

复合粒子涂膜表面疏水性能分形评价

曲爱兰¹ 程江² 杨卓如^{*2}

(¹暨南大学生命科学学院化学系, 广州 510632)

(²华南理工大学化工学院, 广州 510640)

摘要: 采用接枝法和非均相乳液聚合与溶胶-凝胶法相结合技术, 制备了不同形状的复合粒子, 经低表面能的物质修饰后, 其涂膜表面具有超疏水性。采用分形理论对涂膜表面疏水性进行评价, 用分形维数表征涂膜表面微观形貌与疏水性能之间的关系, 结果表明对于粗糙结构表面, 分形维数较粗糙度因子能更好地反映表面形貌对水接触角的影响。

关键词: 分形理论; 复合粒子; 疏水性

中图分类号: O647.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)04-0615-06

Hydrophobicity on Film Surfaces with Composite Particles Estimated by Fractal Theory

QU Ai-Lan¹ CHENG Jiang² YANG Zhuo-Ru^{*2}

(¹Department of Chemistry, College of Life and Science Technology, Jinan University, Guangzhou 510632)

(²The School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract: Composite particles were prepared by grafting method and emulsion polymerization combined with sol-gel method. Hydrophobicity was shown on the film surface with composite particles after modification by material with low surface energy. Fractal theory was used to estimate the hydrophobicity and the relation between the surface morphologies and hydrophobicity was characterized by fractal dimension. The results show that fractal dimension can be more appropriate than roughness factor for characterization the morphology effect on hydrophobicity.

Key words: fractal theory; composite particles; hydrophobicity

0 引言

分形理论及其方法正被人们用于各个领域的研究中^[1]。在材料科学领域存在着大量的分形图像, 这些分形图像一般携带着材料内部的大量信息。计算机技术使得大量的统计计算可以在计算机上快速实现, 从而可以快速计算出无规分形维数。对各种材料的分形维数进行比较分析, 可以得到材料制备过程中的一些重要信息并反馈到制备中, 从而来分析和证实材料的制备过程。

Herminghaus 等^[2]认为任何粗糙表面都可以用

分形结构来描述, 用分形维数定量表征涂膜表面微观形貌与性能之间的关系不仅可以量化描述材料表面的微观形貌, 还可将分形维数作为疏水性能指标的参考。但目前对于双尺寸结构的粗糙表面疏水性的分形评价尚未见报道。在文献^[3]中我们探讨了 SiO₂ 粒子的粒径和形状与表面微观结构、表面粗糙度和表面疏水性能的关系, 结果表明复合粒子在膜表面的无规则排列赋予涂膜表面不同等级的粗糙度, 使得单纯的粗糙度因子不能反映水接触角的变化。本文采用分形理论方法对几种具有双尺寸结构的复合粒子涂膜的表面进行疏水性能分形评价, 表明分形

收稿日期: 2009-10-27。收修改稿日期: 2010-01-07。

*通讯联系人。E-mail: zhryang@scut.edu.cn

第一作者: 曲爱兰, 女, 42 岁, 高级工程师; 研究方向: 精细化工。

维数比粗糙度因子可更好地评价表面的疏水性能。

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸十二氟庚酯($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHFCF}(\text{CF}_3)_2$, DFMA, 哈尔滨雪佳集团); 甲基丙烯酸酞氧基丙基三异丙氧基硅烷(MAPTIPS, C-1757, 美国 Acros Organic 公司); 十三氟辛基三乙氧基硅烷(FAS-13, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 广州坚毅化工新材料有限公司); 甲基三乙氧基硅烷(MTEOS, 湖北应城德邦化工新材料有限公司); 甲基丙烯酸酞氧基丙基三乙氧基硅烷(MPS, KH-570, A-174, 广州兆成有机硅有限公司), 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 丙烯酸丁酯(BA), 甲基丙烯酸(MAA), 甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA), 过硫酸钾(KPS), 碳酸氢钠(NaHCO_3), 辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10), 烯丙氧基壬基酚聚氧乙烯醚磺酸铵(DNS-86), 均为国产化学纯试剂, 改性纳米 SiO_2 水溶液根据 Stöber 法^[4]制备。

