



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104449357 B

(45)授权公告日 2017.01.04

(21)申请号 201410693047.0

C09D 133/16(2006.01)

(22)申请日 2014.11.26

C09D 175/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C09D 7/12(2006.01)

申请公布号 CN 104449357 A

B05D 5/08(2006.01)

B05D 7/24(2006.01)

(43)申请公布日 2015.03.25

(56)对比文件

CN 101838496 A, 2010.09.22,

(73)专利权人 浙江大学

CN 104231916 A, 2014.12.24,

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路
38号

CN 102632031 A, 2012.08.15,

(72)发明人 杜淼 李房 郑强

US 2010/0004373 A1, 2010.01.07,

(74)专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224

US 2008/0221009 A1, 2008.09.11,

代理人 胡红娟

CN 103788802 A, 2014.05.14,

审查员 刘春磊

(51)Int.Cl.

C09D 183/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页 附图4页

C09D 183/08(2006.01)

(54)发明名称

一种透明超疏水涂层材料及其制备透明超疏水涂层的方法



(57)摘要

本发明公开了一种透明超疏水涂层材料，其原料包括由气相二氧化硅纳米粒子与溶剂组成的气相二氧化硅纳米粒子分散液和疏水处理剂。本发明还公开了透明超疏水涂层的制备方法，由气相二氧化硅纳米粒子分散液擦涂基底制备具有微纳结构的涂层，后经疏水处理剂进行表面疏水化处理后得到。本发明提供的超疏水涂层材料可以根据施涂基底的不同灵活改变疏水处理方式，制备超疏水涂层的方法对器材需求少，使用成本极低，方法简单，施涂方便，可进行大面积高效多功能超疏水涂层的制备；制备得到超疏水涂层具有优异的超疏水性、高透明性、抗液滴冲击能力、温度和pH稳定性、耐久性、可反复擦涂性，并且可以应用于几乎所有目前已知的固体表面。

1. 一种透明超疏水涂层，其特征在于，采用超疏水涂层材料制备得到，所述透明超疏水涂层材料的原料包括：气相二氧化硅纳米粒子分散液和疏水处理剂；所述的气相二氧化硅纳米粒子分散液由气相二氧化硅纳米粒子与溶剂组成；

所述的超疏水涂层的制备方法，包括：

(1)由气相二氧化硅纳米粒子在溶剂中分散配制得到稳定的气相二氧化硅纳米粒子分散液；

(2)将气相二氧化硅纳米粒子分散液滴加到带有纹路的布上，使布被气相二氧化硅纳米粒子分散液润湿；

(3)将被湿润后的布擦涂于基底表面；

(4)待溶剂完全挥发之后，采用疏水处理剂对涂层表面进行疏水化处理。

2. 如权利要求1所述的透明超疏水涂层，其特征在于，所述的溶剂为水、醇类、脂肪烃类或芳香烃类；所述的醇类溶剂为以下的一种或多种：乙醇、甲醇、异丙醇、丙三醇；所述脂肪烃类溶剂为以下的一种或几种：正己烷、环己烷；所述的芳香烃类溶剂为甲苯或二甲苯。

3. 如权利要求1所述的透明超疏水涂层，其特征在于，所述疏水处理剂为烷基硅烷偶联剂、含氟烷基硅烷偶联剂、含氟甲基丙烯酸酯类聚合物、含氟丙烯酸酯类聚合物、有机硅化合物或含氟有机硅化合物。

4. 如权利要求1所述的透明超疏水涂层，其特征在于，步骤(1)所述的气相二氧化硅纳米粒子分散液中气相二氧化硅纳米粒子的质量百分比为0.01%～50%。

5. 如权利要求3所述的透明超疏水涂层，其特征在于，步骤(4)所述的疏水化处理为以下方法中的一种：a)将烷基硅烷偶联剂或含氟烷基硅烷偶联剂通过化学气相沉降法对涂层表面进行疏水化处理，处理温度为30～200℃，处理时间为0.5～10h；b)将烷基硅烷偶联剂或含氟烷基硅烷偶联剂溶解或分散于易挥发溶剂中喷涂于涂层表面进行疏水化处理；c)将含氟甲基丙烯酸酯类聚合物或含氟丙烯酸酯类聚合物溶解于溶剂中或分散于溶剂中喷涂于涂层表面进行疏水化处理；d)将有机硅化合物或含氟有机硅化合物喷涂于涂层表面上并固化进行疏水化处理。

6. 如权利要求5所述的透明超疏水涂层，其特征在于，所述的疏水化处理方法b)中，用于喷涂的烷基硅烷偶联剂或含氟烷基硅烷偶联剂溶液或分散液的浓度为0.01%～30%。

7. 如权利要求5所述的透明超疏水涂层，其特征在于，所述的疏水化处理方法c)中，用于喷涂的含氟甲基丙烯酸酯类聚合物、含氟丙烯酸酯类聚合物的分散液浓度为0.05%～30%。

一种透明超疏水涂层材料及其制备透明超疏水涂层的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及疏水涂层材料的技术领域,具体涉及一种同时兼具光学透明性、耐久性、抗液滴冲击性、温度和pH稳定性、可更新的、能施涂于各种材料表面的透明超疏水材料及其制备的涂层。

背景技术

[0002] 自然界许多生物表面都具备特殊的表面润湿行为。研究者发现,将水滴滴于荷叶上表面、水稻叶片上表面、水黾足上均能获得大于150°的接触角。这种对水滴表现出超抗润湿性的表面被称为超疏水表面。经进一步科学的研究发现,这些生物表面均具有微观尺度上的粗糙结构,这些微观结构使水滴与表面接触时无法完全浸润表面,空气被存留于微观结构内部从而形成空气囊,由于空气囊的存在,水滴能轻易地从表面滑离。由于其特殊的表面抗润湿行为,超疏水表面具有防水、自清洁等特点。受此启发,研究并制备具有超疏水性能表面引起了广泛的关注和重视。同时具备透明性的超疏水涂层,在对光学需求高的应用领域,比如汽车挡风玻璃、建筑物窗玻璃、游泳镜目镜等领域有着巨大的潜在应用价值。

