

聚氯乙烯复合膜的制备及其紫外屏蔽性能

王冬梅 王 斌 马祥梅 张佳瑶 张梦萍

(安徽理工大学化工学院 淮南 232001)

摘要 聚氯乙烯是广泛应用于工业、农业、家居用品等领域的通用塑料之一,具有耐磨、隔热以及成本低等诸多优点。但其在加热或紫外光(UV)辐射下容易变色、降解,限制了材料的实际应用范围。本文利用氯化铜、硫脲和聚噻吩(PTH)对纳米ZnO进行表面包裹改性,制备得到锌-铜-硫复合物,并将其分散在PVC基体中,采用流延法制得PVC复合薄膜。通过傅里叶红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和紫外分光光度计对其结构和光学性能进行了测试,探讨了纳米粒子的掺杂对PVC薄膜紫外屏蔽性能的影响。实验结果表明,功能化的ZnO纳米粒子能够明显提高PVC复合膜的紫外屏蔽能力。

关键词 聚氯乙烯, 紫外屏蔽, 纳米ZnO, 硫化铜, 聚噻吩

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0136

引用该文:

王冬梅, 王斌, 马祥梅, 等. 聚氯乙烯复合膜的制备及其紫外屏蔽性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2023, 41(4): 040204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0136.

WANG Dongmei, WANG Bin, MA Xiangmei, *et al.* Preparation of polyvinyl chloride composite membrane and its ultraviolet shielding properties[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, 41(4): 040204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0136.



Preparation of polyvinyl chloride composite membrane and its ultraviolet shielding properties

WANG Dongmei WANG Bin MA Xiangmei ZHANG Jiayao ZHANG Mengping

(School of Chemical Engineering Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

ABSTRACT Polyvinyl chloride (PVC), which is used as one of the most widely polymer, the general purpose plastic in industry, agriculture, household items and many other fields because of abrasion resistance, thermal insulation, and low cost, etc. Nevertheless, PVC can easily change color, degrade under heating or ultraviolet (UV) light radiation because of its structural features and inherent composition, finally limited the application range of the materialist. To overcome these, the zinc- copper -sulphur composite was prepared with ZnO nanoparticle, copper chloride, thiourea and thiophene, then added to PVC solution, composite films were prepared by a casting method.

基金资助: 大学生创新创业训练计划项目(S202210361163), 安徽理工大学环境友好材料与职业健康研究院(芜湖)(ALW2020YF06)资助

第一作者: 王冬梅, 女, 2011年11月出生, 安徽理工大学在读本科生, 应用化学专业

通信作者: 王斌, 硕士, 副教授, E-mail: wb6314005@126.com

收稿日期: 初稿 2022-12-17; 修回 2023-02-17

Supported by Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students (S202210361163), and the Institute of Environment-friendly Materials and Occupational Health of Anhui University of Science and Technology (Wuhu) (ALW2020YF06)

First author: WANG Dongmei (female) was born in November 2011. She is an undergraduate student at Anhui University of Science and Technology, majoring in applied chemistry

Corresponding author: WANG Bin, master's degree, associate professor, E-mail: wb6314005@126.com.

Received 17 December 2022; accepted 17 February 2023

Transmission electron microscopy (TEM), X-ray powder diffraction spectra (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) and ultraviolet (UV) spectrophotometer were applied to study the structure and optical performance. The results showed that the functionalized ZnO NPs could endow the PVC composite films with excellent UV shielding capability.

KEYWORDS Polyvinyl chloride, Ultraviolet shielding, ZnO nanoparticle, Copper sulfide, Polythiophene

CLC TL13

聚氯乙烯 (Polyvinyl chloride, PVC) 因具有优良的耐酸碱、耐磨损、阻燃、绝缘和廉价易得等诸多优点而广泛应用于器械制造、建筑、食品包装等行业^[1-4]。2020年,全球PVC消费量已达到近 5×10^7 吨,并以每年约5%的速度增长,是仅次于聚乙烯、聚丙烯的第三大树脂产品,但易光老化的缺点也限制了材料在户外等特殊条件下的应用^[5]。光老化是指当其暴露在日光下,在紫外光的作用下发生变色、粉化、龟裂等外观劣化以及冲击强度、拉伸强度和断裂伸长率下降等物理性能劣化,直至化学组成和结构发生变化而影响正常使用^[5-6]。因此,加大紫外屏蔽剂的开发和应用对于户外有机高分子材料的保护具有一定的现实意义^[7]。

