



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107019935 B

(45) 授权公告日 2020.12.08

(21) 申请号 201610072367.3

(22) 申请日 2016.02.01

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107019935 A

(43) 申请公布日 2017.08.08

(73) 专利权人 中国科学院上海应用物理研究所
地址 201800 上海市嘉定区宝嘉公路2019号

(72) 发明人 胡江涛 吴国忠 王谋华 高乾宏
许璐 邢哲 李荣

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283
代理人 薛琦 尹若元

(51) Int. Cl.
B01D 17/022 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102174737 A, 2011.09.07

CN 1970605 A, 2007.05.30

CN 102585230 A, 2012.07.18

CN 104014259 A, 2014.09.03

审查员 李平

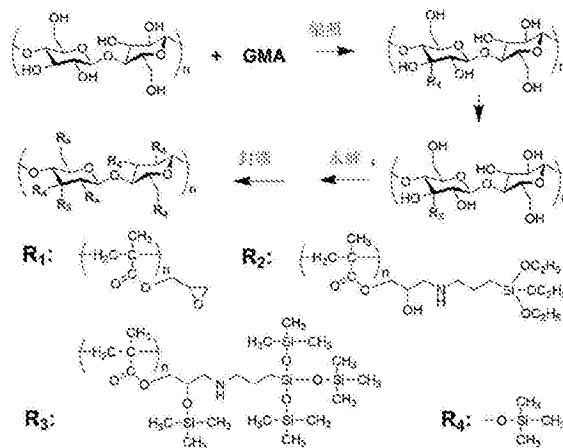
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

超疏水/超亲油有机-无机杂化材料及其制备方法、应用

(57) 摘要

本发明公开了一种超疏水/超亲油有机-无机杂化材料及其制备方法、应用。其包括下述步骤：①在室温和无氧条件下，对纤维素、醇溶剂和GMA混合物进行辐照接枝后抽提，干燥，得接枝产物；②将接枝产物、有机溶剂和APTS混合反应后洗涤，干燥，得开环产物；③将开环产物与水混合反应后干燥，得水解产物；④将水解产物、HMDSI和非质子型有机溶剂混合反应后洗涤，干燥即可。本发明的制备方法工艺简单、易行，适用性广，可控度高，通过控制接枝度可以控制包覆层的厚度。本发明的材料疏水性能、亲油性好，具有良好的自清洁能力，环保性能好，可生物降解，是一种高附加值的功能材料，也可作为油水分离材料，在油水分离领域中应用。



1. 一种超疏水/超亲油有机-无机杂化材料的制备方法,其特征在于,其包括下述步骤:
 - (1) 在室温和无氧条件下,对纤维素、醇溶剂和甲基丙烯酸缩水甘油酯混合物进行辐照接枝,然后抽提,干燥,得接枝产物;
其中,所述纤维素、所述醇溶剂和所述甲基丙烯酸缩水甘油酯的重量比为100:(4750~5650):(392~1568);
 - (2) 将所述接枝产物、有机溶剂和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷混合反应,反应后洗涤,干燥,得开环产物;
 - (3) 将所述开环产物与水混合反应,反应后干燥,得水解产物;
 - (4) 将所述水解产物、六甲基二硅氮烷和非质子型有机溶剂混合反应,反应后洗涤,干燥,即得所述超疏水/超亲油有机-无机杂化材料。
2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述纤维素为天然纤维素;
和/或,步骤(1)中,所述醇溶剂为甲醇和/或乙醇;
和/或,步骤(1)中,所述抽提的时间为12~24h;
和/或,步骤(1)中,所述抽提的溶剂为丙酮;
和/或,步骤(1)中,所述干燥的温度50~60℃;所述干燥的时间为1~2h。
3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述纤维素为棉纤维素。
4. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述纤维素的形式为棉布。
5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述辐照接枝的辐照源为钴源;
和/或,步骤(1)中,所述辐照接枝的吸收剂量为5~10kGy;
和/或,步骤(1)中,所述辐照接枝的辐照时间为3~17h。
6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述接枝产物、所述有机溶剂和所述 γ -氨丙基三乙氧基硅烷的重量比为(103~197):(4785~7975):(393~786)。
7. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述有机溶剂为二氧六环、二甲基亚砷和N,N'-二甲基甲酰胺中的一种或多种;
和/或,步骤(2)中,所述混合反应的时间为6~8h;所述混合反应的温度为80~90℃;
和/或,步骤(2)中,所述洗涤的溶剂为醇溶剂;
和/或,步骤(2)中,所述干燥的温度为50~60℃;所述干燥的时间为1~2h。
8. 如权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述洗涤的溶剂为甲醇和/或乙醇。
9. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述开环产物和所述水的重量比为(110~210):(5000~10000);
和/或,步骤(3)中,所述混合反应的时间为6~8h;所述混合反应的温度为40~60℃;
和/或,步骤(3)中,所述干燥的温度为50~60℃;所述干燥的时间为3~5h。
10. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,所述水解产物、所述六甲基二硅氮烷和所述非质子型有机溶剂的重量比为(103~197):(2000~3000):(4000~6000)。
11. 如权利要求1~10任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,所述非质子型有机溶剂包括二氧六环、丙酮和四氢呋喃中的一种或多种;
和/或,步骤(4)中,所述混合反应的时间为10~12h;所述混合反应的温度为60~70℃;

