



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103588955 B

(45)授权公告日 2016. 10. 05

(21)申请号 201310628746.2  
 (22)申请日 2013.11.29  
 (65)同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 103588955 A  
 (43)申请公布日 2014.02.19  
 (73)专利权人 中科院广州化学有限公司  
 地址 510000 广东省广州市天河区兴科路  
 368号  
 (72)发明人 胡继文 邹海良 林树东 李妃  
 杨洋 刘国军 肖定书  
 (74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有  
 限公司 44245  
 代理人 张燕玲 裘晖

*C08F 8/18*(2006.01)  
*C09D 163/02*(2006.01)  
*C09D 133/14*(2006.01)  
*C09D 163/04*(2006.01)  
*C09D 7/12*(2006.01)  
*B05D 3/10*(2006.01)  
*B05D 7/24*(2006.01)  
*B05D 5/08*(2006.01)  
*C08J 3/24*(2006.01)  
*C03C 17/32*(2006.01)  
*D06M 15/273*(2006.01)  
*B27K 3/34*(2006.01)  
*C04B 41/48*(2006.01)  
*D06M 101/06*(2006.01)

(51) Int. Cl.  
*C08G 59/14*(2006.01)  
*C08F 8/34*(2006.01)  
*C08G 59/16*(2006.01)

(56)对比文件  
 CN 103408705 A, 2013.11.27, 说明书第  
 [0022]~[0030]、[0043]段.

审查员 朱黎黎

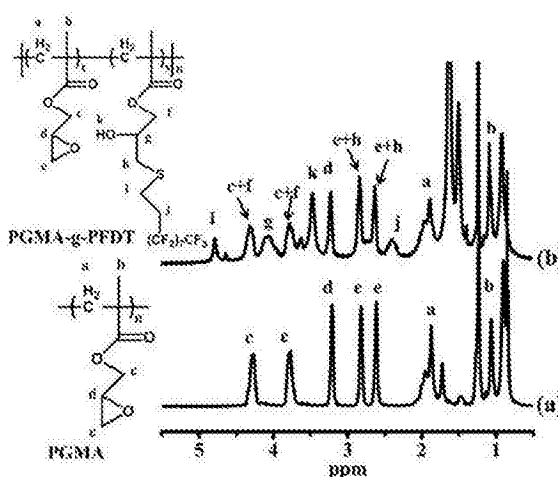
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种含氟环氧树脂及其制备方法与其制备的超双疏表面

(57)摘要

本发明公开了一种含氟环氧树脂及其制备方法与其制备的超双疏表面。所述制备方法包括如下步骤：将环氧树脂溶于溶剂B中，在60~120℃和搅拌的条件下加入分散性化合物、含氟化合物和催化剂，反应4~10h后，冷却到室温，浓缩，再沉淀到溶剂F中，最后干燥即可得到所述含氟环氧树脂。本发明采用化学接枝的方法，将含氟化合物接枝到环氧树脂中，同时保留了部分环氧基团，从而确保含氟化合物以聚合物的形式牢固地粘接到基材表面，使得所构筑的超双疏涂层具有良好的耐久性。本发明得到的含氟环氧树脂与无机纳米粒子有很好的相溶性，因此可通过添加无机纳米粒子来灵活地调节最终构筑的超双疏界面的粗糙度，从而获得更好的超双疏表面。



CN 103588955 B

1. 一种含氟环氧树脂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:将环氧树脂溶于溶剂B中,控制反应体系温度为60~120℃,搅拌下加入分散性化合物、含氟化合物和催化剂,反应4~10h后,冷却到室温,浓缩,再沉淀到溶剂F中,最后干燥即可得到所述含氟环氧树脂;

所述环氧树脂、溶剂B、分散性化合物、含氟化合物和催化剂的质量比为1:10~100:1~10:1~10:0.00001~0.0001;

所述分散性化合物的结构式为X-R;其中R为分散性聚合物分子链,X为羧基、氨基、巯基或羟基;

所述溶剂B为四氢呋喃、环己酮、丁酮、氯仿、丙酮、对二甲苯、甲苯、三氟甲苯、二甲基甲酰胺、二氧六环、二甲基亚砷、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二苯醚和苯甲醚中的一种以上;

所述溶剂F为正己烷、无水乙醚、石油醚、乙酸乙酯、甲醇、乙醇和水中的一种以上;

所述含氟化合物的结构式为:X'-F;其中F为含有含氟聚合物型分子链;X'为羧基、氨基、巯基或羟基。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,

所述分散性化合物、含氟化合物和催化剂的加入速度为0.1~100g/min,所述搅拌速度为100~500rpm。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述环氧树脂为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、酚醛环氧树脂、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚邻甲苯缩水甘油醚和聚苯基缩水甘油酯中的一种,其分子量为1000~100000;

