

程远, 吴鹏, 刘鑫, 等. 极端顶点法制备碳酸钙超疏水涂层[J]. 盐湖研究, 2024, 32(2): 17-23.

Cheng Y, Wu P, Liu X, et al. Preparation of Calcium Carbonate Superhydrophobic Coatings by Extreme Eertex Method[J]. Journal of Salt Lake Research, 2024, 32(2): 17-23.

DOI: 10.12119/j.yhyj.202402003

极端顶点法制备碳酸钙超疏水涂层

程远^{1,2,3}, 吴鹏^{1,2,3}, 刘鑫^{1,2}, 乃学瑛^{1,2*}, 董亚萍^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海盐湖资源综合利用技术研究开发中心, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 目前, 超疏水涂层存在着制备成本高、工艺复杂和环境污染等问题, 阻碍了其工程化应用进程。文章以 CaCO_3 晶须及其纳米粒子为填料, 水性苯丙乳液为粘结剂, 以及硬脂酸锌为疏水改性剂制备超疏水涂层。首先采用油酸对 CaCO_3 晶须及其纳米粒子进行表面改性, 然后基于极端顶点设计将改性后的 CaCO_3 晶须、改性后的纳米 CaCO_3 、苯丙乳液和硬脂酸锌为混合分量进行混料实验, 以涂层接触角为响应变量建立回归模型, 分析混合分量对接触角的影响。结果表明: 采用不同形貌的 CaCO_3 粉体复合苯丙乳液可制备出超疏水涂层, 在纳米 CaCO_3 与硬脂酸锌混合分量较高, CaCO_3 晶须混合分量较低以及苯丙乳液适中的区域, 接触角可达 153.5° 。通过表面形貌分析, 涂层的黏附性与其表面的孔洞有关, 而较高的纳米 CaCO_3 混合分量可降低涂层表面粗糙度, 促进其超疏水性能。

关键词: 碳酸钙晶须; 苯丙乳液; 超疏水; 涂层; 极端顶点法

中图分类号: TQ623

文献标志码: A

文章编号: 1008-858X(2024)02-0017-07

超疏水表面因其特殊的性能, 在抗腐蚀^[1,2]、自清洁^[3]、防覆冰^[4,5]、降低流阻^[6]及油水分离^[7,8]等领域有着非常广阔的应用空间。在20世纪70年代, 德国科学家 Barthlott 和 Neinhuis 在大量的实验和论证之后, 破解了荷叶表面“出淤泥而不染”的秘密^[9,10], 在其研究基础上, 研究人员得出了构建超疏水表面的两个条件——构造表面微纳分级粗糙结构和在表面附着低表面能物质。目前构建超疏水涂层的主要制备方法有层层自组合法^[11]、静电纺丝法^[12]、模板法^[13]、电化学法^[14]、溶胶凝胶法^[15]等。

虽然超疏水涂层制备方法众多, 但依然存在着工艺条件局限苛刻、步骤繁杂、成本高昂等问题^[16], 如何开发出简单可行、经济环保的制备方法是超疏水涂料工程化应用的关键。无机盐晶须具有价格低廉、韧性好、机械强度高、理化性质稳定等特点^[17,18], 添加于涂料中具有增强、增韧、消光和防开裂等效果。晶须复合纳米粒子可构造出具有微纳分级粗糙结构的表面, 用于制备超疏水涂层能够降低制备成

本, 有利于大规模推广应用。Hong 等^[19]采用无水硫酸钙晶须与玻璃漆制备出耐久性超疏水涂层, 涂层接触角可达 151° ; Wu 等^[20]采用碱式硫酸镁晶须复合二氧化硅纳米粒子可制备出高、低黏附性超疏水涂层, 最高接触角可达 163° 以上, 并分析了粉体形貌对涂层表面构成及其超疏水性能的影响。

碳酸钙本身作为一种价格低廉、无毒、无味的填料, 广泛应用于各类涂料中。 CaCO_3 晶须(CCWs)为针状晶体, 具有耐热、耐磨、机械强度较大等特性^[21,22], 且晶须在涂料中可以起到增强和增韧的作用^[23]。而纳米 CaCO_3 (CCNPs)添加于涂料中可改善涂料的储存稳定性、触变性以及流平性能^[24,25]。本文以油酸改性的 CCWs 以及 CCNPs 为填料, 水性苯丙乳液(SAE)为粘结剂, 硬脂酸锌(ZnSt)为疏水改性剂制备超疏水涂层。采用极端顶点设计进行混料实验, 考察 CCWs、CCNPs、SAE 和 ZnSt 对涂层超疏水性能的影响。通过扫描电镜及三维轮廓仪观察涂层表面形貌, 分析涂层表面性能的变化原因。

