



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101830098 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 21

(21) 申请号 201010164798. 5

B05D 7/24 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 05. 07

C01G 3/02 (2006. 01)

B82B 3/00 (2006. 01)

(73) 专利权人 中国人民解放军国防科学技术大学

(56) 对比文件

地址 410073 湖南省长沙市德雅路 109 号中
国人民解放军国防科学技术大学航天
与材料工程学院材料工程与应用化学
系

CN 101481081 A, 2009. 07. 15, 全文.

CN 101070672 A, 2007. 11. 14, 全文.

CN 101448591 A, 2009. 06. 03, 说明书第
10-27 页.

CN 101474896 A, 2009. 07. 08, 全文.

CN 101448591 A, 2009. 06. 03, 说明书第
10-27 页.

(72) 发明人 朱宝军 肖加余 袁志庆 张鉴炜
曾竟成 邢素丽 何玲 黄俊
刘勇 张章

CN 101544770 A, 2009. 09. 30, 全文.

EP 1479734 A1, 2004. 11. 24, 全文.

(74) 专利代理机构 湖南兆弘专利事务所 43008
代理人 赵洪 杨斌

审查员 孙歆硕

(51) Int. Cl.

B32B 33/00 (2006. 01)

B32B 27/38 (2006. 01)

B29C 70/02 (2006. 01)

B05D 5/00 (2006. 01)

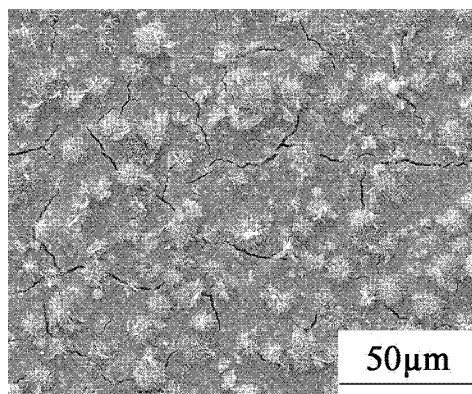
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

具有超疏水表面的聚合物基复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于超疏水复合材料及其制备方法领域,具体公开了一种具有超疏水表面的聚合物基复合材料及其制备方法,该聚合物基复合材料包括复合材料本体和其上涂覆的超疏水涂层,复合材料本体为碳纤维或玻璃纤维增强复合材料,超疏水涂层上分布有直径在 10 μ m ~ 30 μ m 的微花状结构;超疏水涂层表面与水的接触角为 150 $^{\circ}$ ~ 160 $^{\circ}$,水滴在表面的滚动角为 10 $^{\circ}$ 以下,其制备是:先对该复合材料本体的表面进行预处理;然后将树脂体系涂刷在其表面并刮平;再用金属氧化物纳米粉体喷涂在树脂体系表面;最后进行加热固化,并置于硬脂酸乙醇溶液等类似溶液中进行自组装即可。本发明的聚合物基复合材料具有自清洁性、抗吸湿性能强、抗冰冻性能强、使用寿命长、疏水性能稳定等优点。



CN 101830098 B

1. 一种具有超疏水表面的聚合物基复合材料的制备方法,包括以下步骤:首先,取用碳纤维或玻璃纤维增强复合材料作为复合材料本体,并对该复合材料本体的表面进行打磨和清洁处理;取用由粘结剂和固化剂组成的树脂体系,将该树脂体系涂刷在所述复合材料本体的表面并刮平;然后,取用金属氧化物纳米粉体并将其均匀喷涂在涂刷好的树脂体系表面;喷涂完成后将整个材料体系进行加热固化,最后将加热固化后的半成品置于硬脂酸乙醇溶液或全氟脂肪酸的乙醇溶液或十七氟三甲氧基乙氧基硅烷的乙醇溶液中进行自组装,自组装完成后得到具有超疏水表面的聚合物基复合材料。

2. 根据权利要求1所述的具有超疏水表面的聚合物基复合材料的制备方法,其特征在于,所述金属氧化物纳米粉体为粒径在 $20\text{nm}\sim 1000\text{nm}$ 的氧化铜纳米粉体,所述氧化铜纳米粉体的具体制备方法为:首先,取摩尔比为1:2的氯化铜和氢氧化钠,并分别溶解于水中形成 $0.01\sim 4\text{mol/L}$ 的氯化铜溶液和 $0.01\sim 4\text{mol/L}$ 的氢氧化钠溶液;然后,将所述氯化铜溶液和氢氧化钠溶液混合,向混合后的溶液中滴加聚乙二醇,再将该溶液置于 $80^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的条件下加热 $1\text{h}\sim 5\text{h}$,然后进行过滤、洗涤,对滤渣中的黑色物质进行干燥后得到氧化铜纳米粉体。

3. 根据权利要求1所述的具有超疏水表面的聚合物基复合材料的制备方法,其特征在于,所述复合材料本体的基体材料为聚酯类化合物或环氧树脂类化合物,所述基体材料与所述树脂体系的粘结剂材料相同,所述复合材料本体采用真空模压法制备得到。

