

[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 200910026634.3

[51] Int. Cl.

C08L 101/00 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

[43] 公开日 2009年9月30日

[11] 公开号 CN 101544838A

[22] 申请日 2009.5.7

[21] 申请号 200910026634.3

[71] 申请人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市中山北路 200 号

[72] 发明人 沈晓冬 江国栋

[74] 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任公司

代理人 徐冬涛 袁正英

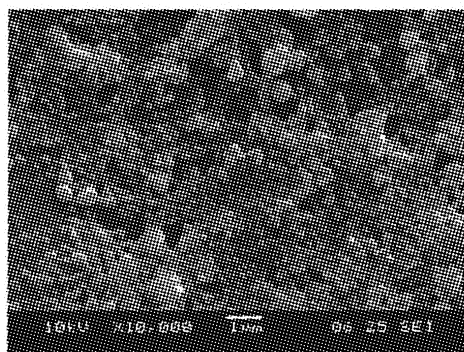
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种超疏水纳米 SiO₂/高聚物复合膜及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种超疏水纳米 SiO₂/高聚物复合膜及其制备方法。将聚乙二醇单甲醚(MPEG)和聚二乙氧基硅氧烷(PEDS)进行酯交换反应合成 MPEG-g-PEDS 接枝聚合物,一定量的水加入 MPEG-g-PEDS 接枝聚合物中,进行溶胶-凝胶化反应,然后将该凝胶碾磨粉化,凝胶粉末作为填料分散到高聚物溶液中,将该溶液涂布在基材上,干燥成膜。复合膜经水/乙醇溶液浸渍后,用表面修饰剂进行表面分子自组装,用正己烷将残液洗去后,干燥,即可获得具有超疏水纳米 SiO₂/高聚物复合膜。



1、一种超疏水纳米 SiO₂ /高聚物复合膜，其特征在于：复合膜表层为纳米 SiO₂ /聚合物的粗糙表面，其静态水接触角为 150~165°，滚动角为 5~10°。

2、一种制备如权利要求 1 所述超疏水纳米 SiO₂ /高聚物复合膜的方法，具体步骤如下：

(A)将聚乙二醇单甲醚简称为 MPEG 加入到聚二乙氧基硅氧烷简称为 PEDS 多聚体溶液中，其中聚乙二醇单甲醚与聚二乙氧基硅氧烷的质量比为 1: 0.2~5；进行酯交换反应，在减压条件下，将产物乙醇抽出，得到 MPEG-g-PEDS 接枝聚合物；

(B) 将步骤 A 所制备的 MPEG-g-PEDS 接枝聚合物在搅拌下，滴加水，其水的用量为：以 PEDS 中的硅：水的摩尔比=1:0.5~1.0，MPEG-g-PEDS 接枝聚合物中≡Si-OEt 将发生溶胶-凝胶化反应；凝胶固化后，放入真空干燥箱中老化，同时不断抽取产物乙醇，得到 SiO₂ 湿凝胶；

(C)在所得 SiO₂ 湿凝胶中加入溶剂，用碾磨机将 SiO₂ 湿凝胶碾磨分散在溶剂中制得 SiO₂ 湿凝胶微粒分散浆料；

(D) 上述的 SiO₂ 湿凝胶微粒分散浆料与高聚物溶液混合均匀，SiO₂ 湿凝胶微粒分散浆料与高聚物的质量比为:0.3~2:1，然后涂布在基材上，在湿度 RH=0~30%条件下，干燥成复合膜；

