

热能触发式变色薄膜研制和性能的研究

张恒光, 杨福馨, 卢叶

(上海海洋大学, 上海 201306)

摘要: 热能触发式变色薄膜是一种新的功能型材料,可以用于各个领域。在前人研究的基础上,对热能触发式变色薄膜进行了研制以及性能研究,以高分子树脂 PVA 为母液,在研制过程中加入甘油、甲基纤维素、吐温 80、变色剂和氯化铵。研究发现,当吐温 80 体积分数为 0.2%,甘油体积分数为 0.9%,甲基纤维素质量分数为 0.25%,变色剂质量分数为 1%,氯化铵质量分数为 0.14% 时,效果最优,热能触发式变色薄膜的各种性能最好。

关键词: 变色;性能;温度;时间

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)11-0035-04

Preparation and Performance of Heat Triggered Color Changing Film

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

(Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Heat triggered color changing film is a kind of new functional materials, which can be used in various fields. On the basis of previous studies, heat triggered color changing film was prepared and its performance was studied. PVA was used as mother liquor, and glycerin, methyl cellulose, twain 80, color agent, and ammonium chloride was added to prepare the film. The result showed that when twain 80 0.2%, glycerol 0.9%, methyl cellulose 0.25%, color agent 1%, ammonium chloride 0.14%, the prepared heat triggered color changing film has the best overall performance.

Key words: color change; performance; temperature; time

热能触发式变色薄膜可以广泛应用在农业领域、包装领域,也可以作为功能材料和智能材料^[1]。虽然热能触发式变色薄膜有着良好的应用前景,但是热能触发式变色薄膜的研制仍处在初级阶段,主要问题体现在以下几点:首先变色薄膜的变色温度太高;其次变色薄膜的变色时间或复色时间比较长;最后变色薄膜变色复色不能重复。这 3 种现实的问题都给变色薄膜的市场应用价值带来了各种不便,同时也是热能触发式变色薄膜研究领域必须要解决的问题。热致变色薄膜的发展趋向于低温和稳定,热能触发式变色薄膜能实现在低温的条件下完成可逆变色,将会减少薄膜制备工艺资金的投入和应用领域的扩大化。热能触发式变色薄膜稳定性也是需要改进的,有一些热

能触发式变色薄膜刚刚做出来的时候性能是符合要求的,但是随着贮藏时间的延长其性能将会下降。随着热能触发式变色薄膜研究的深入,将会使热能触发式变色薄膜的变色机理更加完善,从而找出变性的原因,从根本上解决热致变色薄膜的稳定问题。

1 实验

1.1 材料和仪器

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

收稿日期: 2013-02-08

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

作者简介: 张恒光(1986-),男,山东人,上海海洋大学硕士,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。

80;CR,江苏省海安石油化工厂;变色剂。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-ZRⅢ 普及型电子秒表;色彩色差仪 CR-400/410 等。

1.2 方法^[2]

成膜流程见图 1。

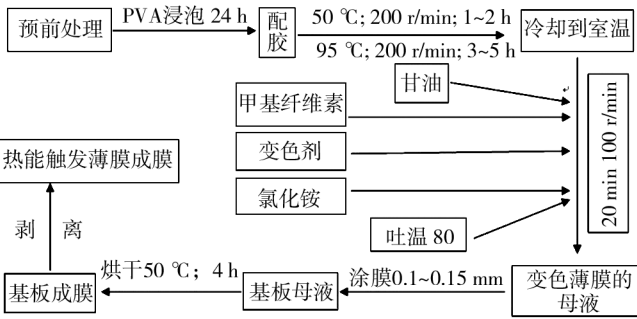


图 1 热能触发式变色薄膜成膜流程
Fig. 1 Film formation flow of
the heat triggered color changing film

1.3 热能触发式变色薄膜的性能测定

1.3.1 物理性能的测试

用 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。

1.3.2 力学性能的测试

将膜剪切成 15 mm×70 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 50 mm,速度 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由色彩色差仪测试。 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 50 °C 温度条件下热能触发式变色薄膜颜色数据,以此作为基准色。一定时间后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的数据,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。 ΔE 为总色差的大小,其计算公式为 $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ 。记入 2 次测量的时间间隔 t ,热能触发式变色薄膜的变色灵敏度 A ,计算式如下:

$$A = \Delta E / t$$

2 结果与分析

2.1 单因子水平实验

2.1.1 吐温 80 对 PVA 母液的消除气泡作用的测定

配制吐温 80 体积分数为 0,0.1%,0.2%,0.3%,0.4% 和 0.5% 的母液,分别标记为 $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6$ 。搅拌均匀后,取出后观察其气泡有无及颜色,计录气泡消除的时间 t ,见表 1。

