



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108357042 A

(43)申请公布日 2018.08.03

(21)申请号 201810132710.8

(22)申请日 2018.02.09

(71)申请人 广东工业大学

地址 510060 广东省广州市越秀区东风东
路729号

(72)发明人 陈安伏 李楚玲 谢文浩 何鑫
丁沙 章争荣

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限
公司 11227

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

B29C 43/02(2006.01)

B29B 9/06(2006.01)

C08L 23/12(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

一种高分子复合材料表面微纳结构的制备
方法

(57)摘要

本发明提供了一种高分子复合材料表面微纳结构的制备方法,包括以下步骤:a)将聚丙烯、石墨烯粉体、润滑剂和偶联剂进行熔融共混,挤出后得到高分子复合材料;b)将步骤a)得到的高分子复合材料在一侧平板固定有微纳模板的模压装置中进行成型,脱模后得到高分子复合材料表面微纳结构。与现有技术相比,本发明提供的制备方法通过将特定组分的原料进行熔融共混,得到具有较低表面能的高分子复合材料,从而减小其与微纳模板之间的摩擦力,保证脱模过程中微纳结构完好无损,实现易脱模;并且,该制备方法得到的微纳结构与微纳模板的几何尺寸吻合度高,具有较高的几何尺寸稳定性、耐磨性及使用寿命,能够成型高深宽比的超疏水微纳结构。

1. 一种高分子复合材料表面微纳结构的制备方法,包括以下步骤:
 - a) 将聚丙烯、石墨烯粉体、润滑剂和偶联剂进行熔融共混,挤出后得到高分子复合材料;
 - b) 将步骤a)得到的高分子复合材料在一侧平板固定有微纳模板的模压装置中进行成型,脱模后得到高分子复合材料表面微纳结构。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤a)中所述聚丙烯选自等规聚丙烯和/或间规聚丙烯。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤a)中所述石墨烯粉体的层数为1层~5层,单层率大于等于70%,片径为 $5\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$,径厚比为5000~10000。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤a)中所述聚丙烯、石墨烯粉体和润滑剂的质量比为100:(2~16):(0.5~1.5);
所述偶联剂与石墨烯粉体的质量比为(2~4):100。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤a)中所述熔融共混通过双螺杆挤出机进行;所述熔融共混的挤出温度为 160°C ~ 215°C ,螺杆转速为100r/min~300r/min。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤a)还包括:
将得到的高分子复合材料冷却至室温后,进行造粒,得到颗粒状高分子复合材料。
7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤b)中所述微纳模板为300目~3000目的金属筛网模板。
8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤b)中所述成型的温度为 180°C ~ 200°C ,时间为5min~20min。
9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤b)中所述模压装置另一侧平板固定有多孔板;所述多孔板设有直径为1mm~15mm通孔阵列,厚度为0.5mm~2.5mm。
10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,步骤b)中所述脱模的过程具体为:
将成型后的高分子复合材料冷却后,先与微纳模板分离,再通过脱模板与所述多孔板分离,得到高分子复合材料表面微纳结构。

一种高分子复合材料表面微纳结构的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及超疏水表面技术领域,更具体地说,是涉及一种高分子复合材料表面微纳结构的制备方法。

背景技术

[0002] 超疏水表面是指与水的接触角大于 150° 且滚动角小于 10° 的表面,在微流控、自清洁、防冰、防雾等领域有广阔的应用前景。目前,制备超疏水表面的方法主要有电化学法、蚀刻法、光刻法、溶胶-凝胶法和模板法等;其中,模板法具有操作简单、成本低和环境友好等优点,可用于大批量大面积制备微纳结构表面。然而,在制备高深宽比的微纳结构时,脱模过程易发生微纳结构的断裂和破损。

[0003] 针对超疏水表面上微纳结构脱模困难的问题,目前较好的脱模技术少,现有技术通常采用在微纳型腔表面涂覆一层碳氟化物膜,虽可降低高分子材料与微型腔表面之间的粘合力,但是涂层易造成微纳型腔的堵塞,使得成型的微纳结构尺寸产生偏差,复制效果较差,难以获得精确的高深宽比的微纳结构。而公开号为CN102205639A中国专利公开了一种聚合物挤出微压印成型方法,采用卷对卷压印方法,虽然一定程度上解决了脱模问题,但是成型的微纳结构的深宽比较低,难以获得具有高深宽比的微纳结构。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种高分子复合材料表面微纳结构的制备方法,本发明提供的制备方法易脱模且能够成型高深宽比的超疏水微纳结构。

[0005] 本发明提供了一种高分子复合材料表面微纳结构的制备方法,包括以下步骤:

[0006] a) 将聚丙烯、石墨烯粉体、润滑剂和偶联剂进行熔融共混,挤出后得到高分子复合材料;

[0007] b) 将步骤a)得到的高分子复合材料在一侧平板固定有微纳模板的模压装置中进行成型,脱模后得到高分子复合材料表面微纳结构。

[0008] 优选的,步骤a)中所述聚丙烯选自等规聚丙烯和/或间规聚丙烯。

[0009] 优选的,步骤a)中所述石墨烯粉体的层数为1层~5层,单层率大于等于70%,片径为 $5\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$,径厚比为5000~10000。

