



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101838496 A

(43) 申请公布日 2010.09.22

(21) 申请号 201010145642.2

(22) 申请日 2010.04.09

(71) 申请人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市中山北路 200 号

(72) 发明人 陈苏 王丽芳 杨胜洋 陈莉

(74) 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任
公司 32218

代理人 徐冬涛 袁正英

(51) Int. Cl.

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

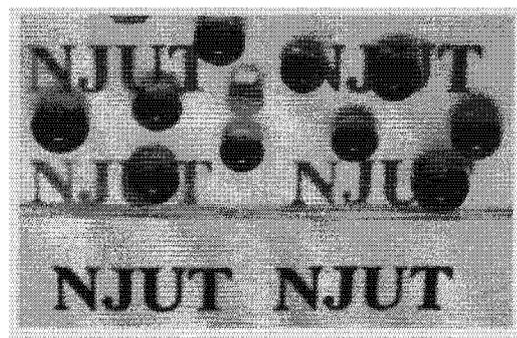
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种超疏水聚氨酯/氧化物纳米粒子杂化涂层材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种超疏水聚氨酯/氧化物纳米粒子杂化涂层及其制备方法;选用了原料广泛易得的氧化物纳米粒子、硅烷偶联剂和聚氨酯利用自组装法制备了接触角为 140° - 168° , 滚动角为 1 - 20° , 可见光透过性好的超疏水涂层。本发明解决了当前制备透明超疏水涂层中多需极低表面能的全氟硅烷修饰、生产成本高、工艺复杂、不能规模化生产的问题。该方法所用工艺简单、原料易得、成本低廉, 制备的超疏水涂层可作为玻璃等固体表面的防尘、防雾保护涂层, 也可以作为微电子器件、传感器等中的防水绝缘层使用。



1. 一种超疏水聚氨酯 / 氧化物纳米粒子杂化涂层材料,其特征在于超疏水表面杂化材料的表面水接触角为 140° - 168° ,滚动角为 $1-20^{\circ}$;其原料组分为改性超疏水氧化物纳米粒子溶液和聚氨酯溶液;其中聚氨酯和改性超疏水氧化物纳米粒子的质量比为 $1-8 : 1$;所述的改性超疏水氧化物纳米粒子溶液由以下步骤制得:

A. 氧化物纳米粒子预处理:称取氧化物纳米粒子于烘箱中干燥后与溶剂混合,超声分散均匀后加入反应器,升温,随后加入硅烷偶联剂,搅拌均匀升温回流反应;最后将产物经无水乙醇洗涤并离心分离,经真空干燥得改性氧化物纳米粒子,置于干燥器中备用;

B. 超疏水氧化物纳米粒子溶液的制备:取上述改性氧化物纳米粒子超声分散于溶剂中配成氧化物纳米粒子溶液;随后将为改性氧化物纳米粒子重量的 $0.75-2$ 倍的含疏水链化学物质分散在溶剂中,在磁力搅拌下加至氧化物纳米粒子溶液中,制得超疏水氧化物纳米粒子混合溶液,控制混合溶液的质量固含量为 $1-5\%$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的涂层材料,其特征在于步骤 A 中所述的氧化物纳米粒子为纳米二氧化硅、纳米三氧化二铝、纳米二氧化钛或纳米二氧化锆;粒径 $1-1000\text{nm}$;步骤 A 所述的溶剂为甲苯、二甲苯、N, N- 二甲基甲酰胺、环己烷、二氯甲烷中的一种或几种;溶剂用量为氧化物纳米粒子重量的 $10-50$ 倍;所述的硅烷偶联剂为 γ - 缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、聚二甲硅基氧烷中的一种或几种,偶联剂用量为氧化物纳米粒子重量的 $0.5-5$ 倍。

3. 根据权利要求 1 所述的涂层材料,其特征在于步骤 A 中超声分散后升温至 $60-100^{\circ}\text{C}$;加入硅烷偶联剂,升温至 $100-140^{\circ}\text{C}$ 回流反应 $6-12$ 小时。

4. 根据权利要求 1 所述的涂层材料,其特征在于步骤 B 中配成超疏水氧化物纳米粒子溶液中的溶剂为甲苯、二甲苯、N, N- 二甲基甲酰胺、环己烷、二氯甲烷中的一种或几种;含疏水链化学物质为 C8-C22 的酰胺、C8-C22 的烷基三氯硅烷、C8-C22 的烷基三烷氧基硅烷、C6-C12 的含氟脂肪酸、四氢全氟 C6-C12 的烷基三氯硅烷、四氢全氟或 C6-C12 烷基三烷氧基硅烷中的一种或几种;溶解含疏水链化学物质的溶剂为四氢呋喃、N, N- 二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺、三氯甲烷、二氯甲烷、正己烷、环己烷、烷基环己烷或四氯化碳。