和/或,步骤(4)中,所述洗涤的溶剂为醇溶剂;

和/或,步骤(4)中,所述干燥的温度为50~60℃;所述干燥的时间为0.5~1h。

12.如权利要求11所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,所述洗涤的溶剂为甲醇和/或乙醇。

13.一种如权利要求1~12中任一项所述的制备方法所制得的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料。

14.一种如权利要求13所述的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料在油水分离领域中的应用。

超疏水/超亲油有机-无机杂化材料及其制备方法、应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种超疏水/超亲油有机-无机杂化材料及其制备方法、应用。

背景技术

[0002] 近几年,随着工业的发展,频繁发生的原油或其它有机物泄露,引起严重的海上环境和生态灾难。海上污染的日益严重,促使超疏水功能材料的开发研究逐渐成为新一轮的热点与焦点。对于泄露到水体中的原油或其它有机物,传统的处理方法是利用微生物分解、活性炭吸附或分散剂使油等有机物分散开。但是上述方法又存在许多局限性。例如微生物处理速度较慢;活性炭需要在800℃下活化,造成操作不便,循环使用困难;分散剂的使用会造成环境的二次污染。因此,目前研发一种方便、高效、对环境友好的方法来实现油水的分离是亟待解决的问题。同时,在工业生产中也急需研发一种能够将非极性有机体与水分离的新型材料。

[0003] 目前通过对棉布进行改性,制备有机-无机杂化材料的研究较多(Barbara Cortese, Daniela Caschera, Fulvio Federici, Gabriel M. Ingo, Giuseppe Gigli. Superhydrophobic fabrics for oil-water separation through a diamond like carbon (DLC) coating. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2: 6781-6789; Chao-Hua Xue, Peng-Ting Ji, Ping Zhang, Ya-Ru Li, Shun-Tian Jia. Fabrication of superhydrophobic and superoleophilic textiles for oil-water separation, *Applied Surface Science*, 2013, 284: 464-471; Ming Zhang, Chengyu Wang, Shuliang Wang, Jian Li. Fabrication of superhydrophobic cotton textiles for water-oil separation based on drop-coating route. *Carbohydrate Polymers* 2013, 97: 59-64; Xiaoyan Zhou, Zhaozhu Zhang, Xianghui Xu, Fang Guo, Xiaotao Zhu, Xuehu Men, Bo Ge. Robust and Durable Superhydrophobic Cotton Fabrics for Oil/Water Separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 7208-7214.)。在这些研究中,首先制备疏水性的硅溶胶,然后将织物在疏水性硅溶胶中进行浸轧处理,最后取出织物烘干、焙烘即可。其制备原理主要是使用能与纤维素纤维表面的羟基进行反应的硅烷偶联剂或者交联剂,虽然天然纤维素的分子链上存在大量高反应的羟基,为其化学改性创造了良好条件,但由于羟基间形成大量的分子内和分子间的氢键,并在固态下聚集成不同水平的结晶性原纤结构,使大部分高反应性羟基被封闭在晶区内,从而导致硅化合物在与纤维素的羟基进行醚化等反应时易产生不均一性的缺点,从而直接影响材料的功能性(例如材料的油水分离效率)。此外,硅羟基和纤维素的羟基进行醚化后生成的Si-O-C键的化学稳定性较差,在有水的条件下易于水解。所以,使用此方法制备的有机-无机杂化材料经过多次水洗后会逐渐失去其疏水亲油的特性,材料的耐久性较差。该现象亟待解决。