(E) 将步骤 (D) 所制得的复合膜经水/乙醇浸渍后，用表面修饰剂溶液进行表面自组装，用正己烷将残液洗去后，干燥，获得具有超疏水 SiO₂/高聚物复合膜。

3、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于步骤 (A) 中聚乙二醇单甲醚的分子量为 400~1,500；的聚二乙氧基硅氧烷多聚体溶液的粘度为 1,000~10,000cp (20~30℃时)；酯交换反应的温度为 50~70℃，反应时间为 2~4 小时；在 1.0~10KPa 减压条件下，将产物乙醇抽出；步骤 (B) 中的老化温度为 100~130℃，老化时间为 4~6 小时；步骤 (C) 中 SiO₂ 湿凝胶与溶剂的质量比为 1: 1~5，碾磨时间为 6~8 小时；碾磨后的 SiO₂ 湿凝胶颗粒平均粒径控制在 0.5~5μm；步骤 (D) 中高聚物溶液质量百分浓度为:1.0~20.0wt%；步骤 (E) 中的水/乙醇溶液中的水与乙醇的体积比=1: 5~10，浸渍时间控制在 1~3 小时；表面修饰剂溶液的浓度控制 0.01~0.5mol/L；自组装时间为 24~48 小时。

4、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于：步骤 (C) 中所述的溶

剂与步骤(D)中高聚物溶液所使用的溶剂相同;溶剂为甲苯、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺或正己烷;步骤(D)中的高聚物为聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯或聚氯乙烯;所述涂布的基材为PS、PMMA、聚对苯二甲酸乙二酯或聚碳酸酯;步骤(E)中表面修饰剂溶液的溶剂为乙醇或正己烷;表面修饰剂为氯硅烷或含氟硅烷。

5、根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于所述的氯硅烷为甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、苯基三氯硅烷或乙烯基三氯硅烷;含氟硅烷为十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷、十二氟庚基丙基甲基二甲氧基硅烷、含氟辛基三甲氧基硅烷或十三氟辛基三甲氧基硅烷。

一种超疏水纳米 SiO₂/高聚物复合膜及其制备方法

技术领域:

本发明涉及一种 SiO₂ 气凝胶/高聚物复合膜及其制备方法; 尤其涉及一种具有超疏水纳米 SiO₂/高聚物复合膜及其制备方法。

背景技术:

超疏水通常是指其水接触角 $CA > 150^\circ$ 。水接触角可以从两个方面来提高: 1、降低基材的表面张力; 2、构造粗糙表面。目前, 水接触角最大的材料是四氟乙烯, 其接触角 117° , 因此要制备具有超疏水材料, 还要构造类似于“荷叶表面”的微米/纳米层次结构。超疏水材料具有自洁作用以及与液体接触的低阻效果可用于如: 汽车玻璃窗, 可以省去刮雨器; 管道内壁, 降低阻力, 减少长距离传输液体的增压设备; 船舶或潜艇, 减少海洋生物在船体的寄载和降低前进阻力, 提高船速和降低噪声; 高楼的幕墙, 使外墙或玻璃幕墙保持洁净等, 因而得到广泛的研究。

国内外研究超疏水材料, 在构造超疏水表面的方法有很多: 利用可升华物质微粒成孔法; 采用射频等离子体刻蚀的方法; 采用化学气相沉积 (CVD) 技术等, 这些技术制作成本高, 设备投入大, 过程复杂, 环境要求高, 不宜用于大面积疏水表面及涂层的制备。

溶胶-凝胶法制备超疏水膜是一种相对简单的方法, 所制备的 SiO₂ 湿凝胶是以乙醇为介质, 但在开放环境下, 乙醇易挥发, SiO₂ 湿凝胶很快收缩, 使得 SiO₂ 纳米颗粒紧密团聚在一起, 不具有多孔性的特点, 因此通常采用 SiO₂ 溶胶涂布成膜后, 凝胶化, 采用超临界干燥或者对 SiO₂ 湿凝胶纳米颗粒表面进行修饰, 降低其表面张力, 同时采用低表面张力的溶剂置换乙醇, 在常压下干燥。这种方法做成的膜, 由于表面由多孔的 SiO₂ 气凝胶组成, 具有超疏水的性质, 但膜基本上没有任何强度。另一方面, 制备的 SiO₂ 溶胶不宜保存, 易凝胶而失去其流动性能。也有研究者为了提高膜的强度, 将该 SiO₂ 气凝胶膜在高温下煅烧, 使其致密化, 但膜层基材也必须能耐高温, 对于高聚物基材该法就不能实施。

发明内容:

本发明的目的是为了改进现有技术所提供的膜具有超疏水的性质, 但膜基本上没有任何强度等不足而提出了一种超疏水纳米 SiO₂/高聚物复合膜, 本发明的另一目的是提供了上述复合膜的制备方法; 本发明能够采用常规方法制备具有一定膜强度的超疏水高聚物膜。

本发明的技术方案为: 一种超疏水纳米 SiO₂/高聚物复合膜, 其特征在于: 复合膜表层为纳米 SiO₂/聚合物的粗糙表面, 其静态水接触角为 $150 \sim 165^\circ$, 滚动

角=5~10°。

本发明还提供了上述超疏水 SiO₂ 气凝胶/高聚物复合膜的方法，其具体步骤如下：

(A)将聚乙二醇单甲醚 (MPEG) 加入到聚二乙氧基硅氧烷(PEDS) 多聚体溶液中，其中 MPEG 与 PEDS 的质量比为 1: 0.2~5；进行酯交换反应，在减压条件下，将产物乙醇抽出，得到 MPEG-g-PEDS 接枝聚合物；

(B)将步骤 A 所制备的 PEDS-g-MPEG 接枝聚合物在强力搅拌下，滴加水，其水的用量为：以 PEDS 中的硅：水的摩尔比=1:0.5~1.0，MPEG-g-PEDS 接枝聚合物中≡Si-OEt 将发生溶胶-凝胶化反应；凝胶固化后，放入真空干燥箱中老化，同时不断抽取产物乙醇，得到 SiO₂ 湿凝胶；

(C)将所得 SiO₂ 湿凝胶中加入溶剂，用碾磨机将 SiO₂ 湿凝胶碾磨分散在溶剂中制得 SiO₂ 湿凝胶微粒分散浆料；

(D) 上述的 SiO₂ 湿凝胶微粒分散浆料与高聚物溶液混合均匀，SiO₂ 湿凝胶微粒分散浆料与高聚物的质量比为：0.3~2:1，然后涂布在基材上，在湿度 RH=0~30%条件下，干燥成复合膜；

(E) 将步骤 (D) 所制得的复合膜经水/乙醇浸渍后，用表面修饰剂溶液进行表面自组装，用正己烷将残液洗去后，干燥，获得具有超疏水 SiO₂/高聚物复合膜。

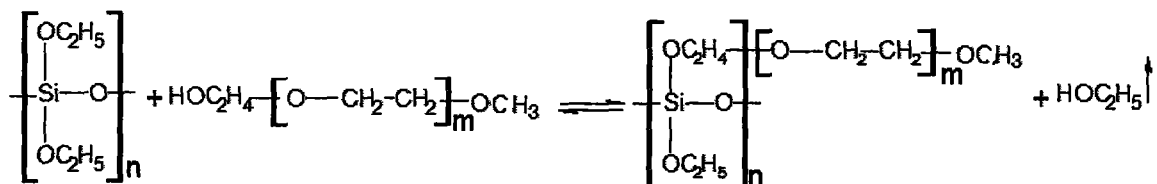
其中步骤 (A) 中聚乙二醇单甲醚的分子量为 400~1,500；的聚二乙氧基硅氧烷(PEDS) 多聚体溶液的粘度为 1,000~10,000cp (20~30℃时)；酯交换反应的温度为 50~70℃，反应时间为 2~4 小时；在 1.0~10KPa 减压条件下，将产物乙醇抽出；步骤 (B) 中的老化温度为 100~130℃，老化时间为 4~6 小时；步骤 (C) 中 SiO₂ 湿凝胶与溶剂的质量比为 1: 1~5，碾磨时间为 6~8 小时；碾磨后的 SiO₂ 湿凝胶颗粒平均粒径控制在 0.5~5μm；步骤 (D) 中高聚物溶液质量百分浓度为:1.0~20.0wt%；步骤 (E) 中的水/乙醇溶液中的水与乙醇的体积比=1: 5~10，浸渍时间控制在 1~3 小时；表面修饰剂溶液的浓度控制 0.01~0.5mol/L；自组装时间为 24~48 小时。

