



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102532577 A

(43) 申请公布日 2012.07.04

(21) 申请号 201110454127.7

B05D 5/00(2006.01)

(22) 申请日 2011.12.30

B05D 1/02(2006.01)

(71) 申请人 四川理工学院

B05D 7/02(2006.01)

地址 643000 四川省自贡市汇兴路学苑街
180 号

B05D 3/02(2006.01)

(72) 发明人 张发兴 卫晓利

(74) 专利代理机构 成都九鼎天元知识产权代理

有限公司 51214

代理人 吴彦峰

(51) Int. Cl.

C08J 7/12(2006.01)

C09D 175/16(2006.01)

C09D 7/12(2006.01)

C09D 5/00(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种利用超临界 CO₂ 快速膨胀法制备超疏水
表面的方法

(57) 摘要

本发明为一种利用超临界 CO₂ 快速膨胀法制备超疏水表面的方法。该方法包含以下步骤：用盐酸将纳米二氧化硅活化，过滤烘干后加入无水乙醇，然后加蒸馏水，再加入含氟和含双键的两种偶联剂，再将产品洗涤过滤烘干，制备出含双键的纳米二氧化硅粒子；然后将其加入到超临界 CO₂ 中反应釜中，搅拌后用喷嘴将其喷射到双键封端的且已添加了引发剂的水性聚氨酯漆表面；烘干，使纳米二氧化硅粒子接枝在聚氨酯涂层表面，形成稳固结构，获得超疏水表面。该工艺绿色环保，超临界 CO₂ 是无毒、不燃、环境友好的溶剂，流体快速膨胀后的溶剂与溶质颗粒易于快速彻底分离，无溶剂在颗粒中残留；制备效率高，适合大面积制备，涂膜稳定性、耐刮伤性良好。

1. 一种利用超临界 CO_2 快速膨胀法制备超疏水表面的方法, 其特征在于包含以下步骤:

(1) 首先用 3—5mol/L 的盐酸将纳米二氧化硅在超声波反应器中活化, 过滤烘干后加入到无水乙醇中, 然后加入蒸馏水, 再加入含氟和含双键的两种偶联剂, 在回流温度下反应 5—10 小时, 再将产品洗涤过滤烘干, 制备出含双键的纳米二氧化硅粒子;

(2) 将制备好的含双键的纳米二氧化硅粒子加入到超临界 CO_2 中反应釜中, 在 80℃—100℃ 和 16MPa 下用磁力搅拌 30min, 采用喷嘴将其喷射到双键封端的且已添加了引发剂的水性聚氨酯漆表面;

(3) 通过自然干燥或在 25—60℃ 烘干, 干燥时间为 1h—72h, 使纳米二氧化硅粒子接枝在聚氨酯涂层表面, 形成稳固粗糙结构, 获得超疏水表面。

2. 根据权利要求 1 所述的利用超临界 CO_2 快速膨胀法制备超疏水表面的方法, 其特征在于: 所述的超临界 CO_2 快速膨胀法, 是指将溶质溶解于超临界 CO_2 中, 当超临界 CO_2 经过微细喷嘴减压后快速膨胀, 使溶质过饱和度骤然升高, 在喷出后析出大量微核, 并在极短的时间内快速生长, 形成粒度均匀的亚微米以至纳米级微细颗粒, 若将其喷射在未干固的涂层上, 则粘附形成微纳米粗糙表面。

3. 根据权利要求 1 所述的利用超临界 CO_2 快速膨胀法制备超疏水表面的方法, 其特征在于: 步骤 1 中所述的含氟和含双键的两种偶联剂, 这两种偶联剂分别为: 十三氟辛基三乙氧基硅烷和 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷, 两种偶联剂的摩尔比是 1:1, 偶联剂用量占纳米二氧化硅质量的 15%—20%。

4. 根据权利要求 1 所述的利用超临界 CO_2 快速膨胀法制备超疏水表面的方法, 其特征在于: 步骤 2 中所述的水性聚氨酯漆为树脂漆, 该树脂漆由水、分散剂、润湿剂、消泡剂、增白剂、填充剂、杀菌剂、双键封端的水性聚氨酯乳液、增稠剂、防腐剂组成, 所述的引发剂中的水为去离子水, 分散剂为 731 分散剂, 润湿剂为六偏磷酸钠, 消泡剂为正辛醇, 增白剂为钛白粉、填充剂为碳酸钙和滑石粉的混合物、杀菌剂为醋酸苯汞, 增稠剂为羧甲基纤维素钠, 防腐剂为苯甲酸钠。