目前,紫外线主要来源于太阳光,属于200 nm~400 nm波段区域内的一类电磁波^[8]。过去的几十年里,人们一直致力于开发紫外线防护材料,以减少太阳直射或其他来源的紫外线辐射对人体健康和环境的危害。紫外屏蔽剂根据屏蔽机理不同可分为化学吸收、物理屏蔽两大类。多种紫外线屏蔽剂已被开发作为PVC等高分子材料的添加剂,不仅保护材料免受紫外线降解,同时还可赋予材料本身的紫外线屏蔽属性。

纳米级无机金属氧化物类紫外屏蔽剂具有无毒、热稳定性好、紫外屏蔽能力强、屏蔽波长范围广等诸多优点而引起了广泛关注^[9],常用的有二氧化硅(SiO_2)、二氧化锰(MnO_2)、二氧化钛(TiO_2)、氧化铈(CeO_2)等。其中纳米ZnO还具有成本低和抗菌性等优点,室温带隙宽度约为3.2 eV,对应的吸收波长为388 nm^[10],具有良好的紫外屏蔽性能。近年来,在许多聚合物或织物中加入纳米ZnO作为紫外线保护剂^[11-13],如ZnO/环氧树脂^[14]、ZnO/聚氨酯(简称聚氨酯,PU)^[15]、ZnO/PVC^[16]和ZnO/聚苯乙烯(PS)^[17]等。上述研究表明,纳米ZnO粒子通过与聚合物结合表现出优异的紫外线屏蔽能力,聚合物与无机-有机紫外线吸收剂组成的纳米复合材料作为紫外线屏蔽材

料具有良好的应用前景。但是,ZnO同时也是一种光催化剂,在作为紫外线屏蔽材料的同时,光催化性能也会加速聚合物基体的降解,从而使基材的诸多性能劣化^[18-19]。另外,由于纳米粒子表面能高、比表面积较大、本身极性较强而引起的粒子之间的团聚、收缩性质又影响了其在基材中的分散性和稳定性,限制了纳米粒子在复合材料中的开发和应用,也在一定程度上限制了其在紫外屏蔽领域的应用。为了解决以上问题,研究人员试图通过使用有机和无机紫外线吸收剂复合以及材料表面涂层等方法来提高材料的抗紫外线性能。对纳米ZnO进行表面改性是提高其紫外线屏蔽效果、增强与聚合物的相容性以及降低光催化活性的有效方法。

近年来,硫化铜(CuS)在光热转换、太阳能电池器件和锂离子电池等应用领域得到了迅速发展,尤其是采用溶剂热法制备的纳米CuS,不仅具有优异UV屏蔽作用,而且在紫外区随着波长的增加对紫外吸收能力逐渐增强^[20],既可增加ZnO对紫外光吸收的强度,又可扩大吸波范围。

大 π 键共轭结构的聚噻吩(PTH)具有优异的紫外吸收性能、较强的稳定性和亲油性。研究表明,易团聚的纳米颗粒可通过表面包裹PTH来增强其在有机高分子基材中的分散性^[21-22]。本文选择具有紫外吸收性能的硫化铜和PTH在纳米ZnO表面包裹改性,旨在弱化其光催化降解PVC的活性和团聚收缩性,从而提高纳米ZnO在PVC基材中的分散性和对紫外光的屏蔽能力。实验结果证明,ZnO改性后的纳米粒子掺杂到PVC中制备的复合膜具有明显增强的抗紫外线性能,有望作为紫外屏蔽剂广泛应用于各种类型的有机高分子材料中。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

聚氯乙烯(SG5,化学纯,平均聚合度约1 000,广州新园化工有限公司);纳米ZnO((30±10) nm)

等试剂购于阿拉丁试剂（上海）有限公司，分析纯，使用前未做进一步处理。

1.2 ZnO@CuS的制备

纳米 ZnO (4 mmol, 0.33 g) 和氯化铜 (2 mmol, 0.27 g) 溶于 40 mL 1,2-丙二醇 (PG) 并超声分散完全，120 °C 剧烈搅拌 20 min。硫脲溶液 (8 mmol, 0.61 g 硫脲溶于 25 mL 1,2-丙二醇) 缓慢滴入上述氯化铜溶液中，滴完再搅拌 30 min，倒入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜 170 °C 反应 5 h，冷却至室温，离心分离，无水乙醇和去离子水洗涤、干燥后制备得到 ZnO@CuS 样品。

