

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410065592.1

[51] Int. Cl.

B29D 7/01 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

B01D 69/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006年5月31日

[11] 公开号 CN 1778546A

[22] 申请日 2004.11.22

[21] 申请号 200410065592.1

[71] 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市 1110 信箱

[72] 发明人 李越 蔡伟平 段国韬 孙丰强
张立德

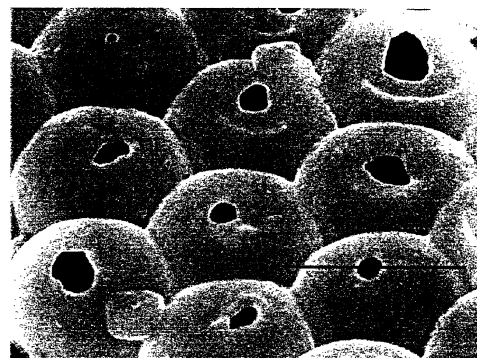
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 6 页

[54] 发明名称

高分子空心球阵列膜及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种高分子空心球阵列膜及其制备方法。阵列膜为衬底上覆有单层高分子空心球形孔构成的薄膜，球形孔直径为 200 ~ 5000nm，薄膜厚度为 100 ~ 5000nm；方法包括将胶体球附于衬底表面形成模板，步骤为 1) 将 0.3 ~ 0.8 摩尔/升的硝酸铁溶液渗入衬底上的胶体球间，再将模板于 50 ~ 110℃ 下 0.5 ~ 3 小时，又将其浸在二氯甲烷里于超声波中 1 ~ 3 分钟，得二次模板，2) 将 30 ~ 90g/L 的高分子前驱液渗入二次模板上的孔阵列中，再将另一衬底覆于此二次模板上，又将其上下翻转 180 度后于 20 ~ 40℃ 下 0.5 ~ 3 小时，3) 去掉二次模板顶部衬底，将其于 0.3 ~ 1 摩尔/升的草酸溶液中 0.5 ~ 3 小时，制得阵列膜。它可用于人造细胞、药物传递和缓释、选择性透过材料、催化，微反应器等。



1、一种高分子空心球阵列膜，包括衬底，其特征在于所说衬底上覆有单层高分子空心球形孔构成的薄膜，所说高分子空心球形孔的直径为 200~5000nm，所说薄膜的厚度为 100~5000nm。

2、根据权利要求 1 所述的高分子空心球阵列膜，其特征是高分子空心球形孔呈紧密的六方排列，且球形孔间相互隔绝。

3、根据权利要求 1 所述的高分子空心球阵列膜，其特征是衬底为载玻片或石英或单晶硅片。

4、根据权利要求 1 所述的高分子空心球阵列膜的制备方法，包括将胶体球附于衬底表面形成模板，其特征在于是按以下步骤完成的：

4.1、将浓度为 0.3~0.8 摩尔/升的硝酸铁溶液渗入衬底上的胶体球间，再将渗有硝酸铁溶液的模板于 50~110℃ 下加热 0.5~3 小时，之后，将其浸在二氯甲烷里并于超声波中 1~3 分钟，得到羟基氧化铁有序孔阵列二次模板；

4.2、将浓度为 30~90g/L 的高分子前驱液渗入二次模板上的有序孔阵列中，再将另一衬底覆盖于此二次模板之上，然后，将其上下翻转 180 度后置于 20~40℃ 下烘干 0.5~3 小时；

4.3、去掉烘干后的二次模板顶部的衬底，将其置于浓度为 0.3~1 摩尔/升的草酸溶液中 0.5~3 小时，制得高分子空心球阵列膜。

5、根据权利要求 4 所述的高分子空心球阵列膜的制备方法，其特征是附着于衬底上的胶体球的直径为 200~5000nm，层数为单层，厚度为 100~5000nm。

6、根据权利要求 4 所述的高分子空心球阵列膜的制备方法，其特征是将硝酸铁溶液滴加到胶体球上，使其渗入至衬底上的胶体球间。

7、根据权利要求 4 所述的高分子空心球阵列膜的制备方法，其特征是将高分子前驱液滴加到二次模板上，使其渗入至二次模板上的有序孔阵列中。

8、根据权利要求 4 或 7 所述的高分子空心球阵列膜的制备方法，其特征是高分子前驱液为聚乙烯醇 (PVA) 溶液或聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 溶液或聚甲基苯基硅烷 (PMPS) 溶液。

9、根据权利要求4所述的高分子空心球阵列膜的制备方法，其特征是超声波的功率为80~120瓦。

高分子空心球阵列膜及其制备方法

技术领域 本发明涉及一种空心球膜及制法，尤其是高分子空心球阵列膜及其制备方法。

背景技术 空心微球或纳米球具有许多新的优良特性，在医学，药物学，化学，农业等方面有着重要的应用前景。如可广泛地应用于人造细胞、药物传递和缓释、选择性透过材料、催化，微反应器等等。目前，人们为了获得微米或纳米级的空心球材料，作了一些努力，如在2000年7月19日公开的中国发明专利申请公开说明书CN 1260270A中披露的一种“带有空心的聚酯类薄膜”。它意欲提供一种适合作为绝缘和印刷用的带有空心的聚酯类薄膜；该薄膜的构成为，其内含有多个与聚酯不相溶的热可塑性树脂产生的空心。但是，这种聚酯类薄膜的空心率太低，薄膜既不只是由空心孔构成，空心孔中又含有与包裹其的聚酯树脂不相溶的热可塑性树脂微粒。虽也有采用电沉积方法的，如在2000年6月14日公开的中国发明专利申请公开说明书CN 1256327A中披露的一种“制备硬质薄膜的电沉积方法”；但其目的却仅是为了制备氮化碳、碳化硅及类金刚石硬质薄膜的，其既未能做出可控开孔尺寸的纳米或微米级的空心球，又不能将这些空心球排成阵列。

