

文章编号: 1000-324X(2009)01-0091-06

CaCO₃ / SiO₂ 复合粒子涂层的表面结构及其疏水性能研究

杨金鑫, 文秀芳, 皮丕辉, 郑大锋, 程江, 杨卓如

(华南理工大学 化学与化工学院, 广州 510640)

摘要: 以机械高速搅拌法制备了具有草莓结构的 CaCO₃ / SiO₂ 复合粒子, 并对其进行了表面修饰改性. 利用聚硅氧烷的自组装功能, 将制备的复合粒子与硅氧烷一起制备了具有“荷叶效应”的超疏水涂层. 静态水接触角达 169°, 滚动角约为 2°. 通过扫描电镜观察涂层的表面微观形貌, 发现该涂层具有微米/纳米相结合的双层粗糙结构. 微米凸起的粒径在 2~3 μm 左右, 纳米凸起的粒径约为 200 nm 左右, 与荷叶具有类似的结构排布方式. 通过原子力显微镜和接触角的测试, 探讨了表面微观结构、涂层粗糙度和涂层疏水性能之间的关系. 结果表明: 复合粒子构成的非均相界面的水接触角符合 Cassie 模型. 复合粒子赋予涂层的双微观粗糙结构与自组装成膜硅氧烷的低表面能的协同效应, 使涂层具有了优良的超疏水性能.

关键词: 复合粒子; 双微观结构; 超疏水

中图分类号: O647

文献标识码: A

Study on Morphology and Hydrophobicity of CaCO₃ / SiO₂ Composite Surface Coating

YANG Jin-Xin, WEN Xiu-Fang, PI Pi-Hui, ZHENG Da-Feng, CHENG Jiang, YANG Zhuo-Ru

(The School of Chemistry and chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract A superhydrophobic CaCO₃ / SiO₂ composite surface coating, with a very high water contact angle (WCA) of 169° and a small sliding angle (SA) of 2°, was prepared by means of self-assembly function of polydimethylsiloxane (PDMS). Dual-size surface roughness, which mimicked the surface topology of the lotus leaf, was originated from well-defined CaCO₃ / SiO₂ raspberry-like particles which were prepared by violent stirring and surface modification. The coating surface morphologies were observed with scanning electron microscope. Roughness and WCA were measured with atom force microscope and WCA tester, respectively. It is found that there are many microconvexities with binary structure uniformly distributed on the surface lower of the film with diameter of about 2 to 3 μm and nanoconvexities or submicroconvexities on the atop surface layer of the coating with diameter of about 200 nm, and the surface microstructure is similar to that of lotus surface. Relationships between the surface microstructure, roughness and the wettability of the surface coating are discussed. The possible reason for the excellent superhydrophobic properties on the coating surface is due to co-effect of forming an appropriate surface roughness with well-defined composite particles and the low surface energy of PDMS.

Key words: composite particles; micro-nano-binary structure; superhydrophobic

具有自清洁功能的防污表面在日常生活与工业生产中有着广泛的应用前景. 近年来, 一些植物的叶片如荷叶、水稻叶所具有的超疏水性和自清洁能力引起了人们的极大兴趣^[1-3]. 研究表明: 荷叶表面的超疏水性能主要是其表面的腊状物和表面特殊的微米/纳米复合结构共同作用的结果. 超疏水表面主要

有以下两种途径获得: 一种是在具有一定粗糙度的表面上修饰低表面能物质; 一种是在疏水材料表面构造具有一定粗糙度的表面微观结构. 烷烃和氟硅类树脂是常见的低表面能物质, 然而水在聚丙烯 (PP)、聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和聚四氟乙烯 (PTFE) 上的静态接触角仅分别为 96.4°, 95.8° 和 104°^[4]. 即便是通过-

收稿日期: 2008-03-31, 收到修改稿日期: 2008-05-12

基金项目: 国家自然科学基金 (20506005)

作者简介: 杨金鑫 (1980-), 男, 博士研究生. E-mail: jinxiny_2003@yahoo.com.cn 通讯联系人: 杨卓如, 教授. E-mail: zhyang@scut.edu.cn

CF_3 的紧密排列而得到具有最低表面能的光滑固体表面,其水接触角最大也仅为 120° ^[65]. 根据 Wenzel 理论,低表面能材料的表面接触角随着表面粗糙度的增加而增大^[6,71]. 因而要想获得表面接触角大于 120° 的超疏水表面,在低表面能表面构筑具有一定粗糙度的微观结构是一个切实可行的途径.