所述催化剂为三乙胺、四丁基氟化铵、二异丙基乙基胺、N,N-二甲基苯胺、十八烷基二甲基叔胺、油基二甲基叔胺、十二叔胺、苄基三乙基氯化铵、三乙醇胺和咪唑中的一种以上。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述分散性化合物的结构式为:X-(COO)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-Y;其中n=0或1,m=50~1000,z=0~1000;X为羧基、氨基、巯基或羟基;Y为H、CH<sub>3</sub>或苯环。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述含氟化合物为3-全氟辛基丙醇、1H,1H,2H,2H-全氟十二烷硫醇、3-全氟己基丙醇、全氟辛基乙醇、全氟叔丁醇、全氟-2,5-二甲基-3,6-二氧杂壬酸、十一氟己酸、全氟辛酸、全氟丁酸、全氟庚酸、1H,1H,2H,2H-全氟癸基硫醇、1H,1H,2H,2H-全氟辛硫醇和全氟辛基磺酸铵中的一种以上。

6. 权利要求1~5任一项所制备得到的含氟环氧树脂。

7. 一种超双疏表面,其特征在于,由以下方法制备得到:

a. 基材表面预处理;

b. 将权利要求1~5任一项所制备得到的含氟环氧树脂溶解在溶剂中,再加入无机纳米粒子和催化剂,搅拌均匀后制备得到含氟环氧树脂涂料;

其中含氟环氧树脂、溶剂、无机纳米粒子和催化剂的质量比为1:1~10:0~0.5:0.0001~0.001;

c. 将步骤b得到的含氟环氧树脂涂料通过喷涂或浸涂的方式涂覆在步骤a预处理后的基材的表面,20~30℃下成膜,最后于90~140℃交联2~24h,即可得到所述超双疏表面。

8. 根据权利要求7所述的超双疏表面,其特征在于,步骤a中所述的基底材料为玻璃片、棉布、滤纸、木材和水泥基材的一种;其中滤纸、木材、水泥基材和棉布的预处理是:依次用

乙醇、水洗涤,然后干燥;玻璃片的预处理是:将玻璃片在piranha溶液中浸泡2天,再依次用乙醇、水洗涤,然后干燥;

所述无机纳米粒子为二氧化硅微球、二氧化钛微球、三氧化铁微球或氧化钙微球,其粒径为50~1000nm;

所述溶剂为四氢呋喃、环己酮、丁酮、对二甲苯、二甲基甲酰胺、二氧六环、二甲基亚砷、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二苯醚和苯甲醚中的一种以上;

所述催化剂为三乙胺、四丁基氟化铵、二异丙基乙基胺、N,N-二甲基苯胺、十八烷基二甲基叔胺、油基二甲基叔胺、十二叔胺、苄基三乙基氯化铵、三乙醇胺和咪唑中的一种以上;

所述piranha溶液为体积比为7:3的浓 $H_2SO_4$ 和 $H_2O_2$ 混合液。

## 一种含氟环氧树脂及其制备方法与其制备的超双疏表面

### 技术领域

[0001] 本发明属于超双疏材料领域,具体涉及一种含氟环氧树脂及其制备方法与其制备的超双疏表面。

### 背景技术

[0002] 表面润湿性是固体表面的重要特征之一,润湿性可以用表面上水的接触角来衡量,通常将水接触角在 $150^\circ$ 以上、滚动角小于 $10^\circ$ 的表面称为超疏水表面,表面对油拥有大于 $150^\circ$ 的接触角,可认为是超疏油表面。若某一表面上的水和油的静态接触角都大于 $150^\circ$ 且其滚动角都小于 $5^\circ$ ,则该界面可称之为超双疏界面。超疏水表面和超双疏表面具备一定的自清洁功能,即表面污染物如灰尘等可以被滚落的水滴带走而不留下任何痕迹。自清洁涂层具有节水、节能、环保等优势,越来越受到人们的广泛关注,是目前材料学科研究的热点之一。

[0003] 固体表面的粗糙度和低表面能是制备超疏水或超双疏表面最关键的影响因素,含氟化合物和含氟聚合物因其低表面能而广泛应用于该领域。为了在玻璃、金属等光滑表面构建超疏水或超双疏表面,人们常用的方法是将二氧化硅、二氧化钛、四氧化三铁等无机纳米/微米粒子和含氟聚合物共混或将纳米/微米级粒子氟化,然后将氟化的纳米/微米级粒子涂到材料表面从而构建超疏水或超双疏表面。这些方法中,聚合物、无机粒子和基底之间很难真正通过化学键合作用粘合在一起,主要是靠物理吸附作用,因此超双疏表面的耐久性不是很好。另外,制备氟化无机粒子需要将含氟聚合物接枝到无机粒子表面的这种异相反应,大部分报道都需要对无机粒子表面进行一系列处理,步骤较为繁琐导致很难大规模的产业化。本研发团队在超双疏领域经过不断的改进,提出多种相关方面的产品,并形成多项相关方面的专利。

