

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810061480.7

[51] Int. Cl.

C09D 163/02 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

B05B 7/14 (2006.01)

B05B 7/02 (2006.01)

B05B 3/00 (2006.01)

B05B 5/08 (2006.01)

[43] 公开日 2009年11月11日

[11] 公开号 CN 101575478A

[51] Int. Cl. (续)

C03C 17/32 (2006.01)

[22] 申请日 2008.5.5

[21] 申请号 200810061480.7

[71] 申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道
519号

[72] 发明人 乌学东 周 岚

[74] 专利代理机构 宁波诚源专利事务所有限公司
代理人 袁忠卫

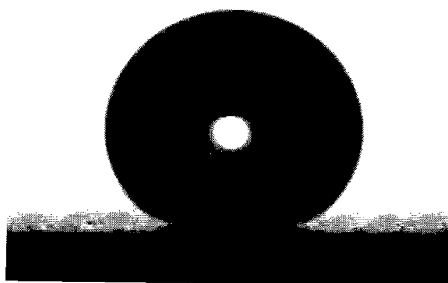
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

[54] 发明名称

一种环氧树脂超疏水涂层的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种环氧树脂超疏水涂层的制备方法，其特征在于包括如下步骤：(1) 涂层溶胶的制备，将二氧化硅颗粒溶于溶剂中，加入硅烷偶联剂，加热搅拌反应，加入氧树脂涂料、疏水剂，搅拌反应，制得涂层溶胶；(2) 基底材料表面涂膜，用提拉涂膜、旋涂、流延涂膜或喷涂的方法将步骤(1)中制得的溶胶均匀涂抹于基底表面，提出后室温下静置待用；(3) 加热固化过程，将步骤(2)中涂膜的基底材料放入烘箱中，升高温度加热使环氧树脂固化交联，取出后即得环氧树脂超疏水涂层；本方法所用工艺简单，原料易得，成本低，重复性好，制得的涂层具有优良的超疏水性和自清洁性，适于超疏水涂层的工业化生产。



1、一种环氧树脂超疏水涂层的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

(1) 涂层溶胶的制备：

将二氧化硅颗粒溶于溶剂中，加入硅烷偶联剂，加热搅拌反应，再加入环氧树脂涂料、疏水剂，搅拌反应，制得涂层溶胶；其中二氧化硅颗粒、硅烷偶联剂、环氧树脂和疏水剂的用料质量比为 0.1~5.0：0.1~2.0：1~20：0.1~2.0，反应温度 0~100℃，二氧化硅用量与溶解它溶剂质量比为 0.005~0.3：1；

(2) 基底材料表面涂膜：

用提拉涂膜、旋涂、流延涂膜或喷涂的方法将步骤(1)中制得的溶胶均匀涂抹于基底表面，提出后室温下静置待用；

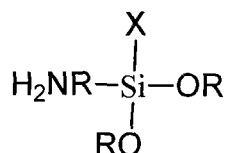
(3) 加热固化过程：

将步骤(2)中涂膜的基底材料放入烘箱中，在室温或升到 250℃温度范围内加热使环氧树脂固化交联，取出后即得环氧树脂超疏水涂层。

2、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于所述的二氧化硅颗粒为形貌、粒径均不相同的至少两种以上的二氧化硅颗粒混合而成。

3、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于所述的分散二氧化硅颗粒的溶剂为甲醇、乙醇、四氢呋喃、正丙醇、异丙醇、丁醇或异丁醇。

4、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于所述的硅烷偶联剂为带反应性氨基和烷氧基的硅烷，其分子式如下：