1.2 含氟硅丙烯酸乳液的制备

在装有搅拌、回流冷凝管、温度计的四口瓶中加入去离子水、部分乳化剂、pH 值调节缓冲剂 NaHCO_3 (pH=6.5), 均匀搅拌, 升温至 75 °C, 滴加预乳化好的种子单体和引发剂水溶液, 当种子形成, 升温至 80 °C, 开始连续滴加一次壳预乳化单体和含氟硅的二次壳乳化单体, 并同步滴加引发剂水溶液。用 3~4 h 滴加完毕后, 继续恒温反应 4 h, 冷却降温至 40 °C 以下用氨水将乳液的 pH 值调至 7 左右, 得到稳定的乳液。

1.3 改进 sol-gel 法与乳液聚合法结合制备疏水性草莓形乳胶粒

首先采用乳液聚合的方法制备表面含羟基的乳胶粒。在装有搅拌、回流冷凝管、温度计的四口瓶中加入含少量无水乙醇的改性纳米 SiO_2 水溶液中($m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{EtOH}}=75/5$), 加入总溶液量 4 的乳化剂($m_{\text{OP-10}}/m_{\text{DNS-86}}=1$)和 pH 值调节缓冲剂, 机械搅拌分散 1 h, 升温至 75 °C, 加入总溶液量 20% 单体混合物 (32% MMA, 32% BA, 8% HEMA, 20% DFMA 和 8% MAPTIPS)和引发剂水溶液, 用 2 h 滴加完毕后, 继续恒温反应 6 h, 冷却至 40 °C 以下得到稳定的乳液。

取上述乳液 100 mL, 加水 100 mL 稀释(固含量大约为 14wt%), 然后用碳酸氢钠调节 pH=8.5~9, 将 MTEOS、TEOS 和 FAS-13 的混合物($m_{\text{MTEOS}}:m_{\text{TEOS}}$:

$m_{\text{FAS-13}}=3:2:0.5$)缓慢滴加到乳液中, 室温下搅拌 12 h, 滴加水解的 MPS 继续维持搅拌 12 h。最后加入 KPS 升温至 80 °C 反应 2 h 促进二氧化硅粒子和乳胶粒的共缩聚。

1.4 接枝法制备复合乳胶粒

在 500, 170 和 80 nm 的 SiO_2 醇溶液中分别加入硅烷偶联剂 KH-560, 室温搅拌 12 h, 加入量为 SiO_2 量的 80%, 得到表面具有环氧基团的 SiO_2 。在 170, 100, 80 和 50 nm 的 SiO_2 醇溶液中分别加入硅烷偶联剂 KH-550, 室温搅拌 12 h, 加入量为 SiO_2 量的 40%, 得到表面具有氨基基团的 SiO_2 。将表面具有环氧基团的醇溶胶和表面具有氨基基团的醇溶胶混合搅拌, 升温至 80 °C, 维持 4 h, 得到不同形状的复合粒子。

将制备的不同大小及形状的复合粒子的 SiO_2 醇溶液浓缩抽真空让部分乙醇挥发, SiO_2 的含量浓缩为 5%。将该分散液均匀地涂敷在表面干净的载玻片上, 室温下干燥 6 h。将薄膜表面浸涂氟代烷基硅氧烷 FAS-13, 在 100 °C 烘干 1 h, 氟硅氧烷通过自组装^[5-8]在涂膜表面形成一层低表面能自组装层。

1.5 表征

涂膜表面的微观结构表征: 将乳液成膜, 室温下干燥 48 h, 采用 LEO 1530VP(德国 LEO 公司)场发射扫描电子显微镜(SEM)分析观察薄膜表面的微观结构。用原子力显微镜(AFM, CSPM2000)观察乳液膜表面形态和表面粗糙度。