[0004] 专利201110131477.X提出一种含氟双功能微球的制备及其应用于构筑超双疏表面。主要方法是制备一种含有多种官能团的纳米或微米级粒子,使其表面不仅含有含氟化合物,还有能够与基质反应而形成共价键的基团,再将这种表面接枝有含氟化合物和可与基质进行化学键合的纳米或微米微球喷涂在基材表面,并以此构筑超双疏界面。该发明所制备的涂层具有优异的超双疏特性,且涂层通过共价键与基材表面进行键合,从而使得超双疏性能具有较好耐久性。但是,该法可处理的基材具有一定的局限性,必须含有活性基团(如羟基、羧基、氨基等),否则不具备粘结性,而且含氟微球需要分散在含氟溶剂中。

[0005] 专利201110266897.9提出了一种利用含氟含硅共聚物和二氧化硅进行共混后在含有活性基团的表面进行组装成膜,可赋予表面很好的超双疏性能,这种方法利用较多的含氟含硅共聚物,成本较高,并且需要共混组装反应,工艺比较复杂,而且基材需含活性基团,不具有普适性。

[0006] 专利201110373304.9提出了利用原子转移自由基聚合在氨基改性无机微球表面接枝可交联单体和含氟单体得到可交联的超双疏性微球,该含氟微球组装成膜得到超双疏表面性能优异,不仅具有较好的疏水疏油接触角,同时具有很好的耐酸碱性能,也有较好的耐

候性。但是该方法的处理过程较为繁琐,对试剂、设备要求较高,而且含氟微球需要分散在含氟溶剂中,表面也没有粘结性基团,因此粘接性也不是很强。

[0007] 尽管上述专利解决了超双疏方面的诸多问题,然后在大规模生产和实施的过程中,依然存在诸多的问题,如方法复杂,成本较高等。

## 发明内容

[0008] 为解决现有技术的缺点和不足之处,本发明的首要目的在于提供一种含氟环氧树脂的制备方法。

[0009] 本发明的另一目的在于提供上述制备方法得到的含氟环氧树脂。

[0010] 本发明的再一目的在于提供由上述含氟环氧树脂制备得到的超双疏表面。

[0011] 为实现上述发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0012] 一种含氟环氧树脂的制备方法,包括如下步骤:将环氧树脂溶于溶剂B中,控制反应体系温度为60~120℃,搅拌下加入分散性化合物、含氟化合物和催化剂,反应4~10h后,冷却到室温,浓缩,再沉淀到溶剂F中,最后干燥即可得到所述含氟环氧树脂。

[0013] 本发明所述室温为20~30℃。

[0014] 优选的,所述环氧树脂、溶剂B、分散性化合物、含氟化合物和催化剂的质量比为1:10~100:1~10:1~10:0.00001~0.0001;

[0015] 所述分散性化合物、含氟化合物和催化剂的加入速度为0.1~100g/min,所述搅拌速度为100~500rpm。

[0016] 优选的,所述环氧树脂为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、酚醛环氧树脂、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚邻甲苯缩水甘油醚和聚苯基缩水甘油酯中的一种,其分子量为1000~100000;

[0017] 所述溶剂B为四氢呋喃、环己酮、丁酮、氯仿、丙酮、对二甲苯、甲苯、三氟甲苯、二甲基甲酰胺、二氧六环、二甲基亚砷、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二苯醚和苯甲醚中的一种以上;

[0018] 所述溶剂F为正己烷、无水乙醚、石油醚、乙酸乙酯、甲醇、乙醇和水中的一种以上;

[0019] 所述催化剂为三乙胺、四丁基氟化铵、二异丙基乙基胺、N,N-二甲基苯胺、十八烷基二甲基叔胺、油基二甲基叔胺、十二叔胺、苄基三乙基氯化铵、三乙醇胺和咪唑中的一种以上。

[0020] 优选的,所述分散性化合物的结构式为X-R;其中R为分散性聚合物分子链,X为羧基、氨基、巯基或羟基。

[0021] 更优选的,所述分散性化合物的结构式为: $X-(COO)_n(CH_2)_m(CH_2CH_2O)_z-Y$ ;其中n=0或1,m=50~1000,z=0~1000;X为羧基、氨基、巯基或羟基;Y为H、CH<sub>3</sub>或苯环。

[0022] 优选的,所述含氟化合物的结构式为X-F;其中F为含有含氟聚合物型分子链;X为羧基、氨基、巯基或羟基。

[0023] 更优选的,所述含氟化合物为3-全氟辛基丙醇、1H,1H,2H,2H-全氟十二烷硫醇、3-全氟己基丙醇、全氟辛基乙醇、全氟叔丁醇、全氟-2,5-二甲基-3,6-二氧杂壬酸、十一氟己酸、全氟辛酸、全氟丁酸、全氟庚酸、1H,1H,2H,2H-全氟癸基硫醇、1H,1H,2H,2H-全氟辛硫醇和全氟辛基磺酸胺中的一种以上。

