证书号第1167644号

北京市海淀区地方税务局 印花税 代扣专用章 国家知识产权局

发明专利证书

发 明 名 称：一种纳米结构表面及其原位制备方法

发 明 人：忻浩忠;刘玉阳;卢海峰;陈贤琼

专 利 号：ZL 2009 1 0139986.X

专利申请日：2009年07月13日

专 利 权 人：香港理工大学

授权公告日：2013年04月03日

本发明经过本局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发本证书并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。

本专利的专利权期限为二十年，自申请日起算。专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年07月13日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

专利证书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。

局长 田力普

中华人民共和国国家知识产权局

2013年04月03日

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101628706 B
(45)授权公告日 2013.04.03

(21)申请号 200910139986.X

(22)申请日 2009.07.13

(30)优先权数据
12/172,004 2008.07.11 US

(73)专利权人 香港理工大学
地址 中国香港九龙红磡

(72)发明人 忻浩忠 刘玉阳 卢海峰 陈贤琼

(74)专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理有限公司 44217
代理人 郭伟刚

(51)Int.Cl.
B82B 1/00(2006.01)
B82B 3/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 1378581 A,2002.11.06, 说明书第2页第1行－第3页第15行,第7页第26行－第8页第19行、表1.
CN 1378581 A,2002.11.06, 全文.
CN 1284525 A,2001.02.21, 全文.
US 2002142150 A1,2002.10.03, 全文.

审查员 高望

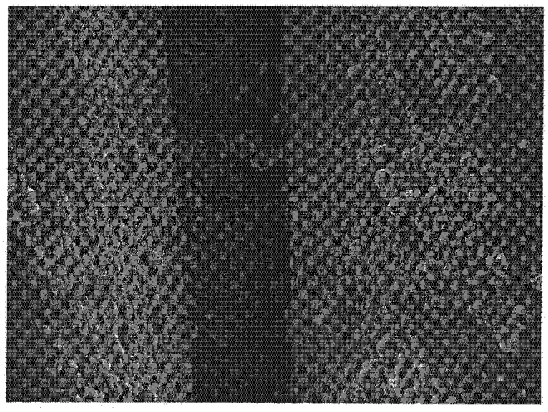
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54)发明名称

一种纳米结构表面及其原位制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种纳米结构表面,包括基底层,以及固定在基底层上的大量纳米颗粒。所述表面的水接触角大于145度。本发明还涉及一种纳米结构表面原位制备方法,包括使用包含硅前体、水溶性催化剂和低表面能化合物来处理基底层,并将处理过的基底层在氨的气体氛围中固化,从而在基底层上构造纳米结构表面。使用该原位制备方法制备的纳米结构表面同时具有表面粗糙度和低表面能,因此具有优异的疏水性能和较大的水接触角,形成了仿生的荷叶表面。所述纳米结构表面可以方便和持久的具有自清洁的作用。



CN 101628706 B

1. 一种纳米结构表面原位制备方法，其特征在于，包括：

用包含甲基三甲氧基硅烷、硝酸和含氟烷氧基硅氧烷的混合物对基底层进行处理，从而形成处理过的基底层；

将所述处理过的基底层悬挂在充满氨气的箱体中 1 分钟，然后在 160° C 下处理 2 分钟，从而在所述基底层上形成纳米结构表面；

所述表面的水接触角大于 145 度。

2. 根据权利要求 1 所述的纳米结构表面原位制备方法，其特征在于，所述氨包括从氨水中释放出的气体。

3. 根据权利要求 1 所述的纳米结构表面原位制备方法，其特征在于，所述氨包括大气中释放的气体。

4. 一种纳米结构表面，其特征在于，采用根据权利要求 1 所述的纳米结构表面原位制备方法制得，包括：

基底层；和

所述基底层上固定的硅纳米颗粒；

所述表面的水接触角大于 145 度。

5. 根据权利要求 4 所述的纳米结构表面，其特征在于，所述基底从以下一组物质中选择：棉织物和木质基底。

6. 根据权利要求 4 所述的纳米结构表面，其特征在于，所述硅纳米颗粒的平均直径为 50 至 1000nm。

7. 根据权利要求 6 所述的纳米结构表面，其特征在于，所述硅纳米颗粒的平均直径为 50 至 500nm。

一种纳米结构表面及其原位制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料领域，更具体地说，涉及一种纳米结构表面及其原位制备方法。

