



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103726302 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201310656742. 5

CN 101768854 A, 2010. 07. 07,

(22) 申请日 2013. 12. 06

CN 103147281 A, 2013. 06. 12,

(73) 专利权人 南京工业大学

审查员 廖鹏

地址 210009 江苏省南京市新模范马路 5 号

(72) 发明人 陈苏 邓正燕 王彩凤

(74) 专利代理机构 南京苏科专利代理有限责任
公司 32102

代理人 郭百涛

(51) Int. Cl.

D06M 11/79(2006. 01)

D06M 11/46(2006. 01)

D06M 15/643(2006. 01)

D06M 15/564(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2003/0082379 A1, 2003. 05. 01,

CN 102358067 A, 2012. 02. 22,

CN 103290710 A, 2013. 09. 11,

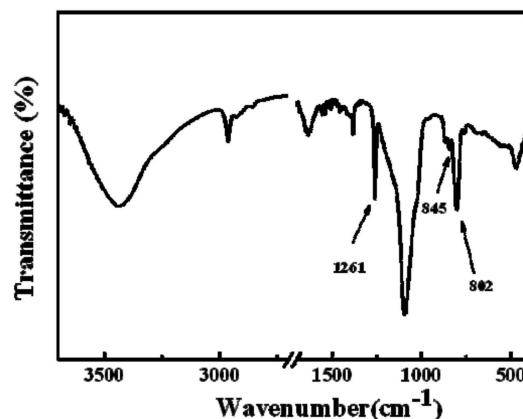
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种多功能超疏水杂化材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种多功能超疏水杂化材料的制备方法,该杂化材料(涂层)既有光催化性能又有超疏水性能。本发明的制备方法包括以下步骤:先制备稳定的二氧化硅凝胶和二氧化钛凝胶,将二氧化硅凝胶与二氧化钛凝胶按质量比为 1.0-4.0 加入到有机硅烷醇溶液中,密封静置于 60-75℃ 温度下,16-24 小时后,用醇溶液洗涤 3-5 次,经离心、干燥、粉碎,即得疏水 TiO_2 - SiO_2 混合凝胶粉末;将疏水 TiO_2 - SiO_2 混合凝胶粉末加入到聚合物有机溶剂中,超声处理 30-60min 后,室温下快速搅拌 10-30min,得到混合杂化乳液。



1. 一种多功能超疏水杂化材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

稳定的二氧化硅凝胶制备:将硅酸酯-醇-酸-去离子水体系室温下搅拌 1-2 天,得到透明硅溶胶,溶胶中二氧化硅的含量控制在 50-65g/L,用碱液调节硅溶胶溶液 pH 值为 8.0-10.0,即得到二氧化硅凝胶;

稳定的二氧化钛凝胶制备:将钛酸类物质-醇-酸体系室温下搅拌 1-3h,得到半透明二氧化钛溶胶,溶胶中二氧化钛的含量控制在 5-20g/L,用碱液调节硅溶胶溶液 pH 值为 8.0-10.0,即得到二氧化钛凝胶;所述的钛酸类物质为钛酸四乙酯、钛酸四丁酯或异丙醇钛;

疏水 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 混合凝胶粉末的制备:将二氧化硅凝胶与二氧化钛凝胶按质量比为 1.0-4.0 加入到有机硅烷醇溶液中,密封静置于 60-75℃ 温度下,16-24 小时后,用醇溶液洗涤 3-5 次,经离心、干燥、粉碎,即得疏水 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 混合凝胶粉末;

混合杂化乳液的制备:将疏水 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 混合凝胶粉末加入到聚合物有机溶剂中,超声处理 30-60min 后,室温下快速搅拌 10-30min,得到混合杂化乳液;

超疏水杂化材料的制备:将织物浸入到混合杂化乳液物中,浸渍 30-60min 后,取出室温晾干,然后在 80-150℃ 温度下烘干 1-2h,织物表面形成超疏水层,制得超疏水杂化材料。

2. 根据权利要求 1 所述的多功能超疏水杂化材料的制备方法,其特征在于稳定的二氧化硅凝胶制备步骤中所述的硅酸酯为正硅酸乙酯或正硅酸甲酯,所述醇为无水乙醇,酸为冰醋酸;其中硅酸酯、无水乙醇、醋酸、去离子水的体积比为 (10-15):(20-40):(0.5-2):(3-6)。

