

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510094917.3

B29D 11/00 (2006.01)

B29C 71/02 (2006.01)

B29K 69/00 (2006.01)

B29K 77/00 (2006.01)

B29K 59/00 (2006.01)

B29K 61/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100357092C

[51] Int. Cl. (续)

B29K 23/00 (2006.01)

B29K 67/00 (2006.01)

[22] 申请日 2005.10.20

[21] 申请号 200510094917.3

[73] 专利权人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路 22 号

[72] 发明人 王振林 祝名伟 闵乃本

[56] 参考文献

CN1602569A 2005.3.30

CN1517723A 2004.8.4

CN1451992A 2003.10.29

审查员 靳艳英

[74] 专利代理机构 南京苏高专利事务所

代理人 柏尚春

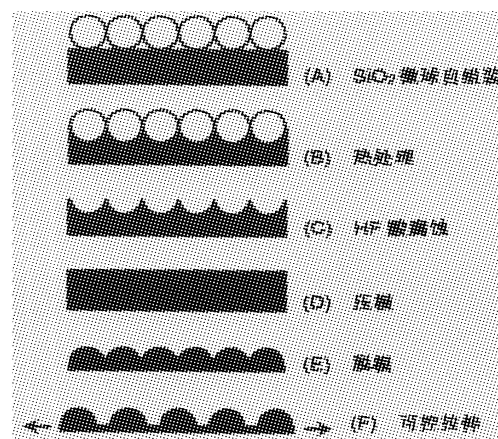
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 3 页

[54] 发明名称

聚合物的表面亚微米二维布拉维点阵和链阵列制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种聚合物表面亚微米二维布拉维点阵、链阵列制备方法，属于纳米/微米微结构材料及其制备技术。本发明所指聚合物表面亚微米二维布拉维点阵、链阵列的聚合物为聚烯、聚酯、聚酰胺等具有明显力学屈服行为的高聚物；二维布拉维点阵包括所有二维基本布拉维格子，即六方、四方、长方、菱形、斜方。制备方法采用压模-拉伸法，即首先利用胶体晶体模板结合热处理技术制备亚微米印模；经过热压脱模，制备亚微米六方点阵；然后通过可控拉伸，制备六方、四方、菱形、长方、斜方等点阵结构以及链等表面微结构。本发明具有可制备所有类型二维基本布拉维格子；点阵参数宽范围精确可调；适用聚合物材料范围广；低成本；易操作，无需复杂设备与技术；可大批量快速生产等特点。



1、一种聚合物的表面亚微米二维布拉维点阵和链阵列制备方法，其特征在于该方法包括以下步骤：

(1) 通过自组装技术在聚合物表面排列亚微米/微米 SiO_2 微球，获得大面积高度有序的二维单层微球阵列，然后在恒温箱中热处理，最后用 HF 酸腐蚀去除 SiO_2 微球获得聚合物印模；

(2) 利用上述聚合物印模在另一聚合物薄膜表面压印，放入恒温箱经过热处理后脱模，将步骤 (1) 所得聚合物印模的表面微结构复制到另一聚合物薄膜表面；

(3) 调控另一聚合物的拉伸率和拉伸方向，实现该聚合物的微观非均匀延伸，形成各种六方、或四方、或菱形、或长方、或斜方等点阵或链阵结构表面微结构。

2、根据权利要求 1 所述的聚合物的表面亚微米二维布拉维点阵和链阵列制备方法，其特征在于在步骤 (1) 中，所说的聚合物印模材料为高软化点低弹性聚合物。

3、根据权利要求 2 所述的聚合物的表面亚微米二维布拉维点阵和链阵列制备方法，其特征在于所述聚合物印模材料为聚碳酸酯、聚酰胺、或聚甲醛。

4、根据权利要求 1 所述的聚合物的表面亚微米二维布拉维点阵和链阵列制备方法，其特征在于在步骤 (1) 中，所述的热处理温度为 $80\sim 300^\circ\text{C}$ ；时间为 $1\text{ min}\sim 24\text{ h}$ 。

5、根据权利要求 1 所述的聚合物的表面亚微米二维布拉维点阵和链阵列制备方法，其特征在于在步骤 (2) 中，所说的另一聚合物的材料为具有明显力学屈服行为的高聚物。

