

功能材料

稳定分散的纳米 CeO₂ 胶体的制备及性能

姬定西, 胡振华, 李俊菡, 龙国军, 王园园, 孟 龙

(西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710054)

摘要: 室温下, 以 Ce(NO₃)₃·6H₂O 为铈源、NH₃·H₂O 为 pH 调节剂、聚乙烯醇为分散剂, 制备了纳米 CeO₂ 胶体, 采用 FTIR、DLS、XRD 和 TEM 对其进行了结构表征和性能测试, 探讨了其可能的形成机理和稳定存在的原因。结果表明, 通过温和、简单的制备工艺得到了能有效分散在聚乙烯醇中的纳米 CeO₂ 胶体, 其晶型为面心立方晶系, 晶体结构为萤石型, 平均直径约为 28.2 nm, 可稳定贮存 12 个月。比较了相同测试条件下纳米 CeO₂ 改性水性聚氨酯 (CWPU) 与 2,4-二羟基二苯甲酮 (UV-0) 改性水性聚氨酯 (DWPU) 胶膜的抗紫外老化性能和热稳定性。发现与 DWPU 胶膜相比, CWPU 胶膜的黄变程度、黄变值、磨损量分别下降了 58.2%、62.5%、56.4%, 拉伸强度和断裂伸长率下降率分别下降了 47.8%、43.3%。DWPU 胶膜质量损失率为 50% 时的分解温度为 310.62 °C, 该温度下, CWPU 胶膜的质量损失率仅为 12.35%, CWPU 胶膜最大热分解速率对应的温度要比 DWPU 胶膜的约高 80 °C。

关键词: 纳米 CeO₂; 胶体; 聚乙烯醇; 分散; 紫外屏蔽

中图分类号: O614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 11-2268-07

Preparation and properties of stably dispersed nano ceria colloids

Ji Dingxi, HU Zhenhua, LI Junwan, LONG Guojun, WANG Yuanyuan, MENG Long

(Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract: Nano CeO₂ colloids were prepared at room temperature using Ce(NO₃)₃·6H₂O as cerium source, NH₃·H₂O as pH regulator, and polyvinyl alcohol as dispersant. The structure and properties of the nano CeO₂ colloids obtained were then characterized and analyzed by FTIR, DLS, XRD and TEM, followed by discussions on the possible formation mechanism and reasons for the stable existence. The results showed that the mild and simple preparation process led to the formation of nano CeO₂ colloids effectively dispersed in polyvinyl alcohol, whose crystal structure was face-centered cubic of fluorite type with an average diameter of 28.2 nm and stable storage for 12 months. The UV aging resistance and thermal stability of waterborne polyurethane modified by nano CeO₂ (CWPU) were further compared with those of waterborne polyurethane modified by 2,4-dihydroxybenzophenone (UV-0) (DWPU). It was found that under the same test conditions, the yellowing degree, yellowing value and wear loss of CWPU film were decreased by 58.2%, 62.5% and 56.4%, respectively, and the decrease rates of tensile strength and elongation at break were reduced by 47.8% and 43.3% in comparison to those of DWPU film. Moreover, the decomposition temperature of DWPU film at 50% mass loss was 310.62 °C, at which the mass loss rate of CWPU film was only 12.35%. The temperature corresponding to the maximum thermal decomposition rate of CWPU film was about 80 °C higher than that of DWPU film.

Key words: nano ceria; colloids; polyvinyl alcohol; dispersion; UV-shielding

氧化铈 (CeO₂) 是一种典型的稀土氧化物, 具有面心立方萤石结构^[1]。由于其独特的电子和晶体结构, 在电致发光材料、紫外屏蔽剂、气体传感器、工业催化剂、高分子聚合物改性添加剂、燃料电池

等领域有着广泛的应用^[2-4]。紫外线具有较高的频率和能量, 可以破坏有机聚合物的化学键, 使其老化、褪色、降解。根据紫外屏蔽机理, 屏蔽剂可分为两类: 一类为化学吸收剂; 另一类为物理屏蔽剂。常

