

聚乳酸薄膜紫外屏蔽透明涂层的构建与性能

俞秋燕, 张涛, 王家俊
(浙江理工大学, 杭州 310018)

摘要: **目的** 选用羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 和单宁酸 (TA), 通过氢键层层组装技术在聚乳酸 (PLA) 薄膜表面构建具有紫外屏蔽功能的透明涂层。**方法** 采用偏光显微镜观察薄膜表面和断面形貌, 采用紫外-可见光谱仪测试紫外屏蔽性能, 采用电子万能试验机测试薄膜的力学性能。**结果** 与 PLA 原膜相比, 随着组装层数的增加, 紫外屏蔽性能也随之增强, 透明性基本不变, 力学性能略有下降。**结论** 为设计制备透明且具有屏蔽紫外线功能的包装薄膜涂层提供了一定的实验及理论依据。

关键词: 聚乳酸薄膜; 羟丙基甲基纤维素; 单宁酸; 层层组装; 紫外屏蔽

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)13-0015-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.13.003

Construction and Properties of UV-Shielding and Transparent Coatings on Poly (Lactic Acid) Films

YU Qiu-yan, ZHANG Tao, WANG Jia-jun
(Zhejiang Sci-Tec University, Hangzhou 310018, China)

ABSTRACT: The work aims to construct the UV-shielding and transparent coating on poly(lactic acid) (PLA) film via hydrogen-bonded layer-by-layer assembly of hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) and tannic acid (TA). The morphologies of the surface and cross-section of the film were observed by the polarized optical microscopy (POM), the UV-shielding property was measured by the Ultraviolet-visible (UV-vis) spectrophotometer, and the mechanical property of the film was measured by the universal electronic testing machine. Compared with the original PLA film, with the increase of the number of assembly layers, the UV-shielding property was increased, the transparency was almost unchanged, and the mechanical properties decreased slightly. Some experimental and theoretical basis is provided for the design and preparation of UV-shielding and transparent coating on the packaging film.

KEY WORDS: poly(lactic acid); HPMC; TA; layer-by-layer assembly; UV-shielding

聚乳酸 (PLA) 是一种能够完全降解的生物环保材料^[1], 具有优异的力学性能和生物相容性, 且无毒, 可加工性强, 已广泛应用于食品包装^[2]。通常, 基于 PLA 制备的包装薄膜具有优异的透明性。由于 PLA 包装的产品极有可能在运输和储存过程中长时间受到紫外线的影响而变质^[3-5], 因此, 研究 PLA 薄膜的抗紫外线能力有助于保护内装产品在运输途中的安全性, 甚至有助于实现 PLA 的可控降解^[6]。目前, 针

对 PLA 薄膜的抗紫外线能力, 已有文献^[7-8]进行过报道。虽然大多数 PLA 薄膜对紫外线有一定的屏蔽效果, 但是改性后的 PLA 薄膜透明性受到了影响^[9-10], 从而影响包装的展示效果。

单宁酸 (TA) 是一种天然的多元酚类化合物, 易溶于水, 具有良好的紫外吸收特性^[11-12]。羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 是一种天然纤维素衍生物, 无毒, 可溶于水, 具有良好的分散性、粘结性和成膜性^[13-14]。

收稿日期: 2017-10-11

基金项目: 浙江理工大学研究生创新研究项目 (YCX16011)

作者简介: 俞秋燕 (1992—), 女, 浙江理工大学硕士生, 主攻包装材料。

通信作者: 王家俊 (1963—), 男, 博士, 浙江理工大学教授、博导, 主要研究方向为包装材料与技术、先进复合材料、生物与仿生材料、纺织材料与纺织品设计。

文中前期尝试采用共混法构建 HPMC/TA 涂层,但两者共混后形成沉淀,无法附着在 PLA 薄膜表面。在其余构建表面涂层的方法中,层层组装技术具有操作简单、尺寸可调、用途广泛等突出优点,通过这种形式,可以在材料表面组装各种有机分子和无机分子,来获得一系列优良的性能^[15-17]。故文中尝试采用层层组装法,旨在结合 HPMC 和 TA 的优势,赋予 PLA 薄膜抗紫外线能力。

1 实验

1.1 原料

原料:聚乳酸(PLA)薄膜,厚度约 21 μm ,深圳光华伟业实业有限公司;羟丙基甲基纤维素(HPMC),I型,粘度为 400 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,阿拉丁试剂有限公司;单宁酸(TA),阿拉丁试剂有限公司;去离子水(DI),自制。