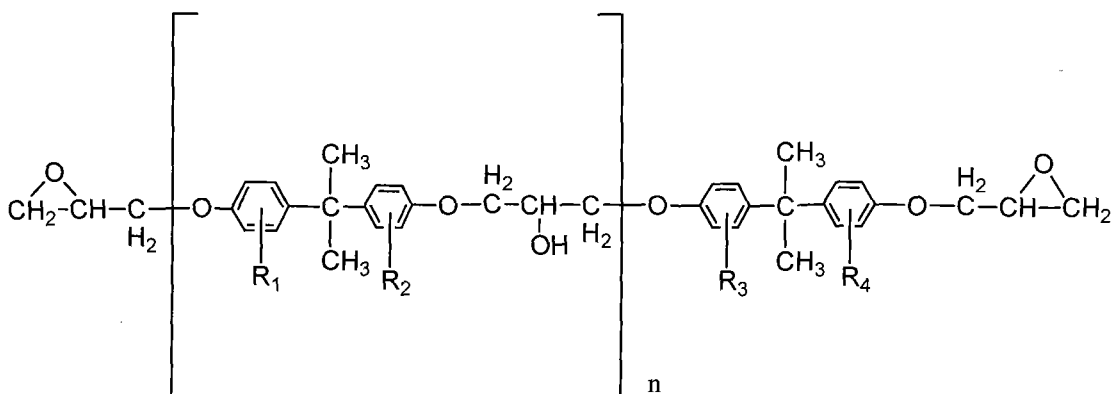


其中 X 可以是烷基或是烷氧基。

5、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于所述的疏水剂为 C8-C22 烷基三氯硅烷、C8-C22 烷基三烷氧基硅烷、四氢全氟 C6-C12 烷基三氯硅烷、四氢全氟或 C6-C12 烷基三烷氧基硅烷。

6、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于所述的环氧树脂为水性的环氧树脂乳液，或者是无其他助剂的环氧树脂加固化剂，分子量为 100~100000。

7、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于所述的环氧树脂为多用双酚 A 型环氧树脂，其结构式为：



8、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述的二氧化硅颗粒、硅烷偶联剂、环氧树脂和疏水剂的用料质量比根据选用环氧树脂分子量、环氧值不同而不同。

9、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于提拉其速度由溶胶的稀稠程度决定，在 0.5~100mm/s 范围里。

10、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于溶胶涂覆的基底材料是玻璃、铝片、塑料金属材料或非金属材料。

一种环氧树脂超疏水涂层的制备方法

技术领域

本发明涉及疏水涂层的制备方法，确切地说是一种表面接枝改性法和有机/无机复合制备环氧树脂超疏水涂层的方法。

背景技术

表面性质是固体材料最重要的理化性质之一，许多物理化学过程，如吸附、催化、粘合、摩擦等都与物质的表面性能密切相关。而浸润性又是材料表面性质的一个主要方面，在催化、涂饰、防水、生物医用材料等领域有着重要作用。近年来，超疏水表面引起了人们的广泛关注，表面的疏水性能通常用表面与水静态的接触角和动态的滚动角描述，所谓超疏水表面是指与水的接触角大于 150° ，而滚动角小于 10° 的表面，它在工业生产及生物医用领域都有着极其广阔的应用前景，例如，天线及玻璃表面的防雪、交通指示灯的自清洁、船体表面减小摩擦、纺织品防污、金属精炼及细胞运动性等。

目前许多超疏水表面的制备方法已有报道，主要有以下几个方面：（1）McCarthy 等用射频等离子体刻蚀双轴取向的聚丙烯膜，并加入聚四氟乙烯对聚丙烯的表面进行氟化改性，通过调节时间来控制聚丙烯表面的粗糙度和氟化程度，接触角可达 $\theta_a/\theta_r=172^\circ/169^\circ$ ；（2）Rao 等用溶胶凝胶的方法，以甲基三甲氧基硅烷为前驱体，在甲醇溶液中，氨水为催化剂，得到的粗糙硅气溶胶表面的 CA 可达 170° ；（3）Lau 等在碳纳米管阵列薄膜的表面上以化学气相沉积法沉积一层共形的聚四氟乙烯膜，得到的材料表面具有很好的疏水性；（4）韩艳春等通过对 PTFE 橡胶带进行简单的拉伸，随着拉伸率的增大，构成橡胶的纤维状 PTFE 晶体之间的距离增大，导致表面的粗糙度增加，表面 CA 也随之增加。在 190% 的拉伸率时，CA 达 165° ；（5）Erbil 等以等规聚丙烯为成膜物质，通过选择合适的溶剂、沉淀剂和成膜温度来调控溶液成膜过程中聚合物的结晶速率，

得到了具有多孔结构的聚合物表面，与水的 CA 可达 160° ；（6）江雷等将聚丙烯腈原溶液通过多孔氧化铝模板挤入凝固液中固化，制备的针状聚丙烯腈纳米纤维阵列与水的 CA 达 173° ；（7）江雷等用电化学沉积得到粗糙的氧化锌表面，CA 为 128° ，经氟硅烷处理后 CA 提高到 152° ；（8）Rubner 用静电自组装技术得到蜂窝状的聚电介质表面，然后在表面引入无机纳米硅颗粒提高表面的粗糙度，经含氟硅烷疏水修饰后，得到超疏水表面；（9）刘维民等用氢氧化钠溶液腐蚀铝或铝合金的表面来得到粗糙表面，分别经氟烷或乙烯基有机硅疏水修饰后，得到金属基底的超疏水表面。

