



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101410334 B

(45) 授权公告日 2012.08.29

(21) 申请号 200780011281.9

B32B 5/16 (2006.01)

(22) 申请日 2007.03.28

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/787,369 2006.03.30 US

德鲁 迈尔斯.4.5 表面和粒子间的相互作用.《表面、界面和胶体——原理及应用》.2005,第51页.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.09.27

审查员 郭锋

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/007726 2007.03.28

(87) PCT申请的公布数据

W02007/126925 EN 2007.11.08

(73) 专利权人 罗迪亚公司

地址 美国新泽西

专利权人 法国国家科学研究中心

(72) 发明人 让-保罗·查普尔 阿什文·拉奥

宗振刚

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 张天舒

(51) Int. Cl.

C03B 8/00 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

(54) 发明名称

改性的表面和表面改性的方法

(57) 摘要

一种表面改性的基材,其包括具有表面的基材、以及设置在所述表面的至少一部分上的纳米级无机氧化物颗粒层。

1. 一种表面改性的基材,其包括具有表面的基材、以及设置在所述表面的至少一部分上的纳米级无机氧化物颗粒层,其中通过以下方式将所述纳米级无机氧化物颗粒沉积到所述表面的所述至少一部分上:

(a) 将所述表面与稳定的纳米级无机氧化物颗粒的溶胶接触,然后调节所述溶胶的 pH 以破坏该溶胶的稳定性,从而使所述的纳米级无机氧化物颗粒从所述溶胶中沉淀到所述表面上;或者

(b) 将所述表面与稳定的纳米级无机氧化物颗粒的溶胶接触,然后将所述表面用水性漂洗液漂洗,其中所述溶胶还包含溶解的电解质,该电解质的含量使得能够有效地促使所述颗粒从所述溶胶中沉积到所述基材的所述表面上,而不会破坏所述溶胶的稳定性。

2. 权利要求 1 所述的表面改性的基材,其中,所述基材为有机聚合物、有机硅聚合物、陶瓷、金属、复合材料、或除陶瓷和金属以外的无机材料。

3. 权利要求 1 所述的表面改性的基材,其中,所述基材为有机聚合物。

4. 权利要求 3 所述的表面改性的基材,其中,所述聚合物选自聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙和聚四氟乙烯。

5. 权利要求 1 所述的表面改性的基材,其中,所述基材为金属基材。

6. 权利要求 1 所述的表面改性的基材,其中,所述基材为铝基材。

7. 权利要求 1 所述的表面改性的基材,其中,所述纳米级无机氧化物颗粒包括氧化铈、氧化钛、氧化锆、氧化钪、氧化钽、氧化钨、氧化铋、氧化锌、氧化镉、氧化锡和氧化铁。

8. 权利要求 1 所述的表面改性的基材,其中,所述纳米级无机氧化物颗粒包括氧化铈颗粒或氧化硅颗粒。

9. 权利要求 1 所述的表面改性的基材,其中,所述纳米级无机氧化物颗粒以单层的形式设置在所述表面上。

10. 权利要求 1 所述的表面改性的基材,其中,所述表面为铝表面,并且所述纳米级无机氧化物颗粒包括氧化铈颗粒。

11. 权利要求 1 所述的表面改性的基材,其中,所述表面改性的基材为亲水化的基材,并且包括最初具有疏水性表面的基材、以及纳米级无机氧化物颗粒层,所述纳米级无机氧化物颗粒层以这样的量设置在所述疏水性表面的至少一部分上,其中所述的量使得能够有效地提高所述疏水性表面的所述这一部分的亲水性。

12. 权利要求 1 所述的表面改性的基材,其中,所述表面改性的基材显示出提高的活性,并且包括最初具有相对化学惰性的表面的基材、以及纳米级无机氧化物颗粒层,所述纳米级无机氧化物颗粒层以这样的量设置在所述表面的至少一部分上,其中所述的量使得能够有效地提高所述表面的所述这一部分的化学活性。

13. 权利要求 1 所述的表面改性的基材,其中,所述纳米级无机氧化物颗粒被吸附到所述表面上。

14. 一种制品,其包括表面改性的基材,该表面改性的基材具有表面、纳米级无机氧化物颗粒层、以及涂层,其中所述纳米级无机氧化物颗粒层设置在所述表面的至少一部分上,并且所述涂层设置在所述无机颗粒层的至少一部分上,其中通过以下方式将所述纳米级无机氧化物颗粒沉积到所述表面的所述至少一部分上:

(a) 将所述表面与稳定的纳米级无机氧化物颗粒的溶胶接触,然后调节所述溶胶的 pH

以破坏该溶胶的稳定性,从而使所述的纳米级无机氧化物颗粒从所述溶胶中沉淀到所述表面上;或者

(b) 将所述表面与稳定的纳米级无机氧化物颗粒的溶胶接触,然后将所述表面用水性漂洗液漂洗,其中所述溶胶还包含溶解的电解质,该电解质的含量使得能够有效地促使所述颗粒从所述溶胶中沉积到所述基材的所述表面上,而不会破坏所述溶胶的稳定性。

15. 权利要求 14 所述的制品,其中,所述基材为铝基材,所述纳米级无机氧化物颗粒包括氧化铈颗粒,并且所述涂层包括丙烯酸乳胶。

16. 权利要求 14 所述的制品,其中,所述基材为聚合物基材,所述纳米级无机氧化物颗粒包括氧化铈颗粒,并且所述涂层包括印刷油墨。

17. 一种将基材表面改性的方法,其包括使用纳米级无机氧化物颗粒的浆料处理所述表面的至少一部分,以将一些所述颗粒沉积在所述表面的所述这一部分上,其中,

(a) 所述浆料最初是处于水性介质中的纳米级无机氧化物颗粒的稳定分散体,然后将所述表面与所述浆料接触,并在所述表面与所述浆料接触的同时调节所述浆料的 pH,以将纳米级无机氧化物颗粒从所述浆料中沉淀出来,从而对所述表面进行处理;或者