1.2 仪器

仪器:电子分析天平,FA224,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9140A,上海精宏实验设备有限公司;偏光显微镜(POM),LV100POL,日本尼康;紫外-可见光谱仪(UV-Vis),U-3900,日本日立公司;电子万能试验机,5943,美国 Instron 公司。

1.3 PLA 表面涂层的制备

室温下,磁力搅拌至 HPMC 粉末完全溶于去离子水中,配制质量分数为 1% 的 HPMC 水溶液,按照同样的方法配制质量分数为 0.5% 的 TA 水溶液。然后,将 PLA 薄膜裁剪成直径为 12 cm 的圆形试样,先后浸入去离子水和乙醇中洗涤,40 $^{\circ}\text{C}$ 干燥。接着,将洗涤干净后的 PLA 薄膜浸泡在 HPMC 水溶液中 2 min,浸入去离子水中洗涤 1 min,然后换水再洗涤 1 min,40 $^{\circ}\text{C}$ 干燥。取出干燥后的 PLA 薄膜再次浸泡在 TA 水溶液中 2 min,浸入去离子水中洗涤 1 min,然后换水再洗涤 1 min,40 $^{\circ}\text{C}$ 干燥。此过程记为一个组装周期,获得的涂层记为一个双层。重复组装周期,分为 5, 10, 15 和 20 个周期。组装后的 PLA 薄膜分别记为 HPMC/TA-5, HPMC/TA-10, HPMC/TA-15 和 HPMC/TA-20。

1.4 测试与表征方法

1)质量的测量。采用 FA224 型电子分析天平(精度为 0.1 mg,误差为 ± 0.1)对组装前后的样品进行称量,研究质量随层数的变化规律。至少选择 5 个独立样品,每个样品至少称量 3 次,取平均值。

2)厚度的测量。采用 CHY-C2A 型厚度测量仪(分辨率为 0.1 μm)测量厚度,研究厚度随层数的变化规律。至少选择 5 个独立样品,每个样品至少测量

20 个点,取平均值。

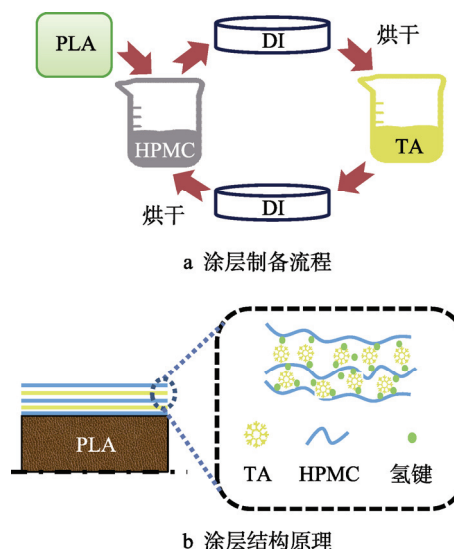


图 1 PLA 表面涂层的制备及原理

Fig.1 Preparation and principle of PLA surface coating

3)表面和断面形貌的表征。采用 LV100POL 型偏光显微镜对薄膜样品的形貌进行表征。表面观察方法:采用手术刀片将光滑、平整且无气泡的薄膜试样裁剪成 2 cm \times 1 cm 的试样,固定在玻璃片上观察表面。断面观察方法:将薄膜试样夹紧在玻璃片中间,将其断面对准物镜进行调焦并截图。

4)紫外屏蔽性能的测试。采用 U-3900 型紫外-可见光谱仪测试薄膜的紫外吸收性能,探究屏蔽性能随层数的变化规律。样品大小为 4 cm \times 4 cm,扫描范围为 250~800 nm。

5)透明性能的评价。将光滑、平整且无气泡的薄膜试样裁剪,固定在印有图案的 A4 纸上,采用 COOLPIX S9600 型尼康数码相机拍摄。

6)力学性能测试。使用 5943 型电子万能试验机测试薄膜的力学性能。根据 GB/T 1040—2006《塑料拉伸性能的测定》,试样大小为 30 mm \times 3 mm,拉伸速度为 10 mm/min。在室温条件(温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 50%)下对至少 5 个以上的试样进行拉伸测试。