3. 根据权利要求 1 所述的多功能超疏水杂化材料的制备方法,其特征在于稳定的二氧化钛凝胶制备步骤中所述醇为无水乙醇,酸为冰醋酸;其中钛酸类物质、无水乙醇、醋酸的体积比为 (3-6):(120-140):(0.5-2)。

4. 根据权利要求 1 所述的多功能超疏水杂化材料的制备方法,其特征在于疏水 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 混合凝胶的制备步骤中所述的有机硅烷为十二烷基三甲氧基硅氧烷、十六烷基三甲氧基硅氧烷、甲基三甲氧基硅氧烷、乙烯基三甲氧基硅氧烷、六甲基二硅氧烷、六甲基二硅胺烷中的一种或几种;所述醇为乙醇、甲醇、异丙醇、丙醇、丁醇或乙二醇;有机硅烷醇溶液中有有机硅烷浓度为 0.03-0.04g/L。

5. 根据权利要求 1 所述的多功能超疏水杂化材料的制备方法,其特征在于疏水 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 混合凝胶的制备步骤中用醇溶液洗涤时所述的醇为乙醇、甲醇、异丙醇、丙醇、丁醇或乙二醇;所述的离心处理时离心速度为 8000-14000rpm,离心时间为 10-25min;所述的干燥其温度为 60-75℃,时间为 2-5h。

6. 根据权利要求 1 所述的多功能超疏水杂化材料的制备方法,其特征在于混合杂化乳液的制备步骤中所述的将疏水 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 混合凝胶粉末加入到聚合物有机溶剂中其凝胶粉末的浓度为 15-20g/L;聚合物有机溶剂中所述的聚合物为聚二甲基硅氧烷或热塑性聚氨酯,所述的有机溶剂为三氯甲烷、二氯甲烷、正己烷、甲苯、二甲苯及其同系物、四氢呋喃和丙酮,聚合物有机溶剂浓度为 3-15g/L。

7. 根据权利要求 1 所述的多功能超疏水杂化材料的制备方法,其特征在于混合杂化乳液的制备步骤中所述的超声处理采用 100w 功率超声清洗仪,超声频率为 40kHz。

8. 根据权利要求 1 所述的多功能超疏水杂化材料的制备方法,其特征在于所述的碱液

为氨水,质量浓度为 25-28%。

9. 根据权利要求 1 所述的多功能超疏水杂化材料的制备方法,其特征在于所述的织物为棉、毛、丝、麻、涤棉、尼龙或涤纶织物。

一种多功能超疏水杂化材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种杂化材料的制备方法,更具体地说涉及一种多功能超疏水杂化材料的制备方法。

背景技术

[0002] 超疏水(表面静态接触角大于 150°) 表面广泛存在于自然界中。物竞天择,适者生存,自然界中的生物体通过进化所得的诸多特性已经近乎完美,许多植物根叶、昆虫的翅膀、水龟的腿及鸟类的羽毛等均为天然的超疏水材料。研究表明,通过构建具有低表能及微纳尺度的粗糙表面可以获得超疏水表面,水滴在此表面上可以来回自由滚动,并将附着于表面的灰尘等污染物除去,从而有效的遏制了材料表面的污染、氧化、积雪以及流体的粘滞等,给人们的日常生活和工业生产都带来了极大的便利,且在科学研究、工农业生产等诸多领域有广泛的应用前景,因而备受人们关注。

[0003] 现有技术中,人工构筑超疏水表面技术主要可分为以下几类:层层自组装法,静电纺丝法,等离子体刻蚀法,化学气相沉积法,模板法,电化学沉积法等。这些方法的共同点是创造粗糙表面及低表面能表面,从而获得超疏水表面。但是,上述的这些技术也存在着实验条件苛刻、设备复杂、成本昂贵等问题。此外,稳定性是超疏水表面的最大缺陷之一,轻微的刮伤,摩擦即会破坏其表面的超疏水性能甚至丧失。世界专利 W02004113456 中,利用气相沉积法,使氯硅烷小分子生成有机硅烷聚合物纳米纤维,从而得到超疏水表面。但轻微的接触、指压便会导致其超疏水性能丧失,突出了其稳定性较差的特点。