表 1 吐温浓度对膜性质的影响

Tab. 1 Effects of Tween 80 concentration on properties of the film

吐温 80 体积分数/%	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
气泡	有	有	无	无	无	无
t / min	115	30	0	0	0	0

吐温 80 作为一种乳化剂可以阻止或减少气体进入 PVA 母液,最终确定吐温 80 的最佳体积分数为 0.2%。其他体积分数的 PVA 母液颜色略呈黄色,会对最终形成的热能触发式变色薄膜性能的测试造成影响。

2.1.2 甘油^[3]成膜性能的影响

以吐温 80 体积分数为 0.2% 的 PVA 溶液为基液,依次配制甘油的体积分数为 0%,0.2%,0.4%,0.6%,0.8% 和 1% 的 PVA 母液,分别标号为 $B_1, B_2, B_3, B_4, B_5, B_6$ 。通过 WGT-S 透光度、雾度测定仪测定成膜的光学性能,透光率(P)、雾度(H)。

甘油作为一种塑化剂。当甘油体积分数小于 0.6% 时,甘油量小,结合水过少,透光率较差,雾度值较高,性能较差。当甘油体积分数在大于 0.8%,随着甘油体积分数的增加,单位体积羟基数目增多^[4],结合水分子的数目也增多,透光率和雾度性能随之下降。其性能见表 2,综合考虑,当甘油体积分数为 0.8% 时为最佳。

表 2 甘油浓度对膜性质的影响

Tab. 2 Effects of glycerin concentration on properties of the film

甘油的体积分数/%	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
透光率 P	92.4	92.5	92.7	92.6	92.8	92.1
雾度 H	9.29	3.86	5.38	3.38	2.93	1.6

2.1.3 甲基纤维素^[5]对成膜性能的影响

以吐温 80 体积分数为 0.2% 和甘油体积分数为 0.8% 的 PVA 溶液为基液,分别配制甲基纤维素质量分

数为 0%, 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4% 和 0.5% PVA 母液, 依次标号为 C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆。DCP-KZ300 电脑测控抗张试验机测定成膜的力学性能, 结果见表 3。

表 3 甲基纤维素浓度对膜性质的影响

Tab.3 Effects of methyl cellulose concentration on properties of the film

甲基纤维素质量分数/%	伸长量/mm	抗张强度/(kN·m ⁻²)
0	92.9	2.23
0.1	124.4	2.26
0.2	186.1	2.37
0.3	160.9	1.84
0.4	170.4	1.71
0.5	140.9	1.63

成膜中甲基纤维素含量越大水分子含量越大^[6], 使成膜较柔软, 使得 PVA 分子之间的链接没有那么紧密。如表 3 所示, 甲基纤维素质量质量分数在 0 ~ 0.2%, 伸长量、抗张强度随着质量分数的升高性能随之提高。甲基纤维素质量分数在 0.2% ~ 0.5%, 伸长量、抗张强度随着浓度的升高性能下降。综合各因素考虑甲基纤维素质量分数 0.2% 为宜。

2.1.4 变色剂^[7]对热能触发式变色薄膜性能的影响

以吐温 80 体积分数 0.2%、甘油体积分数为 0.8% 和甲基纤维素质量分数为 0.2% 的 PVA 溶液为基液。依次配制变色剂质量分数为 0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2% 和 2.5% 的热能触发式变色薄膜母液, 分别标记为 D₁, D₂, D₃, D₄, D₅, D₆。使用色彩色差仪 CR-400/410 分析热能触发式变色薄膜在 50℃ 和室温条件下色差 ΔE, 记录变色所要的时间 t, 计算变色灵敏度 A。

变色剂是一种金色络合离子^[8], 其分子构型会随着温度的变化而发生变色, 进而影响到其对不同波长光的吸收, 表现出在不同温度下呈现不同的颜色。热能触发式变色薄膜在 50℃ 颜色呈深绿色, 室温时颜色为粉红色。如图 2 所示随着变色剂的添加量的增加, 高温下绿色随之加深, 而在室温条件下红色越发显著。ΔE 表示 2 种不同条件在色差变化的大小, 由表 4 可以看出随着变色剂质量分数的升高 ΔE 值越发升高, 但是变色所需要的时间 t 值越大。而变色灵敏度 A 在变色剂质量分数为 1%, A 值为 0.53, 效果最好。