目前制备超疏水表面或涂层的方法有很多,总的可归纳为以下两类:使用低表面能物质修饰粗糙表面^[8-13];对疏水表面进行粗糙化处理^[14-16]. 然而,实现以上处理大多存在工艺过于复杂、所用设备过于昂贵、条件过于苛刻等缺点. 如化学沉积、电沉积、激光刻蚀等方法,用它们制备超疏水表面的成本过于昂贵,或者根本无法制备大面积的超疏水表面或涂层. 这也是制约超疏水技术在日常生活和工业生产中推广应用的主要原因^[17]. 本研究采用简单的机械法制备出了 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 复合粒子,并对该粒子进行了表面修饰,而后用修饰后的复合粒子制备出了具有微纳米复合结构的超疏水表面,并对涂层的表面结构和性能进行了初步的探讨和分析.

1 实验部分

1.1 原料

CaCO_3 为纺锤型,长约 $1\mu\text{m}$,两端直径约 200nm ,福建龙璞轻钙厂; SiO_2 粒径 $(30 \pm 5)\text{nm}$,纯度大于 99.5%,浙江弘晟材料科技有限公司;六甲基二硅氮烷 (HMDS),分析纯,广州聚成兆业有机硅公司;二羟基聚二甲基硅氧烷 (PDMS),粘度 $6000 \sim 20000\text{mPa} \cdot \text{s}$,美国道康宁;120号汽油及其它各种助剂等.

1.2 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 复合粒子的制备及表面修饰

称取 20g CaCO_3 和 5g SiO_2 放入搅拌机,以 1000r/min 的速度预混合 10min ,而后在高速搅拌机中以 7000r/min 进行干式冲击复合, 30min 后得 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 复合粒子的前驱体. 将该前驱体放入 500mL 的烧瓶中,加入 9mL HMDS $140 \sim 2000\text{r/min}$ 反应 5h ,得 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 复合粒子. 作为对比,将 CaCO_3 和 SiO_2 也分别作相同的表面修饰.

1.3 超疏水涂层的制备

将 100 份 PDMS 与 100 份 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 复合粒子 (或者经过表面修饰的 SiO_2 或 CaCO_3), 10 份甲基硅油依次加入捏合机中,在 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 的温度下,抽真空进行混炼. 混炼 5h 后,将生胶过三辊机研磨 3 遍,研磨后胶料投入行星机,加入适量比例的 120 号汽油及各种助剂,分散一段时间后,用喷枪在干净的玻璃板上喷涂制备涂层.

1.4 性能及结构表征

将经表面修饰改性的 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 复合粒子用无水乙醇洗涤,离心分离得上层清液,至其中无 HMDS 残留后,将下层沉淀物与未改性的 CaCO_3 、 SiO_2 和 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 复合粒子的前驱体一起于 80°C 干燥 12h ,采用 Bio-Rad 型 FTIR 红外光谱仪进行红外光谱分析.

用德国 LEO 1530VP 型场发射扫描电子显微镜观察 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 复合粒子和涂层的表面微观结构,并用其附件 EDS 对复合粒子做元素分析. 用国产本原公司 CSPM5000 型扫描探针显微镜分析涂层的表面结构和相关粗糙度参数. 采用德国 Dataphysics 公司 OCA15 型接触角测试仪测试涂层水接触角和滚动角,每个样品取五个不同的点测试,取其平均值.