[0010] 优选的,步骤a)中所述聚丙烯、石墨烯粉体和润滑剂的质量比为100:(2~16):(0.5~1.5);

[0011] 所述偶联剂与石墨烯粉体的质量比为(2~4):100。

[0012] 优选的,步骤a)中所述熔融共混通过双螺杆挤出机进行;所述熔融共混的挤出温度为 160°C ~ 215°C ,螺杆转速为100r/min~300r/min。

[0013] 优选的,所述步骤a)还包括:

[0014] 将得到的高分子复合材料冷却至室温后,进行造粒,得到颗粒状高分子复合材料。

[0015] 优选的,步骤b)中所述微纳模板为300目~3000目的金属筛网模板。

[0016] 优选的,步骤b)中所述成型的温度为 $180^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,时间为 $5\text{min}\sim 20\text{min}$ 。

[0017] 优选的,步骤b)中所述模压装置另一侧平板固定有多孔板;所述多孔板设有直径为 $1\text{mm}\sim 15\text{mm}$ 通孔阵列,厚度为 $0.5\text{mm}\sim 2.5\text{mm}$ 。

[0018] 优选的,步骤b)中所述脱模的过程具体为:

[0019] 将成型后的高分子复合材料冷却后,先与微纳模板分离,再通过脱模板与所述多孔板分离,得到高分子复合材料表面微纳结构。

[0020] 本发明提供了一种高分子复合材料表面微纳结构的制备方法,包括以下步骤:a)将聚丙烯、石墨烯粉体、润滑剂和偶联剂进行熔融共混,挤出后得到高分子复合材料;b)将步骤a)得到的高分子复合材料在一侧平板固定有微纳模板的模压装置中进行成型,脱模后得到高分子复合材料表面微纳结构。与现有技术相比,本发明提供的制备方法通过将特定组分的原料进行熔融共混,得到具有较低表面能的高分子复合材料,从而减小其与微纳模板之间的摩擦力,保证脱模过程中微纳结构完好无损,实现易脱模;并且,该制备方法得到的微纳结构与微纳模板的几何尺寸吻合度高,具有较高的几何尺寸稳定性、耐磨性及使用寿命,能够成型高深宽比的超疏水微纳结构。

[0021] 另外,本发明提供的制备方法操作简单、成本低且环境友好。

附图说明

[0022] 图1为本发明提供的高分子复合材料表面微纳结构的制备方法中成型和脱模过程示意图;

[0023] 图2为本发明实施例所用的金属筛网模板的扫描电子显微镜照片;

[0024] 图3为本发明实施例所用的多孔板的结构示意图(侧视图和俯视图);

[0025] 图4为本发明实施例1提供的制备方法制备得到的高分子复合材料表面微纳结构的扫描电子显微镜照片;

[0026] 图5为本发明实施例1提供的制备方法制备得到的高分子复合材料表面微纳结构的润湿状态照片;

[0027] 图6为对比例1提供的制备方法制备得到的纯聚丙烯材料表面微纳结构的扫描电子显微镜照片;

[0028] 图7为对比例2提供的制备方法制备得到的高分子复合材料表面微纳结构的扫描电子显微镜照片;

[0029] 图8为对比例3提供的制备方法制备得到的高分子复合材料表面微纳结构的扫描电子显微镜照片。

具体实施方式

[0030] 下面将结合本发明实施例,对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0031] 本发明提供了一种高分子复合材料表面微纳结构的制备方法,包括以下步骤:

[0032] a) 将聚丙烯、石墨烯粉体、润滑剂和偶联剂进行熔融共混,挤出后得到高分子复合

材料；

[0033] b) 将步骤a) 得到的高分子复合材料在一侧平板固定有微纳模板的模压装置中进行成型,脱模后得到高分子复合材料表面微纳结构。

[0034] 本发明首先将聚丙烯、石墨烯粉体、润滑剂和偶联剂进行熔融共混,挤出后得到高分子复合材料。在本发明中,所述聚丙烯优选选自等规聚丙烯和/或间规聚丙烯,更优选为等规聚丙烯。本发明对所述聚丙烯的来源没有特殊限制,采用本领域技术人员熟知的上述等规聚丙烯和间规聚丙烯的市售商品即可。

[0035] 在本发明中,所述石墨烯粉体的层数优选为1层~5层,更优选为1层~3层;所述石墨烯粉体的单层率优选大于等于70%,更优选大于80%;所述石墨烯粉体的片径优选为5 μm ~15 μm ,更优选为7 μm ~12 μm ;所述石墨烯粉体的径厚比优选为5000~10000,更优选为9000~9500。本发明对所述石墨烯粉体的来源没有特殊限制,采用本领域技术人员熟知的市售商品即可。

[0036] 在本发明中,所述润滑剂优选选自聚丙烯蜡和/或低分子量聚丙烯,更优选为聚丙烯蜡。本发明对所述润滑剂的来源没有特殊限制,采用本领域技术人员熟知的上述聚丙烯蜡和低分子量聚丙烯的市售商品即可。

[0037] 在本发明中,所述聚丙烯、石墨烯粉体和润滑剂的质量比优选为100:(2~16):(0.5~1.5),更优选为100:(3~15):1。

[0038] 在本发明中,所述偶联剂优选选自硅烷偶联剂和/或钛酸酯偶联剂,更优选为硅烷偶联剂。本发明对所述偶联剂的来源没有特殊限制,采用本领域技术人员熟知的上述硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂的市售商品即可。