5. 根据权利要求 4 所述的利用超临界 CO_2 快速膨胀法制备超疏水表面的方法, 其特征在于: 所述的树脂漆中各组份含量按重量份计算, 去离子水 21—25 份、731 分散剂 7—9 份、六偏磷酸钠 1—2 份、正辛醇 1—2 份、钛白粉 21—25 份、碳酸钙 2—5 份、滑石粉 6—7 份、醋酸苯汞 1—2 份、双键封端的水性聚氨酯乳液 35—45 份、羧甲基纤维素钠 4—7 份和苯甲酸钠 1—2 份, 树脂漆粘度 >20000mPa.s。

6. 根据权利要求 1 所述的利用超临界 CO_2 快速膨胀法制备超疏水表面的方法, 其特征在于: 步骤 2 中所述的引发剂由过硫酸铵和亚硫酸氢钠按 1:1 摩尔比组成。

7. 根据权利要求 5 所述的利用超临界 CO_2 快速膨胀法制备超疏水表面的方法, 其特征在于: 所述的水性聚氨酯漆为树脂漆, 该树脂漆中各组份含量按重量份计算: 去离子水 21 份、731 分散剂 7 份、六偏磷酸钠 1 份、正辛醇 1 份、钛白粉 21 份、碳酸钙 2 份、滑石粉 6 份、醋酸苯汞 1 份、双键封端的水性聚氨酯乳液 35 份, 羧甲基纤维素钠 4 份, 苯甲酸钠 1 份。

8. 根据权利要求 1 或权利要求 6 所述的利用超临界 CO_2 快速膨胀法制备超疏水表面的方法, 其特征在于: 步骤 2 中所述的引发剂在室温下半衰期小于 17 小时, 60℃ 半衰期小于 30min, 在使用前 15 分钟加入到树脂漆中。

一种利用超临界 CO₂ 快速膨胀法制备超疏水表面的方法

[0001]

技术领域

[0002] 本发明涉及一种超疏水表面，具体为一种利用超临界 CO₂ 快速膨胀法制备超疏水表面的方法。

背景技术

[0003] 超疏水涂膜是一种具有特殊表面性质的新型涂层，其表面是指水接触角 θ 大于 150° ，水接触角滞后一般小于 5° 的固体涂膜，具有像荷花叶子一样的超疏水特性，水珠在上面易滑落而不粘附，具有防水、防雾、防雪、防污染、抗粘连、抗氧化、防腐蚀和自清洁以及防止电流传导等重要特点，在科学研究和生产、生活等诸多领域中有极为广泛的应用前景。超疏水技术对于建筑工业、汽车工业、金属行业等的防腐防锈及防污也很有现实意义。特别是近年来的微电子系统、光电子元器件及纳米科技等高新技术的高速发展，给超疏水表面的研究和应用于勃勃生机。

[0004] 目前，制备超疏水表面的方法有很多种，如：飞秒激光刻蚀法、相分离法、自组装法、水热法、化学沉积与电沉积法、溶胶-凝胶法、静电纺丝法、模板法、等。然而，目前的各种技术还难以解决大面积超疏水表面及涂层的制备，很多都只是实验室小面积制备，仅用于实验研究。不少技术还存在需要使用复杂的设备或高温处理等问题，如专利 200910098056.4，使用 CaCO₃ 颗粒模板法处理聚乙烯或聚丙烯，其热压温度达到 160–250°C，而且不能大面积生产；有些使用有机溶剂，不利于环保，如专利 201010157986.5，用到了甲苯、二甲苯、四氢呋喃、N-N 甲基乙酰胺或 N, N- 二甲基甲酰胺等有机溶剂，且加入溶剂比例高达：86.5–99.3%；另外一些方法过程复杂，成本高昂，使超疏水表面或涂层产品的种类和数量受到了大大限制，如专利 200910088646.9，采用高温等离子喷涂技术制备超疏水表面，需要用到高温、高压、大电流条件，且只能在金属表面喷涂，大大限制了其应用范围。另外，这些方法制备的超疏水表面的稳定性和持久性，特别是耐刮伤及耐水压冲击性能还有待提高，如专利 200910098056.4，超疏水表面有很多凹陷的孔洞，灰尘进入后不易去除，且材料为聚乙烯或聚丙烯，耐刮伤性很差，最终失去超疏水效果。因此，只有制备环保、高效、大面积、稳定性良好的超疏水表面，才能使其真正具有实际应用价值。