现有报道的大多数超疏水表面的制备过程中均涉及到用较昂贵的低表面能物质，如含氟或硅烷的化合物来降低表面的表面能，而且许多方法涉及到特定的设备、苛刻的条件和较长的周期，难以用于大面积超疏水表面的制备，这就制约了该类超疏水涂膜在外墙涂料、工业涂料等工程领域的应用。

发明内容

本发明的目的在于提供一种简化环氧树脂超疏水涂层的制备方法，解决超疏水表面生产成本低、制备工艺复杂、应用性差的问题，采用有机/无机杂化法在基底材料表面进行涂膜，经加热固化可不经表面修饰直接制得接触角大于 150° ，具有优良综合性能的环氧树脂超疏水涂料。

实现本发明目的的技术方案是：一种环氧树脂超疏水涂层的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

（1）涂层溶胶的制备：

将二氧化硅颗粒溶于溶剂中，加入硅烷偶联剂，在 $0\sim 100^\circ\text{C}$ 条件下搅拌充分反应，再加入水性环氧树脂涂料、疏水剂，搅拌反应，制得涂层溶胶；

（2）基底材料表面涂膜：

用提拉涂膜、旋涂、流延涂膜或喷涂的方法将步骤（1）中制得的溶胶均匀涂抹于基底表面，提出后室温下静置待用；

（3）加热固化过程：

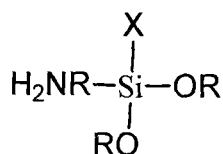
将步骤（2）中涂膜的基底材料放入烘箱中，在室温或升到 250°C 温度范围

使环氧树脂固化交联，取出后即得环氧树脂超疏水涂层。

本发明所用的二氧化硅颗粒为形貌、粒径均不相同的至少两种大小的二氧化硅颗粒的混合。二氧化硅用量为溶解它溶剂质量的 0.5~30%。

本发明所用的分散二氧化硅颗粒的溶剂为甲醇、乙醇、四氢呋喃、正丙醇、异丙醇、丁醇或异丁醇。

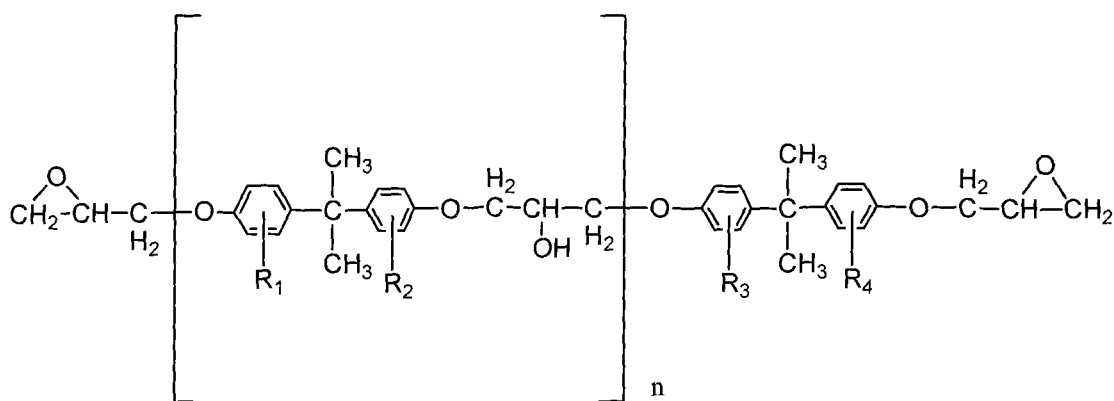
本发明所用的硅烷偶联剂为带反应性氨基和烷氧基的硅烷，其分子式如下：



其中 X 可以是烷基或是烷氧基。

本发明所用的疏水剂为 C8-C22 烷基三氯硅烷、C8-C22 烷基三烷氧基硅烷、四氢全氟 C6-C12 烷基三氯硅烷、四氢全氟或 C6-C12 烷基三烷氧基硅烷。