发明内容 本发明要解决的技术问题为克服上述各种技术方案的局限性，提供一种实用，制备简便的高分子空心球阵列膜及其制备方法。

高分子空心球阵列膜包括衬底，特别是所说衬底上覆有单层高分子空心球形孔构成的薄膜，所说高分子空心球形孔的直径为200~5000nm，所说薄膜的厚度为100~5000nm。

作为高分子空心球阵列膜的进一步改进，所述的高分子空心球形孔呈紧密的六方排列，且球形孔间相互隔绝；所述的衬底为载玻片或石英或单晶硅片。

高分子空心球阵列膜的制备方法包括将胶体球附于衬底表面形成模板，特别是它是按以下步骤完成的：(1)、将浓度为0.3~0.8摩尔/升的硝酸铁溶

液渗入衬底上的胶体球间，再将渗有硝酸铁溶液的模板于 50~110℃下加热 0.5~3 小时，之后，将其浸在二氯甲烷里并于超声波中 1~3 分钟，得到羟基氧化铁有序孔阵列二次模板；(2)、将浓度为 30~90g/L 的高分子前驱液渗入二次模板上的有序孔阵列中，再将另一衬底覆盖于此二次模板之上，然后，将其上下翻转 180 度后置于 20~40℃下烘干 0.5~3 小时；(3)、去掉烘干后的二次模板顶部的衬底，将其置于浓度为 0.3~1 摩尔/升的草酸溶液中 0.5~3 小时，制得高分子空心球阵列膜。

作为高分子空心球阵列膜的制备方法的进一步改进，所述的附着于衬底上的胶体球的直径为 200~5000nm，层数为单层，厚度为 100~5000nm；所述的渗入为将硝酸铁溶液滴加到胶体球上，使其渗入至衬底上的胶体球间；所述的渗入为将高分子前驱液滴加到二次模板上，使其渗入至二次模板上的有序孔阵列中；所述的高分子前驱液为聚乙烯醇(PVA)溶液或聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶液或聚甲基苯基硅烷(PMPS)溶液；所述的超声波的功率为 80~120 瓦。

相对于现有技术的有益效果是，其一，对制得的高分子空心球阵列膜分别使用场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜和红外光谱仪进行了表征，从得到的扫描电镜照片、透射电镜照片和红外图谱可知，空心球阵列膜是由完整的或顶部有圆形开孔状的、相互间呈六方紧密排列的、且互不连通的单层空心球所形成的覆盖于衬底表面的薄膜与衬底构成，薄膜中空心球孔的孔径和薄膜的厚度均为纳米或微米级。球形孔体是由高分子材料聚乙烯醇(PVA)或聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或聚甲基苯基硅烷(PMPS)构成的；其二，采用硝酸铁为前驱体，通过胶体晶体模板法，在不同的衬底上，只要选取不同直径的胶体球和将其制成胶体晶体模板，并经二氯甲烷浸泡处理，就可合成不同孔径的、孔间相互连通的、大面积的羟基氧化铁有序球形孔阵列二次模板，从而为下一步制备高分子空心球阵列膜奠定了基础；其三，将硝酸铁溶液滴加至胶体球上，利用重力可使其在胶体球间渗入的更加完全和快捷；其四，将高分子溶液滴加在二次模板中，并于二次模板上覆盖另一衬底后再上下旋转 180 度，既可利用重力使高分子溶液完全地渗入羟基氧化铁有序球形孔体间，又可使高分子溶液完全地覆于羟基氧化铁有序球形孔体的表面，进而保

证了高分子空心球形孔体的形成；其五，通过控制高分子前驱液的浓度，如选用高浓度的前驱液，可使空心球的球体保持完整，如选用低浓度的前驱液，则使空心球体的顶部出现圆形开孔；其六，制备出的顶部带圆形开孔的空心球阵列薄膜在药物的传递和缓释，微反应器，选择性渗透等方面有着重要的应用，同时也可作为微尺度或纳米尺度的黑体效应提供研究的实物；其七，制备的方法简便，生产效率高、成本低，适于工业化生产。

附图说明 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步的详细描述。

图1是对羟基氧化铁有序孔阵列二次模板用日本 JEOL 6700 型场发射扫描电子显微镜观测后摄得的照片，由图中可以看出孔间相互连通，空心球形孔的直径为 $1\ \mu\text{m}$ ；

图2是对用高分子前驱液浓度为 90g/L 时合成的聚乙烯醇 (PVA) 空心球阵列膜，用日本 JEOL 6700 型场发射扫描电子显微镜及 JEM-200CX 透射电子显微镜观测后摄得的照片，由图中的扫描电镜照片可知，阵列膜中的空心球直径为 $1\ \mu\text{m}$ ，由图中左上角的透射电镜照片可看出空心球间相互并不连通；

图3是对用高分子前驱液浓度为 50g/L 时合成的聚乙烯醇 (PVA) 空心球阵列膜，用日本 JEOL 6700 型场发射扫描电子显微镜观测后摄得的照片，由图中可看到单层的空心球阵列中的大部分空心球顶部带有圆形开孔，且空心球间相互不连通，空心球的直径为 200nm ；

图4是对用高分子前驱液浓度为 30g/L 时合成的聚乙烯醇 (PVA) 空心球阵列膜，用日本 JEOL 6700 型场发射扫描电子显微镜观测后摄得的照片，由图中可看到单层顶部带圆形开孔的空心球阵列，空心球的直径为 $5\ \mu\text{m}$ ；