2 结果与讨论

2.1 组装过程表征

随着组装层数的增加,PLA 薄膜表面涂层的定量也随之增加,尤其组装达到 10 个双层后,增加速度明显变快,见图 2a。可能原因是,开始的前 10 个周期中,PLA 原膜表面不够平整,最初的几层涂层不能完全覆盖整个平面,使组装不均匀;完成初始周期后,从 HPMC/TA-10 开始,涂层定量随组装层数线性增加,这说明在数个周期后,PLA 原膜表面已经组装了较为均匀的涂层^[18],因此,组装速度逐渐增快,且涂

层逐渐显示出呈指数式的增长趋势。PLA 薄膜表面涂层的厚度增长趋势与定量相似，见图 2b。随着组装层数的增加，PLA 薄膜表面涂层的厚度也随之增加。当组装达到 20 个双层时，涂层平均定量和平均厚度分别为 $54.88 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和 $1.30 \mu\text{m}$ 。

2.2 表面和断面形貌表征

PLA 原膜表面和断面 POM 图见 3a, c。以 20 层为代表的 HPMC/TA-20 薄膜表面和断面的 POM 见图 3b, d。从图 3a, b 中可以看出，PLA 原膜表面总体比较光滑，但不平整。HPMC/TA-20 薄膜表面均匀分

散着一些小颗粒，与 PLA 原膜相比存在明显的不同。观察偏光图 3c, d 可以发现，HPMC/TA-20 薄膜断面的平均厚度比 PLA 原膜的多出约 $1.36 \mu\text{m}$ ，与图 2b 中测量出的厚度接近。在图 3d 断面的上方边沿可以观察到白色的波纹，这很有可能是由于光在透明的涂层处发生了干涉^[18]。

2.3 紫外屏蔽性能分析

PLA 原膜及不同组装层数 PLA 薄膜的紫外光谱见图 4。从文献[12]可知 TA 在紫外光范围内具有优良的紫外吸收效果，在图 4a 波长范围为 $250\sim 380 \text{ nm}$ 的

