

# PE/热能触发式变色复合膜的制备和性能的研究

张恒光, 杨福馨, 卢叶

(上海海洋大学, 上海 201306)

**摘要:** 通过挤出吹塑法制作了聚乙烯薄膜(PE),以流延法制作了热能触发式变色薄膜,通过复合机理把2种膜复合在一起。通过对复合膜的力学性能和光学性能的研究,发现了复合膜的力学性能和光学性能有所下降,且变色性能略微发生了变化,但保留了根据温度而变色的优良性能。各项指标表明PE/热能触发式变色薄膜可以应用于食品包装。

**关键词:** 复合薄膜;透光率;变色性能

**中图分类号:** TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)21-0025-03

## Preparation and Performance of PE Heat Triggered Color Changing Composite Membrane

ZHANG Heng-guang, YANG Fu-xin, LU Ye

(Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** PE membrane was prepared by extrusion blow molding method and heat triggered color changing film was prepared by tape casting method. The two kinds of membranes were composited. The mechanical property and the optical performance of the composite film were studied. The results showed that the mechanical properties and optical performance of the composite film is falling; the composite film retains excellent discoloration performance. All of the indicators proved that the PE/heat triggered color changing composite film can be used in food packaging.

**Key words:** composite membrane; light transmittance; color changing performance

热能触发式变色薄膜可以根据外界温度的变色发生变色,其性能可以应用到不同的领域,但是其母液为PVA,使得热能触发式变色薄膜有水溶性,从而使得热能触发式变色薄膜在应用领域内存在缺陷。聚乙烯(PE)膜具有良好稳定的化学性能,一般不会被大多数的酸碱氧化,在常温的情况下,一般不溶于溶剂,吸水性小。两种材料可以良好结合,使热能触发式变色薄膜的各种性能得到保障,PE主要起到保护的作用,复合在热能触发式变色薄膜的两侧,中间一层热能触发式变色薄膜的变色性能得到了完全保护,不会接触水而被溶解。复合膜可以作为智能窗<sup>[1]</sup>、太阳能集热器<sup>[2]</sup>等的智能材料,也可用于包装材料。当复合膜用于食品包装时,随温度的升高,其颜色会产生变化,一般为绿色,这可阻止紫外光或红

外线的进入,从而延长保鲜保质期。复合膜可用于防伪包装,一般包装薄膜没有这种功能。如果包装标贴用这种变色薄膜制作,并设有特定的变色温度区,便可由此判别真伪,作内包装也可通过特定的变色温度区来识别真假。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

实验材料:PVA,牌号为1799,中国石化上海石油化工股份有限公司;甲基纤维素,CR,国药集团化学试剂有限公司;甘油,AR,上海润捷化学试剂有限公司;氯化铵,AR,上海凌峰化学试剂有限公司;吐温80,CR,江苏省海安石油化工厂;变色剂;聚乙烯醇

**收稿日期:** 2013-07-24

**基金项目:** 国家高技术研究发展863计划基金(2012AA0992301)

**作者简介:** 张恒光(1986-),男,山东德州人,上海海洋大学硕士生,主攻食品包装技术。

**通讯作者:** 杨福馨(1958-),男,侗族,贵州人,上海海洋大学教授、硕士生导师,主要从事包装机械、包装工程理论与技术。

(PE)和聚氨酯复膜胶,上海石油化工股份有限公司。

实验仪器:DW-3 型数显恒温电动搅拌器,涂布棒OSP-20, GZX-GF101-3-S-II 电热恒温鼓风干燥箱, WGT-S 透光度、雾度测定仪, DCP-KZ300 电脑测控抗张试验机, 沙逊 ZS-ZR III 普及型电子秒表, CR-400/410 色彩色差仪, LSC-120 挤出吹塑机, 热辊覆膜机。

## 1.2 方法

### 1.2.1 热能触发式变色薄膜的制作<sup>[3]</sup>

1) 预先处理。称一定量的固体 PVC(聚乙烯醇)和一定量的蒸馏水,按照  $m_{\text{PVC}}/m_{\text{水}} = 10\%$ , 预先把 PVC 放到蒸馏水中浸泡 24 h。

2) 配胶。把预先准备好的溶液放在恒温搅拌器中,温度设置为 50 °C,转速设为 200 r/min,在室温升到 50 °C 过程中转速不变。当温度升到 50 °C 时,继续保持 200 r/min 的转速搅拌 1~2 h,当溶液不再出现悬浮颗粒时,温度设为 95 °C。在升温的过程中保持转速不变,当温度达到 95 °C 时继续保持这种状态持续 3~4 h,直到溶液为透明液体为止。

