

# 铝片表面碱式碳酸锌薄膜的制备及其修饰后的超疏水性能

闫巧枝,吕恒志,刘东晓

(平顶山工业职业技术学院机械工程学院,平顶山 467001)

**摘要:** 将纯铝片浸泡在弱碱性的金属盐溶液中,直接在纯铝片上原位生长出碱式碳酸锌薄膜,然后用硬脂酸无水乙醇溶液对该薄膜进行修饰,并对修饰前后薄膜的润湿性、微观形貌和化学成分进行了研究。结果表明:在铝片表面生成的碱式碳酸锌薄膜具有微纳米二元结构;该薄膜修饰前的接触角为 $0^\circ$ ,修饰后的接触角为 $163.1^\circ$ ,实现了由超亲水表面到超疏水表面的转变,这是因为吸附或接枝在薄膜表面上长的低表面能烷基长链改变了薄膜的润湿性。

**关键词:** 铝片;碱式碳酸锌;薄膜;修饰;超疏水表面

**中图分类号:** O631      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-3738(2013)012-0064-03

## Preparation of Zinc Carbonate Hydroxide Coating on Aluminum Surface and Its Superhydrophobic Properties after Modification

YAN Qiao-zhi, LÜ Heng-zhi, LIU Dong-xiao

(School of Mechanical Engineering, Pingdingshan Industrial College of Technology, Pingdingshan 467001, China)

**Abstract:** A pure aluminum sheet metal was put in a weakly alkaline metal salt solution, and a basic zinc carbonate coating grew on the pure aluminum sheet. Then the coating was modified with stearic acid ethanol solution, and the wettability, surface morphology and chemical composition of the coating before and after modification were studied. The results show that the basic zinc carbonate coating on aluminum surface had micro-nano binary structure, the contact angle of the coating before and after modification was  $0^\circ$  and  $163.1^\circ$ , respectively, which realized the transition from superhydrophilic surface to the superhydrophobic surface, this was because the long chain alkyl with low surface energy adsorbed or grafted on the coating surface changed the wettability of the coating.

**Key words:** aluminum sheet; zinc carbonate hydroxide; coating; modification; superhydrophobic surface

## 0 引言

超疏水表面技术的理论始于20世纪40年代,盛于90年代<sup>[1]</sup>。由于超疏水膜独特的表面特性,在国防、日常生活和众多工业领域有着广阔的应用前景,所以备受关注<sup>[2]</sup>。目前,该技术已成功应用于输油管道内壁、汽车挡风玻璃、日用品包装、轮船外壳及燃料储备箱、卫星天线等<sup>[3]</sup>。超疏水表面可以通过两种方法制备<sup>[4]</sup>,一种是在粗糙表面修饰低表面能的物质,另一种是在疏水表面(一般接触角大于 $90^\circ$ )构建粗糙结构。目前,对超疏水表面的研究取

得了一些成果,如,Crick等<sup>[5]</sup>利用化学气相沉积技术,Kang等<sup>[6]</sup>利用电纺技术,Bae等<sup>[7]</sup>利用溶胶-凝胶法,Genzer等<sup>[8]</sup>利用机械自组装单层膜(MAMs)法,Sarkar等<sup>[9]</sup>利用PTFE修饰经化学刻蚀法制备了超疏水表面。但仍存在一些问题有待解决,如,超疏水理论的模型与公式还只是经验性的结果,超疏水材料与基底结合力的问题,超疏水表面在长期使用过程中会聚集杂物而使其疏水性减弱甚至消失的问题<sup>[10]</sup>,以及制备工艺复杂、成本高,超疏水表面强度较低等问题。为了寻求一种简单有效的制备超疏水薄膜的方法,作者将纯铝片浸泡在弱碱性的金属盐溶液中,直接在纯铝片表面原位生长出了碱式碳酸锌薄膜,并采用硬脂酸无水乙醇溶液对薄膜进行

