

挤出吹塑法制作光能触发式变色薄膜及其性能的研究

张恒光¹, 杨福馨¹, 李稳柱², 卢叶¹

(1. 上海海洋大学, 上海 201306; 2. 西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: 光能触发式变色薄膜是一种新的材料, 被运用到各种领域。实验以聚乙烯(PE)为母料, 光变绿荧光粉为变色剂, 通过挤出吹塑法来制作成膜。通过对成膜力学性能、光学性能和变色性能的研究得知, 当IV区温度为188℃, 聚乙烯(PE)最佳的熔融温度, 光变绿荧光粉与聚乙烯的质量比为1:100时, 成膜的变色性能最佳, 变色灵敏度最高。

关键词: 挤出吹塑; 熔融温度; 变色性能

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)17-0029-04

Preparation of Light Trigger Color Changing Film by Blow Molding and Research on Its Performance

ZHANG Heng-guang¹, YANG Fu-xin¹, LI Wen-zhu², LU Ye¹

(1. Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039)

Abstract: Light trigger color changing film is a kind of new functional materials used in various fields. Polyethylene was used as masterbatch and green phosphor as color agent in the experiment. The film was prepared by blow molding. The mechanical properties, optical properties and the color changing properties of the film were tested. The result showed that the best temperature of polyethylene melting is 188℃ in IV area; when the ratio of green phosphor and polyethylene is 1%, color changing properties is the best and color changing sensitivity is the highest.

Key words: blow molding; melting temperature; color changing property

新型光能触发式变色薄膜是具有动态调节作用的新一代节能材料, 是用具有变色可逆性、可调性的光能触发式变色材料与高分子树脂基材制成的复合薄膜。当作用在变色薄膜上的光强、光谱组成和热能等发生变化时, 薄膜在部分或全部太阳能的光谱范围内, 从一个高透光状态变为部分反射或吸收态, 从而使薄膜上的光学性能发生相应的变化。随着光强或热量大小的不同, 变色薄膜中的光能触发式变色材料会发生相应的氧化还原反应, 即发生着色和消色反应。随着着色和消色程度的不同, 变色薄膜的透过率、吸收率和反射率会发生变化, 因此变色薄膜可以动态地控制穿透薄膜的能量, 具有变色调光调温调热的功能^[1]。文中试验采用光变绿荧光粉为变色剂的光能触发式变色薄膜的制备技术, 以减少薄膜制备工

艺资金的投入和扩大其应用领域。由于光能触发式变色薄膜具有变色、调光、调热等动态可调性特点, 能够广泛用于汽车建筑、航天飞机、轮船和防伪包装等领域, 因而光能触发式变色薄膜有广阔的应用前景^[2]。

1 实验

1.1 材料和仪器

实验材料: PE, 上海石油化工股份有限公司; 光变绿荧光粉, 广东彩艳股份有限公司。实验仪器: HC20002 电子天平, 华徐衡器实业有限公司; LSC-120 挤出吹塑机, 上海科创橡塑机械设备有限公司; WGT-S 透光度、雾度测定仪, 上海精科科技有限公司; DCP-KZ300 电脑测控抗张试验机, 四川长江造纸仪器有限

收稿日期: 2013-06-28

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。

公司;CR-400/410 色彩色差仪,宇宏光电科技等。

1.2 方法

试验用到的主要仪器——挤出吹塑机见图 1。吹塑机是将液体塑胶喷出来之后,利用机器吹出来的风力,将塑体吹附到一定形状的模腔,从而制成产品的一种机器。塑料在螺杆挤出机中被熔化并定量挤出,然后通过口膜成型,经风环吹风冷却,而后牵引机按一定速度牵引,卷绕机将其卷绕成卷^[3]。其主要工艺流程:原料→挤出机→机头→吹胀→冷却→人字板→牵引→卷取→薄膜制得。