水接触角(CA)测定: 用德国 Dataphysics 公司的 OCA-15 型接触角测定仪, 测定水在不同膜上的水接触角。滴液经微注射器排出, 滴量为每滴 2~6 μL , 滴液平衡时间以接触角读数基本不变为准, 每个试样测定点为 5 个, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 光滑含氟硅乳液涂膜表面疏水性理论分析

本实验中的氟硅丙乳液膜表面粗糙度因子值为 1.02, 基本类似于光滑表面, 其对水的接触角为 106°, 这是因为纯氟化聚合物的表面分别由 $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{Si-O}$ 和 $-\text{COO}$ 基团与液体接触。对于最简单的由 N 相组成的化学不均一的分子尺度平整表面, 润湿性由方程(1)计算^[9],

$$(1+\cos\theta)^2 = \sum_{i=1}^N f_i(1+\cos\theta_i)^2 \quad (1)$$

式中, θ 是化学不均一的理想平滑表面的平衡

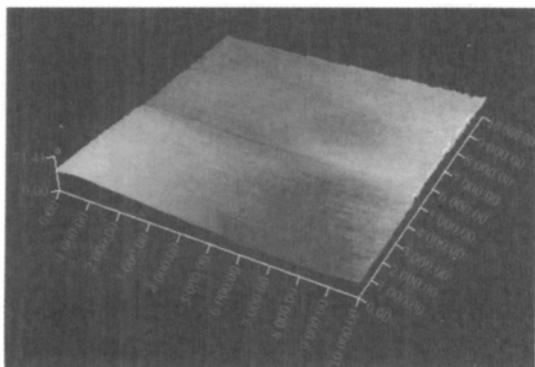


图 1 氟硅丙乳液膜表面 AFM 图

Fig.1 AFM image of fluoro-siloxane-acrylates film

接触角; θ_i 是占有面积分数为 f_i 的某种纯的化学均

一相的接触角, $\sum_{i=1}^N = 1$ 。

采用 XPS 测定技术可获得共聚物 (该样品为氟

单体 DFMA 含量 30.0%, 含 6.0% C-1757 的氟硅丙乳液膜) 表面的元素组成信息, 测试结果见表 1。根据共聚物的组成和结构, 结合 XPS 能谱分析^[10], 推断表面化学基团包括 $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{Si-O}$ 和 $-\text{COO}$, 由 XPS 分析结果得到的表面 F、C、O、Si 元素含量, 可以估算其组成比例的估算结果见表 1。将上述数据代入方程(1), 可得

$$(1+\cos\theta)^2 = \sum_{i=1}^N f_i (1+\cos\theta_i)^2 = 0.318 \times (1+\cos 120^\circ)^2 + 0.037 \times (1+\cos 105^\circ)^2 + 0.495 \times (1+\cos 111^\circ)^2 + 0.025 \times (1+\cos 102^\circ)^2 + 0.125 \times (1+\cos 72^\circ)^2 = 0.5335$$

$$\cos\theta = -0.2696 \quad \theta = 105.6^\circ$$

利用该方程计算得到的光滑含氟硅聚合物表面的水接触角与实验测试结果十分接近。

表 1 氟硅丙乳液膜表面元素含量及基团含量

Table 1 Atoms content and the groups on film surface

Atoms content on film surface / atom%	Surface group	Measured content of surface groups / %	Theoretical water contact angle / (°)
F 28.7	$-\text{CF}_3$	31.8	120
C 59.1	$-\text{CF}$	3.7	105
O 10.5	$-\text{CH}_3$	49.5	111
Si 1.6	$-\text{Si-O}$	2.5	102
	$-\text{COO-}$	12.5	72

