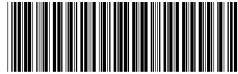


(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102453465 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

(21) 申请号 201010521305. 9

(22) 申请日 2010. 10. 27

(71) 申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 徐杰 王敏 陈晨 马继平

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

(51) Int. Cl.

C09K 3/18 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种粘附型超疏水材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及到一种粘附型超疏水材料及其制备方法。该材料是一种含有有机基团的二氧化硅纳米颗粒。以该材料作为构建单元，在基体上进行沉积得到具有二重纳米粗糙度的表面。该表面不仅具有超疏水性能，接触角在 $140 \sim 170^\circ$ 之间，而且具有很强的粘附力，水滴在倾斜或者倒置的情况下不会滑落下来。该方法操作简单，原料易得，成本低，对于水的输运、转移和分离具有广泛的应用前景。

1. 一种粘附型超疏水材料,其特征在于:该材料是一种含有有机基团的二氧化硅纳米颗粒;该材料附着于基体表面,通过控制化学成分来调变粘附力。

2. 按照权利要求 1 所述粘附型超疏水材料,其特征在于:

以所述的材料作为构建单元,在基体上进行沉积得到具有二重纳米粗糙度的表面;该材料表面具有超疏水性能,接触角在 140 ~ 170° 之间,而且具有很强的粘附力,水滴在倾斜或者倒置的情况下不会滑落下来。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述粘附型超疏水材料,其特征在于:

基体是玻璃片、硅片、金属或金属氧化物。

4. 按照权利要求 1 所述粘附型超疏水材料,其特征在于:所述含有有机基团的二氧化硅纳米颗粒,有机基团为甲基、乙基、丙基、乙烯基、苯基、十二烷基、十八烷基、三氟丙基、全氟癸基和五氟苯基等有机基团中的一种或者多种,质量含量为 0.1 ~ 60%;有机修饰的二氧化硅颗粒表面粗糙,粒径为 20 ~ 1000nm。

5. 一种权利要求 1 所述粘附型超疏水材料的制备方法,其特征在于:

a) 无机沉淀剂在油相中分散及其均匀沉淀:将表面活性剂、有机相、助表面活性剂和沉淀剂氨水按照比例配置成微乳液 A;正硅酸乙酯或者正硅酸甲酯和有机硅烷为硅源,配成溶液 B;室温下,往 A 微乳液中滴入溶液 B,搅拌 6 ~ 48h;

加入 1~10 倍硅源质量的丙酮破乳,离心得到固体,加入 5~50 倍硅源质量的乙醇回流 5 ~ 30min,离心,重复 2 ~ 5 次洗涤,分散在乙醇中,得二氧化硅乙醇分散液,二氧化硅质量浓度为 1 ~ 20wt%;

所得最终混合溶液的质量比为 1 ~ 10 表面活性剂 : 0.5 ~ 6 氨水 : 5 ~ 15 有机相 : 0 ~ 6 助表面活性剂 : 1 正硅酸乙酯或者正硅酸甲酯 : 0.05 ~ 1.5 有机硅烷 ; 氨水浓度为 1 ~ 30wt% ;

b) 超疏水表面的形成:基体先用洗涤剂超声清洗,再用水清洗 2 ~ 6 次、丙酮清洗 2 ~ 6 次,将二氧化硅乙醇分散液在基体表面上沉积,20 ~ 200℃下保持 1 ~ 48h,得到超疏水表面。

6. 按照权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于:所述表面活性剂为阴离子表面活性剂中的 C8-20 直链烷基苯磺酸钠或 α - 烯基磺酸钠,或为非离子表面活性剂中的 C8-20 长链的有机伯胺、Np 系列或吐温系列表面活性剂,或为阳离子表面活性剂中的十六烷基三甲基溴化铵;所述有机相为环己烷、正己烷或甲苯;助表面活性剂为正丁醇、正戊醇、正己醇或正辛醇。

7. 按照权利要求 5 所述的制备方法,所述有机硅烷为甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、氯丙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、三氟丙基三甲氧基硅烷、五氟苯基三甲氧基硅烷及其相对应的乙氧基硅烷中的一种或二种以上。

