



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103337597 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 02

(21) 申请号 201310277660. X

(22) 申请日 2013. 07. 03

(73) 专利权人 中南大学

地址 410000 湖南省长沙市岳麓山左家垅

(72) 发明人 刘琨 冯其明 张国范 欧乐明
卢毅屏

(74) 专利代理机构 广州凯东知识产权代理有限公司 44259

代理人 姚迎新

(51) Int. Cl.

H01L 51/52(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

H01L 51/56(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 103022190 A, 2013. 04. 03,

CN 102352435 A, 2012. 02. 15,

US 2009/0085480 A1, 2009. 04. 02,

审查员 朱继亦

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜及其制备方法和应用

(57) 摘要

一种氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜及其制备方法和应用。包括一层具有孔隙的氧化硅纳米纤维层,该纤维层包裹于上下两层聚合物层之中,所述聚合物渗透于所述纤维层的孔隙中。氧化硅纳米纤维的含量为 20wt% ~ 75wt%,透明复合薄膜厚度为 70 ~ 150 μm 。将氧化硅纳米纤维加入到水中,并加入高分子粘结剂,通过机械搅拌和超声形成均匀胶体溶液;使用微滤膜对所述胶体溶液进行过滤,得到的滤膜经干燥以后形成白色氧化硅纳米纤维薄膜;将所述氧化硅纳米纤维薄膜在较低温度下真空浸渍于热固性聚合物中,取出后经平整成型,再采用加热进行固化,得到氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜。这种复合透明薄膜还可较好应用于有机电致发光器件的衬底材料中。

1. 一种制备氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜的方法,包括下列步骤:

(1) 将氧化硅纳米纤维加入到水中,并加入与氧化硅纳米纤维的质量比为 5% ~ 50% 的高分子粘结剂,通过机械搅拌和超声波进行均匀分散,得到浓度为 0.05 ~ 2 wt % 的均匀胶体溶液;

(2) 使用孔径为 0.1 ~ 1 μm 的微滤膜对所述胶体溶液进行过滤,得到的滤膜经干燥以后得到厚度为 20 ~ 200 μm 的白色氧化硅纳米纤维薄膜;

(3) 将所述氧化硅纳米纤维薄膜在较低温度下真空浸渍于热固性聚合物中 1 ~ 24 小时,取出后经平整成型,成型压力为 0.1 ~ 1.0MPa,再采用加热进行固化,得到氧化硅纳米纤维与聚合物;该氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜包括一层具有孔隙的氧化硅纳米纤维层,该纤维层包裹于上下两层聚合物层之中,所述聚合物渗透于所述纤维层的孔隙中。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤(1)中所述高分子粘结剂与氧化硅纳米纤维的质量比为 10% ~ 30%。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤(1)中所述高分子粘结剂为聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、古尔胶、淀粉及其衍生物中的任意一种。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤(2)中所述过滤采用真空过滤或加压过滤,加压过滤压力的绝对值为 0.1 ~ 1.0MPa;干燥方法采用常压干燥或真空干燥。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤(2)中所述微滤膜孔径为 0.2 ~ 0.5 μm 。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤(3)中所述热固性聚合物是折射率为 1.40 ~ 1.52 的聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚二甲基硅氧烷及其衍生物、丙烯酸二甘醇碳酸酯、多种环氧树脂、多种丙烯酸酯中的任意一种;所述纳米纤维膜在热固性树脂中的真空浸渍时间为 2 ~ 12h,所述平整成型过程中的压力为 0.1 ~ 0.5MPa。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述方法制备的氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜的应用,其特征在于:将所述方法制备的薄膜应用于有机电致发光器件的衬底材料中。

氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于矿物材料、复合材料与非金属矿深加工领域,具体为一种氧化硅纳米纤维与树脂复合薄膜及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件(Organic Light Emitting Devices, OLED)以其低制作成本、低驱动电压、高效率、可大面积全色显示、高清晰度、超薄(厚度可小于 2mm)等诸多优点已成为最具发展潜力的下一代显示技术,引起了各国研究人员的广泛关注。其显示原理如下:用氧化铟锡(ITO)透明电极和金属电极分别作为器件的阳极和阴极,在一定电压驱动下,空穴和电子分别从阳极和阴极注入到空穴和电子传输层,进而迁移到发光层,两者相遇后形成激子并激发发光分子;受激分子经辐射弛豫而发出的可见光在穿过透明衬底后形成显示效果。衬底在其中起到了对功能膜层、器件的支撑、保护与改善性能的作用。