(b) 所述浆料包括处于水性介质中的纳米级无机氧化物颗粒的稳定分散体,所述水性介质还包含溶解的电解质,并且通过将所述表面与所述浆料接触、然后使所述表面与所述浆料停止接触,从而对所述表面进行处理;在使所述表面与所述稳定的浆料停止接触之后,使用水性漂洗液漂洗被处理过的表面。

18. 权利要求 17 所述的方法,其中,所述纳米级无机氧化物颗粒包括氧化铈颗粒。

19. 权利要求 17 所述的方法,其中,所述水性介质包含约 0.01 重量%至约 0.1 重量%的电解质。

20. 权利要求 17 所述的方法,其中,所述电解质包括硝酸盐。

改性的表面和表面改性的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及改性的表面和表面改性的方法。

背景技术

[0002] 有些材料,特别是聚合物和陶瓷,被用于这样的应用中,其中,对该应用来说,所述材料的表面与其他材料之间的相互作用是很重要的。在诸如催化和药物输送之类的许多应用中,表面的化学和物理性质是最为重要的,并且在诸如黏附力等许多工程设计的考虑因素中,表面的化学和物理性质也能成为重要因素。目前已知的对基材表面的化学和/或物理性质进行改性的技术有(例如)等离子处理和电晕放电。然而,在许多情况下,如在对聚合物表面的改性中,高能量处理的效果往往会随着时间的推移而逐渐消失,因而所赋予的表面改性效果不能持久。

[0003] 因此,需要更具持久性的表面改性技术。

发明内容

[0004] 在第一个方面,本发明涉及一种表面改性的基材,其包括具有表面的基材、以及设置在所述表面的至少一部分上的纳米级无机氧化物颗粒层。

[0005] 在第二个方面,本发明涉及一种将基材表面改性的方法,其包括使用纳米级无机氧化物颗粒的浆料处理所述表面的所述至少一部分,以将一定量的所述颗粒沉积在所述表面的所述部分上。

附图说明

[0006] 图 1 示出了印刷在两个聚对苯二甲酸乙二醇酯基材上的图像在用水漂洗后二者之间的对比,即,第一个基材在印刷之前经过了纳米级无机氧化物颗粒浆料的处理(“处理过的”),而第二个基材在印刷之前未经纳米级无机氧化物颗粒浆料的处理(“未处理的”)。

[0007] 图 2 是被吸附的氧化铈颗粒的浓度与接触时间的关系图,所述接触时间是分别针对两种氧化铈纳米颗粒溶胶而言的,其中,第一种溶胶含有 0.03M NaNO_3 ,而第二种溶胶不含 NaNO_3 组分。

具体实施方式

[0008] 本发明的改性工艺对基材表面的化学和物理性质不敏感,此外,本发明的基材可以是任何固体材料。

[0009] 在一种实施方式中,所述基材为有机聚合物、有机硅聚合物、陶瓷、金属、复合材料、或者除陶瓷和金属以外的无机材料。合适的有机聚合物包括均聚物、无规共聚物、嵌段共聚物、以及聚合物共混物,如聚烯烃(如聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯)、聚丙烯酸酯(如聚甲基丙烯酸甲酯)、卤代聚合物(如聚四氟乙烯)、导电聚合物(如聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚芴、聚(3-己基噻吩)、聚萘、聚对亚苯硫醚、聚对苯撑亚乙烯基

(poly(para-phenylene vinylene))、工程塑料(如聚酰胺、聚醚酮、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚酯和聚氨酯)。合适的有机硅聚合物包括(例如)聚二甲基硅氧烷。合适的陶瓷包括(例如)氧化铝、二氧化锆、二氧化硅、碳化硅、氮化硅。合适的金属包括铬、铝、铁、镍、铜、铂、钯、金和上述金属的合金。合适的复合材料包括(例如)纤维增强聚合物或颗粒增强聚合物,例如硅石填充三元乙丙橡胶、碳纳米管-聚合物复合材料、和金属颗粒填充聚合物。其他基材还包括诸如熔融玻璃、石英、氟化钙、云母、硅、锆和铟锡氧化物之类的材料。

[0010] 基材可具有任何物理形态,例如,其可以是成形的制品,包括(例如)纤维、平板或具有一定形状的板、中空管、球体、或者为层状,基材可以是连续的或间断的,并被承载在第二个基材上。

[0011] 在一种实施方式中,基材表面的均方根(“RMS”)表面粗糙度小于约 200nm,更通常为约 100nm 至约 200nm。

[0012] 在一种实施方式中,基材表面的均方根表面粗糙度小于约 10nm,更通常的是小于约 2nm。

[0013] 如本文所用,术语“初级颗粒”是指单个的离散的颗粒,术语“次级颗粒”是指由两个或更多个初级颗粒构成的聚集体。当提到“颗粒”时,如果不指定“初级”或“次级”,则是指初级颗粒、或次级颗粒、或初级颗粒和次级颗粒。

[0014] 如本文所用,涉及颗粒的术语“纳米级”,是指颗粒的平均粒径(“ D_{50} ”)为约 1 纳米至约 1000 纳米(“nm”)。在一种实施方式中,纳米级的初级颗粒的 D_{50} 为约 5nm 至约 1000nm,甚至更通常为约 10nm 至约 800nm,还更通常为约 20nm 到约 500nm。在一种实施方式中,纳米级的初级颗粒的 D_{50} 为约 1nm 到约 500nm,甚至更通常为约 1nm 至约 100nm,还更通常为约 1nm 到约 50nm。粒径可以利用动态光散射法来进行测定。

[0015] 合适的无机氧化物包括单一一种元素的氧化物,如氧化铈(cerium oxide)、氧化钛、氧化锆、氧化钪、氧化钽、氧化钨、氧化铋、氧化锌、氧化铟、氧化锡、氧化铁、以及这些氧化物的混合物,合适的无机氧化物也包括这些元素的混合物的氧化物,如铈-锆氧化物。