收稿日期: 2022-08-30; 修回日期: 2022-09-22

基金项目: 青海省科技厅项目(2019-ZJ-7029)

作者简介: 程远(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 无机晶须材料应用。Email: c_chengyuan@126.com。

通讯作者: 乃学瑛(1973-), 女, 博士, 副研究员, 主要从事低维材料的制备及应用研究。Email: naixy@isl.ac.cn。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

无水乙醇,分析纯,购于成都市科隆化学品有限公司;油酸、硬脂酸锌购自上海麦克林生化科技有限公司;苯丙乳液购自于山东优索化工科技有限公司;50 nm CaCO₃,购于上海玻尔化学试剂有限公司;碳酸钙晶须为自制产品。

1.2 实验方法

1.2.1 混料实验

采用 Minitab 20 软件进行混料实验中的极端顶点设计,以 CCWs、CCNPs、SAE、ZnSt 作为混合分量进行混料实验制备超疏水涂层,测试涂层接触角为响应指标。其中,各分量上下限如表 1 所示,设计表及测试结果如表 2 所示。根据实验结果建立回归模型,通过拟合模型考察混料分量对涂层接触角的影响规律。

1.2.2 混合分量的确定

混合分量 A 为油酸改性的 CCWs,改性过程:在烧杯中依次加入 10 g CCWs、80 mL 无水乙醇、20 mL 去离子水、4 g 油酸后置于 65 °C 水浴加热并搅拌 1 h,趁热过滤后用乙醇在 65 °C 水浴加热并搅拌洗涤,每次洗涤 20 min 并趁热过滤,洗涤三次后过滤并烘干;混合分量 B 为油酸改性的 CCNPs,其改性过程和 A 相同;混合分量 C 和 D 分别为 SAE 和 ZnSt。混料实验中 A、B、C、D 四个分量的配比如表 2 所示。

表 1 混料设计中各分量上下限
Table 1 The upper and lower limits of each component in mixture design

分量	质量/g		比率		虚拟分量	
	下限	上限	下限	上限	下限	上限
A	0.00	1.60	0.00	0.80	0.00	0.89
B	0.00	1.60	0.00	0.80	0.00	0.89
C	0.10	0.80	0.10	0.40	0.00	0.33
D	0.00	0.20	0.00	0.10	0.00	0.11

1.2.3 碳酸钙涂层制备

根据表 1 和 2 控制 A、B、C、D 四个分量总质量为 2 g,将一定量的 A、B、C 分别加入适量乙醇并分散均匀,采用分步混合各分量的方法,先将 A 和一半的 C 加入烧杯搅拌 0.5 h,再加入 B 继续搅拌 0.5 h,之后加入剩余一半的 C 继续搅拌 0.5 h,再加入 D 继续搅拌 0.5 h,所形成的料浆直接缓慢倾倒在玻璃基

表 2 混料实验设计表及结果
Table 2 The table of mixture design and results

运行序	标准序	点类型	混料分量 A (CCWs) 比率	混料分量 B (50 nm CCNPs) 比率	混料分量 C (SAE) 比率	混料分量 D (ZnSt) 比率	接触角/°
1	8	1	0.80	0.00	0.20	0.00	129.71
2	18	-1	0.23	0.58	0.17	0.02	146.43
3	3	1	0.00	0.50	0.40	0.10	148.59
4	12	-1	0.18	0.58	0.17	0.07	148.27
5	15	-1	0.58	0.23	0.17	0.02	143.40
6	10	1	0.50	0.00	0.40	0.10	139.99
7	1	1	0.00	0.80	0.10	0.10	156.44
8	14	-1	0.18	0.43	0.32	0.07	144.36
9	19	-1	0.58	0.18	0.22	0.02	139.45
10	13	-1	0.18	0.48	0.32	0.02	141.50
11	21	-1	0.43	0.18	0.32	0.07	140.07
12	5	1	0.80	0.00	0.10	0.10	143.03
13	20	-1	0.48	0.18	0.32	0.02	136.65
14	11	0	0.36	0.36	0.24	0.04	141.09
15	6	1	0.00	0.80	0.20	0.00	150.49
16	9	1	0.60	0.00	0.40	0.00	103.41
17	7	1	0.10	0.80	0.10	0.00	136.14
18	4	1	0.80	0.10	0.10	0.00	141.93
19	16	-1	0.58	0.18	0.17	0.07	146.97
20	17	-1	0.18	0.58	0.22	0.02	147.18
21	2	1	0.00	0.60	0.40	0.00	142.05