[0039] 在本发明中,所述偶联剂与石墨烯粉体的质量比优选为(2~4):100,更优选为3:100。

[0040] 在本发明中,所述熔融共混优选通过双螺杆挤出机进行。在本发明中,所述熔融共混的挤出温度优选为160 $^{\circ}\text{C}$ ~215 $^{\circ}\text{C}$;在本发明优选的实施例中,采用双螺杆挤出机进行熔融共混;挤出温度:一区-二区-三区-四区-五区-六区-七区-八区-机头温度分别为160 $^{\circ}\text{C}$ -175 $^{\circ}\text{C}$ -185 $^{\circ}\text{C}$ -195 $^{\circ}\text{C}$ -200 $^{\circ}\text{C}$ -205 $^{\circ}\text{C}$ -210 $^{\circ}\text{C}$ -215 $^{\circ}\text{C}$ -210 $^{\circ}\text{C}$ 。在本发明中,所述熔融共混的螺杆转速优选为100r/min~300r/min,更优选为200r/min。

[0041] 本发明通过将特定组分的原料在特定条件下的熔融共混,挤出后得到高分子复合材料。得到高分子复合材料后,本发明优选还包括:

[0042] 将得到的高分子复合材料冷却至室温后,进行造粒,得到颗粒状高分子复合材料。在本发明中,所述造粒的设备优选为造粒机;本发明对此没有特殊限制。在本发明中,所述颗粒状高分子复合材料的直径优选为0.5mm~1.5mm,更优选为;所述颗粒状高分子复合材料的高度优选为2mm~4mm,更优选为3mm。本发明将所述高分子复合材料进行造粒,有利于后续成型过程的进行。

[0043] 得到所述高分子复合材料后,本发明将得到的高分子复合材料在一侧平板固定有微纳模板的模压装置中进行成型,脱模后得到高分子复合材料表面微纳结构。在本发明中,所述微纳模板具有横向尺寸为微米或纳米级、纵向深度为微米或纳米级的微纳特征;所述微纳模板优选为300目~3000目的金属筛网模板,更优选为500目的金属筛网模板。在本发明优选的实施例中,所述微纳模板为500目不锈钢丝网,边长约为40 μm 的方孔,孔间距约为

20 μm 。

[0044] 在本发明中,所述成型的温度优选为180 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$,更优选为190 $^{\circ}\text{C}$;所述成型的时间优选为5min~20min,更优选为15min。本发明通过一侧平板固定有微纳模板的模压装置进行成型,将所述高分子复合材料平铺后进行合模,加热上、下平板至成型温度,使高分子复合材料处于粘流态的高温熔体,合模后热压,使高温熔体填充微纳模板中的微纳型腔,完成成型过程。

[0045] 在本发明中,所述模压装置另一侧平板固定有多孔板;所述多孔板优选设有直径为1mm~15mm通孔阵列,更优选为直径为5mm~10mm通孔阵列;所述多孔板的厚度优选为0.5mm~2.5mm,更优选为1mm~2mm。本发明将所述模压装置的一侧平板固定微纳模板,另一侧平板固定所述多孔板,二者相对,使合模过程中,高温熔体同时填充多孔板和微纳模板的型腔,冷却成型后,由于高分子复合材料与多孔板型腔中的有效接触面积远大于与微纳模板中微型腔的有效接触面积,因此,开模过程固定于多孔板中的型腔与高分子复合材料之间的摩擦力大于固定于微纳模板中的微纳型腔与高分子复合材料之间的摩擦力,实现微纳结构的顺利脱模。

[0046] 在本发明中,所述脱模的过程优选具体为:

[0047] 将成型后的高分子复合材料冷却后,先与微纳模板分离,再通过脱模板与所述多孔板分离,得到高分子复合材料表面微纳结构。在本发明中,所述冷却的温度优选为20 $^{\circ}\text{C}$ ~30 $^{\circ}\text{C}$,更优选为25 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0048] 在本发明中,所述脱模板优选为设有与上述多孔板相互间隙配合的柱阵列的平板;所述脱模板的厚度优选为400mm~600mm,更优选为500mm。

[0049] 请参阅图1,图1为本发明提供的高分子复合材料表面微纳结构的制备方法中成型和脱模过程示意图;其中,1为模压装置的上平板,2为多孔板,3为微纳模板,4为高分子复合材料,5为模压装置的下平板,6为脱模板。

[0050] 本发明提供了一种高分子复合材料表面微纳结构的制备方法,包括以下步骤:a)将聚丙烯、石墨烯粉体、润滑剂和偶联剂进行熔融共混,挤出后得到高分子复合材料;b)将步骤a)得到的高分子复合材料在一侧平板固定有微纳模板的模压装置中进行成型,脱模后得到高分子复合材料表面微纳结构。与现有技术相比,本发明提供的制备方法通过将特定组分的原料进行熔融共混,得到具有较低表面能的高分子复合材料,从而减小其与微纳模板之间的摩擦力,保证脱模过程中微纳结构完好无损,实现易脱模;并且,该制备方法得到的微纳结构与微纳模板的几何尺寸吻合度高,具有较高的几何尺寸稳定性、耐磨性及使用寿命,能够成型高深宽比的超疏水微纳结构。