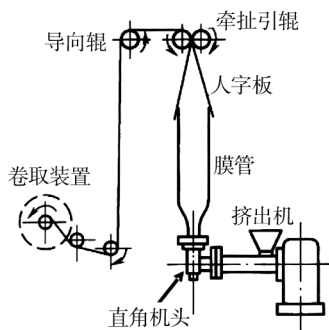


图 1 挤出吹塑机工艺流程

Fig. 1 Schematic diagram of blow molding machine

1.3 光能触发式变色薄膜的性能测定

1.3.1 伸长量和抗张强度的测试

将膜裁切成宽为 15 mm、长为 70 mm、厚度为 0.2 mm 的矩形条,用电脑测控抗张试验机测定,拉伸速度为 50 mm/min,夹距为 50 mm,记录此时成膜的最大伸长量和最大抗张力 P ,每个类型的薄膜测定 5 次,结果取平均值。抗拉强度按式(1)计算^[4]:

$$\sigma_t = \frac{P}{b \cdot d} \tag{1}$$

式中: σ_t 为拉伸强度或屈服强度 (MPa); P 为对拉伸强度用的最大负荷 (N),对屈服强度用的屈服负荷 (N); b 为试样宽度 (mm); d 为试样厚度 (mm)。

1.3.2 透光率和雾度的测试

将待测样品裁剪成合适的大小,用 WGT-S 透光率/雾度测定仪测定,直接读数,记录膜的透光率和雾度,每个类型的薄膜测定 5 次,结果取平均值。

透光率^[5]是指波长范围在 380 ~ 760 nm 可见光透过试样的光通量与射到试样上的光通量之比,用百分数表示。雾度^[6]又称浊度,指透明或半透明材料不清晰的程度。材料内部或表面由于光散射造成的云雾状或混浊的外观,以散射光通量与透过材料的光通

量之比的百分率表示。一般仅把偏离入射光方向 2.5°以上的散射光通量用于计算雾度。一般来说,透光率高的材料,雾度值低,反之亦然,但有些材料透光率高,雾度值却很大。

1.3.3 变色性能的影响

光能触发式变色薄膜的颜色变化由色彩色差仪测试。 ΔE 表示前后两者颜色变化的程度,是由 L, a 和 b 决定的。 $\Delta L+$ 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, $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ 。记录 2 次测量的时间间隔 t , 光能触发式变色薄膜的变色灵敏度 A ^[7], 计算式如下:

$$A = \Delta E / t \tag{2}$$

2 结果与分析

2.1 温度对 PE 成膜性能的影响

挤出吹塑机的挤出机部分共有 4 个区,分别为 I, II, III 和 IV, 4 个区的温度不相同。在温度设置时,IV 区的温度设置为 PE 的熔融温度,III, II 和 I 的温度比 IV 区要低且依次减低,相邻两者的温差为 10 ~ 15 °C,其目的是使材料在挤出机中逐渐受热,防止材料因过早熔融而被挤出机的机壁黏住,从而减少能量浪费。挤出吹塑机的单螺杆转速为 50 r/min。聚乙烯 (PE) 材料的熔融温度为 180 ~ 190 °C,故 IV 区的温度依次设为 180, 182, 184, 186, 188, 190 °C,通过不同温度制得的膜依次分别标记为 A1, A2, A3, A4 和 A5。采用 DCP-KZ300 电脑测控抗张试验机和 WGT-S 透光度、雾度测定仪依次测定成膜的力学性能伸长量 (mm) 和抗拉强度 (kN/m²)。

由图 2 可看出,聚乙烯 (PE) 在熔融温度 180 ~

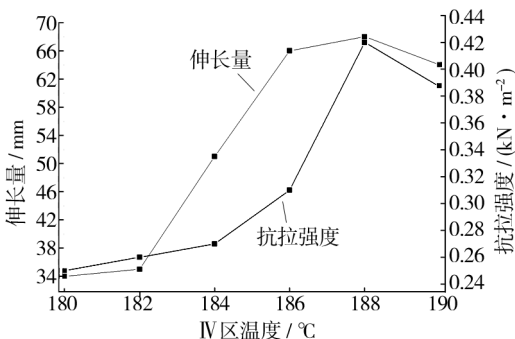


图 2 IV 区温度对成膜力学性能的影响
Fig. 2 Effects of IV temperature on the mechanical properties of the film

190 ℃之间的力学性能变化较大,随着温度的升高,成膜的伸长量和抗拉强度性能越佳,但是在 188 ~ 190 ℃时力学性能趋向于平稳,力学性能较好。Ⅳ区熔融温度过低不能使聚乙烯(PE)完全处于熔融状态,成膜内部之间的链接力不强,故各种力学性能较差。随着Ⅳ区温度的提高,成膜内部链接力逐渐增强,力学性能也随之上升^[8]。当Ⅳ区温度上升到 188 ℃后,力学性能趋于平稳,为最佳熔融温度范围,但是考虑到节约生产的成本,故Ⅳ区的最佳熔融温度设置为 188 ℃。