底下,然后置于 50 °C 的烘箱中干燥 24 h,得到超疏水涂层。上述涂层制备过程如图 1 所示。

1.2.4 表征及分析

采用德国克吕士公司的 DSA30 接触角测量仪,测量涂层表面的接触角和滚动角(5 μL 水滴),取 6 次测量值的均值作为最终结果;采用日本日立公司的 SU8010 场发射扫描电子显微镜观察涂层形貌;利用德国布鲁克公司的 ContourGT-X 三维光学轮廓仪测试涂层的表面粗糙度,轮廓滤波器的截止波长 λ_s=0.8 μm,λ_c=0.08 mm,扫描区域的尺寸约为 0.626 mm × 0.469 mm。

2 结果与讨论

2.1 混料实验拟合模型分析

由表 2 可知,按照混料实验设计表进行的混料实验所制备的大部分涂层接触角测试结果在 140°以上,部分接触角测试结果超过 150°,说明按照上述方法可以制备出超疏水涂层。根据表 2 的测试结果,采用特殊立方模型拟合接触角数据,采用逐步法,控

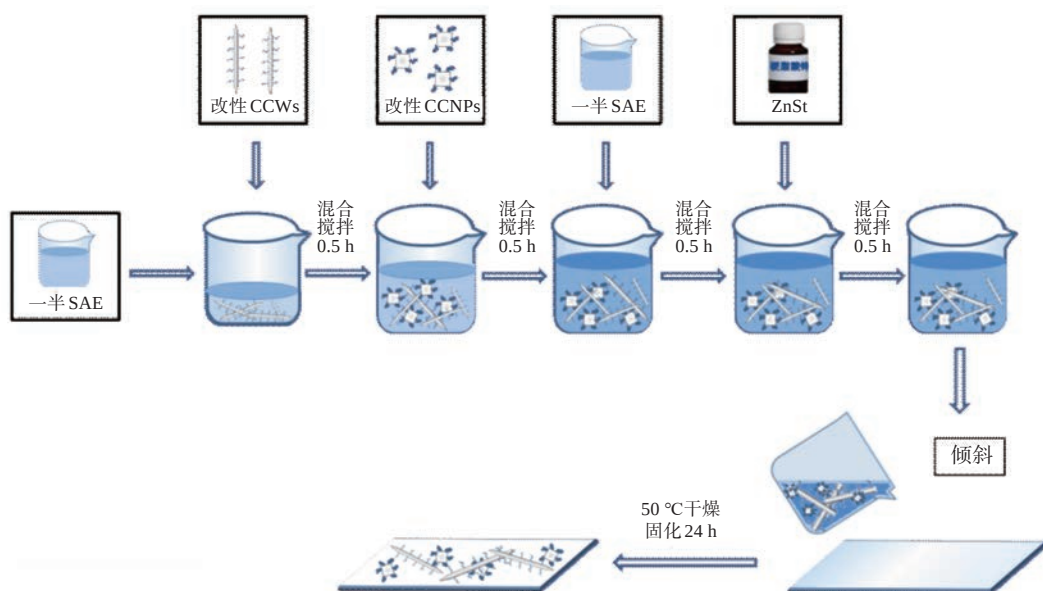


图1 超疏水涂层制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the fabrication of superhydrophobic coating

制入选及删除 α 水平为 0.15, 得到回归模型如式(1)所示。

$$y = 144.2A + 116.7B - 106.5C + 351.1D + 250.6AC - 429.1AD + 480.4BC - 734.7ABD + 2341.4ACD \quad (1)$$