本发明所用的环氧树脂可以是水性的环氧树脂乳液，也可以是无其他助剂的环氧树脂加固化剂，分子量为 1000~100000。多用双酚 A 型环氧树脂，其结构式为：



本发明所用的基底材料可以是玻璃、铝片、塑料等金属或非金属材料。

本发明所用的二氧化硅颗粒、硅烷偶联剂、环氧树脂乳液和疏水剂的用料质量比为 0.1~5.0: 0.1~2.0: 1~20: 0.1~2.0，根据选用环氧树脂分子量、环氧值不同优选质量不同。

本发明在基底材料表面涂膜固化后可以再进行表面自组装修饰，增强其疏水性能。

本发明的提拉速度由溶胶的稀稠程度决定，0.5~100mm/s 不等。

与现有技术相比，本发明的优点在于：

- (1) 采用本发明的方法，工艺简单，重复性好，所用原料易得，成本低；
- (2) 通过本发明方法制备的环氧树脂超疏水涂层，具有非常大的表面水接触角（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的灰尘达到自洁的功能；
- (3) 通过本方法可以将环氧树脂涂料超疏水化，符合涂料应用的要求；
- (4) 通过本发明方法制备的涂层本身具有一定强度并能与玻璃基底结合牢固；
- (5) 本发明方法制备的超疏水涂层可用于建筑物外墙涂料、工业涂料、雷达天线表面防止雪雨粘连、船体防磨减阻等领域。

附图说明

- 图 1 是实施例 1 所得的环氧树脂超疏水涂层表面水接触角状态图；
图 2 是实施例 2 所得的环氧树脂超疏水涂层表面水接触角状态图；
图 3 是实施例 3 所得的环氧树脂超疏水涂层表面水接触角状态图；
图 4 是实施例 4 所得的环氧树脂超疏水涂层表面水接触角状态图；
图 5 是实施例 5 所得的环氧树脂超疏水涂层表面水接触角状态图；
图 6 是实施例 6 所得的环氧树脂超疏水涂层表面水接触角状态图；
图 7 是实施例 7 所得的环氧树脂超疏水涂层表面水接触角状态图；

具体实施方式

以下结合实施例对本发明作进一步详细描述。

场发射扫描电镜照片由 HITACHI S-4800 型场发射扫描电镜测得。

接触角数据由 GBX DIGIDROP 型接触角仪测得。

实施例 1

(1) 涂层溶胶的制备：

将 0.35g 纳米级二氧化硅球，0.21g 微米级二氧化硅颗粒溶于 25ml 无水乙醇

中，加入硅烷偶联剂 KH-550 0.18g，在室温下搅拌反应一段时间再加入环氧树脂涂料 6.2g 和十八烷基三氯硅烷 0.21g，继续搅拌反应，制得涂层溶胶；环氧树脂选用环氧树脂水性涂料；

(2) 基底材料表面涂膜：

将玻璃片浸入步骤(1)中制得的溶胶中，用提拉机缓慢匀速从溶胶中提出，提拉速度在 50mm/s，提出后室温下静置待用；

(3) 加热固化过程：

将步骤(2)中涂膜的基底材料放入烘箱中，升高到 180℃下加热使环氧树脂固化交联，取出后即得环氧树脂超疏水涂层。

如附图 1 所示，该涂层的表面水接触角达到 165°，滚动角小于 5°，同时涂层具有一定的强度。

实施例 2

(1) 涂层溶胶的制备：

将 0.85g 纳米级二氧化硅球，0.53g 微米级二氧化硅颗粒溶于 25ml 无水乙醇中，加入硅烷偶联剂 KH-550 0.19g，室温下搅拌反应一段时间再加入环氧树脂涂料 6.2g 和十八烷基三氯硅烷 0.21g，继续搅拌反应，制得涂层溶胶；环氧树脂选环氧树脂水性涂料；

(2) 基底材料表面涂膜：

将玻璃片浸入步骤(1)中制得的溶胶中，用提拉机缓慢匀速从溶胶中提出，提拉速度在 5mm/s，提出后室温下静置待用；

(3) 加热固化过程：

将步骤(2)中涂膜的基底材料放入烘箱中，升高 180℃加热使环氧树脂固化交联，取出后即得环氧树脂超疏水涂层。

如附图 2 所示，该涂层的表面水接触角达到 158°，滚动角小于 5°，同时涂层具有一定的强度。

实施例 3

(1) 涂层溶胶的制备:

将 0.31g 纳米级二氧化硅球, 0.33g 微米级二氧化硅颗粒溶于 25ml 无水乙醇中, 加入硅烷偶联剂 KH-550 0.44g, 60℃下搅拌反应一段时间再加入环氧树脂涂料 6.1g 和十八烷基三氯硅烷 0.20g, 继续搅拌反应, 制得涂层溶胶; 环氧树脂选水性环氧树脂涂料;

(2) 基底材料表面涂膜:

将玻璃片浸入步骤(1)中制得的溶胶中, 用提拉机缓慢匀速从溶胶中提出, 提拉速度在 50mm/s, 提出后室温下静置待用;

(3) 加热固化过程:

将步骤(2)中涂膜的基底材料放入烘箱中, 升高 200℃温度加热使环氧树脂固化交联, 取出后即得环氧树脂超疏水涂层。

如附图 3 所示, 经环氧树脂固化后该涂层表面水接触角达到 158°, 滚动角小于 5°, 同时涂层具有一定的强度。

实施例 4

(1) 涂层溶胶的制备:

将 0.31g 纳米级二氧化硅球, 0.34g 微米级二氧化硅颗粒溶于 25ml 无水乙醇中, 加入硅烷偶联剂 KH-550 0.09g, 80℃下搅拌反应一段时间再加入环氧树脂涂料 6.1g 和十八烷基三氯硅烷 0.21g, 继续搅拌反应, 制得涂层溶胶; 环氧树脂选环氧树脂 EP812;

(2) 基底材料表面涂膜:

将玻璃片浸入步骤(1)中制得的溶胶中, 用提拉机缓慢匀速从溶胶中提出, 提拉速度在 20mm/s, 提出后室温下静置待用;

(3) 加热固化过程:

将步骤(2)中涂膜的基底材料放入烘箱中, 室温下使环氧树脂固化交联, 取出后即得环氧树脂超疏水涂层。

如附图 4 所示, 该涂层的表面水接触角达到 161° , 滚动角小于 5° , 同时涂层具有一定的强度。

实施例 5

(1) 涂层溶胶的制备:

将 0.33g 纳米级二氧化硅球, 0.55g 微米级二氧化硅颗粒溶于 25ml 无水乙醇中, 加入硅烷偶联剂 KH-550 0.15g, 室温下搅拌反应一段时间再加入环氧树脂涂料 6.2g 和十八烷基三甲氧基硅烷 0.16g, 继续搅拌反应, 制得涂层溶胶; 环氧树脂选水性环氧树脂涂料; ;

(2) 基底材料表面涂膜:

将玻璃片浸入步骤 (1) 中制得的溶胶中, 用提拉机缓慢匀速从溶胶中提出, 提拉速度在 10mm/s, 提出后室温下静置待用;

(3) 加热固化过程:

将步骤 (2) 中涂膜的基底材料放入烘箱中, 升高到 180°C 温度加热使环氧树脂固化交联, 取出后即得环氧树脂超疏水涂层。

如附图 5 所示, 该涂层的表面水接触角达到 161° , 滚动角小于 5° 。

实施例 6

(1) 涂层溶胶的制备:

将 0.44g 纳米级二氧化硅球, 0.44g 微米级二氧化硅颗粒溶于 25ml 四氢呋喃中, 加入硅烷偶联剂 KH-550 0.15g, 80°C 下搅拌反应一段时间再加入环氧树脂涂料 6.2g 和十八烷基三甲氧基硅烷 0.17g, 继续搅拌反应, 制得涂层溶胶; 环氧树脂选水性环氧树脂涂料;

(2) 基底材料表面涂膜:

将玻璃片浸入步骤 (1) 中制得的溶胶中, 用提拉机缓慢匀速从溶胶中提出, 提拉速度在 20mm/s, 提出后室温下静置待用;

(3) 加热固化过程:

将步骤 (2) 中涂膜的基底材料放入烘箱中, 升高到 180°C 温度加热使环氧树脂固化交联, 取出后即得环氧树脂超疏水涂层。

如附图 6 所示, 该涂层的表面水接触角达到 158° , 滚动角小于 5° 。

实施例 7

(1) 涂层溶胶的制备:

将 0.40g 纳米级二氧化硅球, 0.24g 微米级二氧化硅颗粒溶于 25ml 四氢呋喃中, 加入硅烷偶联剂 KH-550 0.18g, 80℃ 下搅拌反应一段时间再加入环氧树脂涂料 6.21g 和十八烷基三甲氧基硅烷 0.21g, 继续搅拌反应, 制得涂层溶胶; 环氧树脂选水性环氧树脂涂料;