一种粘附型超疏水材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及到一种超疏水粘附型材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 超疏水是指表面上水的表观接触角超过 150° 的一种特殊表面现象。近年来,超疏水表面引起了人们极大的关注,它在自清洁材料、微流体装置、催化、采油、涂饰、防水、和生物材料等许多领域等领域中有着广泛的应用前景。最典型的例子就是自然界中的荷叶表面,水滴在叶面上可以自由滚动,能够将附着在叶面上的灰尘等污染物带走,从而使表面保持清洁。传统超疏水表面的制备一般采用两种方法:一种是在粗糙表面修饰低表面能的物质;另一种是在疏水性表面构建粗糙结构。关于超疏水粗糙表面的研制方法,主要有相分离法、模板法、溶胶-凝胶法、电纺法、刻蚀法、腐蚀法、自组装、化学气相沉积及其他方法。根据液体在表面的滚动效果,超疏水表面又可分为斥水型和粘附型超疏水表面。斥水型超疏水表面与水滴的接触角大于 150° ,但是对水滴粘附力很小,水滴很容易从表面滚落。自然界大量存在这种超疏水表面,比如荷叶,鸟的羽毛和水虫等都是这种低粘附力的斥水型表面。由于这种超疏水表面自清洁性能,大量的研究都专注这种表面的合成。粘附型超疏水表面不但与水滴的接触角大于 150° ,而且对水滴具有很强的粘附力,将表面倾斜或者倒置,水滴都不会滚动下来。这种超疏水表面虽然不能够自清洁,但是此种对液体高的粘附力,有利于在微米级别上对水滴进行操作,在无损失液体转移,微流控制体系和生物传感器等方面表现出很好的应用前景。相对而言,粘附型超疏水表面研究的较少。现有的研究都集中在对表面的结构控制上,利用毛细管力对液体进行粘附。发展一种简便合成超疏水粘附型表面的方法具有重要的意义

发明内容

[0003] 本发明提供一种粘附型超疏水材料及其制备方法。

[0004] 该材料是一种含有有机基团的二氧化硅纳米颗粒,通过控制表面的化学成分来调控粘附力大小。以该材料作为构建单元,在基体上进行沉积得到具有二维纳米粗糙度的表面。基体可以是玻璃片,硅片,金属或金属氧化物。

[0005] 传统超疏水表面的制备一般采用两种方法:一种是在粗糙表面修饰低表面能的物质;另一种是在疏水性表面构建粗糙结构。与上不同,本发明采用低表面能有机物修饰的二氧化硅纳米颗粒为构建单元在基体上沉积,得到具有二重纳米粗糙度的表面。低表面能物质和粗糙度在沉积过程中一步实现。操作更为简单,方便。传统的粗糙结构只有一重粗糙度,或者一重微米级别粗糙度和一重纳米级别粗糙度。本发明制备的表面具有二重纳米粗糙结构。二氧化硅纳米颗粒本体组装成一重纳米粗糙度,本发明合成的有机修饰的二氧化硅表面本身非常粗糙,形成第二重纳米粗糙结构,两重粗糙结构都在纳米级别。

[0006] 与通过控制表面结构来调变粘附力不同,本发明通过控制化学成分来调控粘附力大小,可以获得超疏水粘附型材料,接触角在 $140\text{--}170^{\circ}$ 之间,而且具有很强的粘附力,水滴

在倾斜或者倒置的情况下不回滑落下来。

[0007] 沉淀剂是水溶性的,而硅烷是油溶性的,为了合成粒径均一,高分散的含有有机基团的二氧化硅纳米颗粒,必须使沉淀剂与硅烷充分且均匀接触,本发明采用表面活性剂和助表面活性剂将氨水溶液高分散在油相之中,使得硅烷与沉淀剂充分且均匀接触,均匀沉淀。通过简单沉积和老化处理可以在基体上形成一个超疏水表面。

[0008] 所述粘附型超疏水表面制备步骤,可按如下步骤操作:

[0009] a) 无机沉淀剂在油相中的分散及其均匀沉淀:表面活性剂,有机相,助表面活性剂和氨水按照一定比例配置成溶液A。一定量的正硅酸乙酯或者正硅酸甲酯为硅源,配成溶液B。室温下,往A微乳液中加入溶液B,搅拌6~48h。

