

聚乙烯醇复合薄膜的抗紫外线性能

李菲, 肖根生, 宋卫生

(河南牧业经济学院, 郑州 450046)

摘要: **目的** 研究聚乙烯醇(PVA)复合薄膜(添加紫外线阻隔剂)的紫外线透过率和透明性能。**方法** 将不同种类、不同质量分数的紫外线阻隔剂与 PVA 原料混合制备复合薄膜,检测其紫外线透过率、透光率、雾度。**结果** 添加有机紫外线吸收剂 UV-284 后,薄膜能够有效阻隔大部分紫外线,但影响薄膜的外观,复合薄膜呈黄色。无机的紫外线阻隔剂在 PVA 薄膜中容易发生颗粒团聚,当 Nano-TiO₂ 的质量分数为 2.5% 时,复合薄膜的平均紫外线透过率达到 2% 左右,若再增加质量分数则紫外线透过率变化不大。**结论** 紫外线阻隔剂有效降低了 PVA 薄膜的紫外线透过率,但同时复合薄膜的透光率降低,雾度上升。综合比较,PVA 薄膜中添加 Nano-TiO₂ 的紫外线阻隔效果,比加入相同质量分数的 UV-284 或 Nano-ZnO 的复合薄膜要好。

关键词: 聚乙烯醇; 紫外线阻隔剂; 透光率; 雾度

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)21-0092-05

Anti-ultraviolet Properties of Polyvinyl Alcohol Composite Films

LI Fei, XIAO Gen-sheng, SONG Wei-sheng

(Henan University of Animal Husbandry and Economy, Zhengzhou 450046, China)

ABSTRACT: The work aims to study the ultraviolet transmittance and transparency of the PVA (polyvinyl alcohol) composite film (with UV shielding agents). Composite films were prepared by adding anti-ultraviolet agents with different types and mass fraction into PVA. Then UV transmittance, transparency and haze were tested. Adding organic anti-ultraviolet agent UV-284 could effectively block ultraviolet rays, but the composite film was yellow, which affected the appearance of the product. Adding inorganic UV shielding agent caused particle aggregation in the film. When the amount of inorganic UV shielding agent (Nano-TiO₂) was 2.5%, the composite film's UV transmittance reached about 2%. If more was added, there would be no obvious change. In conclusion, the ultraviolet transmittance of the film is decreased obviously, while the transmittance is decreased and the haze is increased after the addition of UV shielding agent. The UV shielding effect of the composite films with Nano-TiO₂ is better than the composite films with the same amount of UV-284 or Nano-ZnO.

KEY WORDS: polyvinyl alcohol; UV shielding agent; transmittance; haze

紫外线指电磁波谱中波长从 10 ~ 400 nm 辐射的总称,大量的紫外线辐射危及人们的健康、制品的使用寿命以及内包装物的品质等,因此研究如何提高衣物、制品、薄膜等的抗紫外线性能将会成为

热点^[1-5]。近年来不可降解、不可回收利用塑料的使用对自然环境造成了很大的危害,因此环境友好型、可降解、绿色环保的原料倍受青睐。

紫外线阻隔剂分为有机类和无机类。有机类紫

收稿日期: 2016-05-11

作者简介: 李菲(1987—),女,河南人,硕士,河南牧业经济学院助教,主要研究方向为功能性包装材料。

紫外线吸收剂是利用自身官能团对紫外线能量进行吸收转化,常用的有苯并三唑类、水杨酸酯类、二苯酮类等。无机紫外线屏蔽剂表面能高,可以吸收和散射紫外线,如 TiO_2 ^[6-9], ZnO ^[10-12]等。研究以绿色可降解的 PVA 为主要原料,聚乙烯醇因其具有良好的水溶性、生物降解性以及优良的力学物理性能,得到广泛应用^[13-16]。添加不同质量分数的无机类(Nano- TiO_2 , Nano- ZnO)和有机类(UV-284)紫外线阻隔材料,通过溶液流延法制备出复合薄膜,研究紫外线阻隔剂的种类和含量对薄膜的紫外线透过率、透光率、雾度的影响,并进一步探讨该薄膜抗紫外线机理。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器: AUY220 型电子天平,日本 SHIMADU 公司;镜面流延装置,自制;WGT-S 透光率/雾度测试仪,上海 CANY 精密仪器仪表有限公司;(Lambda 950 型)紫外线/可见光分光光度计,美国 PE 公司;S-3000N 的 SEM 测试仪,日本日立公司。主要试剂: PVA(1799),工业级,日本 Kuraray 化学有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS),化学纯,上海白猫股份有限公司;三乙醇胺(TEA),分析纯,长沙市分路口塑料化工厂;纳米 TiO_2 、纳米 ZnO ,工业级(40 nm 左右),杭州万景新材料有限公司;UV-284(2-羟基-4-甲氧基-5-磺基二苯甲酮),工业级,襄樊万蔚阳化工有限公司。

