



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102099428 A

(43) 申请公布日 2011.06.15

(21) 申请号 200980125284.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009.06.30

C09D 133/04 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09D 183/02 (2006.01)

61/077143 2008.06.30 US

C09D 5/00 (2006.01)

B05D 5/00 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

B05D 7/00 (2006.01)

2010.12.30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/049205 2009.06.30

(87) PCT申请的公布数据

W02010/033288 EN 2010.03.25

(71) 申请人 STC.UNM 公司

地址 美国新墨西哥州

(72) 发明人 D·J·基泽尔 C·J·布林克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 范赤 艾尼瓦尔

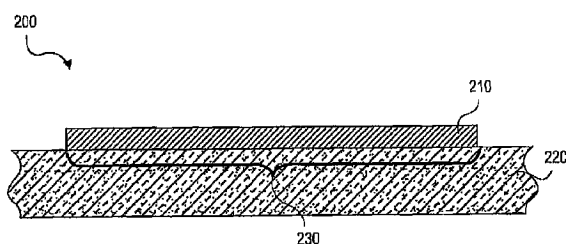
权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

耐久的聚合物-气凝胶基超疏水涂层：一种复合材料

(57) 摘要

本发明提供了聚合物-气凝胶复合涂层,包含聚合物-气凝胶复合涂层的器件和制品,以及制备聚合物-气凝胶复合物的方法。示例性的制品可以包括表面,其中表面包括至少一个区域和置于该至少一个区域之上的聚合物-气凝胶复合涂层,其中聚合物-气凝胶复合涂层具有至少大约 140° 的水接触角和小于大约 1° 的接触角滞后。聚合物-气凝胶复合涂层可以包括聚合物和超高水含量催化聚硅酸酯气凝胶,聚硅酸酯气凝胶包括具有用甲硅烷基化试剂衍生的表面官能团的二氧化硅颗粒的三维网络和多个孔隙。



1. 一种制备聚合物-气凝胶复合涂层的方法,其包括:

提供一种超疏水涂料溶液,超疏水涂料溶液包括分散在第一溶剂当中的表面衍生的聚硅酸酯气凝胶,其中聚硅酸酯气凝胶包括具有用甲硅烷基化试剂衍生的表面官能团的二氧化硅颗粒的三维网络;

将聚合物溶液加入到超疏水涂料溶液当中从而形成聚合物-气凝胶共混物溶液,其中聚合物溶液包括分散在第二溶剂当中的一种或多种聚合物;

在第一温度下于聚合物-气凝胶共混物溶液当中溶解聚合物;

通过将聚合物-气凝胶共混物溶液施加到基底表面,同时将聚合物-气凝胶共混物溶液保持在第一温度,从而聚合物能够在聚合物-气凝胶复合涂层中润湿气凝胶,来形成聚合物-气凝胶复合涂层。

2. 根据权利要求1的制备聚合物-气凝胶复合涂层的方法,其中提供一种超疏水涂料溶液的步骤包括:

提供一种采用第三溶剂、至少一种烷氧基硅烷前体、水和酸形成的超高水含量酸催化聚硅酸酯气凝胶,其中聚硅酸酯气凝胶包含具有表面官能团的二氧化硅颗粒的三维网络和多个孔隙,并且其中流体被置于多个孔隙当中,该流体包括第三溶剂;

以第四溶剂替代聚硅酸酯气凝胶的多个孔隙中的流体,其中第四溶剂与第三溶剂不能混溶;

采用甲硅烷基化试剂衍生表面官能团形成表面衍生的聚硅酸酯气凝胶;

在第一溶剂当中形成表面衍生的聚硅酸酯气凝胶的超疏水涂料溶液。

3. 根据权利要求2的制备聚合物-气凝胶复合涂层的方法,其中烷氧基硅烷前体包括选自自由甲基三甲氧基硅烷,乙烯基三甲氧基硅烷,二甲基二乙氧基硅烷,甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷,疏丙基三甲氧基硅烷,氯丙基三甲氧基硅烷,溴丙基三甲氧基硅烷,碘丙基三甲氧基硅烷,和氯甲基三甲氧基硅烷,四乙氧基硅烷,四甲氧基硅烷,和1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷组成的组中的一种或多种硅烷化合物。

4. 根据权利要求2的制备聚合物-气凝胶复合涂层的方法,其中甲硅烷基化试剂包括三甲基氯硅烷,甲基三氯硅烷,辛基三氯硅烷,六甲基二硅氮烷,以及包含至少一种疏水配体的任何反应性硅烷中的一种或多种。

5. 根据权利要求2的制备聚合物-气凝胶复合涂层的方法,其中第三溶剂与第一溶剂相同。

6. 根据权利要求2的制备聚合物-气凝胶复合涂层的方法,其中以第四溶剂替代聚硅酸酯气凝胶的多个孔隙中存在的第三溶剂的步骤包括:

(a) 打碎超高水含量酸催化聚硅酸酯气凝胶形成碎裂的凝胶;

(b) 在大约40°C到大约60°C的温度范围内加第四溶剂到碎裂的凝胶当中保持至少大约30分钟;

(c) 从碎裂的凝胶中移除过量的第四溶剂和第三溶剂;和

(d) 重复步骤b和c至少三次。

7. 根据权利要求2的制备聚合物-气凝胶复合涂层的方法,其中采用甲硅烷基化试剂衍生表面官能团形成表面衍生的聚硅酸酯气凝胶的步骤包括:

逐渐将甲硅烷基化试剂加入到聚硅酸酯气凝胶当中,甲硅烷基化试剂包括三甲基氯硅

烷,甲基三氯硅烷,辛基三氯硅烷,六甲基二硅氮烷,以及包含至少一种疏水配体的任何反应性硅烷中的一种或多种;

在大约 40℃ 到大约 60℃ 的温度范围内将聚硅酸酯气凝胶储存在甲硅烷基化试剂中大约 6 小时至大约 10 小时,形成表面衍生的聚硅酸酯气凝胶;和

将过量甲硅烷基化试剂除去。

8. 根据权利要求 2 的制备聚合物-气凝胶复合涂层的方法,其中在第一溶剂当中形成表面衍生的聚硅酸酯气凝胶的涂料溶液的步骤包括:

采用第四溶剂清洗表面衍生的聚硅酸酯气凝胶;

采用第一溶剂清洗表面衍生的聚硅酸酯气凝胶至少两次;和

加第一溶剂到表面衍生的聚硅酸酯气凝胶以形成涂料溶液。

9. 根据权利要求 1 的制备聚合物-气凝胶复合涂层的方法,其中第一溶剂与第二溶剂相同。

10. 根据权利要求 1 的制备聚合物-气凝胶复合涂层的方法,其中聚合物包括聚甲基丙烯酸甲酯,聚苯乙烯,聚甲基丙烯酸丁酯,聚甲基丙烯酸叔丁酯,聚丙烯酸甲酯,聚丙烯酸丁酯,聚丙烯酸叔丁酯,聚甲基丙烯酸全氟辛基酯,和任何合适的乙烯基聚合物中的一种或多种。

11. 根据权利要求 1 的制备聚合物-气凝胶复合涂层的方法,其中形成聚合物-气凝胶复合涂层的步骤包括采用浸涂,刷涂,辊涂,喷涂,旋转涂膜,浇铸,和流涂中的至少一种施加聚合物-气凝胶共混物溶液。

12. 根据权利要求 1 的制备聚合物-气凝胶复合涂层的方法,其中形成聚合物-气凝胶复合涂层的步骤进一步包括加热基底到高于第一温度的第二温度。

13. 根据权利要求 1 的制备聚合物-气凝胶复合涂层的方法,其中基底表面包括金属,硅片,玻璃,陶瓷,塑料,和织物中的至少一种。

14. 一种制品,其包括:

表面,其中表面包括至少一个区域;和

于此至少一个区域上的聚合物-气凝胶复合涂层,其中聚合物-气凝胶复合涂层包括一种或多种聚合物和超高水含量催化聚硅酸酯气凝胶,聚硅酸酯气凝胶包含具有用甲硅烷基化试剂衍生的表面官能团的二氧化硅颗粒的三维网络和多个孔隙,

其中聚合物-气凝胶复合涂层具有至少大约 140° 的水接触角和小于大约 1° 的接触角滞后。

15. 根据权利要求 14 的制品,其中甲硅烷基化试剂包括三甲基氯硅烷,甲基三氯硅烷,辛基三氯硅烷,六甲基二硅氮烷,以及包含至少一种疏水配体的任何反应性硅烷中的一种或多种。

16. 根据权利要求 14 的制品,其中聚合物包括聚甲基丙烯酸甲酯,聚苯乙烯,聚甲基丙烯酸丁酯,聚甲基丙烯酸叔丁酯,聚丙烯酸甲酯,聚丙烯酸丁酯,聚丙烯酸叔丁酯,聚甲基丙烯酸全氟辛基酯,和任何合适的乙烯基聚合物中的一种或多种。

17. 根据权利要求 14 的制品,其中表面包括金属,硅片,玻璃,陶瓷,塑料,和织物中的至少一种。

18. 根据权利要求 14 的制品,其中聚合物-气凝胶复合涂层中聚合物的量在大约 5%

体积到大约 50% 体积。

19. 根据权利要求 14 的制品, 其中聚合物-气凝胶复合涂层耐受大约 1800 小时或更长的腐蚀。

20. 根据权利要求 14 的制品, 其中聚合物-气凝胶复合涂层用于自清洁表面, 抗反射涂层, 抗-结冰涂层, 减雾涂层, 抗微生物涂层, 防污涂层, 或是水环境下的减少阻力涂层中的至少一种。

21. 根据权利要求 14 的制品, 其中器件包括天线, 窗户, 汽车, 飞机, 建筑物, 纺织品, 船, 部分和 / 或全部浸没于水中的结构中的至少一种。

耐久的聚合物 - 气凝胶基超疏水涂层 : 一种复合材料

[0001] 政府权利

[0002] 本发明根据 Sandia 公司与美国能源部之间的 DE-AC04-94AL85000 号协议所开发, 并由美国空军科学研究局 FA9550-06-C-0033 进行资助。美国政府在本项发明当中具有一定的权利。

[0003] 相关申请

[0004] 本申请要求的优先权源于美国临时专利申请序列号 61/077, 143, 其于 2008 年 6 月 30 日提出, 在此以引用的方式引入其全部内容。

