

透明超疏水聚乙烯薄膜的制备及性能分析

汪海燕¹, 钱怡^{1,2}

(1.江南大学, 无锡 214122; 2.国家轻工业包装制品质量监督检查中心, 无锡 214122)

摘要: **目的** 研究包装透明超疏水聚乙烯(PE)薄膜的制备方法及其性能。**方法** 以纳米二氧化硅和无水乙醇为原料, 将纳米二氧化硅溶于无水乙醇制得二氧化硅半透明溶液, 采用浸渍提拉法将 PE 膜在二氧化硅溶液中浸泡数分钟后提拉取出并自然干燥, 然后用扫描电子显微镜、接触角测量仪、透光率雾度测定仪测量膜表面的性能, 并进行研究分析, 用污水浸泡样品数天后测量其抗污性。**结果** 成功制备了透明超疏水 PE 薄膜, 其表面与水的接触角高达 $(171\pm 2)^\circ$, 滚动角低至 1° 。当纳米二氧化硅的质量浓度为 10 mg/mL 时, 其薄膜表面表现出了优异的透明性、防水性和抗污染自清洁性。**结论** 采用简易方法制备了透明超疏水聚乙烯塑料薄膜, 提高了聚乙烯膜超疏水自清洁的性能, 大大增强了聚乙烯膜在包装领域的应用前景。

关键词: 透明; 超疏水; 聚乙烯薄膜; 纳米二氧化硅; 接触角

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)09-0091-05

Preparation and Performance Analysis of Transparent Superhydrophobic Polyethylene Film

WANG Hai-yan¹, QIAN Yi^{1,2}

(1.Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2.China National Quality Control and Test Centre for Light-industry Packaging Products, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The work aims to study the preparation and properties of transparent superhydrophobic polyethylene (PE) packaging films. With nanosilica and absolute ethyl alcohol as raw material, nanosilica was dissolved into the absolute ethyl alcohol to prepare semi-transparent silica solution. PE film was dip-coated into silica solution for a few minutes before pulling out for natural drying. The performance of the film surface was measured and analyzed by scanning electron microscope, contact angle measuring instrument, light transmittance measurement instrument, and the anti-pollution of the sample was measured after the sample was soaked in sewage for a few days. Transparent superhydrophobic PE film was successfully prepared. The contact angle between its surface and water was as high as $(171\pm 2)^\circ$ and the rolling angle was as low as 1° . The excellent transparency, water resistance and anti-pollution and self-cleaning property were showed in the film surface when the concentration of nanosilica was 10 mg/mL. An easy and effective method used to prepare transparent superhydrophobic PE films has improved the superhydrophobic and self-cleaning property of PE film, which greatly enhances the application prospect of PE films in packaging field.

KEY WORDS: transparent; superhydrophobic; polyethylene film; nanosilica; contact angle

塑料薄膜在包装领域应用广泛, 可用于食品、日用品、电器产品、服装包装等, 如果给塑料薄膜赋予其超疏水自清洁性能, 不仅可增加薄膜的重复利用性, 还能拓展其应用范围。超疏水表面, 即与水的接

触角大于 150° , 滚动角小于 10° 的表面。最经典的超疏水表面是荷叶表面, 水滴落在荷叶上会形成水珠往下滚动, 水珠滚落的过程中带走其表面的灰尘等污染物, 从而保持荷叶表面的干净^[1-3]。此外, 超疏水表