见的化学紫外吸收剂有甲氧基肉桂酸异辛酯、苯甲苯并咪唑磺酸、二甲基对氨基苯甲酸辛酯、二苯甲酮系列防老化剂等^[5]。纳米 CeO₂ 紫外屏蔽剂具有有机紫外吸收剂所无法比拟的优势, 如无毒、无刺激性、优异的热稳定性等, 而且紫外屏蔽能力强^[6]。目前, 制备纳米 CeO₂ 的方法有水热法、溶剂热法、微乳液法、沉淀法、溶胶-凝胶法等^[7-8], 最终产物通常需要通过煅烧或球磨得到, 容易造成纳米 CeO₂ 表面缺陷, 形状不规则, 导致颗粒物严重团聚与分布不均。因此, 制备出性能优异、分散性好的纳米 CeO₂ 成为研究的热点^[9]。

以聚乙烯醇 (PVA) 作为分散剂制备纳米金属氧化物粒子得到了研究者的重视。王海东^[10]以氧氯化锆为原料, 在制备溶胶过程中加入分散剂 PVA, 通过空间位阻作用和静电稳定作用抑制胶粒的长大, 再经烧结得到纳米 ZrO₂ 薄膜, 该法采用溶胶-凝胶工艺, 需要使用大量挥发性有机溶剂, 烧结温度达到 500~700 °C, 不利于节能环保, 涂膜需要分级干燥, 制备工艺复杂。WANG 等^[11]以 PVA 作为稳定剂和聚合物基体, 将原位复合法和静电纺丝技术相结合, 获得了在纤维中均匀嵌入的 Fe₃O₄ 纳米粒子, 尽管经过 PVA 修饰可有效阻止颗粒之间因高表面能引起的聚集, 获得性能优异的纳米粒子, 但静电纺丝技术呈现较低的生产效率和较高的生产成本, 此外, 材料本身的限制也使制备的无机纳米纤维缺乏韧性, 仅适合实验室的小规模应用。

本文拟在室温下, 以 Ce(NO₃)₃·6H₂O 为铈源、PVA 为分散剂、氨水为 pH 调节剂来制备纳米 CeO₂ 胶体, 分析纳米 CeO₂ 胶体的结构及性能, 讨论纳米 CeO₂ 胶体的形成和稳定机理, 通过对比实验, 比较纳米 CeO₂ 与 2,4-二羟基二苯甲酮 (UV-0) 对水性聚氨酯 (WPU) 的抗紫外老化性能、力学性能和热稳定性的影响, 以期制备出性能优异、分散性好的纳米 CeO₂。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Ce(NO₃)₃·6H₂O, AR, 上海亚毓生物医药有限公司; PVA (型号 1799), AR, 济宁佰一化工有限公司; (NH₄)₂CO₃、浓盐酸 (质量分数 37%)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP), AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 氨水 (NH₃·H₂O)、二正丁胺、三乙胺 (TEA), AR, 天津市天力化学试剂有限公司; 聚己内酯二元醇 (PCL, $M_n=1000$), CP, 济宁百川化工有限公司, 使用前在 100~110 °C、真空度为 0.09 MPa 下脱水 2 h; 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), CP,

拜耳 (中国) 有限公司; 1,4-丁二醇 (BDO)、二月桂酸二丁基锡 (DBTDL), CP, 国药集团化学试剂有限公司; 2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA), CP, 天津市福晨化学试剂厂; 三羟甲基丙烷 (TMP), CP, 上海昊化化工有限公司; UV-0, AR, 北京百奥莱博科技有限公司。

MXF 气动升降型高速分散机, 上海沐轩实业有限公司; Vector-22 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; Zetasizer Nano ZS 型纳米粒度电位仪, 英国 Malvern 公司; FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜, 美国 FEI 公司; D/max-Ultima IV 型 X 射线衍射仪, 日本理学公司; GT-U5 型多功能材料试验机, 台湾高铁科技股份有限公司; Q500 型热重差热分析仪, 美国 TA 公司。

