

# 流延法制备 PVA/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的性能研究

李 菲<sup>1</sup>, 郝喜海<sup>1,2</sup>, 王振中<sup>1</sup>, 李慧敏<sup>1</sup>

(1. 湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007;

2. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

**摘 要:** 用阴离子表面活性剂 SDS (十二烷基硫酸钠) 改性锐钛型纳米 TiO<sub>2</sub>, 以不同的掺杂比与聚乙烯醇混合, 用钢带流延法制备 PVA/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜。用 FT-IR 对所制得薄膜的结构进行表征, 并测试了复合薄膜的力学性能、透光性能以及透气性能。结果表明, 复合薄膜的各项性能均较好, 且紫外线透过率随着纳米 TiO<sub>2</sub> 添加量的增加明显降低。

**关键词:** 聚乙烯醇; 纳米 TiO<sub>2</sub>; 复合薄膜

**中图分类号:** TB484.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2010)04-0067-04

## Performance Research of PVA/TiO<sub>2</sub> Compound Film by Solution Casting

Li Fei<sup>1</sup>, Hao Xihai<sup>1,2</sup>, Wang Zhenzhong<sup>1</sup>, Li Huimin<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of New Packaging Materials and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** With anatase nanometer TiO<sub>2</sub> titanium modified by anionic surfactant SDS, different rates are mixed with PVA to prepare PVA/TiO<sub>2</sub> compound film by steel strip. The structure of the film is characterized by FT-IR, and the mechanical properties, permeability and light transmission rate of composite membrane are tested. The result shows that complex film has better performance, and with increasing of nanometer TiO<sub>2</sub>, the rate of UV transmission decreases obviously.

**Key words:** PVA; nanometer TiO<sub>2</sub>; composite film

聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 由聚醋酸乙烯酯经碱催化醇解而得, 它有优良的水溶解性、成膜性、粘接性、卫生安全性<sup>[1-2]</sup>。另外, PVA 水溶膜的成膜组分 (包括添加的助剂) 均为由 C、H 和 O 元素组成的化合物, 其最终降解产物为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sup>[3]</sup>, 因而是一种绿色环保材料。纳米 TiO<sub>2</sub> 有化学性质稳定、无刺激性、无致敏性、全面防护紫外线等优点<sup>[4-7]</sup>, 且其透明性和防紫外线能力高度统一, 因而在防晒护肤品、涂料<sup>[8]</sup>、塑料、精细陶瓷等方面应用广泛。为研究 PVA/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的性能, 并扩展其应用, 本研究采用钢带流延法

制备 PVA/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜, 并对其性能进行检测。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

**实验材料** PVA (牌号 1799), 日本可乐丽公司; 纳米 TiO<sub>2</sub> (粒径约 15 nm), 杭州万景新材料有限公司; KH550 (硅烷偶联剂), 安徽省天长市绿色化工助剂厂; SDS (十二烷基硫酸钠), 上海白猫股份有限公司; OP-10, 化学纯, 上海山浦化工有限公司; 自制去离子水。

**实验仪器** 真空干燥箱, DZF, 上海跃进医疗机

收稿日期: 2010-05-30

基金项目: 湖南省科技厅基金资助项目 (2009CK3082); 湖南工业大学研究生创新基金 (CX1018)

作者简介: 李 菲 (1987-), 女, 河南济源人, 湖南工业大学硕士研究生, 主要研究方向为聚乙烯醇纳米复合材料,

E-mail: lifeifei018@163.com

械厂; 恒温油水浴锅, W-O, 郑州长城科工贸有限公司; 钢带流延机, 株洲蓝海包装有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪, Nicolet380, 美国热电尼高力仪器公司; 超声波清洗器, KS-50D, 宁波科生仪器厂; 透气率测试仪, BTY-B1, 济南兰光机电技术有限公司; 智能电子拉力机, XLW(L)-PC, 济南兰光机电技术有限公司; 透光率/雾度测试仪, WGT-S, 上海精密科学仪器有限公司; 紫外可见分光光度计, Lambda 950, 美国 Perkin Elmer 公司。