图5是对用高分子前驱液浓度为 90g/L 时合成的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 空心球阵列膜，用日本 JEOL 6700 型场发射扫描电子显微镜及 JEM-200CX 透射电子显微镜观测后摄得的照片，由图中的扫描电镜照片可知，阵列膜中的空心球直径为 $1\ \mu\text{m}$ ，由图中左上角的透射电镜照片可看出空心球间相互并不连通；

图6是对用高分子前驱液浓度为 50g/L 时合成的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 空心球阵列膜，用日本 JEOL 6700 型场发射扫描电子显微镜观测后摄得的照片，由图中可看到单层顶部带圆形开孔的空心球阵列，空心球的直径为

500nm;

图7是对用高分子前驱液浓度为30g/L时合成的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)空心球阵列膜,用日本JEOL 6700型场发射扫描电子显微镜观测后摄得的照片,由图中可看到单层顶部带圆形开孔的空心球阵列,空心球的直径为4 μ m;

图8是对用高分子前驱液浓度为90g/L时合成的聚甲基苯基硅烷(PMPS)空心球阵列膜,用日本JEOL 6700型场发射扫描电子显微镜及JEM-200CX透射电子显微镜观测后摄得的照片,由图中的扫描电镜照片可知,阵列膜中的空心球直径为1 μ m,由图中左上角的透射电镜照片可看出空心球间相互并不连通;

图9是对用高分子前驱液浓度为50g/L时合成的聚甲基苯基硅烷(PMPS)空心球阵列膜,用日本JEOL 6700型场发射扫描电子显微镜观测后摄得的照片,由图中可看到单层顶部带圆形开孔的空心球阵列,空心球的直径为500nm;

图10是对用高分子前驱液浓度为50g/L时合成的聚甲基苯基硅烷(PMPS)空心球阵列膜,用日本JEOL 6700型场发射扫描电子显微镜观测后摄得的照片,由图中可看到单层顶部带圆形开孔的空心球阵列,空心球的直径为2 μ m;

图11是对用高分子前驱液浓度为30g/L时合成的聚甲基苯基硅烷(PMPS)空心球阵列膜,用日本JEOL 6700型场发射扫描电子显微镜观测后摄得的照片,由图中可看到单层顶部带圆形开孔的空心球阵列,空心球的直径为5 μ m;

图12是对空心球阵列膜的不同表面用NEXUS型红外光谱仪测试后得到的光谱图(FT-IR),其中,纵坐标为波数,横坐标为吸收相对强度,由FT-IR各谱线峰的位置和相对强度可知,空心球阵列膜分别由高分子材料聚乙烯醇(PVA)或聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或聚甲基苯基硅烷(PMPS)构成。

具体实施方式 首先用常规方法制得或从市场购得商业化单分散的直径为200~5000nm的聚苯乙烯胶体球。

实施例1:按以下步骤完成制备:1)将直径为1000nm的聚苯乙烯胶体球在载玻片上用旋涂法合成面积为5cm²的单层胶体晶体模板。2)将浓度为0.3摩尔/升的硝酸铁溶液滴加到胶体球上,使其渗入至载波片上的胶体球间;再将渗有硝酸铁溶液的模板于50℃下加热3小时;继而,将浸在二氯甲

烷中的前述模板置于功率为 80 瓦的超声波中 3 分钟后得到二次模板。3) 将浓度为 90g/L 的 PVA 前驱液滴加、充满二次模板中, 再于其顶部覆盖另一块载玻片后上下翻转 180 度, 之后, 再将其于 20℃ 下烘干 3 小时。4) 揭掉上述二次模板上部的载玻片后, 将其置于浓度为 0.3 摩尔/升的草酸溶液中浸泡 3 小时, 制得如图 2 和图 12 中的对应曲线所示的高分子 PVA 空心球阵列膜。

实施例 2: 按以下步骤完成制备: 1) 将直径为 1000nm 的聚苯乙烯胶体球在石英上用垂直提拉法合成面积为 5cm² 的单层胶体晶体模板。2) 将浓度为 0.45 摩尔/升的硝酸铁溶液滴加到胶体球上, 使其渗入至石英上的胶体球间; 再将渗有硝酸铁溶液的模板于 65℃ 下加热 2.5 小时; 继而, 将浸在二氯甲烷中的前述模板置于功率为 90 瓦的超声波中 2.5 分钟后得到二次模板。3) 将浓度为 75g/L 的 PVA 前驱液滴加、充满二次模板中, 再于其顶部覆盖另一块石英后上下翻转 180 度, 之后, 再将其于 25℃ 下烘干 2.5 小时。4) 揭掉上述二次模板上部的石英后, 将其置于浓度为 0.45 摩尔/升的草酸溶液中浸泡 2.5 小时, 制得形貌近似于图 2 和如图 12 中的对应曲线所示的高分子 PVA 空心球阵列膜。

实施例 3: 按以下步骤完成制备: 1) 将直径为 200nm 的聚苯乙烯胶体球在单晶硅片上用旋涂法合成面积为 5cm² 的单层胶体晶体模板。2) 将浓度为 0.55 摩尔/升的硝酸铁溶液滴加到胶体球上, 使其渗入至单晶硅片上的胶体球间; 再将渗有硝酸铁溶液的模板于 80℃ 下加热 2 小时; 继而, 将浸在二氯甲烷中的前述模板置于功率为 100 瓦的超声波中 2 分钟后得到二次模板。3) 将浓度为 50g/L 的 PVA 前驱液滴加、充满二次模板中, 再于其顶部覆盖另一块单晶硅片后上下翻转 180 度, 之后, 再将其于 30℃ 下烘干 2 小时。4) 揭掉上述二次模板上部的单晶硅片后, 将其置于浓度为 0.7 摩尔/升的草酸溶液中浸泡 2 小时, 制得如图 3 和图 12 中的对应曲线所示的高分子 PVA 空心球阵列膜。