背景技术

[0002] 具有超疏水性表面的固体基底可以在工业上获得广泛应用，同时制造具备自清洁或防水特性表面的材料具有巨大的经济利益。

[0003] 传统疏水材料的水接触角最多达到约 120 度。在固体基底上制造疏水表面的一种方法是制造一个粗糙表面，如具有分型结构的表面。在固体基底上制造疏水表面的另一种方法是利用具有低表面能的材料对表面进行修饰，如氟化物或含硅化合物。这些技术的缺点是需要专门的设备和 / 或复杂的过程控制。

[0004] 例如，美国专利号为 3,354,022 的专利公开了在一种疏水材料上的防水表面，其表面具有凹凸不平的粗糙微结构。通过在基底上涂覆一种含有约 3 ～ 12μm 直径玻璃球的悬浮液，以及一种基于氟烷基乙氧基甲基丙烯酸聚合物的碳氟蜡，就可以使得瓷砖或玻璃具有一种自清洁的效果。然而，这些涂层的抗磨损能力弱，只具备一般的自清洁效果。

[0005] 又例如，欧洲专利号为 EP 0772514B1 和 EP 0933388A2 的专利公开了具有凹凸不平人造表面结构的物品上的自清洁涂层。凸点和凹点之间的高度差为 5 ～ 200μm，凸点间的距离为 50nm ～ 10μm。该结构是由疏水聚合物制造的。制造该表面的加工过程成本高，形成的表面只有很小的抗磨损能力。因此，在施加较强机械应力的情况下其自清洁效果下降很快。

[0006] 再例如，欧洲专利号为 EP 0909747A1 的专利公开了一种具有 5 ～ 200μm 高度疏水凸点的表面。该表面的制造是将惰性材料的粉体颗粒分散在硅氧烷的溶液中，然后对硅氧烷溶液进行处理得到聚硅氧烷。然而，在磨损稳定方法试验中，形成的颗粒结构在基底上固定不佳。因此，其抗磨损性也相当差。

[0007] 因此，需要生产一种水接触角大，且具有很好自清洁效果的纳米结构表面。同时也需要开发一种经济的制造该纳米结构表面的制备方法。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题在于，针对现有技术的上述水接触角不够，且成本高的缺陷，提供一种水接触角大且经济抗磨损的纳米结构表面及其原位制备方法。

[0009] 根据本发明的一方面，提供了一种纳米结构表面，所述纳米结构表面包括基底层以及所述基底层上固定的大量纳米颗粒。所述表面的水接触角大于 145 度。

[0010] 在本发明所述的纳米结构表面中，所述基底从以下一组物质中选择：织物、皮革、木材、玻璃、陶瓷、水泥、塑料、金属、砖，以及它们的组合。

[0011] 在本发明所述的纳米结构表面中，所述织物包括的纤维从以下一组纤维中选择：纤维素纤维、蛋白纤维、合成纤维和它们的组合。

[0012] 在本发明所述的纳米结构表面中，所述纤维素纤维包括：如棉、亚麻、粘胶或它们的组合。

[0013] 在本发明所述的纳米结构表面中，所述蛋白纤维包括：羊毛、丝、其它动物毛发或它们的组合。

[0014] 在本发明所述的纳米结构表面中，所述合成纤维包括：涤纶、锦纶、聚丙烯或它们是组合。

[0015] 在本发明所述的纳米结构表面中，所述纳米颗粒包括硅纳米颗粒。

[0016] 在本发明所述的纳米结构表面中，所述硅纳米颗粒的平均直径为 50 至 1000nm。

[0017] 在本发明所述的纳米结构表面中，所述硅纳米颗粒的平均直径为 50 至 500nm。

[0018] 根据本发明的另一方面，还提供了一种纳米结构表面原位制备方法，包括：用包含硅前体、水溶性催化剂和低表面能化合物的混合物对基底层进行处理，从而形成处理过的基底层；将所述处理过的基底层在氨中固化，从而在所述基底层上形成纳米结构表面。所述表面的水接触角大于 145 度。