1.2 纳米 CeO₂ 胶体的制备

1.2.1 PVA 溶液的制备

向装有搅拌器、回流冷凝管和玻璃塞的 500 mL 三口烧瓶中加入一定量的 PVA 和去离子水, 升温至 95 °C, 搅拌, 直至 PVA 完全溶解, 保温 1 h 后出料, 制得质量分数为 8% 的 PVA 溶液, 室温冷却, 备用。

1.2.2 纳米 CeO₂ 胶体的制备

向装有搅拌器、回流冷凝管和玻璃塞的 250 mL 三口烧瓶室温加入 3.5 g (8.06 mmol) Ce(NO₃)₃·6H₂O、4.6 g (47.92 mmol) (NH₄)₂CO₃ 和 60 g 质量分数为 8% 的 PVA 溶液, 室温下搅拌 2 h 使其充分反应, 然后向体系滴加含 NH₃·H₂O 质量分数为 5% 的上述 PVA 溶液, 调节反应体系 pH=9.0, 保持反应体系温度不变, 继续反应 2 h, 即可得到纳米 CeO₂ 胶体。

1.2.3 WPU 的制备

向装有搅拌器、回流冷凝管和玻璃塞的干燥 250 mL 三口烧瓶中加入 8.5 g (38.2 mmol) IPDI、11.7 g (11.7 mmol) PCL、0.5 g (5.55 mmol) BDO、1.0 g (7.45 mmol) DMPA 及 5 mL NMP (作为稀释剂), 在 80 °C 下加入 0.2 g 催化剂 DBTDL 反应 2 h, 采用二正丁胺返滴定法^[12]测定—NCO 达到理论剩余物质的量后, 加入 0.5 g (3.7 mmol) TMP 反应 1 h, 降温至 50 °C, 加入 0.8 g (7.9 mmol) TEA 中和反应 30 min, 加去离子水经高速剪切乳化分散, 制成质量分数为 30% 的 WPU 乳液, 备用。

1.2.4 纳米 CeO₂ 胶体改性水性聚氨酯的制备

将 5.0 g 1.2.2 节制备的纳米 CeO₂ 胶体于室温下滴加至 1.2.3 节制备的 WPU 乳液中, 利用高速分散机, 以 4000 r/min 的转速, 高速分散 30 min, 制得质量分数为 30% 的纳米 CeO₂ 胶体改性水性聚氨酯 (CWPU) 乳液。

1.2.5 UV-0 改性水性聚氨酯的制备

向装有搅拌器、回流冷凝管和玻璃塞的 250 mL

干燥的三口烧瓶中加入 8.5 g (38.2 mmol) IPDI、11.7 g (11.7 mmol) PCL、0.5 g (5.55 mmol) BDO、1.0 g (7.45 mmol) DMPA 及 5 mL NMP (作为稀释剂), 在 80 °C 下加入 0.2 g 催化剂 DBTDL 反应 2 h, 采用二正丁胺返滴定法^[12]测定—NCO 达到理论剩余物质的量后, 加入 0.5 g (3.7 mmol) TMP 反应 1 h, 再加入 1.0 g (4.7 mmol) UV-0 反应 1 h, 然后降温至 50 °C, 加入 0.8 g (7.9 mmol) TEA 中和反应 30 min, 加去离子水经高速剪切乳化分散, 制成质量分数为 30% 的 UV-0 改性水性聚氨酯 (DWPU) 乳液。

1.2.6 纳米 CeO₂ 胶体、CWPU、DWPU 胶膜的制备
将相同质量的纳米 CeO₂ 胶体、CWPU 乳液、DWPU 乳液分别倒入聚四氟乙烯板槽中流平, 使表面平整无气泡, 室温下自然干燥 5 d 后, 置于真空干燥箱中 60 °C 下干燥 24 h, 冷却后将所制胶膜取出, 放入干燥器中备用。