1.3 ZnO@CuS-PTH的制备

ZnO@CuS 0.5 g 加入到 60 mL 三氯甲烷并超声分散完全，将 0.8 mL (0.85 g, 0.01 mol) 噻吩单体注入其中，搅拌 1 h，然后在剧烈搅拌条件下加入 3.2 g 无水 FeCl₃。室温继续搅拌反应 48 h，直至混合物变为深黑色，加入 30 mL 甲醇继续搅拌 72 h，清除多余的 FeCl₃^[23]，离心分离得到固体产物，分别用乙醇和水洗涤去除未反应的残余物，80 °C 烘干 5 h。

1.4 PVC复合薄膜的制备

1 g PVC 树脂分批搅拌条件下加入到 10 mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中并超声分散均匀 (记为溶液 A)；另取计量的纳米粒子溶于 10 mL DMF，超声混合均匀 (记为溶液 B)。溶液 B 和 A 合并，超声分散均匀，分散液在玻璃板上流延成膜，放置在烘箱中干燥成型，取出置于水中浸泡去除溶剂，再完全干燥即得到不同质量百分比的纳米粒子/PVC 复合薄膜。

1.5 紫外光照射实验

利用罗丹明 B (Rh B) 溶液的光降解行为来表征 PVC 复合薄膜屏蔽紫外线的的能力。50 mL Rh B 溶液 (1×10⁻⁵ mmol/L) 置于 100 mL 的烧杯中，添加 50 mg TiO₂ 作为光催化剂，置于暗处持续搅拌 30 min 使吸附平衡。然后烧杯口上覆盖待测的 PVC 基薄膜，不断搅拌下 UV 灯垂直照射。紫外辐照强度设置为 167 mW/cm²。每隔一定时间，取 Rh B 溶液离心，去除不溶物，取上清液测定在 554 nm 处的吸光度。薄膜的紫外光屏蔽能力可根据公式 (1) 计算 I 值的变化。

$$I = \frac{A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：A₀ 为原始 Rh B 溶液的吸光度；A_t 为不同降解时间的吸光度。

1.6 表征方法

1.6.1 IR 表征

干燥后样品与 KBr 混合均匀后压片测试红外光谱 (FTIR-NICOLET-380, 北京光学仪器厂)。

1.6.2 XRD 测定

用高分辨 X 射线衍射仪 (PHASER-XRD) 测定，采用铜靶 K_α 辐射光源 (λ=0.154 18 nm)，扫描速度为 2 (°)/min，扫描范围为 20° ~ 80°。

1.6.3 紫外光谱表征

分别称取干燥后的 ZnO、ZnO@CuS 和 ZnO@CuS-PTH，配置 (1 g/L) 无水乙醇溶液，超声分散均匀，紫外光谱仪测量吸光度 (紫外分光光度计，UV-2700, 岛津)。测量波长范围 200 nm~600 nm，扫描分辨率 2 nm，无水乙醇作为参比溶液。

1.6.4 形貌表征

纳米粒子的形貌用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, Tecnai G2 F20 S-Twin, USA) 表征。样品先超声分散在无水乙醇中，然后将分散液滴于铜网上，晾干后置于电子显微镜下观察。

2 结果与讨论

2.1 IR 分析

为了确定结构组成，对不同的纳米粒子进行了红外光谱测试。图 1 中纳米 ZnO 在 3 445 cm⁻¹ 处出现了其特征结构的 -OH 伸缩振动峰，在 505 cm⁻¹ 有 Zn-O 键的伸缩振动峰；中间体 ZnO@CuS 在 1 632 cm⁻¹ 和 609 cm⁻¹ 位置出现了 Cu-S 键的吸收峰^[20]；(600~1 500) cm⁻¹ 范围内出现的微弱吸收峰，归因于聚噻吩的红外光谱指纹吸收峰^[24]，最后，可以发现，ZnO@CuS-PTH 在 2 928 cm⁻¹ 和 675 cm⁻¹ 处分别出现了 C-H 和 C-S 键的振动吸收峰^[25]，1 192 cm⁻¹ 存在的吸收峰证明 C-C 键的存在，以上结果结合 PTH 的红外谱图^[26]，进一步说明纳米 ZnO 与 CuS 和 PTH 的相结合。

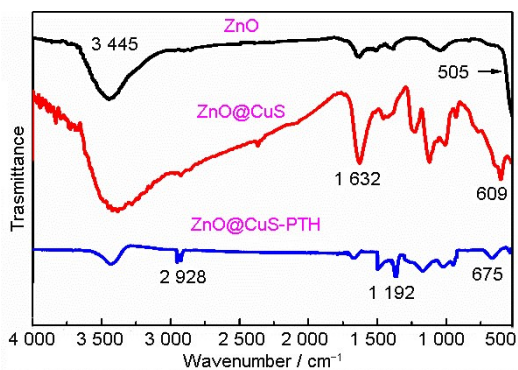


图1 ZnO、ZnO@CuS、ZnO@CuS-PTH的FTIR谱图
Fig.1 FTIR spectra of ZnO, ZnO@CuS, and ZnO@CuS-PTH