发明内容

[0004] 本发明的所要解决的技术问题在于克服现有技术中对棉布进行改性后的有机-无

机杂化材料均一性较差,影响材料油水分离效率,以及稳定性较差,易水解,多次水洗后逐渐失去其疏水亲油特性,耐久性较差的缺陷,提供了一种超疏水/超亲油有机-无机杂化材料及其制备方法、应用。本发明的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料的疏水性能好、亲油性好,具有良好的自清洁能力,环保性能好,并且可生物降解,是一种高附加值的新型功能材料,也能够作为新型的油水分离材料。本发明的制备方法工艺简单、易行,适用性广,本发明的制备方法可控度高,通过控制接枝度可以控制包覆层的厚度,从而实现对超疏水/超亲油有机-无机杂化材料性能的控制,并且,本发明的制备方法最大程度减小对棉布力学性能的影响,疏水涂层的耐久性好,制得的材料综合性能佳。

[0005] 本发明通过以下技术方案解决上述技术问题。

[0006] 本发明提供了一种超疏水/超亲油有机-无机杂化材料的制备方法,其包括下述步骤:

[0007] (1) 在室温和无氧条件下,对纤维素、醇溶剂和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)混合物进行辐照接枝,然后抽提,干燥,得接枝产物;

[0008] 其中,所述纤维素、所述醇溶剂和所述甲基丙烯酸缩水甘油酯的重量比为100:(4750~5650):(392~1568);

[0009] (2) 将所述接枝产物、有机溶剂和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(APTS)混合反应,反应后洗涤,干燥,得开环产物;

[0010] (3) 将所述开环产物与水混合反应,反应后干燥,得水解产物;

[0011] (4) 将所述水解产物、六甲基二硅氮烷(HMDSI)和非质子型有机溶剂混合反应,反应后洗涤,干燥,即得超疏水/超亲油有机-无机杂化材料。

[0012] 本发明中,“超疏水/超亲油”的含义为在具有超疏水性能的同时兼具超亲油的性能。

[0013] 步骤(1)中,所述纤维素可为本领域常规使用的纤维素。所述纤维素的来源和种类不限,较佳地为天然纤维素,更佳地为棉纤维素。所述纤维素的形式和规格不限,所述纤维素的形式较佳地为棉布。所述棉布又称棉织物,是以棉纱为原料织造的织物。所述棉布可为本领域常规使用的棉布。所述棉布的来源和种类不限。

[0014] 步骤(1)中,所述无氧条件可通过本领域常规的技术手段来实现,例如可将惰性气体通入物料,以排出其中的氧气。所述惰性气体是指不会与物料发生反应的气体,不限于常规所指的稀有气体,例如可以是氮气。在本发明的一较佳实施方式中,所述无氧条件采用通入氮气20~40min来实现。

[0015] 步骤(1)中,所述醇溶剂可为本领域常规使用的醇溶剂,较佳地为甲醇和/或乙醇。

[0016] 步骤(1)中,所述纤维素、醇溶剂和GMA的重量比需控制在前述的范围内。若GMA的用量过高,在辐照过程中GMA会发生严重的均聚,从而影响织物的清洗困难。若GMA的用量过低,则接枝度也难以达到理想要求。

[0017] 步骤(1)中,所述辐照接枝的方法和条件可为本领域常规的方法和条件。所述辐照接枝的辐照源较佳地为钴源。所述辐照接枝的吸收剂量较佳地为5~10kGy。所述辐照接枝的辐照时间较佳地为3~17h。按本领域常识,所述辐照接枝过程中,一般通入氮气进行保护。