其中, A、B、C、D 分别为 CCWs、CCNPs、SAE、ZnSt 的比率, y 为接触角。本实验总自由度为 19, 查询 $\alpha=0.01$ 时的 R 临界值为 0.549, 而通过回归分析计算, 方程的拟合优度 R^2 为 95.23%, 调整 R^2 为 92.05%, 说明拟合模型具有统计学意义, 可以解释接触角 92.05% 的变异, 并且模型拟合优度良好。对于接触角的方差分析如表 3 所示, 各项式 P 值均小于 0.1, 特别对于回归模型、线性项、二次项及特殊立方项的 P

值均趋近于 0, 满足 $P \leq 0.01$ 的条件, 说明拟合模型高度显著。

拟合模型的标准化残差正态概率图如图 2 所示, 图中残差来源于实验的随机误差, 残差期望值服从正态分布呈一条直线, 图 2 中数据点随机分布于理论线两侧, 且 Anderson-Darling 检验的 P 为 0.857, 远大于 α 水平 0.05, 说明数据服从正态分布; AD 值为 0.203 结果较小, 说明残差的分布比较接近期望值。因此, 接触角拟合方程是有效且合理的。

2.2 混合分量对接触角的影响

根据上述拟合模型, 可绘制出如图 3 所示的 Cox

表 3 对接触角的方差分析

Table 3 The table of variance analysis for contact angles

来源	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F 值	P 值
回归	8	2 048.47	2 048.47	256.06	29.93	0.00
线性	3	1 300.94	344.70	114.90	13.43	0.00
二次	3	333.83	697.78	232.59	27.19	0.00
A*C	1	250.74	68.47	68.47	8.00	0.02
A*D	1	1.46	236.65	236.65	27.66	0.00
B*C	1	81.64	221.87	221.87	25.93	0.00
特殊立方	2	413.70	413.70	206.85	24.18	0.00
A*B*D	1	0.08	35.32	35.32	4.13	0.07
A*C*D	1	413.62	413.62	413.62	48.35	0.00
残差误差	12	102.66	102.66	8.56	-	-
合计	20	2 151.13	-	-	-	-

注: DF: 自由度; Seq SS: 连续离均差平方和; Adj SS: 调整的离均差平方和; Adj MS: 调整的均方; F 值: F 检验值; P 值: 概率水平。

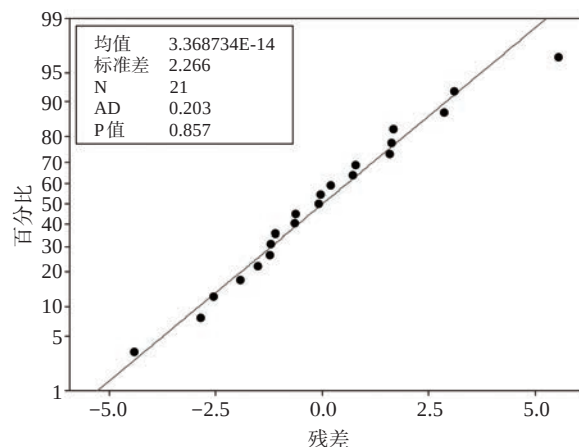


图2 拟合模型的标准化残差正态概率图

Fig. 2 Normal probability plot of standardized residuals of the regression model

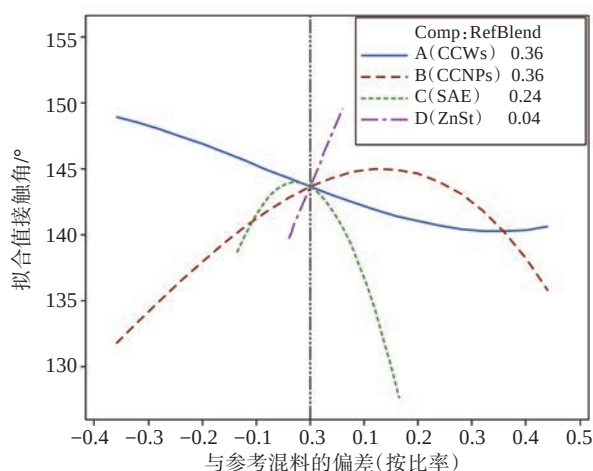


图 3 混料实验接触角的 Cox 响应跟踪图

Fig. 3 The diagram of Cox response trace of the contact angle of the mixture experiment