1.3 纳米 CeO₂ 的结构表征与性能测试

1.3.1 FTIR 测试

利用傅里叶变换红外光谱仪, 通过衰减全反射红外光谱 (ATR-FTIR) 记录波数范围为 4000~450 cm⁻¹ 的 FTIR 谱图。

1.3.2 动态光散射 (DLS) 测试

取一定体积试样, 用去离子水按质量比 1:999 稀释至质量分数为 0.1%, 利用纳米粒度电位仪测试纳米 CeO₂ 的平均粒径、粒径分布以及 Zeta 电位。

1.3.3 贮存稳定性测试

取一定体积的试样置于洁净透明的玻璃瓶中密封保存, 在自然条件下室温贮存 6~12 个月后, 观察试样是否发生沉降, 用贮存时间来表示其贮存稳定性。

1.3.4 TEM 测试

取少许试样, 用去离子水按质量比 3:997 稀释至质量分数为 0.3%, 然后浸涂到测试用 230 目的普通碳支持膜上, 干燥处理后, 利用 TEM 观察胶体粒子的微观形貌。测试条件: 真空氛围, 加速电压为 200 kV。

1.3.5 XRD 测试

剪取 5 mm×8 mm 大小的试样胶膜, 采用 X 射线衍射仪测定样品的结晶性能, 测试温度为室温, Cu 靶, K_α 为入射源, 石墨晶体单色器, 入射波长为 0.15406 nm, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速度为 6 (°)/min, 扫描角度范围为 10°~80°。

1.3.6 抗紫外老化性能测试

改性胶膜的耐黄变、耐磨性分别按 GB/T 23999—2009^[13]和 GB/T 1768—2006 进行测定^[14]。耐黄变测试利用辐射照度为 0.68 W/m²、波长为 300 nm 的紫外灯为辐射光源, 测定改性胶膜经 24、48、96、120 和 168 h 紫外辐射处理后的黄变程度 (ΔE) 和黄变值 (b 值)。耐磨性测定则以经 0、24、48、96、

120 和 168 h 紫外辐射处理后的改性胶膜为研究对象, 控制橡胶滚轮的转速为 60 r/min, 载荷为 750 g, 测试温度为 (25±1) °C, 相对湿度为 50%±5%。力学性能测试以经 24、48、96、120 和 168 h 紫外辐射处理后的改性胶膜为研究对象, 制成 45 mm×10 mm 的哑铃状, 拉伸速率设为 200 mm/min, 使用多功能材料试验机进行拉伸强度和断裂伸长率测试, 重复测量 3 次, 结果取平均值。

1.3.7 TGA 测试

称量 5~10 mg 样品, 采用热重差热分析仪, 在 N₂ 气氛下进行 TGA 测试, 升温速率 10 °C/min, 测试温度 25~600 °C。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CeO₂ 胶体的 FTIR 分析

图 1 为纳米 CeO₂ 胶体干燥后的 FTIR 谱图。

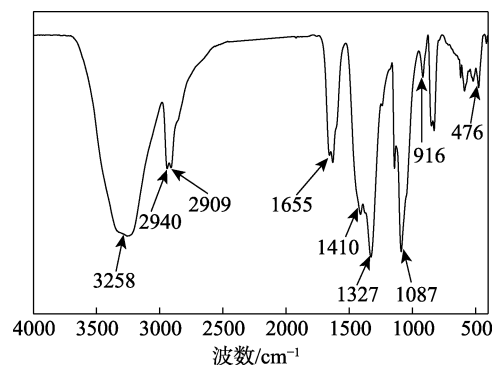


图 1 纳米 CeO₂ 胶体干燥后的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of nano CeO₂ colloids after drying

从图 1 可以看出, 3100~3500 cm⁻¹ 处为 PVA 中—OH 的伸缩振动吸收峰, 峰形较宽。2940 和 2909 cm⁻¹ 处的吸收峰为饱和 C—H 键的伸缩振动, 1087 cm⁻¹ 处为 C—O 键的伸缩振动吸收峰, 916 cm⁻¹ 处为一 OH 的弯曲振动吸收峰。由于 PVA 是醋酸乙烯酯的醇解产物, 所采用的 PVA 醇解度为 99%, PVA 分子中仍保留有少量酯基, 所以在 1655 cm⁻¹ 处出现了 C=O 键的特征吸收峰。1410 和 1327 cm⁻¹ 处的特征峰对应的是酯基的对称与不对称伸缩振动。通常 CeO₂ 的 FTIR 一般在 700 cm⁻¹ 附近会出现弱吸收峰, 在 400 cm⁻¹ 附近出现强吸收峰^[14]。476 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 Ce—O 键的伸缩振动, 可能是 PVA 的包覆作用使粒子晶格内部发生畸变, Ce—O 键键长变短, 振动频率升高, 导致吸收峰发生蓝移^[15]。