发明内容

[0005] 本发明针对当前超疏水表面制备技术遇到的问题，提出环保、高效、大面积、稳定的一种利用超临界 CO₂ 快速膨胀法制备超疏水表面的方法。

[0006] 本发明的技术方案为：

一种利用超临界 CO₂ 快速膨胀法制备超疏水表面的方法，包含以下步骤：

(1) 首先用 3—5mol/L 的盐酸将纳米二氧化硅在超声波反应器中活化，过滤烘干后加入到无水乙醇中，然后加入蒸馏水，蒸馏水少量即可，再加入含氟和含双键的两种偶联剂，

在回流温度下反应 5-10 小时,再将产品洗涤过滤烘干,制备出含双键的纳米二氧化硅粒子;

(2) 将制备好的含双键的纳米二氧化硅粒子加入到超临界 CO_2 中反应釜中,在 80℃—100℃和 16MPa 下用磁力搅拌 30min,采用喷嘴将其喷射到双键封端的且已添加了引发剂的水性聚氨酯漆表面;

(3) 通过自然干燥或在 25-60℃烘干,干燥时间为 1h—72h,使纳米二氧化硅粒子接枝在聚氨酯涂层表面,形成稳固粗糙结构,获得超疏水表面。

[0007] 步骤 1 中所述的含氟和含双键的两种偶联剂,这两种偶联剂分别为:十三氟辛基三乙氧基硅烷和 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷,两种偶联剂的摩尔比是 1:1,偶联剂用量占纳米二氧化硅质量的 15%-20%。

[0008] 步骤 2 中所述的水性聚氨酯漆为树脂漆,该树脂漆由水、分散剂、润湿剂、消泡剂、增白剂、填充剂、杀菌剂、双键封端的水性聚氨酯乳液、增稠剂、防腐剂组成,所述的引发剂中的水为去离子水,分散剂为 731 分散剂,润湿剂为六偏磷酸钠,消泡剂为正辛醇,增白剂为钛白粉、填充剂为碳酸钙和滑石粉的混合物、杀菌剂为醋酸苯汞,增稠剂为羧甲基纤维素钠,防腐剂为苯甲酸钠。

[0009] 树脂漆中各组份含量按重量份计算,去离子水 21-25 份、731 分散剂 7-9 份、六偏磷酸钠 1-2 份、正辛醇 1-2 份、钛白粉 21-25 份、碳酸钙 2-5 份、滑石粉 6-7 份、醋酸苯汞 1-2 份、双键封端的水性聚氨酯乳液 35-45 份、羧甲基纤维素钠 4-7 份和苯甲酸钠 1-2 份,树脂漆粘度 >20000mPa. s。

[0010] 步骤 2 中所述的引发剂由过硫酸铵和亚硫酸氢钠按 1:1 摩尔比组成。

[0011] 所述的水性聚氨酯漆为树脂漆,该树脂漆中各组份含量按重量份计算:去离子水 21 份、731 分散剂 7 份、六偏磷酸钠 1 份、正辛醇 1 份、钛白粉 21 份、碳酸钙 2 份、滑石粉 6 份、醋酸苯汞 1 份、双键封端的水性聚氨酯乳液 35 份,羧甲基纤维素钠 4 份,苯甲酸钠 1 份。

[0012] 步骤 2 中所述的引发剂在室温下半衰期小于 17 小时,60℃半衰期小于 30min,在使用前 15 分钟加入到树脂漆中。

[0013] 所述的超临界 CO_2 快速膨胀法,是指将溶质溶解于超临界 CO_2 中,当超临界 CO_2 经过微细喷嘴减压后快速膨胀,使溶质过饱和度骤然升高,在喷出后析出大量微核,并在极短的时间内快速生长,形成粒度均匀的亚微米以至纳米级微细颗粒,若将其喷射在未干固的涂层上,则粘附形成微纳米粗糙表面。

[0014] 超临界 CO_2 快速膨胀法作为制备颗粒的技术有很多优点,①超临界 CO_2 是无毒、不燃、环境友好的溶剂,流体快速膨胀后的溶剂与溶质颗粒易于快速彻底分离,无溶剂在颗粒中残留。因此,可以减少或不使用有机溶剂;② CO_2 的临界温度较低 ($T_c=304.2\text{ K}$),临界压力相对较小 ($P_c=7.37\text{ MPa}$),容易实现超临界状态,较低的操作温度和压力有利于处理热敏性物质和提高操作安全性;③超临界 CO_2 的表面张力、粘度和扩散系数都接近气体,使其有优越的传质性能,同时,含氟的低表面能物质在超临界 CO_2 中有很好的溶解性,从而使本身作为优良的微细颗粒制备方法的超临界 CO_2 快速膨胀法技术,更适于制备超疏水涂层。