2.2 粗糙表面疏水性能分形评价

从目前的研究状况来看, 材料界面中应用分形理论不外乎以下几个步骤: (1) 采集材料表面的微观形貌; (2) 利用计算机图像处理技术或其他方法提取分形线并计算其分维; (3) 寻找分维与物理量(材料性能)之间的关系。常用的方法有计盒数法、Sandbox 法和小岛法^[11]。

本文基于计盒数法和 Sandbox 法, 利用图像处理软件 Photoshop 对双尺寸粗糙结构涂膜表面的 SEM 照片进行处理。图 2 是根据 1.3 方法制备的含草莓型粒子的氟化聚合物/二氧化硅复合乳液膜的

扫描电镜图, 可看到涂膜表面由 130 nm 左右的乳胶粒子组成, 该粒子表面覆盖 20 nm 左右细小的团聚体(称为双尺寸结构粒子)。首先对图 2a 采用盒计数法估算分形维数。图像的像素为 1024, 不断缩小其像素, 通过 Photoshop 软件进行网格覆盖计数, 得到网格边长 r 和覆盖双尺寸粒子的网格数 $N(r)$ 之间的一系列对应值, $N(r) \propto (1/r)^D$, 然后以 $\lg r$ 为横坐标, $\lg N(r)$ 为纵坐标, 利用 Origin 软件进行线性拟合, 如图 3, 得到直线的斜率 B 为 -2.64 , 从而得到分形维数为 2.64。从拟合数据看偏差为 5.1%。

根据 Sandbox 法, 利用图 2 中不同的放大倍率

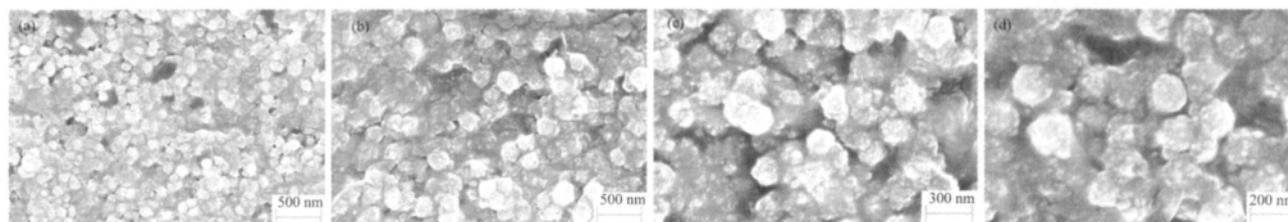


图 2 双尺寸粗糙结构膜表面的不同放大倍率 SEM 图

Fig.2 SEM images of film surface with dual size composite particles

图,采用一种相对改变码尺的计算方法,即实际上固定码尺为象素,而通过改变图像大小而相对地改变码尺,方框边长 r 的变化范围为 200~2000 nm,计数覆盖的双尺寸粒子数目,得到一系列以不同测量长度为单位的数据, $N \propto r^D$, 并利用这些数据分析拟合了双对数坐标曲线如图 4,求得直线斜率 B 为 2.65, 即得图形分维值为 2.65。