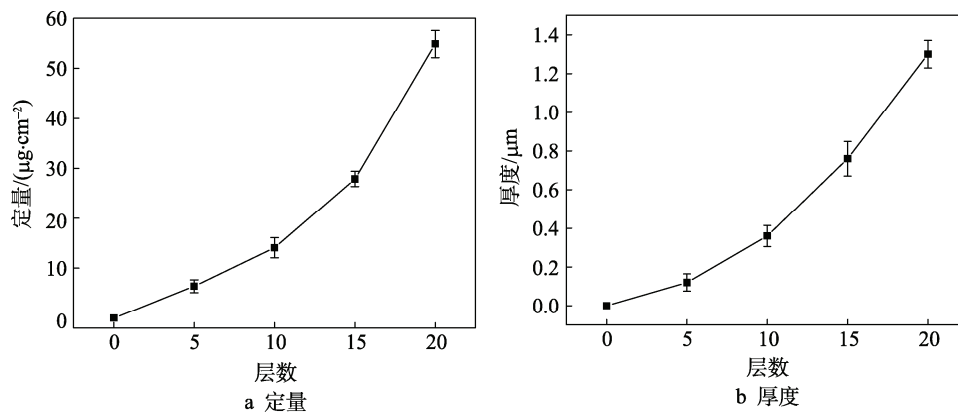


图 2 薄膜表面涂层的定量与厚度变化趋势

Fig.2 The growth trend of mass and thickness of the coating on the film

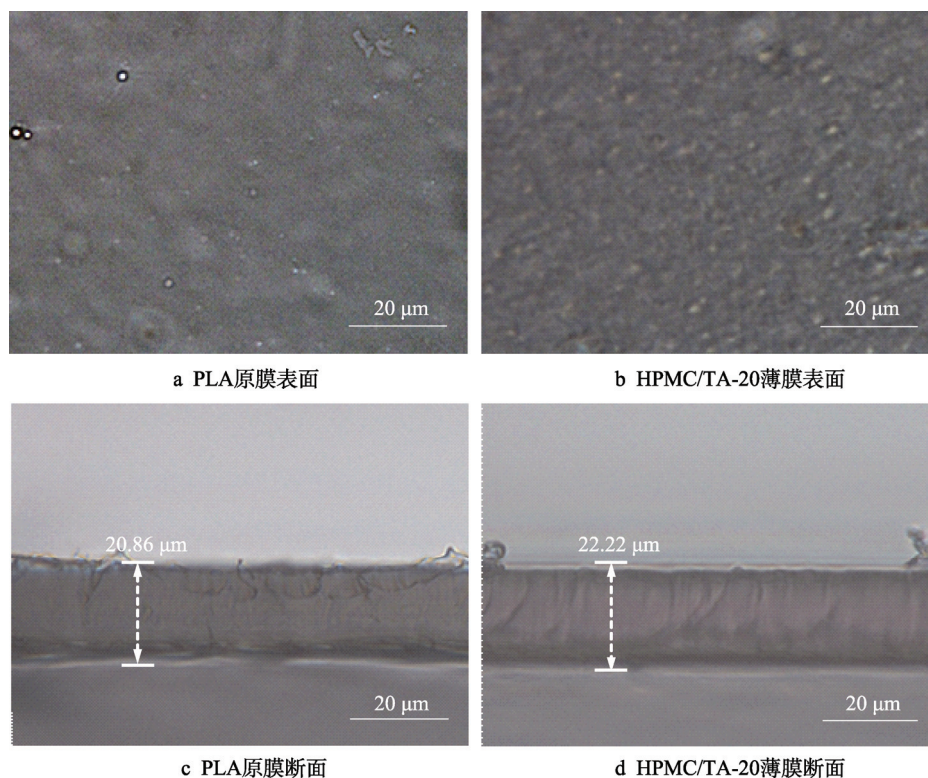
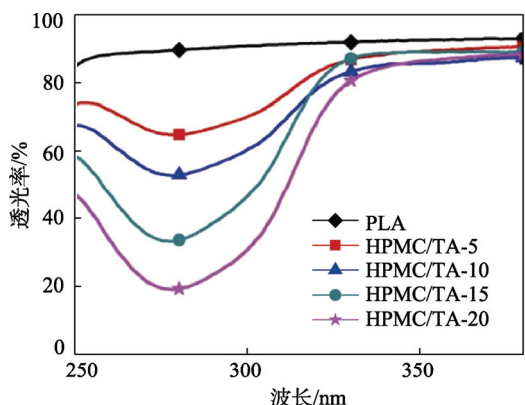


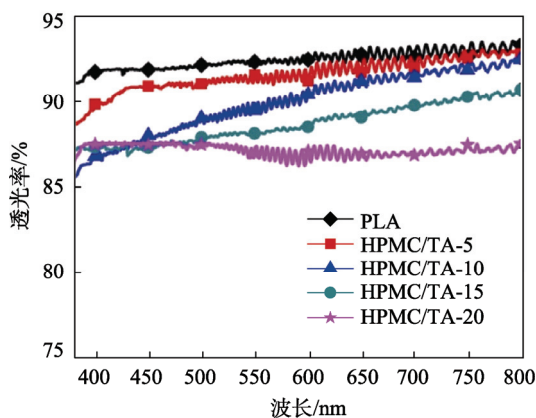
图 3 PLA 原膜和 HPMC/TA-20 薄膜的表面及断面 POM 图

Fig.3 Surface and cross section POM diagram of original PLA film and HPMC/TA-20 film

紫外光区, 看出 PLA 原膜对紫外光难以吸收。随着 PLA 薄膜组装层数的增加, 薄膜对紫外光的吸收波长范围变宽, 且作用也增强。当组装达到 20 个双层时, 屏蔽了 81.57% 的紫外光, 仅 18.43% 透过组装薄膜。这证实了 TA 没有被洗掉, 而是有效组装在 PLA 薄膜表面, 也说明了该 20 层的 HPMC/TA 已具有良好屏蔽紫外的作用。在图 4b 波长范围为 380~800 nm 的可见光区域, 薄膜对可见光的吸收较弱, 透过率随着波长的增加略有起伏。



a 紫外区光谱



b 可见光区光谱

图4 PLA原膜及不同组装层数PLA薄膜的紫外-可见光谱
Fig.4 Ultraviolet spectrum of PLA film and coated PLA film with different number of layers

