

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104947169 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201510345896. 1

(22) 申请日 2015. 06. 19

(71) 申请人 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.

C25D 13/02(2006. 01)

C25D 13/10(2006. 01)

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 SiO₂ 粉末，而后采用电泳技术在金属基体上沉积得到超疏水 SiO₂ 薄膜。电泳基体主要包括镀锌钢、铝、镁、钛及其合金。超疏水 SiO₂ 粉末由纳米级 SiO₂ 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 SiO₂ 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 SiO₂ 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, 将后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 SiO₂ 粉末; 其中每 100ml 乙醇或者丙酮中添加 1 ~ 3g 纳米级 SiO₂ 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 SiO₂ 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 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° , 滚动角小于 10° 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 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 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:

一种超疏水薄膜的制备方法, 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_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, 将后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_2 粉末; 其中每 100ml 乙醇或者丙酮中添加 1 ~ 3g 纳米级 SiO_2 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_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;

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。

[0007] 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。

[0008] 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 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

[0009] 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

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)；

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)；

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

[0010] 一种超疏水薄膜的制备方法，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_2 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，将后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_2 粉末；其中每 100ml 乙醇或者丙酮中添加 1 ~ 3g 纳米级 SiO_2 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_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；

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。

[0011] 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。

[0012] 实施例 1

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。

[0013] 制备疏水性 SiO_2 溶液的配制 : 溶液 1 组成 : 称取 1g 纳米 SiO_2 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。

[0014] 电泳涂层溶液的配制 : 称取适量上述制备的疏水性 SiO_2 粉末分散到丙酮(或乙醇)中, 其中疏水性 SiO_2 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。

[0015] 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。

[0016] 对 SiO_2 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质; 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质。

[0017] 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_2 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^2)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。

[0018] 实施例 2

本实施例中其他步骤与实施例 1 类似, 但制备疏水性 SiO_2 溶液的配制过程中, 溶液 1 组成为 : 称取 3g 纳米 SiO_2 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_2 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 °。

[0019] 实施例 3

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。

[0020] 实施例 4

具体实施步骤与实施例 1 类似, 改变疏水性 SiO_2 纳米颗粒的浓度, 制备得到疏水性薄膜。疏水性 SiO_2 纳米颗粒的浓度与薄膜厚度以及接触角关系如下表所示 :

表 1 电泳沉积液中疏水性 SiO₂ 浓度与接触角和浓度关系

m (SiO ₂) %	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

实施例 5

具体实施步骤与实施例 1 类似，超疏水 SiO₂ 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。

[0021] 表 2 电泳沉积液中疏水性 SiO₂ 浓度与接触角和浓度关系

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

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。

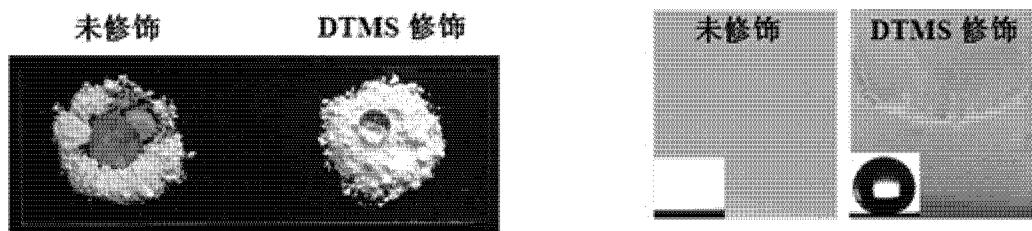


图 1 (a)

图 1 (b)

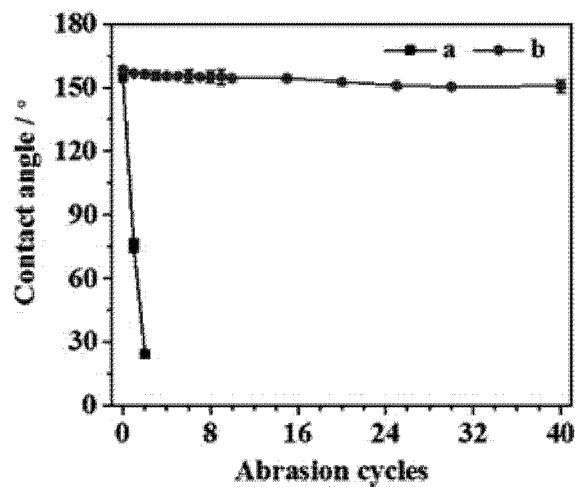


图 2

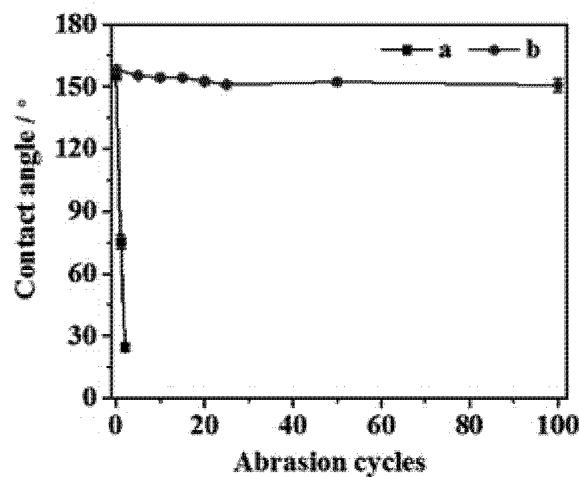


图 3