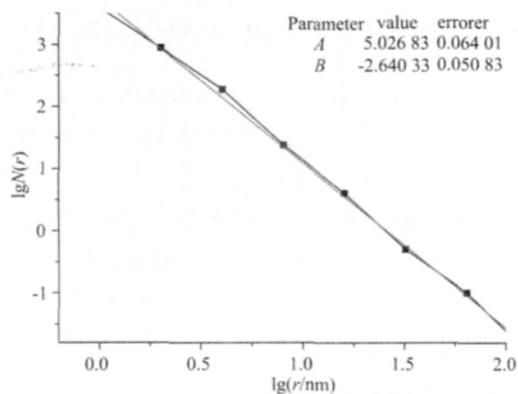


图 3 计盒数法分形维数拟合曲线
Fig.3 Fitting curve of fractal dimension

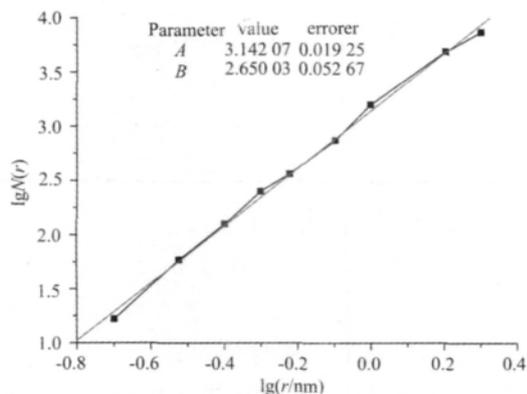


图 4 Sandbox 法分形维数拟合曲线
Fig.4 Fitting curve of fractal dimension by Sandbox method

虽然由于计数过程中还存在一定的误差,并且估算是在假定大颗粒表面覆盖的小粒子数是均匀的基础上进行的,但通过两种方法得到的分形维数非常接近,说明通过图像处理软件 Photoshop,这两种分形方法还是比较适用的。

对接枝法制备的复合粒子涂膜表面的 AFM 图(图 5),采用小岛法估算分形维数。规则图形(如圆、正方形等)的周长 P 与测量单位尺寸 ε 的一次方成正比,而面积 A 则与 ε 的二次方成正比。对于在二维空间的不规则分形的周长和面积的关系显然要复杂一些。Mandelbrot 提出,应该用分形周长曲线来代

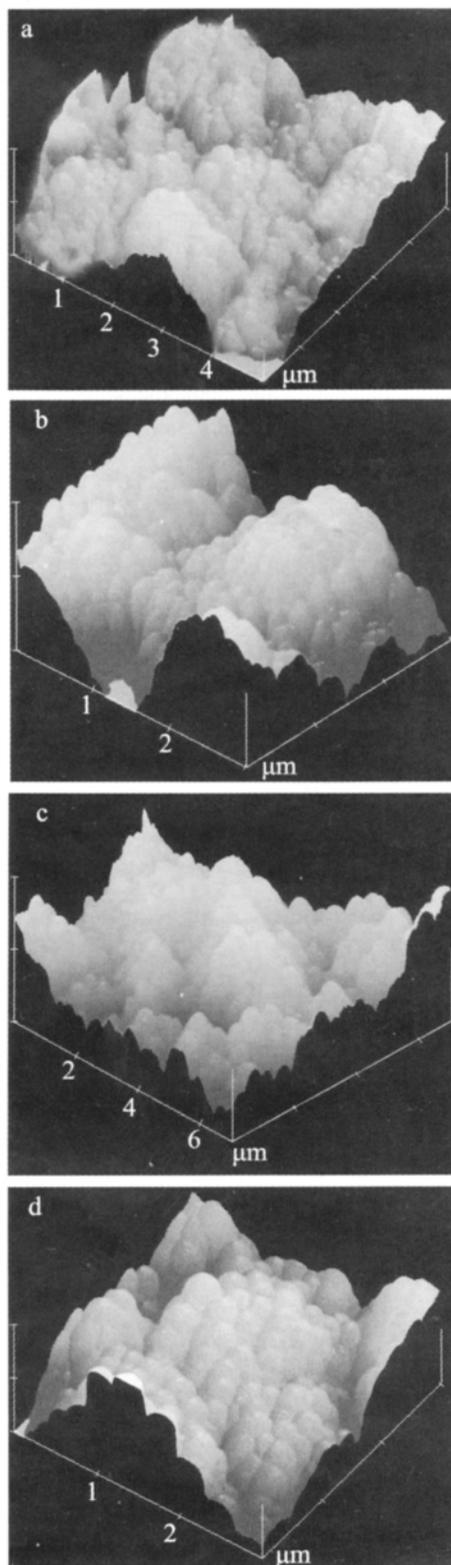


图 5 包含不同粒子涂膜表面的 AFM 图
Fig.5 AFM images of the films containing different particles

