

一种双亲硅氧烷凝胶及其制备方法

技术领域

本发明涉及有机材料领域，具体涉及一种双亲硅氧烷凝胶及其制备方法。

背景技术

为了适应环境要求，增加设备设施寿命，保护设备设施的性能，很多领域都具防污的需要。防污涂层是一种常用的防污手段，在海洋工程、化工工业等领域有着广泛的应用需求，然而现有的防污涂层技术往往应用场景单一，比如海洋应用中通常使用自抛光型或杀菌/抗黏附剂释放型涂层，这种防污方式不但会牵涉环保问题，在出海洋环境意外的其他应用场景也无法应用。尽管已有少数低表面能涂层开始用做防污涂料，然而其作用机理单一，针对复杂的污染环境，通常表现出较低的防污效率。

硅氧烷凝胶具有优异的耐热性、耐候性、耐油性、耐寒性、电绝缘性质，同时具有低弹性模量和低应力，同时成本低廉，在工业和日常都有广阔的应用。但是现有的硅氧烷凝胶其主要制备方式是通过化学交联固化/硫化形成不具有动态性能的网络，且由于原料只包低表面能的硅烷，制得的材料只具有疏水性，因此以现有硅氧烷凝胶作为低表面能防污抗粘附涂层有以下缺点：1、抗污机理单一，针对复杂的污染环境，表现出的防污抗粘附性能有限；2、形成的热固性网络不具有可逆性，涂层无法回收利用；3、涂层功能丧失后，难以维护和去除；4、由于其润滑剂含量固定，其抗污有效期也有上限。

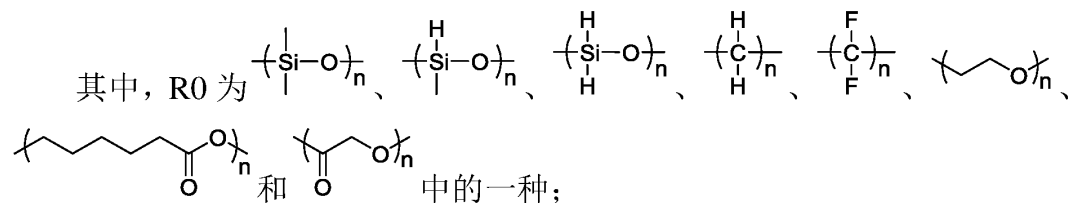
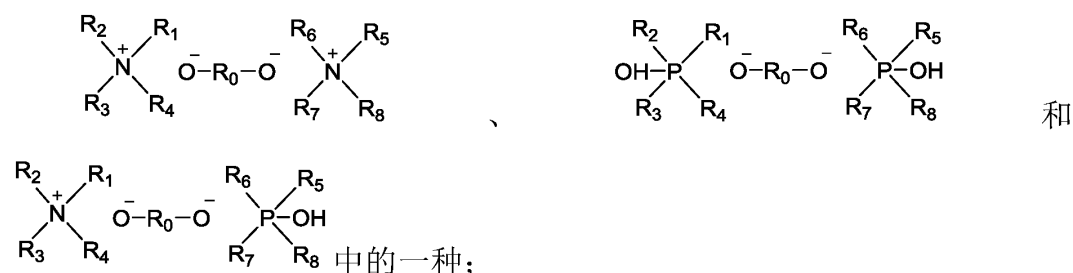
发明内容

因此，本发明要解决的技术问题在于克服现有技术硅氧烷凝胶作为防污抗粘附涂层的缺陷，从而提供一种双亲硅氧烷凝胶及其制备方法。

为此，本发明采用如下技术方案。

本发明提供了一种双亲硅氧烷凝胶，所述凝胶中含有活性种，所述活性种为具有季铵盐基团或者烷基氢氧化磷基团的有机碱的一种或多种混合。

进一步地，所述有机碱结构式如下：



R₁为 C_aH_{2a+1}，R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈为 C_bH_{2b+1}和苯基中的同一种结构或不同结构的组合，0<n<100，0<a<8，0<b<20。本申请所述双亲硅氧烷凝胶包括如下质量份数的原料：