收稿日期:2012-11-30;修订日期:2013-09-06

作者简介:闫巧枝(1973—),女,河南许昌人,副教授,工程硕士。

修饰,研究了修饰前后薄膜的润湿性、微观形貌和化学成分。

## 1 试样制备与试验方法

### 1.1 试样制备

用JY-501型电子分析天平(精度为0.1 g)称量12 g的NaOH(纯度为96%)放入盛有200 mL蒸馏水的烧杯中配制NaOH溶液;然后将纯度为99.5%铝片放入无水乙醇中,用超声波清洗仪清洗、烘干后放入上述配置好的NaOH溶液中反应25~30 s,之后取出用大量蒸馏水清洗;称量3份6 g的硝酸锌(纯度为99%)分别放入3个盛有200 mL蒸馏水的烧杯中,再分别加入3.6,7.2,10.8 g尿素来配制尿素硝酸锌溶液,然后在这3个烧杯均放入4片铝片,并用聚乙烯封口膜封口;之后放入DHG-9035A型电热恒温鼓风干燥箱中,调整温度至90 °C,并实时观察反应;反应9 h和16 h后,于每个烧杯中分别取出2片铝片,置于60 °C的干燥炉中烘干,30 min后再放入0.005 mol·L<sup>-1</sup>的硬脂酸无水乙醇溶液中进行表面处理,处理9 h后取出,然后用大量无水乙醇喷洗,再置于80 °C的电热恒温鼓风干燥箱中,烘干后即在铝片上制得了具有超疏水表面的碱式碳酸锌薄膜。

### 1.2 试验方法

将10 μL的二次蒸馏水滴在上述所制备的超疏水碳酸锌薄膜表面,用DSA100型接触角测量仪(精度为0.01°)测5个不同点的接触角,取平均值<sup>[11]</sup>;将疏水碳酸锌薄膜表面喷金后,用JSM-5600LV型低真空扫描电子显微镜(SEM)观察其表面形貌<sup>[12]</sup>;用X射线衍射仪(XRD)测薄膜的晶体结构,并通过硬脂酸修饰前后薄膜的XPS谱和C<sub>1s</sub>谱来分析薄膜表面的化学成分。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 XRD谱

由图1可以看出,除了在38.51°,44.74°,65.13°,78.25°,82.44°处出现了较强的基底铝的特征峰之外,图中标注“\*”的峰,分别是2θ为12.98°,23.98°,27.95°,30.93°,32.71°,36.74°,57.89°,59.49°的归属于碱式碳酸锌的特征衍射峰(JCPDS卡片号:3-787),这表明铝片表面上的物质为碱式碳酸锌。

### 2.2 SEM形貌

图2中的微球体表面分布着无数毛尖茶叶状的

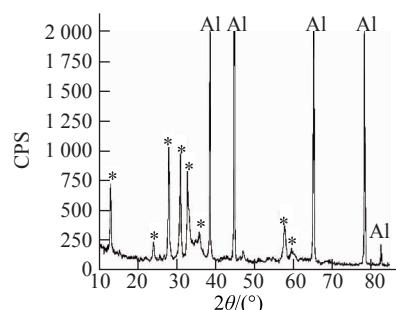
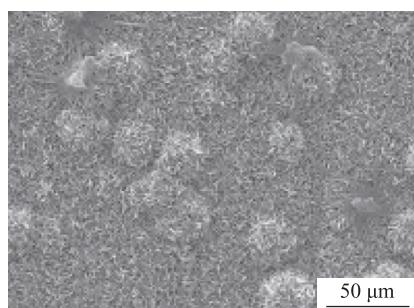
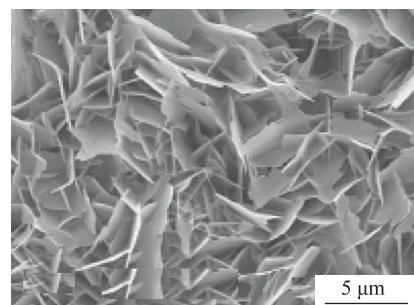