技术领域

[0005] 本发明的主题是关于保护性涂层, 并且更具体地是聚合物 - 气凝胶复合物。

背景技术

[0006] 气凝胶是具有高达 99% 孔隙率的独特固体。如此高的孔隙率给了气凝胶大量有用的特性, 包括高表面积, 低折射率, 低介电常数, 低热量 - 损失系数, 和低声速。尽管如此, 气凝胶的潜能还没有被完全认识到, 这是由于传统超临界的气凝胶工艺是能源密集型的, 并且传统气凝胶缺乏耐久性。而且, 多数的超疏水涂层含氟, 而氟可能是非环境友好的并且其制造可能也并非成本有效的。

[0007] 因此, 有必要克服这些及其它现有技术当中的问题并提供一种耐久并廉价的超疏水聚合物 - 气凝胶涂层。

发明内容

[0008] 根据各种具体实施方案, 提供一种制备聚合物 - 气凝胶复合涂层的方法。该方法可以包括提供一种超疏水涂料溶液, 超疏水涂料溶液包括分散在第一溶剂当中的表面衍生的聚硅酸酯气凝胶, 其中聚硅酸酯气凝胶包括具有用甲硅烷基化试剂衍生的表面官能团的二氧化硅颗粒的三维网络。这种方法也可以包括将聚合物溶液加入到超疏水涂料溶液当中从而形成聚合物 - 气凝胶共混物溶液, 其中聚合物溶液可以包括分散在第二溶剂当中的一种或多种聚合物, 以及在第一温度下在聚合物 - 气凝胶共混物溶液当中溶解此聚合物。通过将聚合物 - 气凝胶共混物溶液施加到基底表面, 同时将聚合物 - 气凝胶共混物溶液保持在第一温度, 从而聚合物能够在聚合物 - 气凝胶复合涂层中润湿气凝胶, 该方法可以进一步形成聚合物 - 气凝胶复合涂层。

[0009] 根据各种不同的实施方案, 提供一种包括表面的制品, 其中表面包括至少一个区域并且聚合物 - 气凝胶复合涂层置于此至少一个区域上, 其中聚合物 - 气凝胶复合涂层可以包括聚合物和超高水含量催化聚硅酸酯气凝胶, 聚硅酸酯气凝胶包含具有用甲硅烷基化试剂衍生的表面官能团的二氧化硅颗粒的三维网络和多个孔隙, 其中聚合物 - 气凝胶复合涂层具有至少大约 140° 的水接触角和小于大约 1° 的接触角滞后。

[0010] 实施方案当中的其它优点将在接下来的描述当中被部分地列出, 部分地在描述当

中很明显,或可能在本发明的实践当中才体会到。这些优点将通过特别是在所附权利要求当中所指出的基本要素及组合实现和得到。在前的总体描述和接下来的具体描述应当被理解为只是示例性的和说明性的,而且并不作为对本发明的限制,如所声称的那样。

[0011] 伴随的附图,插入并组成说明书的一部分,与文字描述一起来阐明本发明的实施方案,用于解释本发明的原理。

附图说明

[0012] 图 1 表示按照本发明的教导制备聚合物-气凝胶复合涂层的方法。

[0013] 图 2 示意性地举例说明按照本发明的教导的示例性制品的部分横截面。

[0014] 实施方案说明

[0015] 本发明的实施方案将被详细提及,具体实例如伴随的附图中所说明的那样。只要有可能的话,对所有附图,同一标记编号表示相同或类似部件。

[0016] 尽管描述本发明宽泛范围中列出的数字范围和参数是近似值,但是在特定实施例当中记载的数值总是尽可能地准确。任何数值,固有地包含一定误差,这些误差不可避免地来源于它们各自测试测量当中的标准偏差。此外,这里公开的所有范围应被理解为包含了任何和所有其中所含的子范围。例如,范围“小于 10”可以包括介于(和包括)最小值零和最大值 10 之间的任何和所有子范围,即,具有最小值等于或大于零和最大值等于或小于 10 的任何和所有子范围,例如,1-5。在某些情况下,指定作为参数的数值可以呈现负值。在这种情况下,声明“小于 10”范围内的例值可以呈现负值,例如,-1,-2,-3,-10,-20,-30,等。

[0017] 如这里所采用的,“疏水的”和“疏水性”两个词指的是具有大约 85° 或更高的水接触角的表面(例如,涂层表面)的可湿性。“超疏水的”和“超疏水性”两个词指的是具有大约 150° 或更高的水接触角和很低的接触角滞后($\Delta\theta = \theta_A - \theta_B < 1$)的表面(例如,涂层表面)的可湿性。典型地,在疏水表面上,例如,当表面适度倾斜时,2-mm-直径水滴在上面而不是流出表面。当表面倾斜的时候,在小滴的下坡面润湿角会增加,同时在小滴的上坡面润湿角会减小。前进的(向下)接触面由于难以推进到后来增加的固体表面上以及后退的(向上)接触面难以放开它的固体表面部分,小滴倾向于保持不动或固定在原地。如果前进和后退的接触角之间的差别小于 1° ,疏水表面描述为具有低接触角滞后。