[0019] 在本发明所述的纳米结构表面原位制备方法中，所述硅前体从以下一组物质中选择：甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、γ－缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、氨丙基硅烷，苯基三甲氧基硅烷，以及它们的混合物。

[0020] 在本发明所述的纳米结构表面原位制备方法中，所述水溶性催化剂从以下一组物质中选择：硝酸、盐酸、硫酸、磷酸、乙酸、草酸、柠檬酸、丙烯酸、聚丙烯酸、1，2，3，4- 丁烷四羧酸以及它们的混合物。

[0021] 在本发明所述的纳米结构表面原位制备方法中，所述低表面能化合物从以下一组物质中选择：烷氧基硅烷、烷氧基硅氧烷、含氟烷氧基硅烷、含氟烷氧基硅氧烷、部分氟化乙烯聚合物以及它们的混合物。

[0022] 在本发明所述的纳米结构表面原位制备方法中，所述低表面能化合物的存在形式从以下一组中选择：溶液、乳液、乳胶、分散系或悬浮液。

[0023] 在本发明所述的纳米结构表面原位制备方法中，所述处理过的基底层的固化温度为 60℃至 180℃。

[0024] 在本发明所述的纳米结构表面原位制备方法中，所述处理过的基底层的固化温度为 60℃至 120℃。

[0025] 在本发明所述的纳米结构表面原位制备方法中，所述氨包括从氨水中释放出的气体。

[0026] 在本发明所述的纳米结构表面原位制备方法中，所述氨包括大气中释放的气体。

[0027] 实施本发明的纳米结构表面及其原位制备方法，具有以下有益效果：使用该原位制备方法制备的纳米结构表面同时具有表面粗糙度和低表面能，因此具有优异的疏水性能和较大的水接触角，形成了仿生的荷叶表面。所述纳米结构表面可以方便和持久的具有自清洁的作用。

附图说明

[0028] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明，附图中：

[0029] 图 1 是棉织物的自清洁表面的扫描电镜照片；

[0030] 图 2 是用于测定图 1 中所示自清洁表面水接触角的水滴的光学照片。

具体实施方式

[0031] 现在将参考本发明的具体实施例进行详细说明，这些例子也将在随后的说明中给出。本发明对具体实施进行了详细说明，尽管为了清楚起见，某些对于理解本发明来说并非特别重要的技术特征未呈现出来，但对于相关领域技术人员而言它们是显而易见的。

[0032] 此外，还应该理解的是，本发明并不限于以下所述具体实施例，本领域技术人员可以在不脱离本发明的实质和范围的情况下进行各种变换和修改。例如，不同说明性实施例的原理和 / 或特征可以在说明书和权利要求的范围内彼此结合，和 / 或彼此替代。此外，本领域基础技术人员在阅读说明书、附图和权利要求后，能进行的显而易见的改进和修改被视作为本发明的实质和范围之内。

[0033] 一种纳米结构表面包括基底层，以及基底层上固定的大量纳米颗粒。该表面的水接触角大于 145 度。如图 1 所示为这样一种表面的一个实施例。例如，纳米颗粒可以是硅纳米颗粒。基底层的例子可能包括织物、皮革、木材、玻璃、陶瓷、水泥、塑料、金属、砖，以及它们的组合。织物基板可包括纤维素纤维，如棉、亚麻、或粘胶；蛋白纤维，如羊毛、丝、或其他动物毛发；合成纤维，如涤纶、锦纶、或聚丙烯；或这些纤维的组合。

[0034] 大的水接触角表明该表面具有低表面能。低表面能是表面能有效自清洁的一个重要因素。当表面能降低时，其疏水性增强。术语“自清洁”是指几乎不能被水弄湿、也能够很好地不被其它液体弄湿的表面。当液体接触自清洁表面时，会快速滴落，而污垢颗粒也可以在水从表面滴落时以同样的方式被冲走。因此，当水从表面滴落时，具有自清洁表面的基底能够保持充分干燥。