[0015] CO_2 的临界点是: $t=31^\circ\text{C}$, $P=7.37\text{ MPa}$,当 CO_2 达到超临界状态时,外观上看有点像是水一样流动的物质,在此状态下, CO_2 能像液体一样溶解很多非极性的分子物质。

[0016] 要制备超疏水涂表面,必须具备 2 个条件:

1) 表面必须粗糙,必须是微纳米粗超结构。

[0017] 2) 微纳米粗超表面,必须含有疏水基团,如氟硅基团等。

[0018] 本专利中利用超临界 CO_2 快速膨胀法制备微纳米粒子,使微纳米粒子喷涂到涂膜表面,形成粗糙微纳米表面,这是满足第 1 个条件。

[0019] 本专利中利用十三氟辛基三乙氧基硅烷这种偶联剂是为了引入疏水基团,因为氟硅基团表面能很低,疏水效果很好。这是满足第 2 个条件。

[0020] 本专利中利用 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷,是引入双键,使 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷中的双键与涂膜表面的双键发生化学反应,从而使其改性后的纳米二氧化硅粒子与涂膜粘附更加牢固,不易脱落,使超疏水表面耐摩、耐刮伤性很好。现有的超疏水表面耐摩、耐刮伤性很差,稍微摩擦或者划伤,就会失去超疏水特性。

[0021] 本发明所涉及的引发剂为自制引发剂,室温下半衰期小于 17 小时,60℃半衰期小于 30min。在使用前 15 分钟加入到树脂漆中。

[0022] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

一、制备工艺绿色环保

超临界 CO_2 是无毒、不燃、环境友好的溶剂,流体快速膨胀后的溶剂与溶质颗粒易于快速彻底分离,无溶剂在颗粒中残留。

二、制备效率高,适合大面积制备

只要将经过偶联剂改性后的纳米 SiO_2 分散在超临界 CO_2 中,然后喷涂到聚氨酯涂膜表面干燥即可,喷涂速率快、效率高,适合大面积制备。

三、涂膜稳定性、耐刮伤性良好

因为表面的纳米 SiO_2 粒子与聚氨酯表面的双键交联,相当于被“钉”在涂膜表面,而且纳米 SiO_2 粒子之间也通过偶联剂交联,因此赋予超疏水表面很好的耐稳定性和刮伤性。

具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的详细描述。

[0026] 但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于下述实施例。

[0027] 实施例 1:

选用 20 克纳米 SiO_2 ,用 5mol/L 盐酸在超声波反应器中活化,过滤烘干后加入到无水乙醇中,加入少量蒸馏水,再按 1:1 摩尔比加入 3 克偶联剂,回流温度下反应 5 小时后,将产品洗涤过滤烘干,即得含双键的纳米二氧化硅粒子。将改性后的纳米 SiO_2 加入到超临界 CO_2 反应釜中,在 90℃和 16 M Pa 下磁力搅拌 30min。采用喷嘴喷涂到水性聚氨酯漆表面,采用 60℃的热空气烘干,时间为 100 分钟,所获涂层厚度约 100 μm ,接触角为 169°。

[0028] 实施例 2:

选用 20 克纳米 SiO_2 ,用 3mol/L 盐酸在超声波反应器中活化,过滤烘干后加入到无水乙醇中,加入少量蒸馏水,再按 1:1 摩尔比加入 4 克偶联剂,回流温度下反应 7 小时后,将产品洗涤过滤烘干,即得含双键的纳米二氧化硅粒子。将改性后的纳米 SiO_2 加入到超临界 CO_2 反应釜中,在 100℃和 16 M Pa 下磁力搅拌 30min。采用喷嘴喷涂到水性聚氨酯漆表面,采用 60℃的热空气烘干,时间为 60 分钟,所获涂层厚度约 100 μm ,接触角为 166°。

[0029] 实施例 3:

选用 20 克纳米 SiO_2 , 用 5mol/L 盐酸在超声波反应器中活化, 过滤烘干后加入到无水乙醇中, 加入少量蒸馏水, 再按 1:1 摩尔比加入 3 克偶联剂, 回流温度下反应 10 小时后, 将产品洗涤过滤烘干, 即得含双键的纳米二氧化硅粒子。将改性后的纳米 SiO_2 加入到超临界 CO_2 反应釜中, 在 80°C 和 16 MPa 下磁力搅拌 30min。采用喷嘴喷涂到水性聚氨酯漆表面, 采用常温自然干燥, 时间为 72 小时, 所获涂层厚度约 100 μm , 接触角为 158°。