6、根据权利要求 5 所述的聚合物的表面亚微米二维布拉维点阵和链阵列制备方法，其特征在于所说的另一聚合物的材料为聚烯、聚酯、或聚酰胺。

7、根据权利要求 1 所述的聚合物的表面亚微米二维布拉维点阵和链阵列制备方法，其特征在于在步骤 (2) 中，压印的热处理温度为高于另一聚合物的软化点温度，同时低于步骤 (1) 中的聚合物的软化点温度；时间为 $1\text{ min}\sim 60\text{ min}$ 。

8、根据权利要求 1 所述的聚合物的表面亚微米二维布拉维点阵和链阵列制备方法，其特征在于在步骤 (3) 中，所说的二维布拉维点阵包括所有二维基本布拉维格子，即六方、四方、长方、菱形和斜方。

9、根据权利要求 1 所述的聚合物的表面亚微米二维布拉维点阵和链阵列制备方法，其特征在于在步骤 (3) 中，所说的链阵列为链间距可调、链内部颗粒间距可调。

聚合物的表面亚微米二维布拉维点阵和链阵列制备方法

一、技术领域

本发明涉及一种聚合物表面亚微米二维布拉维点阵和链阵列制备方法。

二、背景技术

二维亚微米周期性表面微结构是一项具有重要应用背景的技术。由于阵列的周期性和材料的广阔可用范围，二维亚微米周期性表面微结构表现出新颖的光学、电学、磁学、催化以及特殊表面特性，在信息存储、光电化学催化、传感器、防污等领域有着广泛的应用前景。二维亚微米周期性聚合物表面微结构同样有着重要的科研价值和应用前景，例如改变聚合物的表面形貌可以大范围连续调控其憎水性能；聚合物的表面微结构对细胞的吸附等行为有着重要的影响；它们甚至可直接应用于防雾、防污等领域。目前周期性表面微结构的制备方法主要有光刻、微印刷、印模等技术，但光刻制备成本高。微印刷、印模等虽可大面积复制，但所需模具依然依赖于昂贵的光刻技术，更重要的是，上述技术难以方便地调控表面点阵类型。

三、发明内容

1、发明目的：本发明的目的是提供一种工艺简单、成本低的聚合物的表面亚微米二维布拉维点阵和链阵列制备方法。

2、技术方案：本发明所述的亚微米聚合物表面二维布拉维点阵和链阵列，它具有亚微米级聚合物的表面二维布拉维点阵和链，其制备方法包括以下步骤：

(1) 通过自组装技术在聚合物表面排列亚微米/微米二氧化硅 (SiO_2) 微球，获得大面积高度有序的二维单层微球阵列，然后在恒温箱中热处理，最后用 HF（化学腐蚀方法）酸腐蚀去除 SiO_2 微球获得聚合物印模；

(2) 利用上述聚合物印模在另一聚合物薄膜表面压印，放入恒温箱经过热处理后脱模，将步骤 (1) 所得聚合物印模的表面微结构复制到另一聚合物薄膜表面；

(3) 调控另一聚合物的拉伸率和拉伸方向，实现另一聚合物的微观非均匀延伸，形成点阵结构以及链等表面微结构。

3、有益效果：本发明与现有技术相比，具有以下突出优点：

(1) 可根据自组装 SiO_2 微球的尺寸调控所得表面布拉维点阵的颗粒大小，从几百纳米到几十个微米连续可调。

(2) 自组装结合热处理技术制备印模不需光刻等复杂技术，极大地降低了成本。

(3) 可获得所有二维基本布拉维点阵类型和链和点阵参数精密连续可调。

(4) 适用材料范围广，非脆性薄膜均可适用。

(5) 工艺简单，对设备要求不高，费用低廉。

四、附图说明

图 1 是制备过程的示意图，其中 (A) SiO_2 微球自组装；(B) 热处理；(C) HF 酸腐蚀；(D) 压模；(E) 脱模；(F) 可控拉伸。

图 2 是所有基本布拉维点阵结构的扫描电镜图。

图 3 是制备的链结构的扫描电镜图。

五、具体实施方式

本发明中，被压印的聚合物薄膜为聚烯、聚酯、或聚酰胺等具有明显力学屈服行为的高聚物。

实施例 1：本发明包括自组装结合热处理技术制备印模工艺的设计与确定；亚微米聚合物表面二维布拉维点阵、链阵列的制备方法。其步骤是：

1、利用自组装技术将 SiO_2 微球排列在聚碳酸酯表面，然后在 $140\sim 180^\circ\text{C}$ 下热处理 $1\text{ min}\sim 24\text{ h}$ ，自然冷却后利用 HF 酸将 SiO_2 模板除去即得所需的印模。将印模置于另一聚合物聚烯薄膜表面，在 $100\sim 140^\circ\text{C}$ 下处理 $1\text{ min}\sim 60\text{ min}$ ，脱模后可得聚合物表面的二维六方点阵结构。