- [0024] 上述制备方法得到的含氟环氧树脂。
- [0025] 一种超双疏表面,由以下方法制备得到:
- [0026] a. 基材表面预处理;
- [0027] b. 将上述制备方法得到的含氟环氧树脂溶解在溶剂中,再加入无机纳米粒子和催化剂,搅拌均匀后制备得到含氟环氧树脂涂料;
- [0028] 其中含氟环氧树脂、溶剂、无机纳米粒子和催化剂的质量比为1:1~10:0~0.5:0.0001~0.001;
- [0029] c. 将步骤b得到的含氟环氧树脂涂料通过喷涂或浸涂的方式涂覆在步骤a预处理后的基材的表面,20~30℃下成膜,最后于90~140℃交联2~24h,即可得到所述超双疏表面。
- [0030] 优选的,步骤a中所述的基底材料为玻璃片、棉布、滤纸、木材和水泥基材的一种;其中滤纸、木材、水泥基材和棉布的预处理是:依次用乙醇、水洗涤,然后干燥;玻璃片的预处理是:将玻璃片在piranha溶液中浸泡2天,再依次用乙醇、水洗涤,然后干燥;
- [0031] 所述无机纳米粒子为二氧化硅微球、二氧化钛微球、三氧化铁微球或氧化钙微球,其粒径为50~1000nm;
- [0032] 所述溶剂为四氢呋喃、环己酮、丁酮、对二甲苯、二甲基甲酰胺、二氧六环、二甲基亚砷、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二苯醚和苯甲醚中的一种以上;
- [0033] 所述催化剂为三乙胺、四丁基氟化铵、二异丙基乙基胺、N,N-二甲基苯胺、十八烷基二甲基叔胺、油基二甲基叔胺、十二叔胺、苄基三乙基氯化铵、三乙醇胺和咪唑中的一种以上;
- [0034] 所述piranha溶液为体积比为7:3的浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液。
- [0035] 上述超双疏表面在军工设备的外层防护、输油管道外层的防水防腐、厨卫用具、汽车挡风玻璃和飞机挡风玻璃中的应用。
- [0036] 本发明的原理是:环氧树脂是一种具有广泛而又强有力的交联剂,而含氟化合物则是超双疏领域中用到的最为广泛的低表面能物质,在本发明中主要以环氧树脂为主链,利用含氟化合物中含有的活性基团与环氧树脂主链中的部分环氧基团进行开环反应,得到一种含氟环氧树脂,该树脂中即含有低表面能的含氟化合物,又含有具有广泛交联效果的环氧基团。因此,这种含氟化合物具有十分广阔的应用领域。另外,还可在上述体系中加入无机纳米粒子调节最终构筑表面的粗糙度。
- [0037] 与现有技术相比,本发明具有以下优点及有益效果:
- [0038] (1)本发明采用化学接枝的方法,将含氟化合物接枝到环氧树脂中,同时保留了部分环氧基团,从而确保含氟化合物以聚合物的形式牢固地粘接到基材表面,使得所构筑的超双疏涂层具有良好的耐久性。
- [0039] (2)本发明中环氧组分和含氟组分可随意根据所需应用到的基材进行灵活的调节,因此实用性强。同时其合成方法也十分简单,因此本发明中提出的这种新型含氟环氧树脂的成本也较低。
- [0040] (3)本发明得到的含氟环氧树脂与无机纳米粒子有很好的相容性,因此可通过添加无机纳米粒子来灵活地调节最终构筑的超双疏界面的粗糙度,从而获得更好的超双疏表面。

[0041] (4)本发明中的聚合物主链还可提供活性点接枝分散性聚合物,因此该专利中的超双疏涂料可溶解在绝大部分溶解中。

### 附图说明

[0042] 图1为实施例1得到的超双疏性玻璃片效果图。

[0043] 图2为实施例2得到的含氟环氧树脂的核磁( $^1\text{H}$  NMR)谱图。

[0044] 图3为实施例2得到的超双疏性棉布的SEM图。

[0045] 图4为实施例2得到的超双疏性棉布的效果图。

[0046] 图5为实施例3得到的超双疏性木材的效果图。

### 具体实施方式

[0047] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0048] 实施例1

[0049] (1)一种含氟环氧树脂的制备方法,包含如下步骤:将环氧树脂A溶于溶剂B中,在 $60^\circ\text{C}$ 下,控制搅拌速度为100rpm,再滴加分散性化合物C、含氟化合物D及催化剂E,滴加速度为 $0.1\text{g}/\text{min}$ ,滴加结束后,继续反应4小时后,冷却至室温后,浓缩,再沉淀到溶剂F中,干燥后即可得到所需的含氟环氧树脂;