[0003] 以现有理论来看,制备超疏水表面一般要满足两个关键因素:一是表面具有微观尺度的结构,这是超疏水表面区别于一般疏水表面的最大差异;二是材料本身具有低表面能或者表面附着一层低表面能的物质。制备超疏水表面一般通过模板法、光刻蚀法、等离子体刻蚀法、层层组装法等多种技术和方法。这些方法由于对设备的需求很高导致其只适用于实验室研究或者小面积的超疏水表面制备。

[0004] 基于成熟涂层技术而开发的超疏水涂层可以减少对设备的需求,同时简化施工步骤,为大面积快速有效制备超疏水表面带来可能。

[0005] 中国专利申请CN104046152A公开了一种超疏水涂层的制备方法,包括,步骤1:按照体积份数比,取50~80份质量分数为2%~15%的疏水纳米颗粒分散液、20~50份质量分数为1%~10%的聚苯乙烯纳米颗粒分散液、0~30份溶剂混合,并超声分散,从而获得一混合液;步骤2:将所述混合液形成于一基底表面及基底内部微结构中;步骤3:将步骤2中的基底烘干,然后升温至160~230℃烘烤使所述聚苯乙烯纳米颗粒熔化,取出自然晾干,该方法施工过于复杂。

[0006] 中国专利申请CN103469184A公开了一种超疏水铋涂层的制备方法。通过化学镀层技术,在锌片上镀上了一层金属铋。金属铋层具有羽毛状的微纳复合结构,经长链脂肪醇疏水改性之后表现出超疏水性。但该方法只适用于金属表面,且电镀法污染大,对不同尺寸的表面需要设计对应的尺寸的容器设备。

[0007] 中国专利申请CN103964701A公开了一种SiO₂/聚四氟乙烯杂化超疏水涂层的制备方法,通过硅烷偶联剂在适当的温度和pH值条件下在醇水混合溶剂中水解并与硅溶胶反应,使二氧化硅粒子表面嫁接有机基团;在改性后的硅溶胶中添加一定体积的PTFE乳液和助剂制成均匀混合体系并陈化一定时间等待涂膜处理;制备涂层,既可以有效地改善聚四氟乙烯与基材的粘接力,提高硬度和耐磨性,又可以构造涂层表面的粗糙度,从而提高表面

的接触角。

[0008] 中国专利申请CN103788802A公开了一种超疏水涂层的制备方法，包括以下步骤：制备氟改性聚丙烯酸酯；制备硅烷偶联剂改性纳米二氧化硅；将所述氟改性聚丙烯酸酯溶解于有机溶剂中形成混合液，再向所述混合液中加入所述硅烷偶联剂改性纳米二氧化硅，混合均匀得到复合溶胶；在基材上涂装所述复合溶胶，固化干燥。制备的超疏水涂层固化后具有良好的疏水性能和力学性能，同时具有较好的耐热性能。

[0009] 中国专利申请CN103753908A公开了一种超疏水涂层，所述超疏水涂层由交替涂覆在基底上的无机层和有机层组成，所述无机层为无机纳米粒子层，有机层为有机硅改性聚氨酯层，且最底层和最顶层均为有机层。

[0010] 美国专利申请US2014/0106127A1公开了一种具有透明性和超疏水性的聚合物表面及其制备方法。该专利将疏水性的纳米粒子部分嵌入到表面图案化的片层透明聚合物表面，成型后，聚合物表面既保留了本身的透明性，又具备了超疏水性。该技术能够应用于大面积制备超疏水表面，但因为需要特别的设备，更适用于规则平整表面。

[0011] 中国专利CN 102051120 A公开了一种机械强度较高、耐久性较好、制备简单的超疏水涂层制备方法。通过喷涂技术，将复合无机纳米粒子、聚硅氧烷化合物、水与乳化剂或有机溶剂中的一种的混合分散液喷涂到基底表面，高温热处理制备得到超疏水表面。但该方法仍需要特定设备-喷枪才能使用，且涂层不透明。

发明内容

[0012] 本发明所要解决的技术难题是克服现有超疏水涂层制备方法无法同时获得透明性、耐久性、可擦除性和反复涂覆性、温度和pH稳定性、抗液滴冲击性、通用性等性能，提供了一种透明超疏水涂层材料以及既可在工厂流水线生产也可以在日常生活中根据不同表面进行操作的透明超疏水涂层的制备方法。

[0013] 本发明的透明超疏水涂层材料，其原料包括：气相二氧化硅纳米粒子分散液和疏水处理剂。

[0014] 所述的气相二氧化硅纳米粒子分散液由气相二氧化硅纳米粒子与溶剂组成，其中气相二氧化硅纳米粒子的重量百分比为0.01%～50%。

[0015] 所述的溶剂为水、醇类、脂肪烃类、芳香烃类。所述的醇类溶剂为以下的一种或多种：乙醇、甲醇、异丙醇、丙三醇等；所述脂肪烃类溶剂为以下的一种或几种：正己烷、环己烷；所述的芳香烃类溶剂为甲苯、二甲苯。出于对人体健康的考虑，一般选择无毒或低毒环保型溶剂。

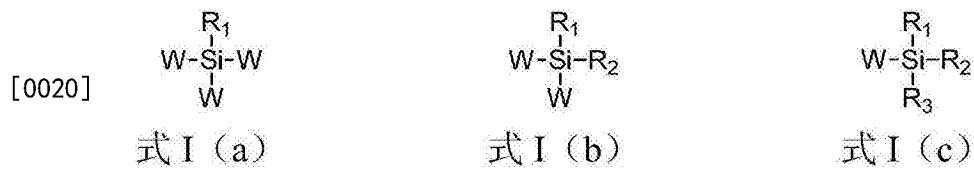
[0016] 所述的气相二氧化硅纳米粒子的比表面积较佳为 $10\text{m}^2/\text{g}\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为大于 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。所述的气相二氧化硅纳米粒子的重量百分比为0.01%～50%，优选0.1%～30%。