[0004] 近年来,由于超疏水纺织品具有透气、自清洁、抗污染等特性,可广泛应用于雨衣、帐篷、军用服装、医护专用服装等方面,日益受到人们的青睐,具有潜在的市场价值。然而超疏水纺织品的稳定性,尤其是耐洗刷性、耐酸耐碱性,越来越多的限制了其大规模应用,这也成为了超疏水材料的瓶颈问题。专利 CN102174737A 通过辐射接枝的方法,在织物表面共价结合长链烷烃,且具有一定的耐洗涤性能。这些方法虽然简化了超疏水表面的构筑,但是所需条件苛刻,成本较高。此外,现有的超疏水材料制备中多在其表面接枝含氟单体,由于含氟单体对人体健康有潜在危害,对生态环保不利,加上其昂贵的价格大大限制了它的应用范围。因此,寻找含氟整理剂的替代物以及简单有效的技术成为了疏水整理的研究热点之一。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种多功能超疏水杂化材料的制备方法,该杂化材料(涂层)既有光催化性能又有超疏水性能;此外,制备的超疏水织物接触角大于 155° ,滚动角小于 10° ,且该织物经,长时间摩擦洗涤,以及长时间强酸、强碱溶液浸泡后,仍然具有优异的疏水性能。并且使用的单体为非氟类单体,具有成本较低,毒性较低等优点;制备工艺条件简单易行,有利于大规模的工业化生产。

[0006] 本发明主要通过以下技术方案来实现:

[0007] 本发明的多功能超疏水杂化材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0008] 稳定的二氧化硅凝胶制备:将硅酸酯-醇-酸-去离子水体系室温下搅拌 1-2 天,得到透明硅溶胶,溶胶中二氧化硅的含量控制在 50-65g/L,用碱液调节硅溶胶溶液 pH 值为 8.0-10.0,即得到二氧化硅凝胶;

[0009] 稳定的二氧化钛凝胶制备:将钛酸盐-醇-酸体系室温下搅拌 1-3h,得到半透明二氧化钛溶胶,溶胶中二氧化钛的含量控制在 5-20g/L,用碱液调节硅溶胶溶液 pH 值为 8.0-10.0,即得到二氧化钛凝胶;

[0010] 疏水 TiO_2 - SiO_2 混合凝胶粉末的制备:将二氧化硅凝胶与二氧化钛凝胶按质量比为 1.0-4.0 加入到有机硅烷醇溶液中,密封静置于 60-75℃ 温度下,16-24 小时后,用醇溶液洗涤 3-5 次,经离心、干燥、粉碎,即得疏水 TiO_2 - SiO_2 混合凝胶粉末;

[0011] 混合杂化乳液的制备:将疏水 TiO_2 - SiO_2 混合凝胶粉末加入到聚合物有机溶剂中,超声处理 30-60min 后,室温下快速搅拌 10-30min,得到混合杂化乳液。

[0012] 本发明的多功能超疏水杂化材料的制备方法,其进一步的技术方案是制备方法还包括以下步骤:

[0013] 超疏水杂化材料及织物的制备:将织物浸入到混合杂化乳液物中,浸渍 30-60min 后,取出室温晾干,然后在 80-150℃ 温度下烘干 1-2h,织物表面形成超疏水层,制得超疏水杂化材料及织物。

[0014] 本发明的多功能超疏水杂化材料的制备方法,其进一步的技术方案还可以是稳定的二氧化硅凝胶制备步骤中所述的硅酸酯为正硅酸乙酯或正硅酸甲酯,所述醇为无水乙醇,酸为冰醋酸;其中硅酸酯、无水乙醇、醋酸、去离子水的体积比为(10-15):(20-40):(0.5-2):(3-6)。

[0015] 本发明的多功能超疏水杂化材料的制备方法,其进一步的技术方案还可以是稳定的二氧化钛凝胶制备步骤中所述的钛酸盐为钛酸四乙酯、钛酸四丁酯或异丙醇钛,所述醇为无水乙醇,酸为冰醋酸;其中钛酸盐、无水乙醇、醋酸的体积比为(3-6):(120-140):(0.5-2)。