1.2 聚乙烯醇复合薄膜的制备

先将 PVA 原料、水、一定质量分数的紫外线阻隔剂混合,搅拌速度为 300 r/min,缓慢加热至 95 ℃,2 h 后制成固含量约 15%的溶胶,用 200 目纱网过滤,去除杂质,再将溶胶缓慢流延涂布到镜面钢板上,随后干燥至含水量为 20%~25%,再经过剥离装置将膜剥离、切除边料、收卷(制备出薄膜的厚度约 20 μm)。

1.3 方法

采用扫描电子显微镜对制备出薄膜的表面形貌、紫外线阻隔剂分散状况进行观察分析。采用紫外可见分光光度计分析复合薄膜紫外线透过率。

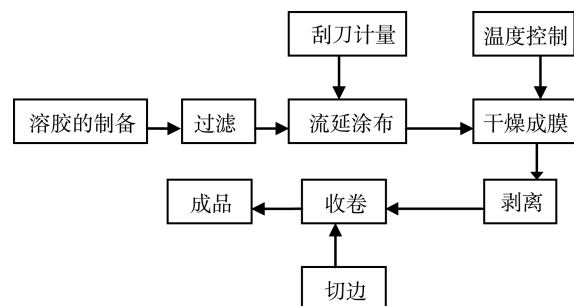


图 1 制备 PVA 复合薄膜的方法

Fig.1 Preparation method of PVA composite film

波长为 280~400 nm,光谱带宽 2 nm。薄膜厚度约为 20 μm。样品符合标准,表面平整、无划痕、无折痕。透光率/雾度测定仪进行透明性能测试,取样、实验过程按 GB/T 2410—2008 执行。

2 结果与讨论

2.1 薄膜表面的 SEM 分析

扫描电镜显示 PVA 薄膜以及 PVA+(UV-284)(0.5%), PVA+(Nano- ZnO)(0.5%), PVA+(Nano- TiO_2)(0.5%)薄膜的表面形貌状况见图 2a—d。SEM 图显示,添加 UV-284 后薄膜表面状况与纯 PVA 薄膜表面差异不大,而加入了纳米 ZnO 、纳米 TiO_2 后,薄膜中有大量颗粒状物质,这是由于纳米粉体表面能大,易发生团聚,在有机相中分散不均匀。

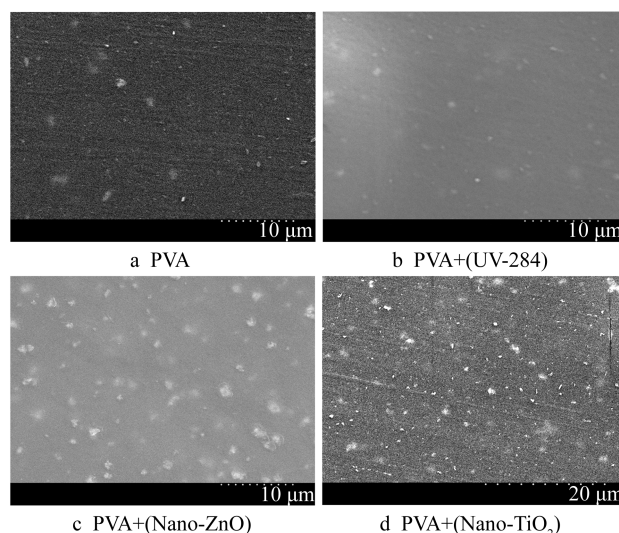


图 2 聚乙稀醇薄膜表面的 SEM 图

Fig.2 SEM of the composite films surface

2.2 不同薄膜的紫外线透过率分析

纯 PVA 薄膜的紫外线透过率见图 3a。添加

UV-284, Nano-TiO₂, Nano-ZnO 后复合薄膜的紫外线透过率(紫外线阻隔剂的质量分数为 0.5%)见图 3b—d。其中图 3a 显示,聚乙烯醇薄膜本身具有一定紫外线阻隔效果,但阻隔效果不佳。从图 3b 中可以看出,添加 UV-284 后,紫外线的整个波段透过率明显降低,但在 UVA(320 ~ 400 nm)和 UVB(280 ~ 320 nm)两波段阻隔效果不均衡,并且制备的复合薄膜呈黄色,外观较差,不利于实际应用。图 3c 为 PVA+(Nano-TiO₂)的薄膜,明显看出在整个紫外线波段,紫外线的透过率相对较低。图 3d 中 PVA+(Nano-ZnO)薄膜同样具有很好的阻隔紫外线效果,但数据显示在 280 ~ 360 nm 波段 PVA+(Nano-TiO₂)薄膜更有优越性。经对比分析,PVA+(Nano-TiO₂)薄膜的紫外线阻隔效果相对于其他几种较好。