[0018] 按照本发明所教导的各种不同的实施方案,图 1 展示了一种用于制备聚合物-气凝胶复合涂层的示例性方法 100,例如,示例性聚合物-气凝胶复合涂层 210 在图 2 中被展示。方法 100 可以包括制备一种超疏水涂料溶液的步骤 101。超疏水涂料溶液可以包括分散于第一溶剂中的表面衍生的聚硅酸酯气凝胶,聚硅酸酯气凝胶包含具有用甲硅烷基化试剂衍生的表面官能团的二氧化硅颗粒的三维网络。

[0019] 在各种不同的实施方案中,制备一种超疏水涂料溶液的步骤 101 可以包括提供一种采用第三溶剂、至少一种烷氧基硅烷前体、水和酸形成的超高水含量酸催化聚硅酸酯气凝胶,其中聚硅酸酯气凝胶包含具有表面官能团的二氧化硅颗粒的三维网络和多个孔隙。在各种不同的实施方案当中,流体可以被置于多个孔隙当中。示例性的流体可以包括,但不限于,第一溶剂,烷氧基硅烷酸催化水解的一种或多种反应产物,和未反应原料,例如,烷氧基硅烷前体。

[0020] 在各种不同的实施方案中,烷氧基硅烷前体可以是有机改性的硅烷单体,所述单

体具有通式,例如, $(R^1)_xSi(OR)_{4-x}$, 其中 x 是 1 或 2, 而且 R 和 R^1 可以相同或不同, 并可以包括有机基团, 例如, 烷基, 烯基, 炔基, 芳基, 或上述组合。烷氧基硅烷前体可以包括一种或多种硅烷化合物, 包括, 但不限于, 甲基三甲氧基硅烷, 乙氧基三甲氧基硅烷, 二甲基二乙氧基硅烷, 甲基丙氧基硅烷, 丙基三甲氧基硅烷, 氯丙基三甲氧基硅烷, 溴丙基三甲氧基硅烷, 碘丙基三甲氧基硅烷, 和氯甲基三甲氧基硅烷, 四乙氧基硅烷, 四甲氧基硅烷, 和 1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷。在一些实施方案当中, 第三溶剂可以是任何合适的流体, 例如, 甲醇, 乙醇, 和与水至少部分混溶的任何有机溶剂。在其它实施方案当中, 酸可以是任何酸, 例如, 1.0N 盐酸和任何其它氢离子源。

[0021] 在某些特定的实施方案当中, 超高水含量酸催化聚硅酸酯气凝胶可以采用第三溶剂、至少一种烷氧基硅烷前体、水和酸来形成, 使水与烷氧基硅烷前体的摩尔比率可以在大约 10 到大约 80 的范围内, 从而得到“超高水含量”的特征。在一些实施方案当中, 水与烷氧基硅烷前体的摩尔比率可以超过大约 80。在各种不同的实施方案中, 聚硅酸酯气凝胶可以采用首先将第三溶剂加入到烷氧基硅烷前体中, 然后加水和酸形成反应混合物的方法来制备。反应混合物然后可以被搅拌并于大约 15°C 到大约 80°C 的温度范围内放置大约 1 天至大约 90 天的时间, 并且在一些情况下将反应混合物于大约 40°C 到大约 60°C 的温度范围内放置大约 3 天至大约 10 天的时间。当反应完成时, 聚硅酸酯气凝胶可能会相当坚固并取决于使用的第三溶剂的种类可以具有从透明到不透明的外观。在这个阶段聚硅酸酯气凝胶不应当是松散的; 轻拍反应容器的底部应该会导致贯穿聚硅酸酯气凝胶的回荡。过量的水和高酸催化水平可以产生作为主导过程的合成的水解部分, 并且限制了缩合。美国专利申请公开号 20080113188 和 David J. Kissel 署名的硕士论文“Mechanical property characterization of sol-gel derived nanomaterials using an acoustic wave technique(利用声波技术表征溶胶-凝胶衍生纳米材料的机械性能)”, 2007 年 5 月, 详细地介绍了形成二氧化硅凝胶的溶胶-凝胶方法, 在此将它公开的全部内容以引用的方式引入。

[0022] 提供一种超疏水涂料溶液的步骤 101 还可以包括以第四溶剂替代聚硅酸酯气凝胶的多个孔隙中的流体。在各种实施方案当中, 聚硅酸酯气凝胶可以被打碎形成碎裂的凝胶, 然后加第二溶剂到碎裂的凝胶中。与第三溶剂不混溶的任何合适的溶剂都可以被用作第四溶剂, 例如, 己烷。在第四溶剂中碎裂的凝胶可以在大约 40°C 到大约 60°C 的温度范围内至少保持大约 30 分钟以容许溶剂置换。并且最后过量的第四溶剂和流体可以从碎裂的凝胶中移除。这些步骤可以被重复至少一次, 最好重复三次, 以使得存在于聚硅酸酯气凝胶的多个孔隙中的大多数流体得到替换。可以在将聚硅酸酯气凝胶储藏于一个低于大约 10°C 温度下的冷藏室中前加入新鲜的第四溶剂。尽管如此, 聚硅酸酯气凝胶也可以在室温下储存于新鲜的第四溶剂中, 因为在一些情况下, 聚硅酸酯气凝胶在室温下可以有很长的搁置寿命。

