



超疏水低密度聚乙烯表面的制备及其抑冰性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.02.004

袁志庆^{1,2,3} 陈 昱¹ 黄 娟¹

1. 湖南工业大学

包装与材料工程学院

湖南 株洲 412007

2. 湖南工业大学

东莞包装学院

广东 东莞 523960

3. 广东省东莞市桥头镇环保包装

协同创新中心

广东 东莞 523960

摘要: 采用在低密度聚乙烯(LDPE)基材表面沉积蜡烛灰涂层的方式,制备纳米结构超疏水表面。研究发现,在常温((24±2)℃)条件下,该超疏水表面与水滴的接触角为162°,滚动角仅为1°。冰与基材表面的黏附力测试结果表明:普通LDPE表面与冰的黏附力是超疏水LDPE表面的3.38倍;冰块在微风或表面倾斜5°的条件下,易从超疏水LDPE表面滑落,表明超疏水LDPE表面在滴水结冰条件下具有良好的抑冰性能。

关键词: 低密度聚乙烯;超疏水表面;蜡烛灰涂层;黏附力;抑冰性能

中图分类号: TB332; TB487 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2017)02-0025-05

0 引言

由于荷叶表面具有特殊的微观结构以及疏水的表皮蜡,这种特殊的结构有助于锁住空气,继而防止水将表面润湿,水滴在荷叶上形成一个球形,可以随意滚动,并带走荷叶表面的灰尘,这种现象称为“荷叶效应”^[1]。受荷叶效应^[2-5]的启发,具有超疏水表面的材料近年受到广泛关注^[6-9]。超疏水表面的典型特征是:当水滴落在超疏水表面时,形成亮晶晶的球形水珠,在微风的作用下或稍微倾斜一个很小的角度,水珠便会从超疏水表面快速滚落,滚落的同时带走表面的灰尘,显示出优异的自清洁性能^[10-13]。除此之外,超疏水表面还具有极好的防水、防污性能,且能长期保持材料表面干燥、干净,有利于延长材料的使用寿命。

低密度聚乙烯(low density polyethylene, LDPE)具有成本低廉、无毒无味等特点,是一种重要的包装材料,广泛应用于食品、医药、电子、机械等包装领

域。然而,普通低密度聚乙烯表面与水的接触角通常小于110°,且不具有自清洁性能。因此,开发超疏水低密度聚乙烯不仅能赋予材料优异的自清洁性能,还能提高材料表面的防水、防污性能。近年来,有关超疏水低密度聚乙烯的制备和研究较多^[14-15]。目前,国内外大多数制备超疏水低密度聚乙烯的方法存在制备工艺条件苛刻、耗时较长以及成本较高等缺陷,本研究采用一种操作简单、耗时较短、成本低廉的沉积法,在低密度聚乙烯上制备超疏水表面,所制备的超疏水表面不仅具有优异的疏水性能,还显示出良好的抑冰性能。

1 实验

1.1 材料和仪器

1) 主要实验材料

无水乙醇、盐酸(质量分数为35%),均为分析纯,由湖南汇虹试剂有限公司生产;低密度聚乙烯片材,

收稿日期:2016-12-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51103036, 51203183)

作者简介:袁志庆(1977-),男,江西宜春人,湖南工业大学教授,博士,主要从事超疏水材料方面的教学与研究,

E-mail: byxy2001yuan@163.com

通信作者:陈昱(1990-),女,湖南益阳人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为先进环保功能材料,

E-mail: 1131901979@qq.com

中澳控股集团有限公司生产。

2) 主要实验仪器

数控超声波清洗器, SK1200H, 上海科导超声仪器有限公司; 万用电炉, DL-1 (1 kW), 北京中兴伟业仪器有限公司; 接触角测试仪, OCA20, 德国 Dataphysics 公司; 扫描电子显微镜, FEI Quanta 200, 荷兰 FEI 公司; 离心机, 实验室自制。

1.2 超疏水低密度聚乙烯表面的制备

1) 将 LDPE 片材剪切成尺寸为 4 cm × 2 cm 的小样片, 经无水乙醇在超声波环境下清洗 5~8 min 后, 在常温下干燥 10 min;

2) 将双面胶粘贴在清洗并干燥后的 LDPE 样片表面, 再将贴有双面胶的一面置于万用电炉上加热 1 min, 然后迅速将双面胶撕下, 在 LDPE 样片表面留下一层均匀的胶黏层;