图1 铝片表面碱式碳酸锌薄膜的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of zinc carbonate hydroxide coating on aluminum sheet surface



(a) 低倍



(b) 高倍

图2 修饰后碱式碳酸锌薄膜的SEM形貌

Fig. 2 SEM images of zinc carbonate hydroxide coating after modification: (a) at low magnification and (b) at high magnification

纳米纤维,这些纳米纤维自球心向外层叠交叉生长,纤维与纤维之间也形成了多孔的微结构,这种微纳米的复合结构具有超疏水性。

### 2.3 润湿性能

由图3(a)可见,当水滴滴在未经修饰的碱式碳酸锌薄膜表面时,水滴很快就铺展开来,此时的接触角为0°,显示出了超亲水的性能;由图3(b)可见,当水滴滴在修饰后的碱式碳酸锌薄膜表面时,水滴在薄膜上呈现出了很好的圆球状,显示出了超疏水的性能,经多次测量可知水滴在此表面上的接触角为163.1°。

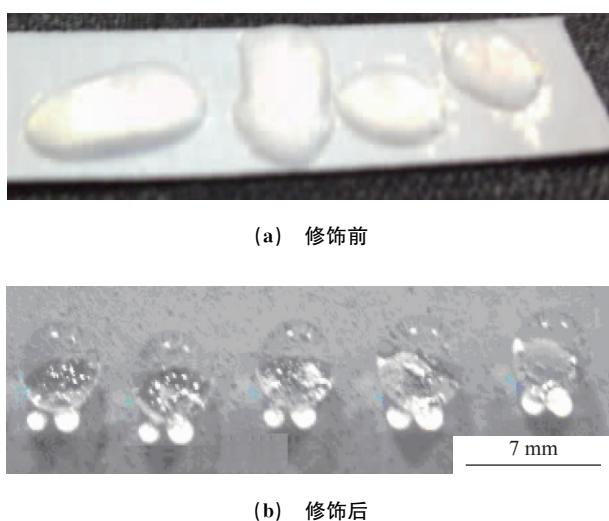


图3 修饰前后碱式碳酸锌薄膜的润湿性能  
Fig. 3 Wetting performance of basic zinc carbonate coating before (a) and after (b) modification

## 2.4 化学成分

由于硬脂酸修饰前后的碱式碳酸锌薄膜表面的化学成分对其表面的润湿性能有决定性影响,故对其进行化学成分分析。由图4可见,硬脂酸修饰前后薄膜表面都含有碳、氧、铝三种元素,修饰后的C<sub>1s</sub>峰明显增强,这很可能是硬脂酸修饰在薄膜表面而形成的结果。

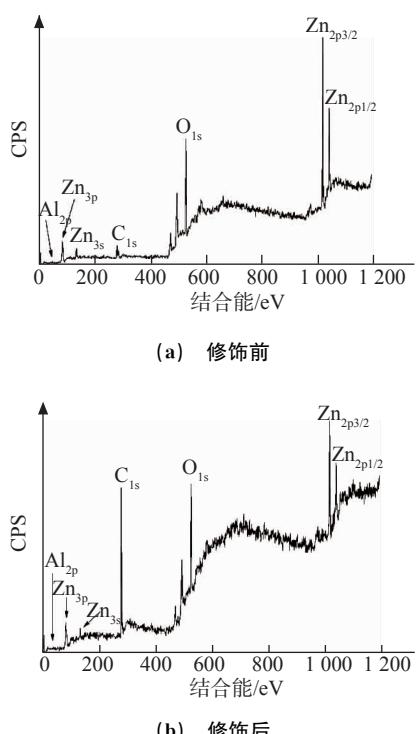


图4 修饰前后碱式碳酸锌薄膜的XPS谱  
Fig. 4 XPS spectra of zinc carbonate hydroxide coating before (a) and after (b) modification