[0023] 制备超疏水涂料溶液的步骤 101 可以进一步包括采用一种或多种甲硅烷基化试剂对聚硅酸酯气凝胶表面官能团进行衍生从而形成表面衍生的聚硅酸酯气凝胶。在各种不同的实施方案中, 由于甲硅烷基化反应本质上是放热的, 对聚硅酸酯气凝胶表面官能团衍生可以包括逐渐将甲硅烷基化试剂加入到聚硅酸酯气凝胶当中。任何合适的硅烷可以被作为甲硅烷基化试剂使用, 例如, 三甲基氯硅烷, 甲基三氯硅烷, 辛基三氯硅烷, 六甲基二硅

氮烷,以及包含至少一种疏水配体的任何反应性硅烷。甲硅烷基化反应可能会导致溶剂鼓泡,并且一旦鼓泡停止,聚硅酸酯气凝胶可以被储存在甲硅烷基化试剂中在大约 40℃到大约 60℃的温度范围内大约 6 小时至大约 10 小时,以形成表面衍生的聚硅酸酯气凝胶,并且过量的甲硅烷基化试剂可以被除去。尽管不想受限于任何理论,认为第二溶剂有助于与表面官能基团反应的甲硅烷基化试剂的输送,所述表面官能基团例如是聚硅酸酯气凝胶的表面羟基部分。

[0024] 提供一种超疏水涂料溶液的步骤 101 也可以包括在第一溶剂中形成表面衍生的聚硅酸酯气凝胶涂料溶液的步骤。在各种不同的实施方案中,在第一溶剂中的表面衍生的聚硅酸酯气凝胶涂料溶液可以通过如下方法形成,在加第一溶剂到表面衍生的聚硅酸酯气凝胶以形成涂料溶液之前,首先采用过量第四溶剂清洗表面衍生的聚硅酸酯气凝胶并且采用第一溶剂清洗表面衍生的聚硅酸酯气凝胶至少两次。在某些实施方案当中,可以采用声波处理表面衍生的聚硅酸酯气凝胶从而使得聚集体碎裂并在第一溶剂中重新分散表面衍生的聚硅酸酯气凝胶。任何合适的第一溶剂都可以被使用,例如,乙醇。在一些实施方案当中,第一溶剂可与第三溶剂相同。在其它一些当中,第一溶剂可与第三溶剂不相同。在各种不同的实施方案当中,超疏水涂料溶液当中的表面衍生的聚硅酸酯气凝胶可以具有大约 0.1wt. %到大约 30wt. %的浓度范围,并且在其它情况下从大约 0.5wt. %到大约 10wt. %。在一些实施方案当中,第一溶剂可与第三溶剂相同。

[0025] 重新回到附图 1,制备聚合物-气凝胶复合涂层的方法 100 还可以包括加聚合物溶液到超疏水涂料溶液当中从而形成聚合物-气凝胶共混物溶液的步骤 102,其中聚合物溶液可以包括在第二溶剂当中分散的一种或多种聚合物。任何合适的聚合物都可以被用于聚合物-气凝胶共混物溶液的制备,这种聚合物可以与气凝胶基质结合并提供结构增强。示例性的聚合物可以是任何合适的共聚物,均聚物,或是一种或多种聚合物的聚合物共混物,包括,但不限于,聚甲基丙烯酸甲酯,聚苯乙烯,聚甲基丙烯酸丁酯,聚甲基丙烯酸叔丁酯,聚丙烯酸甲酯,聚丙烯酸丁酯,聚丙烯酸叔丁酯,聚甲基丙烯酸全氟辛基酯,和任何合适的乙烯基聚合物。任何合适的第二溶剂可被用于溶解聚合物,例如,甲苯,丙酮,二甲苯,和乙酸乙酯。在一些情况下第二溶剂可以不是单一溶剂而是溶剂系统。聚合物在聚合物溶液当中可以是任何合适的浓度,这取决于各种不同的因素,包括,但不限于,聚合物种类,聚合物分子量,聚合物分子量分布等。在一些情况下,聚合物在聚合物溶液当中具有大约 1wt. %到大于大约 50wt. %的浓度范围,并在其它情况中为大约 5wt. %到大约 50wt. %。在各种不同的实施方案当中,超疏水涂层以主要量存在并且聚合物溶液以相对少量存在,其中主要量是指体积分数大于大约 0.5 且相对少量指的是体积分数小于大约 0.5。在一些情况当中,聚合物溶液可以以大约 0.05 到大约 0.25 的体积分数加到超疏水涂料溶液当中,且在其它情况下以大约 0.1 到大约 0.15 的体积分数加到超疏水涂料溶液当中。尽管如此,聚合物溶液可以以任何需要的量加入到超疏水涂料溶液当中。

[0026] 制备聚合物-气凝胶复合涂层的方法 100 也可以包括在第一温度下将聚合物溶于聚合物-气凝胶共混物溶液的步骤 103,以及在保持聚合物-气凝胶共混物溶液于第一温度或比第一温度高的温度下施加聚合物-气凝胶共混物溶液到基底表面上,从而在聚合物-气凝胶复合涂层当中聚合物润湿气凝胶,从而形成聚合物-气凝胶复合涂层的步骤 104。在一些实施方案当中,在第一温度下将聚合物溶于聚合物-气凝胶共混物溶液的步骤