2.2 纳米 CeO₂ 胶体的粒径及稳定性分析

表 1 为利用纳米粒度电位仪测得的纳米 CeO₂ 胶体的粒径大小、粒径分布指数及其贮存稳定性的结果。从表 1 可以发现, 制备的纳米 CeO₂ 胶体粒径

分布稳定, 平均粒径在 25~30 nm 之间, 粒径分布指数 (PDI) 均 < 0.3, 胶体稳定性较好, 可稳定贮存 12 个月。

表 1 纳米 CeO₂ 胶体的平均粒径、PDI 及其贮存稳定性
Table 1 Average particle size, PDI and storage stability of nano CeO₂ colloids

样品	胶体 1	胶体 2	胶体 3	胶体 4	胶体 5
平均粒径/nm	28.2	29.8	27.7	25.9	26.4
PDI	0.206	0.251	0.196	0.224	0.253
贮存稳定性/月	12	12	12	12	12

注: 胶体 1~5 为平行制备的样品。

图 2 为利用纳米粒度电位仪测得的纳米 CeO₂ 胶体的粒径分布图。

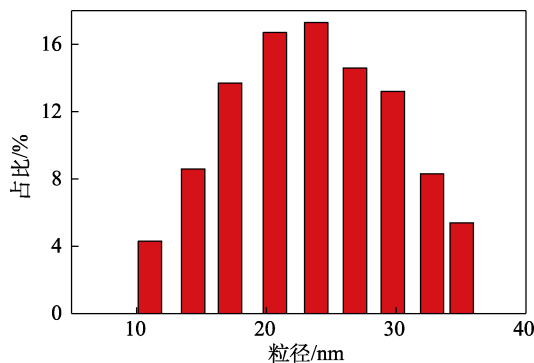


图 2 纳米 CeO₂ 胶体的粒径分布图

Fig. 2 Particle size distribution of nano CeO₂ colloids

从图 2 可以看出, 纳米 CeO₂ 胶体胶粒的粒径分布范围为 10~40 nm, 粒径分布较窄, 平均粒径为 28.2 nm。这是因为, 当 PVA 加入到反应体系中, 体系的酸性会增加, 胶体粒子吸附了 PVA 分子中的 H⁺ 会带正电, 由于正负电荷之间库仑力的作用, 带正电的胶体粒子可以吸引带负电的 PVA 的长链分子, 空间位阻作用又会使胶粒与胶粒形成隔离带, 难以聚集^[16]。因此, 吸附了 PVA 分子的胶体粒子可以均匀地生长, 降低粒子尺寸, 使纳米粒子得以稳定, 保持较好的分散性, 提高胶体的稳定性。纳米 CeO₂ 胶体的粒径测试和贮存结果表明, 以 PVA 为分散剂, 可以获得粒径分布较窄、长时间稳定贮存的纳米 CeO₂ 胶体。

图 3 为采用纳米粒度电位仪测得的纳米 CeO₂ 胶体的 Zeta 电位。从图 3 可以看出, 纳米 CeO₂ 胶体在酸性条件下 Zeta 电位绝对值较小, 而随着碱性的增强, 其绝对值逐渐增大, 直至达到负的极值点后略有下降。由此可见, 在其他条件相同的情况下, 碱性环境更有利于胶体体系的稳定。这是由于 Zeta 电位的绝对值 < 30 mV 时, 胶粒间的静电斥力较小, 不足以对抗胶粒间的范德华力, 因此, 造成粒子聚