5. 根据权利要求 1 所述的涂层材料,其特征在于所述的聚氨酯溶液的质量固含量为 $1-15\%$;溶剂为丙酮、甲乙酮、环己酮、醋酸乙酯、二氯甲烷、四氢呋喃、N, N- 二甲基甲酰胺、二氧六环中的一种或几种。

6. 一种制备如权利要求 1 所述超疏水聚氨酯 / 氧化物纳米粒子杂化涂层材料的方法,其具体步骤如下:(1) 配制聚氨酯溶液,将改性的超疏水氧化物纳米粒子混合溶液与聚氨酯溶液,按改性的超疏水氧化物纳米粒子与聚氨酯质量比为 $1 : 1-8$ 的比例混合,搅拌均匀后反应,通过浓缩以除去多余溶剂,即制得透明超疏水表面涂层剂;

(2) 涂层热处理:将透明超疏水表面涂层剂涂覆在基底材料表面,在 $30-80^{\circ}\text{C}$ 中烘干至溶剂完全挥发,即制得具有透明超疏水性能的改性聚氨酯 / 氧化物纳米粒子涂层。

7. 根据权利要求 6 所述方法,其特征在于所述的基底材料为金属、无机或有机的致密或多孔材料。

8. 根据权利要求 7 所述方法,其特征在于所述的基底材料为为铝箔、玻璃、硅、陶瓷、半导体或高分子材料。

9. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征涂覆方式为喷涂法、旋转涂覆法、提拉法或者滴

液注膜法。

10. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于反应条件为超声或60-120℃加热回流;浓缩方式为减压蒸馏或者加热抽真空;涂层的烘干温度为40-65℃。

一种超疏水聚氨酯 / 氧化物纳米粒子杂化涂层材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于超疏水涂层制备技术领域,更具体的说,涉及一种超疏水聚氨酯 / 氧化物纳米粒子杂化涂层及其制备方法。

背景技术

[0002] 超疏水(表面静态接触角大于 150°)涂层具有防水、防污染、防氧化、自清洁等性能,因而备受人们关注。而透明超疏水涂层,不仅具备超疏水表面的性质而且具有很好的可见光透过性,用于室外光电及显示设备,高层建筑的自清洁玻璃,作为汽车、飞机等的挡风玻璃等,具有着巨大的应用价值。

[0003] 目前透明超疏水涂层的研究并不多,制备方法主要包括溶胶-凝胶法、相分离法、自组装法以及等离子体法等。

[0004] 溶胶-凝胶法如专利 CN200710070728.1 将透明基体材料提拉法浸入溶胶凝胶法有机铝盐螯合制得的溶胶中制备透明薄膜;Naka jimaA 等(Adv Mater. 1999, (11): 1365-1368) 将可升华的粉状化合物 $Al(C_2H_7O_2)_3$ 加入到硅溶胶或铝溶胶制备透明涂层,这些均需经热处理得到一定粗糙度后用极低自由能全氟烷基氯硅烷或全氟烷基烷氧基硅烷修饰,从而制得透明的高疏水性涂层。而 H. M. Shang 等(Thin Solid Films. 2005, (472): 37-43) 则用 TEOS、MPS、MTES 为原料,经水解得到的硅溶胶浸涂于玻片表面后在 CTMS 和 TFCS 的作用下进行自组装,形成的硅基透明薄膜透明度均高于 90%,其中最大的接触角达到近 165° 。

[0005] 等离子体法如 Hozumi 等(Thin Solid Films. 1997, 303 :222 ~ 225) 采用化学气相沉积(CVD)法使沉积膜的表面获得一定粗糙度后,以含有全氟烷基的硅烷作为气源,经等离子体处理制得透明的超疏水性薄膜。李国兴等(Applied Surface Science. 2008, (254): 5299-5303) 则利用磁控溅射技术将氮化硼薄膜沉积到硅基表面,然后通过 CF_4 等离子体处理在表面获得了双尺度的粗糙度,获得了接触角为 159° 的透明超疏水薄膜。