2 结果与讨论

2.1 复合粒子的微观形貌和分析

$\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 复合粒子的制备过程如图 1 所示. CaCO_3 和 SiO_2 微粒经机械高速搅拌之后, SiO_2 包覆在 CaCO_3 表面,形成类似于草莓结构的复合粒子前驱体. 它们之间的结合可能仅是一种物理结合^[18],而没有发生化学键合. HMDS 水解生成的硅醇与前驱体表面 SiO_2 的硅羟基发生脱水缩合,这样在 SiO_2 的表面又形成了一个 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 均匀排列的网状结构. 这样不但使复合粒子的结构更加稳定,而且提高了它的疏水性能和分散性能. $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 复合粒子的前驱体和经表面修饰后形成的复合粒子的微观形貌及相关成分分析如图 2 所示. 图 2c1 和图 2c2 中,当 SiO_2 粒子的质量百分含量较小时, CaCO_3 只有部分被包覆. 随着 SiO_2 的质量百分含量的增加,当 SiO_2 粒子的质量百分含量达到 20% 时,形成如图 2a1 和图 2b1 所示的表面颗粒为 SiO_2 ,内部被包覆的为 CaCO_3 的草莓结构. 这一推断也可以从复合粒子的元素分析中进一步得到证明. 从图中可以看出,经表面修饰前后粒子的微观形貌与 CaCO_3 颗粒的形状相似,呈纺锤型,均在大的颗粒表面包覆一层粒径较小的颗粒. 其中表面颗粒为 SiO_2 ,内部被包覆的为 CaCO_3 . 所不同的是经过表面修饰后,复合粒子的粒径有所增大,表面的微观结构更为丰富,分散性更好. 这可能是由于在表面修饰过程中,过量的 SiO_2 与前驱体表面 SiO_2 之间也发生了缩合反应,从而使表面修饰后的复合粒子粒径有所增加. HMDS 水解生成的硅醇与 SiO_2 表面的羟基反应,使复合粒子表面分布了一层 $-\text{CH}_3$,从而使粒子的相互团聚作用减小. 由于 $-\text{CH}_3$ 具有疏水性,所以复合粒子的疏水性也得到了提高. 图 2a2 和图 2b2 分别为图 2a1 和图 2b1 的元素分析图,相关数据列于表 1