2.2 XRD分析

为确定材料的晶相，本研究采用XRD对纳米粒子进行了表征，图2是不同材料的XRD谱图。从ZnO纳米粒子的XRD谱图可以看出， 2θ 值在 31.57° 、 34.23° 、 36.05° 、 47.33° 、 56.42° 、 62.66° 和 67.82° 的衍射峰分别对应于ZnO的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)和(112)晶相^[27]，而且衍射峰清晰，无杂质峰，说明实验所用的ZnO结晶度好，纯度高。而产品ZnO@CuS和ZnO@CuS-PTH的XRD谱图中出现的ZnO纳米粒子的特征衍射峰因CuS的包裹作用被明显弱化，同时， 2θ 值在 28.2° 和 32.6° 处出现了对应于CuS的(101)和(103)特征晶相，证明了ZnO表面CuS的存在^[20]。ZnO@CuS-PTH谱图中在 $2\theta=17^\circ\sim 20^\circ$

处出现的较宽、非晶态XRD峰归因于PTH的存在，可能是由于PTH分子间 π - π 共轭结构在PTH链中的叠加^[25]。

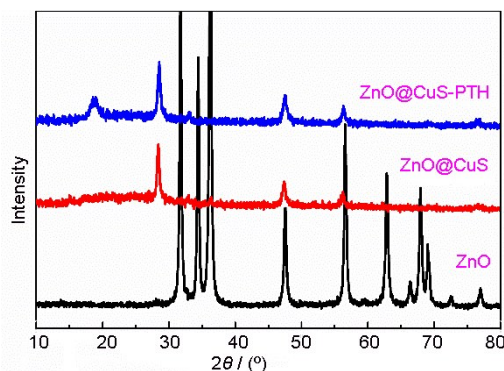


图2 ZnO、ZnO@CuS和ZnO@CuS-PTH的XRD谱图
Fig.2 XRD spectrogram of ZnO, ZnO@CuS, and ZnO@CuS-PTH

2.3 TEM表征

TEM是研究微观粒子表面形貌、粒径大小的一种简便技术，通过高分辨透射电镜(HRTEM)图像可进一步证实ZnO@CuS-PTH的微观形貌。图3(a)显示了由于ZnO表面包裹了CuS和PTH而存在不同的相结构。从粒径分布图(图3(a)中插入图)可知，粒子的粒径大小分布相对狭窄。在图3(b)中也可以观察到，ZnO@CuS-PTH中与ZnO的(111)晶面对应的晶格，距离约为0.311 nm，说明了ZnO的存在，且合成过程中没有破坏其晶体结构。

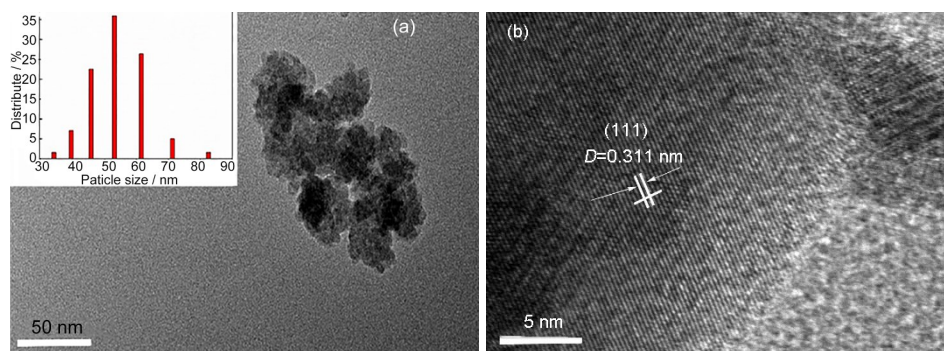


图3 ZnO@CuS-PTH的HRTEM照片
Fig.3 HRTEM photos of ZnO@CuS-PTH

2.4 紫外屏蔽性能

2.4.1 不同纳米粒子的紫外吸收性能

图4为相同质量浓度的纳米ZnO、ZnO@CuS、ZnO@CuS-PTH乙醇溶液经过数据归一化处理后的

紫外吸收光谱图。从图4可以看出，在300 nm~600 nm波长范围内，相对于纳米ZnO来说，ZnO@CuS、ZnO@CuS-PTH粒子均具有更高的紫外吸收值，说明乙醇溶液中两种粒子的紫外吸收能力得到了强化。