活性种	2.5-15 份
环状硅氧烷	85-97.5 份
润滑液	40-150 份。

优选地，所述环状硅氧烷为六甲基环三硅氧烷，八甲基环四氧硅烷，

环四聚二甲基硅氧烷，四甲基四乙烯基环四硅氧烷，2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四(3,3,3-三氟丙基)环四硅氧烷，八苯基环四硅氧烷，七甲基苯基环状四硅氧烷，1,3,5,7-四(二苯基膦基乙基)四甲基环四硅氧烷，四甲基四苯基环四硅氧烷，甲基丙酸烯三氧环硅氧烷，四环氧环硅氧烷，1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷，十甲基环五硅氧烷，十二甲基环六硅氧烷和十四甲基环七硅氧烷中一种或多种组合。

所述润滑液为二甲基硅油、苯基硅油等硅油衍生物，氟化聚醚油和矿物油中一种或多种组合，所述润滑液的粘度为 10-1000 cst。

本发明还提供上述双亲硅氧烷凝胶的制备方法，包括如下步骤：

S1:将活性种和环状硅氧烷混合，然后开环聚合得到凝胶基材；

S2: 将凝胶基材浸泡于润滑液中，得到双亲硅氧烷凝胶。

进一步地，S1 中所述混合为在 60-100℃ 以 200-1000 r/min 的搅拌速率搅拌混合均匀，所述开环聚合为在氮气或惰性气体条件下于 40-200℃ 反应 3-40h，然后降至室温。

8.根据权利要求 6 或 7 所述的制备方法，其特征在于，S2 中浸泡时间为 6-36h，浸泡温度为 25-50℃。

在步骤 S1 中，若活性种和环状硅氧烷混合效果不佳，可以添加硅油或者有机溶剂用以辅助，其中有机溶剂可以为甲苯，正己烷，丙酮或四氢呋喃中的一种。

本发明还提供上述双亲硅氧烷凝胶的应用，其应用于制备防污涂层

本发明技术方案，具有如下优点：

(1) 本发明中使用具有特定基团的有机碱作为活性种，该活性种

在制备凝胶时具有多重作用：首先，作为聚合反应催化剂，催化环状硅氧烷发生开环聚合反应合成凝胶基材；其次可以作为静电相互作用聚集单元，形成微相分离结构，活性种作为构成水凝胶微相的主体，在最终得到的凝胶材料中，该相的电荷作用与氢键作用协同作用实现材料的物理交联并增韧，使材料具有高韧高弹的机械性能；最后，活性种还作为活性催化剂，使形成凝胶基材的分子键具有动态可逆断裂/生成特性，从而赋予凝胶可降解性/自抛光性。

(2) 本发明材料中，活性种具有亲水性，硅氧烷具有疏水性，制得的凝胶作为涂层使用时，对水油体系均有超滑效果。

(3) 本发明向凝胶中引入润滑剂，在使用过程中，随着表面润滑剂的损耗，凝胶材料内部的润滑剂会持续分泌补充至表面，保持润滑效果。

(4) 本发明中的活性种催化剂是典型的阳离子基团，该离子基团的引入，使得最终的双亲超滑凝胶兼具优良的抗菌性能。

(5) 本发明所述的双亲硅氧烷凝胶在自身活性种的催化作用下，还可以逐渐降解为聚二甲基硅氧烷和该活性种催化剂所对应的烷基化合物。其降解条件是敞开体系，并且随着温度的升高，降解速度加快；该凝胶在自身活性种的催化作用下还可以实现硅氧键的可逆动态交换，并有助于其从内应力高的非线性交联网络转变为内应力小的线性非交联网络，更好的实现降解的目的。

(6) 本发明得到的双亲硅氧烷凝胶作为涂层使用时具备自抛光防污性能，随着凝胶中润滑液的损耗，材料中润滑液较少或者不能再分泌润滑液时，存在于材料凝胶相的活性种会催化材料降解，补充润滑液，进而实现

持续分泌，并且最终实现整个双亲硅氧烷凝胶涂层的降解；同时通过选择适当的活性种含量及润滑液溶胀度，在满足防污涂层应用中对机械性能需求的同时，可以控制活性种催化降解的化学平衡，以实现涂层自抛光速率控制。

附图说明

为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案，下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本发明的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 是本发明实施例 1 中得到的凝胶基材的核磁谱图；