[0003] 目前, OLED 器件大多是制备在刚性衬底材料(如玻璃)之上,刚性衬底材料不可弯曲、不便于携带与安装、不耐冲击,大大降低了 OLED 的应用范围。所以开发新的柔性衬底材料是 OLED 的一个重要发展方向,通常 OLED 柔性衬底要求的性能主要包括:厚度为 60 ~ 180 μm (一般约为 100 μm)、透光率大于 85%、雾度小于 0.7%、热膨胀系数小于 $20 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 、具有较好的力学性能且可任意弯曲折叠。现有的柔性衬底如塑料薄膜,尽管柔韧性、透明性都能达到应用要求,但存在较高的热膨胀系数和较低的力学性能,影响 OLED 器件的制作和使用。因此,不断探索性能优良的新型 OLED 柔性衬底是近些年的关注重点。目前国内外对采用无机纳米纤维,特别是采用具有“三明治”型结构的无机纳米纤维 / 聚合物透明复合薄膜来制备用于 OLED 柔性衬底材料的薄膜的相关研究尚未有人涉及。

发明内容

[0004] 针对上述现有技术的不足,本发明提供一种采用无机纳米纤维,来制备具有“三明治”型结构、可应用于有机电致发光器件柔性衬底之中的透明复合薄膜,以及这种透明复合薄膜的制备方法。

[0005] 为此,本发明提供了一种氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜,其特征在于:包括一层具有孔隙的氧化硅纳米纤维层,该纤维层包裹于上下两层聚合物层之中,所述聚合物渗透于所述纤维层的孔隙中。这种复合透明薄膜所用的氧化硅纳米纤维为无机物,具有较好的化学稳定性和很高的热稳定性,在确保透明薄膜其他性能的同时,可有效提高透明复合薄膜的使用稳定性,氧化硅纳米纤维的折射率为 1.42 ~ 1.48、热膨胀系数约 $0.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 、弹性模量和拉伸强度分别为 85-110 和 4-7GPa、径向尺寸仅为可见光波长的十分之一,这都可有效提高复合透明薄膜的透光性。有效克服了现有技术无法使用无机物与聚合物复合制备复合透明薄膜的缺点,使得氧化硅纳米纤维 / 聚合物复合透明薄膜在窗口材料、透明薄膜等许多领域具有广泛的应用潜力。

[0006] 作为本发明氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜的一个优选方案,所述氧化硅纳米纤维的含量为 20 wt% ~ 75 wt%。

[0007] 作为本发明氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜的另一个优选方案,该薄膜的厚度为 70 ~ 150 μm 。

[0008] 本发明进一步提供了一种制备氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜的方法,其采用以下技术方案:

[0009] (1) 将氧化硅纳米纤维加入到水中,并加入与氧化硅纳米纤维的质量比为 5 ~ 50wt% 的高分子粘结剂,通过机械搅拌和超声波进行均匀分散,得到浓度为 0.05 ~ 2% 的均匀胶体溶液;

[0010] (2) 使用孔径为 0.1 ~ 1 μm 的微滤膜对所述胶体溶液进行过滤,得到的滤膜经干燥以后得到厚度为 20 ~ 200 μm 的白色氧化硅纳米纤维薄膜;

[0011] (3) 将所述氧化硅纳米纤维薄膜在较低温度下真空浸渍于热固性聚合物中 1 ~ 24 小时,取出后经平整成型,成型压力为 0.1 ~ 1.0MPa,再采用加热进行固化,得到氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜。

[0012] 作为优选,其中步骤(1)中所述高分子粘结剂与氧化硅纳米纤维的质量比为 10 ~ 30wt%。

[0013] 作为优选,其中步骤(1)中所述高分子粘结剂为聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、古尔胶、淀粉及其衍生物中的任意一种。粘结剂采用水溶性高分子,水溶性好有利于和氧化硅纳米纤维更好的接触,粘结剂的加入可以确保压滤形成纳米纤维薄膜具有较好的力学性能,在真空浸渍过程中可保证薄膜的不损坏。

