2%AgNO<sub>3</sub>为160  $\Omega$ 、1%AgNO<sub>3</sub>不导电。

[0239] 实施例18-光强度对电导率的影响

[0240] 使用两种光强度: 光的标称功率的50%和100%。表11给出了S1制剂和使用的条件以及在20分钟的照射时间之后获得的电阻值。

[0241] 表10: 不同光强度下S1制剂的组成

| 制剂                                   | 强度   | 时间     | 膜厚度类型 |
|--------------------------------------|------|--------|-------|
| <b>S1</b><br>单体 1                    | 50%  | 20 min | 中     |
| AgNO <sub>3</sub> (5%)<br>Ch1 (0.5%) | 100% | 20 min | 中     |

[0242] 电阻随着光强度的增加而增加。在诸如表11所示的合成条件下, 强的光强度允许基质的非常快速的聚合, 从而阻遏纳米粒子的形成和增长, 而具有50%的灯功率的强度较低, 允许更长的聚合动力学, 并因此有更多数量的形成的纳米粒子。

[0244] 进行Ag/聚合物纳米复合材料的光诱导合成。该纳米复合材料通过诸如SEM、TEM、UV-Vis和XPS等不同方法表征。

[0245] 通过UV-Vis光谱表征显示存在等离子体激元带,在420nm处最大,Ag(0)纳米粒子的特征带的尺寸非常小。TEM表征显示在样品体积中纳米粒子的尺寸为约10纳米,另一方面,SEM显示在样品表面上形成较大粒子,其是较小粒子的聚集体(约200–500nm)。

[0246] 非常感兴趣的是,在特定的合成条件下,光诱导的方法允许在纳米复合材料的表面上获得反射层(镜),而与所使用的基底的类型(玻璃、木材、不锈钢等)无关。此外,该层是均匀和导电的。

[0247] 在实验条件下形成镜层需要最小浓度为2%的AgNO<sub>3</sub>。

[0248] 在实验条件下,二丙烯酸类单体,如单体1,使获得的膜具有优异均匀性和高的金属反射率。

[0249] 实施例19-制备包含Au的复合材料

[0250] 使用与实施例1相同的方案:使用金前体(AuBr<sub>3</sub>,按重量计为液体组合物的总重量的1%或2%)代替银前体(AgNO<sub>3</sub>)。

[0251] 在基底的表面上得到形成不具有裂缝的金金属镜的金属层。还可以看出,该金属层被界定到附着到玻璃基底的塑料基质。

[0252] 实施例20-制备包含Cu的复合材料

[0253] 使用与实施例1相同的方案:使用铜前体((Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>),按重量计为起始组合物的总重量的0.5%、1%、2%和5%)代替银前体(AgNO<sub>3</sub>)。

[0254] 在基底的表面上得到形成不具有裂缝的金金属镜的金属层。还可以看出,该金属层被界定到附着在玻璃基底的塑料基质。

[0255] 为了避免Cu(0)纳米粒子的氧化,将稳定剂(胺,例如N-甲基二乙醇胺MDEA(25μl至75μl))加入到Cu复合材料的制备中。没有稳定剂,得到复合聚合物Cu<sub>2</sub>O。

[0256] 实施例21-制备包含Pd的复合材料

[0257] 使用与实施例1相同的方案:使用钯前体(PdCl<sub>2</sub>,按重量计以液体组合物的总重量的2%或5%)代替银前体(AgNO<sub>3</sub>)。金属前体的溶解需要加入少量HCl(例如50μL)和50μL H<sub>2</sub>O。

[0258] 在基底的表面上得到形成不具有裂缝的钯金属镜的金属层。还可以看出,该金属层被界定到附着在玻璃基底上的塑料基质。

[0259] 实施例22-制备包含Sn的复合材料

[0260] 使用与实施例1相同的方案:使用锡前体(SnCl<sub>4</sub>,按重量计以液体组合物的总重量的2或5%)代替银前体(AgNO<sub>3</sub>)。此外,锡前体直接溶解在单体中。

[0261] 在基底的表面上得到形成不具有裂缝的锡金属镜的金属层。还可以看出,该金属层被界定到附着在玻璃基底上的塑料基质。

[0262] 实施例23-制备包含Zn的复合材料

[0263] 使用与实施例1相同的方案:使用锌前体(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,按重量计以液体组合物的总重量的2或5%)代替银前体(AgNO<sub>3</sub>)。