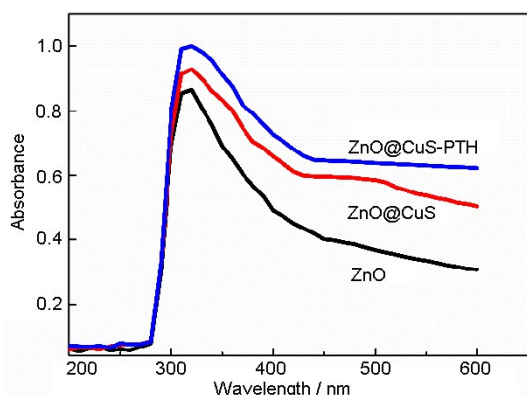


图4 不同粒子的UV谱图
Fig.4 UV spectra of different particles

2.4.2 不同纳米粒子/PVC复合膜的紫外屏蔽性能

本实验通过对Rh B染料的催化光降解,考察所制备材料的紫外屏蔽能力。选择在紫外光照射下能够发生降解的Rh B溶液作为参照,通过紫外光照射实验,利用纳米粒子/PVC复合薄膜对其脱色率的抑制程度来衡量其对紫外光的屏蔽效果。图5为纳米粒子含量质量百分比为2%的PVC复合薄膜在相同强度紫外光照射120 min后Rh B溶液的紫外吸收光谱图。

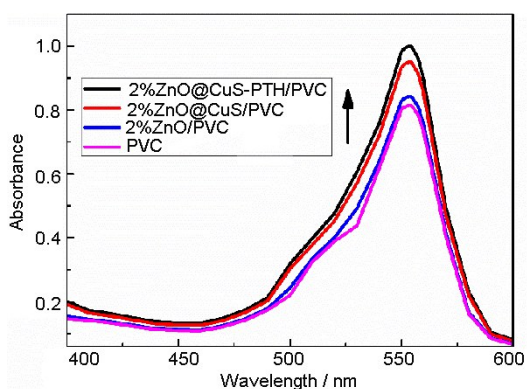


图5 纳米粒子/PVC复合膜保护下Rh B溶液的紫外吸收光谱
Fig.5 UV spectra of Rh B solutions protected by PVC composite films

由图5可以看出,复合薄膜覆盖溶液的吸光度均大于纯PVC薄膜覆盖溶液的吸光度,说明纳米粒子具有较明显的紫外屏蔽效果。Rh B溶液的吸光度值越大,溶液中Rh B的浓度越大,被降解的Rh B就越少,穿过复合膜的紫外强度就越小。同样条件下,ZnO@CuS-PTH/PVC薄膜所覆盖的Rh B溶液的吸光度值最大,ZnO@CuS/PVC次之,ZnO/PVC最小,说明ZnO@CuS的紫外屏蔽性能优于ZnO,ZnO@CuS-PTH优于ZnO@CuS。这是由

于纳米ZnO表面包覆的CuS能够改善其紫外屏蔽性能的缘故;而ZnO@CuS-PTH由于接枝了具有大 π 共轭结构的有机物PTH,增加了纳米粒子的紫外吸收能力,从而具有更好的紫外屏蔽性能。

2.4.3 ZnO@CuS-PTH/PVC复合膜的紫外屏蔽性能

为了进一步探讨纳米粒子ZnO@CuS-PTH的紫外屏蔽能力,对ZnO@CuS-PTH含量不同的PVC复合膜进行了Rh B溶液的紫外光降解实验。图6为每隔40 min取出的Rh B溶液554 nm处吸光度计算得到的 I 值。显而易见,同样条件下,纯PVC薄膜覆盖的Rh B溶液 I 值最小,即紫外屏蔽能力最弱,紫外光照射200 min的 I 值只有71%;不同含量的ZnO@CuS-PTH/PVC复合薄膜保护下的Rh B溶液 I 值呈现一定规律性,即ZnO@CuS-PTH粒子含量越低,Rh B溶液的降解速率越高。200 min紫外光照射后质量百分比为2%的ZnO@CuS-PTH/PVC复合薄膜保护的Rh B溶液 I 值约为87%。对比加入相同含量的不同粒子/PVC复合薄膜对Rh B溶液的保护情况,含ZnO/PVC、ZnO@CuS/PVC、ZnO@CuS-PTH的PVC薄膜覆盖的Rh B溶液的降解程度依次递减。上述结果表明,ZnO@CuS-PTH/PVC复合薄膜的紫外屏蔽性能最好,且随着复合薄膜中ZnO@CuS-PTH含量的增加,对紫外线的屏蔽能力在增大。