响应跟踪图与如图 4 所示的接触角的混合等值线图,以考察不同混合分量对涂层超疏水性能的影响趋势。

图 3 为以中心点为参考混合位置所作的响应跟踪图,考察从中心点出发增减分量接触角变化趋势。从图 3 可知,混料分量 CCNPs、SAE 与 ZnSt 对接触角影响较大。CCNPs 与微米级晶须混合可在涂层表面形成微纳结构促进超疏水性能,而其过多会使晶须完全被纳米粒子“填埋”,无法形成二级结构效果,表现为随着混料分量 CCNPs 的增加,接触角先增大后减小。而 SAE 为水性乳液呈亲水性,理应随着分量的增加接触角减小,但是在中心点左边区域,太小的 SAE 混合分量无法填充涂层表面的缝隙,导致粗糙度过大,因此随着 SAE 增加,呈先增大然后迅速减小的趋势;混料分量 ZnSt 具有长链的疏水结构,加入到 SAE 中可起到疏水改性的作用,随着其分量的增大,接触角显著增加。相比其它分量,CCWs 变化较为缓和,随着混合分量 CCWs 的增加,接触角先缓慢降低然后轻微增大。

图 4 为根据拟合模型生成的等值线图,可以考察全范围内接触角随各分量的变化趋势,其中白色线围绕的区域为极端顶点设计的约束区。在图 4a、4b 的左下角靠近 CCNPs 的深色区域,接触角可达 150° 以上;而在约束区内靠近混合分量 CCWs 的大部分区域接触角在 $130^{\circ}\sim 150^{\circ}$ 之间,接触角相对较小;说明在 CCNPs 比率较高、CCWs 较低区域,接触角较大。由图 4a、4c、4d 中可知,在全范围内随着混合分量 SAE 的增加接触角迅速降低,而在约束区内

靠近 SAE 为 0.1 的连线附近接触角减小,说明 SAE 并不是越小越好;在图 4b、4c、4d 的右下角均为深色区域,说明 ZnSt 含量对结果影响显著,其对涂层超疏水性能具有明显的促进作用。

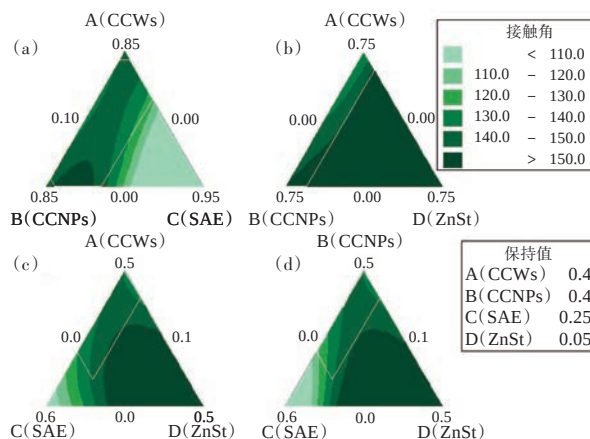


图 4 接触角的混合等值线图

Fig. 4 Mixed contour plots of contact angles with different factor level

因此,通过接触角等值线图 4 结合响应跟踪图 3 分析说明,接触角最优区域可在混合分量 CCNPs 与混合分量 ZnSt 较高、混合分量 CCWs 较低以及混合分量 SAE 适中的区域选择。

2.3 拟合模型的验证

根据接触角等值线图及响应跟踪图分析结果,本文选择三个实验点制备涂层进行验证实验,涂层的配料组成、接触角的预测值、实测平均值如表 4 所示,其接触角和对水滴的黏附性如图 5 所示。实验结果表明:涂层 1、涂层 2 所配 CCNPs 较高、CCWs 较低,接触角均达到超疏水效果,其中涂层 1 可达 153.52° ;作为对照组,涂层 3 所配比例与涂层 1、2 相反,接触角有一定程度的降低;三个涂层的滚动角分析表明,水滴滴于涂层表面,水滴不滴落,说明三个涂层均为高黏附性超疏水涂层。将实验结果与拟合模型预测值进行比较,接触角预测值与实测接触角平均值相差较小,且三个接触角平均值均处于 95% 的预测区间内,表明该极端点实验设计合理,拟合模型分析结果可靠。

2.4 超疏水涂层表面形貌分析

采用扫描电镜及三维轮廓仪对验证实验的涂层表面进行形貌分析,结果如图 5、6 所示。涂层 1 中晶须与纳米粒子混合比值最小,由图 5a 可知,涂层 1 表面主要由纳米粒子构成,众多纳米粒子中隐约可见