替原来的光滑周长,从而给出下属关系式^[11]:

$$[P(\varepsilon)]^{1/D} = a_0 \varepsilon^{(1-D)/D} [A(\varepsilon)]^{1/2} = a_0 \varepsilon^{1/D} \varepsilon^{-1} [A(\varepsilon)]^{1/2} \quad (3)$$

这里的分维 D 大于 1(周长光滑时 $D=1$), a_0 是和岛的形状有关的常数, ε 是测量尺寸, 一般取 ε 为小于 1 的数值, 使因子 $\varepsilon^{(1-D)/D}$ 随测量尺寸 ε 减小而增大。上述关系取对数后得到:

$$\frac{\lg[P(\varepsilon)/\varepsilon]}{D} = \lg a_0 + \lg \left[\frac{A(\varepsilon)^{1/2}}{\varepsilon} \right] \quad (4)$$

测得数据后, 作 $\lg[P(\varepsilon)/\varepsilon] \sim \lg[A(\varepsilon)^{1/2}/\varepsilon]$ 图, 从其中直线部分的斜率的倒数, 可以得到分维 D_0 。对于三维空间不规则的粗糙曲面(表面积-体积法), 推广上述关系为:

$$[A(\varepsilon)]^{1/D} = a_0 \varepsilon^{(2-D)/D} V(\varepsilon)^{1/3} \quad (5)$$

上式取对数得到

$$\frac{\lg[A(\varepsilon)/\varepsilon^2]}{D} = \lg(a_0) + \lg[V(\varepsilon)^{1/3}] \quad (6)$$

对于图 5 中的 AFM 图利用 Photoshop 软件, 采用表面积-体积法计算得到关于 $A(\varepsilon)/\varepsilon^2 \sim V(\varepsilon)^{1/3}$ 的一组数据, 取对数后, 用 Origin 进行线性回归, 估算的分形维数分别为 2.43, 2.50, 2.62 和 2.53。

2.3 涂膜表面疏水性与分形维数的关系

对于平整光滑的表面, 其润湿性可以利用接触角通过 Young 方程来评价^[12], $\cos\theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$, 式中 γ_{SV} 、 γ_{SL} 和 γ_{LV} 分别代表固-气、固-液、液-气界面的界面张力。Young 方程只适用于化学组成均一和无限平坦的理想固体表面。对于粗糙的固体表面, 则必须考虑粗糙度对疏水性能的影响。Wenzel 对 Young 方程进行了修改, 考虑了表面粗糙度因子对疏水角的影响, 给出了如下关系式^[13]: $\cos\theta_r = r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma_{LV} = r\cos\theta$, 式中 r 为固体表面的粗糙因子, 定义为粗糙表面的实际表面积与表观表面积的比值。

对于不规则组成的分形结构, 可利用分形结构方程来计算粗糙因子。通过换算粗糙因子, 就可以得到分形结构的粗糙表面的接触角 θ_r 和光滑表面接

触角 θ_e 之间的关系^[14]:

$$\cos\theta_r = (L/l)^{D-2} \cos\theta_e \quad (7)$$

其中, $(L/l)^{D-2}$ 表示表面粗糙因子; L 和 l 分别表示具有分形结构表面的上限和下限的极限尺度; D 是分形维数。根据方程(7), Shibuichi 等^[15]对 $\cos\theta_e$ (图中的 $\cos\theta$) 与 $\cos\theta_r$ 之间的关系进行了预测。需要说明的是, 该方程必须满足以下 3 个条件: (a) l 必须远远大于表面上液滴分子的直径; (b) L 必须远远小于表面上液滴的直径; (c) 固体的表面张力是各向异性的, 与晶体的取向无关。同时, 上述公式仅仅只是经验性和模型化的结果。即使具有粗糙度相同的两个同种材料的表面, 各自呈现的疏水性质也不相同, 因为他们具有不同的表面形貌。