[0050] 其中环氧树脂A、溶剂B、分散性化合物C、含氟化合物D及催化剂E之间的质量比为1:10:1:1:0.00001;所述的环氧树脂A为双酚A型环氧树脂,其分子量为10000;溶剂B为四氢呋喃;催化剂E为三乙胺;分散性化合物C为 $\text{X}-(\text{COO})_n(\text{CH}_2)_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z-\text{Y}$ , $n=0$ , $m=50$ , $z=50$ ,X为羧基,Y为H;含氟化合物D为3-全氟辛基丙醇;溶剂F为正己烷;

[0051] (2)一种超双疏性表面,由步骤(1)得到的含氟环氧树脂制备得到,其具体制备方法是:

[0052] a. 基材表面预处理;

[0053] b. 将步骤(1)得到的含氟环氧树脂溶解在溶剂B1中,再加入无机纳米粒子G和催化剂E1,搅拌均匀后制备成含氟环氧树脂涂料;

[0054] 其中含氟环氧树脂、溶剂B1、无机纳米粒子G与催化剂E1的质量比为1:1:0:0.0001;无机纳米粒子G为二氧化硅微球,其粒径大小为50;溶剂B1为四氢呋喃,催化剂E1为三乙胺;

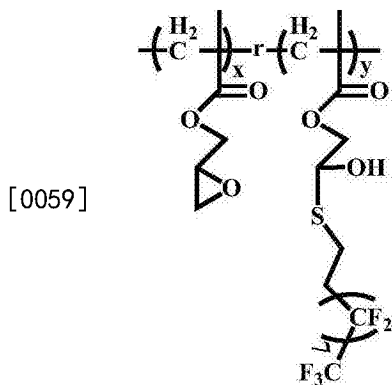
[0055] c. 将步骤b中制备得到的含氟环氧树脂涂料通过喷涂的方式涂覆在基材表面, $20^\circ\text{C}$ 下成膜,再放置在 $90^\circ\text{C}$ 烘箱中交联2h,即可得到所述超双疏性表面;

[0056] 其中,步骤(a)中所述的基底材料可为玻璃片,玻璃片的预处理是:将玻璃片在piranha溶液(体积比为7:3的浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 混合液)中浸泡2天,再依次用乙醇、水洗涤,然后干燥。制备得到的超双疏性玻璃片效果图如图1所示,图1中玻璃片上的黑色液滴为墨水,透明液滴为食用油,该结果表明经过本实施方案的方法处理之后的玻璃表面具有良好的双疏效果。

[0057] 实施例2

[0058] (1)一种含氟环氧树脂的制备方法,包含如下步骤:将环氧树脂A溶于溶剂B中,在

120℃下,控制搅拌速度为100rpm,再滴加分散性化合物C、含氟化合物D及催化剂E,滴加速度为100g/min,滴加结束后,继续反应10小时后,冷却至室温后,浓缩,再沉淀到溶剂F中,干燥后即可得到所需的含氟环氧树脂(PGMA-g-PFDT);其结构式如下:



[0060] 所得的含氟环氧树脂结构表征信息如图2所示;图中(a)为环氧树脂PGMA的核磁谱图,(b)为含氟环氧树脂PGMA-g-PFDT的核磁谱图,相对(a)图来讲,(b)图中多了吸收峰,该峰为含氟物质PFDT的吸收峰,因此该结果表明含氟物质PFDT已经完全接枝到环氧树脂PGMA的分子链上。

[0061] 其中环氧树脂A、溶剂B、分散性化合物C、含氟化合物D及催化剂E之间的质量比为1:100:10:10:0.0001;所述的环氧树脂A为聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA),其分子量为100000;溶剂B为环己酮;催化剂E为四丁基氟化铵;分散性化合物C的为: $X-(COO)_n(CH_2)_m(CH_2CH_2O)_z-Y$ , $n=1$ , $m=1000$ , $z=1000$ ,X为巯基,Y为 $CH_3$ ;含氟化合物D为1H,1H,2H,2H-全氟癸基硫醇(PFDT),混合的质量比为1:1;溶剂F为石油醚;

[0062] (2)一种超双疏性表面,由步骤(1)得到的含氟环氧树脂制备得到,其具体制备方法是:

[0063] a. 基材表面预处理;

[0064] b. 将步骤(1)得到的含氟环氧树脂溶解在溶剂B1中,再加入无机纳米粒子G和催化剂E1,搅拌均匀后制备成含氟环氧树脂涂料;

[0065] 其中含氟环氧树脂、溶剂B1、无机纳米粒子G与催化剂E1的质量比为1:10:0.5:0.001;所述的无机纳米粒子G为粒径为1000nm的二氧化钛微球;溶剂B1为环己酮,催化剂E1为四丁基氟化铵;