[0016] 无机氧化物颗粒可以进一步包含连接或吸收于其上的离子,例如,金属离子、硝酸根离子。

[0017] 在一种实施方式中,无机氧化物是一种结晶固体。更通常的是,无机氧化物颗粒的水溶胶通过静电荷和/或流体静力而稳定,而 pH、离子强度和浓度的微扰则会使其不再稳定。这种无机氧化物通常是在强酸性或强碱性的反应条件下合成得到的。

[0018] 在一种实施方式中,无机氧化物选自氧化铁、氧化锆和氧化铈。无机氧化物更通常为氧化铈。

[0019] 制备合适的无机氧化物颗粒的方法是已知的,例如溶胶-凝胶技术、金属醇盐通过加水而直接水解、金属盐的强迫水解、或通过金属醇盐与金属卤化物的反应进行制备。

[0020] 在一种实施方式中,通过铈盐的沉淀来制备纳米级的无机氧化物颗粒。

[0021] 在一种实施方式中,纳米级的无机氧化物颗粒最初以分散于水性介质中的这种颗粒的溶胶形式存在,也称其为“浆料”。典型的,水性介质中包含至少 40 重量%的水,更通常为至少 50 重量%的水,甚至更通常包含至少 60 重量%的水。在一种实施方式中,水性介质基本由水构成。另外,水性介质可以选择性地还包含一种或多种与水混溶的有机液体,例如,四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、乙腈、丙酮、(C₁-C₈)的链烷醇(如甲醇、乙醇、异丙醇)、

和二醇（如乙二醇或丙二醇）。

[0022] 在一种实施方式中，基于 100 重量份（“pbw”）的水性介质而言，溶胶的水性介质包含 0pbw 到约 100pbw、更通常为约 40pbw 到约 100pbw、还更通常为约 50pbw 到约 100pbw 的水，以及 0pbw 到约 90pbw、更通常为 0pbw 到约 60pbw、还更通常为约 0pbw 到约 50pbw 的一种或多种与水混溶的有机液体。

[0023] 至少在最初阶段，溶胶表现出能够有效地形成稳定溶胶的 pH，稳定溶胶即这样一种溶胶，在该溶胶中，纳米级的无机氧化物颗粒趋向于在水性介质中保持分散状态。在一种实施方式中，纳米级无机氧化物颗粒的浆料是这样一种稳定的浆料，其包含纳米级的氧化铈颗粒、并且其 pH 小于或等于约 2。在另一种实施方式中，纳米级无机氧化物颗粒的浆料是这样一种稳定的浆料，其包含纳米级的氧化硅颗粒、并且其 pH 为约 7.5 到约 8.5。

[0024] 在一种实施方式中，通过以下方式将纳米级无机氧化物颗粒设置在基材的表面上：将所述表面与稳定的纳米级无机氧化物颗粒溶胶接触，然后调节溶胶的 pH 以破坏溶胶的稳定性，从而使纳米级的无机氧化物颗粒从溶胶中沉淀到所述表面上。

[0025] 在一种实施方式中，溶胶所包含的纳米级无机氧化物颗粒的含量为溶胶总重量的大于 0 重量%到约 10 重量%，更通常为约 0.01 重量%到约 5 重量%。在一种实施方式中，溶胶包含从约 0.01 重量%到约 1.0 重量%，更典型的为从约 0.01 重量%到约 0.5 重量%的纳米级无机氧化物颗粒。

[0026] 在一种实施方式中，稳定溶胶的 pH 最初小于或等于约 2，更通常小于或等于约 1.5，然后将其 pH 调节至大约 3 到大约 14 之间，更通常为大约 4 到大约 12 之间，甚至更通常为大约 5 到大约 8 之间，从而将纳米级的无机氧化物颗粒从溶胶中沉淀出来。

[0027] 在一种实施方式中，稳定溶胶的 pH 最初大于或等于约 10，更通常大于或等于约 11，然后将其 pH 调节至大约 1 到大约 9 之间，更通常为大约 4 到大约 9 之间，甚至更通常为大约 5 到大约 8 之间，从而将纳米级的无机氧化物颗粒从溶胶中沉淀出来。

[0028] 在一种实施方式中，溶胶的水性介质还包含溶解的电解质，该电解质的含量使得能够有效地促使颗粒从溶胶中沉积到基材表面上，而不会破坏溶胶的稳定性。虽然不希望受理论束缚，但是据信，电解质的存在削弱了溶胶中的纳米级无机氧化物颗粒之间的静电相互作用，并且在纳米级的无机氧化物颗粒从溶胶中沉积到基材表面上时，防止静电荷的积累。在一种实施方式中，电解质的有效量为：每 100pbw 的水性介质（即，溶胶中的水和任何与水混溶的有机液体组分的总量）中，有大于 0 到约 1pbw、更通常为约 0.01pbw 到约 0.1pbw 的电解质。

[0029] 合适的电解质是指那些以能够有效地促使颗粒从溶胶中沉积到基材表面上的量存在时、不会破坏溶胶稳定性的电解质，合适的电解质包括有机盐、无机盐、及其混合物。电解质通常包括含有阳离子成分和阴离子成分的盐。合适的阳离子可以是一价的或多价的，也可以是有机的或无机的，其包括（例如）钠阳离子、钾阳离子、锂阳离子、钙阳离子、镁阳离子、铯阳离子和铷阳离子，以及伯铵阳离子、仲铵阳离子、叔铵阳离子或季铵阳离子或吡啶阳离子。合适的阴离子可以是一价的或多价的，也可以是有机的或无机的，其包括（例如）氯阴离子、硫酸根阴离子、硝酸根阴离子、亚硝酸根阴离子、碳酸根阴离子、柠檬酸根阴离子、氰酸根阴离子、苯甲酸根阴离子、酒石酸根阴离子、草酸根阴离子、磷酸根阴离子和膦酸根阴离子。合适的电解质包括（例如）多价阴离子和一价阳离子的盐（例如，焦磷酸钾、