## 1.2 实验方法

**PVA/ 纳米  $\text{TiO}_2$  溶胶的制备** 将 0.5 g 纳米  $\text{TiO}_2$  分散在 300 mL 去离子水中, 搅拌并加入一定量 SDS, 少量 OP-10, 超声分散。然后将其加入固体物质质量分数为 17% 的聚乙烯醇溶胶中, 继续搅拌升温至溶胶温度达 95℃ 以上, 保温一段时间。每搅拌 1h 用超声波处理 20~30 min, 至纳米  $\text{TiO}_2$  粉体均匀分散, 脱泡。

**PVA/ 纳米  $\text{TiO}_2$  复合薄膜的制备** 本实验采用流延法生产聚乙烯醇/ 纳米  $\text{TiO}_2$  复合薄膜。先将原料制成一定固含量的溶胶, 再流延涂布到镜面不锈钢带上, 经干燥成膜后从钢带上剥离, 切边收卷获得成品膜。其工艺流程如图 1 所示。

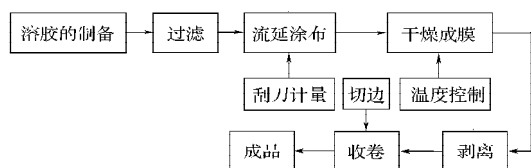


图 1 PVA/ 纳米  $\text{TiO}_2$  复合薄膜的制备工艺流程

Fig. 1 Preparation process of polyvinyl alcohol / Nano- $\text{TiO}_2$  compound film

## 1.3 PVA/ 纳米 $\text{TiO}_2$ 复合薄膜的性能表征

1) 利用 Nicolet380 型傅里叶变换红外光谱仪, 对制得的复合薄膜进行测试, 并记录其红外光谱。2) 利用 XLW(L)-PC 型智能电子拉力机对复合薄膜的拉伸强度、断裂伸长率进行测试。按照国家标准 GB/T1040-1992 选择试样, 试样宽度为 6 mm, 标线距离 25 mm, 夹具距离  $(80 \pm 5)$  mm。薄膜厚度约 26  $\mu\text{m}$ , 实验速度 50 mm/min。测试前按照 GB/T 2918-1998 对所有薄膜样品进行处理, 经处理 48 h 后再进行试验, 试验时环境温度为 23℃, 相对湿度为 50%。3) 利用 WGT-S 雾度/透光度测试仪对复合薄膜的透光性能进行测试。4) 利用 Lambda 950 型紫外可见分光光度计, 于 250~400 nm 范围内, 对薄膜的紫外线透过率进行测试, 所用薄膜厚度为  $(25 \pm 1)$   $\mu\text{m}$ 。5) 采用 BTY-B1 透气率测试仪对复合薄膜的氧气透过率进行测试。在恒温 (23℃), 恒湿  $(50 \pm 5)\%$ , 常压 (101.3 kPa) 条件下, 将厚度均

匀, 无气泡、无折痕的试样, 密封于样品腔上。测定前需先平衡 1~2 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胶料固体物质质量分数对膜外观质量的影响

固体物质在胶料中的质量分数对复合薄膜外观的影响如表 1 所示。

表 1 固体物质质量分数对膜外观质量的影响

Table 1 The influence of membrane appearance quality by solid content

固体物质质量分数 / %	厚度 / $\mu\text{m}$	表面光洁度	干燥程度
17	28~32	粗糙	干燥不完全
14	23~25	光滑	较好
12	15~18	光滑	过干并且脆

由表 1 可知, 当复合溶胶中固体物质的质量分数为 12%~14% 时, 所得薄膜表面较光滑, 而固体物质的质量分数为 17% 时, 所得薄膜表面较粗糙, 这主要是因为制胶过程中, 胶料含水量越高, PVA 溶解越充分, 流体粘度越小, 其流动性也越好, 因此所制备的薄膜越平整; 但当固体物质的质量分数低于 11% 时, 胶料涂层会出现向边缘流动的现象, 最终导致厚边和画框现象的产生。在同样的钢带运行速度和干燥温度条件下, 固体物质的质量分数越大, 较低相对湿度下的干燥可能已经产生壳化现象, 不利于水分扩散, 且导致薄膜干燥不完全, 而固体物质的质量分数过低则会导致薄膜过干且容易脆断。综合考虑, PVA/ 纳米  $\text{TiO}_2$  溶胶的固体物质的质量分数以 14% 为宜。