可以包括在第一温度下加热聚合物-气凝胶共混物溶液的同时进行搅拌直到聚合物溶解。在一些实施方案当中,第一温度可以是至少大约 100℃,在其它情况下至少大约 50℃,和在有些其它情况下可以至少大约是室温。在各种不同的实施方案中,聚合物-气凝胶共混物溶液可以采用任何合适的技术被施加到基底表面,例如,浸涂,刷涂,辊涂,喷涂,旋转涂膜,浇铸,和流涂。任何合适的材料可被用作基底表面,例如,金属,硅片,玻璃,陶瓷,塑料,和织物。在一些实施方案当中,形成聚合物-气凝胶复合涂层的步骤 104 可以进一步包括加热基底到高于第一温度的第二温度。在某些实施方案当中,第二温度可以是大约 50℃到大约 300℃的范围且在有些情况下大约 100℃到大约 250℃。尽管如此,在一些实施方案当中,在第二温度下加热基底可以是非必须的,如果聚合物组分充分分散并润湿气凝胶基质。进一步说,加热到第二温度取决于各种不同的因素,包括,但不限于,第二溶剂,聚合物,聚合物含量等。

[0027] 尽管不打算受限于任何特定的理论,认为在聚合物-气凝胶共混物溶液的处理过程当中,聚合物和表面衍生的聚硅酸酯气凝胶被共混在一起并在加热之前形成相分离。在大约 50℃到大约 300℃的范围加热造成聚合物包覆/润湿所述表面衍生的聚硅酸酯气凝胶。而且,表面衍生的聚硅酸酯气凝胶的粗糙程度在沉积过程中被保持的事实容许表面衍生的聚硅酸酯气凝胶的超疏水性质得到保留。含有太多的聚合物可能导致水接触角接近于聚合物本身的水接触角。

[0028] 图 2 图解地举例说明了按照本发明教导的各种不同实施方案的一个示例性制品 200 的部分横截面。示例性制品 200 可以包括表面 220,表面 220 包括至少一个区域 230 和置于至少一个区域 230 之上的聚合物-气凝胶复合涂层 210,其中该聚合物-气凝胶复合涂层 210 可以具有至少大约 140° 的水接触角和小于大约 1° 的接触角滞后。任何合适的材料可被用作表面 220 的至少一个区域 230,包括,但不限于,金属,硅片,玻璃,陶瓷,塑料,和织物。在各种不同的实施方案当中,聚合物-气凝胶复合涂层 220 可以包括一种或多种聚合物和超高水含量酸催化聚硅酸酯凝胶,其中聚硅酸酯凝胶可以包括具有用甲硅烷基化试剂衍生的表面官能团的二氧化硅颗粒的三维网络和多个孔隙。任何可与气凝胶基质结合并且提供结构增强的适合聚合物可被用于聚合物-气凝胶复合涂层 210。示例性的聚合物可以是任何合适的共聚物,均聚物,或是一种或多种聚合物的聚合物共混物,包括,但不限于,聚甲基丙烯酸甲酯,聚苯乙烯,聚甲基丙烯酸丁酯,聚甲基丙烯酸叔丁酯,聚丙烯酸甲酯,聚丙烯酸丁酯,聚丙烯酸叔丁酯,聚甲基丙烯酸全氟辛基酯,或任何合适的乙烯基聚合物。示例性的甲硅烷基化试剂可以包括,但不限于,三甲基氯硅烷,甲基三氯硅烷,辛基三氯硅烷,六甲基二硅氮烷,以及包含至少一种疏水配体的任何反应性硅烷。聚合物-气凝胶复合涂层 210 可以包括任何合适量的一种或多种聚合物。在一些情况下,聚合物-气凝胶复合涂层中聚合物的量可以在大约 5% 体积到大约 50% 体积。尽管如此,聚合物-气凝胶复合涂层中聚合物可以以还能保持聚合物-气凝胶复合物的气凝胶组分的功能表面粗糙度的任何合适的量存在。在各种不同的实施方案当中,聚合物-气凝胶复合涂层 210 可以具有在大约 0.2 μm 到大约 3 μm 之间的厚度。在各种不同的实施方案当中,在这里公开的示例性的聚合物-气凝胶复合涂层 210 可以具有在 600nm 下大约 1.0 到大约 1.2 范围内的低折射率,并且可以是光学透明的。

[0029] 在某些实施方案当中,聚合物-气凝胶复合涂层 210 可以耐受大约 1800 小时或更

长的腐蚀。在各种不同的实施方案当中,示例性的制品 200 可以包括,但不限于天线,窗户,汽车,飞机,建筑物,纺织品,船,部分和 / 或全部浸没于水中的结构,并且聚合物-气凝胶复合涂层 210 可被投入到广泛的应用当中,包括,但不限于,自清洁表面,抗反射涂层,抗-结冰涂层,减雾涂层,抗微生物涂层,防污涂层,或是水环境下的减少阻力涂层。在一些实施方案当中,所公开的聚合物-气凝胶复合涂层 210 可被用于飞机的机翼以预防冰的累积。

[0030] 总体说来,这里公开的聚合物-气凝胶复合涂层 210 提供了其它超疏水材料的所有优点,但是与传统气凝胶相比,还提供远远优越的耐久性,包括耐磨性质。更进一步,本公开的聚合物-气凝胶复合涂层 210 是便宜的并且对生物应用来说是安全的。而且,通过在本发明公开的聚合物-气凝胶复合涂层 210 制备过程中不采用氟-烷基硅烷和类似的氟试剂,聚合物-气凝胶复合涂层 210 和制备它们的方法 100 是环境友好的。