图 2 是本发明实施例 1 中得到的凝胶实物图；

图 3 是本发明实施例 1 中得到的双亲硅氧烷凝胶的动态网络结构示意图；

图 4 是液滴在本发明实施例 1 中得到的双亲硅氧烷凝胶的表面的形态图；

图 5 是本发明实施例 1 中得到的凝胶基材的压缩应力应变曲线；

图 6 是本发明试验例 3 中的抗菌效果实验图；

图 7 是本发明试验例 3 中的防污效果实验图；

图 8 是本发明试验例 4 中润滑液溶胀度为基材 100 % 时，活性种含量对释放量的影响；

图 9 是本发明试验例 4 中活性种含量为环状硅烷单体的 10% 时，润滑液

溶胀度对释放量的影响；

图 10 是本发明试验例 5 中实施例 1 和对比例 1 中得到的凝胶材料在复杂情况下的粘度性对比图。

具体实施方式

实施例 1

本实施例提供一种双亲硅氧烷凝胶，其制备方法具体如下：

(1) 取 10 g 八甲基环四氧硅烷，加入 0.5 g 四甲基铵硅烷醇，在 80℃ 搅拌混合均匀，然后置于 85℃ 的氮气氛围中反应 12 h，反应完成后置于室温开放环境中，冷却至室温后即可得到凝胶基材，其核磁图如图 1 所示，在 0 ppm 处出现明显的与硅相连甲基的峰，在 3.25 ppm 处出现明显的与氮相连甲基的峰；

(2) 将得到的凝胶基材浸泡到 50 cst 的二甲基硅油中至平衡，得到双亲硅氧烷凝胶，材料的实物图如图 2 所示，可以看到其为半透明弹性体，其结构如图 3 所示，为动态网络。

实施例 2

本实施例提供一种双亲硅氧烷凝胶，其制备方法具体如下：

(1) 取 20 g 十甲基环五硅氧烷，加入 0.5 g 四丁基氢氧化磷，在 60℃ 搅拌混合均匀，然后置于 100℃ 的氮气氛围中反应 12 h，反应完成后置于室温开放环境中，冷却至室温后即可得到凝胶基材；

(2) 将得到的凝胶基材浸泡到 20 cst 的二甲基硅油中至平衡，得到双亲硅氧烷凝胶。

实施例 3

本实施例提供一种双亲硅氧烷凝胶，其制备方法具体如下：

(1) 取 30 g 十二甲基环六硅氧烷，加入 0.5 g 四丁基氢氧化铵，在 90℃ 搅拌混合均匀，然后置于 60 °C 的氮气氛围中反应 20 h，反应完成后置于室温开放环境中，冷却至室温后得到凝胶基材；

(2) 将得到的活性凝胶基材浸泡到 1000 cst 的二甲基硅油中至平衡，即可得到双亲硅氧烷凝胶。

对比例 1

本对比例提供一种常规的硅氧烷凝胶，和实施例 1 的区别在于，使用铂催化剂催化加成反应固化制备化学交联的有机硅弹性体，并用粘度为 1000 cst 的硅油溶胀得到的弹性体，从而制备得到一种非活性、非双亲性的有机硅凝胶。

对比例 2

本对比例提供一种常规防污涂层，为海虹老人公司生产的有机硅防污漆 Hempaguard X7 89900。

试验例 1

将实施例 1 中得到的凝胶基材在英斯特朗公司-instron-9347 的万能材料试验机中测得压缩应力应变曲线，如图 4 所示。从图中可以看到，在一万次循环测试中没有观察到压缩应力应变曲线明显的变化，表明该材料具有优良的力学性能。

试验例 2

将实施例 1 中得到双亲硅氧烷凝胶制成涂层，其超滑效果如图 5 所示。可以看到，相比于不含硅油的材料表面，液滴在活性双亲超滑凝胶的超滑

凝胶涂层表面在 30 s 内即可滚动到边缘，而不含硅油的材料表面仅仅显示很短的滚动距离。

试验例 3

将实施例 1 中得到双亲硅氧烷凝胶制成涂层，和空白金属表面、以及对比例 2 中的常规防污涂层做抗菌性能测试和抗海藻粘附测试其效果对比分别如图 6 和图 7 所示。双亲硅氧烷凝胶显示出明显的抗菌效果，其抑菌率大于 90，同时显示出较低的海藻吸附率。