[0006] 自组装法如 Javier Bravo 等(Langmuir. 2007, (23) :7293-7298) 利用 LBL 自组装法在玻片表面浸涂三层,首先吸附层为 PAH/SPS,增强了聚合物和纳米粒子的结合力;中间层为 PAH/ 二氧化硅(50+20nm),提供超疏水所需的双尺度的粗糙度结构;顶层为 PAH/ 二氧化硅(20nm),通过硅烷降低薄膜的表面自由能。该薄膜的接触角为 160° ,后退角小于 10° ,并且光学透过率在可见光区域高于 90%。专利 CN200910066706.7 则将带负电氧化物纳米粒子和阳离子聚合物 LBL 层层组装,尽管透光率很高,但工艺繁琐,且需在 $400^\circ C$ 高温烧结后用低表面能的长链全氟硅烷以化学沉积法修饰,原料昂贵且条件苛刻;而专利 CN200810218808.1 将二氧化硅胶体电泳沉积到导电玻璃上,透光率高,但不能进行大范围的制备。

[0007] 上述涂层方法制备工艺复杂,成本昂贵,而且需要苛刻的化学条件及工艺,或者用较为昂贵的氟硅烷进行表面修饰,这些都限制了超疏水涂层在工业上的广泛应用。因此,需

要一种操作简单,原料易得,成本较低并可以规模化制备和应用的透明超疏水表面的方法。

发明内容

[0008] 本发明的目的提出了一种超疏水聚氨酯/氧化物纳米粒子杂化涂层材料,本发明的另一目的还提供了上述材料的制备方法,解决了当前制备透明超疏水涂层中多需极低表面能的全氟硅烷修饰、生产成本低、工艺复杂、不能规模化生产的问题。

[0009] 实现本发明目的的技术方案是:一种超疏水聚氨酯/氧化物纳米粒子杂化涂层材料,其特征在于超疏水杂化涂层材料的表面水接触角为 140° – 168° ,滚动角为 1 – 20° ;其原料组分为改性超疏水氧化物纳米粒子溶液和聚氨酯溶液;其中聚氨酯和改性超疏水氧化物纳米粒子的质量比为 1 – 8 : 1 ;所述的改性超疏水氧化物纳米粒子溶液由以下步骤制得:

[0010] A. 氧化物纳米粒子预处理:称取氧化物纳米粒子于烘箱中干燥后与溶剂混合,超声分散均匀后加入反应器,升温,随后加入硅烷偶联剂,搅拌均匀升温回流反应;最后将产物经无水乙醇洗涤并离心分离,经真空干燥得改性氧化物纳米粒子,置于干燥器中备用;

[0011] B. 超疏水氧化物纳米粒子溶液的制备:取上述改性氧化物纳米粒子超声分散于溶剂中配成氧化物纳米粒子溶液;随后将为改性氧化物纳米粒子重量的 0.75 – 2 倍的含疏水链化学物质分散在溶剂中,在磁力搅拌下加至氧化物纳米粒子溶液中,制得超疏水氧化物纳米粒子混合溶液,控制混合溶液的质量固含量为 1 – 5% 。

[0012] 其中步骤A中所述的氧化物纳米粒子为纳米二氧化硅、纳米三氧化二铝、纳米二氧化钛或纳米二氧化锆;粒径 1 – 1000 nm;优选纳米二氧化硅;步骤A所述的溶剂为甲苯、二甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、环己烷、二氯甲烷中的一种或几种;溶剂用量为氧化物纳米粒子重量的 10 – 50 倍;所述的硅烷偶联剂为 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、聚二甲硅基氧烷中的一种或几种,偶联剂用量为氧化物纳米粒子重量的 0.5 – 5 倍。

[0013] 优选步骤A中超声分散后升温至 60 – 100°C ;加入硅烷偶联剂,升温至 100 – 140°C 回流反应 6 – 12 小时。

[0014] 优选步骤B中配成超疏水氧化物纳米粒子溶液中的溶剂为甲苯、二甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、环己烷、二氯甲烷中的一种或几种;含疏水链化学物质为 $C8$ – $C22$ 的酰胺、 $C8$ – $C22$ 的烷基三氯硅烷、 $C8$ – $C22$ 的烷基三烷氧基硅烷、 $C6$ – $C12$ 的含氟脂肪酸、四氢全氟 $C6$ – $C12$ 的烷基三氯硅烷、四氢全氟或 $C6$ – $C12$ 烷基三烷氧基硅烷中的一种或几种;溶解含疏水链化学物质的溶剂为四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺、三氯甲烷、二氯甲烷、正己烷、环己烷、烷基环己烷或四氯化碳;优选溶解含疏水链化学物质的溶剂为四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、三氯甲烷或二氯甲烷。