### 2.2 不同添加量纳米 $\text{TiO}_2$ 复合薄膜的红外光谱分析

图 2 为不同纳米  $\text{TiO}_2$  添加质量分数的复合薄膜的红外光谱图。

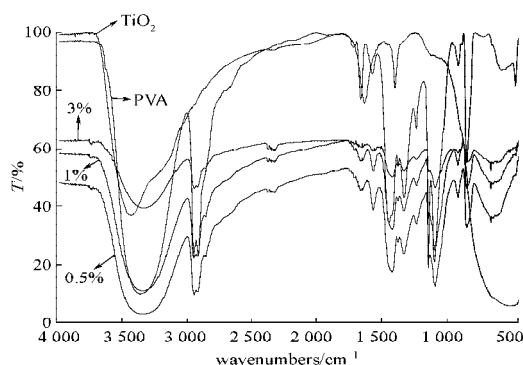


图 2 不同纳米  $\text{TiO}_2$  添加质量分数的复合薄膜红外图谱

Fig. 2 IR spectrograms of composite film with different content of  $\text{TiO}_2$

如图 2 所示, 纯的 PVA 在高频 3 100~3 550  $\text{cm}^{-1}$  处出现的宽而强的伸缩振动谱带为 —OH 的特征吸收峰。添加纳米  $\text{TiO}_2$  后, 此吸收峰强度减弱, 这表明纳米  $\text{TiO}_2$

分子与 PVA 分子间有较强的氢键作用, 该作用力有利于纳米 TiO<sub>2</sub> 分子在 PVA 分子中的分散<sup>[9]</sup>。在 2 900~3 000 cm<sup>-1</sup> 和 1 500 cm<sup>-1</sup> 附近出现的吸收谱带为饱和碳氢化合物的吸收峰<sup>[10]</sup>。从 PVA/ 纳米 TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的红外图谱可看出, 在 612 cm<sup>-1</sup> 附近出现了吸收峰, 相对于纳米 TiO<sub>2</sub> (536 cm<sup>-1</sup>) 发生了偏移, 这进一步说明了纳米 TiO<sub>2</sub> 与 PVA 之间有一能促进纳米 TiO<sub>2</sub> 在 PVA 中分散的作用力。

### 2.3 纳米 TiO<sub>2</sub> 添加量对复合薄膜力学性能的影响

纳米 TiO<sub>2</sub> 的不同添加质量分数对复合薄膜力学性能的影响如表 2 所示。

表 2 纳米 TiO<sub>2</sub> 的添加质量分数对复合薄膜力学性能的影响

Table 2 The influence of mechanical property with different content of TiO<sub>2</sub>

TiO <sub>2</sub> 添加质量分数 / %	厚度 / mm	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
0	0.025	26.72	192.07
0.5	0.025	28.70	269.52
1.0	0.024	35.93	375.08
1.5	0.024	38.86	331.05
2.0	0.026	29.08	260.76
2.5	0.023	29.88	261.71
3.0	0.027	28.52	250.36

由表 2 可看出, 纳米 TiO<sub>2</sub> 的加入增强了 PVA 薄膜的力学性能, 且复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率都有一定程度的增大, 并且呈现出一定的规律性, 即随着纳米 TiO<sub>2</sub> 添加质量分数的增大, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均呈现出先增大后降低的趋势。这可能是因为加入纳米 TiO<sub>2</sub> 后, 它与 PVA 之间形成了氢键, 且纳米材料在聚合物中起到异向成核作用, 提高了聚合物的结晶性能, 从而提高了复合材料的拉伸强度。但随着纳米 TiO<sub>2</sub> 添加质量分数的进一步增大, 可能出现大量的团聚现象, 导致其在 PVA 中分散不均匀, 使得复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率都产生一定程度的下降。

### 2.4 纳米 TiO<sub>2</sub> 添加量对复合薄膜透光度和雾度的影响

表 3 为纳米 TiO<sub>2</sub> 的不同添加质量分数对复合薄膜透光度和雾度的影响结果。

由表 3 可看出, 随着纳米 TiO<sub>2</sub> 的添加质量分数的增大, 复合薄膜的透光率呈现逐渐降低的趋势, 而雾度则呈上升趋势, 而且变化幅度较透光率大。这是由于纳米 TiO<sub>2</sub> 对光有一定的散射和折射作用, 且随着添加质量分数的增大, 这种影响也逐渐增加。

表 3 纳米 TiO<sub>2</sub> 的添加质量分数对复合薄膜透光度 / 雾度的影响

Table 3 The influence of transparence / haze with different content of TiO<sub>2</sub>