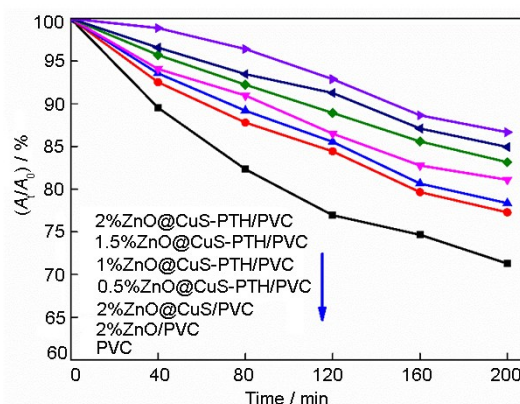


图6 不同含量ZnO@CuS-PTH/PVC复合膜保护下Rh B溶液的降解率随光照时间的变化

Fig.6 Change of degradation rate of Rh B solutions protected by PVC composite films with different contents ZnO@CuS-PTH

2.4.4 Rh B溶液的紫外光降解动力学分析

二氧化钛催化紫外光降解水溶液中Rh B的反应是一个多相催化过程,其反应动力学特性在相关文献中进行了大量探讨。目前,普遍认为其符

合 Langmun-Hinshelwood 模型 (L-H 模型), 当 Rh B 浓度小于 1×10^{-3} mol/L 时, 可简化模型为准一级动力学模型^[28]。利用实验检测 Rh B 水溶液吸光度随时间的变化情况, 降解动力学方程式可用公式 (2) 表述。

$$\ln(C/C_0) = \ln(A_t/A_0) = -kt \quad (2)$$

以 $\ln(A_t/A_0)$ 对降解时间 t 作图, 各直线斜率的绝对值即为降解反应的速率常数 k 。图 7 是本实验在 (质量百分比为 2%) 不同纳米粒子/PVC 复合膜保护下 Rh B 溶液拟合得到的光降解一级反应动力学方程图。由图 7 可得, 纳米 TiO_2 催化对 Rh B 的光催化降解反应很好地符合一级动力学方程。紫外光下 Rh B 的一级反应速率常数和线性相关度分别列于表 1。表 1 中数据显示, 拟合图线性相关度较高, 可见稀溶液中 PVC 复合膜保护下紫外光催化降解 Rh B 的反应符合一级反应特征。不同纳米粒子/PVC 膜保护下 Rh B 溶液的一级反应速率常数依次为: $\text{ZnO@CuS-PTH/PVC} < \text{ZnO@CuS/PVC} < \text{ZnO/PVC} < \text{PVC}$ 。降解反应的反应速率越小, 则表明保护膜屏蔽紫外的能力越强, 此结果表明, ZnO@CuS-PTH/PVC 的紫外屏蔽能力远大于其他几种纳米粒子/PVC 复合膜。

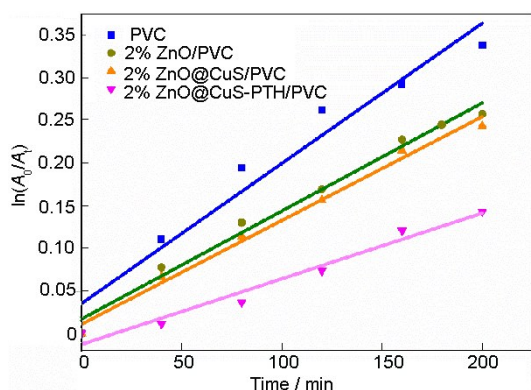


图 7 不同 PVC 复合膜保护下 Rh B 溶液光降解的动力学拟合图

Fig. 7 Photodegradation curves fitting of Rh B solutions protected by different PVC composite films

表 1 不同复合膜保护下 Rh B 溶液光降解的动力学参数
Table 1 Kinetic parameters for the photodegradation of Rh B solutions protected by PVC composite films with different NPs

复合膜 Composite films	斜率 Slopes	R^2
2% ZnO@CuS-PTH/PVC	9.71×10^{-4}	0.963 5
2% ZnO@CuS/PVC	1.22×10^{-3}	0.995 2
2% ZnO/PVC	1.27×10^{-3}	0.991 8
PVC	1.65×10^{-3}	0.976 7