[0017] 所述的疏水处理剂是指具有低表面能的疏水材料，该疏水材料能够赋予涂层低表面能，降低或者消除微观结构表面的极性键，在微观结构表面形成保护层，同时固定由二氧化硅纳米粒子形成的多孔微观结构，为涂层和基底之间提供结合力。所述的具有低表面能的疏水材料可根据施涂面积以及对涂层使用时间进行选择以及用量的控制。

[0018] 所述的具有低表面能的疏水材料一般包含以下的一种或几种：烷基硅烷偶联剂、含氟烷基硅烷偶联剂、含氟甲基丙烯酸酯类聚合物、含氟丙烯酸酯类聚合物、有机硅化合

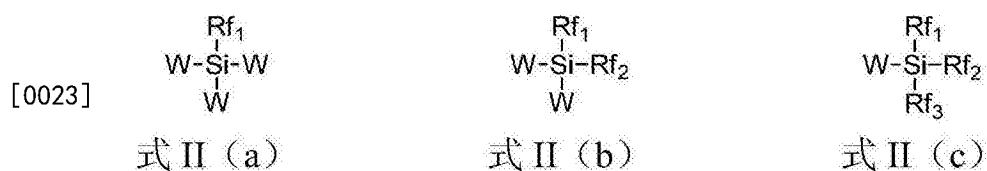
物、含氟有机硅化合物等。具体如下：

[0019] (1)所述的烷基硅烷偶联剂从以下选择一种或多种：式I(a)、式I(b)、式I(c)。



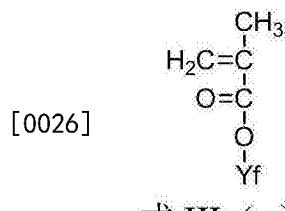
[0021] 其中，W代表可水解基团，可以为甲氧基(-OCH₃)、乙氧基(-OC₂H₅)或氯(-Cl)等，考虑到反应活性等因素，优先选择甲氧基(-OCH₃)或乙氧基(-OC₂H₅)；R₁、R₂、R₃独立代表碳原子数为1到30的直链或支链烷基，考虑到成本、合成难度等因素，优选碳原子数为1到18的直链或支链烷基。

[0022] (2)所述的含氟烷基硅烷偶联剂从以下选择一种或多种：式II(a)、式II(b)、式II(c)。



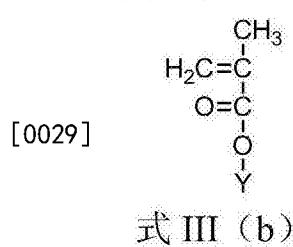
[0024] 其中，W代表可水解基团，可为甲氧基(-OCH₃)、乙氧基(-OC₂H₅)或氯(-Cl)等，考虑到反应活性等因素，优先选择甲氧基(-OCH₃)或乙氧基(-OC₂H₅)；Rf₁、Rf₂、Rf₃独立代表碳原子数为1到20的含氟直链或支链烷基，相应地，烷基上的氢原子部分或全部被氟原子取代，对应氟原子数为1到40，考虑到成本、合成难度等因素，优选碳原子数为1到12的含氟直链或直链烷基，对应氟原子数为1到36。

[0025] (3)所述的含氟甲基丙烯酸酯类聚合物中必须包含以下含氟甲基丙烯酸酯类单体：



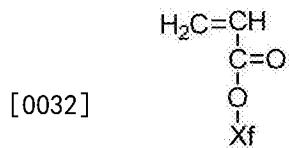
[0027] 其中，Yf为碳原子数为1到20的含氟直链或支链烷基，相应地，烷基上的氢原子部分或全部被氟原子取代，对应氟原子数为1到40，考虑到成本、合成难度等因素，Yf优先选择碳原子数为1到12的含氟直链或支链烷基，对应氟原子数为1到36。

[0028] 所述的含氟甲基丙烯酸酯类聚合物为式III(a)所示单体的均聚物或者共聚物，可加入不同比例的其他甲基丙烯酸酯类单体和式III(a)所示单体进行共聚。本发明中，其他甲基丙烯酸酯类单体的通式为：



[0030] 其中，Y为碳原子数为1到20的直链或支链烷基、含双键的直链或支链不饱和烃基、含苯环的不饱和烃基等。Y优先选择碳原子数为1到8的直链或支链烷基；碳原子数为1到8的含双键的直链或支链不饱和烃基；碳原子数为1到8的含苯环的不饱和烃基。

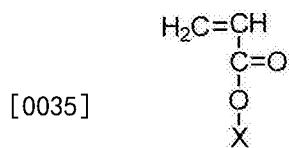
[0031] (4)所述的含氟丙烯酸酯类聚合物必须包含以下含氟丙烯酸酯类单体：



式 IV (a)

[0033] 其中，Xf为碳原子数为1到20的含氟直链或支链烷基，相应地，烷基上的氢原子部分或全部被氟原子取代，对应氟原子数为1到40，考虑到成本、合成难度等因素，Xf优选碳原子数为1到12的含氟直链或支链烷基，对应氟原子数为1到36。

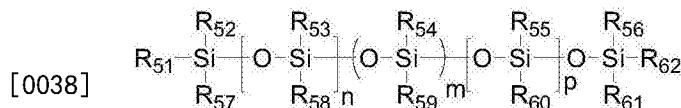
[0034] 所述的含氟甲基丙烯酸酯类聚合物为式IV(a)所示单体的均聚物或者共聚物，考虑到成本、在溶剂中分散性等因素，可加入不同比例的其他甲基丙烯酸酯类单体和式IV(a)所示单体进行共聚。本发明中，其他甲基丙烯酸酯类单体的通式为：



式 IV (b)