3) 添加添加剂和变色剂。溶液温度降到室温时,加入各种添加剂和变色剂,变色剂质量分数为 1%,甘油体积分数为 0.9%,甲基纤维素质量分数为 0.25%,吐温 80 体积分数为 0.2%,氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )质量分数为 0.14%,按照这种比例加入各种添加剂和变色剂。在室温的条件下,使转速降到 100 r/min,在室温和 100 r/min 的条件下搅拌约 20 min。

4) 涂膜。用涂膜棒在涂抹版的基板上涂布均匀,涂布棒的厚度设置为 0.1~0.15 mm。

5) 烘干。把涂布好的膜放在烘箱中,温度控制在 50 °C,放置约 4 h。烘干后放置在室温环境中。

6) 剥离。在室温条件下,在基板上形成变色薄膜。

### 1.2.2 聚乙烯膜的制作

使用 LSC-120 挤出吹塑机制作聚乙烯膜,挤出吹塑机的 I, II, III 和 IV 区的温度依次设置为 150, 160, 170, 188 °C,挤出单螺杆的转速设置为 30 r/min,挤出膜的厚度设置为 0.1 mm。

### 1.2.3 PE/热能触发式变色复合膜的制作

首先使用聚氨酯复膜胶在热辊覆膜机上将聚乙烯膜和热能触发式变色薄膜进行热辊覆膜,聚乙烯膜在上,热能触发式变色薄膜在下,热辊的温度设为 65~75 °C,得到双层复合膜。再使用聚氨酯复膜胶在热辊覆膜机将双层膜与聚乙烯膜复合,聚乙烯膜在

上,双层膜在下,热辊的温度设置为 65~75 °C,最后得到 3 层复合膜,其排列的顺序为聚乙烯膜、热能触发式变色薄膜和聚乙烯膜。

## 1.3 PE/热能触发式变色复合膜的性能测定<sup>[3]</sup>

### 1.3.1 透光率和雾度的测试

WGT-S 透光度、雾度测定仪测定热能触发式变色薄膜的透光率和雾度,每个样品测试 5 次,取平均值。

### 1.3.2 抗张强度和伸长量的测试

将膜剪切成 15 mm×70 mm×(0.3~0.4) mm 的长条状,通过 DCP-KZ300 电脑测控抗张试验机测试抗张强度和伸长量,设定夹距为 50 mm,速度为 50 mm/min。

### 1.3.3 色差的测试

热能触发式变色薄膜的颜色变化用色彩色差仪测试。 $L$  表示照度,相当于亮度, $a$  表示从洋红色至绿色的范围, $b$  表示从黄色至蓝色的范围。用色彩色差仪采集在温度 50 °C 条件下热能触发式变色薄膜的颜色数据,以此作为基准色。一定时间后用色彩色差仪测定室温下相同热能触发式变色薄膜样品的颜色数据,两者的颜色数据之差为热能触发式变色薄膜的色差。 $\Delta L+$  表示偏白, $\Delta L-$  表示偏黑  $\Delta a+$  表示偏红, $\Delta a-$  表示偏绿, $\Delta b+$  表示偏黄, $\Delta b-$  表示偏蓝。 $\Delta E$  为总色差的大小,其计算公式为  $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ 。记 2 次测量的时间间隔为  $T$ ,热能触发式变色薄膜的变色灵敏度为  $A$  则: $A = \Delta E/T$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 PE/热能触发式变色复合膜透光率和雾度的研究

PE/热能触发式变色复合膜为 3 层复合膜,依次为聚乙烯、热能触发式变色薄膜和 PE 膜,其光学性能可能会发生变化。用 WGT-S 透光度、雾度测定仪测试聚乙烯膜、热能触发式变色薄膜、聚乙烯/热能触发式变色双层膜和 PE/热能触发式变色复合膜等 4 种膜的透光率( $P$ )和雾度( $H$ ),研究 PE/热能触发式变色复合膜透光率和雾度性能的变化。

由表 1 可以看出,聚乙烯膜的透光率和雾度性能最好,热能触发式变色薄膜的透光率和雾度性能次之,但是 PE/热能触发式变色双层膜和 PE/热能触发式变色复合膜的透光率和雾度性能依次下降。由此可得出膜的透光率和雾度性能随着膜厚度的增加而下降,其原因是厚度的增加会增大对光的吸收,使得

表1 膜的光学性能的影响

Fig.1 Optical performance of the film

	透光率( $P$ )/%	雾度( $H$ )/%
PE 单层膜	91.9	4.14
变色单层膜	88.8	18.24
变色双层膜	66.6	19.68
变色三层膜	65.2	2.86

透光率下降,同时增加光的散射,使得雾度值增加<sup>[4]</sup>。综上所述得知 PE/热能触发式变色复合膜的透光率和雾度性能最低。

## 2.2 PE/热能触发式变色复合膜伸长量和抗张强度的研究

用 WGT-S 透光度、雾度测定仪测试聚乙烯膜、热能触发式变色薄膜、聚乙烯/热能触发式变色双层膜和 PE/热能触发式变色复合膜等 4 种膜的伸长量和抗张强度,结果见表 2。