2.1.5 氯化铵^[9]对热能触发式变色薄膜性能的影响

以吐温 80 体积分数为 0.2%、甘油体积分数为

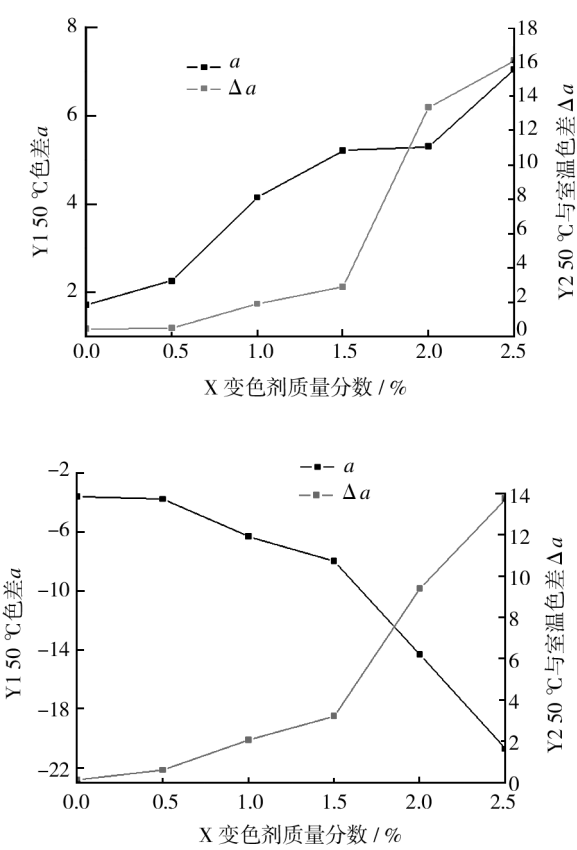


图 2 变色剂浓度对色差性能的影响
Fig.2 Effects of color changing agent concentration on color difference

表 4 变色剂浓度对 ΔE, t 和 A 值的影响

Tab.4 Effects of color changing agent concentration on ΔE, t, and A value

序号	D1	D2	D3	D4	D5	D6
ΔE	1.6	4.73	13.25	15.78	18.24	23.4
t/min	5	10	25	77	114	140
A	0.32	0.47	0.53	0.2	0.16	0.18

0.8%、甲基纤维素质量分数为 0.2% 和变色剂质量分数 1% 的 PVA 溶液为基液, 分别配制氯化铵质量分数为 0%, 0.05%, 0.1%, 0.15%, 0.2%, 0.25% 的热能触发式变色薄膜的母液, 分别标号为 E₁, E₂, E₃, E₄, E₅, E₆。使用色彩色差仪 CR-400/410 分析热能触发式变色薄膜在 50℃ 与室温条件下色差 ΔE, 记录变色所要的时间 t, 计算变色灵敏度 A, 见表 5。

2.2 正交实验

经过单因素实验确定了吐温 80、甘油、甲基纤维素、变色剂和氯化铵的最优体积、质量分数分别为 0.2%, 0.8%, 0.2%, 1% 和 0.15%。吐温 80 对实验各

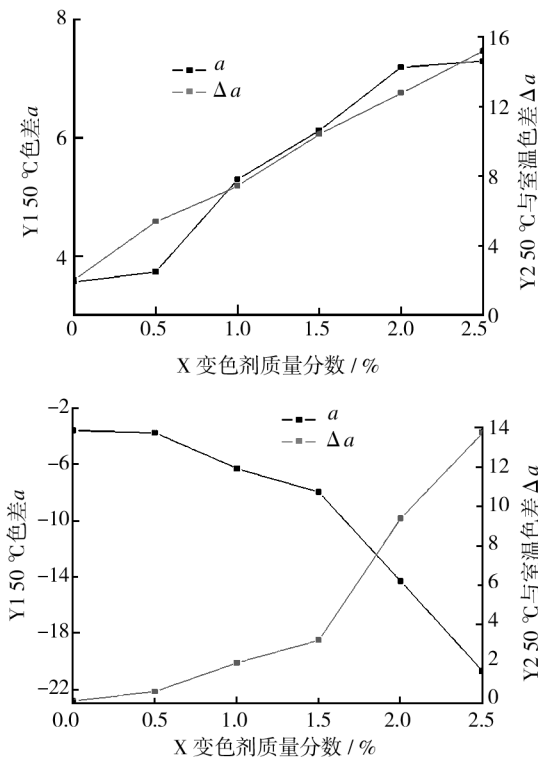


图3 氯化铵对色差性能的影响
Fig.3 Effects of different ammonium chloride concentrations on the properties of the color