波长为 279 nm 左右主要是 TA 的紫外特征峰, 将 PLA 原膜、HPMC/TA-5、HPMC/TA-10、HPMC/TA-15 和 HPMC/TA-20 在 279 nm 处的紫外光区透光率以及 380~800 nm 处可见光区的平均透光率取出, 作涂层厚度与透光率曲线, 见图 5。可知随着 PLA 薄膜组装厚度的增加, 薄膜紫外光区屏蔽能力变强, 且变化趋势显著, 紫外透光率大幅度下降。HPMC/TA-5, HPMC/TA-10, HPMC/TA-15 和 HPMC/TA-20 的可见光区平均透光率分别为 91.63%, 89.99%, 88.74% 和 87.21%。透光率虽有减小, 但还能保持在 85% 以上, 仅比 PLA 原膜的 92.66%

减少了 5.88%, 整体趋势平缓。可见, 涂层对 PLA 薄膜透光率影响并不大。

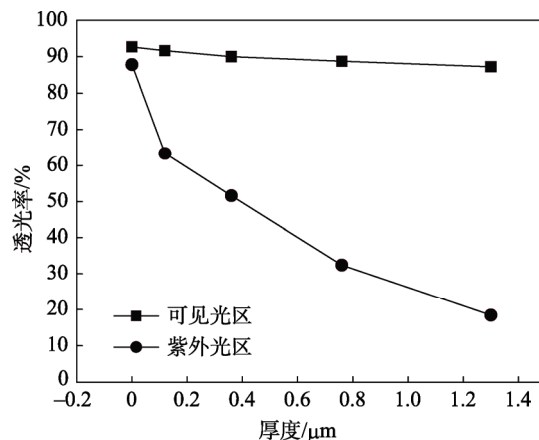


图5 紫外-可见光透光率与涂层厚度关系曲线
Fig.5 Relationship curve between UV visible light transmittance and coating thickness

2.4 透明性能分析

PLA 原膜、HPMC/TA-5、HPMC/TA-10 和 HPMC/TA-20 在背景文字“ZSTU”上面的实物照片见图 6。由图 6 可以直观地看出, 所有试样透明性相差不多, 即使组装达到 20 个双层, 薄膜表面涂层的平均厚度达到了 1.30 μm, 透明性仍然不受影响, 能够保持原有包装的美观性。这与图 4b 和图 5 所示的结果都相符, 进一步在宏观上证明了 PLA 组装薄膜的透明性。



图6 PLA原膜及不同组装层数PLA薄膜的透明性
Fig.6 Transparency of original PLA film and PLA film with different number of assembly layers

2.5 力学性能分析

PLA 原膜及不同组装厚度 PLA 薄膜的拉伸强度曲线见图 7。由图 7 可知, PLA 原膜的拉伸强度平均为 (157±5.8) MPa。随着组装厚度的增加, PLA 薄膜的拉伸强度随之减小。这可能是因为 HPMC 的力学性能相比 PLA 较差。实验测得纯 HPMC 薄膜的拉伸强度为 (105.7±5.6) MPa, 断裂伸长率为 (34.2±0.3)%, 弹性模量为 (2263±84) MPa, 由此可见, HPMC/TA 涂层强度较小, 组装在 PLA 薄膜表面后, 薄膜整体拉伸强度减小。当组装达到 20 个双层时, 薄膜的拉伸强度与 PLA 原膜相比, 只降低了 15.5%, 但仍能

达到 (132.7 ± 8.2) MPa, 符合 PLA 加工成食品用包装材料的标准 (GB/T 29284—2012 要求拉伸强度 ≥ 45 MPa)。

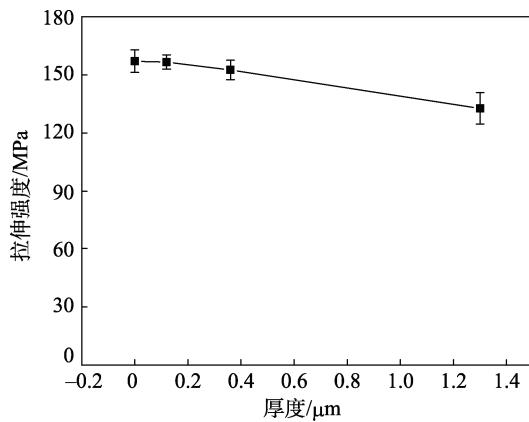


图 7 PLA 原膜及不同组装厚度 PLA 薄膜的拉伸强度
Fig.7 Tensile strength of original PLA film and PLA film with different assembly thickness