表2 膜的力学性能的影响

Fig.2 Mechanical properties of the film

	伸长量/mm	抗张强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-2}$ )
PE 单层膜	50.5	0.56
变色单层膜	79.4	0.66
变色双层膜	52.1	0.64
变色三层膜	51.3	0.62

由表 2 可以看出,聚乙烯膜伸长量和抗张强度没有热能触发式变色薄膜的好,PE/热能触发式变色薄膜双层膜和 PE/热能触发式变色复合膜伸长量和抗张强度都没有单层膜的优良<sup>[5]</sup>,其原因是伸长量主要受伸长量最差的单层膜的制约,即受聚乙烯膜的影响,抗张强度受抗张强度最大的单层膜的影响,即受热能触发式变色薄膜的影响<sup>[6]</sup>。

## 2.3 PE/热能触发式变色复合膜变色性能的研究

用 CR-400/410 色彩色差仪测试聚乙烯膜、热能触发式变色薄膜、聚乙烯/热能触发式变色双层膜和 PE/热能触发式变色复合膜等 4 种膜的色差  $\Delta E$ ,用沙逊 ZS-ZR III 普及型电子秒表记录 4 种膜变色所用的时间  $t$ ,通过公式计算得出变色灵敏度  $A$  见表 3。

表3 膜的色差性能的影响

Fig.3 Color changing performance of the film

	$\Delta E$	$t/\text{min}$	$A$
变色单层膜	18.4	23	0.80
变色双层膜	18.2	25	0.69
变色三层膜	17.9	28	0.63

由表 3 可以看出,随着膜的层数增加, $\Delta E$  值下降<sup>[7]</sup>,变色时间  $t$  增加,从而使  $A$  值下降。其原因是热能触发式变色薄膜被聚乙烯膜复合在中间,光被聚乙烯膜吸收,用 CR-400/410 色彩色差仪测量色差时,不能完全吸收光,从而导致色差下降;复合聚乙烯膜使温度变化的时间延长<sup>[8]</sup>,体现在变色时间  $t$  值的上升。PE/热能触发式变色复合膜的变色性能依旧很优良,变色现象很明显。

## 3 结语

PE/热能触发式变色复合膜的透光率和雾度光学性能下降,其伸长量和抗张强度力学性能也没有热能触发式变色薄膜和聚乙烯(PE)膜 2 种单层膜的性能优良,其变色性能也比单一的热能触发式变色薄膜的性能要低,但是各种指标表明 PE/热能触发式变色复合膜可以用于食品包装。

## 参考文献:

- [1] 刘东青,郑文伟,程海峰,等. 热致变色二氧化钒薄膜的研究进展[J]. 材料导报,2009(21):105-109.  
LIU Dong-qing, DENG Wen-wei, CHENG Hai-feng, et al. Research Progress on The Discoloration of Vanadium Dioxide Thin Films[J]. Material Review, 2009(21):105-109.
- [2] 徐刚,石川. 金属氢化物变色薄膜材料[J]. 有色金属, 2008(2):33-37.  
XU Gang, SHI Chuan. Metal Hydride Color Film Material [J]. Non-ferrous Metal, 2008(2):33-37.
- [3] 张恒光,杨福馨,卢叶. 热能触发式变色薄膜的研制及其性能的研究[J]. 包装工程,2013,34(11):35-38.  
ZHANG Heng-guang, YANG Fu-xin, LU Ye. Research on the Preparation and Properties of the Heat Trigger Type Color Film[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(11):35-38.
- [4] 陈晓勇. 塑料薄膜雾度及其控制的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2010(8):27-30.  
CHEN Xiao-yong. The Research Progress of Plastic Film the Fog Degree and Its Control [J]. Chemical Propellant and High Polymer Material, 2010(8):27-30.
- [5] 杨伟,单桂芳,唐雪刚,等. LLDPE 吹塑薄膜的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程,2006(4):114-117.  
YANG Wei, SHAN Gui-fang, TANG Xue-gang, et al. Structure and Properties of LLDPE Blown Film [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006(4):114-117.