3) 点燃蜡烛, 待火焰基本稳定后, 将 LDPE 样片上覆有黏液的一面平放于火焰上方沉积蜡烛灰, 5 min 后将 LDPE 样片从蜡烛上方移开, 并在常温下冷却 5 min 后, 即可获得超疏水 LDPE 表面。

1.3 表征和测试

1) 形貌表征及接触角测试

样品表面的形貌特征采用扫描电子显微镜进行观察和表征, 采用接触角测试仪测试样品表面的静态接触角。

2) 滚动角测试

将样品水平放置于台面上, 并将体积约为 5 μL 的液滴滴在样品表面, 倾斜样品直至液滴滚落, 此时样品表面的倾斜角度为液滴的滚动角。接触角和滚动角都以样品表面 5 个不同点的平均值作为测量结果。

3) 抑冰性能测试

滴水结冰条件下, 采用带有转速显示器的自制离心机, 测试样品表面与冰的黏附力和剪切应力, 具体步骤如下:

首先, 用注射器取 1 mL 水静置于冷冻箱中的样品表面, 进行冷冻处理, 温度始终保持在 $(-10 \pm 3)^\circ\text{C}$ 。

然后, 用双面胶将结冰后的样品固定在离心机上, 缓慢提高离心速度, 直至冰从样品表面脱落 (以脱落时对应的离心力表征冰的附着力)。

其后, 采用公式 (1) 计算离心力大小, 其中, F 为离心力, m 为样品表面冰的质量, ω 为冰脱离时的离心速度, r 为冰的旋转半径。

$$F = m r \omega^2 \quad (1)$$

最后, 采用公式 (2)~(3) 计算冰与样品表面的剪切应力, 其中, τ 为冰与样品表面的剪切应力, A 为冰与样品表面的接触面积, D 为样品表面冰的直径。

$$\tau = F/A, \quad (2)$$

$$A = \pi D^2/4. \quad (3)$$

图 1 所示为采用自制离心机测试样品表面结冰-融冰循环实验过程示意图。

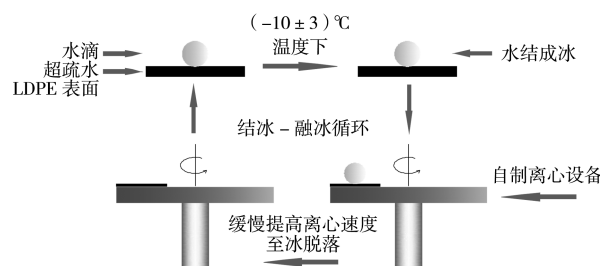


图 1 样品表面结冰-融冰循环实验过程示意图

Fig. 1 The schematic diagram of experimental procedure of icing/deicing cycle

2 结果与讨论

2.1 表面润湿性分析

对样品表面的润湿性进行测试, 测试结果见图 2。

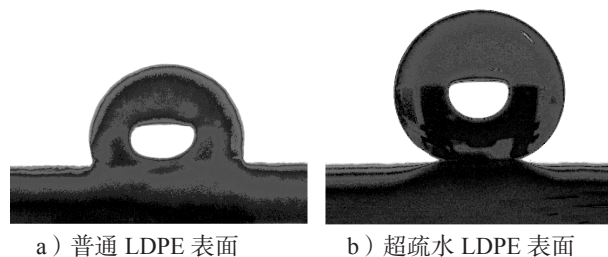


图 2 不同样品表面的接触角测试结果

Fig. 2 Water contact angle of different samples

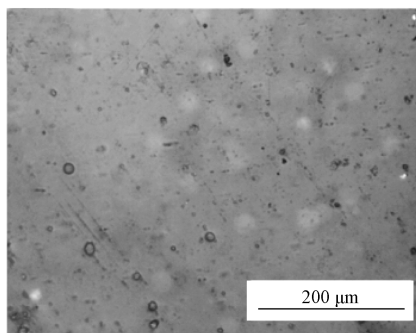
由图 2 分析可知, 未经处理的光滑 LDPE 表面与水的接触角为 $(91 \pm 2)^\circ$ (见图 2a), 即未经处理的光滑 LDPE 表面是疏水的; 沉积了蜡烛灰涂层的 LDPE 表面与水的接触角为 $(162 \pm 2)^\circ$ (见图 2b), 滚动角小于 2° , 这表明在低密度聚乙烯上沉积蜡烛灰涂层, 材料获得了超疏水表面。