2、将上述制得的聚合物薄膜沿着二维六方点阵的 [10] 或者 [11] 方向拉伸率为不同的量，即可得到不同点阵类型的二维布拉维格子。

实施例 2：利用自组装技术将 SiO_2 微球排列在聚酰胺表面，然后在 160°C 下热处理 5 h ，自然冷却后利用 HF 酸将 SiO_2 模板除去得到印模。将印模置于聚乙烯薄膜表面，在 120°C 下处理 30 min ，脱模后可得聚烯表面的二维六方点阵结构，见图 2 (A)。

将上述薄膜沿着六方点阵 [10] 方向拉伸率为 0.414 ，然后沿着所得四方的 [10] 方向拉伸率为 0.25 即得长方点阵，见图 2 (B)。

实施例 3：将实施例 2 中的薄膜沿着六方点阵 [10] 方向拉伸率为 0.414 ，即得四方点阵，见图 2 (C)。

实施例 4：将实施例 2 中的薄膜沿着六方点阵 [10] 方向拉伸率为 0.25 ，即得菱形点阵，见图 2 (D)。

实施例 5：将实施例 2 中的薄膜沿着六方点阵 [10] 方向和 [11] 方向各拉伸率为 0.5 ，即得六方非密堆点阵，见图 2 (E)。

实施例 6：将实施例 2 中的薄膜沿着六方点阵 [10] 方向拉伸率为 0.25 ，然后沿着所得的

菱形点阵拉伸率为 0.5 即得斜方点阵，见图 2 (F)。

实施例 7：将实施例 2 中的薄膜沿着六方点阵[10]方向拉伸率为 3.1，即得链状结构，见图 3。

实施例 8：利用自组装技术将 SiO_2 微球排列在聚甲醛表面，然后在 300°C 下热处理 20h，自然冷却后利用 HF 酸将 SiO_2 模板除去得到印模。将印模置于聚酰胺薄膜表面，在 120°C 下处理 10 min，脱模后可得聚烯表面的二维六方点阵结构。