收稿日期: 2016-10-28

作者简介: 汪海燕 (1990—), 女, 江南大学硕士生, 主攻包装材料。

通讯作者: 钱怡 (1962—), 女, 硕士, 江南大学副教授, 主要研究方向为运输包装、包装材料。

面还具有良好的抗冰冻^[4-5]、防腐蚀^[6-7]、减阻^[8]等性能。研究表明^[9-10], 荷叶表面复杂的微纳米结构和低表面能蜡状物质是超疏水自清洁的主要原因。受荷叶效应的启发, 制备超疏水表面有2种途径: 在基材上构筑一定的粗糙表面, 再用低表面能材料修饰; 在低表面能材料表面构筑合适的粗糙结构, 得到超疏水性能。基于该理论, 国内外研究人员对超疏水表面已有研究, 例如, 袁志庆等^[11]用纳米二氧化硅为原料制备乳液, 采用喷涂法将乳液喷涂在玻璃基材上, 得到透明超疏水玻璃表面; Khorsand 等^[12]利用电沉积法构建微纳米结构, 成功制备超疏水镍膜, 制备过程中需调节电沉积因素、涂覆时间、膜的湿度等, 其膜表现出优异的抗腐蚀性和耐持久性。目前有很多制备超疏水表面的方法, 例如溶胶-凝胶法^[13]、相分离法^[14]、模板法^[15]、溶剂-非溶剂法^[16]、气相沉积法^[17]等, 但大多数制备方法采用的原材料或设备比较昂贵, 制备条件苛刻, 难以大面积制备超疏水薄膜, 限制了它们的实际应用。目前对塑料薄膜的超疏水性研究还比较少, 文中选择廉价且环境友好的通用塑料聚乙烯(PE)为基材, 以疏水纳米二氧化硅为主要原料, 用浸渍提拉法制备超疏水PE薄膜, 并研究不同实验条件对薄膜性能的影响。

1 实验

1.1 材料与设备

主要材料: 疏水纳米二氧化硅, 99.8%, 平均粒径 7~40 nm, 上海阿拉丁股份有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 聚乙烯薄膜, 厚度为 0.07 mm, 自制。主要设备: 电子分析天平, AB204-N, 梅特勒-托力多仪器(上海); 超声波细胞粉碎机, YJD-90, 上海之信仪器有限公司; 透光率雾度测定仪, WGT-S, 上海精科; 电热恒温鼓风干燥箱, DHG-9240A, 上海精宏实验设备有限公司; 扫描电子显微镜(SEM), Su1510, 日本日立公司; 接触角测量仪, JC2000D, 上海中晨数字技术设备有限公司。

1.2 制备方法

首先将聚乙烯薄膜经电晕处理后剪成 80 mm×80 mm 正方形小块, 用无水乙醇超声清洗 10 min 后, 用大量去离子水冲洗, 去除表面污染物, 并在干燥箱中 50 ℃干燥备用。其次分别将 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 g 的疏水纳米二氧化硅加入 20 mL 无水乙醇, 在室温下, 用超声搅拌机进行充分搅拌, 使纳米二氧化硅充分溶解, 制备得到半透明均匀溶液。最后采用浸渍提拉法, 将PE膜在不同质量分数的 SiO₂ 溶液中分别浸泡数分钟后提拉取出, 放在平整的实验台上自然干燥。

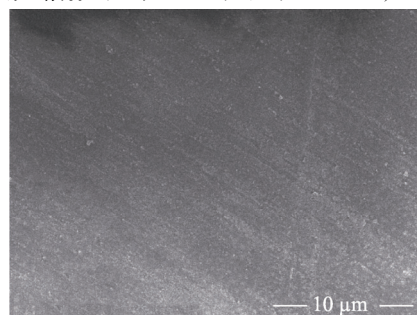
1.3 样品的表征方法

采用 Su1510 扫描电镜对超疏水聚乙烯薄膜的表面形貌进行分析, 将样品用导电胶粘贴到样品台上, 在 5 kV 电压下观察。使用 WGT-S 透光率雾度测定仪在恒温恒湿环境中测量样品的透光率和雾度, 分别在样品的 5 个不同位置进行测量, 取其平均值。利用接触角测量仪测量样品的接触角和滚动角, 取样品 5 个不同位置进行测量, 求其平均值作为样品表面与水的接触角和滚动角(水滴的体积为 6 μL)。将样品在污水中浸泡数天, 测量其接触角和滚动角。将水滴在样品表面匀速滴落一定时间后测量其疏水性。

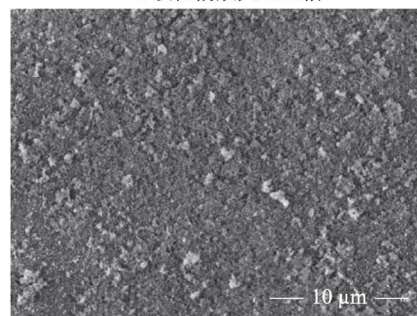
2 结果与讨论

2.1 样品表面形貌和润湿性

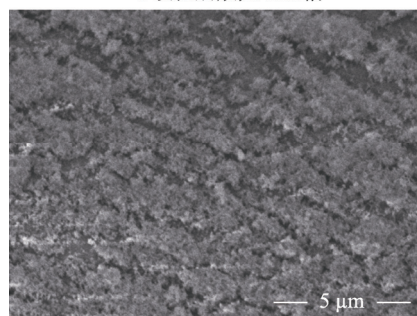
改性前聚乙烯薄膜的 SEM 图见图 1a, 可以看出, 膜表面平滑均匀, 测得其接触角为 105.4°。经过纳米二氧化硅质量浓度为 5 mg/mL 改性后的聚乙烯薄膜在不同放大倍数下的 SEM 图见图 1b—c, 可以看出,