[0015] 本发明所述的聚氨酯为溶剂型聚氨酯;优选聚氨酯溶液的质量固含量为 1 – 15% ;溶剂为丙酮、甲乙酮、环己酮、醋酸乙酯、二氯甲烷、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、二氧六环中一种或几种;优选为四氢呋喃或N,N-二甲基甲酰胺。

[0016] 本发明还提供了上述超疏水聚氨酯/氧化物纳米粒子杂化涂层材料的方法,其具体步骤如下:(1) 配制聚氨酯溶液,将改性的超疏水氧化物纳米粒子混合溶液与聚氨酯溶液,按改性的超疏水氧化物纳米粒子与聚氨酯质量比为 1 : 1 – 8 的比例混合,搅拌均匀后反

应,通过浓缩以除去多余溶剂,即制得透明超疏水表面涂层剂;

[0017] (2) 涂层热处理:将透明超疏水表面涂层剂涂覆在基底材料表面,在 30-80℃中烘干至溶剂完全挥发,即制得具有透明超疏水性能的改性聚氨酯/氧化物纳米粒子涂层。

[0018] 所述的基底材料为金属、无机或有机的致密或多孔材料。优选基底材料为铝箔、玻璃、硅、陶瓷、半导体或高分子材料。

[0019] 优选反应条件为超声或 60-120℃加热回流;浓缩方式为减压蒸馏或者加热抽真空。

[0020] 涂层过程的选择可根据被处理的基体材料大小及几何形状进行选择。其中涂覆方式可为喷涂法、旋转涂覆法、提拉法或者滴液注膜法。如喷涂法适用于处理面积大且不受被处理面的几何形状限制;旋转涂膜及滴液法适用于相对面积较小的平面;提拉法对基体材料几何形状限制也不大,可直接浸入涂层剂中进行 10-16h 的自组装化学反应。

[0021] 无论选用何种涂覆方式将透明超疏水表面涂层剂涂覆在基底材料表面,经简单热处理,烘干至溶剂完全挥发,即制得具有透明超疏水性能的聚氨酯/改性氧化物纳米粒子涂层,优选涂层的烘干温度为 40-65℃,所得材料表面的水接触角为 140-168°,一般为 155°左右,滚动角为 1-20°。

[0022] 有益效果:

[0023] 1. 涂层剂制备的原料易得,成本低,所需设备及制备工艺简单,成膜温度较低,并且通过简单的涂层法就可以获得透明超疏水表面,使用方便,效果稳定。

[0024] 2. 本发明方法制备的透明超疏水涂层,具有较大的表面接触角(大于 150°)和较小的滚动角,水珠在上面能自由滚动并带走表面灰尘从而实现自洁功能;

[0025] 3. 本发明制备的透明超疏水涂层,具有良好的可见光透过性,平均可见光透过率大于 60%。

[0026] 4. 疏水性氧化物纳米粒子如二氧化硅除具备疏水性质之外,还具有硬度高、耐磨、绝热性好、介电常数低、化学稳定性好等特点,在微电子器件、光学薄膜器件、传感器等领域有很好的发展前景。

[0027] 5. 本发明方法制备的透明超疏水涂层,可用于汽车、飞机、航天器等挡风玻璃、建筑幕墙等场合,同时可作为玻璃等固体表面的防尘、防雾保护涂层,也可以作为微电子器件、传感器等中的防水绝缘层使用。

附图说明

[0028] 图 1 是采用本发明方法制备得到的透明超疏水涂层不同放大倍数下的扫描电镜图。图 a 为放大 600 倍的电镜图,图 b 为放大 10000 倍的电镜图。