表4 所选实验验证点及其所制备的涂层接触角的预测值、置信区间、预测区间实测平均值

Table 4 The selected experimental verification points and the predicted value, confidence interval and measured average value of the prepared coating contact angles

涂层编号	CCWs 比率	CCNPs 比率	SAE 比率	ZnSt 比率	接触角 预测值/ $^{\circ}$	95% 预测 区间/ $^{\circ}$	接触角实验 平均值/ $^{\circ}$
涂层1	0.10	0.58	0.23	0.09	156.18	(148.79, 163.58)	153.52
涂层2	0.20	0.50	0.22	0.08	151.19	(143.76, 158.62)	151.27
涂层3	0.58	0.10	0.23	0.09	148.73	(141.31, 156.16)	144.89

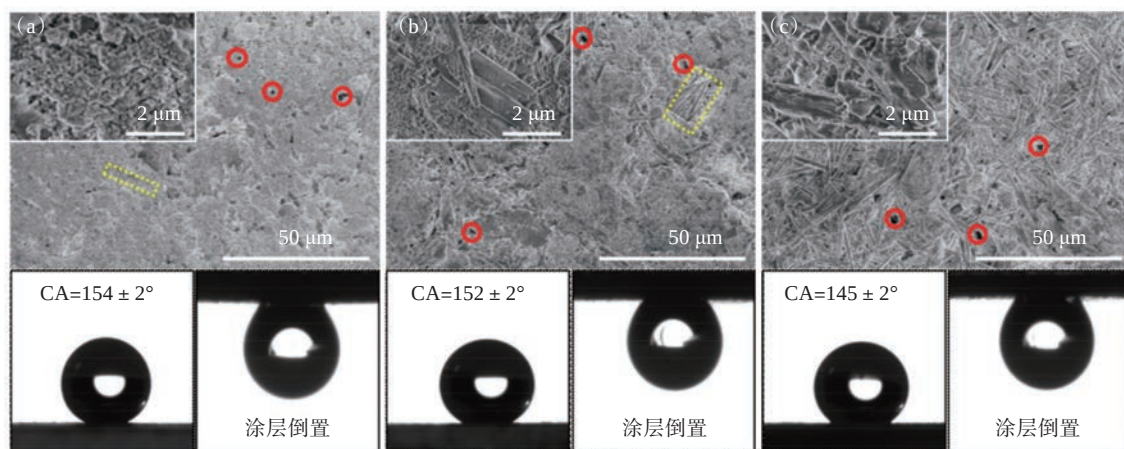


图5 涂层的SEM、接触角及黏附性(a)涂层1;(b)涂层2;(c)涂层3

Fig. 5 The images of SEM and contact angles and water droplet adhesion for (a) coating No.1; (b) coating No.2; (c) coating No.3

晶须(黄色虚线所示);由图5b可知,涂层2表面存在少量的晶须,晶须埋于纳米粒子之中;由图5c可知,涂层3中混合了大量的晶须,晶须表面黏附着少量纳米粒子,并有流体状物质附着其上,晶须与纳米粒子交织构成微纳分级粗糙结构。涂层中晶须短纤维可交织成较大的孔洞(红色实线所示),纳米粒子填充其中构成了涂层表面大小不同的孔洞,这些孔洞与液滴接触可形成密闭的凹槽结构,形成连续的气/液/固三相接触线,水滴吸附孔内气体产生负

压,从而造成涂层表面的高黏附状态,使得液滴水平倒置而不滴落。

图6为上述验证实验涂层的三维表面轮廓图及粗糙度结果,对比图6a、6b、6c可知,涂层中CCWs比例的越小、50 nm CCNPs比例越大,涂层表面的粗糙度 R_a 越小,最大波谷深 $|R_v|$ 越小,说明50 nm CCNPs可填于涂层的“沟壑”中,降低涂层表面的粗糙度,结合表4接触角数据,说明较高比率的CCNPs以及较低的粗糙度有利于涂层的超疏水性能。