[0014] 作为进一步优选,其中步骤(2)中所述过滤采用真空过滤或加压过滤,加压过滤压力的绝对值为 0.1 ~ 1.0MPa;干燥方法采用常压干燥或真空干燥。加压过滤的应用,可实现纳米纤维薄膜的厚度调控,得到致密度不同的纳米纤维薄膜;采用真空干燥更有利于水分的排出和薄膜致密度的提高。

[0015] 作为进一步优选,其中步骤(2)中所述微滤膜孔径为 0.2 ~ 0.5 μm 。

[0016] 作为进一步优选,其中步骤(3)中所述热固性聚合物是折射率为 1.40 ~ 1.52 的聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚二甲基硅氧烷及其衍生物、丙烯酸二甘醇碳酸酯、多种环氧树脂、多种丙烯酸酯中的任意一种;所述纳米纤维膜在热固性树脂中的真空浸渍时间为 2 ~ 12h,所述平整成型过程中的压力为 0.1 ~ 0.5MPa。热固性聚合物折射率与氧化硅纳米纤维接近,有利于复合薄膜的透光性,并采用加热进行固化,可获得性能更好的复合薄膜。采用平整成型工艺,可以实现氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜的厚度调控,因为成型压力越大透明复合薄膜越薄,在纤维薄膜厚度固定的情况下,意味着纳米纤维含量越高;同时并确保透明薄膜表面的光滑平整,从而提高透光率。

[0017] 本发明还提供了上述方法制备的氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜的应用,将所述方法制备的薄膜应用于有机电致发光器件的衬底材料中。由于纳米纤维的尺寸效应及纳米纤维与树脂相近的折射率,得到的透明复合薄膜在可见光区域的最高平均透光率可达 85% 及以上;纳米纤维薄膜的加入,使得透明复合薄膜的热稳定及力学性能大大高于单纯的树脂薄膜,可以如同纸张一般弯曲、缠绕和折叠;制备工艺的优越性使得透明复合薄膜

的厚度在数十至数百微米内可控。因而本发明制得的透明复合薄膜具有较好的光学、热学与力学性能,透明复合薄膜的平均透光率、雾度、热膨胀系数、弹性模量和拉伸强度均在有机电致发光器件的柔性衬底材料要求的性能范围内,所以本发明制得的透明复合薄膜在有机电致发光器件的衬底材料中得到较好的应用。

附图说明

[0018] 图 1 是本发明的氧化硅纳米纤维的扫描电镜图像(顶面);

[0019] 图 2 是本发明的氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜的扫描电镜图像(侧面);

[0020] 图 3 是本发明的氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜的扫描电镜图像(侧面放大)。

具体实施方式

[0021] 为了使本发明实现的技术手段、创作特征、达成目的与功效易于明白了解,下面结合具体图示及实施例,进一步阐述本发明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0022] 参考图 1,从扫描电镜观察可以得知,氧化硅纳米纤维薄膜中,氧化硅纳米纤维随机地紧密堆积在一起,纤维间存在较多的孔隙,而这些孔隙的存在使得光被大量散射,因而氧化硅纳米纤维薄膜是不透明的;参考图 2 和图 3,在透明复合薄膜中,包括一层具有孔隙的氧化硅纳米纤维层,该纤维层包裹于上下两层聚合物层之中,所述聚合物渗透于所述纤维层的孔隙中。氧化硅纳米纤维中的这些孔隙都被折射率与纳米纤维相近的聚合物填充,同时上下两层聚合物层以“三明治”结构的形式包覆于氧化硅纳米纤维薄膜的上下表面,因而形成了透明的复合薄膜。而作为无机物,氧化硅纳米纤维的化学稳定性、热稳定性比有机纳米纤维明显更胜一筹,有助于提高复合薄膜的使用寿命。因此,氧化硅纳米纤维可以应用于 OLED 透明柔性衬底之中,甚至会有更好的效果。