表5 氯化铵对 ΔE , t 和 A 值的影响
Tab.5 Effects of ammonium chloride concentration on ΔE , t and A value

序号	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6
ΔE	12.2	13.08	16.25	23.4	25.8	28.1
t/min	23	23	25	32	40	47
A	0.53	0.57	0.65	0.73	0.64	0.59

项指标影响程度较小,进行 $L_9(3^4)$ 的正交实验,甘油体积分数 0.7%,0.8% 和 0.9%,甲基纤维素的质量分数 0.15%,0.2% 和 0.25%,变色剂质量分数 0.8%,1.0% 和 1.2%,氯化铵的质量分数依次为 0.14%,0.15% 和 0.16%。经过预先处理、配胶、添加各种添加物质、涂膜、烘干和剥离,最终得到 9 种热能触发式变色薄膜,并测试各种薄膜的 A 值,见表 6。

通过 K_1, K_2, K_3 和 R 值的分析,可以看出变色剂对变色灵敏度的影响最大,氯化铵、甲基纤维素和甘油对变色灵敏度 A 值的影响依次减小。经过正交实验最终确定当甘油体积分数为 0.9%、甲基纤维素质量分数为 0.25%、变色剂质量分数为 1%、氯化铵质量分数为 0.14% 时变色灵敏度 A 值最高。

表6 正交试验结果与分析

Tab.6 Results and analysis of the orthogonal experiments

序号	甘油 / %	甲基纤维素 / %	变色剂 / %	氯化铵 / %	实验结果 A 值
1	0.7	0.15	0.8	0.14	0.48
2	0.7	0.2	1.0	0.15	0.71
3	0.7	0.25	1.2	0.16	0.49
4	0.8	0.15	1.0	0.16	0.67
5	0.8	0.2	1.2	0.14	0.56
6	0.8	0.25	0.8	0.15	0.54
7	0.9	0.15	1.2	0.15	0.54
8	0.9	0.2	0.8	0.16	0.47
9	0.9	0.25	1.0	0.14	0.76
K_1	1.68	1.69	1.49	1.80	
K_2	1.77	1.74	2.14	1.79	
K_3	1.77	1.79	1.59	1.63	
R	0.09	0.1	0.65	0.17	

3 结论

甘油对透光率和雾度等光学性能影响程度最大,甘油体积分数为 0.8% 时,透光率和雾度性能最佳。甲基纤维素对伸长量和抗张强度的影响程度最大,在甲基纤维素质量分数为 0.2% 时,伸长量和抗张强度的性能最佳。通过正交试验 K_1, K_2, K_3 和 R 值分析得知变色剂和氯化铵对变色灵敏度 A 值的影响较大,但是变色剂起到主导作用。当甘油体积分数为 0.9%、甲基纤维素质量分数为 0.25%、变色剂质量分数为 1%、氯化铵质量分数为 0.14% 时,力学性能及光学性能适中,变色灵敏度 A 值最高。

参考文献:

[1] 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. The Solid Preparation of Boric Acid Complex and Study on Thermochromic Properties [J]. New chemical materials, 2006, (2): 46-48.

[2] 陈志周,牟建楼,王林,等. 聚乙烯醇水溶性薄膜生产工艺研究[J]. 农业工程学报,2008,24(7):247-250.
CHEN Zhi-zhou, MOU Jian-lou, WANG Lin, et al. Study on Production Technology of Polyvinyl Alcohol Aqueous's Film [J]. The Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008, 24(7): 247-250.