集而导致体系不稳定发生沉降^[17]。当 pH=9 时, 所得纳米 CeO₂ 胶体的稳定性最好, 可以有效地分散在 PVA 中。这可能与 OH⁻ 在纳米 CeO₂ 胶体粒子表面的吸附有关。由于纳米 CeO₂ 粒子表面覆盖着 PVA 分子, 存在着定向排列的水化层, 其氢原子具有亲水性, 溶液中的 OH⁻ 容易与其氢原子形成氢键而被吸附。由于分子在水化层中的排列较为稳固, 避免了因为分子的布朗运动造成的氢键断裂, 因此, OH⁻ 会被吸附在胶体粒子表面^[18]。当 pH 增大时, 意味着体系中的 OH⁻ 浓度会增大, 当胶体粒子表面达到吸附平衡时, 单位吸附量会持续增大, 因此, 胶体的 Zeta 电位绝对值会随之下降。

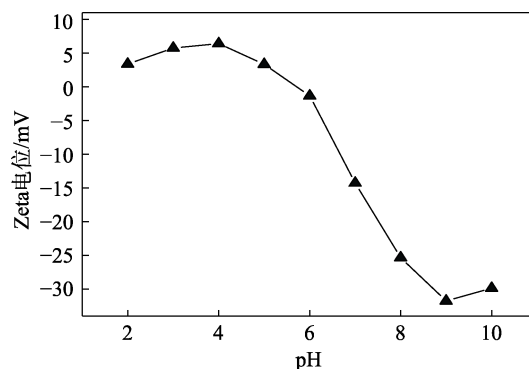


图 3 纳米 CeO₂ 胶体的 Zeta 电位

Fig. 3 Zeta potential of nano CeO₂ colloids

2.3 纳米 CeO₂ 的 XRD 分析

图 4 为纳米 CeO₂ 胶体干燥后的 XRD 谱图。

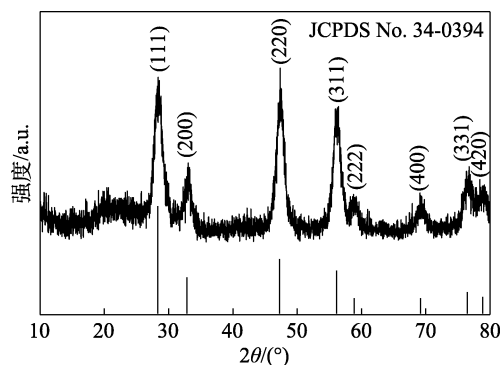
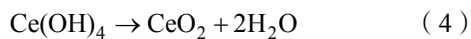
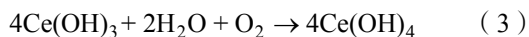
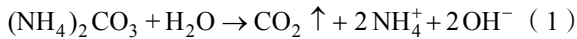


图 4 纳米 CeO₂ 胶体干燥后的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD pattern of nano CeO₂ colloids after drying

从图 4 可以看出, 样品在 $2\theta = 28.55^\circ$ 、 33.08° 、 47.47° 、 56.33° 、 59.08° 、 69.40° 、 76.69° 和 79.06° 处出现的衍射峰分别对应 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331) 和 (420) 晶面, 结合 JCPDS No. 34-0394 标准立方 CeO₂ 的 XRD 谱图, 二者峰型相匹配, 没有其他杂峰, 说明产物具有较高的纯度, 为含有萤石结构的 CeO₂ 晶体^[19]。根据 X 射线衍射理论, 在晶粒尺寸 < 100 nm 时, 随着晶粒尺寸的变

小, 衍射峰的宽化现象变得显著, 考虑到样品的吸收效应及结构对衍射峰线型的影响, 可以用 Debye-Scherrer 公式计算晶粒尺寸, $D_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta$, 其中: D_{hkl} 为沿垂直于晶面 (hkl) 方向上的晶粒直径, nm; k 为 Scherrer 常数, 为 0.89; λ 为 X 射线入射波长, 为 0.15406 nm; θ 为布拉格衍射角, °; β 为衍射峰的半高峰宽, rad。计算得到纳米粒子的直径为 26.8 nm, 与胶体的粒径测试结果基本吻合。生成纳米 CeO₂ 可能的反应历程如式 (1)~(4) 所示:



即在室温条件下, (NH₄)₂CO₃ 首先水解为 NH₄⁺、OH⁻ 和 CO₂, 其中 CO₂ 以气体的形式释放, 然后是 Ce³⁺ 与 OH⁻ 结合生成无色的 Ce(OH)₃ 中间体, 中间体经空气氧化反应生成 Ce(OH)₄, 最后是 Ce(OH)₄ 经脱水结晶形成纳米 CeO₂。

2.4 纳米 CeO₂ 的 TEM 分析

图 5 为 TEM 观察到的纳米 CeO₂ 的形貌和结构。

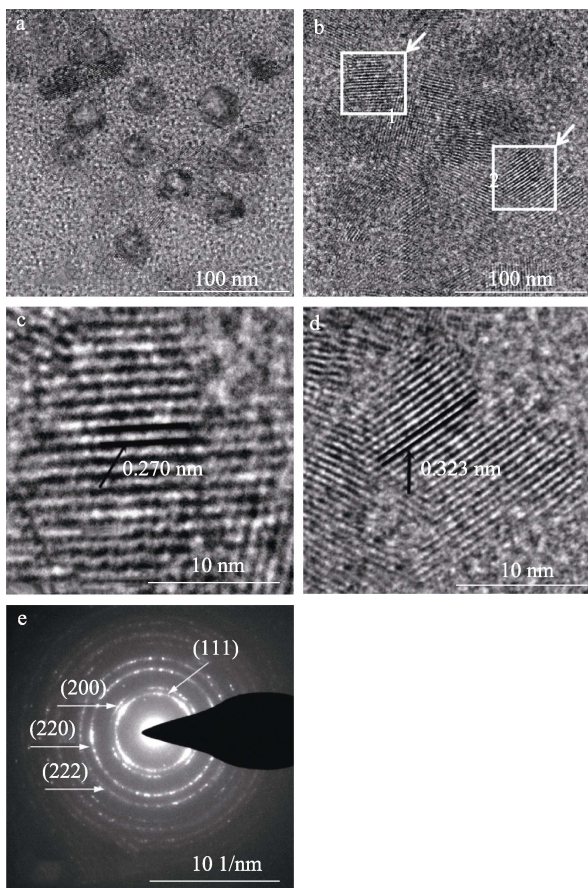


图 5 纳米 CeO₂ 胶体的低倍 (a、b)、高倍 (c、d) TEM 图和选区电子衍射图 (e)

Fig. 5 Low-magnification (a, b) and high-magnification (c, d) TEM image as well as SAED pattern (e) of nano CeO₂ colloids

由图 5a 可见, 纳米 CeO₂ 胶体粒子呈球形, 粒度较小, 在 PVA 中的分散性较好。这可能是由于在纳米 CeO₂ 的形成过程中, 以 PVA 为分散剂, 在纳米微粒表面形成吸附层, 使微粒间产生空间位阻来降低表面张力^[20]; 另一方面以 PVA 为分散剂, 也在一定程度上对纳米微粒的团聚起到了抑制和分散的作用^[21]。图 5c 和 d 分别为图 5b 高倍 TEM 图中所选区域 1 和 2 的放大图, 测得两组共轴晶面的间距分别为 0.270 和 0.323 nm, 结合 JCPDS No. 34-0394 标准卡片, 晶格条纹分别对应晶面(220)、(222), 与 2.3 节测试的纳米 CeO₂ 胶体干燥后的 XRD 衍射峰对应。图 5e 显示, CeO₂ 纳米球由高结晶的纳米晶体组成, 进一步表明合成的球形粒子为纳米 CeO₂, 其晶型为面心立方晶系, 晶体结构为萤石型。

2.5 抗紫外老化性能分析

2.5.1 改性胶膜耐黄变性能分析

WPU 基材暴露在紫外辐射中会发生氨基甲酸酯键的断裂以及芳香环中心亚甲基的光氧化等反应, 进而引起 WPU 基材的黄变^[22]。为了比较纳米 CeO₂ 和 UV-0 的抗紫外老化性能, 考察了 DWPU 胶膜和 CWPU 胶膜经过不同时间紫外辐射后 ΔE 和 b 值的变化, 结果如图 6 和表 2 所示。