2.2 表面结构分析

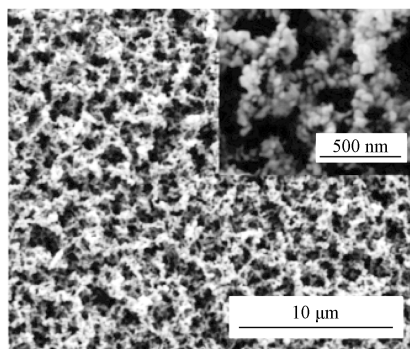
采用扫描电镜观察低密度聚乙烯片材和超疏水低密度聚乙烯表面形貌特征, 结果如图 3 所示, 其中, 图 b 右上角的插图为放大倍数更高的超疏水 LDPE 表面 SEM 图。

图 3a 为未经处理的 LDPE 表面 SEM 图。从图中可看出, 普通低密度聚乙烯表面光滑, 没有凹凸的粗

糙结构。图 3b 为超疏水低密度聚乙烯表面的 SEM 图。从该图中可明显看到, 所制备的超疏水低密度聚乙烯表面有许多凸起和由纳米粒子堆积而成的孔状结构, 其表面凹凸不平, 这些粒子的粒径为 30~50 nm。这是因为, 蜡烛燃烧产生了 30~50 nm 的碳纳米粒子^[16], 这些碳纳米粒子与没有完全燃烧的蜡烛一起沉积在低密度聚乙烯胶黏层上, 随着沉积时间的延长, 碳纳米粒子相互堆积, 形成不规则的孔状结构, 使得 LDPE 表面不仅具有纳米级粗糙结构, 还具有低表面能物质(未燃烧的蜡烛), 从而表现出超疏水性。



a) 普通 LDPE 表面



b) 超疏水 LDPE 表面

图 3 不同样品表面的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of different samples

2.3 表面抑冰性能

采用自制的离心设备, 对普通 LDPE 表面和所制备的超疏水表面的冰黏附力和剪切应力进行测试, 测试结果如表 1 所示。

表 1 冰从样品表面脱落时的离心速度

Table 1 The rotation speed data rad/s

测试次数	普通 LDPE 表面	超疏水 LDPE 表面
1	127.467	35.347
2	108.174	42.167
3	124.368	44.835
4	116.249	39.641
5	139.265	32.358

根据表 1 中的离心速度, 用公式 (1) 计算出离心力 (即冰与超疏水表面的黏附力) 大小, 结果如表 2 所示, 其中, 普通 LDPE 表面冰的旋转半径 r_1 为 7.0 cm, 超疏水 LDPE 表面冰的旋转半径 r_2 为 6.5 cm, 样品表面冰的质量 m 为 1 g。

表 2 样品表面冰的黏附力 (离心力) 大小

Table 2 The ice adhesion strength (centrifugal force) data N

测试次数	普通 LDPE 表面	超疏水 LDPE 表面
1	1.137	0.082
2	0.819	0.116
3	1.083	0.131
4	0.946	0.102
5	1.365	0.068