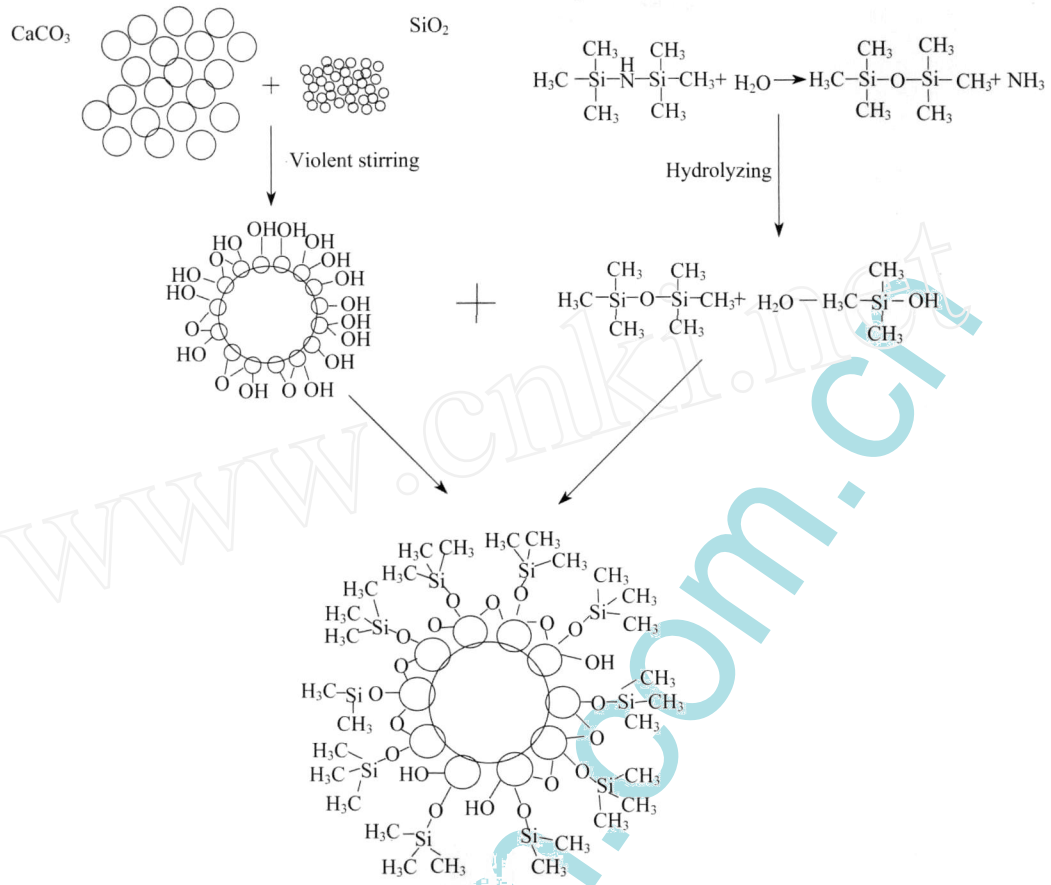


图 1 CaCO₃ /SiO₂ 复合粒子的制备流程示意图
Fig 1 Flow of preparing CaCO₃ /SiO₂ composite

中.从表中的数据可知,进行表面修饰后 Si/Ca原子比要高于表面修饰前,这可能是由于在表面修饰过程中 -Si(CH₃)₃基团的引入.同时也可以看出 C的原子含量有了大幅度的提高,这也更进一步证实了表面修饰后 -CH₃的存在.这些在相应的红外光谱中均有所体现.

2.2 复合粒子的红外分析

图 3 (其中 B 为 A 的局部放大图)为 SiO₂、CaCO₃、CaCO₃ /SiO₂ 复合前驱体和 CaCO₃ /SiO₂ 表面修饰后的复合粒子的红外光谱图.曲线 a 中 1091、794 和 469cm⁻¹为 SiO₂ 的 Si-O-Si特征吸收峰.而 3450和 1637cm⁻¹处为物理吸附水的特征峰,说明 SiO₂ 吸附有大量的水分.960cm⁻¹左右的吸收峰为 SiO₂ 表面丰富的 SiOH的伸缩振动吸收峰. CaCO₃ (b)在 3450cm⁻¹处也有一明显的吸收峰,说明 CaCO₃ 也有一定的吸附水,只是相对于 SiO₂ 吸附量小了很多.在 1460和 874cm⁻¹处为 CO₃²⁻的特征吸收峰. CaCO₃ 和 SiO₂ 经高速冲击复合后,其红外光谱吸收如曲线 c所示.与曲线 a、b相比,复合后既没有新的峰产生,也没有其它峰消失.说明两者的复合是纯物理作用,而没有产生化学键合.经 HMDs处理后 (d), Si-O-Si的特征吸收峰 (1091和 469cm⁻¹)均

有不同程度的增强,说明在表面修饰过程中有新的 Si-O-Si键生成.这是由于 HMDs 水解之后生成了 (CH₃)₃SiOH,该硅醇与 SiO₂ 表面的羟基反应生成了 Si-O-Si键,同时, SiO₂ 表面的羟基也可能自身发生缩合形成 Si-O-S键.在 2963cm⁻¹处出现了甲基的 C-H伸缩振动吸收;在 1255cm⁻¹处也出现了 -CH₃ 反对称变形的微弱吸收;在 849和 759cm⁻¹处也出现了 -Si(CH₃)₃ 中的 Si-C键吸收,说明表面修饰后的 CaCO₃ /SiO₂ 复合粒子已经引入了疏水性的甲基.所以 CaCO₃ /SiO₂ 复合粒子的疏水性比其前驱体有了一定程度的提高,如图 3d在 3450cm⁻¹处的吸收峰已明显比 c的有所减弱,并且在 950cm⁻¹处的 Si-OH吸收峰也显著地减弱.说明经修饰后 SiO₂ 表面的羟基大部分已经与

表 1 复合粒子的能谱分析结果

Table 1 EDS analysis of CaCO₃ /SiO₂ composite particles

Element	Sample	Before modified		After modified	
		wt%	at%	wt%	at%
C		40.28	52.96	54.63	65.68
O		38.34	37.84	32.23	29.09
Si		4.59	2.58	3.22	1.65
Ca		16.79	6.62	9.92	3.57