实施例 4: 按以下步骤完成制备: 1) 将直径为 1000nm 的聚苯乙烯胶体球在载玻片上用垂直提拉法合成面积为 5cm² 的单层胶体晶体模板。2) 将浓度为 0.7 摩尔/升的硝酸铁溶液滴加到胶体球上, 使其渗入至载波片上的胶体球间; 再将渗有硝酸铁溶液的模板于 95℃ 下加热 1 小时; 继而, 将浸在二氯

甲烷中的前述模板置于功率为110瓦的超声波中1.5分钟后得到二次模板。3)将浓度为40g/L的PVA前驱液滴加、充满二次模板中,再于其顶部覆盖另一块载玻片后上下翻转180度,之后,再将其于35℃下烘干1小时。4)揭掉上述二次模板上部的载玻片后,将其置于浓度为0.85摩尔/升的草酸溶液中浸泡1小时,制得形貌近似于图3和如图12中的对应曲线所示的高分子PVA空心球阵列膜。

实施例5:按以下步骤完成制备:1)将直径为5000nm的聚苯乙烯胶体球在石英上用旋涂法合成面积为5cm²的单层胶体晶体模板。2)将浓度为0.8摩尔/升的硝酸铁溶液滴加到胶体球上,使其渗入至石英上的胶体球间;再将渗有硝酸铁溶液的模板于110℃下加热0.5小时;继而,将浸在二氯甲烷中的前述模板置于功率为120瓦的超声波中1分钟后得到二次模板。3)将浓度为30g/L的PVA前驱液滴加、充满二次模板中,再于其顶部覆盖另一块石英后上下翻转180度,之后,再将其于40℃下烘干0.5小时。4)揭掉上述二次模板上部的石英后,将其置于浓度为1摩尔/升的草酸溶液中浸泡0.5小时,制得如图4和图12中的对应曲线所示的高分子PVA空心球阵列膜。

再分别选用高分子前驱液中的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶液或聚甲基苯基硅烷(PMPS)溶液,以及作为衬底的载玻片或单晶硅片或石英,重复上述实施例1~5,同样制得如图5~11以及图12中的曲线所示的高分子聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或聚甲基苯基硅烷(PMPS)空心球阵列膜。

显然,本领域的技术人员可以对本发明的高分子空心球阵列膜及其制备方法进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