三聚磷酸钾和柠檬酸钠)、多价阳离子与一价阴离子的盐(例如氯化钙、溴化钙、卤化锌、氯化钡和硝酸钙)、以及一价阳离子与一价阴离子的盐(例如氯化钠、氯化钾、碘化钾、溴化钠、溴化铵、碱金属硝酸盐和硝酸铵)。

[0030] 在一种实施方式中,电解质包含由多价阴离子和一价阳离子构成的盐以及由一价阳离子和一价阴离子构成的盐中的一种或多种。

[0031] 在一种实施方式中,电解质包含一价阳离子组分和一价或多价阴离子组分。在一种实施方式中,电解质包含硝酸盐。合适的硝酸盐包括碱金属硝酸盐(例如硝酸钠和硝酸钾)、以及硝酸铵、或其混合物。

[0032] 在一种实施方式中,通过将表面与稳定的含电解质的纳米级无机氧化物颗粒溶胶接触,从而将稳定的纳米级无机氧化物颗粒溶胶(其含有电解质和纳米级的无机氧化物颗粒)从溶胶中沉积到基材表面上。

[0033] 在一种实施方式中,溶胶是稳定的、含有电解质的纳米级氧化铈颗粒溶胶,其 pH 小于或等于约 2,更通常为小于或等于约 1.5。

[0034] 将基材的表面与稳定的、含有电解质的纳米级无机氧化物颗粒溶胶接触,然后将所述表面在水性漂洗液中漂洗。

[0035] 在一种实施方式中,通过将基材浸泡在溶胶中从而使基材的表面与溶胶接触。

[0036] 将基材的表面与溶胶接触一段时间,在所述时间内能够有效地使得一定量的纳米级无机氧化物颗粒从溶胶中沉积到基材表面的至少一部分上。对于给定的溶胶,接触时间越长,通常会使得从溶胶中沉积到基材表面上的颗粒的量越多。在一种实施方式中,充分的接触时间是大于 0 秒的任何时间,更通常为大于 0 秒到大约 100 小时。在一种实施方式中,接触时间为大于 0 秒到大约 24 小时,更通常为大于或等于约 1 秒到大约 5 小时,甚至更通常为约 10 秒到大约 1 小时。

[0037] 一般来说,使被处理表面与溶胶停止接触和对处理过的表面进行漂洗这两者之间的时间间隔并不重要。在一种实施方式中,对处理过的表面进行漂洗,以从处理过的表面上除去任何粘附不牢的纳米级无机氧化物颗粒。通常情况下,停止表面与溶胶的接触,并在表面与溶胶停止接触后,立即或基本上立即用水性漂洗液对表面进行漂洗。可任选的是,在表面与溶胶停止接触之后、并且在漂洗之前的时间段内,可将处理过的表面进行干燥。

[0038] 水性漂洗液包含水,另外还可以任选地包含至多约 70 重量%、更通常为至多约 30 重量%的与水混溶的有机液体。

[0039] 在一种实施方式中,所述漂洗液另外还包含有效量的电解质,以阻止沉积的纳米级无机氧化物颗粒从处理过的表面上解吸下来,其通常包含大于 0 到大约 1 重量%、更典型为大约 0.01 重量%到大约 0.1 重量%的电解质。

[0040] 漂洗液的 pH 并不重要。在一种实施方式中,溶胶中的纳米级无机氧化物颗粒为纳米级氧化铈颗粒,漂洗液的 pH 大于或等于 7、更通常为 7 到大约 12、更通常为大约 10 到大约 12。

[0041] 在一种实施方式中,表面上的纳米级颗粒层为单层。如本文所用,在提到纳米级无机颗粒时所使用的术语“单层”是指厚度为一个颗粒那么厚的层。

[0042] 在一种实施方式中,位于疏水性表面上的纳米级颗粒层为不连续的颗粒层。如本文所用,在提到颗粒层时所使用的术语“不连续的”是指该层包含离散颗粒之间限定的空隙

区域和 / 或较紧密堆积的颗粒区域之间限定的空隙区域。

[0043] 在一种实施方式中,在疏水性表面上的纳米级颗粒层为至少基本上连续的颗粒层。如本文所用,在提到颗粒单层时所使用的术语“连续的”是指该层的颗粒是紧密堆积的,使得该层中的常规颗粒基本上均被该层中的其他颗粒包围、并与这些颗粒接触。

[0044] 在一种实施方式中,可以在可能被水蒸汽饱和、也可能未被水蒸汽饱和的环境中,将含有沉积的无机颗粒的基材在 298° K 至 773° K 之间、更通常在 298° K 至 473° K 之间、甚至更通常在 298° K 至 298° K 之间进行长时间的退火。

[0045] 无机氧化物颗粒可以包含表面羟基基团,以便能够与该层中相邻颗粒上的羟基基团进行缩合,从而在所述颗粒之间形成共价键。

[0046] 在一种实施方式中,表面上的纳米级颗粒层为至少基本上连续的颗粒单层,其中该层中的常规颗粒基本上均被该单层中的其他颗粒所包围,并与这些颗粒接触、键合。

[0047] 纳米级无机氧化物颗粒层使本发明的经表面改性的基材的化学和 / 或物理性质,例如化学活性和 / 或表面能,发生改变。

[0048] 在一种实施方式中,经表面改性的基材为亲水性基材,其包含最初具有疏水性表面的基材、以及纳米级无机氧化物颗粒层,所述纳米级无机氧化物颗粒层以这样的量设置在所述疏水性表面的至少一部分上,其中所述的量使得能够有效地提高所述疏水性表面的所述这一部分的亲水性。