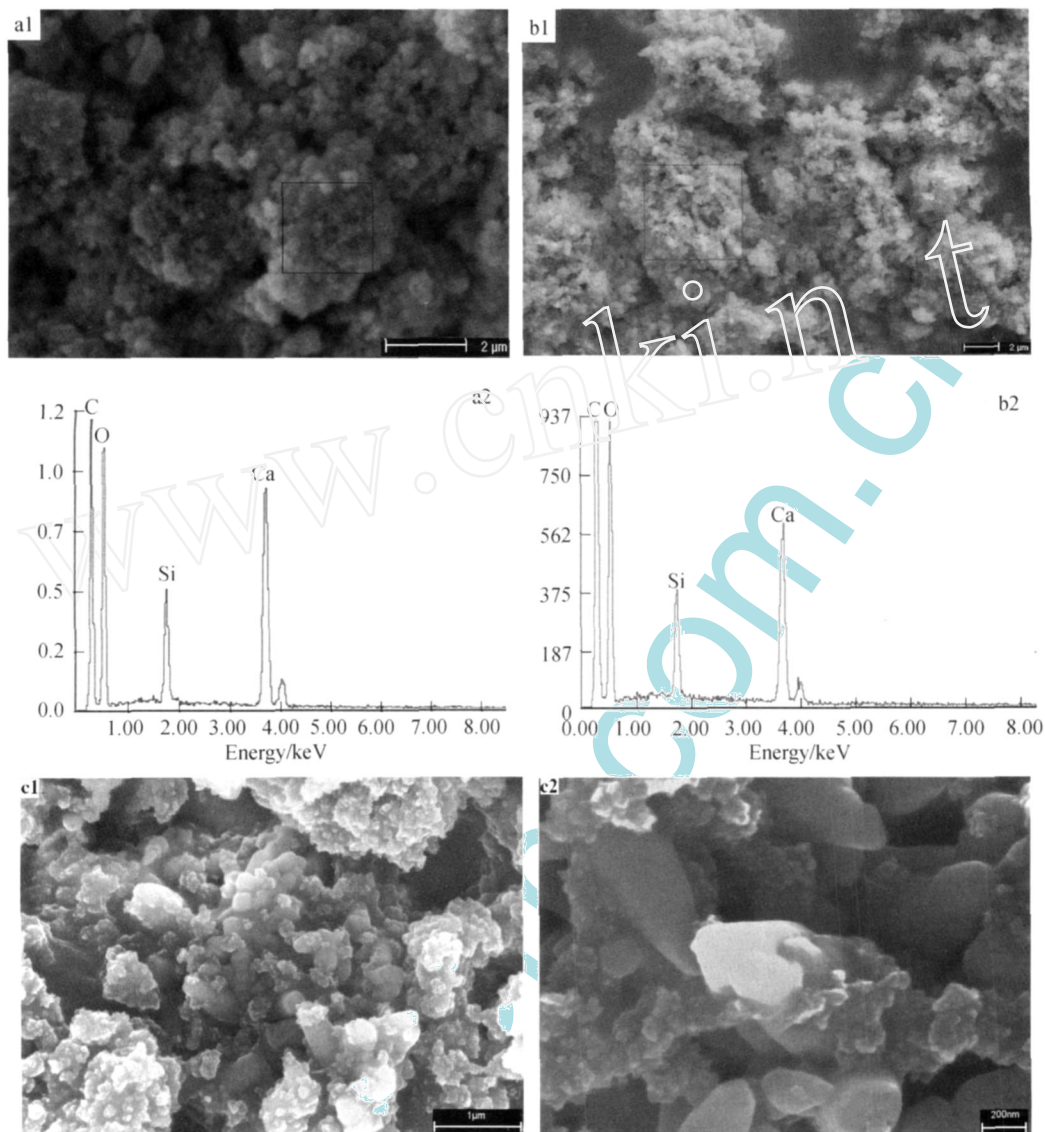


图 2 表面修饰前后复合粒子的扫描电镜照片和能谱分析结果

Fig 2 SEM images and EDS analyses of $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ composite particles

- a: $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ composite particles without modification
- b: $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ composite particles modified with HMDs
- c: $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ composite particles with weight ratio of 10 to 1