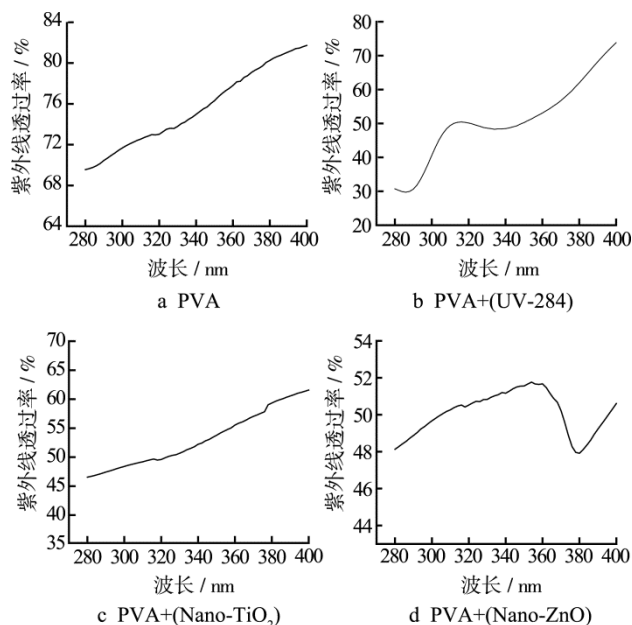


图3 各种薄膜的 UV 透过率曲线(添加剂质量分数为 0.5%)
Fig.3 UV transmittance of composite films with different UV shielding agents (0.5%)

2.3 不同薄膜透光率/雾度分析

表 1 中不同种类紫外线阻隔剂的加入,都使得 PVA 薄膜的透光率有所下降,雾度上升。表 1 中显示,添加相同质量分数(0.5%)Nano-TiO₂, Nano-ZnO, UV-284 后,薄膜的雾度均相对纯 PVA 变大。UV-284 与 PVA 相容性好,可见光能够大量通过薄膜,因此对其透光率、雾度影响较小。添加纳米二氧化钛和氧化锌后,因二者折射率较高,并且在薄膜中容易发生颗粒团聚,可见光穿过薄膜时发生折射、散

射较多,因此其复合薄膜的透光率相对较低,雾度较高。

表 1 不同薄膜透光率和雾度的比较
Tab.1 Transparency and haze of films with different UV shielding agents

薄膜	透光率/%	雾度/%
未添加阻隔剂	92.05	6.73
Nano-TiO ₂ (0.5%)	87.4	16.97
Nano-ZnO (0.5%)	87.8	15.4
UV-284 (0.5%)	91.3	7.84

2.4 添加不同质量分数对薄膜紫外透过率的影响

不同曲线代表添加不同质量分数的 Nano-TiO₂ 后薄膜的紫外线透过率见图 4,明显得出,添加质量分数增大,透过率不断越低。当添加质量分数达到 2.5%,基本只有 2%左右的紫外线能够通过复合薄膜,如果继续添加至 3%,复合薄膜在不同波段的紫外线透过率呈直线趋势,较质量分数为 2.5%时差异较小。这是因为随着质量分数的增加,光线经过薄膜时发生更多的散射和折射现象,紫外线光通量就大大减少。达到一定量后,继续添加,纳米颗粒可能在薄膜中发生团聚的几率上升,阻隔紫外线的效果就不再明显变化。

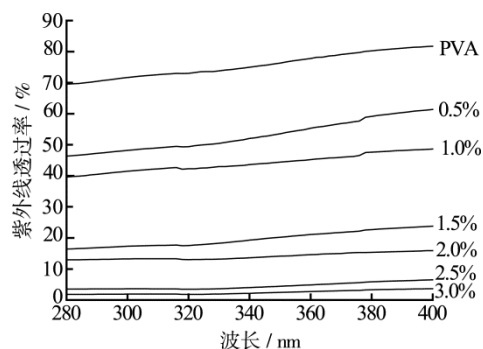


图4 不同 Nano-TiO₂ 质量分数的紫外线透过率曲线
Fig.4 UV transmittance of films with different content of Nano-TiO₂