4. 根据权利要求1或2或3所述的具有超疏水表面的聚合物基复合材料的制备方法,其特征在于,所述加热固化的温度控制在 $80^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$,所述加热固化的时间为 $3\text{h}\sim 6\text{h}$ 。

5. 根据权利要求1或2或3所述的具有超疏水表面的聚合物基复合材料的制备方法,其特征在于,所述硬脂酸乙醇溶液或全氟脂肪酸的乙醇溶液或十七氟三甲氧基乙氧基硅烷的乙醇溶液的质量浓度为 $0.5\%\sim 5\%$;所述自组装的时间为 $1\text{h}\sim 5\text{h}$ 。

具有超疏水表面的聚合物基复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合材料及其制备方法,尤其涉及一种经过表面化处理的超疏水复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚合物基复合材料因其具有可设计性、比强度高、重量轻等特点受到了广泛的关注,在风力发电机叶片、大飞机等各相关领域都有非常重要的应用。然而,目前商业化的聚合物基复合材料表面都不具有自清洁性,在户外长期使用易积累灰尘,影响美观,当污水滴溅到聚合物基复合材料表面上而没有及时擦去时,表面上往往会留下明显的污染痕迹。另外,很多环氧树脂基复合材料都具有一定的吸湿特性,吸湿后往往会导致力学强度降低而影响使用性能。因此,发展同时兼具防水性和自清洁性的聚合物基复合材料具有非常重要的应用价值和实际意义。

[0003] 近年来,受“荷叶效应”启发,与水接触角大于 150° 、滚动角小于 5° 的超疏水表面成为新材料和表面技术领域前沿研究课题。超疏水表面的典型特征是:当普通水或污水滴到表面时会形成亮晶晶的球形水珠,水珠不能在超疏水表面稳定地停留,轻微的不平衡或者在微风的作用下,水珠会立刻快速滚落而不留任何痕迹,同时还能带走表面沉积的各种污染物,这使超疏水表面不仅具有很强的自清洁性,还可以不受水的影响而保持长期干燥,从而避免聚合物基复合材料在潮湿环境中因吸湿而造成性能下降。然而,目前国内外还没有关于聚合物基复合材料超疏水表面及其制备技术的相关报道,因此将超疏水表面技术延伸应用至聚合物基复合材料领域,对优化聚合物基复合材料的性能具有重要意义。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种自清洁性极佳、抗吸湿性能强、抗冰冻性能强、使用寿命长、疏水性能稳定的具有超疏水表面的聚合物基复合材料,还提供一种操作简单、应用方便、成本小、产业化前景广阔的具有超疏水表面的聚合物基复合材料的制备方法。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为一种具有超疏水表面的聚合物基复合材料,所述聚合物基复合材料包括复合材料本体和复合材料本体上涂覆的超疏水涂层,所述复合材料本体为碳纤维或玻璃纤维增强复合材料,所述超疏水涂层上分布有直径在 $10\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 的微花状结构;所述超疏水涂层表面与水的接触角为 $150^\circ \sim 160^\circ$,水滴在所述超疏水涂层表面的滚动角为 10° 以下。

[0006] 上述的技术方案中,所述复合材料本体可以为现有公知的各种类型的碳纤维或玻璃纤维增强复合材料,例如碳纤维或玻璃纤维增强聚酯基复合材料、碳纤维或玻璃纤维增强聚氨酯基复合材料等。经过我们的实验,所述复合材料本体的基体材料优选为环氧树脂类化合物,因为环氧树脂相对易得,成本较低,应用较广。

[0007] 上述的技术方案中,所述超疏水涂层的基质材料主要是指用作粘结剂的材料,即

能将超疏水涂层与复合材料本体有效结合成一整体的粘结剂,因此本领域内技术人员所公知的能在复合材料表面起到较好粘结效果的粘结剂均可以适用。优选的,所述超疏水涂层的基质材料应与复合材料本体的基体材料相同,即当所述复合材料本体的基体材料优选为环氧树脂类化合物(或聚酯类化合物)时,所述超疏水涂层的基质材料也优选为环氧树脂类化合物(或聚酯类化合物),因为其不仅能达到较好的粘结效果,而且能使聚合物基复合材料保持良好的整体性和均一性。

[0008] 上述各技术方案中,所述超疏水涂层的厚度优选为 $20\ \mu\text{m} \sim 3\text{mm}$ 。所述超疏水涂层上分布的微花状结构的主要成分为金属氧化物纳米粉体与硬脂酸乙醇溶液自组装形成的混合物,但并不限于金属氧化物纳米粉体与硬脂酸乙醇溶液的组合。事实上,所述硬脂酸乙醇溶液还可用全氟脂肪酸的乙醇溶液或十七氟三甲氧基乙氧基硅烷的乙醇溶液替代。所述金属氧化物纳米粉体优选为氧化铜纳米粉体、氧化镁纳米粉体或氧化锌纳米粉体,因为这几种粉体的制备简单,来源广泛,成本较低,但并不限于这三种,本领域内公知的能与硬脂酸乙醇溶液或全氟脂肪酸乙醇溶液或十七氟三甲氧基乙氧基硅烷乙醇溶液等进行自组装的金属氧化物亦可适用于本发明,例如氧化钙、氧化锆等。所述金属氧化物纳米粉体的粒径优选为 $20\text{nm} \sim 1000\text{nm}$,因为经过我们的反复实验,金属氧化物纳米粉体的粒径大小或太大都难以形成超疏水表面。