[0031] 下面列出了实施例,并且这些实施例是可用于实践本公开内容的不同用量和反应物类型和反应条件的举例说明。然而,明显地,可以采用与实施例当中所采用的不同的其它用量和类型的反应物和反应条件来实践本公开内容,并且按照以上公开和下面指出的那样,得到的器件具有不同性质和应用。

具体实施方式

[0032] 实施例

[0033] 实施例 1:用于聚合物-气凝胶复合物当中的聚合物组分聚甲基丙烯酸甲酯的制备

[0034] 聚合物,聚甲基丙烯酸甲酯在大约 25ml 的无盖闪烁瓶中制备。采用偶氮二异丁腈(AIBN)作为引发剂和十二硫醇作为链转移剂调节产物的分子量分布,通过热聚合制备甲基丙烯酸甲酯。用于制备聚合物的反应物重量分数在表 1 中给出。

[0035] 表 1

[0036] 原料名称 重量分数

[0037]

[0038] 甲基丙烯酸甲酯 0.982800

[0039] 偶氮二异丁腈(AIBN) 0.009828

[0040] 十二硫醇 0.007371

[0041] 在经过了将反应物充分混合后,溶液被置于温度大约 170℃ 的热台上。为了 UV-固化,采用大约相同重量分数的光引发剂并进行除气,然后进行氮气清扫。在聚合完成后,聚合物被溶于甲苯当中然后过滤和在乙醇中沉淀以除去残留的单体。在将乙醇去除后,聚合物再次以大约 10 重量%溶于甲苯当中,然后此溶液加入到超疏水涂料溶液当中以制备复合材料。

[0042] 实施例 2:超疏水涂料溶液的配方

[0043] 表 2

[0044] 原料名称 体积分数 每 100ml 凝胶体积

[0045]

[0046] 甲醇 0.0832vol/vol 8.32ml

[0047] 四甲基原硅酸酯(TMOS) 0.0989vol/vol 9.89ml

[0048] 去离子水 0.8155vol/vol 81.55ml

[0049] 1.0N 盐酸 (HCl) 0.0024vol/vol 0.24ml

[0050] 按照表 2 列出的顺序混合各反应物。搅拌反应混合物并置于大约 50℃ 下大约 120 小时的时间。反应完成后,形成凝胶。凝胶具有不透明的外观并相当坚固。用干净的器具(比如搅拌棒,刮勺等)打碎凝胶,并在反应容器中加入大约 100ml 己烷到打碎的凝胶当中。在大约 50℃ 下让溶剂置换至少 30 分钟。过了溶剂置换时间后,用玻璃移液管和 / 或注射器除去过量的己烷然后重复己烷清洗至少一次。在排尽过量的己烷后,凝胶被置于冷藏柜新鲜的己烷当中。由于反应本质上是放热的,以大约 8ml 到 12ml 的增量逐渐加大约 50ml 三甲基氯硅烷 (TMCS) (也被称作氯三甲基硅烷) 至凝胶当中。鼓泡一旦停止以后,将反应容器封闭并置于大约 50℃ 下至少大约 8 小时。用玻璃移液管除去过量的 TMCS 并用过量己烷清洗 (大约 100ml)。重复己烷清洗至少一次。在过量的己烷除去以后,如己烷那样用过量乙醇 (大约 100ml) 清洗并在制备溶液之前重复乙醇清洗至少一次。除去最后一次清洗步骤中过量的乙醇,并以对于所需超疏水涂层厚度合适的体积加入乙醇。

[0051] 实施例 3:聚合物-气凝胶复合涂层的制备

[0052] 在大约 25ml 的闪烁瓶当中,以大约 0.8696 体积分数加入实施例 2 的超疏水涂料溶液。以大约 0.1304 体积分数将实施例 1 的聚合物 / 甲苯溶液加入到实施例 2 的超疏水涂料溶液当中形成聚合物-气凝胶共混物溶液。将聚合物-气凝胶共混物溶液加热到大约 50℃ 并搅拌直到聚合物溶解。施加聚合物-气凝胶共混物溶液到基底表面上,同时将聚合物-气凝胶共混物溶液保持在 50℃ 以确保聚合物在气凝胶基质当中的适当分散。在涂膜完成后,将基底在大约 180℃ 到大约 200℃ 的温度范围内加热至少大约 2 分钟以形成厚度为大约 144nm 的聚合物-气凝胶复合薄膜。这样的聚合物-气凝胶复合薄膜表现出的水接触角为大约 159.40° 和 159.30°。在破坏性磨损测试后,聚合物-气凝胶复合薄膜表现出的水接触角为大约 143.00° 和 142.50°。破坏性磨损测试通过戴上橡胶手套的手指有力地摩擦聚合物-气凝胶复合薄膜来完成。因此,聚合物-气凝胶复合薄膜表现出耐磨性。