[0036] 其中，X为碳原子数为1到20的直链或支链烷基、含双键的直链或支链不饱和烃基、含苯环的不饱和烃基等。X优选碳原子数为1到8的直链或支链烷基；碳原子数为1到8的含双键的直链或支链不饱和烃基；碳原子数为1到8的含苯环的不饱和烃基。

[0037] (5)所述的有机硅化合物和含氟有机硅化合物的通式为下：



式 V

[0039] 其中，R₅₁～R₆₂独立为碳原子数为1～20的烃基、碳原子数为1～20的含氟烃基、碳原子数为1～10的烷氧基等基团，优先选取碳原子数为1～10的烃基、碳原子数为1～10的含氟烃基。若R₅₁～R₆₂中均为非含氟基团，则式V代表化合物为有机硅化合物；若R₅₁～R₆₂中有一个及以上含氟基团，则式V代表化合物为含氟有机硅化合物。R₅₁～R₆₂不同时为羟基，R₅₃、R₅₄、R₅₅、R₅₈、R₅₉、R₆₀不同时为羟基，R₅₁、R₅₂、R₅₇不同时为羟基，R₅₆、R₆₀、R₆₁不同时为羟基；n、m、p独立为0～1000的整数，且不能同时为0；式V所示化合物至少含有两个羟基或烷氧基或羟基和烷氧基总数不小于2。上述烃基优选为烷基。

[0040] 本发明还提供了由上述透明超疏水涂层材料制备得到的透明超疏水涂层。

[0041] 本发明还提供了透明超疏水涂层的制备方法，包括：

[0042] (1)由气相二氧化硅纳米粒子在溶剂中分散配制得到稳定的气相二氧化硅纳米粒子分散液；

[0043] (2)将气相二氧化硅纳米粒子分散液滴加到带有纹路(非纯平)的布上，使布被气相二氧化硅纳米粒子分散液润湿；

[0044] (3) 将被湿润后的布擦涂于基底表面；

[0045] (4) 待溶剂完全挥发之后，采用疏水处理剂对涂层进行疏水化处理。

[0046] 步骤(2)所述的布为具有一定表面图案或者表面孔洞结构的纺织布、无纺布，所述的布能被溶剂快速并且完全润湿。

[0047] 步骤(3)所述的基底包括玻璃、金属、塑料、橡胶、混凝土、纸张等。

[0048] 步骤(4)所述的疏水化处理根据其处理方法的不同可分为以下几类：

[0049] (1) 化学气相沉积法(chemical vapor deposition,CVD)，将疏水处理剂中的烷基硅烷偶联剂或者含氟烷基硅烷偶联剂和经擦涂得到表面置于密闭容器中，利用偶联剂气化后反应沉积到擦涂得到的微观结构表面从而对微观结构表面进行疏水化处理。更佳地，可以在密闭容器进行抽真空处理或者给容器加热，增加偶联剂蒸汽密度，加强疏水处理效果。

[0050] (2) 喷涂，将疏水处理剂溶解或者稳定分散于溶剂中，然后通过喷涂设备喷涂到擦涂得到的涂层表面进行疏水化处理。本发明中，所采用的烷基硅烷偶联剂和含氟烷基硅烷偶联剂可溶解于乙醇、异丙醇、甲苯等溶剂中；有机硅化合物、含氟有机硅化合物可溶解于乙醇、异丙醇、甲苯等溶剂中或分散于水中。含氟甲基丙烯酸酯类、含氟丙烯酸酯类根据其中含氟单体含量的不同，可分别溶解(含氟单体含量较少)或分散(含氟单体含量较多)于溶剂中，一般地，甲苯、二甲苯等对含氟甲基丙烯酸酯类、含氟丙烯酸酯类具有较好的溶解能力。用于喷涂的疏水处理剂的溶液的浓度较佳为0.01%～30%，更佳为0.05%～20%。所述百分比为质量百分比。

[0051] 本发明的技术效果在于：

[0052] 1、本发明的超疏水涂层材料以及涂层的制备方法十分简单方便，采用磁力搅拌或者超声分散的方法即可得到气相二氧化硅纳米粒子的分散液，通过擦涂法即可将气相二氧化硅纳米粒子涂覆于基底表面，溶剂快速挥发即可得到表面多孔的微观结构，无需高温高压等极端条件处理，不仅易于工业推广，而且具备日常生活的应用前景。在不需要超疏水功能时或涂层被偶然因素破坏后，可通过擦洗等方法快速擦除而不损害原始基底的表面性质。当需要超疏水功能时，又可以进行快速擦涂，具有可更新性。

[0053] 2、本发明的超疏水涂层具备十分出色的透明性，通过控制甚至可以制备得到具有一定增透效果的超疏水涂层。

[0054] 3、本发明的超疏水涂层可以在-30℃～400℃温度区间范围内使用。

[0055] 4、本发明的超疏水涂层对pH为1～14范围内的水溶液均表现出稳定的超疏水性，对于复杂的水分散体系，如咖啡、牛奶等均表现出稳定抗润湿性，同时还具备一定的超疏油性，且对于不同体积的液滴均表现出稳定的超疏水性。

[0056] 5、本发明的超疏水涂层具备自清洁功能，能够较为完美地模仿荷叶的自清洁能力。

[0057] 6、本发明的超疏水涂层具有较强的抗液滴冲击性，能够长时间浸泡于水下而保持超疏水性。

[0058] 7、本发明的超疏水涂层适用于目前已知几乎所有的固体表面。

附图说明

[0059] 图1为本发明所采用的二氧化硅纳米粒子的粒子结构示意图；

- [0060] 图2为本发明实施例1制得的超疏水涂层的扫描电镜图片；
- [0061] 图3为本发明实施例1制得的超疏水涂层与水滴的接触角测试图；
- [0062] 图4为本发明实施例1制得的超疏水涂层放置于纸上后在涂层表面滴加被蓝墨水染色的水滴的照片；
- [0063] 图5为本发明实施例1制得的超疏水涂层自清洁功能演示图；
- [0064] 图6为本发明实施例1制得的超疏水涂层在水下浸泡不同时间后测得的接触角数据；
- [0065] 图7为本发明实施例1制得的超疏水涂层经受不同质量的水滴冲击后测得的接触角数据；
- [0066] 图8为本发明实施例1制得的超疏水涂层对不同pH值的液滴的接触角和滚动角数据；
- [0067] 图9为本发明实施例1所述超疏水涂层制备方法对同一块玻璃进行反复涂层-清洗的接触角数据。