[0035] 基底的自清洁或斥水性效应，是由至少部分纳米尺寸的表面粗糙度造成的，这是一种在表面组装或固定纳米颗粒，使其以几何状或随机排布的结构。这种纳米尺寸的表面粗糙度可以分布在整个表面。例如，纳米颗粒可以是硅纳米颗粒，其平均直径约为 50 至 1000 纳米，优选 50 到 500 纳米。该表面可能赋予固态基底优异的疏水性能和较大的水接触角，在固态基底上形成仿生的荷叶表面。

[0036] 此外，还提供了一种纳米结构表面原位制备方法，包括：用含有硅前体、水溶性催化剂和低表面能化合物的混合物对基底层进行处理，从而形成处理过的基底层；然后将处理过的基底层在氨的气体氛围中固化，从而在基底层上形成纳米结构表面。例如，将处理过的基底层在温度 60℃至 180℃之间固化，或者优选温度为 60℃至 120℃。

[0037] 硅前体的例子包括甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、γ－缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、氨丙基硅烷，苯基三甲氧基硅烷，以及它们的混合物。虽然没有在理论上界定，人们认为，硅前体在混合物中可迅速水解，同时当处理过的基底在包含氨气的氛围中干燥或固化时，也会在基底上迅速地发生缩合反应。例如，这里的氨气可能是由氨水释放出来的气体。

[0038] 水溶性催化剂的例子可能包括硝酸、盐酸、硫酸、磷酸、乙酸、草酸、柠檬酸、丙烯酸、聚丙烯酸、1，2，3，4- 丁烷四羧酸，以及它们的混合物。

[0039] 低表面能化合物的例子包括烷氧基硅烷、烷氧基硅氧烷、含氟烷氧基硅烷、含氟烷

氧基硅氧烷和部分氟化乙烯聚合物。一种或多种低表面能化合物可能以溶液、乳液、乳胶、分散系或悬浮液的形式出现。可以使用含有烷氧基硅烷、烷氧基硅氧烷、含氟烷氧基硅烷、含氟烷氧基硅氧烷和／或部分氟化乙烯聚合物的商业产品，如 AGC 美国化学品公司的商标为 AG-710 和 AG-480 的含氟聚合物乳液，和大金工业株式会社的商标为 Unidyne 的全氟丙烯酸酯乳液。

[0040] 这种方法可以提供一种同时具有表面粗糙度和低表面能的纳米结构表面。应用到基底的混合物可以在表面的粗糙结构上提供低表面能化合物的涂层。

[0041] 这种纳米结构表面可以方便和持久的具有自清洁的作用。硅前体可优选包含一种或多种烷氧基作为参与反应基团，如乙氧基。该表面可能是疏水性的，且可能通过表面结合的羟基与这些烷氧基之间的反应使该表面疏水的中间体交联或化学结合到基底表面。例如，这些使表面具有疏水性的中间体可以是 3- 缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0042] 实施例

[0043] 实施例 1：生产具有自清洁表面的棉织物

[0044] 在棉织物基底上构造纳米结构表面。基底经过含硅前体、水溶性催化剂和低表面能化合物的混合物处理，并经过氨水固化处理。所用硅前体为甲基三甲氧基硅烷，水溶性催化剂为硝酸，低表面能化合物为含氟烷氧基硅氧烷。

[0045] 首先，将 2.5ml 甲基三甲氧基硅烷加入到 80ml 硝酸溶液 (pH ＝ 2) 中，搅拌 10 分钟以便使甲基三甲氧基硅烷水解。将 5g Dynasylan F8261(SiventoSilanes 商标，Degussa 公司）溶于 35ml 乙醇，制备含氟烷氧基硅氧烷溶液。然后，将 20ml 含氟烷氧基硅氧烷溶液加入到甲基三甲氧基硅烷溶液中，形成混合物，并在室温下搅拌 10 分钟。