[0051] 另外,本发明提供的制备方法操作简单、成本低且环境友好。

[0052] 为了进一步说明本发明,下面通过以下实施例进行详细说明。本发明以下实施例所用的石墨烯粉体由厦门凯纳石墨烯技术股份有限公司提供,石墨烯层数:1-3层,单层率大于80%,片径:7~12 μm ,径厚比:平均9500;所用的微纳模板为500目不锈钢丝网,边长约为40 μm 的方孔,孔间距约为20 μm ,如图2所示;所用的多孔板设有直径为5-10mm通孔阵列,厚度为1-2mm,如图3所示;所用的脱模板为设有与上述多孔板相互间隙配合的柱阵列的平板,厚度为500mm。

[0053] 实施例1

[0054] (1) 将等规聚丙烯与3wt%的石墨烯粉体、1wt%的聚丙烯蜡、以及上述石墨烯粉体质量3%的硅烷偶联剂通过双螺杆挤出机进行熔融共混；挤出温度：一区-二区-三区-四区-五区-六区-七区-八区-机头温度分别为160℃-175℃-185℃-195℃-200℃-205℃-210℃-215℃-210℃，螺杆转速：200r/min；得到高分子复合材料；待其冷却至室温后，经造粒机切为直径约为1mm、高度约为3mm的颗粒状高分子复合材料。

[0055] (2) 在模压装置的上平板表面固定微纳模板，下平板表面固定多孔板；将步骤(1)得到的颗粒状高分子复合材料平铺于上述多孔板上进行合模，加热上、下平板至190℃，使高分子复合材料处于粘流态的高温熔体，合模后在190℃下热压15min，使高温熔体填充微纳模板中的微纳型腔；冷却至室温后，进行开模，使固定于上平板表面的微纳模板与高分子复合材料分离，实现微纳结构的脱模，再将粘附有高分子复合材料的多孔板放置于脱模板上，下压后实现高分子复合材料的脱模，即得到高分子复合材料表面微纳结构。

[0056] 经检测，本发明实施例1提供的制备方法制备得到的高分子复合材料表面微纳结构的扫描电子显微镜照片如图4所示；由图4可以看出，本发明提供的制备方法制备得到的高分子复合材料表面微纳结构完好无损，微纳结构与微纳模板的几何尺寸吻合度高，具有较高的几何尺寸稳定性，且具有高深宽比。

[0057] 借助全自动视频微观接触角测量仪，采用座滴法测试表面静态接触角，测试液滴体积为10 μ L。测试结果参见图5所示，图5为本发明实施例1提供的制备方法制备得到的高分子复合材料表面微纳结构的润湿状态照片；经检测，本发明实施例1提供的制备方法制备得到的高分子复合材料表面微纳结构的表面静态接触角为150°，处于超疏水状态。现有技术一般采用4 μ L的液滴体积测试，表征超疏水性能，但是由于重力作用小，4 μ L~9 μ L的液滴无法粘附本发明提供的微纳结构，因此，本发明统一采用10 μ L的液滴进行测试，获得相应测试条件下的超疏水性能；由此可知，本发明提供的制备方法制备得到的高分子复合材料表面微纳结构的超疏水效果显著。

[0058] 对比例1

[0059] 直接采用实施例1中的等规聚丙烯制备微纳结构表面：按照实施例1提供的制备方法，在模压装置的上平板表面固定微纳模板，下平板表面固定多孔板；将等规聚丙烯平铺于上述多孔板上进行合模，加热上、下平板至190℃，使聚丙烯材料处于粘流态的高温熔体，合模后在190℃下热压5min，使高温熔体填充微纳模板中的微纳型腔；冷却至室温后，进行开模，使固定于上平板表面的微纳模板与聚丙烯材料分离，实现微纳结构的脱模，再将粘附有聚丙烯材料的多孔板放置于脱模板上，下压后实现聚丙烯材料的脱模，即得到纯聚丙烯材料表面微纳结构。

[0060] 经检测，对比例1提供的制备方法制备得到的纯聚丙烯材料表面微纳结构的扫描电子显微镜照片如图6所示；由图6可以看出，由于脱模过程中聚丙烯材料与微纳型腔之间的摩擦力较大，微纳结构会被拉长甚至损坏。

[0061] 实施例2

[0062] 采用实施例1提供的制备方法制备得到高分子复合材料表面微纳结构，区别在于：石墨烯粉体的用量为6wt%。

[0063] 实施例3

[0064] 采用实施例1提供的制备方法制备得到高分子复合材料表面微纳结构，区别在于：

石墨烯粉体的用量为9wt%。

[0065] 实施例4

[0066] 采用实施例1提供的制备方法制备得到高分子复合材料表面微纳结构,区别在于:石墨烯粉体的用量为12wt%。

[0067] 实施例5

[0068] 采用实施例1提供的制备方法制备得到高分子复合材料表面微纳结构,区别在于:石墨烯粉体的用量为15wt%。

[0069] 经检测,实施例2~5提供的制备方法制备得到的高分子复合材料表面微纳结构均完好无损,微纳结构与微纳模板的几何尺寸吻合度高,具有较高的几何尺寸稳定性,且具有高深宽比;表面静态接触角分别为 151° 、 155° 、 156° 和 152° ,均处于超疏水状态。