具体实施方式

[0068] 如无特殊说明，本发明中的各种原料均为市售产品；或者可以根据本领域中一般制备方法得到。除非特别指出或说明，本文中所使用的专业术语与本领域常规用语相同。

[0069] 实施例1

[0070] 1、分别称取0.2g气相二氧化硅纳米粒子(比表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$)和20g无水乙醇，通过磁力搅拌以及超声分散仪将气相二氧化硅纳米粒子分散于乙醇中得到均一稳定的分散液。

[0071] 2、截取一定尺寸的纺织布，用步骤1中的分散液浸润该纺织布。用该纺织布在玻璃表面进行擦涂。

[0072] 3、待乙醇完全挥发完之后，将擦涂后的玻璃和装有 $200\mu\text{L}$ 的1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三乙氧基硅烷一起放入密闭的干燥器中，加温。在 180°C 下保温3h。然后将玻璃从干燥器取出即得超疏水涂层。

[0073] 采用SEM观察可发现涂层具有多孔微观结构(图2)。采用接触角测试仪测量该超疏水涂层对液滴的接触角为 165.7° (图3)，滚动角为 1° 。图4表明该超疏水涂层具备出色的透明性。图5表明该超疏水涂层具有自清洁能力。

[0074] 实施例2

[0075] 1、分别称取0.2g气相二氧化硅纳米粒子(比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$)和20g水，通过磁力搅拌以及超声分散仪将气相二氧化硅纳米粒子分散于水中制备得到均一稳定的分散液。

[0076] 2、截取一定尺寸的无纺布，用步骤1中的分散液浸润该无纺布，然后在玻璃表面进行擦涂。

[0077] 3、待水完全挥发完之后，将涂层后的玻璃和装有 $200\mu\text{L}$ 的1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三乙氧基硅烷一起放入密闭的干燥器中，对其加温，在 100°C 下保温3h。然后将玻璃从干燥器取出即制得超疏水涂层。

[0078] 该超疏水涂层接触角为 162.1° ，滚动角为 2° 。其他性能如透明性、自清洁能力等与实施例1相同。

[0079] 实施例3

[0080] 1、分别称取0.1g气相二氧化硅纳米粒子(比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}$)和50g无水乙醇,通过磁力搅拌以及超声分散仪将气相二氧化硅纳米粒子分散于乙醇中制备得到均一稳定的分散液。

[0081] 2、截取一定尺寸的纺织布,用步骤1中的分散液浸润该纺织布,然后对玻璃表面进行擦涂。

[0082] 3、待乙醇完全挥发完之后,将涂层后的玻璃和装有200 μL 的1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷一起放入密闭的干燥器中,对其加温,在160℃下保温3h。然后将玻璃从干燥器取出即制得超疏水涂层。

[0083] 该超疏水涂层接触角为168.5°,滚动角为2°。透明性较实施例1更优。

[0084] 实施例4

[0085] 1、分别称取0.2g气相二氧化硅纳米粒子(比表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$)和20g无水乙醇,通过磁力搅拌以及超声分散仪将气相二氧化硅纳米粒子分散于乙醇中制备得到均一稳定的分散液。

[0086] 2、截取一定尺寸的纺织布,用步骤1中的分散液浸润该纺织布,对玻璃表面进行擦涂。

[0087] 3、待乙醇完全挥发完之后,将涂层后的玻璃和装有200 μL 的甲基三甲氧基硅烷一起放入密闭的干燥器中,对其加温,在60℃下保温4h。然后将玻璃从干燥器取出即制得超疏水涂层。

[0088] 该超疏水涂层的接触角为164.2°,滚动角为3°,透明性、自清洁能力等优异。

[0089] 实施例5

[0090] 1、分别称取0.2g气相二氧化硅纳米粒子(比表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$)和10g无水乙醇,通过磁力搅拌以及超声分散仪将疏水气相二氧化硅纳米粒子分散于乙醇中制备得到均一稳定的分散液。

[0091] 2、截取一定尺寸的纺织布($1\text{cm} \times 5\text{cm}$),用步骤1中的分散液浸润该纺织布,然后对玻璃表面进行擦涂。

[0092] 3、待乙醇完全挥发完之后,将涂层后的玻璃和装有200 μL 的甲基三甲氧基硅烷一起放入密闭的干燥器中,对其加温,在60℃下保温4h。然后将玻璃从干燥器取出即制得超疏水涂层。

[0093] 该超疏水涂层的接触角为164.2°,滚动角为3°,透明性比实施例1稍差。

[0094] 实施例6

[0095] 1、分别称取0.2g气相二氧化硅纳米粒子(比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$)和20g无水乙醇,通过磁力搅拌以及超声分散仪将气相二氧化硅纳米粒子分散于乙醇中制备得到均一稳定的分散液。

[0096] 2、截取一定尺寸的纺织布($1\text{cm} \times 5\text{cm}$),用步骤1中的分散液浸润该纺织布。然后对铝片表面进行擦涂。

[0097] 3、待乙醇完全挥发完之后,将涂层后的铝片和装有200 μL 的1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷一起放入密闭的干燥器中,对其加温,在200℃下保温4h。然后将铝片从干燥器取出即制得超疏水涂层。

[0098] 该超疏水涂层的接触角为 167.3° ,滚动角为 1° 。

[0099] 实施例7

[0100] 1、分别称取0.2g气相二氧化硅纳米粒子(比表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$)和20g异丙醇,通过磁力搅拌以及超声分散仪将气相二氧化硅纳米粒子分散于乙醇中制备得到均一稳定的分散液。