[0046] 将平的棉织底物浸泡在混合物中处理 1 分钟，紧接着用自动浸轧机以 2.75kg/cm2 的挤压强度和 15m/min 的轧制速度对其进行挤压，产生 75wt％的浸吸量。将湿的棉织底物悬挂在充满氨气的箱体中 1 分钟。然后该棉织底物在 160℃下处理 2 分钟。

[0047] 自清洁（防水）效果由水滴在略微倾斜的表面滚下来评价，水接触角用接触角测量计 (Tantec 公司制造，Schaumburg，Illinois，U.S.A.）来测量。表面的接触角在水滴置于基底上 60 秒后测得。在本例中，接触角测量计记录的该基底上的水接触角为 149 度。

[0048] 图 1 是该棉织基底自清洁表面的扫描电镜图像，图 2 为用于测量棉织基底上水接触角的光学图像。图 1 显示水滴聚合在一起，形成了干燥的小水珠。在给出的小倾斜角 (13 度）下，水珠很容易地从基底上滑开。

[0049] 实施例 2：生产具有自清洁表面的棉织物

[0050] 使用与实施例 1 相同的方法构造纳米结构表面，但在处理用混合物中未加入硅前体。接触角测量仪所记录的该基底上的水接触角为 122 度。相对于实施例 1 的表面较小的接触角表明该表面有更低的表面能。因此，相对于未使用硅前体制备的表面，使用甲基三甲氧基硅烷作为硅前体加大了基底上的水接触角。

[0051] 实施例 3：生产具有自清洁表面的棉织物

[0052] 使用与实施例 1 相同的方法构造纳米结构表面，但其低表面能化合物是来自 AGC 美国化学品公司的商品（例如：商标为 AG-710 的非离子型低表面能化合物，含有质量分数为 30％的固体）。接触角测量仪所记录的该基底上的水接触角为 156 度。

[0053] 实施例 4：生产具有自清洁表面的聚酯织物

[0054] 使用与实施例 1 相同的方法构造纳米结构表面，但是聚酯织物被用作基底。接触角测量仪所记录的该基底上的水接触角为 151 度。因此，相对于经过同样混合物处理的棉织物，使用聚酯织物作为基底增加了基底上的水接触角。

[0055] 实施例 5：生产具有自清洁表面的木质基底

[0056] 使用与实施例 1 相同的方法构造纳米结构表面，但是木质基底在混合物中浸泡处理 1 分钟，随后悬挂在充满氨气的箱体中 1 分钟。接着，处理后的木质基底在 160℃下固定处理 2 分钟。接触角测量仪所记录的该基底上的水接触角为 162 度。因此，相对于经过同样混合物处理的棉织物，使用木质材料作为基底也增加了基底上的水接触角。

[0057] 虽然对纳米结构表面的例子进行了表述，但是应当理解其组成成分并不仅限于此，有可能做出修改。表面的范围在权利要求里进行了详细说明，且权利要求的含义范围之内的所有设备，无论字面上的还是等价的，都将包含在其中。