2.2 光变绿荧光粉质量分数对光能触发式变色薄膜变色性能的影响

分别把光变绿荧光粉加入到聚乙烯(PE)中,配置的质量分数依次为 0,1%,2%,3%和4%等5种。在吹塑机上吹塑成膜,Ⅳ的熔融温度设置为 188 ℃,得到的膜依次标记为 B1,B2,B3,B4和B5。使用WGT-S透光度、雾度测定仪和CR-400/410色彩色差仪分析光能触发式变色薄膜在透光率、雾度和光照与无光条件下的色差 ΔE ,记录变色所要的时间 t ,计算变色灵敏度 A 。

由图3a可以看出,随着光变绿荧光粉质量分数的增加,透光率、雾度光学性能^[9]逐渐下降。将光变绿荧光粉加入到聚乙烯(PE)中,成膜后减少可见光

的透过量并使光发生反射、散射,故光变绿荧光粉会对光学性能有着明显的影响。同时可以看出随着光变绿荧光粉质量分数的增加,成膜对可见光反射、散射现象越明显。故光变绿荧光粉的质量分数越低,成膜的光学性能越好。

光变绿荧光粉吸收光能后使感光分子键打开,分子从低能阶跳到高能阶,从而产生颜色的变化。当光变绿荧光粉在无光的条件下,感光分子键关闭,即回复到原来的颜色^[10]。由图3b和表1可以得知,随着光变绿荧光粉质量分数的增加, a 值越来越小,而 Δa 值越来越大,说明随着光变绿荧光粉的质量分数的增大,无光条件下绿色越明显, Δa 值越大说明无光和光照条件下颜色变化较小;相反 Δa 值越小,说明光照条件下绿色越明显。由图3b可以看出光变绿荧光粉的质量分数为1%时, Δa 值最小,光照条件下绿色变化最明显。由表1可以看出在光变绿荧光粉质量分数大于1%时,随着光变绿荧光粉质量分数的升高变色性能随之下降。光变绿荧光粉质量分数在0~1%之间变色性能呈上升趋势,当光变绿荧光粉质量分数为1%时 ΔE 和 A 值最大。

表1 光变绿荧光粉用量对成膜 ΔE , t 和 A 的影响

质量分数/%	0	1	2	3	4
ΔE	0	1.09	0.54	0.40	0.36
t/min	∞	1.5	1	1	0.5
A	0	0.73	0.54	0.40	0.72

3 结论

挤出吹塑法制备光能触发式变色薄膜时,Ⅳ区的熔融温度为 188 ℃时成膜的力学性能最佳。在光变绿荧光粉的质量分数为 1% 时,光能触发式变色薄膜的透光率、雾度等光学性能最佳,色差性能分别为:变色时间为 1.5 min,色差 ΔE 为 1.09, A 值为 0.73,光能触发式变色薄膜变色效果最佳。

参考文献:

[1] 李建秀,俞镇慌. 塑料包装薄膜应用及发展趋势[J]. 产业用纺织品,2003(9):1-4.
LI Jian-xiu, YU Zhen-huang. Application and Development Trend of Plastic Packaging Film[J]. Industrial Fabrics, 2003(9):1-4.
[2] 何京. 塑料包装薄膜的性能及应用前景[J]. 包装工程,

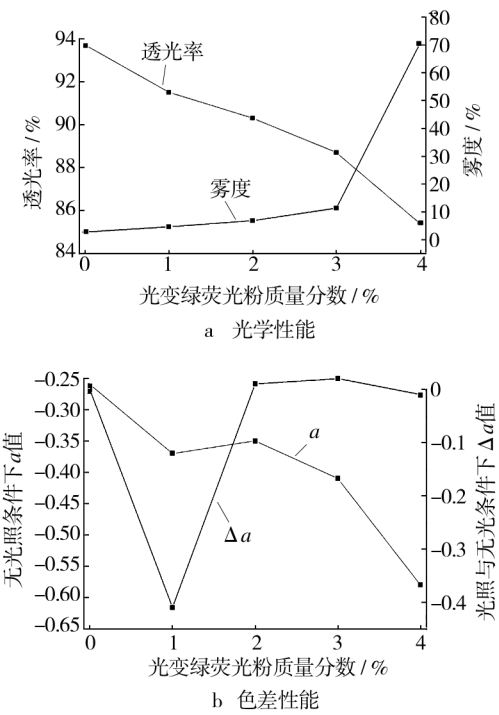


图3 光变绿荧光粉用量对成膜光学性能的影响
Fig.3 Effects of green phosphor ratio on the optical properties of the film