- 社,1998:15-25.
- SUN Feng-lan. Packaging Machinery Intod-uction [ M ]. Beijing:Beijing Education Press,1998:15-25.
- [3] 刘志雄,何有璋. 糖果包装机双曲柄连杆送糖机构的运动学分析[J]. 四川工业学院学报,1986.4(1):46-51.
- LIU Zhi-xiong, HE You-zhang. Analysis of Kinematics of Packaging Machine Double Crank Connecting Rodmechanism to Send Sugar Candy[J]. Journal of Sichuan Institute of industry,1986,4(1):46-51.
- [4] 史德智. 糖果包装机的送糖机构:中国,88219557U[P]. 1988-11-09.
- SHI De-zhi. Send Sugar Mechanism of Candy Packing Machine;China,88219557U[P]. 1988-11-09.
- [5] 易友邦,李基洪. BZ350 型糖果包装机的调试[J]. 食品与机械,1991,23(1):34-37.
- YI You-bang, LI Ji-hong. Debugging BZ350 Candy Packing Machine[J]. Food and Machinery,1991,23(1):34-37.
- [6] 李金城. 双扭结糖果包装机:中国,01244911.3[P]. 2002-08-21.
- LI Jin-cheng. Double Kink Candy Packing Mac-hine;China, 01244911.3[P]. 2002-08-21.
- [7] 高德. 包装机械设计[M]. 北京:化学工业出版社,2005:120-180.
- GAO De. Packaging Machinery Design[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2005:120-180.
- [8] 郝玉龙,徐泰燕. 现代包装机械设计方法[J]. 湖南包装,2011(3):43-45.
- HAO Yu-long, XU Tai-yan. Modern Packaging Design Method[J]. Hunan Packaging,2011(3):43-45.
- [9] 华大年,华志宏. 连杆机构设计与应用创新[M]. 北京:机械工业出版社,2008:23-41.
- HUA Da-nian, HUA Zhi-hong. Design and Application of Innovative Linkage [ M ]. Beijing: Mechanical Industry Press,2008:23-41.
- [10] 方秀平. 基于 ADAMS 的平面四杆机构仿真实验平台研究[D]. 延边:延边大学,2012:39-63.
- FANG Xiu-ping. Study of Planar four Bar Mechanism Simulation Platform Based on ADAMS[D]. Yanbian;Yanbian University,2012:39-63.
- [11] 戚伟岸,李小宁,涂炜. 基于 ADAMS 的砂轮磨齿机加工过程的动力学分析与仿真[J]. 机械制造与自动化,2013(3):104-106.
- QI Wei-an, LI Xiao-ning, TU Wei. Dynamic Analysis and Simulation of Machining Process of Grinding Wheel Based on ADAMS [J]. Mechanical Manufacturing and Automation,2013(3):104-106.
- [12] 何伟,李震,王建彬,等. 基于铰链四杆机构运动学的解析法及 ADAMS 仿真[J]. 巢湖学院学报,2011,13(6):80-84.
- HE Wei, LI Zhen, WANG Jian-bing, et al. The Analytical Method and ADAMS Simulation of Four Bar Linkage Mechanism Based on Kinematics[J]. Journal of Chaohu College, 2011,13(6):80-84.
- [13] 卫建伟. AMT 执行机构传动效率试验研究[D]. 重庆:重庆理工大学,2012:51-53.
- WEI Jian-wei. Experimental Study on Trans-mission Efficiency of Executive ATM[D]. Chongqing;Chongqing University of Technology,2012:51-53.
- [14] 杨可桢,程光蕴,李仲生. 机械设计基础[M]. 北京:高等教育出版社,2006:28-32.
- YANG Ke-zhen, CHENG Guang-yun, LI Zhong-she. Fundamentals of Mechanical Design[M]. Beijing:Higher Education Press,2006:28-32.
- [15] 刘海柱,雷秀,李扬,等. 基于 ADAMS 锻造操作机钳杆机构的优化设计[J]. 锻压技术,2008,33(3):106-108.
- LIU Hai-zhu, LEI Xiu, LI Yang, et al. Optimization Design of Forging Manipulator Clamp Mechanism Based on ADAMS [J]. Forging Eechnology,2008,33(3):106-108.

(上接第 27 页)

- [6] 张彦奇,华幼卿. LLDPEP/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的力学性能和光学性能研究[J]. 高分子学报,2003(5):683-687.
- ZHANG Yan-qi, HUA You-qin. Research on the Mechanical Properties and the Optical Properties of LLDPEP/Nano-SiO<sub>2</sub> Composite Materials[J]. Acta Polymericia Sinica,2003(5):683-687.
- [7] 张团红,胡小玲,管萍. 可逆温材料的变色机理及应用进展[J]. 涂料涂装与电镀,2006(4):15-20.
- ZHANG Tuan-hong, HU Xiao-ling, GUAN Ping. Photochromic Mechanism and Progress in Application of Reversible Thermochromic Materials[J]. Paint Coating and Electroplating,2006(4):15-20.
- [8] 陈纯馨,陈忻,刘爱文,等. 硼酸类复配物的固相制备及其热变色性能研究[J]. 化工新型材料,2006(2):46-48.
- CHEN Chun-xin, CHEN Xin, LIU Ai-wen, et al. The Solid Preparation of Boric Acid Complex and Study on Thermochromic Properties[J]. New Chemical Materials,2006(2):46-48.