a 改性前放大4000倍



b 改性后放大4000倍



c 改性后放大8000倍

图1 PE薄膜的SEM图
Fig.1 SEM images of PE film

经过纳米二氧化硅改性后的聚乙烯薄膜的表面比较粗糙,膜表面分布着由微纳米尺寸的云团构成的微纳米分层结构,使得膜表面具有超疏水的性能,测得其接触角最高可达 $(171\pm 2)^{\circ}$,经测量其动态滚动角低至 1° ,液滴在其表面极易滚落,表现出优异的自清洁性能。

纳米二氧化硅的质量浓度对聚乙烯膜表面疏水性的影响见图 2,从曲线的走势可知,纳米二氧化硅的质量浓度低于 10 mg/mL 时,膜表面的接触角随着纳米二氧化硅质量浓度的增加而增大;纳米二氧化硅的质量浓度高于 10 mg/mL 时,其膜的接触角随着纳米二氧化硅质量浓度的增加而适当减小,最后基本保持不变;纳米二氧化硅的质量浓度为 10 mg/mL 时,膜表面的接触角最大,其接触角高达 172.6° ,滚动角低至 1° 。由此表明,在制备聚乙烯超疏水薄膜时,合理控制纳米二氧化硅的质量浓度是有必要的。

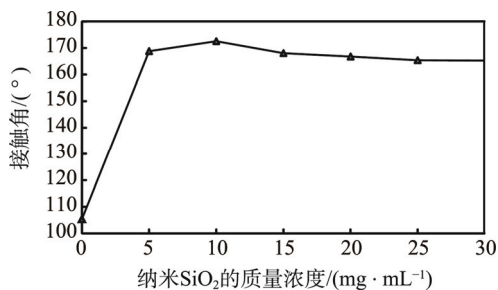


图 2 纳米二氧化硅质量浓度对聚乙烯膜疏水性的影响
Fig.2 The effect of Nano-SiO₂ concentration on hydrophobicity of PE film

2.2 超疏水 PE 膜透明性

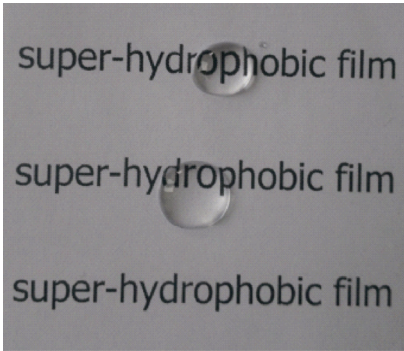
聚乙烯薄膜作为包装材料,在应用中其透明性是很重要的特性,因此研究超疏水 PE 膜的透明性是必要的。研究不同纳米二氧化硅质量浓度对超疏水 PE 膜透明性的影响,先制备不同质量浓度的纳米二氧化硅溶液,将 PE 膜在其溶液中浸渍提拉自然干燥,然后用 WGT-S 透光率雾度测定仪测试样品的透光率和雾度,并与改性前 PE 膜的透光率和雾度进行比较。不同纳米二氧化硅的质量浓度对 PE 膜的透明性影响不一,改性前的 PE 膜透光率和雾度分别为 91.8% 和 0.1305% ,随着纳米二氧化硅质量浓度的增加,其透光率先增大后减小,而雾度呈先增大后减小再增大的趋势,见表 1。结果表明,当纳米二氧化硅的质量浓度在 $3.75\sim 10\text{ mg/mL}$ 时,超疏水 PE 膜的透明性最佳。

水滴在改性前 PE 膜表面的照片见图 3a,结果显示水滴在其表面呈月牙状,透明性好但不疏水。水滴在纳米二氧化硅质量浓度为 5 mg/mL 的 PE 膜表面的照片见图 3b,结果显示水滴在其表面显示球状,超疏水且透明性良好。将改性后的 PE 膜置于实验台 5 cm 高度时,实验台表面的字迹清晰,手拿着膜,