TiO <sub>2</sub> 添加质量分数 / %	透光率 / %	雾度 / %	TiO <sub>2</sub> 添加质量分数 / %	透光率 / %	雾度 / %
0	92.05	6.73	2.0	77.45	31.98
0.5	87.40	16.97	2.5	78.60	31.41
1.0	86.42	20.38	3.0	73.46	35.63
1.5	81.23	27.70			

### 2.5 纳米 TiO<sub>2</sub> 添加量对复合薄膜紫外线透过率的影响

纳米 TiO<sub>2</sub> 是一种抗紫外线性能优异的纳米材料, 主要通过对入射紫外线的反射或折射作用而达到防紫外线辐射的目的。图 3 为 TiO<sub>2</sub> 的添加质量分数对复合薄膜紫外线透过率的影响。

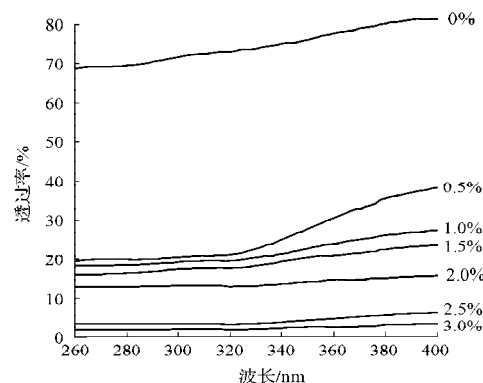


图 3 纳米 TiO<sub>2</sub> 的添加质量分数对复合薄膜紫外线透过率的影响

Fig. 3 UV Transmittance of composite film with different content of TiO<sub>2</sub>

由图 3 知, 加入纳米 TiO<sub>2</sub> 后, 复合薄膜的紫外线透过率急剧下降, 在加入纳米 TiO<sub>2</sub> 的质量分数为 0.5% 时, 复合薄膜在 280, 320 和 400 nm 处 3 个波段的紫外线透过率较纯 PVA 薄膜均降低了 50%。随着纳米 TiO<sub>2</sub> 的添加质量分数的继续增大, 紫外线的透过率呈下降趋势, 由图 3 还可看出, TiO<sub>2</sub> 的添加质量分数为 2.5% 时, 薄膜的紫外线透过率已达 2%, 继续增加则无明显变化。

### 2.6 纳米 TiO<sub>2</sub> 添加量对复合薄膜透气性能的影响

图 4 为不同纳米 TiO<sub>2</sub> 添加质量分数对 PVA/ 纳米 TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的透氧系数的影响。

由图 4 可知, 随着纳米 TiO<sub>2</sub> 的添加质量分数的增大, 复合薄膜的透气系数呈现先降低后增加的趋势。在纳米 TiO<sub>2</sub> 的添加质量分数为 1.5% 时, 复合薄膜的透气系数较纯 PVA 薄膜降低了 12% 左右。这主要是因为纳米 TiO<sub>2</sub> 的加入延长了气体分子在聚合物中的扩散路

径,而且纳米  $\text{TiO}_2$  在聚合物中异向成核,使得聚合物的结晶性提高,分子排列趋于规整,从而降低了复合材料的透气系数。而随着纳米  $\text{TiO}_2$  添加质量分数的增大,复合材料的透气系数有上升趋势,这可能是因为纳米  $\text{TiO}_2$  在聚合物中发生了团聚,两相界面之间结合力差,使得气体分子在聚合物中较容易扩散。

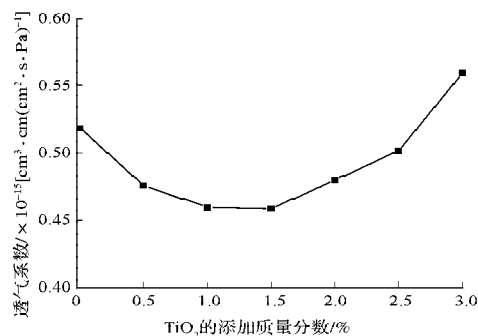


图4 纳米  $\text{TiO}_2$  添加质量分数对复合薄膜透气系数的影响

Fig. 4 Oxygen through rate of composite film with different content of  $\text{TiO}_2$