[0029] 图 2 是接触角测定仪得到的放大图片。图 c 为水滴在表面的接触角(水滴体积: 5 μL),图 d 为相应滚动角(水滴体积:9 μL)。

[0030] 图 3 是透明超疏水涂层的数码照片。

[0031] 图 4 是实施例 2 所制得的透明超疏水涂层的扫描电镜图。图 e 为放大 600 倍的电镜图,图 f 为放大 2500 倍的电镜图。

具体实施方式

[0032] 以下结合实施例对本发明作进一步详细描述。

[0033] 扫描电镜照片由荷兰 Philips-FEI 公司产 QUANTA200 扫描电镜测得。

[0034] 接触角数据由 Drop Shape Analysis System G10/DSA100 (KRÜSS, Germany) 液滴形貌分析仪测得。

[0035] 可见光透过率由 Perkin Elmer Lambda20 型紫外可见光仪测得。

[0036] 下面给出本发明的具体实施例,但本发明并不仅仅限定于这些实施例,这些实施例不构成对本发明权利要求饱和范围的限制。

[0037] 实施例 1

[0038] 1. 纳米二氧化硅预处理

[0039] 称取 3g 沉淀法纳米二氧化硅 (平均粒径 50nm, 比表面积 150m²/g), 于 100℃ 烘箱中干燥 2 小时后与 30g 甲苯置于 250ml 的三口烧瓶中超声分散均匀; 升温至 80℃, 滴加由 20g 甲苯水解的 6.4g γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷, 滴加时间 30 分钟, 继续搅拌 30 分钟后, 升温至 110℃ 回流 10 小时, 使其充分反应; 最后将产物用无水乙醇洗涤 4 次并离心分离, 经 110℃ 的真空烘箱中干燥 17 小时得改性二氧化硅, 置于干燥器中备用。

[0040] 2. 超疏水二氧化硅的制备:

[0041] 取上述经过处理的改性二氧化硅 1.5g 超声分散于 75g 甲苯中配成二氧化硅溶液; 随后将 2.25g 十八酰胺超声分散于 50g N,N-二甲基甲酰胺中, 在磁力搅拌器 80r/min 转速下缓慢加至二氧化硅溶液中并搅拌 15min, 制得超疏水二氧化硅混合溶液。将超疏水二氧化硅混合溶液滴涂于玻璃片上在 25℃ 下自然干燥, 得具有超疏水性能的改性纳米二氧化硅薄膜, 其表面水接触角为 150°, 滚动角为 10°。

[0042] 3. 涂层溶液的配制

[0043] 将超疏水二氧化硅混合溶液加至聚氨酯溶液中, 置于高功率数控超声波清洗器 KQ-200KDE 在 100W 功率下超声 45 分钟即制得透明超疏水表面涂层剂, 其中聚氨酯溶液为 6g 聚氨酯磁力搅拌溶解于 50g N,N-二甲基甲酰胺中配得。

[0044] 4. 在基体材料上制备透明超疏水涂层

[0045] 聚氨酯 / 二氧化硅涂层剂滴涂于玻璃片上, 在 55℃ 烘箱中静置烘干既得透明超疏水涂层。

[0046] 附图 1 为涂层表面的扫描电镜照片。如附图 2 所示, 该涂层的表面水接触角达 160°, 滚动角 2.1°, 同时涂层具有良好的可见光透过性, 平均可见光透过率达 67%。透明超疏水玻璃实物图如附图 3 所示, 将所得到的透明超疏水玻璃放在图片上, 下面图片清晰可见, 并且水滴在表面上易于滚落。

[0047] 实施例 2

[0048] 1. 纳米二氧化硅预处理

[0049] 称取 3g 沉淀法纳米二氧化硅 (平均粒径 50nm, 比表面积 150m²/g), 于 100℃ 烘箱中干燥 2 小时后与 150g 甲苯置于 500ml 的三口烧瓶中超声至分散均匀; 升温至 70℃, 滴加由 20g 甲苯水解的 15g γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷, 滴加时间 30 分钟, 继续搅拌 30 分钟后, 升温至 110℃ 回流 5 小时, 使其充分反应; 最后将产物用无水乙醇洗涤 4 次并离心分离, 经 110℃ 的真空烘箱中干燥 17 小时得改性二氧化硅, 置于干燥器中备用。

[0050] 2. 超疏水二氧化硅的制备:

[0051] 取上述经过处理的改性二氧化硅 0.2g 超声分散于 15g 甲苯中配成二氧化硅溶液;

随后将 0.3g 十八酰胺超声分散于 15g N,N-二甲基甲酰胺中,在磁力搅拌器 80r/min 转速下加至二氧化硅溶液中并搅拌 30min,制得超疏水二氧化硅混合溶液。将玻璃片浸没于超疏水二氧化硅混合溶液自组装反应 5h 后于 20℃ 下自然干燥,得具有超疏水性能的改性纳米二氧化硅薄膜,其表面水接触角为 151°,滚动角为 13°。