[0009] 作为一个总的技术构思,本发明还提供一种具有超疏水表面的聚合物基复合材料的制备方法,包括以下步骤:首先,取用碳纤维或玻璃纤维增强复合材料作为复合材料本体,并对该复合材料本体的表面进行打磨和清洁处理;取用由粘结剂和固化剂组成的树脂体系,将该树脂体系涂刷在所述复合材料本体的表面并刮平;然后,取用金属氧化物纳米粉体并将其均匀喷涂在涂刷好的树脂体系表面;喷涂完成后将整个材料体系进行真空固化,最后将真空固化后的半成品置于硬脂酸乙醇溶液或全氟脂肪酸的乙醇溶液或十七氟三甲氧基乙氧基硅烷的乙醇溶液中进行自组装,自组装完成后得到具有超疏水表面的聚合物基复合材料。

[0010] 上述具有超疏水表面的聚合物基复合材料的制备方法中,所述金属氧化物纳米粉体优选为粒径在 $20\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ 的氧化铜纳米粉体,所述氧化铜纳米粉体的具体制备方法可以为:首先,取摩尔比为 $1 : 2$ 的氯化铜和氢氧化钠,并分别溶解于水中形成 $0.01 \sim 4\text{mol/L}$ 的氯化铜溶液和 $0.01 \sim 4\text{mol/L}$ 的氢氧化钠溶液;然后,将所述氯化铜溶液和氢氧化钠溶液混合,向混合后的溶液中滴加聚乙二醇(一般 2L 的混合溶液滴加 $10\ \mu\text{L} \sim 80\ \mu\text{L}$ 即可),再将该溶液置于 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 的条件下加热 $1\text{h} \sim 5\text{h}$,然后进行过滤、洗涤($3 \sim 6$ 次即可),对滤渣中的黑色物质进行干燥后($100^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 $3\text{h} \sim 10\text{h}$ 即可)得到氧化铜纳米粉体。所述氧化铜纳米粉体并不限于上述优选方法制备得到的产物,采用任何其他已知的方法制备得到的粒径在 $20\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ 的氧化铜纳米粉体均可实现本发明的目的。

[0011] 上述具有超疏水表面的聚合物基复合材料的制备方法中,所述金属氧化物纳米粉体还可以为粒径在 $20\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ 的氧化镁或氧化锌纳米粉体。该氧化镁或氧化锌纳米粉体的制备方法与上述氧化铜粉体的制备方法基本相同,只需将原料氯化铜相应替换为氯化镁、氯化锌即可,不过按照上述氧化铜纳米粉体的制备方法最后制备得到的是氧化镁和氧化锌的前驱体,最后需将该前驱体在 $250^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 温度下煅烧 $3\text{h} \sim 10\text{h}$,才能得到氧化镁

纳米粉体和氧化锌纳米粉体。

[0012] 上述具有超疏水表面的聚合物基复合材料的制备方法中,所述复合材料本体的基体材料优选为环氧树脂类化合物或聚酯类化合物,所述基体材料与所述树脂体系的粘结剂材料相同,所述复合材料本体优选是采用真空模压法制备得到。然而,本发明的复合本体并不限于上述两种类型的基体材料,也不限于上述优选的真空模压法所制备得到的复合材料,任何本领域公知的其他类型或其他方法制备的碳纤维或玻璃纤维增强复合材料(例如现有的手糊法、树脂传递模塑法或注射成型法等制备的纤维增强复合材料)均可用于上述方法制备本发明的具有超疏水表面的聚合物基复合材料。

[0013] 上述具有超疏水表面的聚合物基复合材料的制备方法中,所述加热固化的温度优选控制在 $80^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$,所述加热固化的时间优选为 $3\text{h}\sim 6\text{h}$ 。

[0014] 上述具有超疏水表面的聚合物基复合材料的制备方法中,所述硬脂酸乙醇溶液或全氟脂肪酸的乙醇溶液或十七氟三甲氧基乙氧基硅烷的乙醇溶液的质量浓度均优选为 $0.5\%\sim 5\%$;所述自组装的时间优选为 $1\text{h}\sim 5\text{h}$ 。

[0015] 与现有技术相比,本发明的优点在于:本发明的具有超疏水表面的聚合物基复合材料具有极好的自清洁性,能够避免聚合物基复合材料在潮湿环境中因吸湿而造成的性能下降;与此同时,在聚合物基复合材料上构建超疏水表面还可以有效提高其防水抗冰冻性能,其抗冰冻性能大大高于具有同样组成和性质的非超疏水材料,这些特性都有利于大幅度提高聚合物基复合材料的使用性能,延长其使用寿命。本发明的具有超疏水表面的聚合物基复合材料的超疏水性质稳定,在温度范围为 $0^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为 $20\%\sim 90\%$ 的环境中放置3个月,超疏水性质没有发生变化。