表 2 不同波长的紫外线透过率(添加剂质量分数为 2%)
Tab.2 UV transmittance in different wavelength with 2.0% inorganic UV shielding agents

波长/nm	纯 PVA	Nano-TiO ₂ (2.0%)	Nano-ZnO(2.0%)	%
280	69.551 77	12.947 43	21.846 13	
306	72.242 32	13.297 27	26.020 24	
364	78.216 73	14.809 58	34.467 58	

对 PVA+Nano-TiO₂ (2%) 和 PVA+Nano-ZnO (2%) 薄膜, 在紫外线波段 3 个波长位置的紫外线穿透率进行分析, 数据显示添加 Nano-TiO₂ 和 Nano-ZnO 后, 薄膜的紫外线穿透率均大幅降低。在 3 个波长位置, 添加 Nano-TiO₂ 的紫外线透过率均不同程度低于添加 Nano-ZnO 的复合薄膜, 这突出了 Nano-TiO₂ 在防紫外线薄膜应用上的优势。

2.5 不同质量分数纳米材料对薄膜雾度/透光率的影响

从图 5—6 得出, 无机紫外线屏蔽剂的加入, 使得复合薄膜的可见光透过率下降, 雾度升高。随着添加量的增加, 趋势更加明显。由于纳米材料表面能高, 已发生团聚, 同时其在 PVA 中异相成核, 也促进了 PVA 形成结晶, 增加光线的折射和散射几率。结果还显示, 添加纳米 ZnO 比添加纳米 TiO₂ 对薄膜的透光率和雾度影响较小, 这跟 2 种纳米材料的折射率有关, 后者的折射率相对更高。

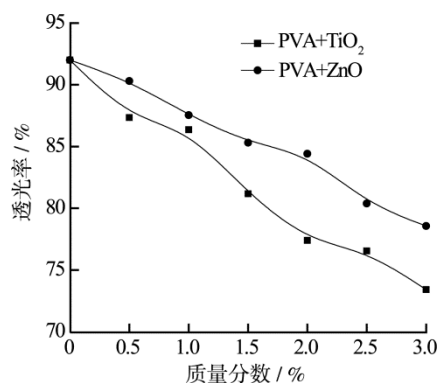


图 5 添加不同质量分数纳米材料的薄膜透光率

Fig.5 Transparency of composite films with different content of UV shielding agents

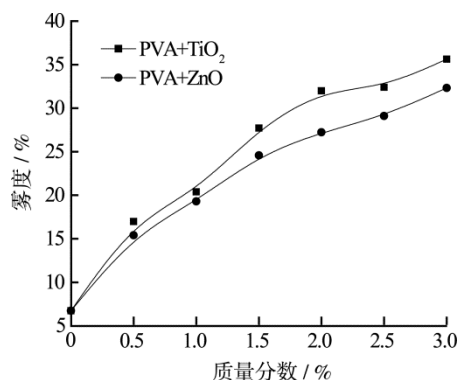


图 6 添加不同质量分数纳米材料的薄膜雾度

Fig.6 Haze of composite films with different content of UV shielding agents

3 结语

研究采用绿色环保的 PVA 为主要原料, 加入不同质量分数的 Nano-TiO₂, Nano-ZnO 和 UV-284, 制备阻隔紫外线的 PVA 复合薄膜, 经研究发现: 无机的紫外线屏蔽剂在 PVA 薄膜中容易发生颗粒团聚, 当纳米 TiO₂ 质量分数为 2.5% 时, 复合薄膜的紫外线平均透过率约为 2%, 若再增加质量分数则透过率变化不大; 紫外线阻隔剂有效降低了 PVA 薄膜的紫外线透过率, 但同时复合薄膜的透光率也降低, 雾度上升; PVA 薄膜中添加 Nano-TiO₂ 比加入相同质量分数的 UV-284, Nano-ZnO 的紫外线阻隔效果更好。

参考文献:

- [1] 贾兆阳, 韩永生. 屏蔽紫外线 LDPE 透明包装薄膜的光学设计及其在油脂食品包装上的应用[J]. 包装工程, 2007, 28(2): 7—9.
JIA Zhao-yang, HAN Yong-sheng. Optical Design of Transparent UV Shielding LDPE Packaging Film and Application in Fatty Foods Packaging[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(2): 7—9.
- [2] 李锦花, 陈丹超, 马明. 透明食品包装材料防紫外线性能的检测与评价[J]. 包装工程, 2012, 33(9): 10—12.
LI Jin-hua, CHEN Dan-chao, MA Ming. Test and Evaluation of UV-shielding Performance for Transparent Food Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(9): 10—12.
- [3] 黄文涛, 陈广学, 唐宝玲, 等. 纳米 SiO₂ 抗紫外线水性油墨的研究[J]. 包装工程, 2011, 32(17): 29—31.
HUANG Wen-tao, CHEN Guang-xue, TANG Bao-ling, et al. Study on Anti-UV Water-based Ink of Nano-SiO₂ [J]. Packaging Engineering, 2011, 32(17): 29—31.
- [4] 高大伟, 王丽丽, 周青青, 等. Ag/TiO₂ 联合整理棉织物的抗紫外线性能研究[J]. 纺织导报, 2015(4): 36—39.
GAO Da-wei, WANG Li-li, ZHOU Qing-qing, et al. Study on the Anti-ultraviolet Finishing of Cotton Fabrics by Ag/TiO₂[J]. China Textile Leader, 2015(4): 36—39.
- [5] 张世明, 罗春明. 抗紫外线聚酯薄膜的研究[J]. 绝缘材料, 2010, 43(5): 3—6.
ZHANG Shi-ming, LUO Chun-ming. Study on Ultra-violet-resistant Polyester Films[J]. Insulating material, 2010, 43(5): 3—6.
- [6] MACWAN D P, DAVE P N, CHATURVEDI S. A Review on Nano-TiO₂ Solgel Type Syntheses and Its Ap-

- plications[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(11): 3669—3686.
- [7] CHEN X D, WANG Z, LIAO Z F, et al. Roles of Anatase and Rutile TiO_2 Nanoparticles in Photooxidation of Polyurethane[J]. Polymer Testing, 2007, 26(2): 202—208.
- [8] EGERTON T, EVERALL N, MATTINSON J, et al. Interaction of TiO_2 Nano-particles with Organic UV Absorbers[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry, 2008, 193(1): 10—17.
- [9] ALEBEID O K, ZHAO T. Anti-ultraviolet Treatment by Functionalizing Cationized Cotton with TiO_2 Nano-sol and Reactivedye[J]. Textile Research Journal, 2015, 85(5): 449—457.
- [10] 匡衡峰, 胡长鹰, 刘芳, 等. 纳米 ZnO 复合食品抗菌包装膜研究进展[J]. 包装工程, 2015, 36(11): 16—23.
- KUANG Heng-feng, HU Chang-ying, LIU Fang, et al. Research Progress of Nano Zinc Oxide in Food Antimicrobial Composite Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(11): 16—23.
- [11] YING Huang, WANG Tong-wen, ZHAO Xiao-lei. Poly(lactic acid)/Graphene Oxide- ZnO Nanocomposite Films with Good Mechanical, Dynamic Mechanical, Anti-UV and Antibacterial Properties[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2015, 90(9): 1677—1684.
- [12] XIONG Ming-na, GU Guang-xin. Preparation and Characterization of Poly(styrene butylacrylate) Latex/nano- ZnO Nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(7): 1923—1931.
- [13] 王振中, 郝喜海, 邓文亮, 等. PVA 在缓释材料中的研究及应用[J]. 包装工程, 2008, 29(9): 24—27.
- WANG Zhen-zhong, HAO Xi-hai, DENG Wen-liang, et al. Research and Application of PVA in Slow-release Material[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(9): 24—27.
- [14] 张勇, 杨福馨, 户帅锋, 等. 防霉聚乙烯醇改性薄膜的制备及性能[J]. 包装工程, 2016, 37(5): 35—38.
- ZHANG Yong, YANG Fu-xin, HU Shuai-feng, et al. Preparation and Properties of Modified Polyvinyl Alcohol Films[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(5): 35—38.
- [15] 郝喜海, 彭笑. 聚乙烯醇水溶性包装薄膜生物降解性研究[J]. 包装工程, 2016, 37(5): 7—14.
- HAO Xi-hai, PENG Xiao. Biodegradability of Water-soluble Polyvinyl (PVA) Alcohol Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(5): 7—14.
- [16] 郝喜海, 陶芳香, 何维. 完全醇解型 PVA 包装薄膜的耐水性研究[J]. 包装工程, 2016, 37(3): 40—45.
- HAO Xi-hai, TAO Fang-xiang, HE Wei. Water Resistance of Complete Alcoholysis PVA Packaging Films [J]. Packaging Engineering, 2016, 37(3): 40—45.