[0016] 本发明的多功能超疏水杂化材料的制备方法,其进一步的技术方案还可以是疏水 TiO_2 - SiO_2 混合凝胶的制备步骤中所述的有机硅烷为十二烷基三甲氧基硅氧烷、十六烷基三甲氧基硅氧烷、甲基三甲氧基硅氧烷、乙烯基三甲氧基硅氧烷、六甲基二硅氧烷、六甲基二硅胺烷中的一种或几种;所述醇为乙醇、甲醇、异丙醇、丙醇、丁醇或乙二醇;有机硅烷醇溶液中有有机硅烷浓度为 0.03-0.04g/L。

[0017] 本发明的多功能超疏水杂化材料的制备方法,其进一步的技术方案还可以是疏水 TiO_2 - SiO_2 混合凝胶的制备步骤中用醇溶液洗涤时所述的醇为乙醇、甲醇、异丙醇、丙醇、丁醇或乙二醇;所述的离心处理时离心速度为 8000-14000rpm,离心时间为 10-25min;所述的干燥其温度为 60-75℃,时间为 2-5h。

[0018] 本发明的多功能超疏水杂化材料的制备方法,其进一步的技术方案还可以是混合杂化乳液的制备步骤中所述的将疏水 TiO_2 - SiO_2 混合凝胶粉末加入到聚合物有机溶剂中其凝胶粉末的浓度为 15-20g/L;聚合物有机溶剂中所述的聚合物为聚二甲基硅氧烷或热塑性聚氨酯,所述的有机溶剂为三氯甲烷、二氯甲烷、正己烷、甲苯、二甲苯及其同系物、四氢呋喃和丙酮,聚合物有机溶剂浓度为 3-15g/L。

[0019] 本发明的多功能超疏水杂化材料的制备方法,其进一步的技术方案还可以是混合杂化乳液的制备步骤中所述的超声处理采用 100w 功率超声清洗仪,超声频率为 40kHz。

[0020] 本发明的多功能超疏水杂化材料的制备方法,其进一步的技术方案还可以是所述的碱液为氨水,质量浓度为 25-28%。

[0021] 本发明中所述的织物为棉、毛、丝、麻、涤棉、尼龙或涤纶织物。

[0022] 本发明中功能性杂化膜与超疏水织物的稳定性能评价如下:

[0023] 本发明以 5 μ L 水滴的接触角和滚动角来表示织物疏水性,接触角越高,滚动角越低,表

[0024] 明超疏水性越好。

[0025] (1) 本发明评价紫外线($\lambda=365\text{nm}$)辐射超疏水有色膜的疏水性能的方法有:将有色膜(距光源 5cm)照射 30min,测定接触角和滚动角。

[0026] (2) 本发明评价超疏水织物稳定性能的方法有:接触角和滚动角测量,利用 JTX-II 建筑涂料耐洗刷仪往复摩擦洗涤、浸泡在强酸弱酸强碱溶液中对接触角和滚动角的影响。耐摩擦洗刷性能:利用洗刷仪对织物进行往复摩擦洗涤 400 次(往复距离为 30cm),测定接触角和滚动角;耐酸碱性能:将织物分别浸泡在 pH=2 和 pH=5 的酸性水溶液中 100h,浸泡在 pH=12 碱性水溶液中 100h;测定接触角和滚动角。

[0027] 本发明的有益效果如下:

[0028] 本发明提供了一种多功能超疏水杂化材料的制备方法,本发明的材料为光催化超疏水双功能有机无机杂化材料,制备原料易得,成本较低,所需设备及制备工艺简单。

[0029] 利用本发明的杂化材料可以制备无毒的、柔软的、尺寸较大的超疏水织物,将疏水凝胶与低表面能的聚合物涂于织物表面,通过固化使有聚合物与织物牢牢结合,提高织物疏水性能的稳定性能。

[0030] 经本发明方法制备的超疏水织物性能优良,织物接触角大于 155° 。利用 JTX-II 建筑涂料耐洗刷仪洗刷 400 次后,接触角仍大于 150° ,仍为超疏水表面。将织物分别浸泡在 pH=2 和 pH=5 的酸性水溶液 100h,接触角仍在 150° 左右,保持超疏水特性;浸泡在 pH=12 的碱性水溶液中 100h,接触角在 125° 左右,保持疏水特性。

