



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104947169 B

(45)授权公告日 2017.05.17

(21)申请号 201510345896.1

(22)申请日 2015.06.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104947169 A

(43)申请公布日 2015.09.30

(73)专利权人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路  
38号

(72)发明人 胡吉明 张雪芬 侯旭望

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公

司 33200

代理人 张法高

(51)Int.Cl.

G25D 13/02(2006.01)

G25D 13/10(2006.01)

(56)对比文件

CN 102286220 A,2011.12.21,全文.

CN 102453465 A,2012.05.16,全文.

KR 10-2012-0066405 A,2012.06.22,全文.

CN 102807803 A,2012.12.05,全文.

审查员 赵小明

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种超疏水二氧化硅薄膜的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种超疏水二氧化硅薄膜的制备方法。首先通过表面修饰得到具有超疏水性的SiO<sub>2</sub>粉末,而后采用电泳技术在金属基体上沉积得到超疏水SiO<sub>2</sub>薄膜。电泳基体主要包括镀锌钢、铝、镁、钛及其合金。超疏水SiO<sub>2</sub>粉末由纳米级SiO<sub>2</sub>粉末和长链有机硅烷如十二烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷或含氯、氟等疏水性硅烷,如十八烷基三氯硅烷、全氟辛基三甲氧基硅烷等,在碱性条件下发生水解缩聚反应制得。电泳液由丙酮或醇类、水、改性后的超疏水SiO<sub>2</sub>粉末、树脂粘结剂组成。本发明提供的上述制备超疏水薄膜主要用于金属防护、自清洁以及表面的防水雾结冰等方面。该方法操作简单、成本较低、条件温和,有望大规模应用于工业化生产。

1. 一种超疏水薄膜的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 金属基体经砂纸打磨至600目后,在乙醇中超声10分钟后取出,经自来水、去离子水清洗烘干后放入60 °C恒温干燥箱内待用;

2) 称取纳米级SiO<sub>2</sub>粉末分散在pH = 8~12的氨水溶液中,磁力搅拌1h后备用;在另一容器中加入疏水性长链硅烷分散在乙醇或者丙酮中,磁力搅拌1h后备用,将前一溶液逐滴加入到前一溶液中,磁力搅拌6小时后形成均一的悬浊液,陈化2 ~ 6小时后,离心分离,得到的白色粉末在60 °C烘箱中干燥,得到超疏水的SiO<sub>2</sub>粉末;其中每100ml乙醇或者丙酮中添加1~3g纳米级SiO<sub>2</sub>粉末及2~10 mL疏水性长链硅烷;

3) 称取质量分数为0.1 % ~ 10 %的超疏水SiO<sub>2</sub>粉末分散到丙酮或乙醇中,一边搅拌一边加入质量分数为0.5 %~10.0 %树脂粘结剂,搅拌0.5小时后,得到电泳液;

4) 在直流电源上,采用两电极体系在电泳液中进行电泳沉积,其中金属基体作为正极,石墨电极作为负极,两电极间距2 cm,电压控制在5~80 V,电泳时间控制在1~6 min,电泳结束后,用乙醇清洗电极表面多余的溶液,然后置于100 °C的烘箱内烘干,得到超疏水薄膜。

2. 根据权利要求1所述的一种超疏水薄膜的制备方法,其特征在于所述的金属基体包括铝、镁、钛及其合金。

3. 根据权利要求1所述的一种超疏水薄膜的制备方法,其特征在于所述的树脂粘接剂包括丙烯酸树脂或环氧树脂。

## 一种超疏水二氧化硅薄膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及温和的超疏水 $\text{SiO}_2$ 薄膜的制备,尤其涉及一种超疏水二氧化硅薄膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 超疏水材料,是指接触角大于 $150^\circ$ ,滚动角小于 $10^\circ$ 的一种特殊材料。近年来,利用其特殊的“不沾水”特性,超疏水材料已经在很多方面得到广泛应用,如表面自清洁、表面防冻、金属防护等领域。常用的超疏水表面的制备方法主要有:浸涂法,水热合成法,化学气相沉积,模版法。但是这些方法存在制备过程复杂、所需时间长,对设备要求高等缺点。

[0003] 电泳技术具有资源利用率高、工艺简单、对基体表面形状要求不高等优点,在薄膜与涂层制备中被广泛应用。然而,电泳法很少被用于超疏水薄膜的制备。何新华等(人工晶体学报,2009,38卷增刊,137-140)采用电泳技术沉积了 $\text{ZnO}$ 薄膜,进而通过低表面能物质修饰实现超疏水化;赫巧灵等(电加工与模具,2014,6,29-32)采用电泳-电沉积复合法,成功制备得到镍/聚四氟乙烯超疏水薄膜。