- 2004, 25(2): 28-32.
- HE Jing. Plastic Packaging Film Properties and Application Prospects[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(2): 28-32.
- [3] 刘娅. 包装薄膜的研制[D]. 重庆: 西南农业大学, 2004.
- LIU Ya. The Development of the Packaging Film[D]. Chongqing: Southwest Agricultural University, 2004.
- [4] 聂柳慧. 共混薄膜的制备与研究[J]. 包装工程, 2005, 26(6): 148-150.
- NIE Liu-hui. Preparation and Research of Blend Membranes[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(6): 148-150.
- [5] 廖琳, 赵滩, 张路, 等. 不同添加剂对阴离子表面活性剂与多价阳离子沉淀行为的影响[J]. 石油勘探与开发, 2004(11): 13-16.
- LIAO Ling, ZHAO Tan, ZHANG Lu. Effects of Different Additives on Anionic Surfactant and Multivalent Cation Precipitation Behavior[J]. Petroleum Exploration and Development, 2004(11): 13-16.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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. Structure and Properties of LLDPE Blown Film[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006(4): 114-117.
- [9] 张彦奇, 华幼卿. LLDPE/纳米 SiO₂ 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 LLDPE/Nano-SiO₂ Composite Materials[J]. Acta Polymerica Sinica, 2003(5): 683-687.
- [10] 徐栋, 陈宏书, 王结良, 等. 变色材料的研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2011(3): 87-90.
- XU Dong, CHEN Hong-shu, WANG Jie-liang. Research Progress in Chromic Materials[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2011(3): 87-90.

(上接第 11 页)

为了降低热板热封面的稳态温差, 首先对热封板进行了基于 SolidWorks 的有限元分析, 并展开实验对其可靠性进行验证; 其次基于分析结果, 对影响稳态温差的因素作出分析, 并提出改进方法; 最后结合 SolidWorks Simulation 的优化流程及目前热管和热电偶排布的局限性, 提出了通过电热丝不同绕线方式及排布间距来优化 96 孔样品池薄膜热封板, 以达到热封表面稳态温差为 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的目标。

参考文献:

- [1] 花丹红. 注射机热板温度场数值分析及优化设计[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009.
- HUA Dan-hong. The Numerical Simulation and Optimum Design on Temperature Field in the Hot Plate of Injection Machine[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2009.
- [2] 李爽, 董林福, 李旭日, 等. 电热平板硫化机热板温度场优化设计[J]. 橡胶工业, 2006, 53(12): 747-749.
- LI Shuang, DONG Lin-fu, LI Xu-ri. The Optimum Design on Hot Plate Temperature Field in Electric Heating Plate Vulcanizing Machine[J]. Rubber Industry, 2006, 53(12): 747-749.
- [3] 刘红, 阮灵伟, 蒋兰芳, 等. 基于 ANSYS 的热板温度场模拟与优化设计[J]. 模具工业, 2010, 36(9): 18-21.
- LIU Hong, RUAN Ling-wei, JIANG Lan-fang. Hot Plate Temperature Field Simulation and Optimization Design Based on ANSYS[J]. Die Industry, 2010, 36(9): 18-21.
- [4] 陶文铨. 传热学[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2008.
- TAO Wen-quan. Heat Transfer Theory[M]. Xi'an: Xi'an Technological University Press, 2008.
- [5] DS SolidWorks@ Corporation. SolidWorks Simulation Advanced Tutorial (2011 Version)[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2011.
- [6] DS SolidWorks@ Corporation. SolidWorks Simulation Basic Tutorial (2011 Version)[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2011.
- [7] 李杨, 李光. 基于 SolidWorks 的托盘结构有限元分析及优化设计[J]. 包装工程, 2011, 32(19): 1-3.
- LI Yang, LI Guang. Structural Finite Element Analysis and Optimum Design of Pallet Via SolidWorks[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(19): 1-3.