[0018] 步骤(1)中,所述抽提的方法和条件可为本领域常规的方法和条件。所述抽提的时

间较佳地为12~24h。所述抽提的溶剂可按本领域常识进行选择,较佳地为丙酮。

[0019] 步骤(1)中,所述干燥的方法和条件可为本领域常规的方法和条件。所述干燥的温度较佳地为50~60℃。所述干燥的时间较佳地为1~2h。

[0020] 步骤(2)中,所述接枝产物、所述有机溶剂和所述 γ -氨丙基三乙氧基硅烷的重量比较佳地为(103~197):(4785~7975):(393~786)。

[0021] 步骤(2)中,所述有机溶剂一般为沸点在80℃以上、与所述 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(APTS)相溶,且不与环氧基团进行反应的有机溶剂,较佳地为二氧六环(DO)、二甲基亚砷(DMSO)和N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)中的一种或多种。

[0022] 步骤(2)中,所述混合反应的时间较佳地为6~8h。所述混合反应的温度较佳地为80~90℃。

[0023] 步骤(2)中,所述洗涤的方法和条件可为本领域常规的方法和条件,例如超声洗涤。所述洗涤的溶剂可按本领域常识进行选择,不会与反应后产物进行反应,同时能去除未反应原料即可。所述洗涤的溶剂较佳地为醇溶剂,更佳地为甲醇和/或乙醇。

[0024] 步骤(2)中,所述干燥的方法和条件可为本领域常规的方法和条件。所述干燥的温度较佳地为50~60℃。所述干燥的时间较佳地为1~2h。

[0025] 步骤(3)中,所述开环产物和所述水的重量比较佳地为(110~210):(5000~10000)。

[0026] 步骤(3)中,所述水为化学领域常用的去离子水。

[0027] 步骤(3)中,所述混合反应的时间较佳地为6~8h。所述混合反应的温度较佳地为40~60℃。

[0028] 步骤(3)中,所述干燥的方法和条件可为本领域常规的方法和条件。所述干燥的温度较佳地为50~60℃。所述干燥的时间较佳地为3~5h。

[0029] 步骤(4)中,所述水解产物、所述六甲基二硅氮烷和所述非质子型有机溶剂的重量比较佳地为(103~197):(2000~3000):(4000~6000)。

[0030] 步骤(4)中,所述非质子型有机溶剂为本领域常规的非质子型有机溶剂,较佳地包括二氧六环、丙酮和四氢呋喃中的一种或多种,更佳地为丙酮。

[0031] 步骤(4)中,所述混合反应的时间较佳地为10~12h。所述混合反应的温度较佳地为60~70℃。

[0032] 步骤(4)中,所述洗涤的方法和条件可为本领域常规的方法和条件。所述洗涤的溶剂可按本领域常识进行选择,不会与反应后产物进行反应,同时能去除未反应物料即可。所述洗涤的溶剂较佳地为醇溶剂,更佳地为甲醇和/或乙醇。

[0033] 步骤(4)中,所述干燥的方法和条件可为本领域常规的方法和条件。所述干燥的温度较佳地为50~60℃。所述干燥的时间较佳地为0.5~1h。

[0034] 本发明中,所述室温为本领域常规的室温温度,一般为10~25℃。

[0035] 本发明还提供了一种由上述制备方法所制得的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料。

[0036] 其中,所述超疏水/超亲油有机-无机杂化材料可作为油水分离材料,起到将油和水进行分离的作用。

[0037] 本发明还提供了一种超疏水/超亲油有机-无机杂化材料在油水分离领域中的应

用。

[0038] 在符合本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0039] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0040] 本发明的积极进步效果在于:

[0041] 1) 采用共辐照接枝手段在较低的剂量下接枝GMA,最大程度的减小对纤维素力学性能的影响,同时提高了疏水涂层的耐久性;

[0042] 2) 采用对GMA的浓度及吸收剂量进行控制的方式,可以实现通过控制接枝度来控制疏水涂层的厚度,从而实现对改性材料性能的控制;

[0043] 3) 由于本发明采用对含硅单体水解封端的方法,所得到的改性材料中易水解基团及极性基团完全被消除。因此超疏水/超亲油有机-无机杂化材料具有更突出的疏水性、亲油性及自清洁能力,因而有助于作为新型油水分离材料;

[0044] 4) 本发明制备工艺简单、易行,适用性广。本发明所制备的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料不仅可以用于普通的疏水材料、油水分离材料等,而且还可以作为航空航天、交通运输等领域的先进复合材料。