[0016] 另外,本发明还提供一种简单而又易于产业化的制备方法来制备本发明的具有超疏水表面的聚合物基复合材料,该制备方法不仅操作简单,重现性好,而且无需任何昂贵设备,也不需要复杂的化学处理过程,具有广阔的工业化应用前景。

附图说明

[0017] 图1为本发明实施例1中制得的具有超疏水表面的聚合物基复合材料表面的扫描电镜图。

[0018] 图2为本发明实施例1中制得的具有超疏水表面的聚合物基复合材料表面与水的接触角测试图。

[0019] 图3为本发明实施例2中制得的具有超疏水表面的聚合物基复合材料表面与水的接触角测试图。

[0020] 图4为本发明实施例3中制得的具有超疏水表面的聚合物基复合材料表面与水的接触角测试图。

[0021] 图5为本发明实施例4中制得的具有超疏水表面的聚合物基复合材料表面与水的接触角测试图。

[0022] 图6为本发明实施例5中制得的具有超疏水表面的聚合物基复合材料表面与水的接触角测试图。

具体实施方式

[0023] 实施例 1

[0024] 一种如图 1 所示的本发明的具有超疏水表面的聚合物基复合材料,该聚合物基复合材料包括复合材料本体和复合材料本体上涂覆的超疏水涂层,复合材料本体为碳纤维布增强环氧树脂基复合材料,超疏水涂层的厚度为 $30\ \mu\text{m}$,该超疏水涂层上分布有直径在 $10\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 的微花状结构(见图 1);超疏水涂层的基质材料为环氧树脂,微花状结构的主要成分为金属氧化铜纳米粉体与硬脂酸乙醇溶液(或全氟脂肪酸的乙醇溶液或十七氟三甲氧基乙氧基硅烷的乙醇溶液)自组装形成的混合物,该氧化铜纳米粉体的粒径为 $20\text{nm} \sim 100\text{nm}$,平均粒径约为 60nm 。该超疏水涂层表面与水的接触角为 $156^\circ \pm 1.8^\circ$ (见图 2),水滴在超疏水涂层表面的滚动角为 4° 。

[0025] 上述本实施例的具有超疏水表面的聚合物基复合材料具体是采用下述方法步骤制备得到:

[0026] 1. 氧化铜纳米粉体的制备

[0027] 首先,称取 13.5g 氯化铜和 8g 氢氧化钠,并分别溶解于 1L 水中形成氯化铜溶液和氢氧化钠溶液,然后将氯化铜溶液和氢氧化钠溶液混合,向混合后的溶液中滴加 $10\ \mu\text{L}$ 的聚乙二醇,再将该溶液置于 80°C 的条件下加热 1h ,然后将加热后的溶液进行过滤和洗涤三次,再把滤纸上的黑色物质置于 120°C 的烘箱中干燥 3h ,得到平均粒径约为 60nm 的氧化铜纳米粉体。

[0028] 2. 复合材料本体的制备(模压法)

[0029] 2.1 材料准备:取用碳纤维布,并裁剪成 $10\text{cm} \times 15\text{cm}$ 大小,准备好复合材料制备用模具,留待备用;称取 20g E51 型环氧树脂胶和 2g 二乙烯三胺,搅拌均匀后得到基体树脂体系;

[0030] 2.2 铺放涂覆:将模具进行打磨并涂上脱模剂,将裁剪好的碳纤维布放置于脱模纸上,再在碳纤维布上涂上配制好的基体树脂体系,然后将另一块碳纤维布覆盖其上,如此反复三次(3次 \sim 10次均可),得到碳纤维/环氧树脂预成型体;

[0031] 2.3 模压:将步骤 2.2 中得到的碳纤维/环氧树脂预成型体放置于模具中,在 0.5MPa 的压力($0.1\text{MPa} \sim 0.6\text{MPa}$)、 80°C 的温度条件下固化 3h ($3\text{h} \sim 20\text{h}$),缓慢冷却后得到板状的复合材料本体。

[0032] 3. 具有超疏水表面的聚合物基复合材料的制备

[0033] 3.1 表面预处理:对上述步骤 2 中制备的板状的复合材料本体表面用砂纸进行打磨,以除去表面的缺陷,然后用电吹风将表面的灰尘等杂质吹掉,备用;

[0034] 3.2 涂胶:称取 10g E51 环氧树脂胶和 0.8g 二乙烯三胺,混合均匀后将配好的涂层树脂体系均匀地涂刷在经上述预处理后的复合材料本体表面,并用刮刀刮平;

[0035] 3.3 喷粉:将上述步骤 1 中制备好的氧化铜纳米粉体均匀地喷涂在复合材料本体表面的胶层上;

[0036] 3.4 自组装:将喷粉后的整个复合材料体系放置在真空干燥箱中,于 80°C 温度下固化 3h ($3\text{h} \sim 6\text{h}$ 均可)后取出,然后在 1% 的硬脂酸乙醇溶液中自组装 1h ,得到本实施例的具有超疏水表面的聚合物基复合材料。