[0049] 如本文所用,术语“疏水性表面”是指显示出憎水倾向、并因此能够防止被水浸湿的表面,当其与水的接触角大于或等于 70°、更典型为大于或等于 90° 时,则可证实为疏水性表面;“亲水性表面”是指对水具有亲和性并因此能够被水浸湿的表面,当其与水的接触角小于 70°、更通常为小于 60°、甚至更通常为小于 20° 时,则可证实为亲水性表面;此外,将疏水性表面“亲水化”是指使表面更加亲水,从而降低其疏水性,这可以通过其与水的接触角减小来表明,其中在每种情况下,表面与水的接触角均采用常规的图像分析法进行测量,即在 25°C 下,将水滴滴落到表面(通常为基本平坦的表面)上,为液滴拍照,并测量照片中图像所显示的接触角。

[0050] 处理过的疏水性表面其亲水性增加的迹象之一是:与水滴和未经处理的表面之间的接触角相比,水滴和处理过的表面之间的接触角变小。对于常规的纤维,其表面形态导致其水接触角难以测定,这是因为其不具有基本上平坦的表面。通过使用由与所关注的纤维相同的材料制成的平板或样本试片,可以方便地测量代表纤维表面的水接触角。一般来说,处理过的表面的水接触角小于 70°、更通常为小于 60°、甚至更通常为小于 45°。

[0051] 在一种实施方式中,在对未经处理的疏水性基材实施本发明的表面改性后,其前进水接触角(θ_a)小于或等于约 40°,更通常为小于或等于约 20°,并且其后退水接触角(θ_r)小于或等于约 60°,更通常为小于或等于约 45°,其中该未经处理的疏水性基材的前进水接触角(θ_a)为大于或等于约 70°,更通常为大于或等于 80°。

[0052] 通过本发明的表面改性而获得的亲水性非常持久,并且本发明的亲水改性基材在处理后的,其 θ_a 保持为小于 45° 并且 θ_r 保持为小于 20°。这与在进行诸如等离子处理和本体官能化(bulkfunctionalization)处理之类的典型处理之后通常在聚合物(如聚丙烯)的无定形区域所看到的疏水性恢复是相反的。本发明的表面改性基材的有机氧化物层就像是紧紧扎根于其下面的表面、并且在氧化物层平面中交联在一起一样,可明显阻碍任何由

自由能减小而导致的下层表面的重组。

[0053] 具有疏水性表面的合适的基材包括聚烯烃基材（例如，聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯）、聚丙烯酸酯基材（例如，聚甲基丙烯酸甲酯）、卤代聚合物基材（例如，聚四氟乙烯）和有机硅聚合物基材（例如，聚二甲基硅氧烷）。

[0054] 在一种实施方式中，基材是聚烯烃片材或成形的聚烯烃制品，例如为汽车部件。

[0055] 在一种实施方式中，将表面改性的基材用水性涂料（例如，乙烯基乳胶涂料或丙烯酸乳胶涂料）涂覆，纳米级无机氧化物颗粒层允许在基材的疏水性表面上涂布连续的水性涂料涂层，并且纳米级无机氧化物颗粒层通常能够提高这一涂层对基材的粘附性。

[0056] 在一种实施方式中，基材包括包含多根纤维的织物基材。如本文所用，术语“纤维”是指通常为细长的制品，其具有纵向特征尺寸（通常是“长度”）以及横向特征尺寸（通常是“直径”或“宽度”），其中纵向特征尺寸与横向特征尺寸的比值大于或等于约 50、更通常为大于或等于约 100。

[0057] 合适的纤维为具有疏水性表面的纤维，通常是疏水性的合成聚合物纤维，例如聚丙烯腈纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维和聚烯烃纤维（例如聚乙烯纤维或聚丙烯纤维）。

[0058] 在一种实施方式中，本发明的表面改性基材显示出提高的活性，该表面基材包含最初具有相对化学惰性的表面的基材、以及纳米级无机氧化物颗粒层，所述纳米级无机氧化物颗粒层以这样的量设置在所述表面的至少一部分上，所述的量使得能够有效地提高所述表面这一部分的化学活性。例如，将纳米级无机氧化物颗粒层设置在相对惰性的基材的至少一部分表面上，以将反应性羟基官能团引入到表面上。

[0059] 在一种实施方式中，将表面改性基材用有机涂料（例如，粘结剂或有机溶剂型涂料）层覆盖，这样纳米级无机氧化物颗粒层提高了有机层对基材的粘附性。

[0060] 实施例 1

[0061] 薄硅片（得自 Wafer World 公司，一面抛光，(100)）被大约 2nm 厚（经椭偏法测量）的自然产生的二氧化硅层（ SiO_2 ）层覆盖。将基材浸入在 pH 约等于 1.5 的 0.1 重量%的纳米级氧化铈颗粒的水溶胶中 10 分钟。通过动态光散射法测量，溶胶中的氧化铈颗粒的平均粒径为约 10 纳米。然后，通过加入 NH_4OH 将 pH 增加至大约等于 10。然后，将基材用纯的去离子水彻底漂洗以除去任何未被吸附的材料。然后，将基材在氮气流中干燥并测量接触角。

[0062] 前进接触角（ θ_a ）约为 45° 。后退接触角（ θ_r ）为低于 15° - 20° 。AFM（原子力显微镜）和椭偏法测量表明，该层确实是均一的纳米二氧化铈（nanoceria）单层（厚度约等于 6nm-10nm）。经过 1 个月后，接触角保持不变（ θ_a 约等于 45° ， θ_r 约等于 15° - 20° ）。

[0063] 实施例 2

[0064] 聚苯乙烯是一种无定形的、玻璃态的（ $T_g \approx 100^\circ\text{C}$ ）、且为疏水性的（ $\theta_a \approx 90^\circ$ ）聚合物。采用旋涂法将有机溶液（2.5 重量%的甲苯溶液）旋涂到硅片上，从而获得了平滑型的聚苯乙烯层（在 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 的面积上，RMS 约等于 1nm）。其最终厚度为约 100nm。

[0065] 按照与上述实施例 1 相同的工序，使用纳米二氧化铈来对经过聚苯乙烯涂覆的基材样品进行处理。

[0066] 前进接触角（ θ_a ）约为 45° 。后退接触角（ θ_r ）为低于 15° - 20° 。AFM 测量表明，该层确实是均一的纳米二氧化铈单层（厚度约等于 6nm-10nm）。经过 1 个月后，接触角