PLA 原膜及不同组装层数 PLA 薄膜的断裂伸长率曲线见图 8。由图 8 中曲线可知, PLA 原膜的断裂伸长率平均为 $(82.2 \pm 1.1)\%$ 。当组装达到 20 个双层时, 断裂伸长率为 $(66.9 \pm 1.9)\%$, 减小了 18.6%。可见随着组装厚度的增加, 薄膜的断裂伸长率也随之下降, 但幅度较小。断裂伸长率出现下降的主要原因与 HPMC 的断裂伸长率有关, 而下降的程度则与 HPMC 的量有关, 因此涂层厚度越厚, 薄膜断裂伸长率越小。

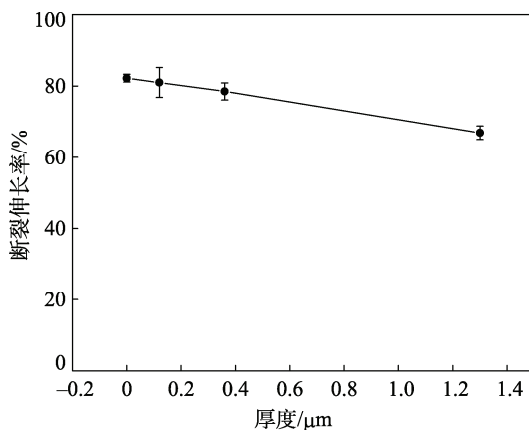


图 8 PLA 原膜及不同组装厚度 PLA 薄膜的断裂伸长率
Fig.8 Elongation at break of original PLA film and PLA film with different assembly thickness

PLA 原膜及不同组装厚度 PLA 薄膜的弹性模量曲线见图 9。由图 9 中曲线可知, PLA 原膜的弹性模量平均为 (4259 ± 70) MPa, 而组装达到 20 个双层时, 弹性模量平均为 (4098 ± 107) MPa。随着 HPMC/TA 组装厚度的增加, 薄膜的弹性模量减小了 3.8%。虽然薄膜力学性能中 3 个指标均出现了下降趋势, 但下

降幅度较小, 对薄膜的使用性能的影响非常小。

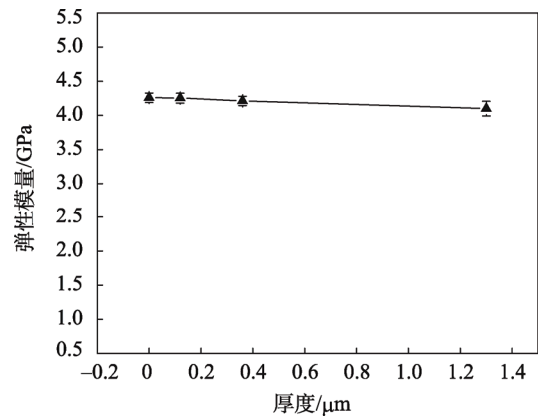


图 9 PLA 原膜及不同组装厚度 PLA 薄膜的弹性模量
Fig.9 Tensile strength of original PLA film and PLA film with different assembly thickness

3 结语

以 PLA 为基体, 通过氢键层层组装技术获得 HPMC/TA 多层涂层。随着组装层数的增加, PLA 薄膜表面的涂层质量也随之增加, 当组装达到 10 个双层后, 甚至呈现指数式增长趋势。该组装层数为 20 个双层的涂层可使 PLA 表面获得一种能够屏蔽 81.57%紫外线的性能, 且不影响原膜的透明性。随着组装层数的增加, 当涂层达到 20 个双层时, 拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量分别下降 15.5%, 18.6% 和 3.8%。

参考文献:

- [1] 李宣, 杜纪富. 聚乳酸膜的研究进展[J]. 广州化工, 2017, 45(15): 21—23.
LI Xuan, DU Ji-fu. Research Progress on Polylactic Acid Film[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(15): 21—23.
- [2] DIAZ C A, PAO H P Y, KIM S. Film Performance of Poly (lactic Acid) Blends for Packaging Applications[J]. Journal of Applied Packaging Research, 2016, 8(3): 43—51.
- [3] EISAWY M A, KIM K H, PARK J W, et al. Hydrolytic Degradation of Polylactic Acid (PLA) and Its Composites[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017, 79: 1346—1352.
- [4] 李荣秋. 聚乳酸薄膜的降解行为及其降解性能快速检测方法研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2016.
LI Rong-qiu. Investigation on the Degradation Behavior and the Method of Rapid Detection the Degradation Performance of PLA[D]. Mianyang: SouthWest University of Science and Technology, 2016.
- [5] 满长阵, 张春梅, 王维维, 等. 聚乳酸/TiO₂ 杂化薄膜的抗紫外光性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(12): 99—102.