根据离心力大小, 采用公式 (2) 计算样品表面冰的剪切应力大小, 结果如图 4 所示。

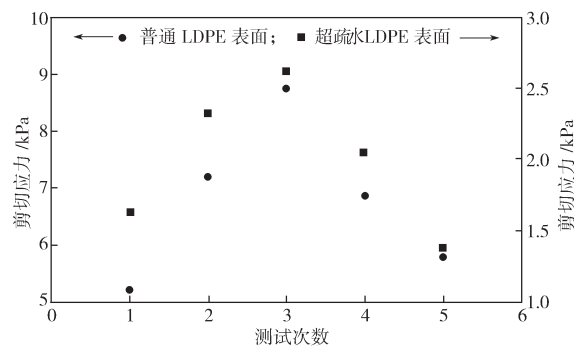


图 4 不同表面冰的剪切应力

Fig. 4 The ice adhesion strengths on different samples

由图 4 分析可知, 普通 LDPE 表面和超疏水 LDPE 表面的最大冰剪切应力分别为 8.762 kPa 和 2.631 kPa, 超疏水 LDPE 表面冰剪切应力的平均值为 2.001 kPa, 而普通 LDPE 表面冰剪切应力的平均值为 6.764 kPa, 是超疏水 LDPE 表面冰剪切应力的 3.38 倍 (冰剪切应力的起伏波动在实验误差范围内)。这种现象可解释为, 由于超疏水涂层表面具有凹凸结构, 水珠滴落时未能进入涂层微粗糙结构间隙内, 使水滴只与表面的凸起部分接触 (见图 5b), 与涂层的接触面积要比与普通 LDPE 表面的接触面积 (图 5a) 小, 结冰后冰与涂层中间仍存有空气, 故超疏水 LDPE 表面对冰附着力较低, 冰与固体表面的黏附力很小, 在外界作用力或自身重力作用下容易滑落, 表现出优异的抑冰性能。另外, 延长过冷水的结冰时间, 也是体现超疏水 LDPE 表面抑冰性能的一个重要方面。超疏水表面的低表面能物质和粗糙结构可以减少水滴在涂层表面的停留时间, 使得水滴在涂层表面不

易积累, 或者在未结冰之前就已借助风力、重力等外力从涂层表面滑落, 而且当水滴结冰时需要热量的转移, 可用超疏水表面粗糙结构内气垫的隔热作用来降低液滴热量的损失, 以延缓结冰。

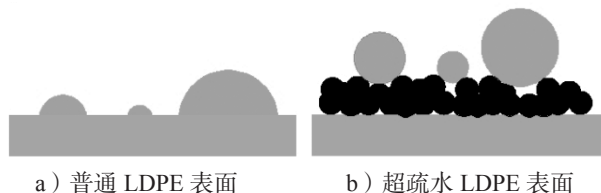


图 5 不同样品表面润湿性示意图

Fig. 5 The schematic diagrams of wetting states

随后, 采用结冰-融冰方法, 对超疏水 LDPE 表面抑冰性能的稳定性进行研究, 其结果如图 6 所示。

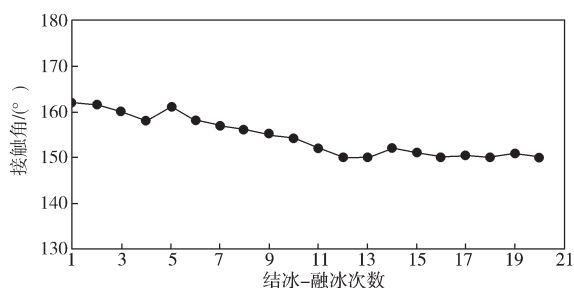


图 6 超疏水 LDPE 表面结冰-融冰后接触角变化曲线图

Fig. 6 The relationship between the water contact angle of the superhydrophobic LDPE surface of icing/deicing procedure

由图 6 可以看出, 经过 20 次结冰-融冰后, 样品表面接触角仍然保持在 150° 以上, 前 5 次测试的接触角基本维持不变。从第 6 次开始, 超疏水 LDPE 表面接触角略有下降。这是由于在融冰过程中破坏了涂层表面的微粗糙结构, 使得表面粗糙度降低, 从而表面接触角略有下降, 且表面冰融化后, 会有极少量的冰水渗入纳米结构之间的间隙中, 因此液体与固体的接触面积会增大, 使接触角变小, 但是整体性质没有改变, 所以接触角仍能保持在 150° 以上。在以往报道^[17]中, 由于蜡烛灰涂层的纳米粒子仅由其分子间的作用力而堆积在一起, 使得超疏水蜡烛灰涂层较脆弱, 容易破坏。但是在本研究中, 首先在 LDPE 材料表面黏附一层胶黏剂, 在增加了 LDPE 与蜡烛灰附着力的同时也增加了纳米粒子间的作用力, 使超疏水 LDPE 表面在经过 20 次结冰-融冰后仍具有较高的接触角和较好的疏水性能。此外, 在融冰过程中发现, 结冰的水滴在常温下稍微融化, 冰水混合物就会

自动团聚成球形, 在微风作用下或表面稍微倾斜 5° 时, 就会从超疏水 LDPE 表面滑落。

3 结论

1) 在 LDPE 表面沉积蜡烛灰制备得到纳米孔状结构的超疏水 LDPE 表面, 该表面在室温下与水滴的接触角为 162° , 滚动角仅为 1° 。且该方法通过多次重复, 都可得到同样的结果。

2) 通过测试冰与材料表面的黏附强度, 研究了超疏水 LDPE 表面的抑冰性能。结果发现, 普通 LDPE 表面与冰的黏附力是超疏水 LDPE 表面的 3.38 倍, 融冰过程中发现, 在微风作用下或稍微倾斜 5° 条件下, 冰块即从超疏水 LDPE 表面快速滑落, 表明该超疏水表面具有良好的抑冰性能。

参考文献:

- [1] ZHANG Y, CHEN Y, SHI L, et al. Recent Progress of Double-Structural and Functional Materials with Special Wettability[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 22(3): 799-815.
- [2] YAO X, SONG Y, JIANG L. Applications of Bio-Inspired Special Wettable Surfaces[J]. Advanced Materials, 2011, 23(6): 719-734.
- [3] DARMANIN T, DE GIVENCHY E, AMIGONI S, et al. Superhydrophobic Surfaces by Electrochemical Processes[J]. Advanced Materials, 2013, 25(10): 1378-1394.
- [4] ZAHNER D, ABAGAT J, SVEC F, et al. A Facile Approach to Superhydrophilic-Superhydrophobic Patterns in Porous Polymer Films[J]. Advanced Materials, 2011, 23(27): 3030-3034.
- [5] BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces[J]. Planta, 1997, 202(1): 1-8.
- [6] BROWN P S, TALBOT E L, WOOD T, et al. Superhydrophobic Hierarchical Honeycomb Surfaces[J]. Langmuir, 2012, 28(38): 13712-13719.
- [7] JÄRN M, HEIKKILÄ M, LINDÉN M. Bioinspired Synthesis of Superhydrophobic Coatings[J]. Langmuir, 2008, 24(19): 10625-10628.
- [8] ZHAI L, CEBECI F Ç, COHEN R E, et al. Stable Superhydrophobic Coatings from Polyelectrolyte Multilayers[J]. Nano Letters, 2004, 4(7): 1349-1353.
- [9] YUAN Z, WANG X, BIN J, et al. Controllable

- Fabrication of Lotus-Leaf-Like Superhydrophobic Surface on Copper Foil by Self-Assembly[J]. *Applied Physics A*, 2014, 116(4): 1613–1620.
- [10] ZHANG P, LIN L, ZANG D, et al. Designing Bioinspired Anti-Biofouling Surfaces Based on a Superwettability Strategy[J]. *Small*, 2016, 13(4): 1–9.
- [11] ZHANG W, SHI Z, ZHANG F, et al. Superhydrophobic and Superoleophilic PVDF Membranes for Effective Separation of Water-in-Oil Emulsions with High Flux[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(14): 2071–2076.
- [12] WEN L, TIAN Y, JIANG L. Bioinspired Superwettability from Fundamental Research to Practical Applications[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(11): 3387–3399.
- [13] LIN Y, EHLERT G J, BUKOWSKY C, et al. Superhydrophobic Functionalized Graphene Aerogels[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(7): 2200–2203.
- [14] YUAN Z, BIN J, WANG X, et al. Preparation and Anti-Icing Property of a Lotus-Leaf-Like Superhydrophobic Low-Density Polyethylene Coating with Low Sliding Angle[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2012, 52(11): 2310–2315.
- [15] LU X, ZHANG C, HAN Y. Low-Density Polyethylene Superhydrophobic Surface by Control of Its Crystallization Behavior[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, 25(18): 1606–1610.
- [16] DENG X, MAMMEN L, BUTT H-J, et al. Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating[J]. *Science*, 2011, 335(6064): 67–70.
- [17] ZHU Y, HU D, WAN M, et al. Conducting and Superhydrophobic Rambutan-Like Hollow Spheres of Polyaniline[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(16): 2092–2096.

Preparation of a Superhydrophobic Low-Density Polyethylene Surface and Its Anti-Icing Property

YUAN Zhiqing^{1,2,3}, CHEN Yu¹, HUANG Juan¹

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. School of Dongguan Packaging, Hunan University of Technology, Dongguan Guangdong 523960, China;

3. Qiaotou Town Environmentally Friendly Packaging Innovation Center, Dongguan Guangdong 523960, China)

Abstract: A superhydrophobic surface with nano-structure was built by depositing candle soot on low-density polyethylene(LDPE) surface. The results of study showed that the water contact angle and sliding angle of the prepared superhydrophobic surface were respectively 162° and 1° under common condition (24 ± 2) $^\circ\text{C}$. The testing of ice shear stress showed that the ice shear stress of common LDPE surface was 3.38 times of that of the superhydrophobic LDPE surface. The ice tended to slip off the superhydrophobic LDPE surface when affected by the breeze or slightly tilted 5° under common condition, indicating that the anti-icing property of the superhydrophobic LDPE surface was better than that of the common LDPE surface.

Keywords: low-density polyethylene; superhydrophobic surface; candle soot; shear stress; anti-icing