保持不变 (θ_a 约等于 45° , θ_r 约等于 $15^\circ - 20^\circ$)。

[0067] 实施例 3

[0068] 聚丙烯是一种半结晶的、橡胶态的 (T_g 约等于 -20°C)、且为疏水性的 ($\theta_a \approx 105^\circ$) 聚合物。采用旋涂法将有机溶液 (2.5 重量%的热二甲苯溶液) 旋涂到硅片上,从而获得了平滑型的聚丙烯层 (在 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 的面积上, RMS 约等于 2nm)。其最终厚度约为 100nm。

[0069] 按照与上述实施例 1 相同的工序,使用纳米二氧化铈来对经过聚丙烯涂覆的基材样品进行处理。

[0070] 前进接触角 (θ_a) 约为 45° 。后退接触角 (θ_r) 为低于 $15^\circ - 20^\circ$ 。AFM 测量表明,该层确实是均一的纳米二氧化铈单层 (厚度约等于 6nm-10nm)。经过 1 个月后,接触角保持不变 (θ_a 约等于 45° , θ_r 约等于 $15-20^\circ$)。

[0071] 实施例 4

[0072] 将根据实施例 1 得到的表面改性的基材分别在三种不同的有机硅烷溶液 (分别为十八烷基三氯硅烷 99.9% (ALDRICH)、十七烷基氟代 -1,1,2,2- 四氢癸基 - 二甲基氯硅烷 (GELEST 公司) 和正辛基三甲氧基硅烷 (GELEST 公司) 的 1.7 重量%的己烷溶液) 中浸泡过夜。

[0073] 在每种情况下,在热的正己烷中彻底漂洗以除去未被化学吸附的分子,然后测量接触角。分别通过这三种硅烷处理后,前进接触角 (θ_a) 均大于 105° , 显示出很可能在硅烷分子与二氧化铈单层的表面上所存在的羟基之间发生了反应。

[0074] 实施例 5

[0075] 通过添加硝酸从而将纯乙醇 (pH 约等于 9.8) 酸化至 pH 约等于 1.5。将分散在水中的纳米级氧化铈颗粒的 1 重量%溶胶 (pH 约等于 1.5) 用之前得到的乙醇溶液稀释,以得到 V:V 为 50:50 的溶胶,其中氧化铈颗粒浓度为 0.1 重量%。通过动态光散射法测量,该溶胶的氧化铈颗粒的平均粒径为约 10 纳米。该溶胶的表面张力为约 30 毫牛顿 / 米 (mN/m) (纯水的表面张力为约 72mN/m)。

[0076] 将聚乙烯板 ($2\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1\text{mm}$) 浸在溶胶中 (因为聚乙烯的临界表面张力 γ_c 为约 32mN/m,因此该溶液能彻底润湿所述基材),并在 10 秒后取出,然后将其立即浸入到纯的去离子水中 (pH 约等于 6) 以使溶胶沉淀。然后彻底漂洗基材,并在氮气流下干燥。第二天测量接触角。前进接触角 (θ_a) 约为 45° 。后退接触角 (θ_r) 为低于 $15^\circ - 20^\circ$ 。

[0077] 实施例 6

[0078] 将纳米级的氧化铈颗粒分散在去离子水中,从而制备得到 0.1 重量%的溶胶,并将该溶胶用硝酸酸化至 pH 为 1.5。通过动态光散射法测量,该溶胶的氧化铈颗粒的平均粒径为约 10 纳米。将聚苯乙烯样品板浸没在该分散体中 10 分钟以对其进行处理。然后通过添加 NH_4OH 从而将 pH 提高到 9。浸没 10 分钟后,取出样品板,并用 pH 为 1.5 的去离子水漂洗。

[0079] 干燥后,测试样品板的被处理过的表面的亲水性。将处理过的板用异丙醇清洗,然后将湿板竖直放置并用喷雾瓶喷洒自来水。每喷洒两次计为一个漂洗循环。如果样品板的 70% 开始出现水珠 (恢复疏水性) 或在 20 个循环内均能保持成水膜状态 (water sheeting),则试验结束。

[0080] 经显示,处理过的板的亲水化效果持久。虽然水膜并不均匀(总是夹带有小水珠),但是亲水性区域即使在 7.5 升/分钟的强烈漂洗条件下仍然能够保持亲水性。

[0081] 实施例 7

[0082] 将纳米级的氧化铈颗粒分散在去离子水中,从而制备得到 0.1 重量%的溶胶,并将该溶胶用硝酸酸化至 pH 为 1.5。通过动态光散射法测量,该溶胶的氧化铈颗粒的平均粒径为约 10 纳米。向该溶液中加入 0.1M 硝酸钠以对其进行进一步改性。盐的加入并不会改变纳米颗粒的分散性。将聚丙烯样品板浸没在分散体中 5 分钟以对其进行处理。然后将样品板从溶液中取出、并将其浸入到去离子水中,其中通过向去离子水中添加 NH_4OH ,从而将去离子水的 pH 调节到 11。将基材漂洗后,将其风干并通过接触角测量来测定样品板的被处理过的表面的亲水性。其前进接触角 (θ_a) 约为 101° 。后退接触角 (θ_r) 小于 26° 。

[0083] 实施例 8

[0084] 首先,将纳米级氧化铈颗粒分散在 pH 约等于 1.5 的水中,得到 0.1 重量%的溶胶,将聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 片浸在该溶胶数个小时,并用纯的去离子水 (pH 约等于 5.6) 漂洗,然后保存在通风橱中直至完全干燥。通过动态光散射法测量,该溶胶的氧化铈颗粒的平均粒径约为 10 纳米。经过上述处理, PET 表面变成亲水性,从而在将其从水浴中取出时,形成了稳定的润湿薄膜(后退接触角小于 20°)。