[0053] 虽然已经针对一个或多个实施方式举例说明了本发明,但是可以对举例说明的实施例进行改变和 / 或改进,而不背离所附权利要求的精神和范围。并且,尽管本发明的一个具体特征可以通过涉及多个实施方式中的一个的方式被公开,但是该特征可以根据需要和任何给定或特定功能的优越性与一个或多个其它实施方式中的特征相组合。另外,词语“包括”,“包含”,“具有”,“有”,“带有”,或其变化在详细描述时和权利要求中被使用时,这些词语意在是包含的,如同词语“包括”。如这里所使用的,短语“一个或多个的”,例如,A,B,和 C 表示下列任何一个:或是单独的 A,B,或 C;或是两个合并,比如 A 和 B,B 和 C,和 A 和 C;或是 A,B,和 C 三个的组合。

[0054] 考虑到本发明在这里公开的详细说明和实践,本发明的其它实施方案对于本领域技术人员来说是显而易见的。这里的详细说明和实施例只是示例性的,本发明的真正范围和精神通过下列权利要求来体现。

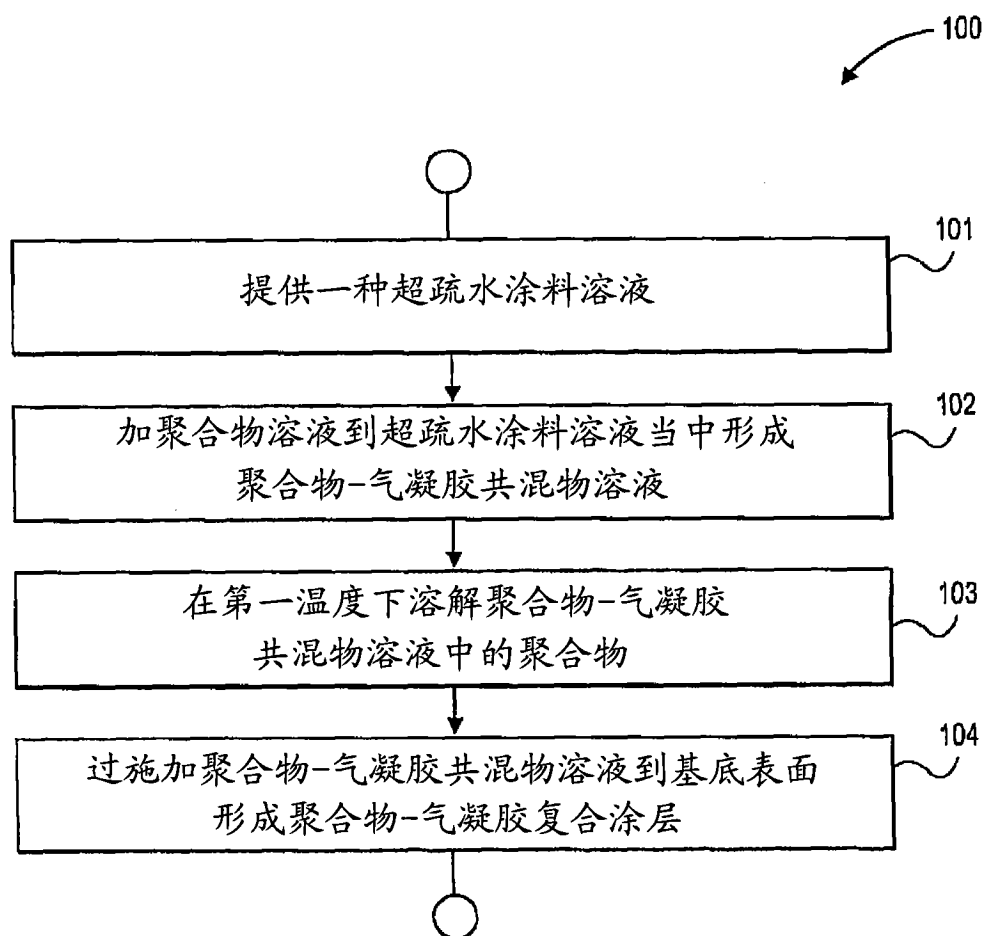


图 1

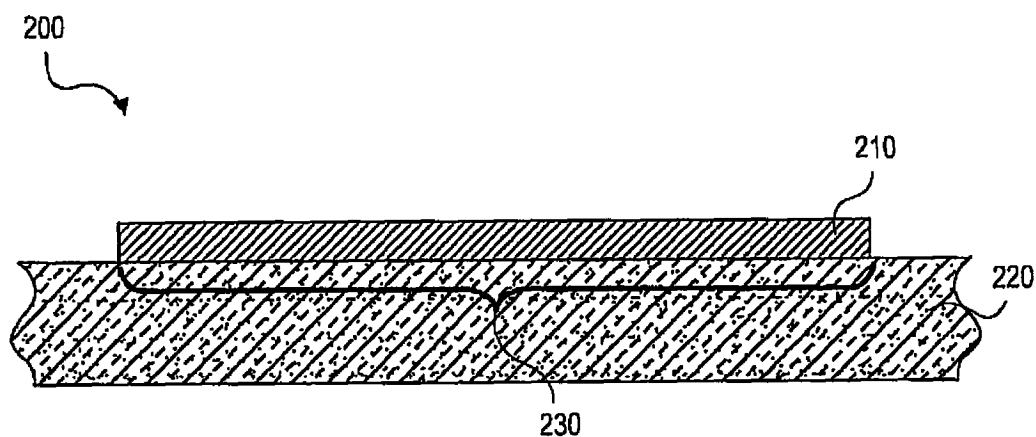


图 2