上述步骤 (C) 中所述的溶剂与步骤 (D) 中高聚物溶液所使用的溶剂相同；溶剂为甲苯、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺或正己烷；步骤 (D) 中的高聚物为聚苯乙烯 (PS)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS) 或聚氯乙烯 (PVC)；所述涂布的基材为 PS、PMMA、聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 或聚碳酸酯 (PC)；步骤 (E) 中表面修饰剂溶液的溶剂为乙醇或正己烷；表面修饰剂为氯硅烷或含氟硅烷。

优选所述的氯硅烷为甲基三氯硅烷 (MTCS)、二甲基二氯硅烷 DMDCS、苯基三氯硅烷 (PTCS) 或乙烯基三氯硅烷 (VTCS); 含氟硅烷为十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷、十二氟庚基丙基甲基二甲氧基硅烷、含氟辛基三甲氧基硅烷或十三氟辛基三甲氧基硅烷。

上述 PEDS 可以通过采购, 也可以自制, 其合成过程: 将正硅酸酯 (TEOS)、水、HCl 和乙醇按摩尔比为: 1: 1.1: 10^{-6} : 2~5 混合均匀, 然后将其处在 5~30°C 下放置 5~10 天。上述混合溶液在 70°C 下, 在 3.0~10KPa 减压条件下, 将产物乙醇抽出, 获得粘度为 1,000~10,000cp (20~30°C 时) 的聚二乙氧基硅氧烷 (PEDS) 多聚体。

本发明步骤 A: PEDS 与 MPEG 的反应方程如下所示:



有益效果:

利用本发明所制备的 SiO₂ 湿凝胶中纳米微粒的分散介质为接枝在 SiO₂ 上的 MPEG, 具有大分子量 MPEG 不挥发, 克服了乙醇作为湿凝胶分散介质, 在湿凝胶/高聚物复合膜的成膜过程中, 乙醇挥发而导致的湿凝胶收缩, 膜开裂等缺点, 并可以作为膜基体材料的组成部分; 利用本发明制备的 SiO₂-MPEG 湿凝胶浆料与高聚物溶液混合, 涂布在基材上, 干燥成膜, 将该溶液具有较好的稳定性和成膜性能; 该复合膜可以在常温常压条件下固化, 最终制备出表面多孔纳米 SiO₂ 复合膜, 从而使材料表面粗糙化, 并用低表面张力的修饰剂在纳米 SiO₂ 颗粒表面自组装, 达到降低复合膜表面张力的作用。利用本发明的工艺能够在常温常压, 采用较为简单工艺, 制备出可施膜性, 具有一定膜强度的超疏水无机/有机复合膜, 其静态水接触角可以达到 CA=150~165°, 滚动角=5~10°。

附图说明:

图 1 为复合膜表层为纳米 SiO₂ /聚合物的粗糙表面的扫描电镜图。

具体实施方式:

实施例 1:

将 100g 的 PEDS (粘度在 1,000cp), 100g 的 MPEG (分子量 1,000), 放入 500ml 的三口烧瓶中搅拌均匀, 在 70°C 进行酯交换反应 3 小时, 同时, 在 4.0KPa 减压条件下, 将产物乙醇抽出, 得到 MPEG-g-PEDS 接枝聚合物。将 7.5g 水溶于

20ml 乙醇中,加入三口烧瓶中,剧烈搅拌 10 分钟,倒入 1,000ml 烧杯中,约 30min 后,凝胶固化,然后将凝胶碾碎后,放入真空干燥箱中,在 110℃老化 4 小时,同时不断抽取产物乙醇,获得 SiO₂湿凝胶。称取 50g SiO₂湿凝胶与 50g 的甲苯一起,用行星磨机将 SiO₂湿凝胶分散在甲苯中制得浆料,球磨时间 6 小时。将该 SiO₂湿凝胶微粒分散浆料与 500g 质量浓度为 10%的聚苯乙烯(PS)/甲苯溶液混合均匀,然后涂布在基材上,在湿度 RH=15%条件下,干燥成膜。将 SiO₂湿凝胶/PS 膜浸渍在体积比为 1:5 的水/乙醇溶液中 1 小时,取出后再放入正己烷中洗涤,将洗去残液的膜放入浓度为 0.1mol/L 的十三氟辛基三甲氧基硅烷乙醇溶液中 48 小时,最后取出烘干,可获得复合膜表层为纳米 SiO₂/聚合物的粗糙表面(如图 1 所示),其静态水接触角可以达到 CA=156°,滚动角=5°。