[0004] 本发明进一步提出工艺更为简便、原料更为环保的电泳技术制备超疏水的二氧化硅薄膜涂层。以商用的纳米级 $\text{SiO}_2$ 粉末为原料,先进行低表面能修饰得到超疏水氧化物粉末,再通过电泳技术制备得到超疏水二氧化硅薄膜涂层,电泳液中树脂粘接剂的加入,提高了电泳涂层的结合力。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种超疏水二氧化硅薄膜的制备方法。

[0006] 通过如下技术方案来实现的:

[0007] 一种超疏水薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 1) 金属基体经砂纸打磨至600目后,在乙醇中超声10分钟后取出,经自来水、去离子水清洗烘干后放入 $60^\circ\text{C}$ 恒温干燥箱内待用;

[0009] 2) 称取纳米级 $\text{SiO}_2$ 粉末分散在 $\text{pH} = 8\sim 12$ 的氨水溶液中,磁力搅拌1h后备用;在另一容器中加入疏水性长链硅烷分散在乙醇或者丙酮中,磁力搅拌1h后备用,将前一溶液逐滴加入到前一溶液中,磁力搅拌6小时后形成均一的悬浊液,陈化2~6小时后,离心分离,得到的白色粉末在 $60^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥,得到超疏水的 $\text{SiO}_2$ 粉末;其中每100ml乙醇或者丙酮中添加1~3g纳米级 $\text{SiO}_2$ 粉末及2~10 mL疏水性长链硅烷;

[0010] 3) 称取质量分数为0.1%~10%的超疏水 $\text{SiO}_2$ 粉末分散到丙酮或乙醇中,一边搅拌一边加入质量分数为0.5%~10.0%树脂粘结剂,搅拌0.5小时后,得到电泳液;

[0011] 4) 在直流电源上,采用两电极体系在电泳液中进行电泳沉积,其中金属基体作为正极,石墨电极作为负极,两电极间距2 cm,电压控制在5~80 V,电泳时间控制在1~6 min,电泳结束后,用乙醇清洗电极表面多余的溶液,然后置于 $100^\circ\text{C}$ 的烘箱内烘干,得到超

疏水薄膜。

[0012] 所述的金属基体包括铝、镁、钛及其合金。所述的树脂粘接剂包括丙烯酸树脂或环氧树脂。

[0013] 本发明的优点与有益效果。(1)以资源众多、环境友好的二氧化硅粉末为原料,并且在温和的化学环境下通过低表面能修饰即可得到超疏水的 $\text{SiO}_2$ 粉末;(2)采用电泳法将超疏水二氧化硅粉末制备得到超疏水薄膜,电泳法具有资源利用率高、工艺简单、对基体表面形状要求不高等优点;(3)通过添加少量的树脂粘接剂,提高了二氧化硅涂层的结合力。本发明方法操作简单,重复性好,材料成本较低,对设施要求低,有望大规模工业化应用。

### 附图说明

[0014] 图1(a)是纳米级二氧化硅粉经十二烷基三甲氧基硅烷(DTMS)修饰前后的光学照片

[0015] 图1(b)是纳米级二氧化硅粉经十二烷基三甲氧基硅烷(DTMS)修饰前后所得的电泳沉积的两种二氧化硅涂层的光学照片(b);

[0016] 图2是添加树脂粘接剂前后超疏水薄膜耐磨性测试结果(其中每个循环20 cm,基体为铝合金);

[0017] 图3是添加树脂粘接剂前后超疏水薄膜耐磨性测试结果(其中每个循环20 cm,基体为钛合金)。

### 具体实施方式

[0018] 一种超疏水薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0019] 1)金属基体经砂纸打磨至600目后,在乙醇中超声10分钟后取出,经自来水、去离子水清洗烘干后放入60 °C恒温干燥箱内待用;

[0020] 2)称取纳米级 $\text{SiO}_2$ 粉末分散在 $\text{pH} = 8 \sim 12$ 的氨水溶液中,磁力搅拌1h后备用;在另一容器中加入疏水性长链硅烷分散在乙醇或者丙酮中,磁力搅拌1h后备用,将前一溶液逐滴加入到前一溶液中,磁力搅拌6小时后形成均一的悬浊液,陈化2 ~ 6小时后,离心分离,得到的白色粉末在60 °C烘箱中干燥,得到超疏水的 $\text{SiO}_2$ 粉末;其中每100ml乙醇或者丙酮中添加1~3g纳米级 $\text{SiO}_2$ 粉末及2~10 mL疏水性长链硅烷;