[0052] 3. 涂层溶液的配制

[0053] 将超疏水二氧化硅混合溶液加至聚氨酯溶液中,置于高功率数控超声波清洗器 KQ-200KDE 在 100W 功率下超声 50min 即制得透明超疏水表面涂层剂,其中聚氨酯溶液为 1.6g 聚氨酯磁力搅拌溶解于 20g N,N-二甲基甲酰胺中配得。

[0054] 4. 在基体材料上制备透明超疏水涂层

[0055] 将玻璃片提拉法浸没于聚氨酯/二氧化硅涂层剂中自组装反应 5h,在 45℃ 烘箱中静置烘干既得透明超疏水涂层。

[0056] 该涂层的表面水接触角达 154°,滚动角 2°,同时涂层具有良好的可见光透过性,平均可见光透过率达 73%。

[0057] 实施例 3

[0058] 1. 纳米二氧化硅预处理

[0059] 称取 3g 气相法纳米二氧化硅(平均粒径 30nm,比表面积 380m²/g),于 100℃ 烘箱中干燥 2 小时后与 90g N,N-二甲基甲酰胺置于 250ml 的三口烧瓶中超声至分散均匀;升温至 90℃,滴加由 20g 甲苯水解的 6.4g γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷,滴加时间 30 分钟,继续搅拌 30 分钟后,升温至 120℃ 回流 10 小时,使其充分反应;最后将产物用无水乙醇洗涤 5 次并离心分离,经 110℃ 的真空烘箱中干燥 17 小时得改性二氧化硅,置于干燥器中备用。

[0060] 2. 超疏水二氧化硅的制备:

[0061] 取上述经过处理的改性二氧化硅 0.2g 超声分散于 10g 甲苯中配成二氧化硅溶液;随后将 0.3g 十八酰胺超声分散于 8g N,N-二甲基甲酰胺及 2g 甲苯的混合溶剂中,在磁力搅拌器 90r/min 转速下逐滴加至二氧化硅溶液中并搅拌 30min,制得超疏水二氧化硅混合溶液。将超疏水二氧化硅混合溶液滴涂在铝箔上于 36℃ 下干燥,得具有超疏水性能的改性纳米二氧化硅薄膜,其表面水接触角为 151°,滚动角为 15°。

[0062] 3. 涂层溶液的配制

[0063] 将超疏水二氧化硅混合溶液滴加至聚氨酯溶液中于 90℃ 搅拌回流即制得透明超疏水表面涂层剂,其中聚氨酯溶液为 1.2g 聚氨酯磁力搅拌溶解于 50g N,N-二甲基甲酰胺中配得。

[0064] 4. 在基体材料上制备透明超疏水涂层

[0065] 聚氨酯/二氧化硅涂层剂滴涂于铝箔上,在 45℃ 烘箱中静置烘干既得透明超疏水涂层。

[0066] 该涂层的表面水接触角达 152°,滚动角 2°,同时涂层具有良好的可见光透过性,平均可见光透过率达 62%。附图 4 为涂层表面的扫描电镜照片。

[0067] 实施例 4

[0068] 1. 纳米二氧化硅预处理

[0069] 称取 3g 气相法纳米二氧化硅(平均粒径 30nm,比表面积 380m²/g),于 100℃ 烘箱

中干燥 2 小时后与 90g N, N- 二甲基甲酰胺置于 250ml 的三口烧瓶中超声至分散均匀 ; 升温至 90℃, 滴加由 20g 甲苯水解的 6.4g γ - 缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷, 滴加时间 30 分钟, 继续搅拌 30 分钟后, 升温至 120℃ 回流 10 小时, 使其充分反应 ; 最后将产物用无水乙醇洗涤 4 次并离心分离, 经 110℃ 的真空烘箱中干燥 17 小时得改性二氧化硅, 置于干燥器中备用。

[0070] 2. 超疏水二氧化硅的制备 :

[0071] 取上述经过处理的改性二氧化硅 0.2g 超声分散于 10g 甲苯中配成二氧化硅溶液 ; 随后将 0.15g C12 的含氟脂肪酸超声分散于 8g N, N- 二甲基甲酰胺及 2g 甲苯的混合溶剂中, 在磁力搅拌器 80r/min 转速下缓慢加至二氧化硅溶液中并搅拌 30min, 制得超疏水二氧化硅混合溶液。将超疏水二氧化硅混合溶液喷涂在铝箔上于 36℃ 下干燥, 得具有超疏水性能的改性纳米二氧化硅薄膜, 其表面水接触角为 153°, 滚动角为 15° 。