- MAN Chang-zhen, ZHANG Chun-mei, WANG Wei-wei, et al. Anti Ultraviolet Properties of Poly (Lactic Acid) /TiO₂ Hybrid Films[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2010, 26(12): 99—102.
- [6] NARAYANAN M, LOGANATHAN S, VALAPA R B, et al. UV Protective Poly (Lactic Acid)/Rosin Films for Sustainable Packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 99: 37—45.
- [7] HUANG H D, REN P G, XU J Z, et al. Improved Barrier Properties of Poly (Lactic Acid) with Randomly Dispersed Graphene Oxide Nanosheets[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 464: 110—118.
- [8] 周莹, 王家俊, 邹元虎, 等. 氧化石墨烯/聚乙烯醇层层自组装提高聚乳酸薄膜阻隔性能[J]. *浙江理工大学学报*, 2016, 35(6): 837—843.
- ZHOU Ying, WANG Jia-jun, ZHOU Yuan-hu, et al. Layer by Layer Self Assembly of Graphene Oxide/Poly (Vinyl Alcohol) Improves the Barrier Property of Poly (Lactic Acid) Film[J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University*, 2016, 35(6): 837—843.
- [9] CHANG C P, WANG I C, PERNG Y S. Enhanced Thermal Behavior, Mechanical Properties and UV Shielding of Polylactic Acid (PLA) Composites Reinforced with Nanocrystalline Cellulose and Filled with Nanosericite[J]. *Cellulose Chemistry & Technology*, 2013, 47(1): 111—123.
- [10] 黄颖. 聚乳酸/GO-ZnO 复合薄膜的制备与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
- HUANG Ying. Study on the Preparation and Properties of Poly (Lactic Acid)/GO-ZnO Nanocomposite Films[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.
- [11] 李艳. 亲油和双亲的单宁酸基抗氧化剂的合成及性质研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- LI Yan. Synthesis and Properties of Lipophilic and Amphiphilic Tannin-based Antioxidant[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016.
- [12] 卢玉栋, 朱惠娜, 吴宗华. 单宁紫外吸收特性及其在PVA薄膜中的应用[J]. *化工时刊*, 2009, 23(6): 32—34.
- LU Yu-dong, ZHU Hui-na, WU Zong-hua. Study on the UV-absorption Characteristics of Tannins and Its Application in PVA Thin Film[J]. *Chemical Industry Times*, 2009, 23(6): 32—34.
- [13] KONDAVEETI S, DAMATO T C, CARMONARIBEIRO A M, et al. Sustainable Hydroxypropyl Methylcellulose/Xyloglucan/Gentamicin Films with Antimicrobial Properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 165: 285—293.
- [14] 张艳平. 羟丙基甲基纤维素水溶性包装薄膜的制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017.
- ZHANG Yan-ping. Preparation and Properties of Hydroxypropyl Methyl Cellulose Water-soluble Packaging Film[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2013.
- [15] 顾春红. 层层组装法制备高阻隔聚乳酸基复合材料[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013.
- GU Chun-hong. The Preparation of High Barrier Composite Material Based on Polylactic Acid and Layer by Layer Assembly Process[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2013.
- [16] KHARLAMPIEVA E, KOZLOVSKAYA V, SUKHISHVILI S A. Layer-by-layer Hydrogen-bonded Polymer Films: From Fundamentals to Applications[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(30): 3053—3065.
- [17] LI Y, WANG M, ZHANG H, et al. Preparation and Characterization of Poly (Lactic Acid) Microcapsules by Layer-by-layer Self-assembly Method[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(8): 158—162.
- [18] 谢瑜亮, 王明君, 姚善泾. 层层自组装纤维素硫酸钠-壳聚糖复合膜[J]. *化工学报*, 2008, 59(11): 2910—2915.
- XIE Yu-liang, WANG Ming-jun, YAO Shan-jing. Layer by Layer Self-assembled Complex Membrane Composed of Sodium Cellulose Sulfate-chitosan[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2008, 59(11): 2910—2915.
- [19] 倪连峰. 基于白光光谱干涉技术的薄膜测量方法研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- NI Lian-feng. Thin Film Measurement Method Based on White Light Spectral Interferometry[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.