[0023] 实施例 1:制备氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜

[0024] 将氧化硅纳米纤维加入到水中,并加入与氧化硅纳米纤维的质量比为 10wt% 的聚乙烯醇,通过机械搅拌和超声形成浓度为 0.1% 的均匀胶体溶液。取 100ml 该胶体溶液使用直径为 50mm、孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 的微滤膜进行真空过滤,得到的滤膜经真空干燥,真空干燥更有利于水分的排出和薄膜致密度的提高,制得厚度约 $45\ \mu\text{m}$ 的白色氧化硅纳米纤维薄膜。该薄膜在较低温度下真空浸渍于丙烯酸二甘醇碳酸酯和二异丙基过氧碳酸酯构成的折射率为 1.50 的预聚合体系中 3 小时,然后取出进行静压成型,成型压力为 0.3MPa,一定的成型压力对透明复合薄膜的透光率及力学性能均有影响,压力越大透明复合薄膜越薄,在纤维薄膜厚度固定的情况下,意味着纳米纤维含量越高。因此,较大成型压力所形成的透明复合薄膜,具有更好的透光性和力学性能。静压成型后继在 $30\sim 80^{\circ}\text{C}$ 进行梯度热固化 24 小时,得到“三明治”型结构、厚度为 $100\ \mu\text{m}$ 透明的复合薄膜。

[0025] 实施例 2:制备氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜

[0026] 将氧化硅纳米纤维加入到水中,并加入与氧化硅纳米纤维的质量比为 15wt% 的羧甲基纤维素钠,通过机械搅拌和超声形成浓度为 0.2% 的均匀胶体溶液。取 100ml 该胶体溶液使用直径为 50mm、孔径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 的微滤膜进行加压过滤,所加压力为 0.3MPa,加压过滤

可以对过滤压力进行调节,得到致密度不同的纳米纤维薄膜。加压过滤后得到的滤膜经真空干燥后,制得厚度约 $70\text{ }\mu\text{m}$ 的白色氧化硅纳米纤维薄膜。该薄膜在较低温度下真空浸渍于甲基丙烯酸甲酯和过氧化苯甲酰构成的折射率为 1.48 混合体系中 5 小时,然后取出进行静压成型,成型压力为 0.2MPa ,较大成型压力所形成的透明复合薄膜,具有更好的透光性和力学性能。静压成型后继而在 40°C 下聚合 24 小时,然后再在 100°C 下处理 1 小时,得到“三明治”型结构、厚度为 $120\text{ }\mu\text{m}$ 的透明复合薄膜。

[0027] 实施例 3:制备氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜III

[0028] 将氧化硅纳米纤维加入到水中,并加入与氧化硅纳米纤维的质量比为 30wt% 的聚丙烯酰胺,通过机械搅拌和超声形成浓度为 0.1% 的均匀胶体溶液。取 100ml 该胶体溶液使用直径为 50mm、孔径为 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的微滤膜进行加压过滤,所加压力为 0.3MPa ,得到的滤膜经真空干燥后,制得厚度约 $40\text{ }\mu\text{m}$ 的白色氧化硅纳米纤维薄膜。该薄膜在较低温度下真空浸渍于二甲基氢硅氧烷、端乙烯基二甲基硅氧烷和微量催化剂构成的折射率为 1.43 的混合体系中 6 小时,然后取出进行静压成型,成型压力为 0.3MPa ,较大成型压力所形成的透明复合薄膜,具有更好的透光性和力学性能。静压成型后继而在 65°C 下固化 6 小时,然后再在 90°C 下处理 30 分钟,得到“三明治”型结构、厚度为 $90\text{ }\mu\text{m}$ 的透明复合薄膜。

[0029] 在制备机电致发光器件的衬底材料中的应用试验:

[0030] 将上述 3 个实施例得到的透明的复合薄膜进行相关性能测试,其结果如下:

[0031]

	厚度	透光率	雾度	热膨胀 系数	弹性模 量	拉伸强 度
透明复 合薄膜 I	$100\text{ }\mu\text{m}$	88%	0.5%	$12\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$	3.3GPa	83MPa
透明复 合薄膜 II	$120\text{ }\mu\text{m}$	86%	0.6%	$9\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$	3.8GPa	92MPa
透明复 合薄膜 III	$90\text{ }\mu\text{m}$	87%	0.5%	$15\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$	2.7GPa	77MPa

[0032] OLED 柔性衬底材料要求的性能主要包括:厚度为 $60\sim 180\text{ }\mu\text{m}$ (一般约为 $100\text{ }\mu\text{m}$)、透光率大于 85%、雾度小于 0.7%、热膨胀系数小于 $20\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 、具有较好的力学性能且可任意弯曲折叠。从上述相关性能测试这些数据可知,采用优化的制备工艺,得到“三明治”型结

构的透明复合薄膜的厚度、透光率、雾度、热膨胀系数、弹性模量和拉伸强度均在有机电致发光器件的柔性衬底材料要求的性能范围内,所以本发明制得的透明复合薄膜在有机电致发光器件的衬底材料中得到较好的应用,该透明薄膜可以如同纸张一般弯曲、缠绕、折叠,是应用于 OLED 透明柔性衬底之中理想材料。