[0021] 3)称取质量分数为0.1 % ~ 10 %的超疏水 $\text{SiO}_2$ 粉末分散到丙酮或乙醇中,一边搅拌一边加入质量分数为0.5 %~10.0 %树脂粘结剂,搅拌0.5小时后,得到电泳液;

[0022] 4)在直流电源上,采用两电极体系在电泳液中进行电泳沉积,其中金属基体作为正极,石墨电极作为负极,两电极间距2 cm,电压控制在5~80 V,电泳时间控制在1~6 min,电泳结束后,用乙醇清洗电极表面多余的溶液,然后置于100 °C的烘箱内烘干,得到超疏水薄膜。

[0023] 所述的金属基体包括铝、镁、钛及其合金。所述的树脂粘接剂包括丙烯酸树脂或环氧树脂。

[0024] 实施例1

[0025] 基体采用商用的铝合金基体AA2024-T3,经砂纸打磨至600目后,在乙醇中超声10分钟后取出,经自来水、去离子水清洗烘干后放入60 °C恒温干燥箱内待用。

[0026] 制备疏水性SiO<sub>2</sub>溶液的配制:溶液1组成:称取1g纳米SiO<sub>2</sub>粉末分散在pH =8的溶液中,其中溶液pH的控制是采用氨水进行调节,磁力搅拌1h后备用;溶液2组成:2ml的疏水性硅烷或者其他疏水性聚合物分散在100ml有机溶剂乙醇中,磁力搅拌1h后备用;溶液3:将上述溶液2逐滴加入到溶液1中,磁力搅拌6小时后形成均一的悬浊液,陈化2小时备用。离心分离上述溶液3,转速控制在10000 r/min,分离时间为10 min,离心分离后,弃去上清液后,将上述沉淀物置于60 °C的鼓风干燥箱内进行干燥,最终得到白色粉末后备用。

[0027] 电泳涂层溶液的配制:称取适量上述制备的疏水性SiO<sub>2</sub>粉末分散到丙酮(或乙醇)中,其中疏水性SiO<sub>2</sub>的质量分为0.1 %,一边搅拌一边加入适量丙烯酸树脂等其他阳极电泳漆作为粘结剂,其中粘结剂的含量控制在0.5 %,搅拌0.5小时后备用。

[0028] 在直流电源上,采用两电极体系进行电泳沉积,其中金属或者合金作为工作电极,石墨电极作为对电极,两者间距2 cm,电位控制在5 V,电泳时间控制在1 min。电泳结束后,用乙醇清洗电极表面多余的溶液,然后置于100 °C的烘箱内烘干即可。

[0029] 对SiO<sub>2</sub>粉末修饰前后的样品进行拍照,接触角测试采用的水滴体积为5 μL。光学照片和对应的接触角照片如图1所示。可以看出,未修饰的二氧化硅粉末及其电泳涂层呈现超亲水性;经过长链硅烷修饰的二氧化硅粉末及其电泳涂层呈现超疏水性。

[0030] 对不同条件下制备的超疏水薄膜进行耐磨性测试,其中电泳疏水性SiO<sub>2</sub>的一面与1200目的金相砂纸接触,另一面放50 g的砝码,然后以10 mm/s的速度拉样品。实验结果如图2所示,图例a、b分别为加入阳极电泳漆前、后的接触角随摩擦循环的关系(其中每个循环20 cm,基体为AA2024-T3型铝合金)。耐磨性测试方法为:将电泳涂层(面积为:8.75 cm<sup>2</sup>)与1200目的金相砂纸接触,涂层背面施加50 g的砝码,然后以10 mm/s的速度水平牵拉样品,测试一个周期后测试涂层的水接触角。对比测试结果可以发现,没有添加树脂粘接剂的样品经过不到一个循环(一个循环距离为20 cm),薄膜基本已经大规模破坏,基体由原来的超疏水(接触角为155°)变为亲水(78°);而添加树脂粘接剂后,在经过30个循环后依然保持超疏水状态。这说明树脂粘接剂的加入,极大地改善了超疏水薄膜的耐磨性能。

#### [0031] 实施例2

[0032] 本实施例中其他步骤与实施例1类似,但制备疏水性SiO<sub>2</sub>溶液的配制过程中,溶液1组成为:称取3g纳米SiO<sub>2</sub>粉末分散在pH =12的溶液中,其中溶液pH的控制是采用氨水进行调节,磁力搅拌1h后备用;溶液2组成:10ml的疏水性硅烷或者其他疏水性聚合物分散在100ml有机溶剂丙酮中,磁力搅拌1h后备用;基体采用商用的铝合金基体AA2024-T3,控制疏水性SiO<sub>2</sub>质量分数为10 %,电泳沉积液中树脂粘接剂含量为10.0 %。电泳沉积条件为80 V,经过测试接触角为158.6 °。