[0101] 2、截取一定尺寸的纺织布,用步骤1中的分散液浸润该纺织布。然后对聚甲基丙烯酸甲酯模压圆片表面进行擦涂。

[0102] 3、待异丙醇完全挥发完之后,将涂层后的玻璃和装有 $200\mu\text{L}$ 的1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷一起放入密闭的干燥器中,在 60°C 下保温1h。然后将圆片从干燥器取出即制得超疏水涂层。

[0103] 该超疏水涂层的接触角为 163.9° ,滚动角为 1° ,且仍具有高透明性、自清洁能力等。

[0104] 实施例8

[0105] 1、分别称取0.2g气相二氧化硅纳米粒子(比表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$)和20g正己烷,通过磁力搅拌以及超声分散仪将气相二氧化硅纳米粒子分散于乙醇中制备得到均一稳定的分散液。

[0106] 2、截取一定尺寸的纺织布,用步骤1中的分散液浸润该纺织布。然后对A4纸表面进行擦涂。

[0107] 3、待正己烷完全挥发完之后,将涂层后的A4纸和装有 $200\mu\text{L}$ 的1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷一起放入密闭的干燥器中,对其加温,在 40°C 下保温3h。然后从干燥器取出即制得超疏水涂层。

[0108] 该超疏水涂层的接触角为 162.5° ,滚动角为 2° 。

[0109] 实施例9

[0110] 1、分别称取0.2g气相二氧化硅纳米粒子(比表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$)和20g无水乙醇,通过磁力搅拌以及超声分散仪将气相二氧化硅纳米粒子分散于乙醇中制备得到均一稳定的分散液。

[0111] 2、截取一定尺寸的纺织布,用步骤1中的分散液浸润该纺织布。然后对玻璃表面进行擦涂。

[0112] 3、待乙醇完全挥发完之后,将浓度为5%的含氟甲基丙烯酸酯树酯分散液喷涂到玻璃表面,待溶剂挥发完之后即可制备得到超疏水涂层。

[0113] 该超疏水涂层的接触角为 159.8° ,滚动角为 4° ,透明性优。

[0114] 实施例10

[0115] 1、分别称取0.2g气相二氧化硅纳米粒子(比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$)和20g无水乙醇,通过磁力搅拌以及超声分散仪将气相二氧化硅纳米粒子分散于乙醇中制备得到均一稳定的分散液。

[0116] 2、截取一定尺寸的纺织布,用步骤1中的分散液浸润该纺织布。然后对玻璃表面进行擦涂。

[0117] 3、待乙醇完全挥发完之后,将1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷质量浓度为1%的乙醇溶液喷涂到涂层后的玻璃上,将玻璃静置30分钟即制得超疏水涂层。

[0118] 该超疏水涂层的接触角为 161.3° ,滚动角为 3° 。其他性能如透明性、自清洁能力等与实施例1相近。

[0119] 实施例11

[0120] 1、分别称取0.2g气相二氧化硅纳米粒子(比表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$)和20g无水乙醇,通过磁力搅拌以及超声分散仪将气相二氧化硅纳米粒子分散于乙醇中制备得到均一稳定的分散液。

[0121] 2、截取一定尺寸的纺织布,用步骤1中的分散液浸润该纺织布,然后对玻璃表面进行擦涂。

[0122] 3、待乙醇完全挥发完之后,将有机硅化合物的乙醇溶液(浓度为3%)喷涂到涂层后的玻璃上,将玻璃静止即制得超疏水涂层。

[0123] 该超疏水涂层的接触角为 158.9° ,滚动角为 5° 。其他性能如透明性、自清洁能力等与实施例1相同。

[0124] 性能测试

[0125] 一、耐久性测试

[0126] 将实施例1中制备的超疏水涂层浸泡入水中,每隔一段时间取出后测量接触角和滚动角,示于图6。可见,在测试时间范围内,超疏水涂层均表现出稳定的接触角和滚动角,且接触角均在 160° 以上,滚动角均小于 2° 。

[0127] 将实施例1中制备的超疏水涂层固定后,每隔一定时间,用一定质量的水去冲击超疏水涂层表面,然后测量接触角和滚动角,示于图7。可见,该超疏水涂层在10kg水持续冲击下仍能保持稳定的超疏水性,说明本发明的超疏水涂层具备优异的抗水滴冲击能力。

[0128] 二、耐腐蚀性液体测试

[0129] 将pH值从1到14的液滴滴加到实施例1中的超疏水涂层上,然后测量接触角和滚动角,示于图8。可见,该超疏水涂层对于整个pH值范围内的液滴均表现出了超疏水性。说明本发明的超疏水涂层具备一定的耐腐蚀性液体的能力。

[0130] 三、对有机溶剂和复杂水分散体系液滴抗润湿性测试

[0131] 将不同液滴滴加到实施例1中的超疏水涂层上,然后测量接触角和滚动角,见表1,由表1可见,该超疏水涂层具备了一定的超疏油性能,且对于复杂的水分散体系也具有稳定的超抗润湿性。

[0132] 表1液滴表面张力以及在超疏水涂层上的接触角和滚动角

液体	表面张力 (mN/m)	接触角 ($^{\circ}$)	滚动角 ($^{\circ}$)
水	72.1	166.0 ± 1.1	1 ± 0.5
丙三醇	62.7	164.1 ± 0.9	1 ± 0.5
甲酰胺	56.9	160.9 ± 1.2	3 ± 0.5
乙二醇	47.3	157.9 ± 1.1	4 ± 0.5
咖啡	/	161.1 ± 2.6	1 ± 0.5
纯牛奶	/	161.1 ± 0.8	1 ± 0.5

[0134] 四、重复性测试

[0135] 按照实施例1中的方法先制备得到超疏水涂层，测量接触角和滚动角，然后用市售的玻璃清洗剂清洗涂层后的玻璃，测量接触角，将上述步骤重复进行，考察本发明所采用方法的重复性，示于图9。可见，本发明的方法是一种温和的方法，不会对基底造成损伤，可以采用本发明的方法对基底表面进行反复涂层，而当不需要时可以轻易将涂层除去。