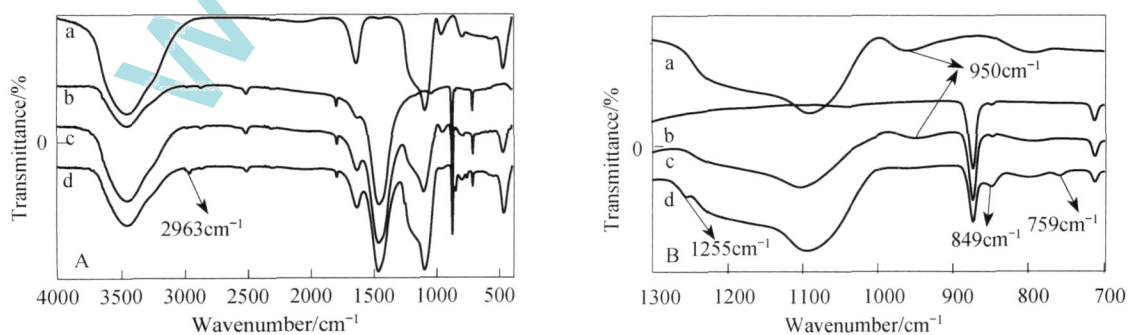


图 3 复合粒子的红外光谱图

Fig 3 FTIR of composite particles

- a) SiO_2 ; b) CaCO_3 ; c) $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ composite particles without modification;
- d) $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ composite particles modified with HMDs (B is partial magnified image of A)

HMDS水解的硅醇发生了脱水缩合反应,但仍保留一小部分羟基的存在.这有利于在制备超疏水涂层过程中与聚二甲基硅氧烷中的端羟基进一步发生缩合,保证了涂层在自组装交联之后具有优良的力学性能.

2.3 涂层的表面微观结构及疏水性能

将制备的 CaCO₃/SiO₂ 复合粒子与经过同样表面修饰的 CaCO₃ 和 SiO₂ 分别制备涂层,用 SEM 和 AFM 观察了其微观结构形貌,并测量了各自的水接触角,如图 4 所示.同时利用 AFM 分析软件得到了各涂层的表面粗糙度参数,见表 2 从图 4a, 4b 可以看出,虽然它们分别是由 SiO₂ 和 CaCO₃ 的单一粒子制备的涂层,但是它们在涂层中并非是以粒径相等的颗粒进行排列. a 中大部分是以 50nm 左右的颗粒分布,但也有部分颗粒粒径可达 150nm.这可能是由于在表面修饰改性过程中, SiO₂ 表面羟基自缩合反应造成部分 SiO₂ 粒径增大的结果.单一的 CaCO₃ 粒子的涂层(图 4b)中也出现了类似的情况,在微米级的突起间隙中也存

在有大量亚微米级的突起.更重要的原因是由于 CaCO₃ 粒子本身呈纺锤型,其在涂层表面的排列方式不同时,也会造成在表面上看到的是大小不一的颗粒.由 CaCO₃/SiO₂ 复合粒子制备的涂层则表现为由粒径大约 2~3μm 的突起均匀排布(图 4c1).将该微米级的突起放大后可以看出,它们又是由纳米或亚微米级的小突起组成(图 4c3),呈现出了类荷叶的微米-纳米复合粗糙结构.

从表 2 中的数据可以看出, SiO₂、CaCO₃ 和 CaCO₃/SiO₂ 复合粒子的涂层的平均粗糙度 S_a、粗糙度均方根 S_q 和微观不平度十点高度 S_z 均随粒子粒径的增大而增大,而粗糙度因子 r_f 则呈先减后升的趋势.根据 Wenzel 方程 $\cos \theta_r = r \cos \theta$, r 为固体的粗糙度因子,即实际表面积与表观表面积之比^[19].对于粗糙表面, r > 1, r 越大则表面的水接触角越大,疏水性越强.而从表 2 中的数据可知,各涂层的接触角数据与公式推导的规律并不相符.同时也可以看出,用 Wenzel 方