3 结论

综上所述, 本文利用 CuS 和 PTH 对纳米 ZnO 表面进行包裹反应, 成功制备了具有优良紫外屏蔽性能的 ZnO@CuS-PTH 纳米粒子, 并将制备的不同粒子分别作为添加剂, 通过流延成膜法制得纳米粒子/PVC 复合薄膜。利用测试 ZnO 、 ZnO@CuS 、 ZnO@CuS-PTH 粒子和 Rh B 溶液的紫外吸收光谱, 解析复合薄膜的紫外屏蔽能力。研究表明, ZnO@CuS-PTH 粒子对紫外光的吸收能力明显增强, 对应的 PVC 复合薄膜具有较高的紫外线屏蔽效果, 复合膜保护下的 TiO_2 光催化 Rh B 溶液的降解速率大幅降低, 且反应符合一级动力学特性。

作者贡献声明 王冬梅完成了本工作中不同屏蔽剂的制备和表征; 张佳瑶、张梦萍完成 PVC 复合膜的制备、紫外屏蔽性能测试; 王斌和马祥梅提出了本文的研究思路和实验方案, 为各种表征分析、测试提供了指导。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

- Benning J L, Liu Z, Tiwari A, *et al.* Characterizing gas-particle interactions of phthalate plasticizer emitted from vinyl flooring[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(6): 2696-2703. DOI: 10.1021/es304725b.
- 朱雪丹, 姚亚丽, 马利利, 等. 聚氯乙烯基超疏水材料的制备及应用研究进展[J]. *化工进展*, 2022, **41**(7): 3676-3688. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2021-1683. ZHU Xuedan, YAO Yali, MA Lili, *et al.* Progress in preparation and application of superhydrophobic materials based on polyvinyl chloride[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, **41**(7): 3676-3688. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2021-1683.
- Kumar S. Recent developments of biobased plasticizers and their effect on mechanical and thermal properties of poly (vinyl chloride): a review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, **58**(27): 11659-11672. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b02080.
- Zhang L K, Cai W W, Chen W Y, *et al.* Synthesis of AzPhchitosan-bifenthrin-PVC to protect cables against termites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, **139**: 50-60. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.11.075.
- Hu Z, Wang S, Zhang X, *et al.* Simultaneous enhancements of ultraviolet-shielding properties and