[0066] c. 将步骤b中制备得到的含氟环氧树脂涂料通过浸涂的方式涂覆在基材表面,30℃下成膜,再放置在140℃烘箱中交联24h,即可得到所述超双疏性表面;

[0067] 其中,步骤(a)中所述的基底材料为棉布,其预处理是:依次用乙醇、水洗涤,然后干燥。

[0068] 最终所得到的超双疏性棉布的SEM结果如图3所示;其疏水效果图如图4所示,图4中棉布表面上的黑色液滴为墨水,透明液滴为食用油,该结果表明经过本实施方案的方法处理之后的棉布表面具有良好的双疏效果。

[0069] 实施例3

[0070] (1)一种含氟环氧树脂的制备方法,包含如下步骤:将环氧树脂A溶于溶剂B中,在100℃下,控制搅拌速度为200rpm,再滴加分散性化合物C、含氟化合物D及催化剂E,滴加速



度为80g/min,滴加结束后,继续反应8小时后,冷却至室温后,浓缩,再沉淀到溶剂F中,干燥后即可得到所需含氟环氧树脂;

[0071] 其中环氧树脂A、溶剂B、分散性化合物C、含氟化合物D及催化剂E之间的质量比为1:80:8:6:0.00009;所述的环氧树脂A为聚邻甲苯缩水甘油醚,其分子量为80000;溶剂B为二甲基亚砷;催化剂E为油基二甲基叔胺;分散性化合物C为: $X-(COO)_n(CH_2)_m(CH_2CH_2O)_z-Y$ , $n=0$ , $m=1000$ , $z=50$ ,X为氨基,Y为苯环;含氟化合物D为全氟庚酸;溶剂F为乙醇;

[0072] (2)一种超双疏性表面,由步骤(1)得到的含氟环氧树脂制备得到,其具体制备方法是:

[0073] a. 基材表面预处理;

[0074] b. 将步骤(1)得到的含氟环氧树脂溶解在溶剂B1中,再加入无机纳米粒子G和催化剂E1,搅拌均匀后制备成含氟环氧树脂涂料;

[0075] 其中含氟环氧树脂、溶剂B1、无机纳米粒子G与催化剂E1的质量比为1:8:0.1:0.0008;所述的无机纳米粒子G为粒径为100nm的二氧化硅微球;溶剂B1为二甲基亚砷,催化剂E1为油基二甲基叔胺;

[0076] c. 将步骤b中制备得到的含氟环氧树脂涂料通过喷涂的方式涂覆在基材表面,25℃下成膜,再放置在110℃烘箱中交联20h,即可得到所述超双疏性表面;

[0077] 其中,步骤(a)中所述的基底材料可为木材,其预处理是:依次用乙醇、水洗涤,然后干燥。得到的超双疏性木材的效果图如图5所示,从图中可看到该木材表面上的黑色液滴为墨水,透明液滴为食用油,该结果表明经过本实施方案的方法处理之后的木材表面具有良好的双疏效果。

[0078] 实施例4

[0079] (1)一种含氟环氧树脂的制备方法,包含如下步骤:将环氧树脂A溶于溶剂B中,在100℃下,控制搅拌速度为100rpm,再滴加分散性化合物C、含氟化合物D及催化剂E,滴加速度为10g/min,滴加结束后,继续反应5小时后,冷却至室温后,浓缩,再沉淀到溶剂F中,干燥后即可得到所需的含氟环氧树脂;

[0080] 其中环氧树脂A、溶剂B、分散性化合物C、含氟化合物D及催化剂E之间的质量比为1:70:1:5:0.00001;所述的环氧树脂A为聚甲基丙烯酸缩水甘油酯,其分子量为1000;溶剂B为二氧六环;催化剂E为十二叔胺;分散性化合物C的结构式子为 $X-(COO)_n(CH_2)_m(CH_2CH_2O)_z-Y$ , $n=1$ , $m=1000$ , $z=100$ ,X为巯基,Y为H;含氟化合物D为全氟丁酸,两者之间的质量比为1:2;溶剂F为乙酸乙酯和甲醇的混合物,两者之间的质量比为1:1;

[0081] (2)一种超双疏性表面,由步骤(1)得到的含氟环氧树脂制备得到,其具体制备方法是:

[0082] a. 基材表面预处理;

[0083] b. 将步骤(1)得到的含氟环氧树脂溶解在溶剂B1中,再加入催化剂E1,搅拌均匀后制备成含氟环氧树脂涂料;

[0084] 其中含氟环氧树脂、溶剂B1、无机纳米粒子G与催化剂E1的质量比为1:5:0.1:0.0009;所述的无机纳米粒子G为粒径为300nm的二氧化硅微球;溶剂B1为二氧六环,催化剂E1为十二叔胺;