(2) 基底材料表面涂膜:

将步骤 (1) 中制得的溶胶滴在载玻片表面, 用旋涂法将溶胶均匀涂敷于玻璃基底表面, 涂好后室温下静置待用;

(3) 加热固化过程:

将步骤 (2) 中涂膜的基底材料放入烘箱中, 升高到 180℃ 温度加热使环氧树脂固化交联, 取出后即得环氧树脂超疏水涂层。

如附图 7 所示, 该涂层的表面水接触角达到 159°, 滚动角小于 5°。

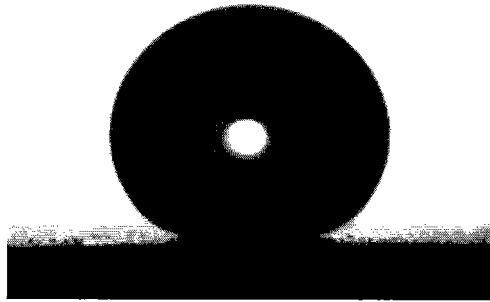


图 1

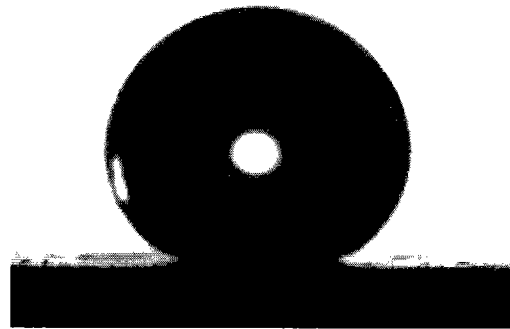


图 2

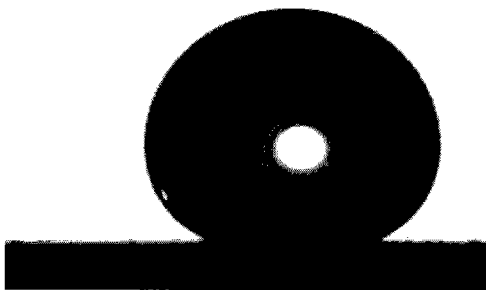


图 3

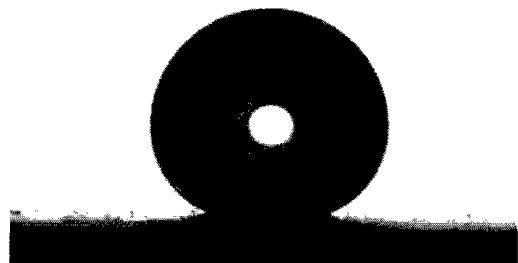


图 4

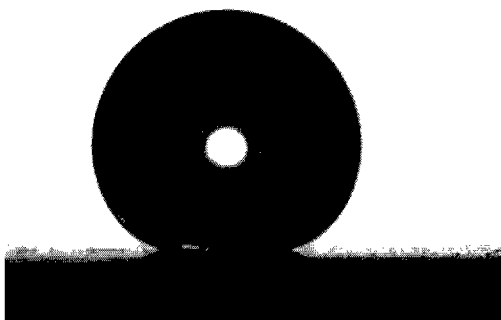


图 5

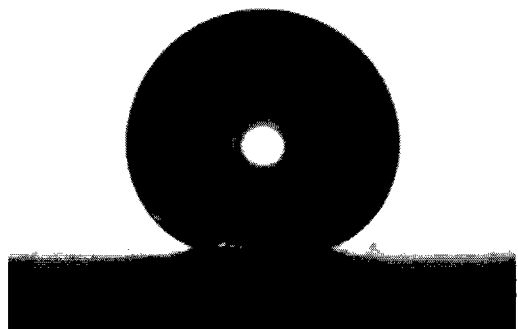


图 6

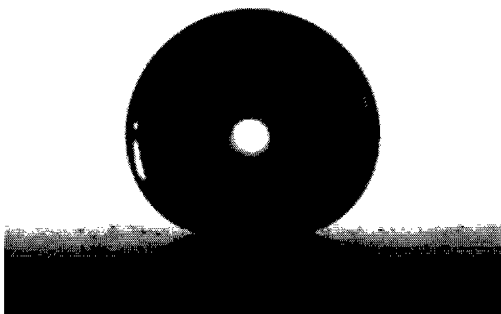


图 7