[0031] 本发明选用了无氟硅烷、无氟憎性有机硅聚合物既可提供低表面能,又与生物相容性好,不会对生态环境造成破坏。同时本发明超疏水功能织物制得的面料具有耐洗刷、耐强酸碱的功能后,既能够防水、防尘、自清洁、抗污染,有效的减少重复清洁与修理所需的费用与劳动力,也减少了洗涤污水对环境的污染。本发明制备的无氟超疏水功能织物,能够抵抗恶劣环境,可广泛应用于晴雨两用服装、汽车防护罩和餐桌布等装饰材料等,有效避免因水的浸渍导致了纤维降解老化,从而延长织物的使用寿命,具有广阔的市场应用前景。

附图说明

[0032] 图 1 为实施例 1 制得杂化粉末红外光谱图;

[0033] 图 2 为实施例 2 超疏水织物表面的 SEM 照片,其中插图超疏水织物上液滴接触角,水滴 5 μ L;

具体实施方式

[0034] 以下通过具体实施例说明本发明,但本发明并不限定于这些实施例,实施例中 SiO_2 与 TiO_2 胶制备如下,并应用到下列所有实例中

[0035] 二氧化硅凝胶的制备:将9.36g正硅酸四乙酯,3.24g去离子水,0.81g醋酸加入到19.6g无水乙醇中搅拌一天,用氨水调其pH为9.2,得到 SiO_2 凝胶。

[0036] 二氧化钛凝胶的制备:将5g异丙醇钛与1g醋酸加入108g无水乙醇中,室温搅拌1h,用氨水调其pH为9.2,得到 TiO_2 凝胶。

[0037] 实施例1

[0038] 将 SiO_2 凝胶和 TiO_2 凝胶按质量比为1:1混合放入密封的容器中,用甲基三甲氧基硅氧烷乙醇溶液在70℃中处理16h后,乙醇重复洗涤3次,得到疏水混合凝胶粉末。0.12g疏水混合凝胶粉末加入到8mL三氯甲烷中,超声30min,分散均匀后加入0.08g聚二甲基硅氧烷(PDMS),室温快速搅拌20min,得到乳白色的 TiO_2 - SiO_2 @PDMS杂化乳液。将涤棉织物浸泡在混合乳液中1h,室温下干燥30min,而后在120℃温度下烘干2h,制得无氟超疏水功能涤棉织物。

[0039] 该杂化乳液与甲基蓝混合成膜,紫外线辐射30min,样品膜的疏水性见表1。疏水 TiO_2 - SiO_2 @PDMS有机无机杂化粉末红外光谱见图1。织物的疏水性及稳定性的评价结果见表2。超疏水织物经400次洗刷后接触角仍大于150°。

[0040] 实施例2

[0041] 将 SiO_2 凝胶和 TiO_2 凝胶按质量比为2:1混合放入密封的容器中,用六甲基二硅胺异丙醇溶液在60℃中处理18h后,异丙醇重复洗涤3次,得到疏水混合凝胶粉末。0.1g疏水混合凝胶粉末加入到8mL甲苯中,超声60min,分散均匀后加入0.1g聚二甲基硅氧烷(PDMS),室温快速搅拌30min,得到乳白色的 TiO_2 - SiO_2 @PDMS杂化乳液。将涤纶织物浸泡在混合乳液中1h,室温下干燥30min,而后在140℃温度下烘干2h,制得无氟超疏水功能涤纶织物。

[0042] 该杂化乳液与甲基蓝混合成膜,紫外线辐射30min,样品膜的疏水性见表1。超疏水功能织物表面的SEM照片见图2;插图为液滴在超疏水功能织物表面的接触角。疏水织物评价结果见表2。超疏水织物经400次洗刷后接触角仍大于150°。