抗菌性能测试方法：

将大肠杆菌(DH5 α 野生型)在 5 ml LB 培养基中 37℃ 孵育 12 h，加入浓度约为 10⁹ CFU/ ml 的 Luria-Bertani (LB)培养基中加入 3 ml 菌悬液浸泡每个样品。三组实验样品在室温下培养 24 h。孵育后，将标本从细菌悬液中取出。每个样品用 1ml PBS 轻洗 3 次。然后，用活/死 BacLight™细菌生存试剂盒(Thermo Fisher)染色 15 分钟。然后，用 PBS 洗涤样品 3 次以除去多余的染料，然后在荧光显微镜下观察。

抗海藻粘附测试方法：

将空白金属片、涂有实施例 1 中得到双亲硅氧烷凝胶涂层的金属片、涂有对比例 2 中的常规防污涂层的金属片三组样品分别浸泡在含有浓度为 1g/L 的一代海藻培养液内，并置于恒温箱内，每隔 12 小时添加 DMEM 培养液使海藻生长，一周后取出三组样品，在去离子水中轻微清洗后，拍照，利用图像尺寸分子中软件 image pro 统计样品表面海藻覆盖率。

试验例 4

(1) 采用实施例 1 的原料，润滑液溶胀度为基材 100 wt%，调节活性种用量分别为基材的 5wt%、7.5wt%、10wt%、15wt%，用来检测活性种含量对机械性能，降解/自抛光性能的影响，其结果如表 1 和图 8 所示，其中降解/自抛光性能由凝胶静置一定时间后的润滑液释放量表达：

释放量=（凝胶初始重量-擦除凝胶表面润滑液后的重量）/凝胶初始重量：

表 1：活性种含量对机械性能的影响

活性种含量（%）	5	7.5	10	15
弹性模量（兆帕）	1.2	1.32	1.78	2.84

由上表可以看出，活性种含量越高，机械性能越好，同时从图 8 可以看出释放量越低。

(2) 采用实施例 1 的原料，活性种用量为基材的 10wt%，调节润滑液溶胀度分别为基材的 150wt%、100wt%、75wt%、50wt%，探究活性种含量对机械性能，降解/自抛光性能的影响，其结果如表 2 和图 9 所示，其中降解/自抛光性能由凝胶静置一定时间后的润滑液释放量表达：

释放量=（凝胶初始重量-擦除凝胶表面润滑液后的重量）/凝胶初始重量：

表 2 润滑液溶胀度对机械性能的影响

润滑液溶胀度（%）	150	100	75	50
弹性模量（兆帕）	0.74	0.96	1.2	1.6

由上表可以看出，润滑液溶胀度越低，机械性能越好，同时从图 9 可

以看出释放量越低。

由此可知，通过改变润滑液溶胀度和活性种含量，可以调节机械性能和降解/自抛光性能，从而达到需要的效果。

试验例 5

取实施例 1 和对比例 1 中得到的材料进行复杂情况下粘度性对比。如图 10 所示，分别在涂有实施例 1（左上）和对比例 1（右上）的样品上滴加分散了表面活性剂（5%的吐温 80 和 5%的分子量为 2000 的聚乙二醇）的水溶液液滴（红色）大小分别约为 5 微升和 25 微升的液滴各三滴，分散了表面活性剂的乙醇溶液液滴（蓝色）大小分别约为 5 微升和 25 微升的液滴各三滴，将样品整体放置在倾斜角度为 10° 的台面上，观察液滴在涂层表面的运动变化。