[0010] 所得最终混合溶液的质量比为1~10 表面活性剂:0.5~6 氨水:5~15 有机相:0~6 助表面活性剂:1 硅烷:0.05~1.5 有机硅烷。氨水浓度为1~30wt%。

[0011] 加入1-10倍硅源质量的丙酮破乳,离心得到固体,加入5-50倍硅源质量的乙醇回流5~30min,离心,重复2~5次洗涤,分散在乙醇中,得二氧化硅乙醇分散液二氧化硅质量浓度为1~20wt%;

[0012] b) 超疏水表面的形成:基体先用洗涤剂超声清洗,再用水、丙酮反复清洗2~6次,将二氧化硅乙醇分散液在基体表面上沉积,20~200℃下老化1~48h,得到超疏水表面。

[0013] 所述表面活性剂为阴离子表面活性剂中的C8-20直链烷基苯磺酸钠或 α -烯基磺酸钠,或为非离子表面活性剂中的C8-20长链的有机伯胺、Np系列或吐温系列表面活性剂,或为阳离子表面活性剂中的十六烷基三甲基溴化胺。所述有机相为环己烷、正己烷或者甲苯;助表面活性剂为正丁醇、正戊醇、正己醇或正辛醇。有机基团为甲基、乙基、丙基、乙烯基、苯基、十二烷基、十八烷基、三氟丙基、全氟癸基和五氟苯基一种或者几种。基体为玻璃片,硅片,金属或金属氧化物。

[0014] 本发明制备的有机修饰的二氧化硅纳米颗粒,大小可控,粒径在20~1000nm(见图1)。所制备的表面具有粗糙结构(见图2)。所制备的超疏水粘附型表面接触角为140~170°,水滴在90°或180°倾斜不会滚动下来(见图3)。

附图说明

[0015] 图1实例1中合成的二氧化硅颗粒A的透射电镜照片。

[0016] 图2实例7中采用二氧化硅A制备的超疏水表面扫描电镜照片。

[0017] 图3实例7中采用二氧化硅A制备的超疏水表面水滴接触角图片。

具体实施方式

[0018] 表面活性剂,有机相,助表面活性剂和氨水按照一定比例配置成溶液A。一定量的正硅酸乙酯或正硅酸甲酯和有机硅烷配成溶液B。

[0019] 室温下,往A微乳液中滴入溶液B,搅拌6~48h。所得最终混合溶液的质量比为1~10 表面活性剂:0.5~6 氨水:5~15 有机相:0~6 助表面活性剂:1 硅烷:0.05~1.5 有机硅烷。加入1-10倍硅源质量的丙酮破乳,离心得到固体,加入5-50倍硅源质量的乙醇回流5~30min,离心,重复2~5次洗涤,分散在乙醇中,得二氧化硅乙

醇分散液,二氧化硅质量浓度为1~20wt%;基体先用洗涤剂超声清洗,再反复用水,丙酮清洗2~6次,将二氧化硅乙醇分散液在基体表面上沉积,20~200°C下保持1~48h,得到超疏水表面。

[0020] 下面通过实施例对本发明提供的方法进行详述,但不以任何形式限制本发明。

[0021] 实施例1二氧化硅A(Ph-SiO₂)的制备

[0022] 取8.0gNp-12、15.0g环己烷、3.0g正辛醇和5.0g10wt%,得溶液A;1.0g正硅酸乙酯0.5g苯基三甲氧基硅烷为溶液C;在搅拌下将溶液B加入溶液D中,老化8h;然后,加入8g丙酮,搅拌30min,离心得到固体;

[0023] 向此固体中加入30g乙醇,加热搅拌10min,离心;重复此步骤5次,直至表面活性剂去除干净;所得固体分散在10g乙醇中。如图1所示,可以看出有机修饰的二氧化硅纳米颗粒,粒径均匀,粒径在100nm,表面非常粗糙。