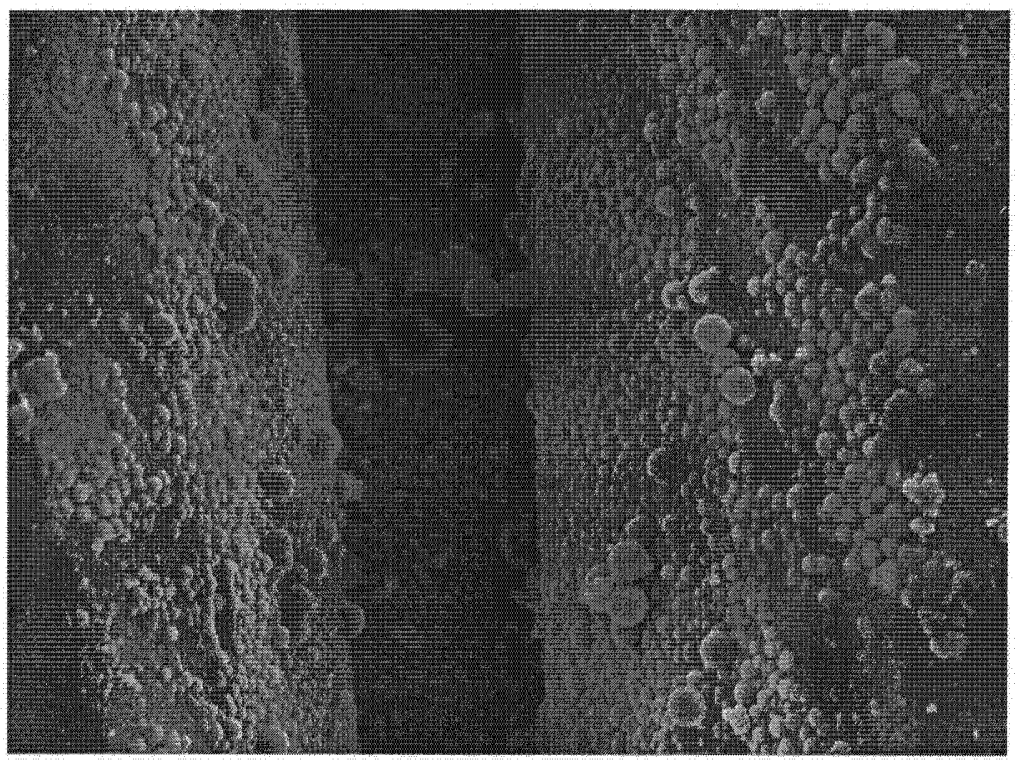


图 1

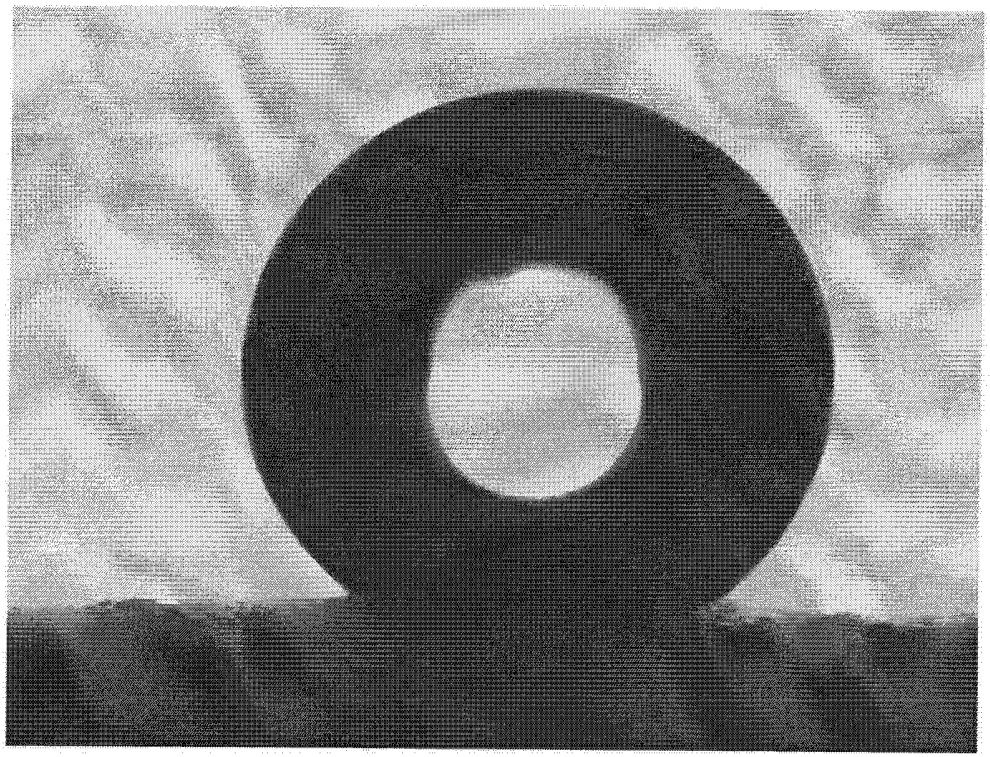


图 2