混合物材料提出的收缩性能测试方法,但其收缩力测试原理与 DIN 53369 相同,而且收缩率测试结果稳定可靠,具有实用性和参考性。试验表明,对其他常用收缩膜的收缩性能测试也完全可以借鉴该方法,并且通过 ISO14616 可以测试热收缩膜在试验温度下的收缩力与收缩率随时间变化的情况,有效指导包装生产参数的设置,控制产品包装质量。

另外需要明确的一点是,由于加热方式不同,采用恒温油浴、烘箱测试收缩率与位移法对收缩率的测试结果之间不具备可比较性。不同材料间收缩性能的比较需基于同一标准。

参考文献:

- [1] 赵德坚,董讯. 几种常见热收缩膜收缩性能研究[J]. 包装工程,2010,31(9):57-59.
ZHAO De-jian, DONG Xun. Research on Shrinkage Property of Several Common Thermal Shrinking Films[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(9): 57-59.
 - [2] GB/T 19787—2005, 包装材料 聚烯烃热收缩薄膜[S].
 - [3] GB/T 19787—2005, Heat-shrinkable Polyolefine Films for Packaging Materials[S].
 - [3] GB/T 13519—1992, 聚乙烯热收缩薄膜[S].
GB/T 13519—1992, Heat Shrinkable Polyethylene Film [S].
 - [4] GB/T 10003—2008, 普通用途双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜[S].
GB/T 10003—2008, Biaxiality Oriented Polypropylene Plain Film[S].
 - [5] GB/T 16958—2008, 包装用双向拉伸聚酯薄膜[S].
GB/T 16958—2008, Biaxially Oriented Polyester Film for Package[S].
 - [6] GB/T 15267—94, 食品包装用聚氯乙烯硬片、膜[S].
GB/T 15267—94, Rigid Polyvinyl Chloride Sheet and Film for Foodstuff Packing[S].
 - [7] DIN 53369—1976, Testing of Plastic Films; Determination of the Shrinking Stress[S].
 - [8] ISO 14616—1997, Plastics-heat Shrinkable Films of Polyethylene, Ethylene Copolymers and Their Mixtures-determination of Shrinkage Stress and Contraction Stress[S].
- (上接第 38 页)
- [3] 赵芳,王自军,边丽. 萝卜红色素抗自由基活性研究[J]. 食品科技,2008,34(3):185-187.
ZHAO Feng, WANG Zi-jun, BIAN Li. Study on The Anti-radical Activity of Radish Red Pigment[J]. Food Science and Technology, 2008, 34(3): 185-187.
 - [4] 朱桂兰,童群义,李晓丹. 普鲁兰甘油共混对结冷胶食用膜性能的影响[J]. 食品工业科技,2012,10:310-316.
ZHU Gui-lan, TONG Qun-yi, LI Xiao-dan. The Mixture of Pullulan and Glycerol Affect Gellan Gum Edible Film Properties[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 10: 310-316.
 - [5] 刘凯,王碧,邱艳. 海藻酸淀粉羧甲基纤维素共混膜的结构与性能研究[J]. 四川师范大学学报,2011,34(6):869-874.
LIU Kai, WANG Bi, QIU Yan. Study on Structure and Properties of Alginate Starch Carboxymethyl Cellulose's Blend Films[J]. Journal of Sichuan Normal University, 2011, 34(6): 869-874.
 - [6] 王凤仙,杨福馨,刘雪梅. 均匀设计法优化聚乙烯醇/甲基纤维素薄膜吸湿性的研究[J]. 包装工程,2012,23(10):32-34.
WANG Feng-xian, YANG Fu-xin, LIU Xue-mei. The Uniform Design Method Optimize Absorbability of Polyvinyl Alcohol and Methyl Cellulose's Film[J]. Packaging Engineering, 2012, 23(10): 32-34.
 - [7] 张团红,胡小玲,管萍. 可逆示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] SHINICHI Sawada, KENICHI Kurihara, HISANORI Tsuboi. Reversible thermochromic Recording Medium: JP, 2006088644[P]. 2006-04-06. (CA144:379184).
 - [9] 李道荣,孙灵娜,胡长文. 氯化铵对 TiO₂ 纳米晶的形成、结构及性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 2006(5): 97-800.
LI Dao-rong, SUN Ling-na, HU Chang-wen. The Effect of Ammonium Chloride on The Formation, Structure and Properties of TiO₂ Nanocrystals[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006(5): 97-800.
 - [10] 张宁,王朝敏,卢保平. 氯化铵热分解过程的机理判别和动力学研究[J]. 河南师范大学学报, 1995(5): 45-50.
ZHANG Ning, WANG Chao-min, LU Bao-ping. The Mechanism of Discrimination and Kinetics of the Thermal Decomposition Process of Ammonium Chloride[J]. Journal of Henan Normal University, 1995(5): 45-50.