[0037] 扫描电镜测试结果表明,本实施例方法制备得到的聚合物基复合材料超疏水涂层表面是由大量“微花”状结构组成(如图 1 所示),接触角测试结果表明该超疏水涂层表面

与水的接触角为 $156^{\circ} \pm 1.8^{\circ}$,超疏水涂层表面与水的滚动角为 4° 。

[0038] 实施例 2

[0039] 一种本发明的具有超疏水表面的聚合物基复合材料,该聚合物基复合材料包括复合材料本体和复合材料本体上涂覆的超疏水涂层,复合材料本体为碳纤维布增强环氧树脂基复合材料,超疏水涂层的厚度为 $50 \mu\text{m}$,该超疏水涂层上分布有直径在 $10 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 的微花状结构;超疏水涂层的基质材料为环氧树脂,微花状结构的主要成分为金属氧化铜纳米粉体与硬脂酸乙醇溶液自组装形成的混合物,该氧化铜纳米粉体的粒径为 $20\text{nm} \sim 100\text{nm}$,平均粒径约为 70nm 。该超疏水涂层表面与水的接触角为 $155^{\circ} \pm 1.9^{\circ}$ (见图 3),水滴在超疏水涂层表面的滚动角为 5° 。

[0040] 上述本实施例的具有超疏水表面的聚合物基复合材料具体是采用下述方法步骤制备得到:

[0041] 1. 氧化铜纳米粉体的制备

[0042] 首先,称取 27g 氯化铜和 16g 氢氧化钠,并分别溶解于 1L 水中形成氯化铜溶液和氢氧化钠溶液,然后将氯化铜溶液和氢氧化钠溶液混合,向混合后的溶液中滴加 $15 \mu\text{L}$ 的聚乙二醇,再将该溶液置于 100°C 的条件下加热 2h ,然后将加热后的溶液进行过滤和洗涤三次,再把滤纸上的黑色物质置于 100°C 的烘箱中干燥 4h ,得到平均粒径约为 70nm 的氧化铜纳米粉体。

[0043] 2. 复合材料本体的制备(模压法)

[0044] 2.1 材料准备:取用碳纤维布,并裁剪成 $20\text{cm} \times 20\text{cm}$ 大小,准备好复合材料制备用模具,留待备用;称取 20g E51 型环氧树脂胶和 2g 二乙烯三胺,搅拌均匀后得到基体树脂体系;

[0045] 2.2 铺放涂覆:将模具进行打磨并涂上脱模剂,将裁剪好的碳纤维布放置于脱模纸上,再在碳纤维布上涂上配制好的基体树脂体系,然后将另一块碳纤维布覆盖其上,如此反复五次,得到碳纤维/环氧树脂预成型体;

[0046] 2.3 模压:将步骤 2.2 中得到的碳纤维/环氧树脂预成型体放置于模具中,在 0.3MPa 的压力、 80°C 的温度条件下固化 5h ,缓慢冷却后得到板状的复合材料本体。

[0047] 3. 具有超疏水表面的聚合物基复合材料的制备

[0048] 3.1 表面预处理:对上述步骤 2 中制备的板状的复合材料本体表面用砂纸进行打磨,以除去表面的缺陷,然后用电吹风将表面的灰尘等杂质吹掉,备用;

[0049] 3.2 涂胶:称取 20g E51 环氧树脂胶和 1.6g 二乙烯三胺,混合均匀后将配好的涂层树脂体系均匀地涂刷在经上述预处理后的复合材料本体表面,并用刮刀刮平;

[0050] 3.3 喷粉:将上述步骤 1 中制备好的氧化铜纳米粉体均匀地喷涂在复合材料本体表面的胶层上;

[0051] 3.4 自组装:将喷粉后的整个复合材料体系放置在真空干燥箱中,于 80°C 温度下固化 4h 后取出,然后在 1% 的硬脂酸乙醇溶液中自组装 2h ,得到本实施例的具有超疏水表面的聚合物基复合材料。

[0052] 扫描电镜测试结果表明,本实施例方法制备得到的聚合物基复合材料超疏水涂层表面是由大量“微花”状结构组成,接触角测试结果表明该超疏水涂层表面与水的接触角为 $155^{\circ} \pm 1.9^{\circ}$,超疏水涂层表面与水的滚动角为 5° 。

[0053] 实施例 3

[0054] 一种本发明的具有超疏水表面的聚合物基复合材料,该聚合物基复合材料包括复合材料本体和复合材料本体上涂覆的超疏水涂层,复合材料本体为碳纤维布增强环氧树脂基复合材料,超疏水涂层的厚度为 $30\ \mu\text{m}$,该超疏水涂层上分布有直径在 $10\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 的微花状结构;超疏水涂层的基质材料为环氧树脂,微花状结构的主要成分为金属氧化铜纳米粉体与硬脂酸乙醇溶液自组装形成的混合物,该氧化铜纳米粉体的粒径为 $20\text{nm} \sim 100\text{nm}$,平均粒径约为 50nm 。该超疏水涂层表面与水的接触角为 $153^\circ \pm 1.7^\circ$ (见图 4),水滴在超疏水涂层表面的滚动角为 4° 。