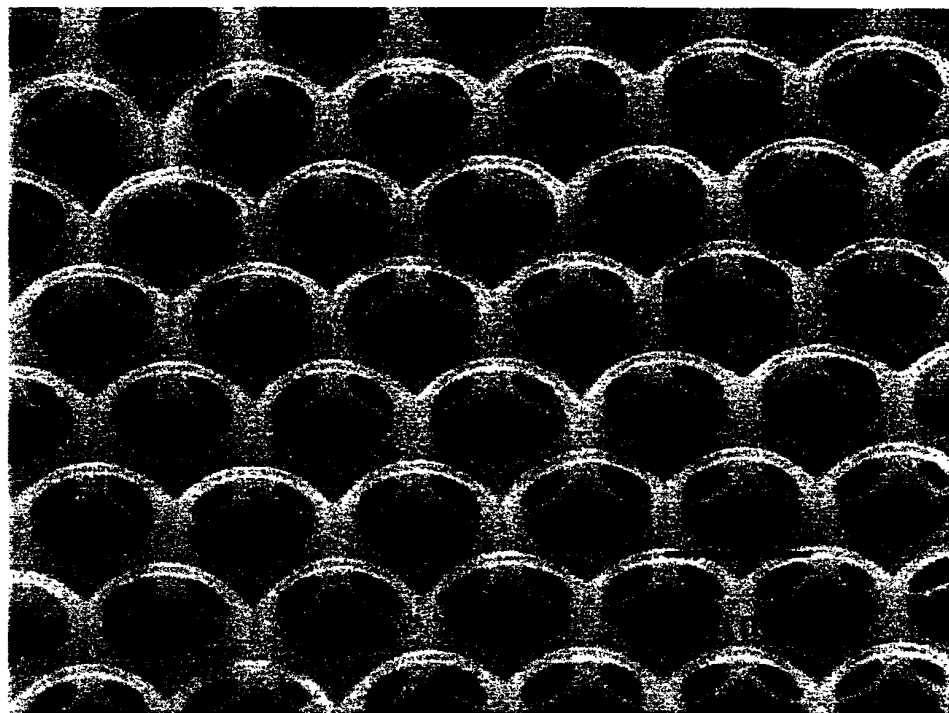


图 1

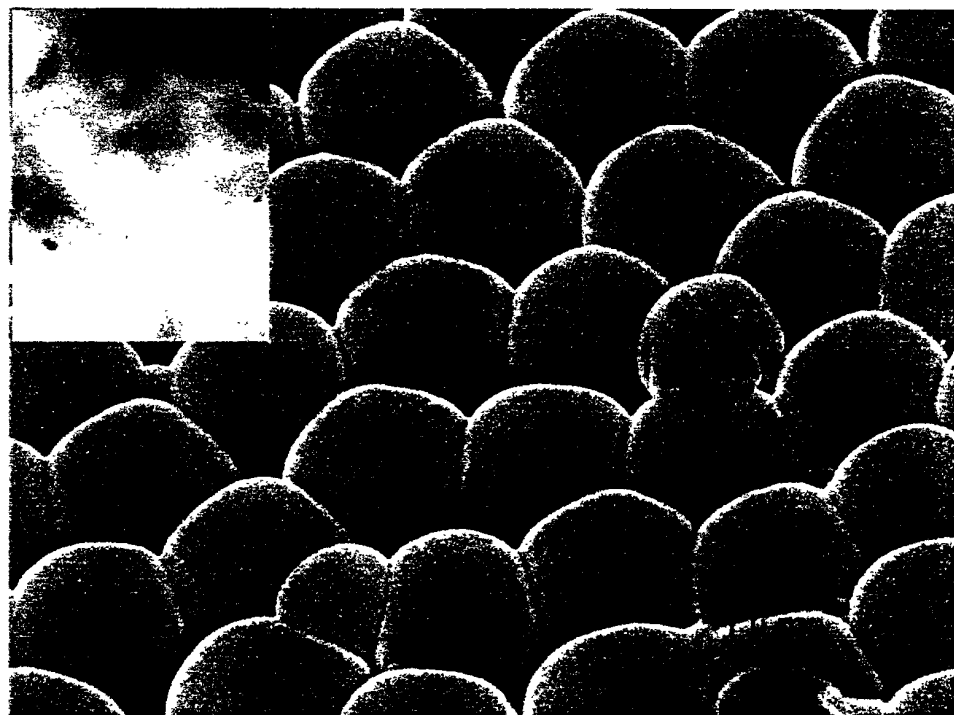


图 2

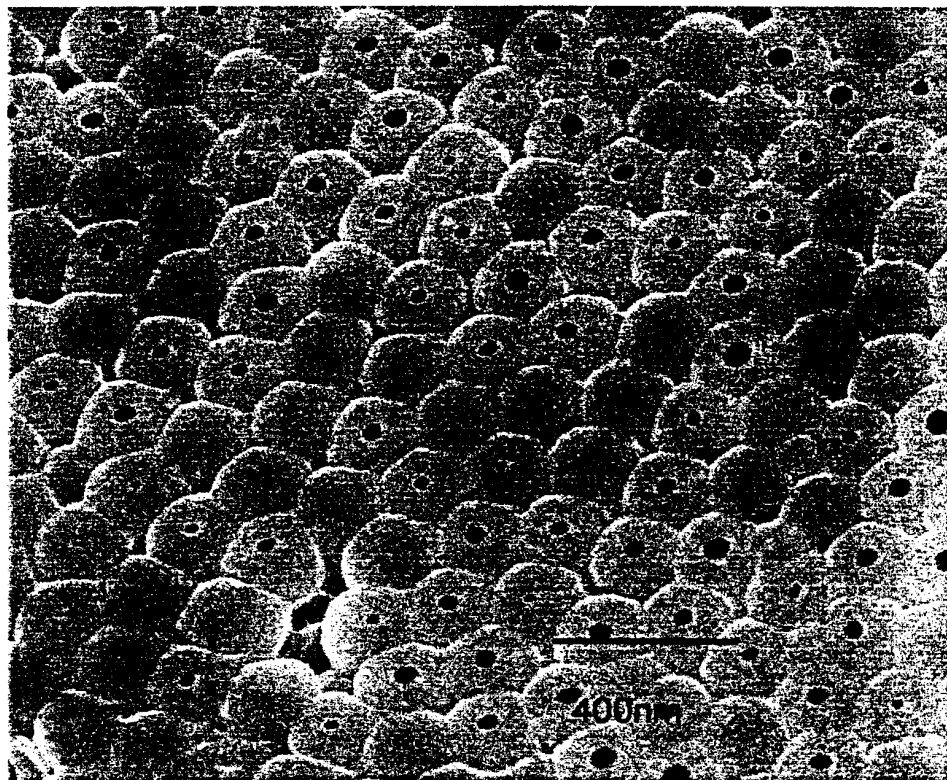


图 3