[0043] 实施例3

[0044] 将 SiO_2 凝胶和 TiO_2 凝胶按质量比为3:1混合放入密封的容器中,用甲基三甲氧基硅氧烷甲醇溶液在60℃中处理20h后,甲醇重复洗涤3次,得到疏水混合凝胶粉末。0.14g疏水混合凝胶粉末加入到9mL二氯甲烷中,超声30min,分散均匀后加入0.12g聚氨酯(TPU),室温快速搅拌30min,得到乳白色的 TiO_2 - SiO_2 @TPU杂化乳液。将涤棉织物浸泡在混合乳液中1h,室温下干燥30min,而后在120℃温度下烘干2h,制得无氟超疏水功能涤棉织物。

[0045] 该杂化乳液与甲基蓝混合成膜,紫外线辐射30min,样品膜的疏水性见表1。疏水织物评价结果见表2。超疏水织物经400次洗刷后接触角仍大于150°。

[0046] 实施例4

[0047] 将 SiO_2 凝胶和 TiO_2 凝胶按质量比为4:1混合放入密封的容器中,用十六烷基三甲氧基硅氧烷乙醇溶液在70℃中处理20h后,乙醇重复洗涤3次,得到疏水混合凝胶粉末。0.08g疏水混合凝胶粉末加入到8mL二氯甲烷中,超声30min,分散均匀后加入0.08g聚氨

酯(TPU),室温快速搅拌 30min,得到乳白色的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{@TPU}$ 杂化乳液。将棉织物浸泡在混合乳液中 1h,室温下干燥 30min,而后在 80℃温度下烘干 2h,制得无氟超疏水功能棉织物。

[0048] 该杂化乳液与甲基蓝混合成膜,紫外线辐射 30min,样品膜的疏水性见表 1。疏水织物的疏水性及稳定性的评价结果见表 2。超疏水织物经 400 次洗刷后接触角仍大于 150°。

[0049] 表 1 紫外线($\lambda=365\text{nm}$)辐射超疏水有色膜的疏水性评价

[0050]

实施例	制备原样		UV辐射 4min		UV辐射 12min		UV辐射 20min		UV辐射 30min	
接触角	CA/°	SA/°	CA/°	SA/°	CA/°	SA/°	CA/°	SA/°	CA/°	SA/°
实施例一	160	5	158	6	157	6	155	8	153	8
实施例二	162	4	160	5	158	6	157	7	155	8
实施例三	158	6	157	7	158	8	154	8	152	9
实施例四	157	7	156	6	154	8	152	9	150	10

[0051] 注:CA/° 为水滴为 5 μL 水滴的接触角,SA/° 为水滴为 10 μL 水滴的滚动角。

[0052] 表 2 超疏水织物额疏水性和稳定性评价

[0053]

实施例	制备原样		洗刷400次		浸泡pH=2 溶液100 h		浸泡pH=5溶 液100 h		浸泡pH=12 溶液100 h	
接触角	CA/°	SA/°	CA/°	SA/°	CA/°	SA/°	CA/°	SA/°	CA/°	SA/°
实施例一	159	6	151	9	157	7	158	6	128	30
实施例二	160	5	153	8	158	6	159	6	135	25
实施例三	158	6	151	9	155	8	156	7	125	32
实施例四	156	7	150	11	153	9	153	9	122	35