对于双尺寸分级粗糙表面的乳液涂膜, 由透射电镜和扫描电镜可知复合粒子核心粒子的粒径约 130 nm, 表面沉积的二氧化硅小粒子粒径约 20 nm, 因此分形结构表面的上限和下限的极限尺度分别对应大粒子的直径和二氧化硅的直径, 即 $L \approx 130$ nm, $l \approx 20$ nm。将前面通过简单分形盒计数法和 Sandbox 法估算的分形维数值分别代入式(7), 由实验知光滑含氟硅乳液涂膜表面的水接触角为 106° , 可得到复合乳液双尺寸分级粗糙表面的水接触角分别为 156° 和 159° 。将采用小岛法估算的分形维数值同样代入方程(7), 可得到相应的水接触角如表 2。可见估算值与实际测试结果都比较接近。说明对于分级粗糙结构表面, 分形维数较粗糙度因子能更好地反映表面形貌对水接触角的影响。

假定要实现水接触角大于 150° 的超疏水表面, 其分形维数与双级粗糙结构尺寸比的关系为 $(\frac{L}{l})^{D-2} =$

$\frac{\cos 150^\circ}{\cos 106^\circ} = 3.142$, 分形维数越大, 所需分形尺寸的上限比值越小。

表 2 分形尺寸与水接触角

Table 2 Fractal dimensions and water contact angles

Parameters	Fig.5a	Fig.5b	Fig.5c	Fig.5d
Upper limit size(L) / μm	2	2	3	2
Lower limit size(l) / nm	120	170	400	200
Fractal dimension(D)	2.43	2.51	2.62	2.53
Water contact angle / ($^\circ$)				
Found	168	173	174	170
Calcd. by Wenzel	115	116	113	114
Calcd. by fractal dimension	158	166	164	159

3 结 论

用分形方法进行了分维的计算及分形性的评价,结果表明:复合涂层表面的分级粗糙结构具有明显的分形特征,润湿行为符合以分形参数为基础建立的粗糙表面水接触角方程。对于分级粗糙结构表面,分形尺寸较粗糙度因子能更好地反映表面形貌对水接触角的影响。

参考文献:

- [1] LIU Ying(刘莹), HU Min(胡敏), YU Gui Ying(余桂英), et al. *Jiangxi Science(Jiangxi Kexue)*, **2006**,**24**(2):205-209
- [2] Herminghaus S. *Europhys. Lett.*, **2000**,**52**(2):165-170
- [3] QU Ai-Lan(曲爱兰), CHENG Jiang(程江), YANG Zhuo-Ru(杨卓如), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(10):1711-1716
- [4] Stöber W, Fink A. *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**,**26**:62-6
- [5] Pellerite M J, Wood E J, Jones V W. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(18):4746-4754
- [6] Brzoska J B, Ben Azouz I, Rondelez F. *Langmuir*, **1994**,**10**(11):4367-4373
- [7] Bunker B C, Carpick R W, Assink R A, et al. *Langmuir*, **2000**,**16**(20):7742-7751.
- [8] Song X, Zhai J, Wang Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(9):4048-4052
- [9] Kulinich S A, Farzaneh M. *Surf. Sci.*, **2004**,**573**:379-390
- [10] Qu A L, Cheng J, Yang Z, et al. *Colloids Surf. A*, **2009**,**345**(1/3):18-25
- [11] SUN Xia(孙霞), WU Zi-Qin(吴自勤), HUANG Yun(黄昀). *The Principle and Applications of Fractal Theory(分形原理及其应用)*. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, **2003**.
- [12] Adamson A W, Gast A P. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th.Ed. New York: John Wiley & Sons, **1997**.
- [13] Wenzel R N. *J. Phys. Colloid. Chem.*, **1949**,**53**:1466-1467
- [14] Onda T, Shibuichi S, Satoh N, et al. *Langmuir*, **1996**,**12**(9): 2125-2127
- [15] Shibuichi S, Onda T, Satoh N, et al. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**:19512-19517