[0072] 3. 涂层溶液的配制

[0073] 将超疏水二氧化硅混合溶液滴加至聚氨酯溶液中于 90℃ 搅拌回流即制得透明超疏水表面涂层剂, 其中聚氨酯溶液为 1.8g 聚氨酯磁力搅拌溶解于 50g N, N- 二甲基甲酰胺中配得。

[0074] 4. 在基体材料上制备透明超疏水涂层

[0075] 聚氨酯 / 二氧化硅涂层剂喷涂于铝箔上, 在 45℃ 烘箱中静置烘干既得透明超疏水涂层。

[0076] 该涂层的表面水接触角达 155°, 滚动角 7°, 同时涂层具有良好的可见光透过性, 平均可见光透过率达 65%。

[0077] 实施例 5

[0078] 1. 纳米三氧化二铝预处理

[0079] 称取 3g 纳米三氧化二铝 (平均粒径 50nm), 于 100℃ 烘箱中干燥 2 小时后与 30g 甲苯置于 250ml 的三口烧瓶中超声分散均匀 ; 升温至 80℃, 滴加由 20g 甲苯水解的 6.4g γ - 氨丙基三乙氧基硅烷, 滴加时间 30 分钟, 继续搅拌 30 分钟后, 升温至 110℃ 回流 10 小时, 使其充分反应 ; 最后将产物用无水乙醇洗涤 4 次并离心分离, 经 110℃ 的真空烘箱中干燥 17 小时得改性三氧化二铝, 置于干燥器中备用。

[0080] 2. 超疏水三氧化二铝的制备 :

[0081] 取上述经过处理的改性三氧化二铝 1g 超声分散于 100g 甲苯中配成三氧化二铝溶液 ; 随后将 1.5g 硬脂酸超声分散于 100g N, N- 二甲基甲酰胺中, 在磁力搅拌器 80r/min 转速下缓慢加至三氧化二铝溶液中并搅拌 15min, 制得超疏水三氧化二铝混合溶液。抽真空以除去多余溶剂后将超疏水三氧化二铝混合溶液滴涂在陶瓷上于 25℃ 下自然干燥, 得具有超疏水性能的改性纳米三氧化二铝薄膜, 其表面水接触角为 150°, 滚动角为 6° 。

[0082] 3. 涂层溶液的配制

[0083] 将超疏水三氧化二铝混合溶液加至聚氨酯溶液中, 高功率数控超声波清洗器 KQ-200KDE 在 100W 功率下超声 45 分钟即制得透明超疏水表面涂层剂, 其中聚氨酯溶液为 16g 聚氨酯磁力搅拌溶解于 70g N, N- 二甲基甲酰胺中配得, 涂层剂抽真空以除去多余溶剂。

[0084] 4. 在基体材料上制备透明超疏水涂层

[0085] 聚氨酯 / 三氧化二铝涂层剂滴涂于聚四氟乙烯板上, 在 50℃ 烘箱中静置烘干既得透明超疏水涂层。

[0086] 实施例 6

[0087] 1. 纳米二氧化钛预处理

[0088] 称取 3g 纳米二氧化钛 (平均粒径 50nm), 于 100℃ 烘箱中干燥 2 小时后与 150g 甲苯置于 500ml 的三口烧瓶中超声至分散均匀 ; 升温至 70℃, 滴加由 20g 甲苯水解的 15g (3- 环氧丙基丙氧基) 三甲氧基硅烷, 滴加时间 30 分钟, 继续搅拌 30 分钟后, 升温至 110℃ 回流 5 小时, 使其充分反应 ; 最后将产物用无水乙醇洗涤 4 次并离心分离, 经 110℃ 的真空烘箱中干燥 17 小时得改性二氧化钛, 置于干燥器中备用。

[0089] 2. 超疏水二氧化钛的制备 :

[0090] 取上述经过处理的改性二氧化钛 0.2g 超声分散于 8g 甲苯中配成二氧化钛溶液 ; 随后将 0.2g C12 的含氟脂肪酸超声分散于 8g N, N- 二甲基甲酰胺中, 在磁力搅拌器 80r/min 转速下加至二氧化钛溶液中并搅拌 30min, 制得超疏水二氧化钛混合溶液。将超疏水二氧化钛混合溶液提拉法以涂覆在聚四氟乙烯板上于 20℃ 下自然干燥, 得具有超疏水性能的改性纳米二氧化钛薄膜, 其表面水接触角为 151°, 滚动角为 13° 。