附图说明

[0045] 图1为实施例1~4的反应路线图。

[0046] 图2为实施例1的棉布改性前后对油水分离的效果对比图;其中,2a为15~20 μ L水滴滴在未处理的棉布表面;图2b为15~20 μ L水滴滴在接枝产物表面;图2c为15~20 μ L水滴滴在超疏水/超亲油有机-无机杂化材料;图2d为使用超疏水/超亲油有机-无机杂化材料进行油(四氯化碳)水分离前后图片。其中,a、b、c和d中深色部分为便于观察,去离子水经酸性大红染料染色后的结果。

[0047] 图3为实施例1的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料与水滴形成的静态接触角照片,其中,图a为0s时的静态接触角,图b为30s时的静态接触角,图c为60s时的静态接触角。

[0048] 图4为实施例1的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料与水滴形成的静态接触角随着时间变化的曲线图。

[0049] 图5为实施例1的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料对不同有机溶剂及油的吸附前、吸附后以及再生后的质量变化对照图。其中,1为乙醇,2为柴油,3为石油醚,4为香油,5为花生油,6为机油;a表示原始未吸附的材料,b表示吸附后的材料,c表示使用丙酮再生后的材料。

具体实施方式

[0050] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0051] 若无特殊说明,下述实施例中份数均指重量份数。

[0052] 图1示出的是实施例1~4中的制备方法中的反应路线图。实施例1~4中的室温为本领域常规的室温温度,一般为10~25 $^{\circ}$ C。

[0053] 实施例1

[0054] (1) 在室温下,将100份棉布加入到由4750甲醇和1568份GMA组成的混合溶液中;上述体系在室温下通氮气20min后,放置于钴源辐照,吸收剂量5kGy,辐照时间3h;所得产品使用丙酮溶液抽提12h后放置于烘箱内,在50℃下烘干1h,得到接枝产物;

[0055] (2) 在室温下,将103份接枝产物加到4785份D0和786份APTS组成的混合溶液中,在80℃下搅拌8h,反应结束;使用甲醇清洗反应产物,在50℃下烘干2h,得开环产物;

[0056] (3) 在室温下,将110份开环产物加到5000份去离子水中,在40℃下搅拌6h,反应结束;在50℃下烘干3h,得水解产物;

[0057] (4) 在室温下,将103份水解产物加到由2000份HMDSI和4000份丙酮组成的混合溶液中,在60℃下搅拌10h,反应结束;使用无水乙醇清洗反应产物,在50℃下烘干1h,即得超疏水/超亲油有机-无机杂化材料。

[0058] 实施例2

[0059] (1) 在室温下,将100份棉布加入到由5650无水乙醇和392份GMA组成的混合溶液中;上述体系在室温下通氮气40min后,放置于钴源辐照,吸收剂量10kGy,辐照时间17h;所得产品使用丙酮溶液抽提24h后放置于烘箱内,在60℃下烘干1h,得到接枝产物;

[0060] (2) 在室温下,将197份接枝产物加到7975份DMF和393份APTS组成的混合溶液中,在90℃下搅拌6h,反应结束;使用无水乙醇清洗反应产物,在60℃下烘干1h,得开环产物;

[0061] (3) 在室温下,将210份开环产物加到10000份去离子水中,在60℃下搅拌8h,反应结束;在60℃下烘干5h,得水解产物;

[0062] (4) 在室温下,将197份水解产物加到由3000份HMDSI和4500份丙酮组成的混合溶液中,在65℃下搅拌12h,反应结束;使用甲醇清洗反应产物,在60℃下烘干1h,即得超疏水/超亲油有机-无机杂化材料。

[0063] 实施例3

[0064] (1) 在室温下,将100份棉布加入到由5000份甲醇和乙醇的混合物(体积比5:1)和1000份GMA组成的混合溶液中;上述体系在室温下通氮气30min后,放置于钴源辐照,吸收剂量8kGy,辐照时间17h;所得产品使用丙酮溶液抽提18h后放置于烘箱内,在50℃下烘干2h,得到接枝产物;

[0065] (2) 在室温下,将150份接枝产物加到6000份DMSO和650份APTS组成的混合溶液中,在85℃下搅拌7h,反应结束;使用甲醇清洗反应产物,在60℃下烘干1h,得开环产物;