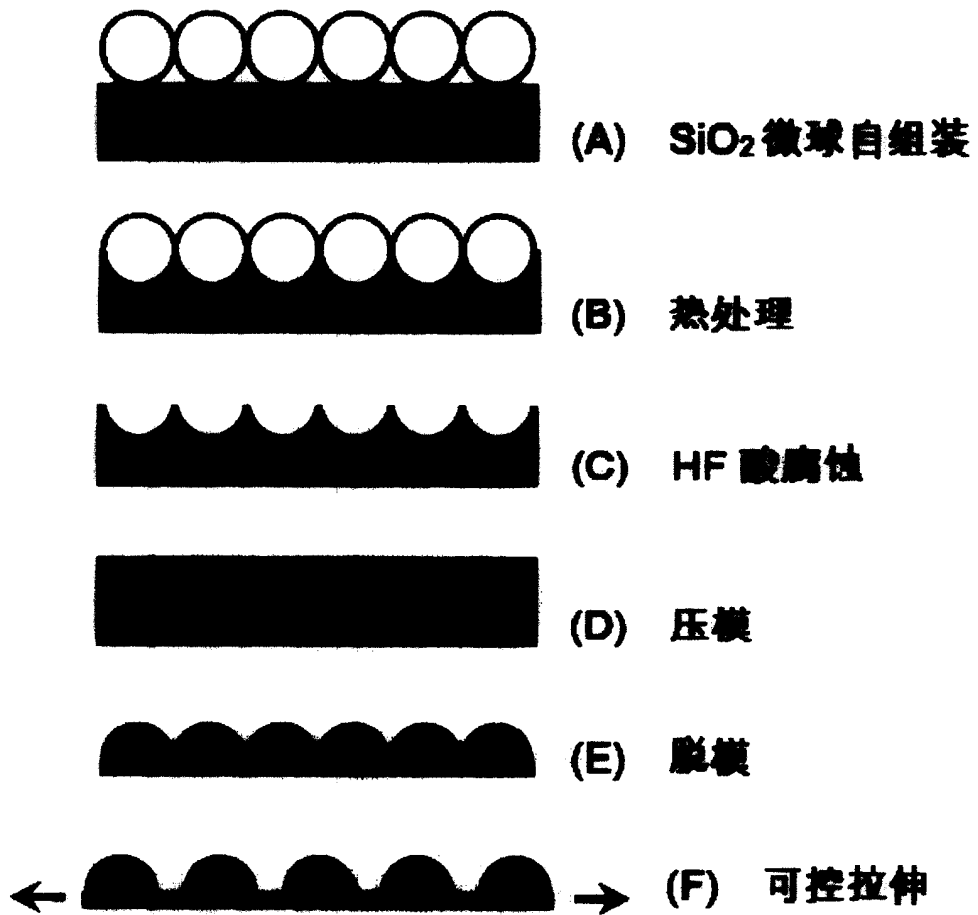


图1

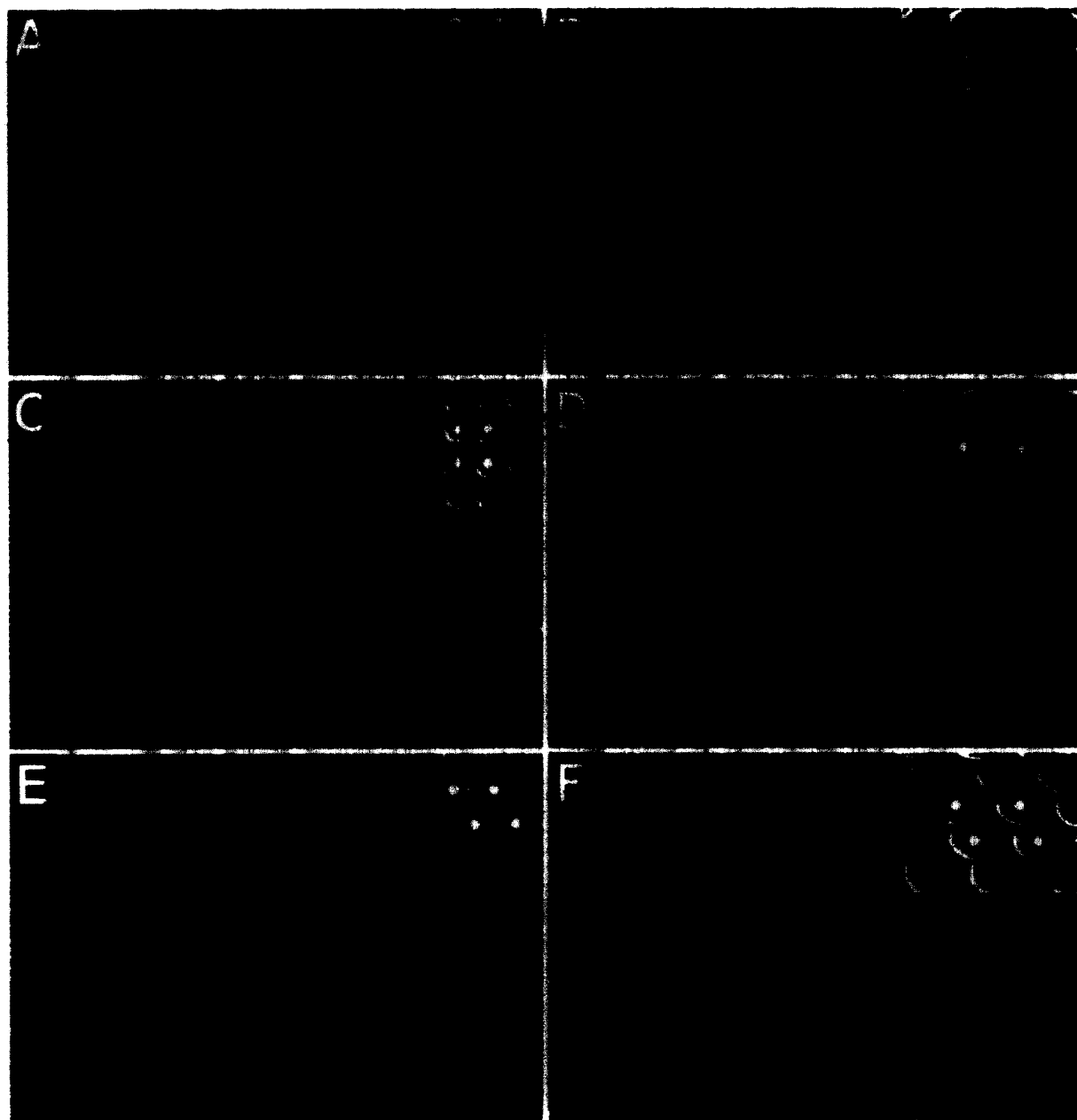


图 2



图 3