[0070] 对比例2

[0071] 采用实施例1提供的制备方法制备得到高分子复合材料表面微纳结构,区别在于:石墨烯粉体的用量为0.5wt%。

[0072] 对比例3

[0073] 采用实施例1提供的制备方法制备得到高分子复合材料表面微纳结构,区别在于:石墨烯粉体的用量为18wt%;微纳模板3000目不锈钢丝网。

[0074] 经检测,对比例2~3提供的制备方法制备得到的高分子复合材料表面微纳结构,出现微纳结构被拉长和石墨烯粉体含量太高而导致的表面破损的现象;表面静态接触角分别为 146° 和 148° ,未达到本发明实施例1~5的超疏水状态。

[0075] 所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

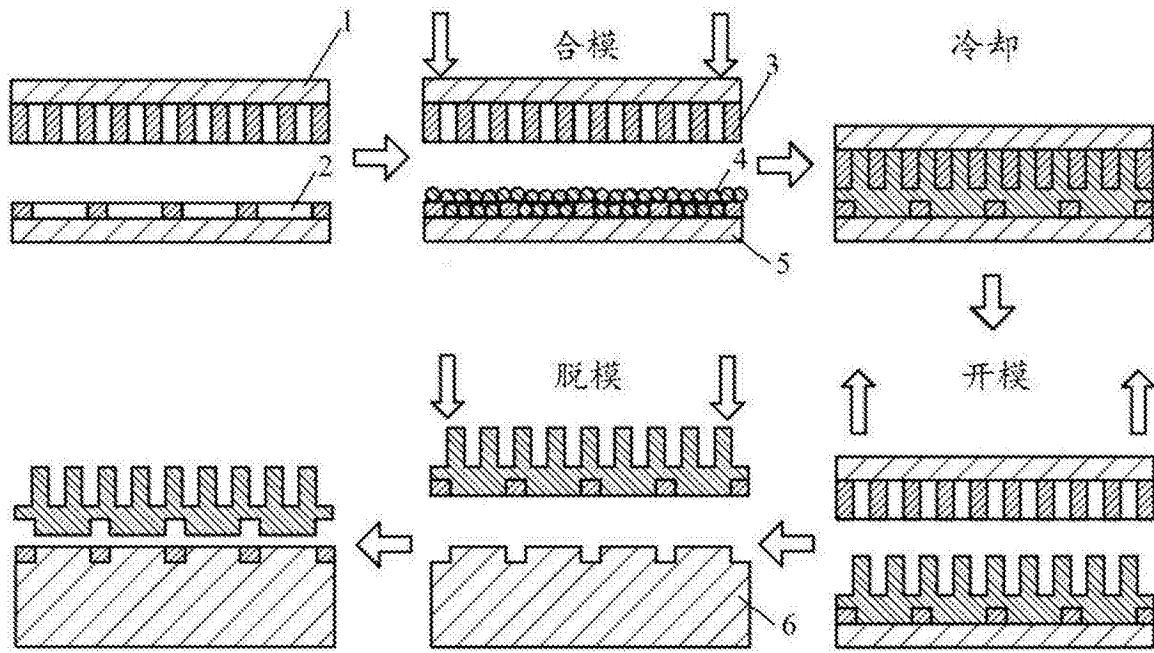


图1

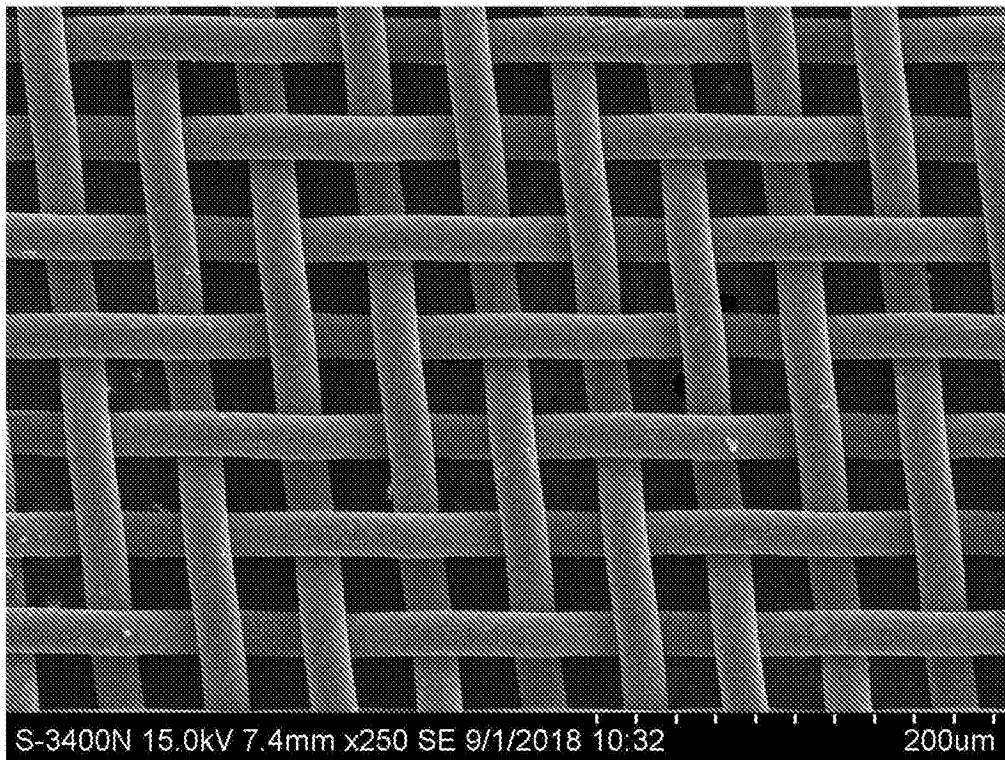


图2

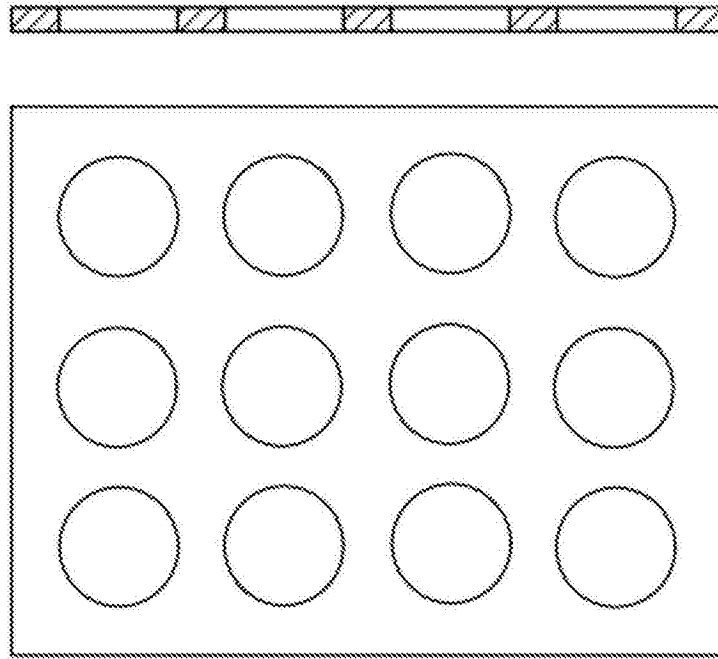


图3

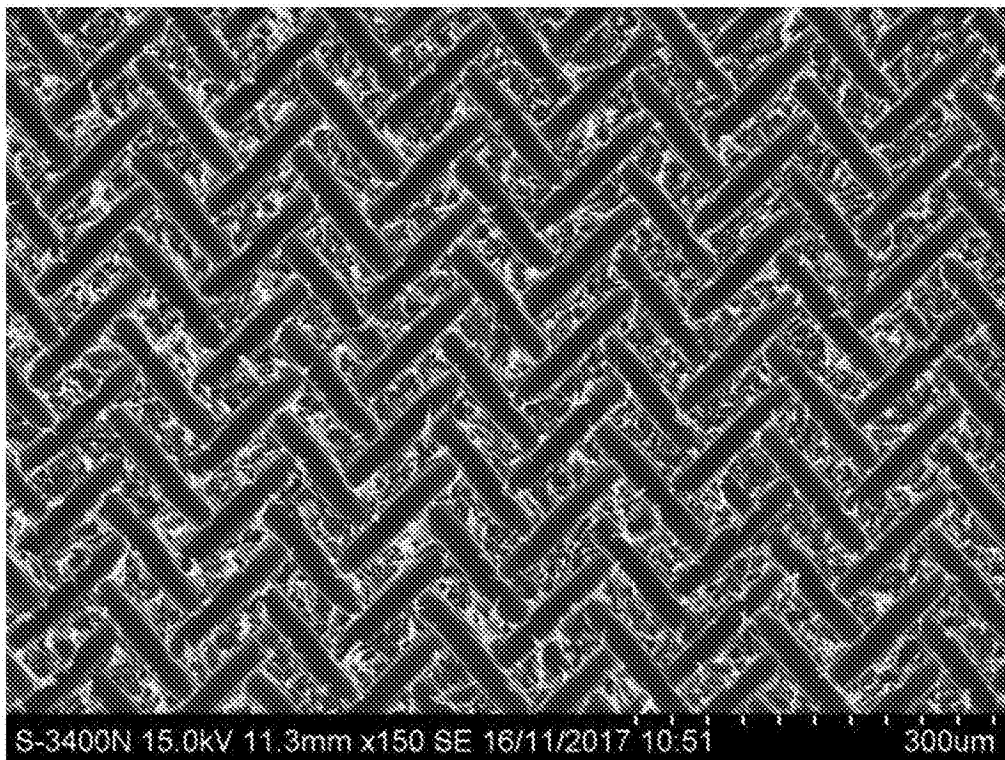


图4