为了进一步了解硬脂酸修饰前后薄膜润湿性与表面化学成分的关系,继续研究硬脂酸修饰前后薄膜表面的C<sub>1s</sub>谱。由图5可见,C<sub>1s</sub>谱可以进一步分解为结合能分别位于284.6, 286.0, 288.7 eV的三种不同的碳峰<sup>[5]</sup>:C—C/C—H, C—O和C=O。硬脂酸修饰前,薄膜表面碳的原子分数为10.08%,其中C—C/C—H为52.9%,C—O为10.3%,C=O为36.8%;硬脂酸修饰后,其表面碳的原子分数为34.73%,其中C—C/C—H为80.3%,C—O为7.1%,C=O为12.6%。这表明,经硬脂酸修饰后,长的烷链确实吸附或者接枝在薄膜表面,而且正是薄膜表面上这些低表面能的烷基长链改变了薄膜的润湿性。

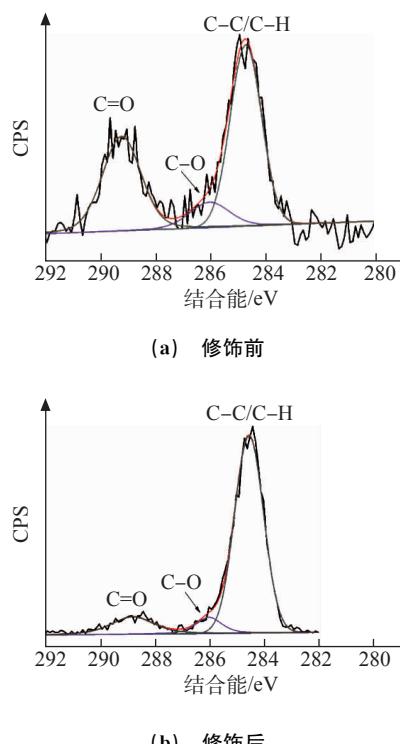


图5 修饰前后碱式碳酸锌薄膜表面的C<sub>1s</sub>谱  
Fig. 5 C<sub>1s</sub> spectra of zinc carbonate hydroxide coating before (a) and after (b) modification

## 3 结论

(1) 在纯铝片表面制备了具有微纳米二元结构的碱式碳酸锌薄膜。

(2) 碱式碳酸锌薄膜在硬脂酸溶液修饰前的接触角为0°,为超亲水表面,经硬脂酸溶液修饰后,接触角为163.1°,为超疏水表面。

(3) 经硬脂酸溶液修饰后,碱式碳酸锌薄膜的  
(下转第70页)

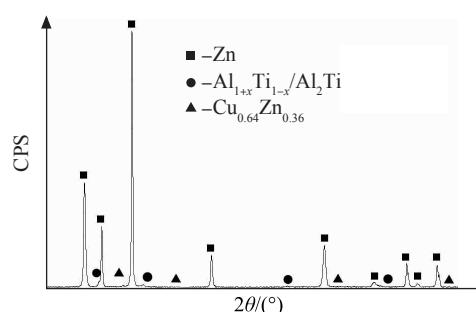


图 4 加入 0.12% 钛的锌铝铜镁稀土合金的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of Zn-Al-Cu-Mg-RE-0.12%Ti alloy

合金的伸长率和抗拉强度<sup>[7-8]</sup>。由于钛在锌中的溶解度较低,在300 °C时仅有0.007%~0.015%,当钛的加入量为0.16%时,过量的钛以杂质的形式在晶界上富集,使晶界变得粗大,恶化了合金性能,抗拉强度和伸长率都有不同程度的降低。

### 3 结 论

(1) 在硅橡胶模离心铸造锌铝铜镁稀土合金中加入钛能促进先析出 $\eta$ -Zn相的形核,还能与熔体中的铝形成 $\text{Al}_2\text{Ti}$ 和 $\text{Al}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}$ 相,分布在晶界上,抑制了共晶组织的生成。