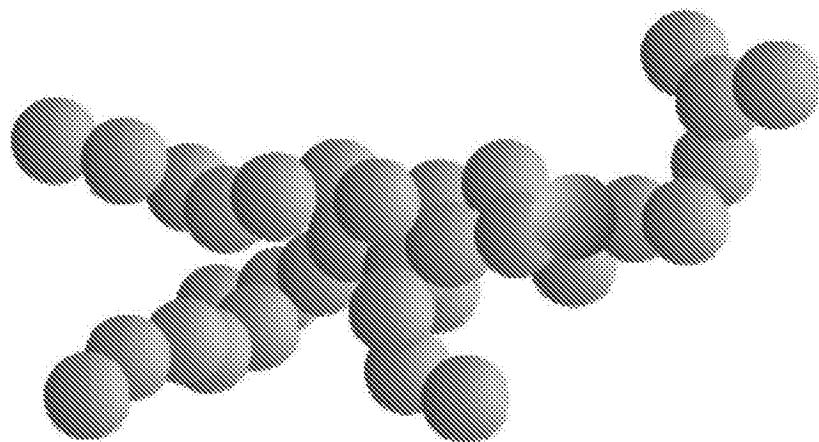


图1

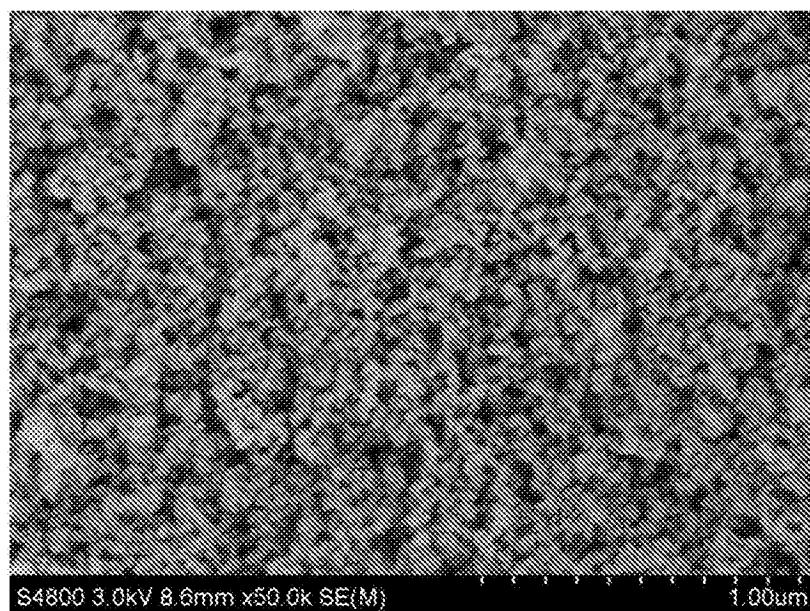


图2

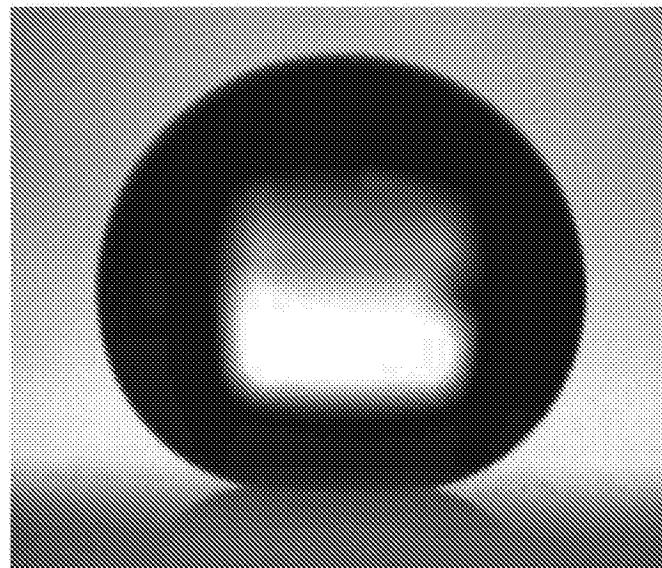


图3

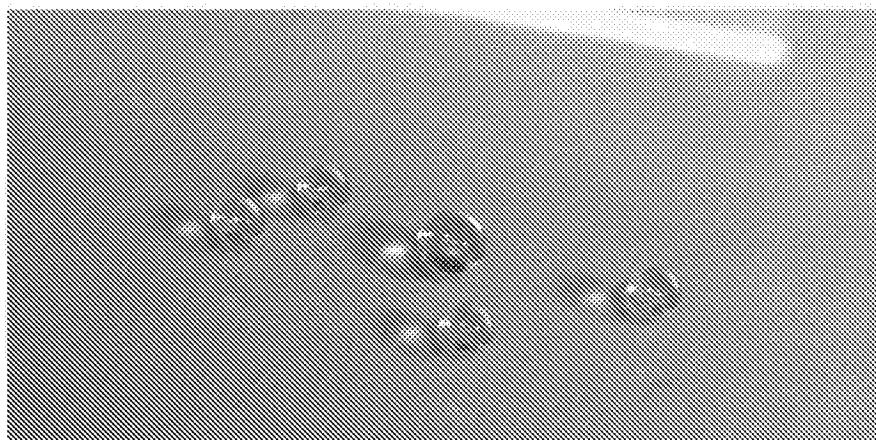


图4

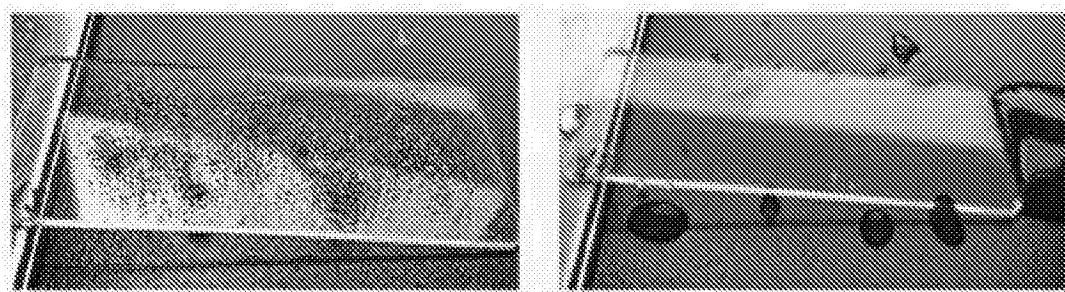