[0066] (3) 在室温下,将180份开环产物加到7000份去离子水中,在50℃下搅拌7h,反应结束;在55℃下烘干3.5h,得水解产物;

[0067] (4) 在室温下,将150份水解产物加到由3000份HMDSI和6000份丙酮组成的混合溶液中,在70℃下搅拌11h,反应结束;使用甲醇和乙醇混合溶液(体积比5:1)清洗反应产物,在55℃下烘干1h,即得超疏水/超亲油有机-无机杂化材料。

[0068] 实施例4

[0069] (1) 在室温下,将100份棉布加入到由5500份甲醇和1200份GMA组成的混合溶液中;上述体系在室温下通氮气30min后,放置于钴源辐照,吸收剂量8kGy,辐照时间15h;所得产品使用丙酮溶液抽提24h后放置于烘箱内,在55℃下烘干2h,得到接枝产物;

[0070] (2) 在室温下,将150份接枝产物加到5000份DMSO、DMF的混合物(体积比1:1)和786

份APTS组成的混合溶液中,在80℃下搅拌6h,反应结束;使用甲醇和乙醇的混合液(体积比5:1)清洗反应产物,在55℃下烘干1h,得开环产物;

[0071] (3) 在室温下,将110份开环产物加到10000份去离子水中,在60℃下搅拌7h,反应结束;在60℃下烘干3h,得水解产物;

[0072] (4) 在室温下,将197份水解产物加到由3000份HMDSI和4000份丙酮组成的混合溶液中,在70℃下搅拌12h,反应结束;使用甲醇和乙醇混合溶液(体积比2:1)清洗反应产物,在60℃下烘干0.5h,即得超疏水/超亲油有机-无机杂化材料。

[0073] 效果实施例

[0074] 对实施例1~4所制得的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料进行性能检测。

[0075] 图2为实施例1的棉布改性前后对油水分离的效果对比图;其中,a、b、c和d中深色部分为便于观察,去离子水经酸性大红染料染色后的结果。图2a为15~20μL水滴滴在未处理的棉布表面;图2b为15~20μL水滴滴在接枝产物表面;图2c为15~20μL水滴滴在超疏水/超亲油有机-无机杂化材料;图2d为使用超疏水/超亲油有机-无机杂化材料进行油(四氯化碳)水分离前后图片,其左下角为分离前的水油混合液,其中上层为加入了酸性大红染料进行染色的水层(表现为深色部分),下层为四氯化碳的油层,从图中可以看出,本发明的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料可以对水油混合液进行完美的分离,锥形瓶下部的油相中无任何颜色。从图2可以看出,本发明的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料具有超疏水性能。实施例2~4的棉布改性前后对油水分离的效果如上述实施例1的效果,由此说明,本发明实施例1~4制得的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料具有超疏水性能。

[0076] 图3为实施例1的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料与水滴形成的静态接触角照片,其中,图a为0s时的静态接触角,图b为30s时的静态接触角,图c为60s时的静态接触角。由图3说明,随着时间的延长,接触角无变化。实施例2~4的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料与水滴形成的静态接触角如上述实施例1,由此说明,本发明实施例1~4制得的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料具有超疏水性能。

[0077] 图4为实施例1的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料与水滴形成的静态接触角随着时间变化的曲线图。由图4可知,初始接触角可达155°,随着时间的增长,接触角并未明显减小,60s后接触角仍然可达150°以上,表现出优异的疏水性。实施例2~4的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料与水滴形成的静态接触角随时间的变化如上述实施例1,由此说明,本发明实施例1~4制得的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料优异的疏水性。

[0078] 图5为实施例1的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料对不同有机溶剂及油的吸附前、吸附后以及再生后的质量变化对照图。其中,1为乙醇,2为柴油,3为石油醚,4为香油,5为花生油,6为机油;a表示原始未吸附的材料,b表示吸附后的材料,c表示使用丙酮再生后的材料。图5中,原始未吸附材料的重量为100%,标记为a;吸附后的材料质量百分比通过如下公式计算:吸附后的材料质量/原始未吸附材料质量×100%,标记为b;使用丙酮再生后的材料质量百分比通过如下公式计算:使用丙酮再生后的材料质量/原始未吸附材料质量×100%,标记为c。由图5可知,使用后的杂化材料经丙酮再生后,质量为原始未吸附材料质量的99~101%之间。由此可知,用丙酮再生过程中,吸附有机溶剂或油后的杂化材料的杂化涂层并未损失,杂化材料的耐久性较佳。而且,重复上述吸附、再生的操作20次以上,再生后的杂化材料质量仍为原始未吸附材料质量的99~101%之间,由此可知杂化涂层并未损