### 3 结论

用钢带流延法成功制备了 PVA/ $\text{TiO}_2$  复合薄膜。经过以上分析,可得出如下结论: 1) 胶料中固体物质的质量分数为 14% 时,薄膜的外观较好。2) 纳米  $\text{TiO}_2$  和 PVA 之间存在氢键等相互作用,随着纳米  $\text{TiO}_2$  添加质量分数的增大,复合薄膜的拉伸强度、断裂伸长率均呈现先增大后降低的趋势,透气系数则相反。3) 随着纳米  $\text{TiO}_2$  添加质量分数的增大,复合材料的透光率呈现逐渐降低的趋势,而雾度则呈上升趋势,且变化幅度较透光率大。4) PVA/ $\text{TiO}_2$  复合薄膜的紫外线透过率明显降低,在纳米  $\text{TiO}_2$  添加质量分数为 2.5% 时,薄膜的紫外线透过率已降低到 2%,继续增加则没有明显变化。

由以上结论可知,本试验中所制得的薄膜不仅是优异的抗紫外线材料,并且可生物降解,绿色环保,有望在包装材料方面将得到广泛应用。

#### 参考文献:

- [1] 马力,郝喜海.水溶性(PVA)塑料包装薄膜[J].塑料包装,2002,12(1): 27-29.  
Ma Li, Hao Xihai. Water-Soluble (PVA) Plastic Packaging Film[J]. Plastics Packaging, 2002, 12(1): 27-29.
- [2] 郝喜海.水溶性塑料包装薄膜的研究、开发与应用现状[J].包装工程,2004,25(4): 175-176.

- Hao Xihai. The Current Situation of the Study, Development and Application of the Soluble Plastic Packing Film[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(4): 175-176.
- [3] 刘白玲,曾祥成,杨金华,等.聚乙烯醇生物降解的影响因素[J].材料研究学报,2000,14(增刊1): 108-112.  
Liu Bailing, Zeng Xiangcheng, Yang Jinhua, et al. Effect Factors on the Biodegradation of Poly (Vinyl Alcohol)[J]. Chinese Journal of Material Research, 2000, 14(S1): 108-112.
- [4] 冉璟.屏蔽紫外线纳米  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  复合粉体的制备及性能研究[D].重庆:四川大学,2005.  
Ran Jing. Preparation of Nano- $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  Composite Powders for Shielding Ultraviolet and Study of Their Properties[D]. Chongqing: Sichuan University, 2005.
- [5] 刘福春,韩恩厚,柯伟.抗紫外纳米  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  复合丙烯酸酯涂料[J].材料研究学报,2003,17(2): 138-144.  
Liu Fuchun, Han Enhou, Ke Wei. Ultraviolet Resistant Nanometer  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  Composite Acrylate Coatings[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2003, 17(2): 138-144.
- [6] Egerton T, Overall N, Mattinson J, et al. Interaction of  $\text{TiO}_2$  Nano-Particles with Organic UV Absorbers[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry, 2008, 193(1): 10-17.
- [7] Yamazaki S, Matsunaga S, Hori K. Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Water Using  $\text{TiO}_2$  Pellets [J]. Water Research, 2001, 35(4): 1022-1028.
- [8] 林安,程学群,张三平,等.纳米二氧化钛表面化学改性及在涂料中的应用[J].材料保护,2002,35(11): 6-7.  
Lin An, Cheng Xuequn, Zhang Sanping, et al. Surface Chemical Modifications of Nano-Titanium Oxide and Its Applications in Coating[J]. Materials Protection, 2002, 35(11): 6-7.
- [9] 周晓东,朱平,张建波.纤维素/纳米  $\text{TiO}_2$  抗菌复合膜的制备及性能研究[J].染整技术,2008,30(3): 6-8.  
Zhou Xiaodong, Zhu Ping, Zhang Jianbo. Preparation and Properties of Cellulose/ $\text{TiO}_2$  Nano-Particles Anti-Bacterial Composite Films[J]. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2008, 30(3): 6-8.
- [10] 孟祥胜,王鹏,毛桂洁.聚乙烯醇/纳米二氧化硅复合薄膜的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2007,23(1): 133-136.  
Meng Xiangsheng, Wang Peng, Mao Guijie. Preparation and Property of Composite Films of Polymer-Polyvinyl Alcohol/nm-Silica[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2007, 23(1): 133-136.

(责任编辑:廖友媛)