[0085] c. 将步骤b中制备得到的含氟环氧树脂涂料通过浸涂的方式涂覆在基材表面,30

℃下成膜,再放置在140℃烘箱中交联18h,即可得到所述超双疏性表面;

[0086] 其中,步骤(a)中所述的基底材料可为水泥基材,其预处理是:依次用乙醇、水洗涤,然后干燥。

[0087] 实施例5

[0088] (1)一种含氟环氧树脂的制备方法,包含如下步骤:将环氧树脂A溶于溶剂B中,在100℃下,控制搅拌速度为500rpm,再滴加分散性化合物C、含氟化合物D及催化剂E,滴加速度为70g/min,滴加结束后,继续反应5小时后,冷却至室温后,浓缩,再沉淀到溶剂F中,干燥后即可得到所需的含氟环氧树脂;

[0089] 其中环氧树脂A、溶剂B、分散性化合物C、含氟化合物D及催化剂E之间的质量比为1:60:6:10:0.000095;所述的环氧树脂A为双酚F型环氧树脂,其分子量为1000;溶剂B为二氧六环和苯甲醚的混合物,两者之间的混合比例为1:2;催化剂E为咪唑;分散性化合物C为: $X-(COO)_n(CH_2)_m(CH_2CH_2O)_z-Y$ , $n=1$ , $m=1000$ , $z=0$ ,X为羟基,Y为苯环;含氟化合物D为1H,1H,2H,2H-全氟癸基硫醇;溶剂F为石油醚;

[0090] (2)一种超双疏性表面,由步骤(1)得到的含氟环氧树脂制备得到,其具体制备方法是:

[0091] a. 基材表面预处理;

[0092] b. 将步骤(1)得到的含氟环氧树脂溶解在溶剂B1中,再加入无机纳米粒子G和催化剂E1,搅拌均匀后制备成含氟环氧树脂涂料;

[0093] 其中含氟环氧树脂、溶剂B1、无机纳米粒子G与催化剂E1的质量比为1:5:0.5:0.0009;无机纳米粒子G为粒径为800nm的二氧化硅微球;溶剂B1为二氧六环和苯甲醚的混合物,两者之间的混合比例为1:2,催化剂E1为咪唑;

[0094] c. 将步骤b中制备得到的含氟环氧树脂涂料通过浸涂的方式涂覆在基材表面,30℃下成膜,再放置在110℃烘箱中交联18h,即可得到所述超双疏性表面;

[0095] 其中,步骤(a)中所述的基底材料可为水泥基材,其预处理是:依次用乙醇、水洗涤,然后干燥。

[0096] 表1实施例1-5制备的超双疏表面的性能参数

[0097]

实施例		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
WCA		160°	167°	162°	155°	160°
OCA		---	152°	---	135°	152°
WSA		5°	5°	5°	10°	5°
耐酸碱性能 (h)	pH=2	100	100	80	120	80
	pH=12	80	80	85	90	75
耐洗涤性(个洗涤来回)		100	120	85	70	65

[0098]

耐超声性 (min)	120	100	100	90	85
------------	-----	-----	-----	----	----

[0099] 表1中,WCA为水接触角,OCA为油接触角,WSA为水滚动角度,(Dean Xiong and Guojun Liu.Diblock-copolymer-coated Water-and Oil-Repellent Cotton Fabrics.Langmuir2012,28,6911-6918)中提到的方法进行测试。

[0100] 表1通过耐酸碱性、耐洗涤性、耐超声性等指标来表征超双疏表面在基材上的粘接力。

[0101] 其中耐酸碱性的测试方法是参照文献(Guang Li,Haiting Zheng,Yanxue Wang,Hu Wang,Qibao Dong,Ruke Bai.A facile strategy for the fabrication of highly stable superhydrophobic cotton fabric using amphiphilic fluorinated triblock azide copolymers.Polymer2010,51,1940-1946)中提到的方法,即:将制备好的超双疏表面分别浸泡在不同pH值的溶剂中,然后每隔一段时间取出样品,用水洗掉表面的酸碱之后,再用接触角仪器测试其接触角,当水或油的接触角大于 $150^{\circ}$ ,表示该材料的疏水或疏油性能没有下降。直到其接触角小于 $150^{\circ}$ ,表示其表面的疏水或疏油性能已经在下降了。记录该时间,通过比较这个时间的长短,来表征其耐酸碱性。

[0102] 耐洗涤性的测试方法是参照文献(Dean Xiong and Guojun Liu.Diblock-copolymer-coated Water-and Oil-Repellent Cotton Fabrics.Langmuir2012,28,6911-6918)中提到的方法。