[0033] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征及本发明的优点,本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内,本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

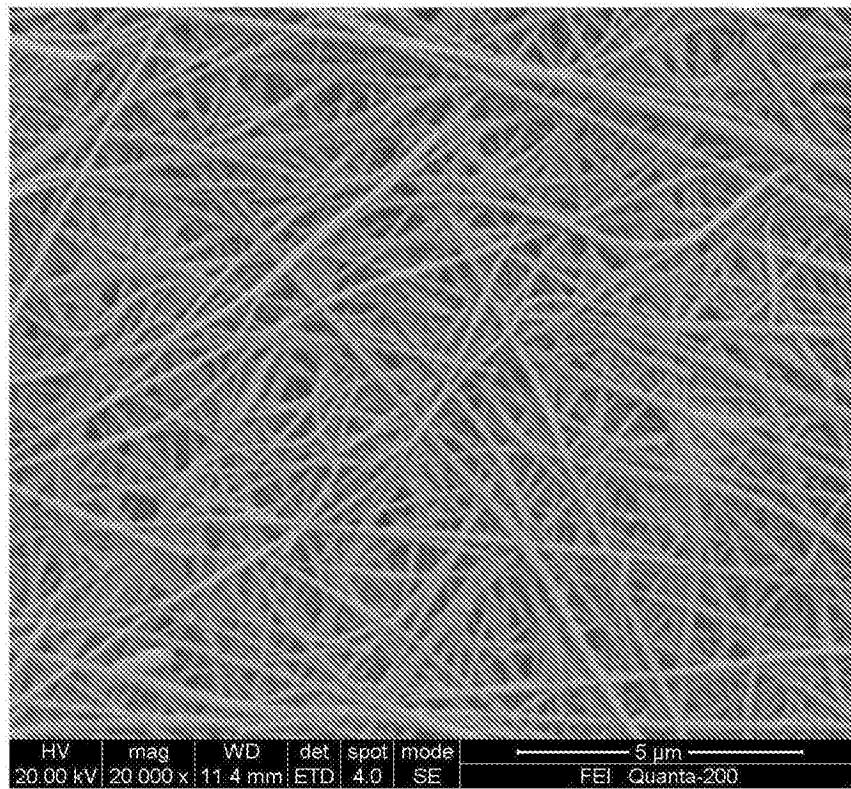


图 1

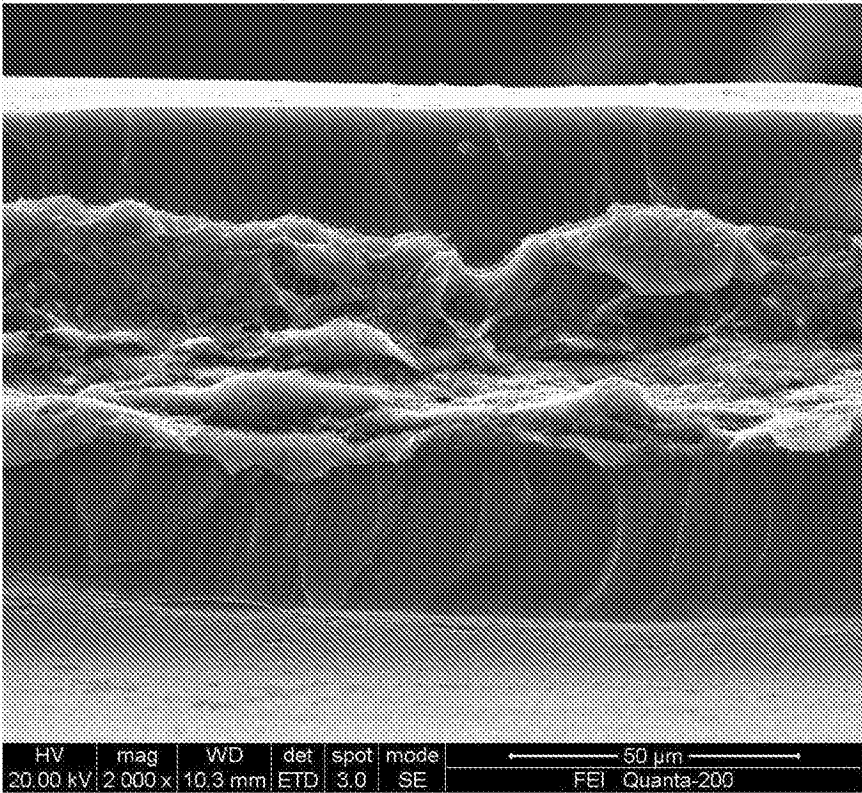


图 2

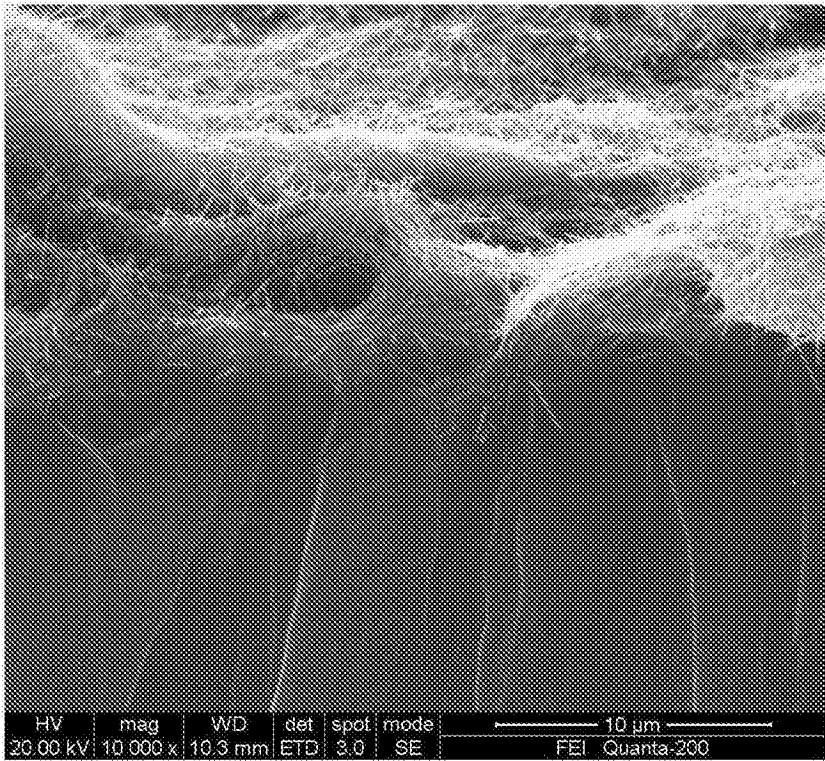


图 3

专利名称(译)	氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN103337597B	公开(公告)日	2016-03-02
申请号	CN201310277660.X	申请日	2013-07-03
[标]申请(专利权)人(译)	中南大学		
申请(专利权)人(译)	中南大学		
当前申请(专利权)人(译)	中南大学		
[标]发明人	刘琨 冯其明 张国范 欧乐明 卢毅屏		
发明人	刘琨 冯其明 张国范 欧乐明 卢毅屏		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/54 H01L51/56		