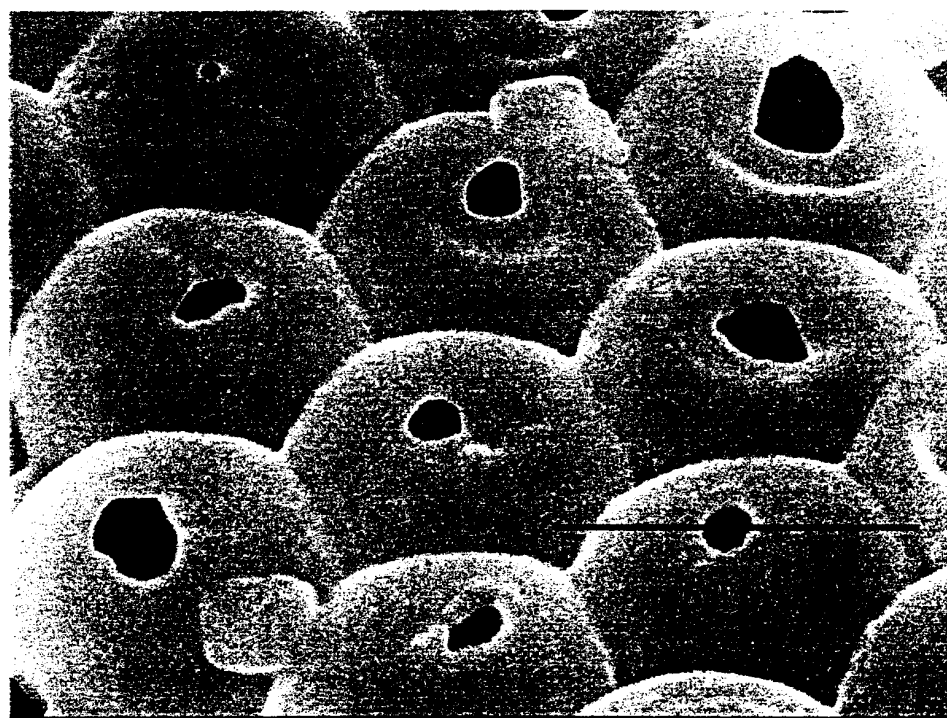


图 4

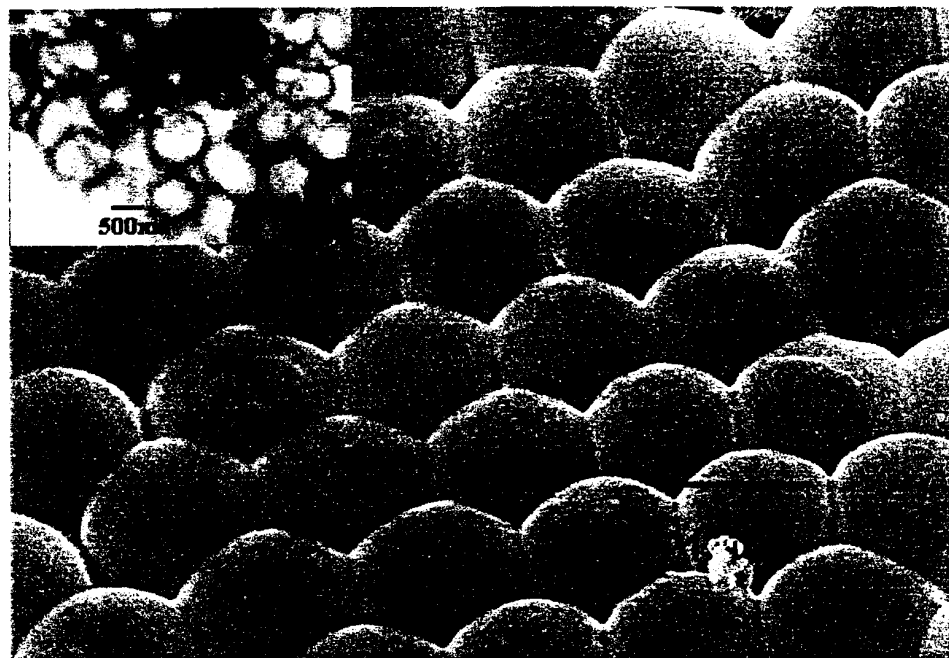


图 5

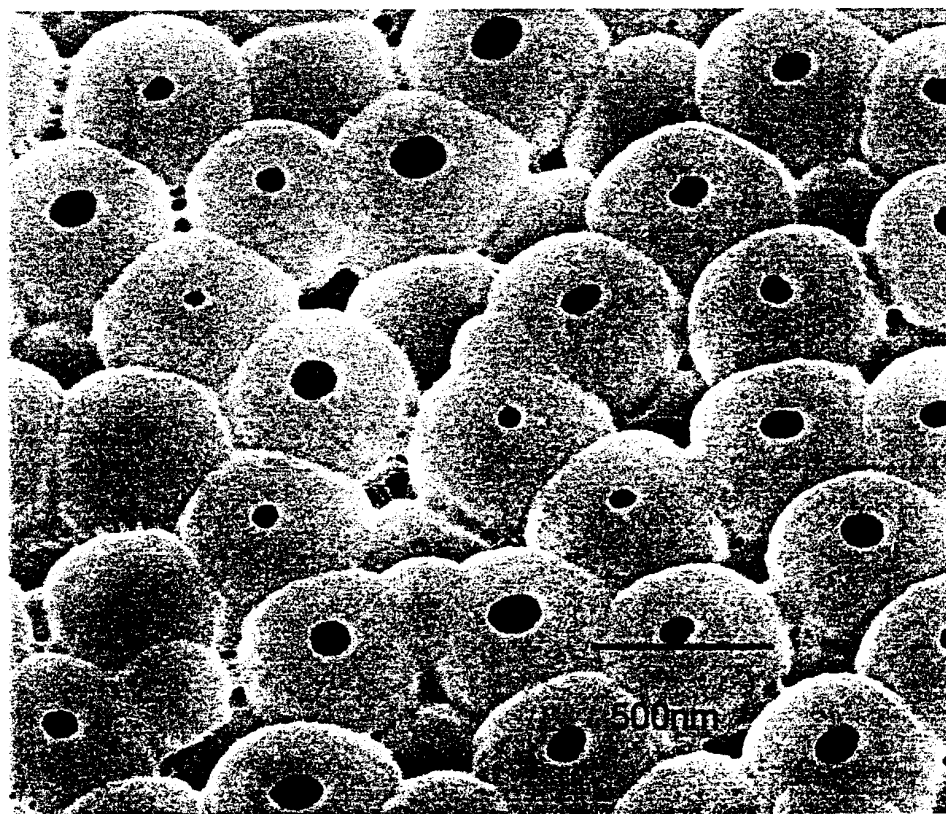


图 6