[0103] 耐超声性的测试方法:将超双疏表面浸泡在THF中,因为THF对于上述的超双疏表面都具有良好的溶解性,然后采用KQ-218型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)超声,测量不同超声时间后的接触角,当水或油的接触角大于 $150^{\circ}$ ,表示该材料的疏水或疏油性能没有下降。直到其接触角小于 $150^{\circ}$ ,表示其表面的疏水或疏油性能已经在下降了。记录该时间,通过比较这个时间的长短,来表征其耐超声性。

[0104] 由表1可以看出:实施例1-5的超双疏表面与基材键合牢靠、粘结力强、耐摩擦、耐洗涤。

[0105] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

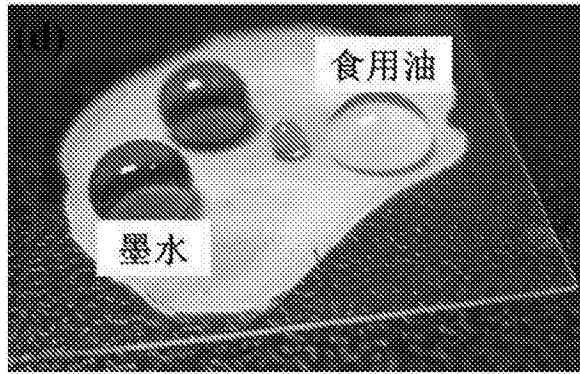


图1

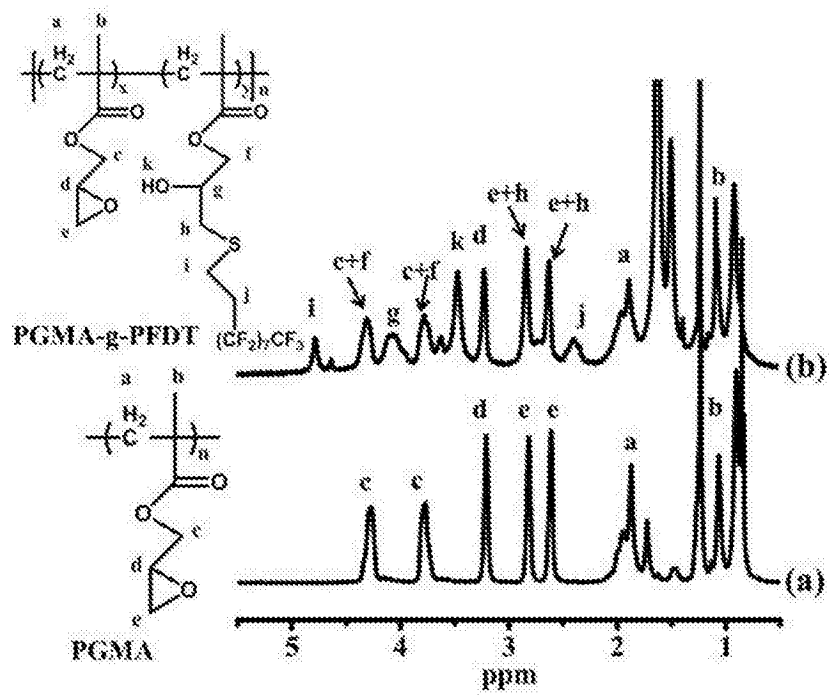


图2

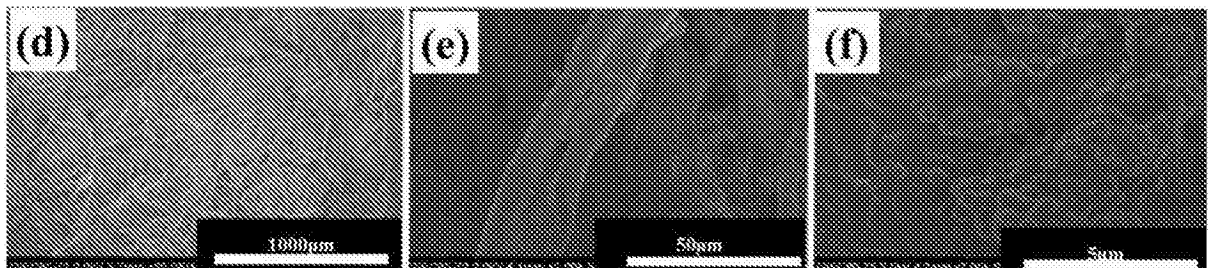


图3

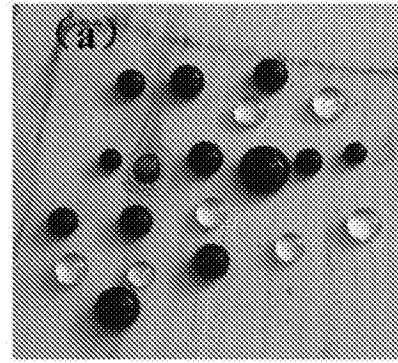


图5

图4