[0264] 在基底的表面上得到形成不具有裂缝的锌金属镜的金属层。还可以看出,该金属层被界定到附着在玻璃基底上的塑料基质。

[0265] 实施例24-通过喷墨制备复合材料

[0266] 将实施例1中使用的制剂用50% (v/v) 水稀释(1体积的根据实施例1的制剂和1体

积的水)。稀释的组合物的动态粘度在40℃下降至10cP,从而使其能够通过常规喷墨打印机进行印刷。常规喷墨打印机工作以在玻璃样品上印刷组合物。

[0267] 通过喷墨印刷得到的样品的设计与喷墨软件程序上传的设计一致。印刷的组合物包含在基底的表面上形成不具有裂缝的银金属镜的金属层。还可以看出,该金属层被界定到附着在玻璃基底上的塑料基质。

[0268] 实施例25-反射率

[0269] 已经测试了根据实施例1制备的复合材料的反射率并与光学抛光的块状金属银进行了比较。该测试已经用具有积分球的UV-可见分光光度计进行。

[0270] 复合材料表面的光谱反射率曲线非常接近光学抛光的块状金属银的光谱反射曲线。

[0271] 实施例26-热处理

[0272] 根据实施例1制备的复合材料经过不同的热处理以评估这种处理对其金属镜表面的反射率的影响。

[0273] -在100℃下处理5分钟内:

[0274] 根据复合材料表面上的入射光,表面提供蓝色或铜色。

[0275] -在200℃下处理5分钟内:

[0276] 表面提供了珍珠似的外观。

[0277] -在300℃下处理5分钟内:

[0278] 表面提供了金外观。

[0279] -在450℃下处理5分钟内:

[0280] 表面提供了生银(raw silver)外观。

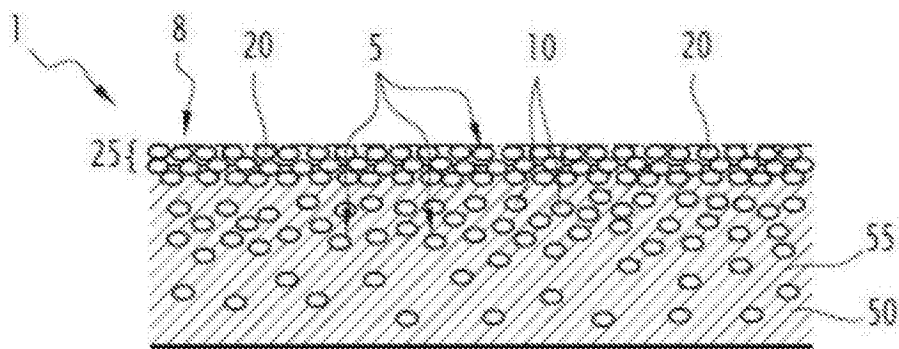


图1

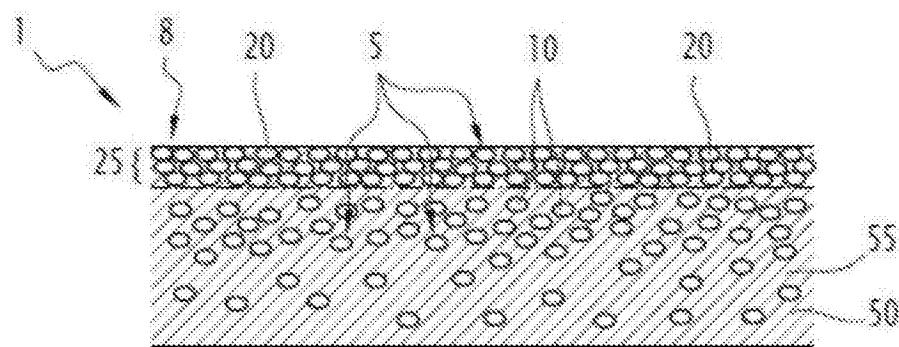


图2

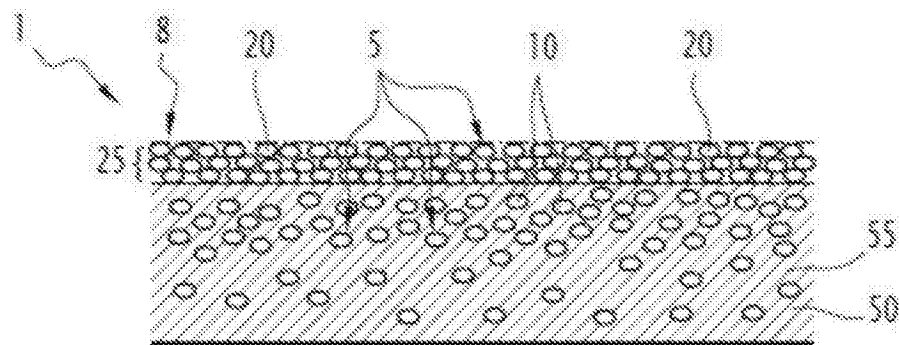


图3

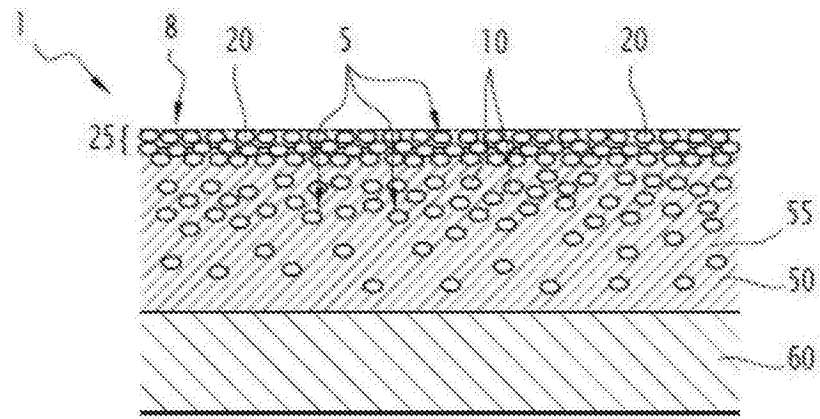


图4

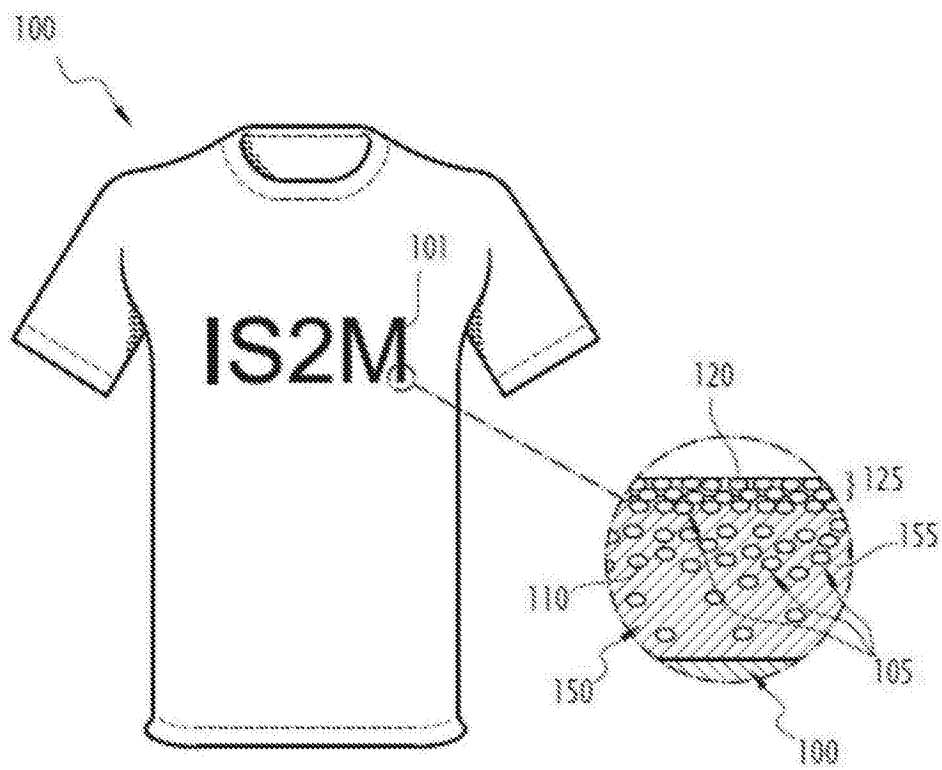


图5