[0024] 实施例2二氧化硅B-L的制备

[0025] 材料B-L的制备方法同材料A,不同之处在于有机硅烷的种类和加入量上,具体采用的有机硅烷的种类和加入量见表1,所得到的材料列于表1。

[0026] 表1材料B-H制备中采用的有机硅烷的种类和加入量

材料编号	有机硅烷	有机硅烷加入量(g)	材料名称
B	苯基三甲氧基硅烷	0.1	Ph-SiO ₂
C	苯基三甲氧基硅烷	0.3	Ph-SiO ₂
D	苯基三甲氧基硅烷	1.0	Ph-SiO ₂
E	五氟苯基三甲氧基硅烷	0.3	Fph-SiO ₂
F	五氟苯基三甲氧基硅烷	0.8	Fph-SiO ₂
G	全氟葵基三甲氧基硅烷	0.3	PFO-SiO ₂
H	全氟葵基三甲氧基硅烷	0.5	PFO-SiO ₂

[0027]

[0028] 实施例3二氧化硅I(Me-SiO₂)的制备

[0029] 取2.0g十二烷基苯磺酸钠、10.0g正己烷、1.0g正丁醇和4.0g15wt%氨水混合得微乳液A;1.0g正硅酸甲酯和0.5g甲基三甲氧基硅烷为溶液B。在搅拌下将溶液B滴入溶液D中,老化15h;然后加入10g丙酮,搅拌30min,离心得到固体;

[0030] 向此固体中加入30g乙醇,加热搅拌10min,离心;重复此步骤4次,直至表面活性剂去除干净。所得固体分散在10g乙醇中。

[0031] 实施例4二氧化硅J-R的制备

[0032] 材料 J-R 的制备方法同材料 I, 不同之处在于有机硅烷的种类和加入量, 具体采用的有机硅烷和加入量种类见表 2, 所得到的材料列于表 2。

[0033] 表 2 材料 J-R 制备中采用的有机硅烷的种类和加入量

材料编号	有机硅烷	有机硅烷加入量 (g)	材料名称
J	甲基三甲氧基硅烷	0.1	Me-SiO ₂
K	甲基三甲氧基硅烷	0.3	Me-SiO ₂
L	甲基三甲氧基硅烷	1.0	Me-SiO ₂
M	乙基三甲氧基硅烷	0.2	Et-SiO ₂
N	乙基三甲氧基硅烷	0.5	Et-SiO ₂
O	丙基烷基三甲氧基硅烷	0.2	Pr-SiO ₂
P	丙基烷基三甲氧基硅烷	0.5	Pr-SiO ₂
Q	三氟丙基三甲氧基硅烷	0.2	Fpr-SiO ₂
R	三氟丙基三甲氧基硅烷	0.5	Fpr-SiO ₂

[0034] [0035] 实施例 5 二氧化硅 S (Do-SiO₂) 的制备

[0036] 取 5.0g 十六烷基三甲基溴化胺、12.0g 甲苯、2.0g 正戊醇和 4.5g 5wt% 氨水混合得微乳液液 A; 1.0g 正硅酸甲酯和 0.1g 十二烷基三甲氧基硅烷为溶液 B; 在搅拌下将溶液 C 滴入溶液 A 中, 老化 24h; 然后, 加入 10g 丙酮, 搅拌 30min, 离心得到固体;

[0037] 向此固体中加入 30g 乙醇, 加热搅拌 10min, 离心; 重复此步骤 3 次, 直至表面活性剂去除干净。所得固体分散在 10g 乙醇中。

[0038] 实施例 6 二氧化硅 U-Z 的制备

[0039] 材料 T-Z 的制备方法同材料 S, 不同之处在于有机硅烷的种类和加入量, 具体采用的有机硅烷和加入量种类见表 3, 所得到的材料列于表 3。

[0040] 表 3 二氧化硅 T-Z 制备中采用的有机硅烷的种类和加入量

[0041]

材料编号	有机硅烷	有机硅烷加入量 (g)	材料名称
T	十二烷基三甲氧基硅烷	0.3	Do-SiO ₂
U	十二烷基三甲氧基硅烷	0.5	Do-SiO ₂
V	十二烷基三甲氧基硅烷	1.0	Do-SiO ₂
W	乙烯基三甲氧基硅烷	0.3	Vi-SiO ₂
X	乙烯基三甲氧基硅烷	0.5	Vi-SiO ₂
Y	十八烷基三甲氧基硅烷	0.3	Oc-SiO ₂
Z	十八烷基三甲氧基硅烷	0.5	Oc-SiO ₂