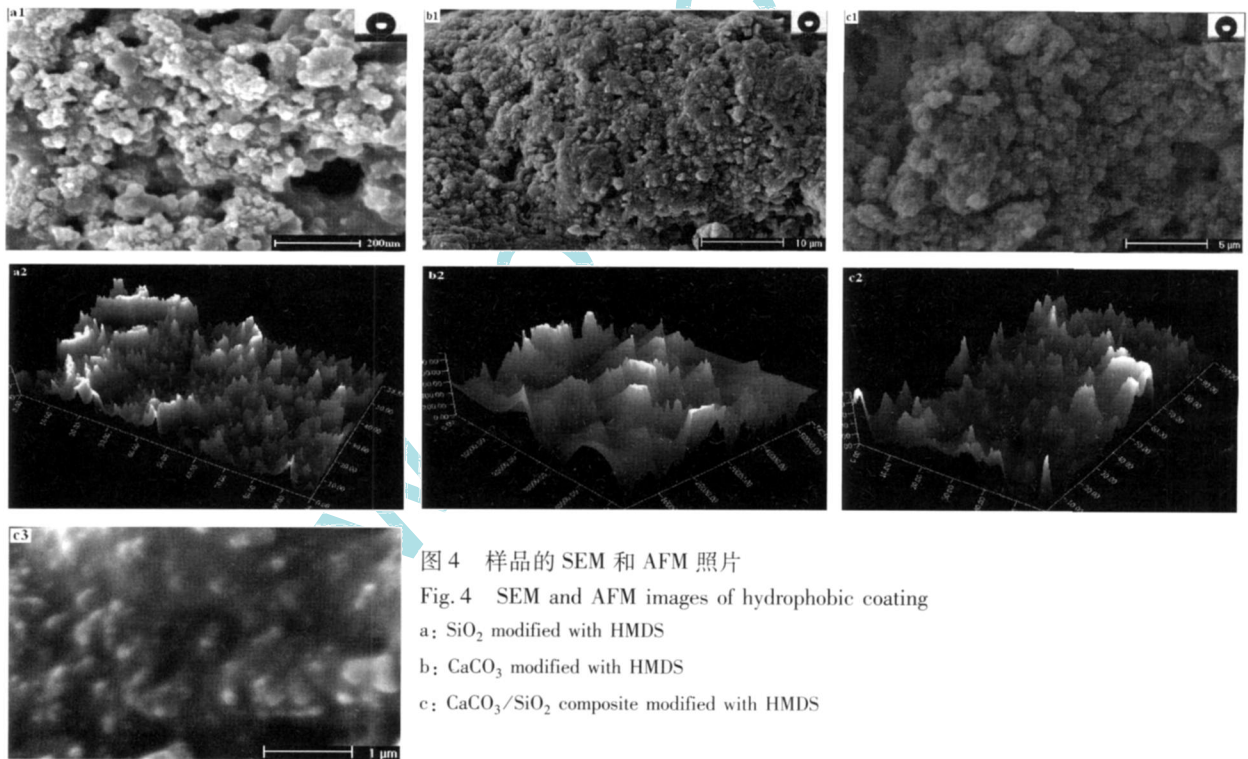


图 4 样品的 SEM 和 AFM 照片
Fig.4 SEM and AFM images of hydrophobic coating
a: SiO₂ modified with HMDS
b: CaCO₃ modified with HMDS
c: CaCO₃/SiO₂ composite modified with HMDS

表 2 不同涂层的表面粗糙度参数和水接触角

Table 2 Various roughness parameters and water contact angles(WCA) of samples^{*}

	S _a /nm	S _q /nm	S _{dr}	S _z /nm	Measured WCA (±2°)	Calculated WCA (Wenzel, ±2°)	Sliding angle (5μL)	f
Surface with SiO ₂	98.3	127	22.3	694	135	97.1	34	0.3258
Surface with CaCO ₃	151	235	7.32	1120	157	96.2	16	0.0884
Surface with CaCO ₃ /SiO ₂	201	261	52.7	1860	169	98.9	2	0.0186

* The maximum WCA of PDMS is 95.8°^[41]; $R = 1 + S_{dr}/100$ ^[20]; S_a, S_q, S_{dr} and S_z are roughness average, root mean square surface area ratio and ten point height, respectively