[0054] 注:CA/° 为水滴为 5 μL 水滴的接触角,SA/° 为水滴为 10 μL 水滴的滚动角。

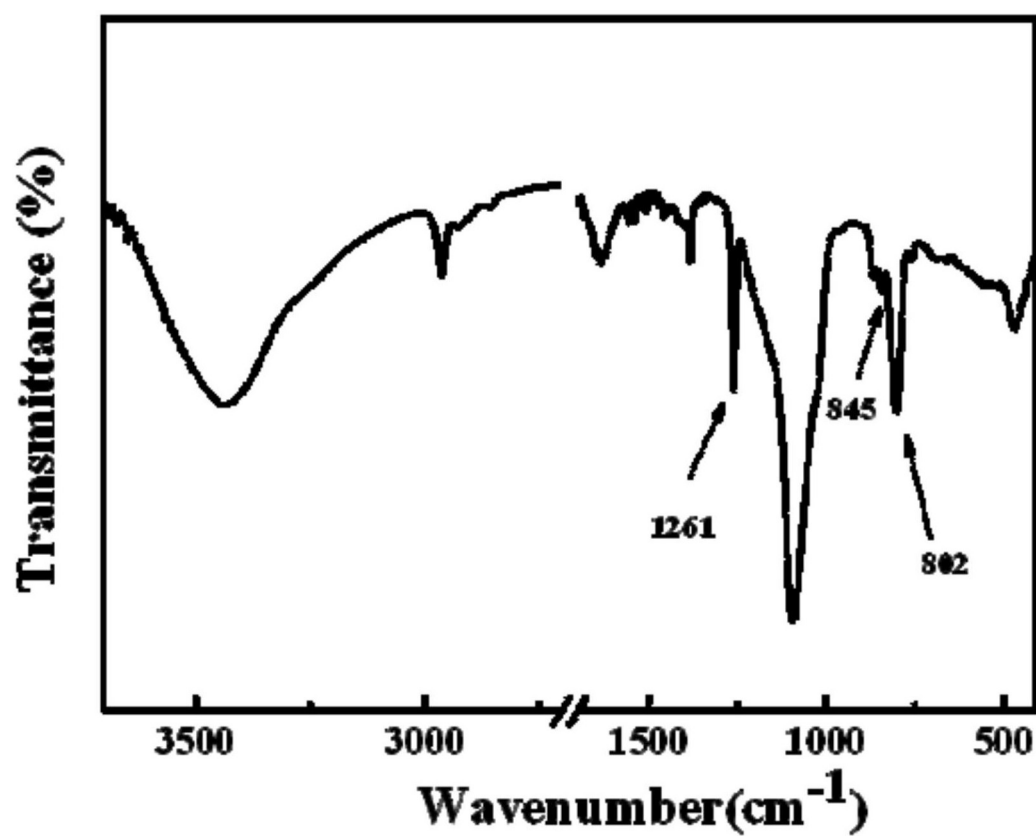


图 1

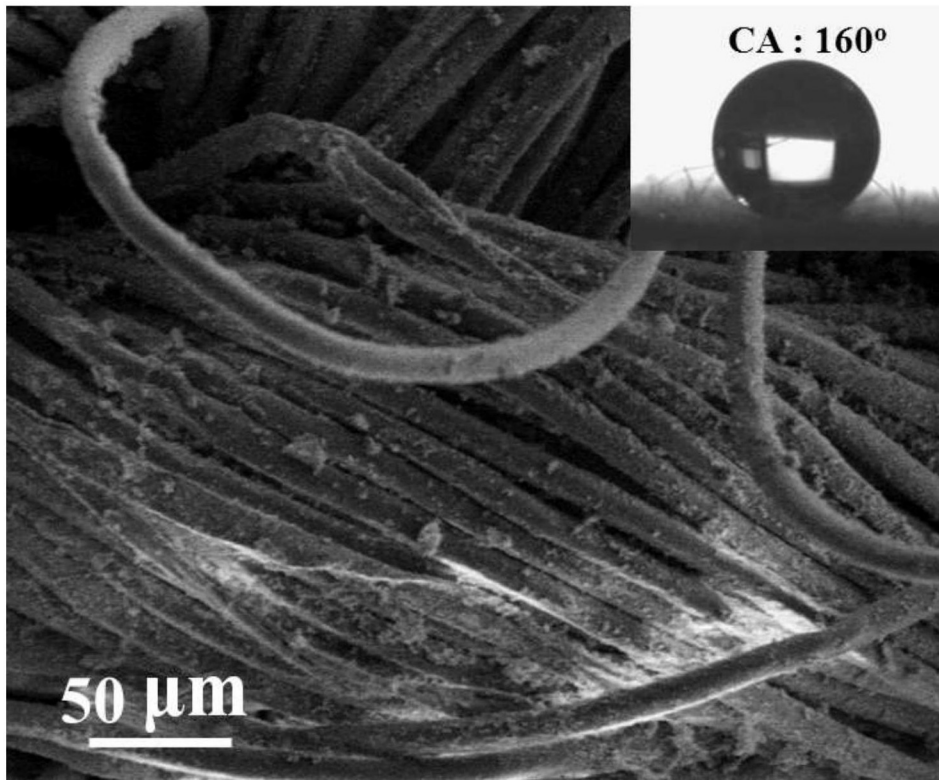


图 2