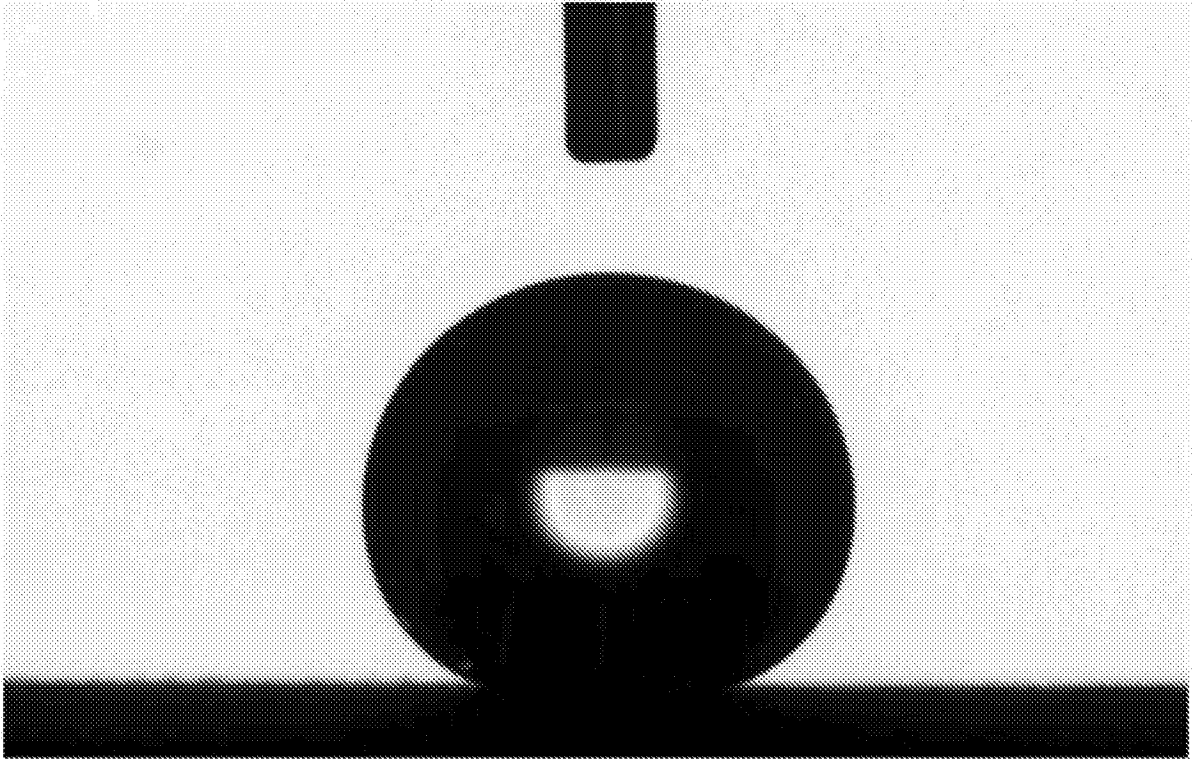


图5

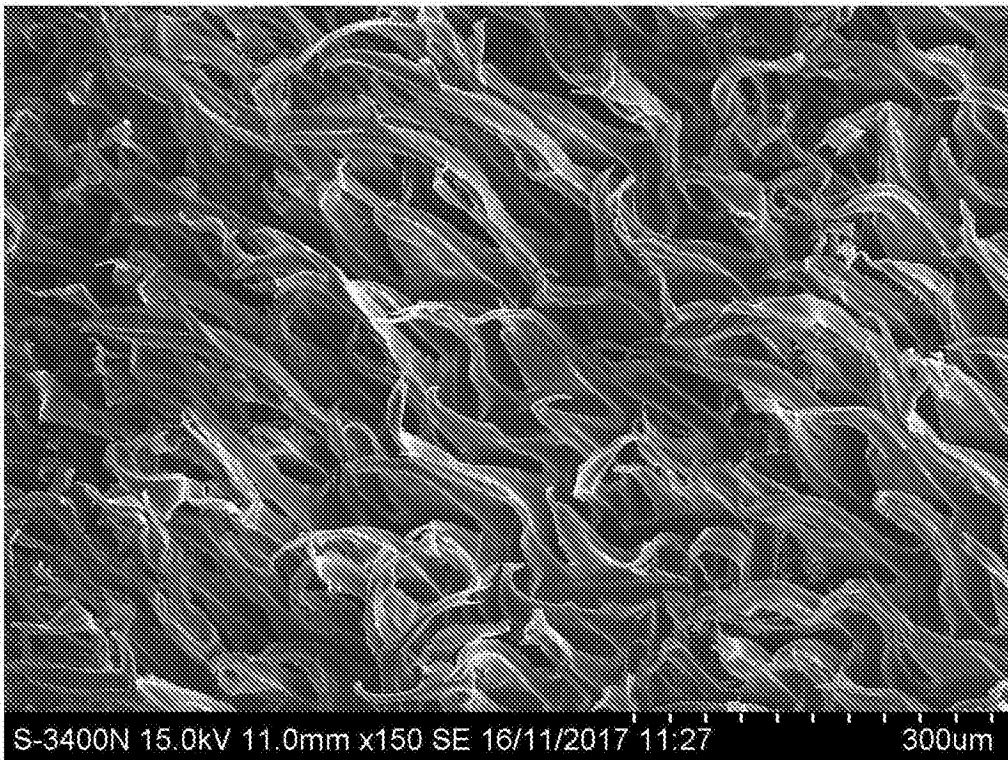


图6

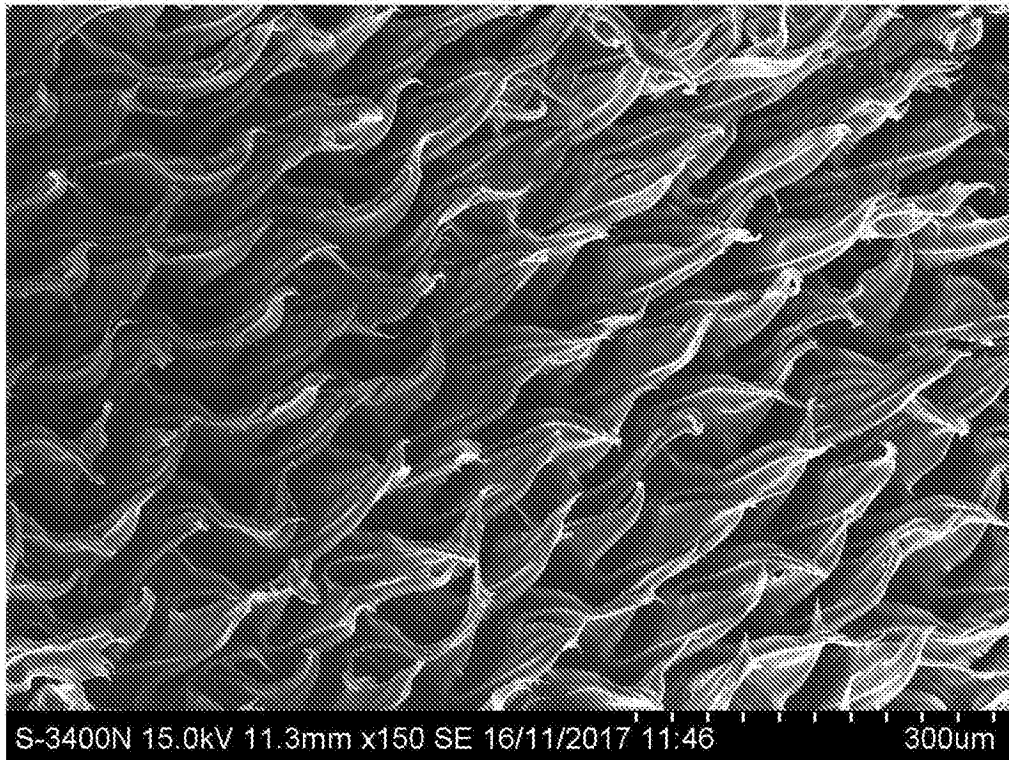


图7

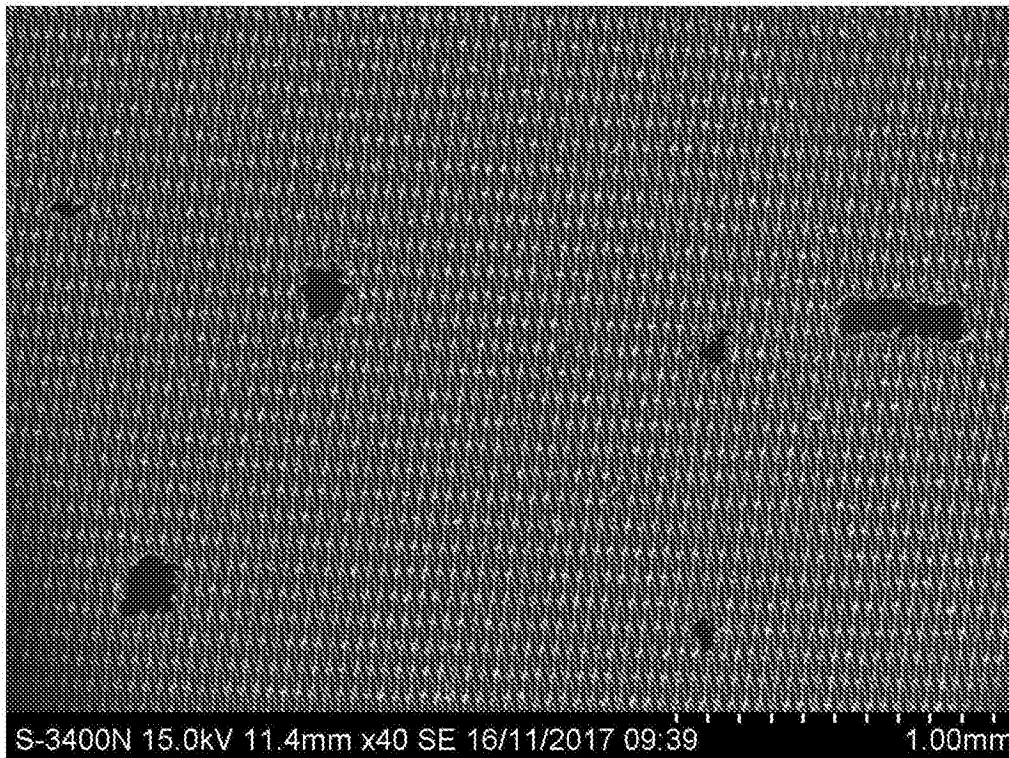


图8