实施例 2:

将 100g 的 PEDS (粘度在 5,000cp), 100g 的 MPEG (分子量 1,000), 100ml 的乙醇,放入 500ml 的三口烧瓶中搅拌均匀,在 65℃进行酯交换反应 4 小时后,开始在 8.0KPa 减压抽提,将部分产物乙醇抽出。将 5g 水溶于 20ml 乙醇中,加入三口烧瓶中,剧烈搅拌 10 分钟,倒入 1,000ml 烧杯中,约 20min 后,凝胶固化,然后将凝胶碾碎后,放入真空干燥箱中,在 130℃老化 5 小时,同时不断抽取产物乙醇,获得 SiO₂湿凝胶。称取 50g SiO₂湿凝胶与 50g 的甲苯一起,用行星磨机将 SiO₂湿凝胶分散在甲苯中制得浆料,球磨时间 8 小时。将该 SiO₂湿凝胶微粒分散浆料与 1,000g 质量浓度为 10%的聚苯乙烯(PS)/甲苯溶液混合均匀,然后涂布在基材上,在湿度 RH=10%条件下,干燥成膜。将 SiO₂湿凝胶/PS 膜浸渍在体积比为 1:6 的水/乙醇溶液中 2 小时,取出后再放入正己烷中洗涤,将洗去残液的膜放入浓度为 0.1mol/L 的十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷乙醇溶液中 24 小时,最后取出烘干,可获得复合膜表层为纳米 SiO₂/聚合物的粗糙表面,其静态水接触角可以达到 CA=151°,滚动角=7°。

实施例 3:

将 100g 的 PEDS (粘度在 1,000cp), 200g 的 MPEG (分子量 400), 放入 500ml 的三口烧瓶中搅拌均匀,在 60℃进行酯交换反应 2 小时后,同时在 3.0KPa 下减压抽提,将部分产物乙醇抽出,得到 MPEG-g-PEDS 接枝聚合物。将 7g 水溶于 20ml 乙醇中,加入三口烧瓶中,剧烈搅拌 10 分钟,倒入 1,000ml 烧杯中,约 20min 后,凝胶固化,然后将凝胶碾碎后,放入真空干燥箱中,在 120℃老化 6 小时,同时不断抽取产物乙醇,获得 SiO₂湿凝胶。称取 50g SiO₂湿凝胶与 50g 的甲苯一起,用行星磨机将 SiO₂湿凝胶分散在甲苯中制得浆料,球磨时间 7 小时。将该 SiO₂湿凝胶微粒分散浆料与 700g 质量浓度为 10%的苯乙烯-丁二烯-

苯乙烯(SBS)/甲苯溶液混合均匀,然后涂布在基材上,在湿度 RH=20%条件下,干燥成膜。将 SiO₂湿凝胶/SBS 膜浸渍在体积比为 1:7 的水/乙醇溶液中 1.5 小时,取出后再放入正己烷中洗涤,将洗去残液的膜放入浓度为 0.1mol/L 的十三氟辛基三甲氧基硅烷乙醇溶液中 48 小时,最后取出烘干,可获得复合膜表层为纳米 SiO₂/聚合物的粗糙表面,其静态水接触角可以达到 CA=161°,滚动角=5°。

实施例 4:

将 100g 的 PEDS (粘度在 1,000cp), 200g 的 MPEG (分子量 1,000), 放入 500ml 的三口烧瓶中搅拌均匀,在 55℃进行酯交换反应 4 小时后,同时在 6.0KPa 下减压抽提,将部分产物乙醇和抽出。将 7g 水溶于 20ml 乙醇中,加入三口烧瓶中,剧烈搅拌 10 分钟,倒入 1,000ml 烧杯中,约 20min 后,凝胶固化,然后将凝胶碾碎后,放入真空干燥箱中,在 115℃老化 6 小时,同时不断抽取产物乙醇,获得 SiO₂湿凝胶。称取 50g SiO₂湿凝胶与 50g 的乙酸乙酯一起,用行星球磨机将 SiO₂湿凝胶分散在乙酸乙酯中制得浆料,球磨时间 8 小时。将该 SiO₂湿凝胶微粒分散浆料与 500g 质量浓度为 10%的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/乙酸乙酯溶液混合均匀,然后涂布在基材上,在湿度 RH=30%条件下,干燥成膜。将 SiO₂湿凝胶/PMMA 膜浸渍在体积比为 1:10 的水/乙醇溶液中 3 小时,取出后再放入正己烷中洗涤,将洗去残液的膜放入浓度为 0.2mol/L 的甲基三氯硅烷乙醇溶液中 24 小时,最后取出烘干,可获得复合膜表层为纳米 SiO₂/聚合物的粗糙表面,其静态水接触角可以达到 CA=150°,滚动角=10°。

实施例 5:

将 100g 的 PEDS (粘度在 1,000cp), 300g 的 MPEG (分子量 1,000), 放入 1,000ml 的三口烧瓶中搅拌均匀,在 70℃进行酯交换反应 4 小时后,同时在 7.0KPa 下减压抽提,将部分产物乙醇和抽出。将 4g 水溶于 20ml 乙醇中,加入三口烧瓶中,剧烈搅拌 10 分钟,倒入 1,000ml 烧杯中,约 30min 后,凝胶固化,然后将凝胶碾碎后,放入真空干燥箱中,在 100℃老化 6 小时,同时不断抽取产物乙醇,获得 SiO₂湿凝胶。称取 50g SiO₂湿凝胶与 50g 的二甲基甲酰胺(DMF)一起,用行星球磨机将 SiO₂湿凝胶分散在 DMF 中制得浆料,球磨时间 4 小时。将该 SiO₂湿凝胶微粒分散浆料与 200g 质量浓度为 10%的聚苯乙烯(PS)/DMF 溶液混合均匀,然后涂布在基材上,在湿度 RH=10%条件下,干燥成膜。将 SiO₂湿凝胶/PS 膜浸渍在体积比为 1:5 的水/乙醇溶液中 1 小时,取出后再放入正己烷中洗涤,将洗去残液的膜放入浓度为 0.2mol/L 的甲基三氯硅烷正己烷溶液中 24 小时,最后取出烘干,可获得复合膜表层为纳米 SiO₂/聚合物的粗糙表面,其静态水接触角可以达到 CA=150°,滚动角=10°。

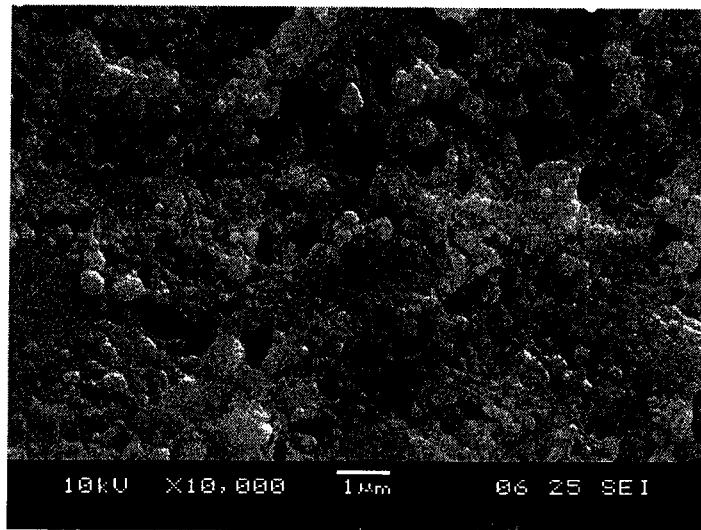


图 1