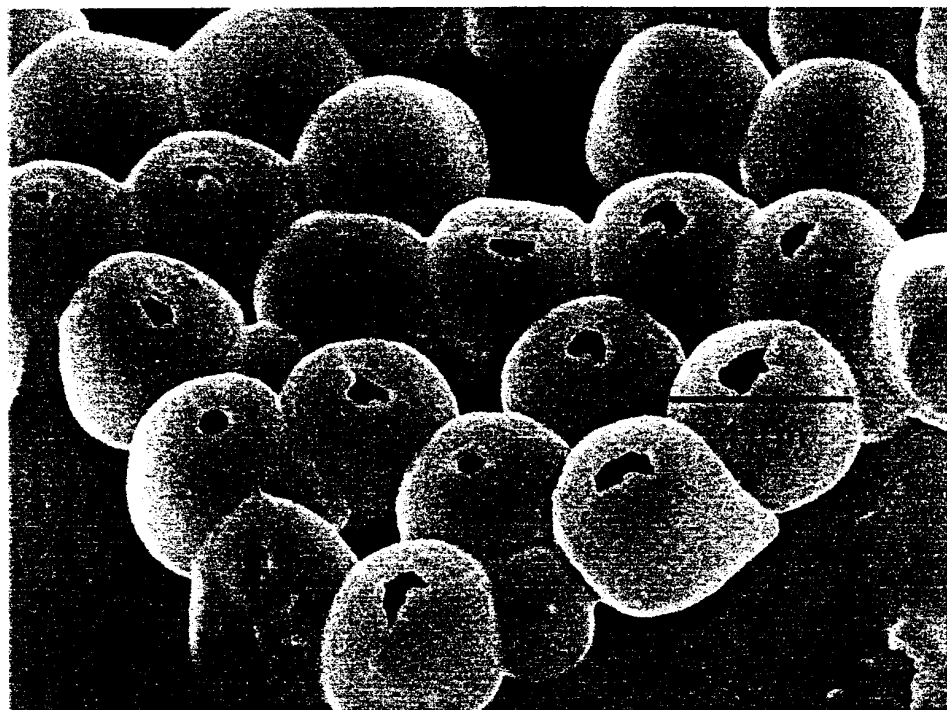


图 7

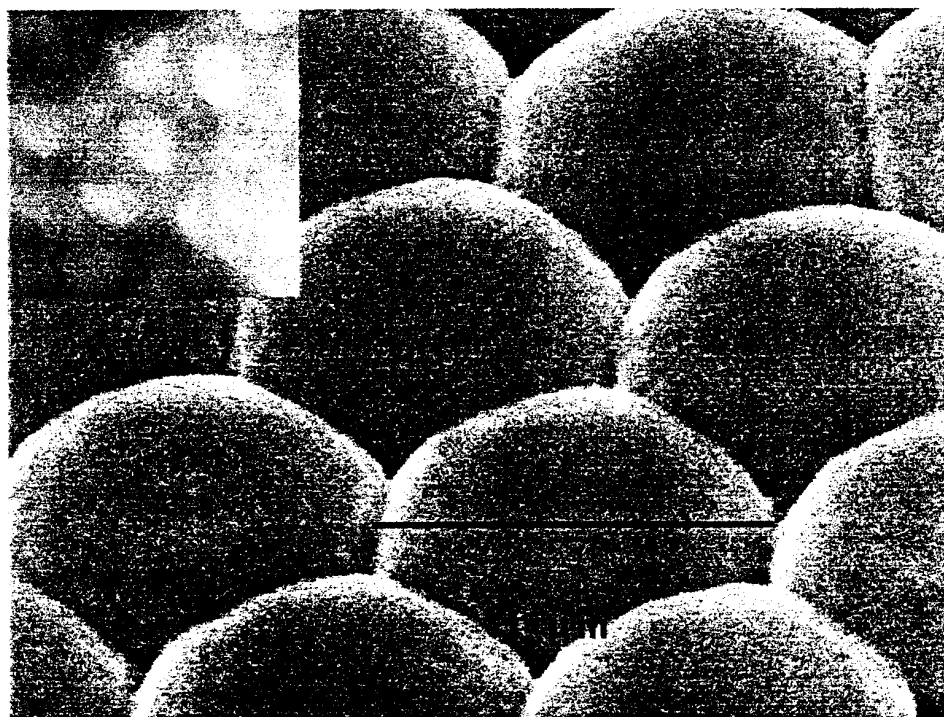


图 8

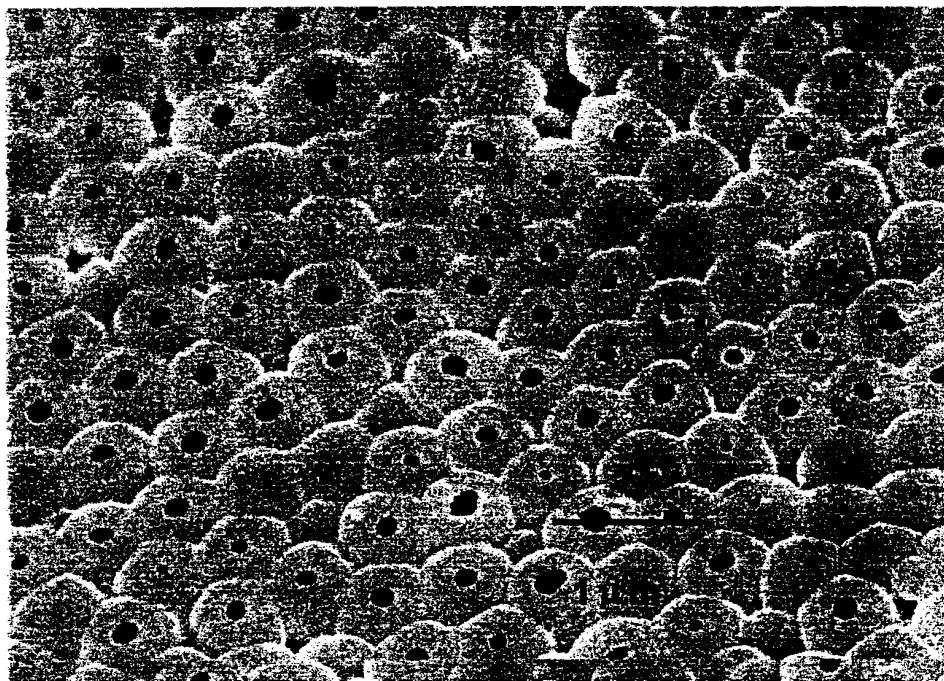


图 9