[0055] 上述本实施例的具有超疏水表面的聚合物基复合材料具体是采用下述方法步骤制备得到:

[0056] 1. 氧化铜纳米粉体的制备

[0057] 首先,称取 13.5g 氯化铜和 8g 氢氧化钠,并分别溶解于 1L 水中形成氯化铜溶液和氢氧化钠溶液,然后将氯化铜溶液和氢氧化钠溶液混合,向混合后的溶液中滴加 $15\ \mu\text{L}$ 的聚乙二醇,再将该溶液置于 120°C 的条件下加热 2h ,然后将加热后的溶液进行过滤和洗涤三次,再把滤纸上的黑色物质置于 120°C 的烘箱中干燥 3h ,得到平均粒径约为 50nm 的氧化铜纳米粉体。

[0058] 2. 复合材料本体的制备(模压法)

[0059] 2.1 材料准备:取用碳纤维布,并裁剪成 $15\text{cm} \times 15\text{cm}$ 大小,准备好复合材料制备用模具,留待备用;称取 20g E51 型环氧树脂胶和 2g 二乙烯三胺,搅拌均匀后得到基体树脂体系;

[0060] 2.2 铺放涂覆:将模具进行打磨并涂上脱模剂,将裁剪好的碳纤维布放置于脱模纸上,再在碳纤维布上涂上配制好的基体树脂体系,然后将另一块碳纤维布覆盖其上,如此反复八次,得到碳纤维/环氧树脂预成型体;

[0061] 2.3 模压:将步骤 2.2 中得到的碳纤维/环氧树脂预成型体放置于模具中,在 0.6MPa 的压力、 80°C 的温度条件下固化 4h ,缓慢冷却后得到板状的复合材料本体。

[0062] 3. 具有超疏水表面的聚合物基复合材料的制备

[0063] 3.1 表面预处理:对上述步骤 2 中制备的板状的复合材料本体表面用砂纸进行打磨,以除去表面的缺陷,然后用电吹风将表面的灰尘等杂质吹掉,备用;

[0064] 3.2 涂胶:称取 10g E51 环氧树脂胶和 0.8g 二乙烯三胺,混合均匀后将配好的涂层树脂体系均匀地涂刷在经上述预处理后的复合材料本体表面,并用刮刀刮平;

[0065] 3.3 喷粉:将上述步骤 1 中制备好的氧化铜纳米粉体均匀地喷涂在复合材料本体表面的胶层上;

[0066] 3.4 自组装:将喷粉后的整个复合材料体系放置在真空干燥箱中,于 80°C 温度下固化 6h 后取出,然后在 1% 的硬脂酸乙醇溶液中自组装 5h ,得到本实施例的具有超疏水表面的聚合物基复合材料。

[0067] 扫描电镜测试结果表明,本实施例方法制备得到的聚合物基复合材料超疏水涂层表面是由大量“微花”状结构组成,接触角测试结果表明该超疏水涂层表面与水的接触角为 $153^\circ \pm 1.7^\circ$,超疏水涂层表面与水的滚动角为 4° 。

[0068] 实施例 4

[0069] 一种本发明的具有超疏水表面的聚合物基复合材料,该聚合物基复合材料包括复合材料本体和复合材料本体上涂覆的超疏水涂层,复合材料本体为玻璃纤维布增强环氧树脂基复合材料,超疏水涂层的厚度为 $30\ \mu\text{m}$,该超疏水涂层上分布有直径在 $10\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 的微花状结构;超疏水涂层的基质材料为环氧树脂,微花状结构的主要成分为金属氧化铜纳米粉体与硬脂酸乙醇溶液自组装形成的混合物,该氧化铜纳米粉体的粒径为 $20\text{nm} \sim 100\text{nm}$,平均粒径约为 90nm 。该超疏水涂层表面与水的接触角为 $157^\circ \pm 1.6^\circ$ (见图 5),水滴在超疏水涂层表面的滚动角为 5° 。

[0070] 上述本实施例的具有超疏水表面的聚合物基复合材料具体是采用下述方法步骤制备得到:

[0071] 1. 氧化铜纳米粉体的制备

[0072] 首先,称取 13.5g 氯化铜和 8g 氢氧化钠,并分别溶解于 1L 水中形成氯化铜溶液和氢氧化钠溶液,然后将氯化铜溶液和氢氧化钠溶液混合,向混合后的溶液中滴加 $20\ \mu\text{L}$ 的聚乙二醇,再将该溶液置于 100°C 的条件下加热 1h ,然后将加热后的溶液进行过滤和洗涤三次,再把滤纸上的黑色物质置于 120°C 的烘箱中干燥 5h ,得到平均粒径约为 90nm 的氧化铜纳米粉体。

[0073] 2. 复合材料本体的制备(模压法)