失,杂化材料的耐久性更佳。实施例2~4的超疏水/超亲油有机-无机杂化材料的耐久性如实施例1。

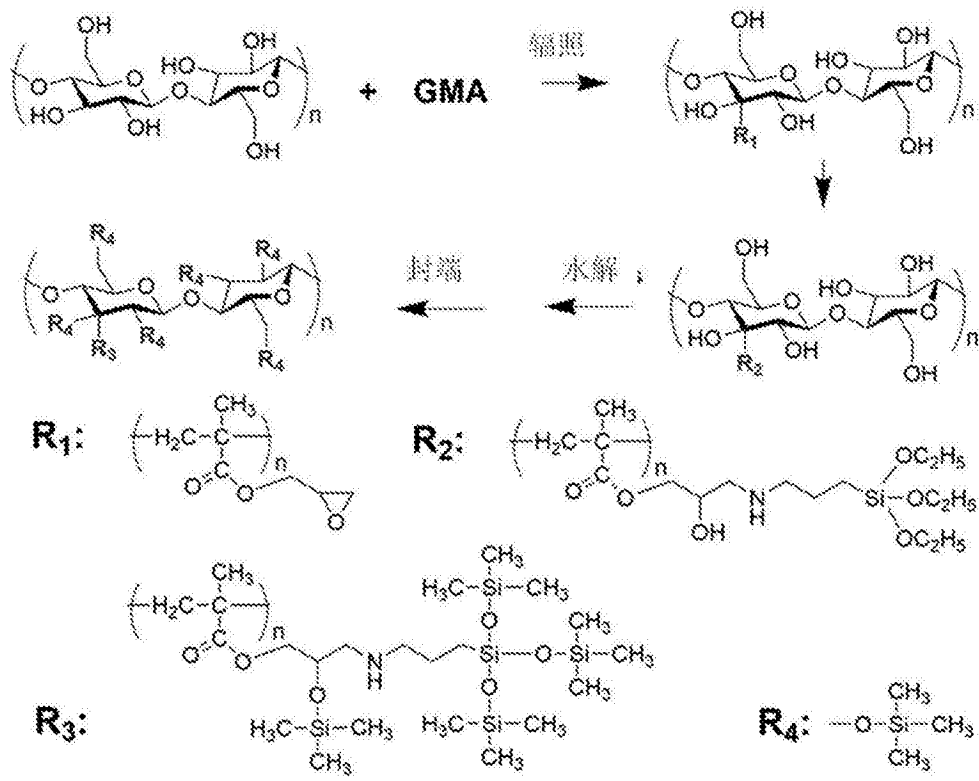


图1

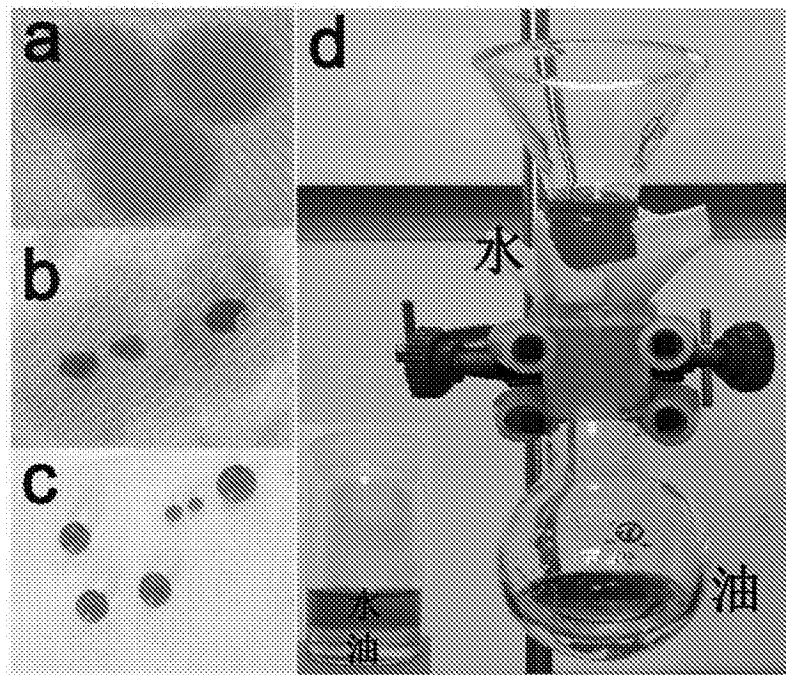


图2