[0091] 3. 涂层溶液的配制

[0092] 将超疏水二氧化钛混合溶液加至聚氨酯溶液中, 高功率数控超声波清洗器 KQ-200KDE 在 100W 功率下超声 50min 即制得透明超疏水表面涂层剂, 其中聚氨酯溶液为 3g 聚氨酯磁力搅拌溶解于 20g N, N- 二甲基甲酰胺中配得。

[0093] 4. 在基体材料上制备透明超疏水涂层

[0094] 聚氨酯 / 二氧化钛涂层剂滴涂于铝箔上, 在 32℃ 恒温干燥既得透明超疏水涂层。

[0095] 该涂层的表面水接触角达 150°, 滚动角 16°, 同时涂层具有良好的可见光透过性, 平均可见光透过率达 60%。

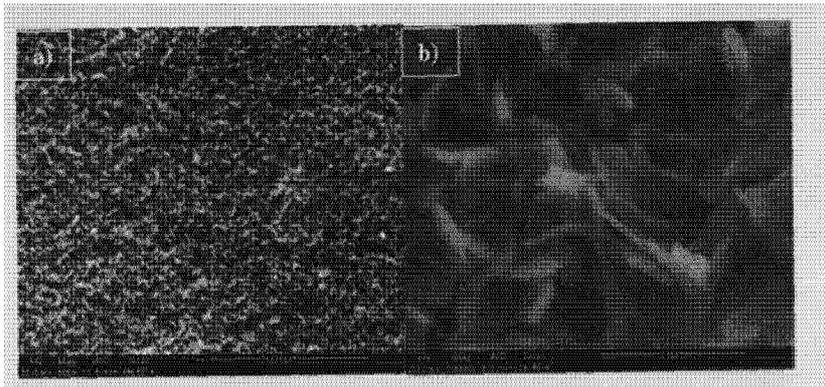


图 1

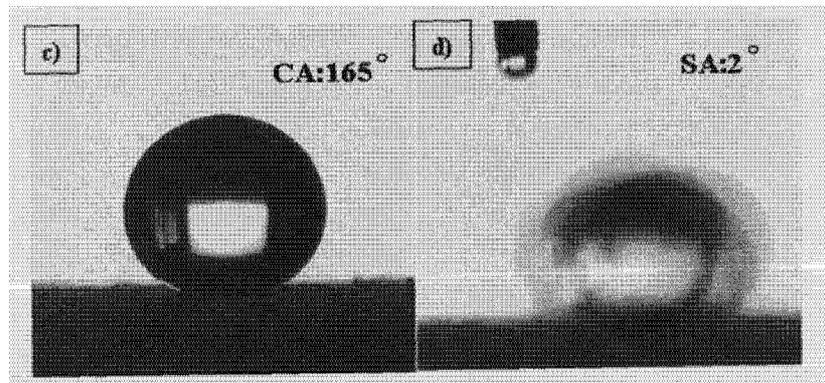


图 2

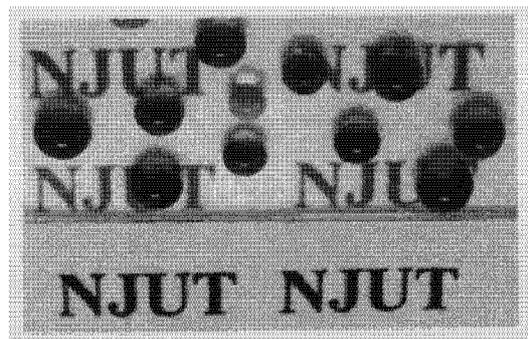


图 3

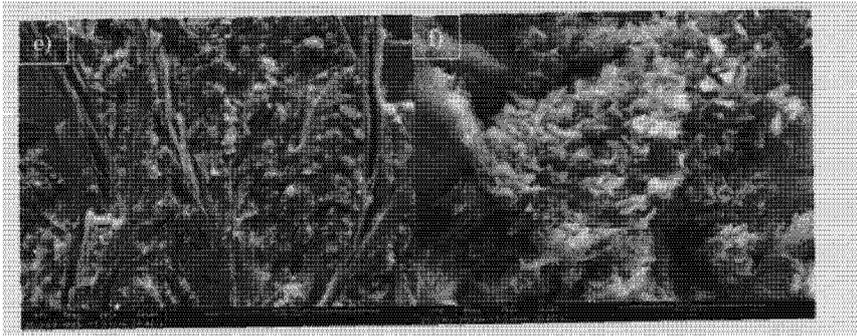


图 4