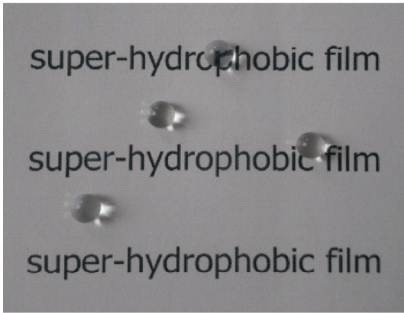
水滴在膜表面与水滴在荷叶表面效果一样,都极易滚动,见图 3c。改性后的 PE 薄膜表现出良好的超疏水性和透明性。

表 1 纳米二氧化硅质量浓度对超疏水 PE 膜透明性的影响
Tab.1 Effect of Nano-SiO₂ concentration on transparency of PE superhydrophobic film

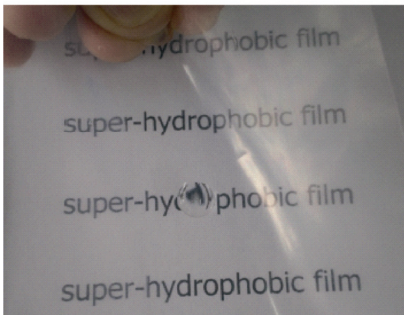
纳米二氧化硅质量 浓度/(mg·mL ⁻¹)	透光率/%	雾度/%
0	91.8	0.1305
2.5	92.1	0.1630
3.75	92.5	0.1545
5	92.3	0.1462
10	92.1	0.1450
15	91.3	0.1559
20	90.8	0.1582
25	90.2	0.1728
30	89.5	0.2070



a 改性前



b 改性后



c 将改性后的膜置于 5 cm 的高度

图 3 水滴在样品表面上的照片
Fig.3 The photograph of water droplet on sample surface

2.3 透明超疏水 PE 薄膜的抗污自清洁性能

为了分析聚乙烯超疏水薄膜的抗污自清洁性能,将纳米二氧化硅质量浓度不同的聚乙烯薄膜放置在污水 (pH 值为 6) 中一定时间,测其接触角(θ_1)和滚动角(θ_2),见表 2。可知,浸泡时间越长,不同纳米二氧化硅质量浓度的聚乙烯薄膜的接触角越小,滚动角越大,第 1 和第 2 组变化是最小,第 5 和第 6 组随着时间的增加,接触角减小得较快。在纳米二氧化硅的质量浓度超出一定范围后,其质量浓度越大,沉积在膜表面的纳米二氧化硅越多,其稳定性变低,尽管随着污水浸泡时间的延长,其疏

水性有所降低,但在 10 d 内,前 4 组仍能保持良好的超疏水和自清洁性。另外,为了研究其稳定性,用水滴匀速滴漏在 5 组聚乙烯膜上,每隔 1 h 测量各膜的疏水性,1~3 组在水滴冲击 5 h 后,仍能保持较好的疏水性,而 4~6 组在水滴冲击 3 h 后,其接触角只有 130°左右。由此表明,当纳米二氧化硅的质量浓度低于 15 mg/mL 时,超疏水聚乙烯薄膜具有一定的稳定性。

综合以上实验,纳米二氧化硅的质量浓度为 10 mg/mL 时,超疏水聚乙烯薄膜具有优异的疏水性、自清洁性、透明性和稳定性。

表 2 污水浸泡时间对接触角和滚动角的影响

Tab.2 The effect of immersion time of sewage on contact angle and rolling angle

(°)

Nano-SiO ₂ 的质量浓度/ (mg·mL ⁻¹)	0 d		2 d		4 d		6 d		8 d		10 d	
	θ_1	θ_2	θ_1	θ_2	θ_1	θ_2	θ_1	θ_2	θ_1	θ_2	θ_1	θ_2
5	169.7	1	166.5	1	165.6	2	164.3	3	162.8	3	160.4	4
10	172.6	1	170.7	1	169.3	2	168.6	3	166.2	3	164.5	4
15	168.2	1	166.7	1	165.2	2	162.7	3	159.4	4	155.8	4
20	166.7	1	162.3	2	161.2	4	158.4	5	156.5	5	151.6	6
25	165.5	1	162.6	2	154.3	5	153.9	5	151.3	6	148.8	8
30	165.0	1	160.2	2	157.0	5	153.6	6	149.6	6	146.2	8