图5

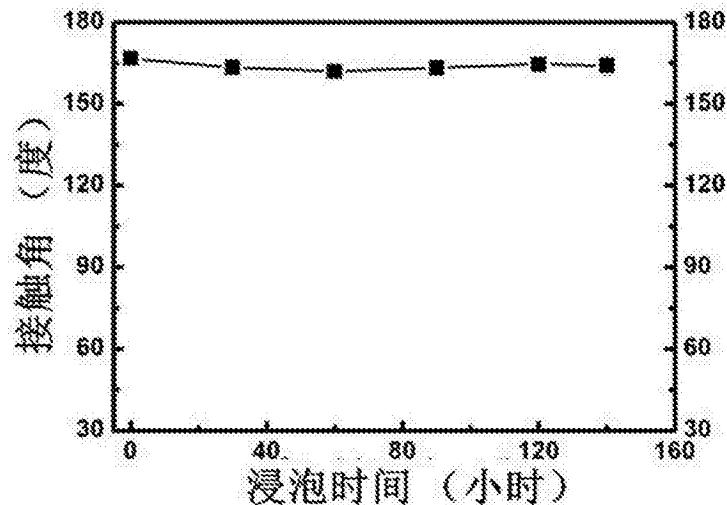


图6

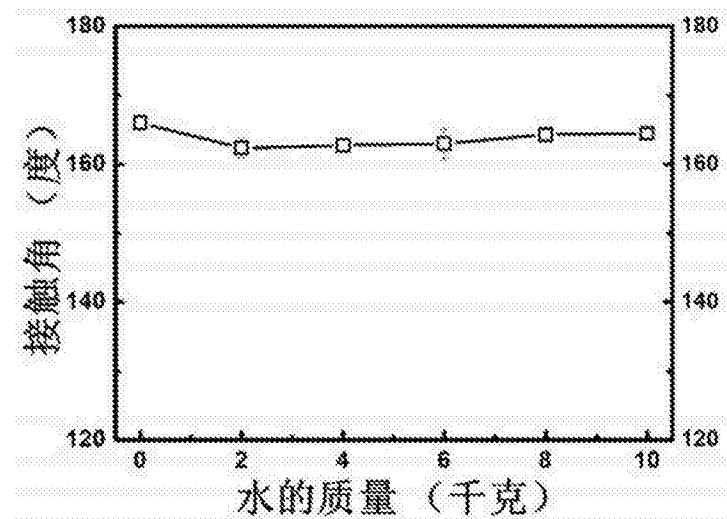


图7

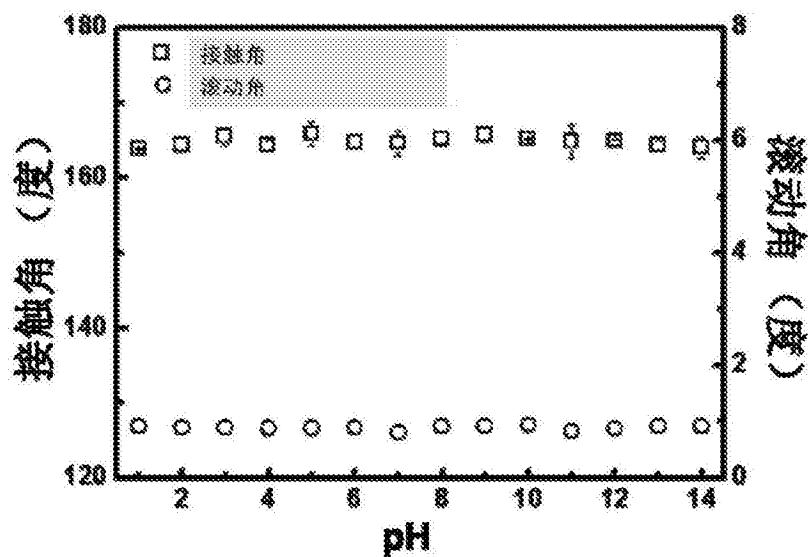


图8

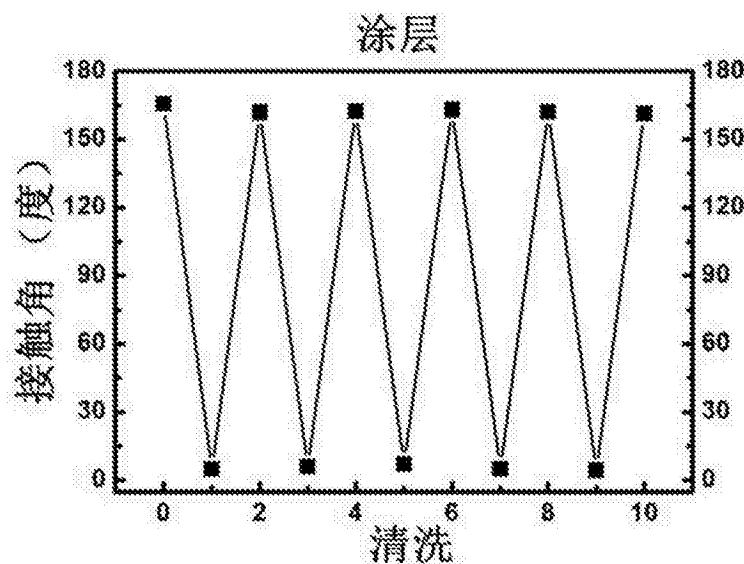


图9