[0085] 然后,使用普通喷墨打印机测试处理过的和未处理的 PET 上的水性油墨的粘附性。打印后,紧接着使用热的流动水将上述两种类型的样品片漂洗 1 分钟。测试结果如图 1 所示。在未处理的表面上,流动的热热水导致油墨瞬间流失,而在经纳米颗粒处理过的表面上,油墨在水流过后更易于恢复原状。

[0086] 实施例 9

[0087] 将纳米级氧化铈颗粒分散在去离子水中,从而制得 0.1 重量%的溶胶,并将该溶胶用硝酸酸化至 pH 为 1.5。通过动态光散射法测量,该溶胶的氧化铈颗粒的平均粒径为约 10 纳米。向该溶液中加入 0.1M 硝酸钠以对其进行进一步改性。盐的加入并不会改变纳米颗粒的分散性。将铝样品板浸没在分散体中 5 分钟以对其进行处理。然后将样品板从溶液中取出并将其浸入到去离子水中。将基材漂洗后,将其风干并老化一周。然后,用丙烯酸乳胶漆涂覆样品板,并通过网格测试 (ASTM D3359-02) 以评估铝板上的涂层的粘附性。作为对照,对相同的涂层材料进行了粘附性测试。将铝样品板浸没在 pH 为 1.5 的硝酸溶液中 5 分钟,然后将其浸入到去离子水中,并在空气中老化,老化时间与经纳米颗粒处理的铝样品板的老化时间相同。

[0088] 上述试验结果总结如下:

[0089]

样品	被除去的涂覆区域的百分比	ASTM 类别
未处理的铝板	100	0B
对照样品	100	0B
测试样品	37	1B

[0090] 从以上测试结果可以看出,纳米颗粒的吸附增强了乳胶漆对铝的附着力。

[0091] 实施例 11

[0092] 将纳米级的氧化硅颗粒分散在去离子水中,从而制得 0.1 重量%的溶胶,并将该溶胶用硝酸酸化至 pH 为 3。通过动态光散射法测量,该溶胶的二氧化硅颗粒的平均粒径为

约 9 纳米。向该溶液中加入 0.1M 硝酸钠以对其进一步改性。盐的加入并不会改变纳米颗粒的分散性。将聚丙烯样品板浸没在分散体中 2 小时以对其进行处理。然后将样品板从溶液中取出并将其浸入到去离子水中。将基材漂洗后,将其风干、并通过接触角测量来测定样品板的被处理过的表面的亲水性。

[0093] 对于在硝酸钠存在下、用氧化硅纳米颗粒处理的聚丙烯样品板来说,水在该聚丙烯样品板上的后退接触角 (θ_r) 为 34° ,而对于在不存在硝酸钠的情况下、用氧化硅纳米颗粒处理的聚丙烯样品板来说,水在该聚丙烯样品板上的后退接触角为 47° 。水在未处理的聚丙烯样品板上的后退接触角为 76° 。

[0094] 实施例 12

[0095] 将纳米级氧化铈颗粒分散在去离子水中,从而制得 0.1 重量%的溶胶,并将该溶胶用硝酸酸化至 pH 为 1.5。通过动态光散射法测量,该溶胶的氧化铈颗粒的平均粒径为约 10 纳米。向该溶液中加入 0.1M 硝酸钠以对其进一步改性。盐的加入并不会改变纳米颗粒的分散性。将聚碳酸酯样品板浸没在分散体中 1 小时以对其进行处理。然后将样品板从溶液中取出并将其浸入到去离子水中。将基材漂洗后,将其风干、并通过接触角测量来测定样品板的被处理过的表面的亲水性。

[0096] 对于在硝酸钠存在下、用氧化铈纳米颗粒处理的聚碳酸酯样品板来说,水在该聚碳酸酯样品板上的后退接触角 (θ_r) 为 39° ,而水在未处理的聚碳酸酯样品板上的后退接触角为 60° 。

[0097] 实施例 13

[0098] 将纳米级的氧化铈颗粒分散在去离子水中,从而制得 0.1 重量%的溶胶,将该溶胶用硝酸酸化至 pH 为 1.5。通过动态光散射法测量,该溶胶的氧化铈颗粒的平均粒径为约 10 纳米。向该溶液中加入 0.1M 硝酸钠以对其进一步改性。盐的加入并不会改变纳米颗粒的分散性。将尼龙 6,6 样品板浸没在分散体中 1 小时以对其进行处理。然后将样品板从溶液中取出并将其浸入到去离子水中。将基材漂洗后,将其风干、并通过接触角测量来测定样品板的被处理过的表面的亲水性。

[0099] 对于在硝酸钠存在下、用氧化铈纳米颗粒处理的尼龙 6,6 样品板来说,水在该尼龙 6,6 样品板上的后退接触角 (θ_r) 为 24° ,而水在未处理的尼龙 6,6 样品板上的后退接触角为 53° 。

[0100] 使用氧化铈纳米颗粒溶胶通过类似方式处理尼龙 6,6 板,不同之处在于不使用硝酸钠盐组分,其结果是水在处理过的板上的后退接触角相对于在未处理的板上的后退接触角没有发生变化。

[0101] 实施例 14

[0102] 将纳米级的氧化铈颗粒分散在去离子水中,从而制得 0.1 重量%的溶胶,并将该溶胶用硝酸酸化至 pH 为 1.5。通过动态光散射法测量,该溶胶的氧化铈颗粒的平均粒径为约 10 纳米。向该溶液中加入 0.1M 硝酸钠以对其进一步改性。盐的加入并不会改变纳米颗粒的分散性。将特氟隆样品板浸没在分散体中 1 小时以对其进行处理。然后将样品板从溶液中取出并将其浸入到去离子水中。将基材漂洗后,将其风干、并通过接触角测量来测定样品板的被处理过的表面的亲水性。