程计算出来的接触角与实际测量值相差甚大. 说明 Wenzel 模型并不能较好地描述这几种涂层表面的润湿情况. 尤其是 SiO_2 和 CaCO_3 单一粒子的涂层, 本实验结果与相关的文献报道^[19]结果: 单一粒子组成的粗糙表面的润湿性能符合 Wenzel 模型并不相同. 这是由于在实际的涂层中, 由于粒子的部分团聚 (SiO_2) 或不同的排列方式 (CaCO_3) 造成了具有非均一粒径的实际效果, 所以 SiO_2 和 CaCO_3 单一粒子的涂层的静态水接触角分别达到了 135° 和 157° . Cassie 认为: 当粗糙度因子超过一定值时, 液体在粗糙表面上的接触是一种复合接触. 液滴并不能完全进入涂层表面颗粒间的凹槽, 从而在其中截留一部分空气, 形成了固-液-气之间的三相接触^[21]. 由于液滴下面截留有一部分空气, 从而减小了液滴与固体间的接触面积, 随着接触角的增大而滚动角降低. 根据 Cassie 方程 $\cos \theta_r = f \cos \theta + f - 1$ (f 为液体的接触面积分数, 等于液体与固体接触面积与总接触面积之比) 可以算出各涂层的水接触面积分数. 由于 SiO_2 粒子的涂层的水接触面积分数为 32.58%, 所以虽然它具有较大的静态接触角, 但同时具有较高的滚动角, 因而并不具有真的超疏水性能和自清洁性能. 而对于 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 复合粒子的涂层, 其水接触面积分数仅为 1.86%, 也即它截留有 98.14% 的空气. 水在涂层表面并没有渗入到颗粒间的缝隙中, 而是被截流的空气垫托起, 所以水滴在该涂层表面很容易滚动, 其滚动角仅为 2° .

3 结论

1) 通过简单的预制复合粒子和自组装技术, 制备出了静态接触角达 169° 而滚动角仅为 2° 的优良超疏水涂层, 且整个制备工艺简单, 易于在实际生产生活中的应用.

2) 通过对各涂层的表面微观结构、表面粗糙度和疏水性能表征和分析发现: 具有不同粒径粒子制备的涂层, 其表面润湿行为能较好地符合 Cassie 模型. 但只有大小不一的粒子在表面形成草莓型结构, 构筑成具有不同等级的粗糙结构时, 才能获得较小的

滚动角, 制备出真正意义上的超疏水涂层.

参考文献:

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. *Planta*, 1997, **202** (1): 1-8
- [2] Neinhuis C, Barthlott W. *Annals of Botany*, 1997, **79** (6): 667-677.
- [3] Sun T L, Lin F, Jiang L. *Acc Chem Res*, 2005, **38** (8): 644-652
- [4] Murase H, Fujibayashi T. *Prog Org Coatings*, 1997, **31** (1-2): 97-104.
- [5] Nishino T, Meguro M, Nakamae K. *Langmuir*, 1999, **15** (13): 4321-4323.
- [6] Kijlstra J, Reihs K, Klamt A. *Colloids and Surface A*, 2002, **206** (1-3): 521-529.
- [7] Wenzel R N. *J. Phys Chem*. 1949; **53** (9): 1466-1467.
- [8] Youngblood J P, McCarthy T. *J. Macromolecules*, 1999, **32** (20): 6800-6806
- [9] Feng L, Li S H, Li Y S, et al. *Adv Mater*, 2002, **14** (24): 1857-1860.
- [10] Li H J, Wang X, Feng L, et al. *Angew Chem., Int Ed*, 2001, **40** (9): 1743-1746.
- [11] Eiji H, Shinobu F, Itaru H. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127** (39): 13458-13459.
- [12] Feng X J, Feng L, Jin M H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126** (1): 62-63.
- [13] Ma M L, Mao Y, Rutledge G C, et al. *Macromolecules*, 2005, **38** (23): 9742-9748.
- [14] Morra M, Occhiello E, Garbassi F. *Langmuir*, 1989, **5** (3): 872-876.
- [15] Morra M, Occhiello E, Garbassi F. *J. Colloid Interface Sci*, 1989, **132** (2): 504-508.
- [16] Erbil H Y, Demirel A L, Avci Y, et al. *Science*, 2003, **299** (28): 1377-1380.
- [17] Wu X D, Zheng L J, Wu D. *Langmuir*, 2005, **21** (7): 2665-2667.
- [18] 李凤生, 杨毅. 纳米/微米复合技术及应用. 北京: 国防工业出版社, 2002: 15-41.
- [19] 曲爱兰, 文秀芳, 皮丕辉, 等 (QU Ai-Lan, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2008, **23** (2): 373-378.
- [20] Jouko P, Mikael J, Sami A, et al. *Langmuir*, 2004, **20** (22): 9428-9431.
- [21] Cassie A B D, Baxter S. *Trans Faraday Soc.*, 1944, **40**: 546-551.