(2) 在合金中添加0.08%的钛后,合金的抗拉强度从310 MPa降低到260 MPa,降低了16.1%;

(上接第66页)

微观形貌为微球体表面分布着层叠交叉生长的无数毛尖茶叶状的纳米纤维,形成了高低不平的多孔微结构。

(4) 碱式碳酸锌经硬脂酸溶液修饰后,长的烷基长链吸附或接枝在薄膜表面,使薄膜由超亲水表面变为超疏水表面。

### 参考文献:

- [1] 张燕,王贤明.超疏水表面制备技术的研究进展[J].现代涂料与涂装,2009(2):47-49.
- [2] 杜晨光,夏帆,王树涛,等.仿生智能浸润性表面研究的新进展[J].高等学校化学学报,2010(3):421-431.
- [3] 傅爱红,李春福.超疏水表面的研究进展及制备技术[J].材料导报,2012(5):46-50.
- [4] 江雷.从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J].化工进展,2003,22(12):1258-1264.
- [5] CRICK H, MANUEL N A, WALLIS D I. The origin of the genetic code[J]. Journal of Molecular Biology, 1994(5): 897-904.

若钛加入量为0.12%,抗拉强度虽降为285 MPa,但伸长率从4%提高到7%,提高了75%;随着钛含量的进一步增加,合金的抗拉强度和伸长率都有不同程度的降低。

(3) 在硅橡胶模离心铸造锌铝铜镁稀土合金中,钛的最佳加入量为0.12%。

### 参 考 文 献:

- [1] 田荣璋.锌合金[M].长沙:中南大学出版社,2010:77-193.
- [2] 关绍康,姚波,王迎新.Ti 和 Ce 对 AlMgSi 基合金板材成形性能的影响[J].中国有色金属学报,2002,12(4):759-763.
- [3] ZUO Xiu-rong, JING Yuan-wei. Investigation of the age hardening behaviour of 6063 aluminium alloys refined with Ti, RE and B[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209:360-366.
- [4] SONG Min, CHEN Kang-hua, HUANG Lan-ping. Effects of Ce and Ti on the microstructures and mechanical properties of an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Rare Metals. 2007, 26(1):28-32.
- [5] 吕永刚. Al-Ti-B 晶粒细化剂的组织与细化效果[J]. 制造技术研究,2009,2(1):30-32.
- [6] LU L, DAHLE A K. Effects of combined additions of Sr and AlTiB grain refiners in hypoeutectic Al-Si foundry alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2006, 435:288-296.
- [7] 李秀华,刘海峰,吕伟,等.Ce 和 Sr 对压铸锌合金组织与力学性能的影响[J].金属热处理,2007,32(9):81-82.
- [8] 赵品,沈焕祥.B+Ti+Ce 复合变质对 ZA27 合金组织与性能的影响[J].中国有色金属学报,2002,12(增1):232-235.
- [6] LEE K Y, JEONG L, KANG Y O, et al. Electrospinning of polysaccharides for regenerative medicine[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2009(10):1020-1032.
- [7] KANG Dong-jun, BAE B-S. Synthesis and characterization of sol-gel derived highly condensed fluorinated methacryl silica and silica-zirconia hybrid materials[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008(11):4975-4980.
- [8] GALVIN C J, GENZER J. Applications of surface-grafted macromolecules derived from post-polymerization modification reactions[J]. Progress in Polymer Science, 2011(1):871-906.
- [9] SARKAR D K, SALEEMA N. One-step fabrication process of superhydrophobic green coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2010(4):2483-2486.
- [10] 潘光,黄桥高,胡海豹,等.超疏水表面的润湿性及其应用研究[J].材料导报,2009(11):64-67.
- [11] 董祥波.仿生超疏水纳米材料的制备及性能研究[D].苏州:苏州大学,2010.
- [12] 李松梅,周思卓,刘建华.铝合金表面原位自组装超疏水膜层的制备及耐蚀性能[J].物理化学学报,2009(12):67-68.