[0103] 对于在硝酸钠存在下、用氧化铈纳米颗粒处理的特氟隆样品板来说,水在该特氟

隆样品板上的后退接触角 (θ_p) 为 51° , 而水在未处理的特氟隆样品板上的后退接触角为 85° 。

[0104] 使用氧化铈纳米颗粒溶胶通过类似方式处理特氟隆板, 不同之处在于不使用硝酸钠盐组分, 其结果是水在处理过的板上的后退接触角相对于在未处理的板上的后退接触角没有发生变化。

[0105] 实施例 15

[0106] 为了验证所加入的电解质的存在增强了纳米颗粒在疏水性表面上的吸附性, 我们提供了光反射测量的结果, 其测量了在聚苯乙烯表面上吸附的氧化铈纳米颗粒的浓度随时间的变化情况。光反射技术的详情可以参考以下文献 (Dijt, J. C. ;Cohen Stuart, M. A. ; Fler, G. J. ; " Reflectometry as a tool for adsorption studies " ;Adv. Colloid. Interface. Sci. 1994, 50, 79)。在该测量中, 首先将聚苯乙烯表面在去离子水中平衡约 10 分钟以生成一条平坦的基线。平衡之后, 引入 0.1 重量%的纳米级氧化铈颗粒的溶胶, 并随着时间的推移来测量纳米颗粒在所述表面上的吸附情况。通过动态光散射法测量, 该溶胶的氧化铈颗粒的平均粒径为约 10 纳米。测量的数据 (如图 2 所示) 表明, 与使用不含有硝酸钠组分的类似溶胶时所得的数据相比, 当纳米颗粒溶胶中含有 0.03M 硝酸钠时, 吸附在聚苯乙烯上的氧化铈的浓度增加了 30%。

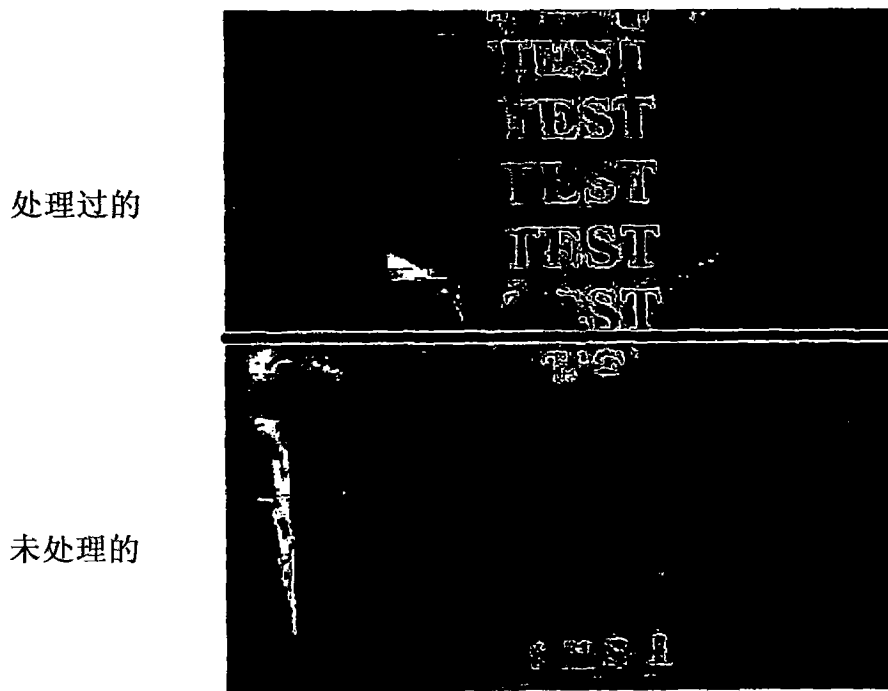


图 1

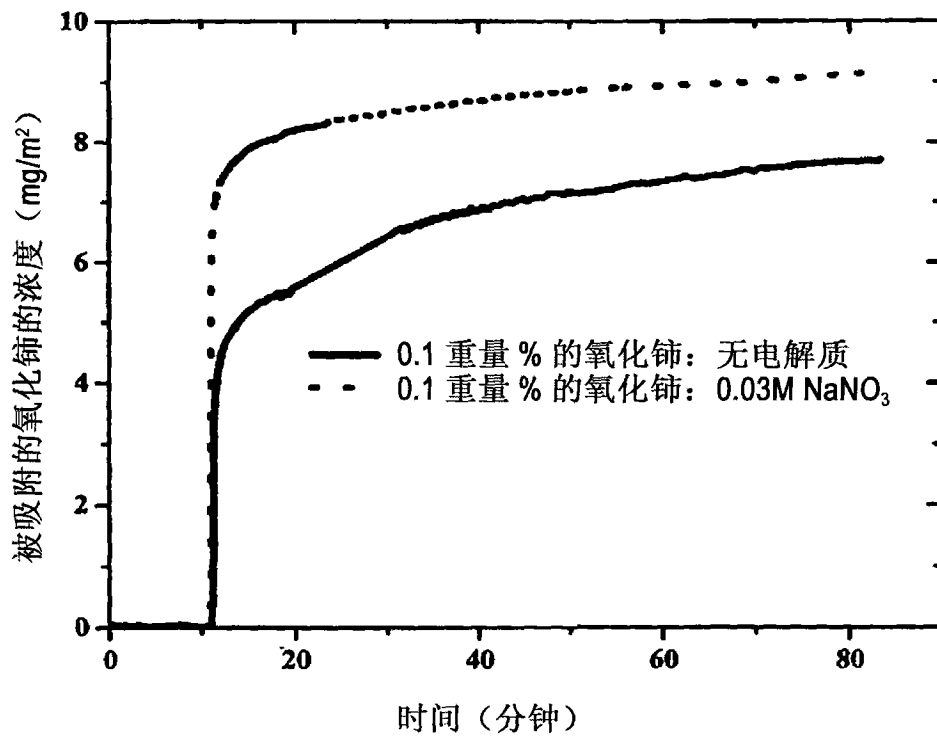


图 2