- thermal stability/photostability of poly(vinyl chloride) via incorporation of defect-rich CeO₂ nanoparticles[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, **59**: 9959-9968. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c00196.
- 6 Dias A M A, Costa S, Simões P N, *et al.* Thermal stability and non-isothermal kinetic analysis of suspension poly(vinyl chloride) films formulated with phosphonium-based ionic liquids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, **58**(19): 8525-8535. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b00548.
- 7 武国晶, 朱超, 翁泉迪, 等. 聚氯乙烯基紫外光吸收剂的制备及其抗光老化性能研究[J]. *有机化学*, 2016, **36**(8): 1963-1969. DOI: 10.6023/cjoc201512046.
- WU Guojing, ZHU Chao, WENG Xiaodi, *et al.* Preparation of poly(vinyl chloride)-based UV absorbents and their resistance property of photoaging[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2016, **36**(8): 1963-1969. DOI: 10.6023/cjoc201512046.
- 8 叶挺, 王潮霞, 殷允杰. UV辐射对尼龙6织物结构与性能的影响[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2021, **39**(3): 030204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021.rj.39.030204.
- YE Ting, WANG Chaoxia, YIN Yunjie. Effects of ultraviolet irradiation on structure and properties of nylon 6[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2021, **39**(3): 030204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021.rj.39.030204.
- 9 李博文, 韩青, 代英杰, 等. 紫外纳米屏蔽材料的研究及应用进展[J]. *当代化工*, 2017, **46**(12): 2583-2586. DOI: 10.13840/j.cnki.cn21-1457/tq.2017.12.044.
- LI Bowen, HAN Qing, DAI Yingjie, *et al.* Research and application progress of nano UV-shielding materials[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2017, **46**(12): 2583-2586. DOI: 10.13840/j.cnki.cn21-1457/tq.2017.12.044.
- 10 尹春雷, 袁方利, 黄淑兰. 纳米氧化锌表面包覆氧化铝复合粉体制备及其光催化活性[J]. *过程工程学报*, 2003, **3**(4): 346-350. DOI: 10.3321/j.issn: 1009-606X.2003.04.011.
- YIN Chunlei, YUAN Fangli, HUANG Shulan. Preparation of Al₂O₃-coated nano-ZnO composite powder for reducing photocatalytic activity[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2003, **3**(4): 346-350. DOI: 10.3321/j.issn: 1009-606X.2003.04.011.
- 11 Mallakpour S, Behranvand V. Nanocomposites based on biosafe nano ZnO and different polymeric matrixes for antibacterial, optical, thermal and mechanical applications [J]. *European Polymer Journal*, 2016, **84**: 377-403. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.09.028.
- 12 Patterson B A, Sodano H A. Enhanced interfacial strength and UV shielding of aramid fiber composites through ZnO nanoparticle sizing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(49): 33963-33971. DOI: 10.1021/acsami.6b07555.
- 13 Hussain M Z, Schneemann A, Fischer R A, *et al.* MOF derived porous ZnO/C nanocomposites for efficient dye photodegradation[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, **1**(9): 4695-4707. DOI: 10.1021/acsaem.8b00822.
- 14 Li Y Q, Fu S Y, Mai Y W. Preparation and characterization of transparent ZnO/epoxy nanocomposites with high-UV shielding efficiency[J]. *Polymer*, 2006, **47**(6): 2127-2132. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.01.071.
- 15 Kim D, Jeon K, Lee Y, *et al.* Preparation and characterization of UV-cured polyurethane acrylate/ZnO nanocomposite films based on surface modified ZnO[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, **74**(3): 435-442. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.01.007.
- 16 Ma X M, Dong Z H, Wang B, *et al.* Preparation of ZnO nanoparticles modified with silane coupling-agents to fabricate anti-UV poly(vinyl chloride) films[J]. *Turkish Journal of Chemistry*, 2022, **46**(2): 542-549. DOI: 10.55730/1300-0527.3327.
- 17 Tu Y, Zhou L, Jin Y Z, *et al.* Transparent and flexible thin films of ZnO-polystyrene nanocomposite for UV-shielding applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(8): 1594-1599. DOI: 10.1039/B914156A.
- 18 Ji M, Chen L, Que J, *et al.* Effects of transition metal oxides on pyrolysis properties of PVC[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, **140**: 211-220. DOI: 10.1016/j.psep.2020.04.010.
- 19 Wang B, Jiang F, Ma X M, *et al.* Preparation of highly dispersed ZnO nanoparticles to fabricate ultraviolet-shielding poly(vinyl chloride) films[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2022, **300**(1): 51-57. DOI: 10.1007/s00396-021-04929-z.
- 20 Hu X S, Shen Y, Xu L H, *et al.* Preparation of flower-like CuS by solvothermal method for photocatalytic, UV protection and EMI shielding applications[J]. *Applied Surface Science*, 2016, **385**: 162-170. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.05.089.
- 21 Nasar A, Perveen R. Applications of enzymatic biofuel cells in bioelectronic devices—a review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44**: 15287-15312,

- DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.182.
- 22 Haque S U, Duteanu N, Ciocan S, *et al.* A review: evolution of enzymatic biofuel cells[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, **298**: 113483. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113483.
- 23 Subash V S, Varghese L, Chen S M, *et al.* Highly soluble polythiophene-based strontium-doped NiO nanocomposite for effective electrochemical detection of catechol in contaminated water[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, **334**: 116490. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116490.
- 24 Sufiaul H, Narcis D, Abu N, *et al.* Polythiophene-titanium oxide (PTH-TiO₂) nanocomposite: as an electron transfer enhancer for biofuel cell anode construction[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, **520**: 230867. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230867.
- 25 Amruth K, Abhirami K M, Sankar S. Synthesis, characterization, dielectric properties and gas sensing application of polythiophene/chitosan nanocomposites[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, **136**: 109184. DOI: 10.1016/j.inoche.2021.109184.
- 26 Amruth K, Abhirami K M, Sankar S. Synthesis, characterization, dielectric properties and gas sensing application of polythiophene/chitosan nanocomposites[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, **136**: 109184. DOI: 10.1016/j.inoche.2021.109184.
- 27 Wang Z M, Wang H, Wang X X, *et al.* Correlation between photocorrosion of ZnO and lattice relaxation induced by its surface vacancies[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, **125**(5): 3242-3255. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c11260.
- 28 赵琳, 高晗, 韦冰心, 等. 颜料二氧化钛光催化特性评价[J]. *化工学报*, 2013, **64**(7): 2453-2461. DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2013.07.020.
- ZHAO Lin, GAO Han, WEI Bingxin, *et al.* Evaluation of photocatalytic activity of pigmentary titania[J]. *CIESC Journal*, 2013, **64**(7): 2453-2461. DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2013.07.020.