#### [0033] 实施例3

[0034] 具体实施步骤与实施例1类似,基体采Ti合金,对比添加电泳漆前后超疏水薄膜耐磨性测试,经过100次循环后,加入电泳漆的基体仍然呈现超疏水性,接触角为153.6 °,详细实验结果如图3所示。

#### [0035] 实施例4

[0036] 具体实施步骤与实施例1类似,改变疏水性SiO<sub>2</sub>纳米颗粒的浓度,制备得到疏水性薄膜。疏水性SiO<sub>2</sub>纳米颗粒的浓度与薄膜厚度以及接触角关系如下表所示:

[0037] 表1 电泳沉积液中疏水性SiO<sub>2</sub>浓度与接触角和浓度关系

[0038]

m (SiO <sub>2</sub> ) %	接触角 / °	厚度 / μm
0.1	151.6	0.2
0.2	154.5	0.5
0.5	156.7	0.6
1.5	157.8	3.15
3.5	157.9	7.1
5	158.7	16.1
10	159.7	26.7

[0039] 实施例5

[0040] 具体实施步骤与实施例1类似,超疏水SiO<sub>2</sub>浓度为0.1%,改变阳极电泳漆的浓度,制备得到疏水性和耐磨性不同的超疏水薄膜。

[0041] 表2 电泳沉积液中疏水性SiO<sub>2</sub>浓度与接触角和浓度关系

[0042]

m (树脂) %	接触角 / °	厚度 / μm	摩擦循环次数
0	153.7	2.1	< 1
0.5	154.5	10.27	45
2	155.9	7.36	70
3	153.8	6.25	80
4	151.7	5.79	60
5	150.2	4.27	40

[0043] 上述实施例用来解释说明本发明,而不是对本发明进行限制,在本发明的精神和权利要求的保护范围内,对本发明做出的任何修改和改变,都落入发明的保护范围。

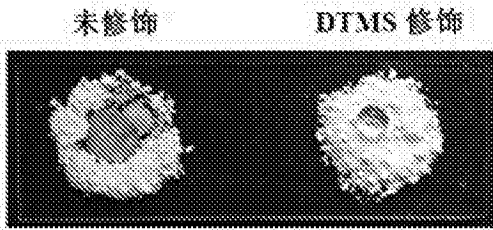


图1 (a)

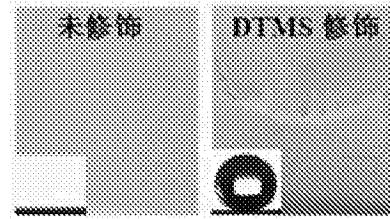


图1 (b)

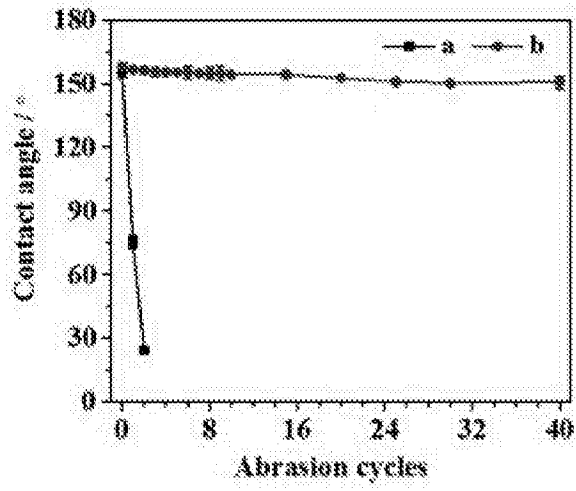


图2

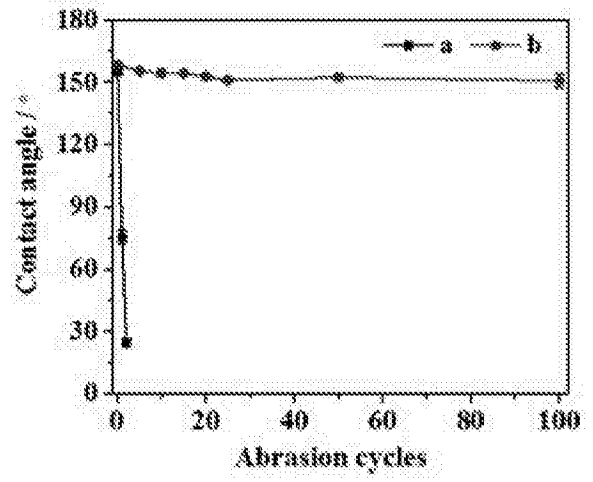


图3