[0042] 实施例 7 超疏水表面的制备

[0043] 玻璃片先用洗涤剂超声清洗,再反复用水清洗 3 次,丙酮清洗 4 次,干燥。将制备好的 A-Z 二氧化硅乙醇分散液在基体表面上进行沉积,150° 温度下,老化 24h。

[0044] 如图 2 和 3 所示,可以看出,所制备的表面具有粗糙结构。此表面具有超疏水性质,水滴接触角大于 150°,且具有很强的粘附性能,水滴在倒置的情况下不会掉下来。

[0045] 本发明提供的方法制备的超疏水材料可以粘附到不同的基体上,形成一个超疏水表面,具有超疏水高粘附性能,该方法操作简单,原料易得,成本低,在无损失液体转移,液体携带生物材料,微流控制体系,生物微量液体转移,分离材料和生物传感器等方面具有广泛的应用前景。

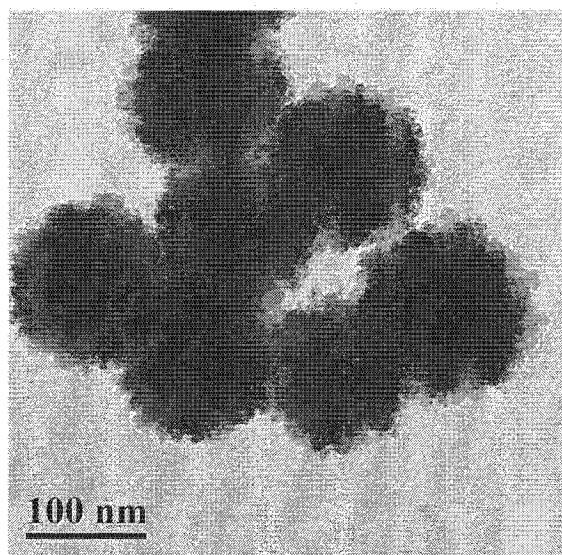


图 1

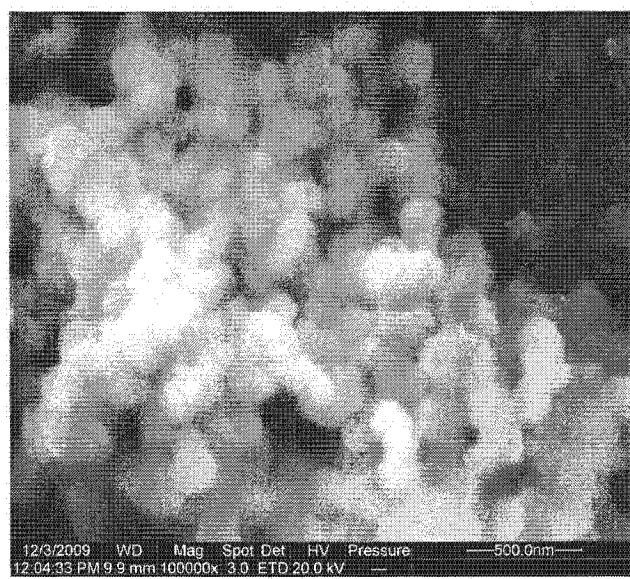


图 2

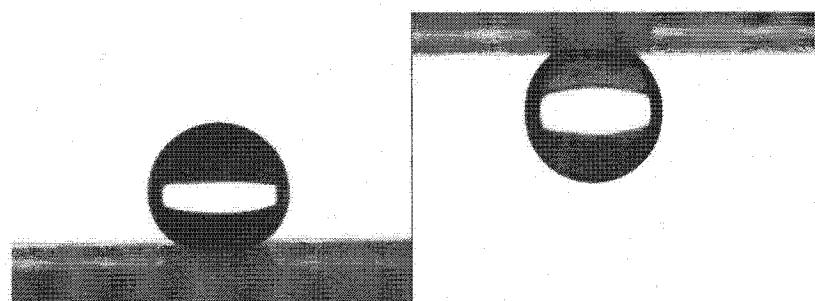


图 3