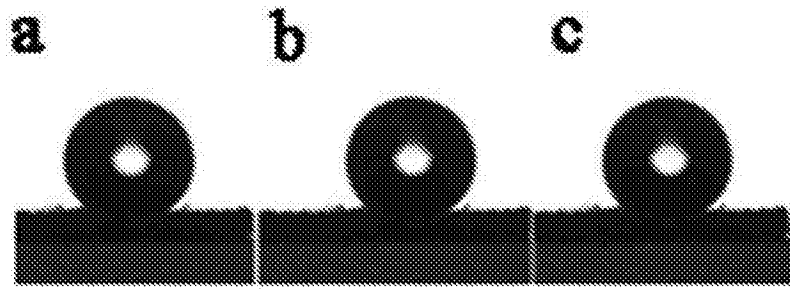


图3

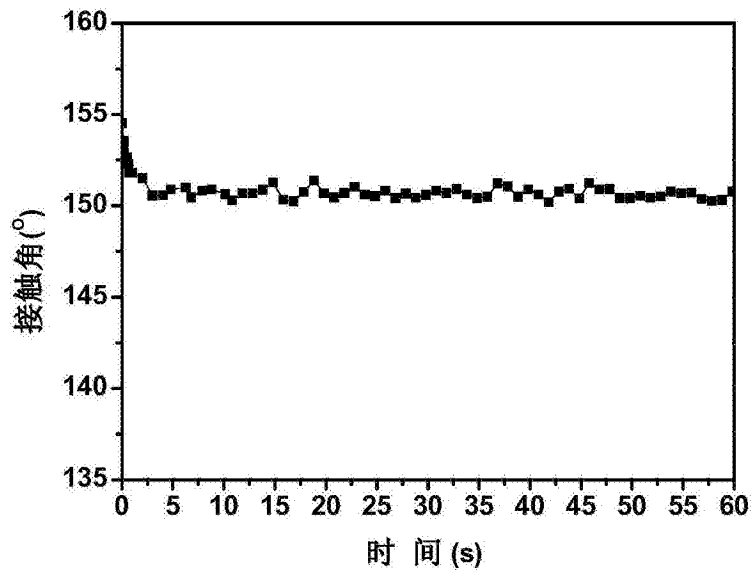


图4

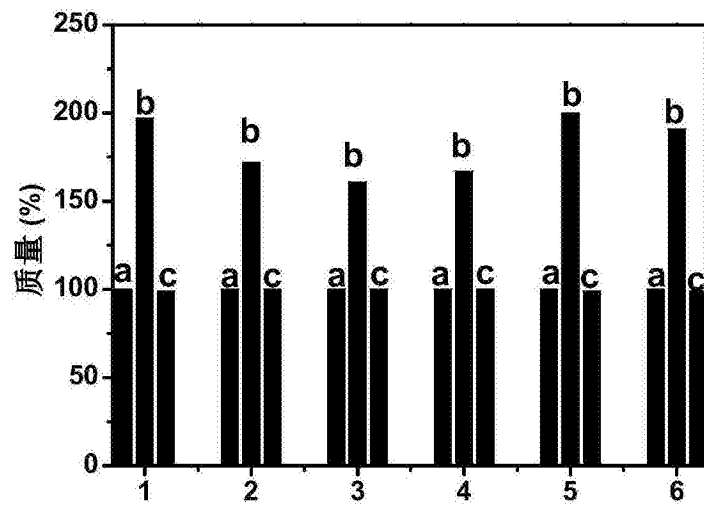


图5