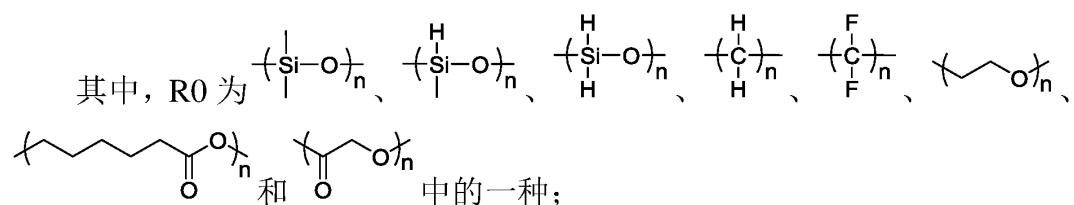
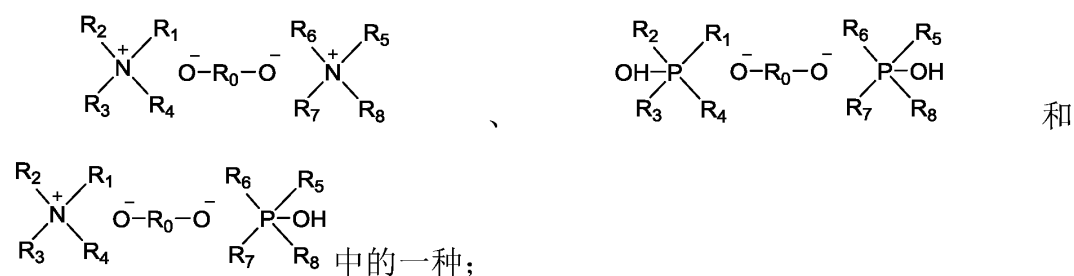
从图 10 中可以看出可以看到两种液滴均从实施例 1 的样品表上滑离，没有粘附。然而在对比例 1 中样品上，小液滴均直接铺展开来无法滑动，60 秒后，实施例 1（左下）中的样品上蓝色液滴和红色液滴都滑走了，没有粘附在涂层上，对比例 1（右下）中的样品上，两种液滴都铺展开来粘附在涂层表面。即说明本发明所实施例 1 所制备的样品，与对比例 1 中的常规有机硅凝胶相比，可以应对更为复杂的黏附物。

显然，上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例，而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种双亲硅氧烷凝胶，其特征在于，所述凝胶中含有活性种，所述活性种为具有季铵盐基团或者烷基氢氧化磷基团的有机碱的一种或多种混合。

2. 根据权利要求 1 所说的凝胶，其特征在于，所述有机碱的结构式为



R₁ 为 C_aH_{2a+1}，R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R 为 C_bH_{2b+1} 和苯基中的同一种结构或不同结构的组合，0<n<100，0<a<8，0<b<20。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的凝胶，其特征在于，包括如下质量份数的原料：

活性种	2.5-15 份
环状硅氧烷	85-97.5 份
润滑液	40-150 份。

4. 根据权利要求 3 所述的凝胶，其特征在于，所述环状硅氧烷为六甲基环三硅氧烷，八甲基环四氧硅烷，环四聚二甲基硅氧烷，四甲基四乙烯基环四硅氧烷，2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四(3,3,3-三氟丙基)环四硅氧烷，八苯基环四硅氧烷，七甲基苯基环状四硅氧烷，1,3,5,7-四(二苯基膦基乙基)四甲

基环四硅氧烷，四甲基四苯基环四硅氧烷，甲基丙烯酸烯三氧环硅氧烷，四环氧环硅氧烷，1, 3, 5, 7-四甲基环四硅氧烷，十甲基环五硅氧烷，十二甲基环六硅氧烷和十四甲基环七硅氧烷中一种或多种组合。

5.根据权利要求 3 或 4 所述的凝胶，其特征在于，所述润滑液为二甲基硅油、苯基硅油等硅油衍生物，氟化聚醚油和矿物油中一种或多种组合，所述润滑液的粘度为 10-1000 cst。

6.权利要求 1-5 任一权利要求所述使得双亲凝胶的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

S1:将活性种和环状硅氧烷混合，然后开环聚合得到凝胶基材；

S2: 将凝胶基材浸泡于润滑液中，得到双亲凝胶。

7.根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，S1 中所述混合为在 60-100℃以 200-1000 r/min 的搅拌速率搅拌混合均匀，所述开环聚合为在氮气或惰性气体条件下于 40-200℃反应 3-40h，然后降至室温。

8.根据权利要求 6 或 7 所述的制备方法，其特征在于，S2 中浸泡时间为 6-36h，浸泡温度为 25-50℃。

9.权利要求 1-5 任一权利要求所述的双亲硅氧烷凝胶的应用，其特征在于，其应用于制备防污涂层。