其他公开文献	CN103337597A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜及其制备方法和应用。包括一层具有孔隙的氧化硅纳米纤维层，该纤维层包裹于上下两层聚合物层之中，所述聚合物渗透于所述纤维层的孔隙中。氧化硅纳米纤维的含量为20wt%~75wt%，透明复合薄膜厚度为70~150μm。将氧化硅纳米纤维加入到水中，并加入高分子粘结剂，通过机械搅拌和超声形成均匀胶体溶液；使用微滤膜对所述胶体溶液进行过滤，得到的滤膜经干燥以后形成白色氧化硅纳米纤维薄膜；将所述氧化硅纳米纤维薄膜在较低温度下真空浸渍于热固性聚合物中，取出后经平整成型，再采用加热进行固化，得到氧化硅纳米纤维与聚合物复合透明薄膜。这种复合透明薄膜还可较好应用于有机电致发光器件的衬底材料中。

	厚度	透光率	雾度	热膨胀系数	弹性模量	拉伸强度
透明复合薄膜 I	100 μm	88%	0.5%	$12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	3.3GPa	83MPa
透明复合薄膜 II	120 μm	86%	0.6%	$9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	3.8GPa	92MPa
透明复合薄膜 III	90 μm	87%	0.5%	$15 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	2.7GPa	77MPa