[0074] 2.1 材料准备:取用玻璃纤维布,并裁剪成 $20\text{cm} \times 25\text{cm}$ 大小,准备好复合材料制备用模具,留待备用;称取 20g E51 型环氧树脂胶和 2g 二乙烯三胺,搅拌均匀后得到基体树脂体系;

[0075] 2.2 铺放涂覆:将模具进行打磨并涂上脱模剂,将裁剪好的玻璃纤维布放置于脱模纸上,再在玻璃纤维布上涂上配制好的基体树脂体系,然后将另一块玻璃纤维布覆盖其上,如此反复五次,得到玻璃纤维/环氧树脂预成型体;

[0076] 2.3 模压:将步骤 2.2 中得到的玻璃纤维/环氧树脂预成型体放置于模具中,在 0.3MPa 的压力、 80°C 的温度条件下固化 5h ,缓慢冷却后得到板状的复合材料本体。

[0077] 3. 具有超疏水表面的聚合物基复合材料的制备

[0078] 3.1 表面预处理:对上述步骤 2 中制备的板状的复合材料本体表面用砂纸进行打磨,以除去表面的缺陷,然后用电吹风将表面的灰尘等杂质吹掉,备用;

[0079] 3.2 涂胶:称取 30g E51 环氧树脂胶和 2.4g 二乙烯三胺,混合均匀后将配好的涂层树脂体系均匀地涂刷在经上述预处理后的复合材料本体表面,并用刮刀刮平;

[0080] 3.3 喷粉:将上述步骤 1 中制备好的氧化铜纳米粉体均匀地喷涂在复合材料本体表面的胶层上;

[0081] 3.4 自组装:将喷粉后的整个复合材料体系放置在真空干燥箱中,于 80°C 温度下固化 5h 后取出,然后在 1% 的硬脂酸乙醇溶液中自组装 2h ,得到本实施例的具有超疏水表面的聚合物基复合材料。

[0082] 扫描电镜测试结果表明,本实施例方法制备得到的聚合物基复合材料超疏水涂层表面是由大量“微花”状结构组成,接触角测试结果表明该超疏水涂层表面与水的接触角为 $157^\circ \pm 1.6^\circ$,超疏水涂层表面与水的滚动角为 5° 。

[0083] 实施例 5

[0084] 一种本发明的具有超疏水表面的聚合物基复合材料,该聚合物基复合材料包括复

合材料本体和复合材料本体上涂覆的超疏水涂层,复合材料本体为玻璃纤维布增强环氧树脂基复合材料,超疏水涂层的厚度为 $60\ \mu\text{m}$,该超疏水涂层上分布有直径在 $10\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$ 的微花状结构;超疏水涂层的基质材料为环氧树脂,微花状结构的主要成分为金属氧化铜纳米粉体与硬脂酸乙醇溶液自组装形成的混合物,该氧化铜纳米粉体的粒径为 $20\text{nm}\sim 100\text{nm}$,平均粒径约为 65nm 。该超疏水涂层表面与水的接触角为 $154^\circ\pm 2^\circ$ (见图 6),水滴在超疏水涂层表面的滚动角为 5° 。

[0085] 上述本实施例的具有超疏水表面的聚合物基复合材料具体是采用下述方法步骤制备得到:

[0086] 1. 氧化铜纳米粉体的制备

[0087] 首先,称取 27g 氯化铜和 16g 氢氧化钠,并分别溶解于 1L 水中形成氯化铜溶液和氢氧化钠溶液,然后将氯化铜溶液和氢氧化钠溶液混合,向混合后的溶液中滴加 $25\ \mu\text{L}$ 的聚乙二醇,再将该溶液置于 100°C 的条件下加热 1h ,然后将加热后的溶液进行过滤,并洗涤六次,再把滤纸上的黑色物质置于 100°C 的烘箱中干燥 5h ,得到平均粒径约为 65nm 的氧化铜纳米粉体。

[0088] 2. 复合材料本体的制备(模压法)

[0089] 2.1 材料准备:取用玻璃纤维布,并裁剪成 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 大小,准备好复合材料制备用模具,留待备用;称取 20g E51 型环氧树脂胶和 2g 二乙烯三胺,搅拌均匀后得到基体树脂体系;

[0090] 2.2 铺放涂覆:将模具进行打磨并涂上脱模剂,将裁剪好的玻璃纤维布放置于脱模纸上,再在玻璃纤维布上涂上配制好的基体树脂体系,然后将另一块玻璃纤维布覆盖其上,如此反复三次,得到玻璃纤维/环氧树脂预成型体;

[0091] 2.3 模压:将步骤 2.2 中得到的玻璃纤维/环氧树脂预成型体放置于模具中,在 0.5MPa 的压力、 80°C 的温度条件下固化 5h ,缓慢冷却后得到板状的复合材料本体。

[0092] 3. 具有超疏水表面的聚合物基复合材料的制备

[0093] 3.1 表面预处理:对上述步骤 2 中制备的板状的复合材料本体表面用砂纸进行打磨,以除去表面的缺陷,然后用电吹风将表面的灰尘等杂质吹掉,备用;