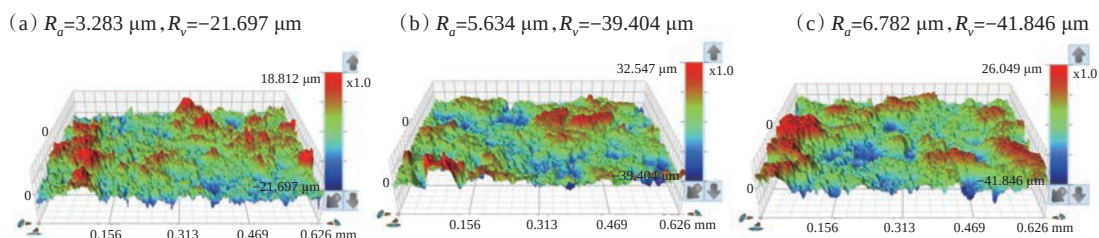


图6 超疏水涂层的三维轮廓图像:(a)涂层1;(b)涂层2;(c)涂层3

Fig. 6 Surface profile of superhydrophobic coatings (a) coating No.1; (b) coating No.2 (c) coating No.3

3 结论

1) 采用极端顶点设计进行碳酸钙超疏水涂层的混料实验,测试涂层接触角,通过回归分析、方差分

析及残差分析表明方程拟合优度良好,回归模型高度显著,并且方程拟合是合理且具有统计学意义的;

2) 根据接触角的混合等值线图和响应跟踪图,分析了接触角随各分量的变化趋势,确定了接触角

最优区域可在混合分量 CCNPs 与 ZnSt 较高、CCWs 较低以及 SAE 适中的区域选择;

3) 通过验证实验可制备出高黏附性超疏水涂层,涂层接触角可达 153.52° ,实验值与预测值结果接近,且在 95% 预测区间内,说明拟合模型分析结果可靠;

4) 通过表面形貌分析,样品涂层表面存在大小不同的孔洞,形成了连续的气/液/固三相接触线,从而使涂层表面呈现高黏附性质;涂层中 CCNPs 比率越大、CCWs 比率越小,则涂层表面的粗糙度 R_a 越小,说明较低的表面粗糙度有利于碳酸钙涂层超疏水性能。

参考文献:

- [1] 汪雨微,欧宝立,鲁忆,等.功能化纳米 TiO_2 /环氧树脂超疏水防腐复合涂层的制备与性能[J].复合材料学报,2021,38(12):3971-3985.
- [2] Yang H J, Gao Y M, Qin W C, *et al.* A robust superhydrophobic surface on aa3003 aluminum alloy with intermetallic phases in-situ pinning effect for corrosion protection[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 898: 163038.
- [3] Huang Z W, Gurney R S, Wang T, *et al.* Environmentally durable superhydrophobic surfaces with robust photocatalytic self-cleaning and self-healing properties prepared via versatile film deposition methods[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 527: 107-116.
- [4] 李君,矫维成,王寅春,等.超疏水材料在防/除冰技术中的应用研究进展[J].复合材料学报,2022,39(1):23-38.
- [5] Zeng D, Li Y, Huan D, *et al.* Robust epoxy-modified superhydrophobic coating for aircraft anti-icing systems[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 628, 127377.
- [6] Wang Y, Liu X W, Zhang H F, *et al.* Superhydrophobic surfaces created by a one-step solution-immersion process and their drag-reduction effect on water[J]. RSC Advances, 2015, 5(24): 18909-18914.
- [7] Ma W J, Li Y S, Zhang M J, *et al.* Biomimetic Durable Multifunctional Self-Cleaning Nanofibrous Membrane with Outstanding Oil/Water Separation, Photodegradation of Organic Contaminants, and Antibacterial Performances[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(31): 34999-35010.
- [8] Ren J P, Tao F R, Liu L B, *et al.* A Novel TiO_2 @Stearic Acid/Chitosan Coating with Reversible Wettability for Controllable Oil/Water and Emulsions Separation[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 232(1): 115807.
- [9] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. Planta, 1997, 202(1): 1-8.21
- [10] Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces[J]. Annals of Botany, 1997, 79(6): 667-677.
- [11] Wang Y T, Peng H K, Li T T, *et al.* Lightweight, flexible and superhydrophobic conductive composite films based on layer-by-layer self-assembly for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. Composites Part A Applied Science and Manufacturing, 2020, 141(28): 106199.
- [12] Vanithakumari S C, Athulya V, George R P, *et al.* Fabrication of superhydrophobic and self cleaning PVA-silica fiber coating on 304L SS surfaces by electrospinning[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138: 13-14.
- [13] Wang J P, Wu Y L, Zhang D G, *et al.* Preparation of superhydrophobic flexible tubes with water and blood repellency based on template method[J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 587, 124331.
- [14] Wang S Q, Xue Y P, Ban C L, *et al.* Fabrication of robust tungsten carbide particles reinforced Co Ni super-hydrophobic composite coating by electrochemical deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 385: 125390.
- [15] Lin D M, Zeng X R, Li H Q, *et al.* One-pot fabrication of superhydrophobic and flame-retardant coatings on cotton fabrics via sol-gel reaction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 533: 198-206.
- [16] 郭升亮,田永庆,韩媛媛,等.超疏水材料的研究进展[J].化工管理,2021(04):80-81.
- [17] Liang H, Zhao Y, Yang J J, *et al.* Fabrication, crystalline behavior, mechanical property and In-Vivo degradation of poly (l-lactide) (PLLA) -Magnesium oxide whiskers (MgO) nano composites prepared by In-Situ polymerization[J]. Polymers, 2019, 11(7): 1123-1139.
- [18] Dang L, Lv Z H, Liu X. Influences of $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ whisker based intumescent flame retardant on the mechanical, flame retardant and smoke suppression properties of polypropylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(39): 51016-51016.
- [19] Hong T Z, Wang Y B, Nai X Y, *et al.* Surface modification of anhydrite whiskers and their potential application for durable superhydrophobic coatings[J]. Rsc Advances, 2017, 7(84): 53301-53305.
- [20] 吴鹏,乃学瑛,刘鑫,等.碱式硫酸镁晶须复合 SiO_2 纳米粒子制备高/低黏附性超疏水涂层[J].复合材料学报,2022,40(1): 1-8.
- [21] 李武,靳治良,张志宏.无机晶须材料的合成与应用[J].化学进展,2003(4):264-274.
- [22] 靳治良,张志宏,李武.无机盐晶须材料的研究进展[J].盐湖盐与化工,2002(5):4-13.
- [23] 靳治良,李胜利,李武.晶须增强体复合材料的性能与应用[J].盐湖研究,2003(4):57-66.
- [24] 王训道,蒋登高,赵文莲,等.纳米碳酸钙改性及其在建筑涂料中的应用[J].非金属矿,2005(1):7-9.
- [25] 杜振霞,贾志谦,饶国瑛,等.纳米碳酸钙表面改性及在涂料中的应用研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),1999(2):85-87.

Preparation of Calcium Carbonate Superhydrophobic Coatings by Extreme Eertex Method

CHENG Yuan^{1,2,3}, WU Peng^{1,2,3}, LIU Xin^{1,2}, NAI Xueying^{1,2*}, DONG Yaping^{1,2}

(1. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China*; 2. *Qinghai Technology Research and Development Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Xining, 810008, China*; 3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China*)

Abstract: Large-scale engineering applications of superhydrophobic coatings have been restricted greatly owing to the high preparation cost, complex process and environmental pollution nowadays. In this work, CaCO_3 whiskers and nanoparticles, water soluble styrene-acrylate emulsion, and zinc stearate were used to prepare superhydrophobic coatings, and CaCO_3 whiskers and nanoparticles were used as fillers, water soluble styrene-acrylate emulsion was used as binder, and zinc stearate was used as binder hydrophobic modifier. Firstly, CaCO_3 whisker and nanoparticles were surface modified. Then, superhydrophobic coatings can be fabricated based on extreme vertex design with modified CaCO_3 whisker and nanoparticles, water soluble styrene-acrylic emulsion, and zinc stearate as the raw materials. And regression model was established to investigate the relationship between factor level and the contact angle. The results show that the superhydrophobic coatings can be prepared by using CaCO_3 powders with different morphologies combined with styrene-acrylic emulsion. In the region where the mixture fraction of nano- CaCO_3 and zinc stearate are more and the mixture fraction of CaCO_3 whisker are less, and the styrene-acrylic emulsion is moderate, the contact angle can reach up to 153.5° . Importantly, the adhesion of the coating was related to the pores on surface based on surface topography analysis. Moreover, results illustrated the surface roughness can be reduced and the superhydrophobicity can be promoted with increasing the content of CaCO_3 nanoparticles.

Key words: Calcium carbonate whiskers; Styrene-acrylic emulsion; Superhydrophobicity; Coating; Extreme vertex method