3 结语

采用浸渍提拉法,以聚乙烯薄膜为基材,纳米二氧化硅和无水乙醇为原材料制备了超疏水聚乙烯薄膜,其接触角高达 172.6°,滚动角低至 1°。实验研究表明,纳米二氧化硅的质量浓度为 10 mg/mL 时,膜具有优异的超疏水性、自清洁性,可保持良好的透明性,其透光率高达 92.1%,且具有一定的稳定性,污水浸泡 10 d 后仍具超疏水性。该超疏水薄膜的制备方法简单,不需要苛刻的实验设备,实验条件易控制,成本低。与一般塑料薄膜相比,该透明超疏水聚乙烯薄膜具有优异的超疏水性、自清洁性、抗污性等,该独特的性能可促进聚乙烯塑料膜在包装领域的应用前景。

参考文献:

- [1] GAO X F, JIANG L. Water-repellent Legs of Water Striders[J]. Nature, 2004(2): 36—36.
- [2] ZHANG X, GUO Y, ZHANG Z, et al. Self-cleaning Superhydrophobic Surface Based on Titanium Dioxide Nanowires Combined with Polydimethylsiloxane[J]. Applied Surface Science, 2013, 284(11): 319—323.
- [3] BHUSHAN B, YONG C J. Natural and Biomimetic Artificial Surfaces for Superhydrophobicity, Self-Clea-

ning, Low Adhesion, and Drag Reduction[J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(1): 105—108.

- [4] FARHADI S, FARZANEH M, KULINICH S A. Anticicing Performance of Superhydrophobic Surfaces[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(14): 6264—6269.
- [5] MENINI R, GHALMI Z, FARZANEH M. Highly Resistant Icephobic Coatings on Aluminum Alloys[J]. Cold Regions Science & Technology, 2011, 65(1): 65—69.
- [6] RAO A V, LATTHE S S, MAHADIK S A, et al. Mechanically Stable and Corrosion Resistant Superhydrophobic Solgel Coatings on Copper Substrate[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(13): 5772—5776.
- [7] ISHIZAKI T, MASUDA Y, SAKAMOTO M. Corrosion Resistance and Durability of Superhydrophobic Surface Formed on Magnesium Alloy Coated with Nanostructured Cerium Oxide Film and Fluoroalkylsilane Molecules in Corrosive NaCl Aqueous Solution[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2011, 27(8): 4780—4788.
- [8] SHI F, NIU J, LIU J L, et al. Towards Understanding Why a Superhydrophobic Coating is Needed by Water Striders[J]. Advanced Materials, 2007, 19(7): 2257—2261.
- [9] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces[J]. Planta, 1997(1): 1—8.
- [10] NEINHUIS C, BARTHOLOTT W. Characterization and

- Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces[J]. *Annals of Botany*, 1997, 79(6): 667—677.
- [11] 袁志庆, 黄娟, 彭超义, 等. 透明超疏水玻璃表面的制备及性能研究[J]. *包装工程*, 2016, 37(5): 11—14.
- YUAN Zhi-qing, HUANG Juan, PENG Chao-yi, et al. Investigation on Preparation and Properties of Transparent Superhydrophobic Glass Surface[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(5): 11—14.
- [12] KHORSAND S, RAEISSI K, ASHRAFIZADEH F. Corrosion Resistance and Long-term Durability of Super-hydrophobic Nickel Film Prepared by Electrodeposition Process[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305(12): 498—505.
- [13] WU L K, HU J M, ZHANG J Q, et al. Superhydrophobic Surface Constructed on Electrodeposited Sol-gel Silica Film[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 26(1): 85—88.
- [14] 刘奇龙, 袁志庆, 吴若梅, 等. 包装用白铁皮超疏水表面构建[J]. *包装工程*, 2016, 37(5): 31—34.
- LIU Qi-long, YUAN Zhi-qing, WU Ruo-mei, et al. Fabrication of Super-hydrophobic Surface on Packaging Galvanized Sheet Steel[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(5): 31—34.
- [15] XU Q F, MONDAL B, LYONS A M. Fabricating Superhydrophobic Polymer Surfaces with Excellent Abrasion Resistance by a Simple Lamination Templating Method[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(9): 3508—3514.
- [16] 焦志达, 陈刚, 吉海燕. 高密度聚乙烯超疏水膜疏水性能的研究[J]. *塑料科技*, 2012(3): 64—66.
- JIAO Zhi-da, CHEN Gang, JI Hai-yan. Study on Superhydrophobic Property of HDPE Superhydrophobic Film[J]. *Plastics Science and Technology*, 2012 (3): 64—66.
- [17] CHOI Y S, LEE J S, JIN S B, et al. Super-hydrophobic Coatings with Nano-size Roughness Prepared with Simple PECVD Method[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2013, 46(31): 467—473.