[0094] 3.2 涂胶:称取 20g E51 环氧树脂胶和 1.6g 二乙烯三胺,混合均匀后将配好的涂层树脂体系均匀地涂刷在经上述预处理后的复合材料本体表面,并用刮刀刮平;

[0095] 3.3 喷粉:将上述步骤 1 中制备好的氧化铜纳米粉体均匀地喷涂在复合材料本体表面的胶层上;

[0096] 3.4 自组装:将喷粉后的整个复合材料体系放置在真空干燥箱中,于 80°C 温度下固化 5h 后取出,然后在 1% 的硬脂酸乙醇溶液中自组装 3h ,得到本实施例的具有超疏水表面的聚合物基复合材料。

[0097] 扫描电镜测试结果表明,本实施例方法制备得到的聚合物基复合材料超疏水涂层表面是由大量“微花”状结构组成,接触角测试结果表明该超疏水涂层表面与水的接触角为 $154^\circ\pm 2^\circ$,超疏水涂层表面与水的滚动角为 5° 。

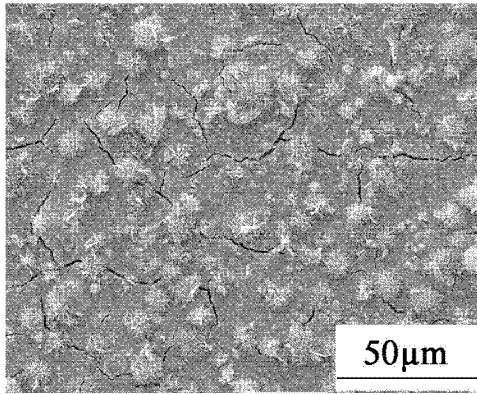


图 1

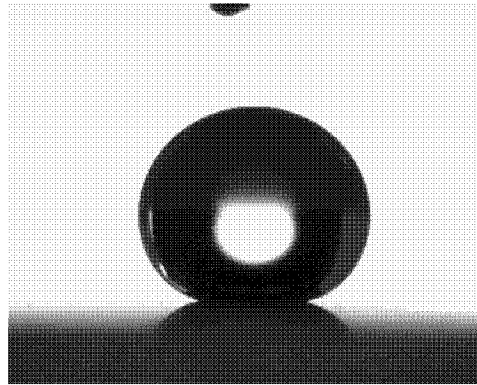


图 2

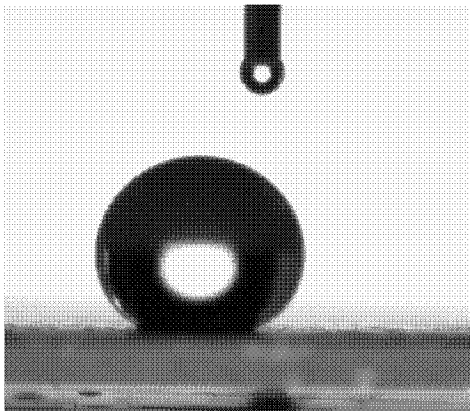


图 3

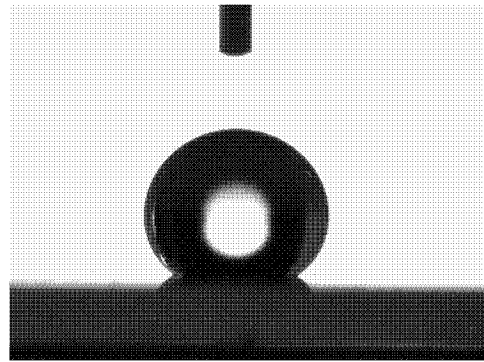


图 4

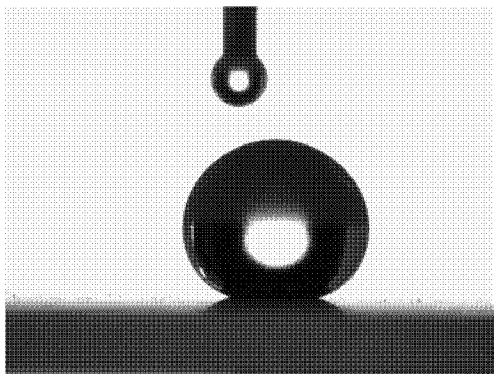


图 5

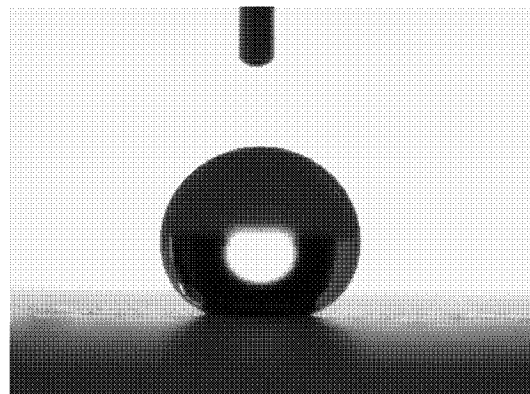


图 6