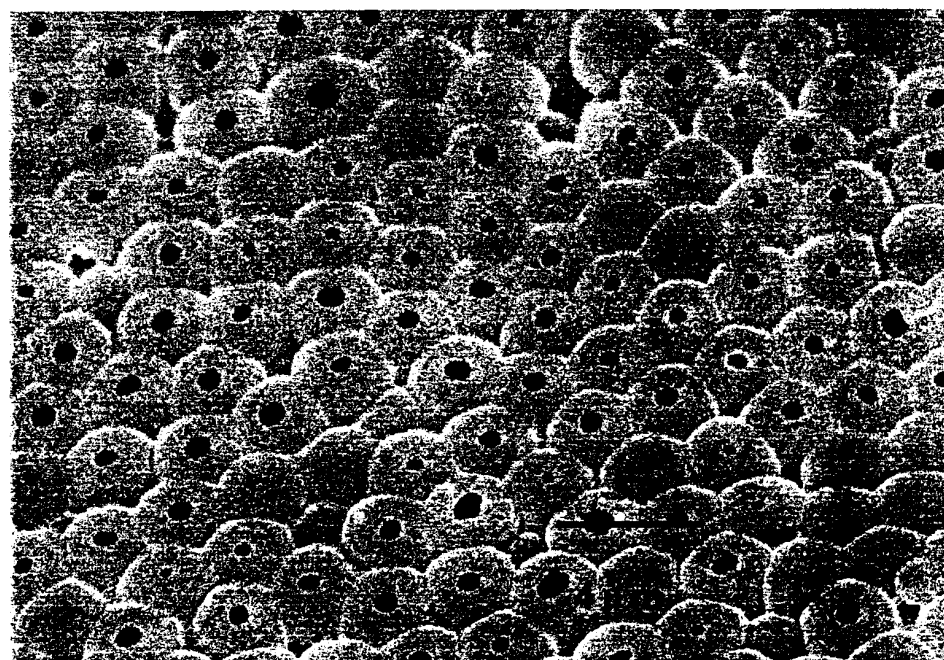


图 10

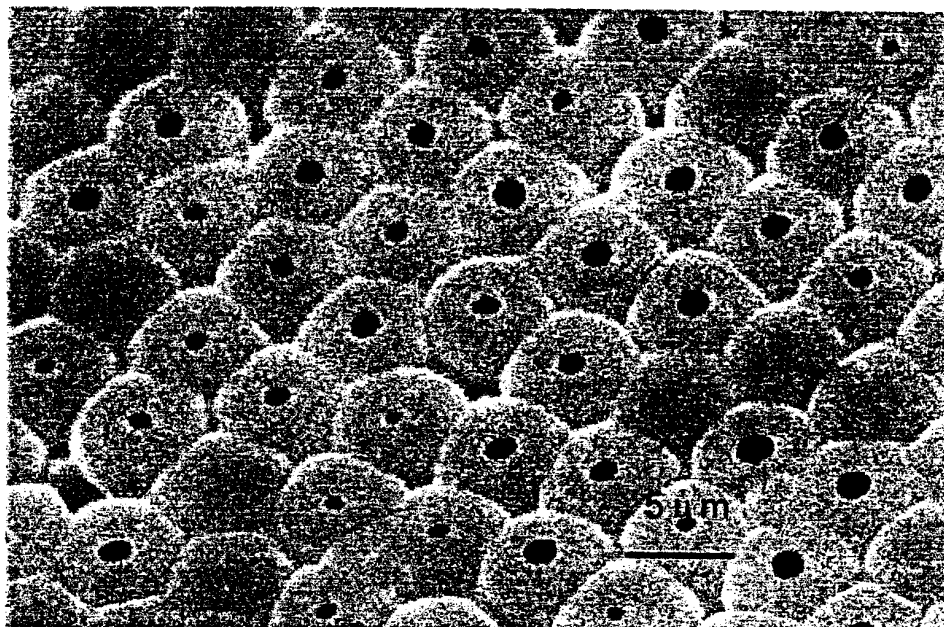


图 11

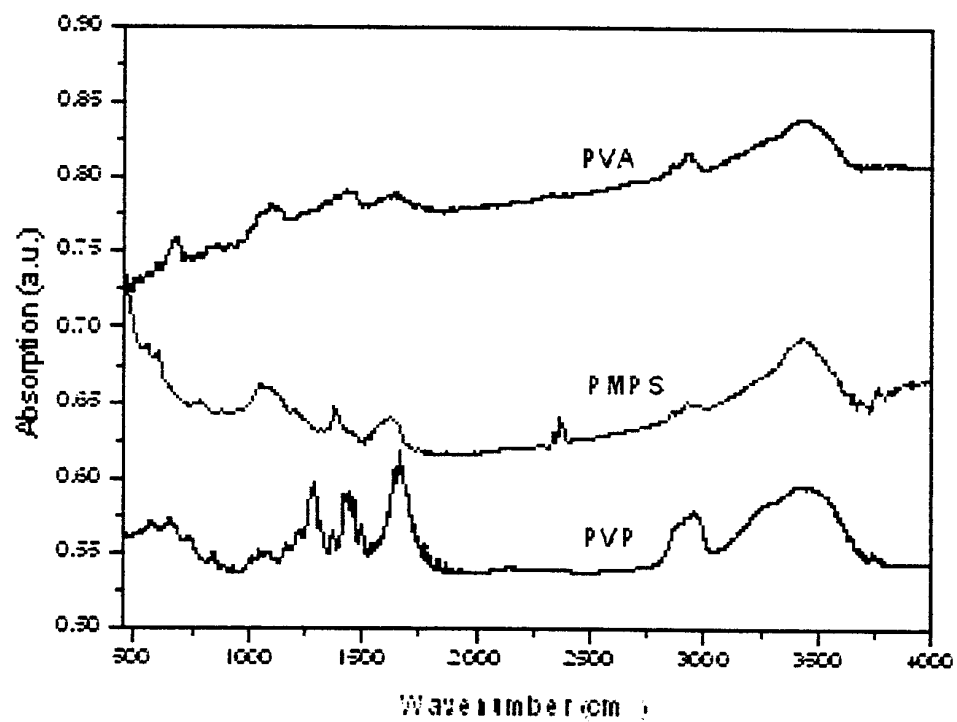


图 12