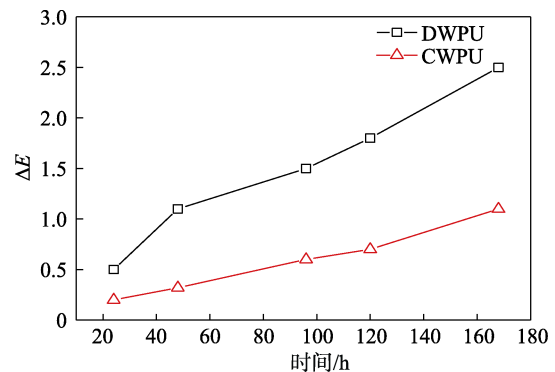


图 6 DWPU 胶膜和 CWPU 胶膜经紫外辐射后的黄变程度
Fig. 6 Yellowing degree of DWPU film and CWPU film after UV radiation

表 2 不同时间紫外辐射后 DWPU 胶膜和 CWPU 胶膜的 b 值

Table 2 b values of DWPU film and CWPU film after UV radiation at different times

胶膜	紫外辐射时间/h				
	24	48	96	120	168
DWPU	0.69	1.38	1.82	2.16	2.83
CWPU	0.49	0.58	0.69	0.82	1.06

由图 6 和表 2 可知, 延长紫外辐射时间可加剧 WPU 样品的黄变, DWPU 胶膜经 48 h 紫外辐射后, 其 ΔE 和 b 值分别为 1.15 和 1.38, 将处理时间延长至 168 h, DWPU 胶膜的 ΔE 和 b 值分别达到 2.63

和 2.83; 而 CWPU 胶膜经 48 h 紫外辐射后, 其 ΔE 和 b 值分别为 0.32 和 0.58, 继续延长处理时间至 168 h, CWPU 胶膜的 ΔE 和 b 值分别增加至 1.10 和 1.06, 与同等测试条件下 DWPU 胶膜的 ΔE 和 b 值相比, 分别下降了 58.2% 和 62.5%。这可能是由于: 一方面 UV-0 作为有机紫外吸收剂, 吸收过量的紫外线后可引起自身分解, 失去保护的 WPU 基材发生氨基甲酸酯键的断裂引起黄变; 另一方面纳米 CeO₂ 价电子被激发, 能够很好地散射或反射紫外线, 从而起到了屏蔽紫外线的作用, 减轻了基材的黄变^[22]。

2.5.2 改性膜耐磨性能分析

经紫外辐射处理后, 改性膜的耐磨性通过磨损量 (500 r/min) 来表征, 结果如图 7 所示。

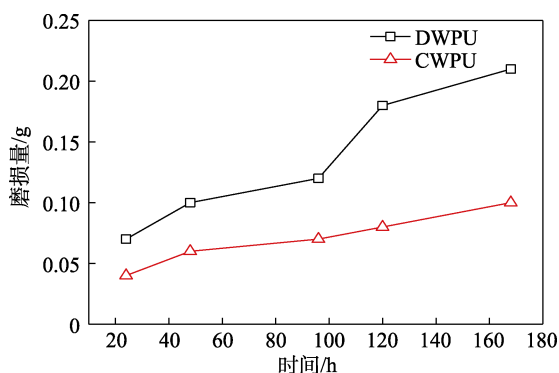


图 7 DWPU 胶膜和 CWPU 胶膜经紫外辐射后的耐磨性能
Fig. 7 Wear resistance of DWPU film and CWPU film after UV radiation

由图 7 可知, DWPU 胶膜经过 48 h 紫外辐射后的磨损量为 0.12 g, 辐射处理时间延长至 168 h 后, 其磨损量可迅速提高至 0.22 g, CWPU 胶膜经 48 h 紫外辐射处理后的磨损量为 0.062 g, 进一步将辐射时间延长至 168 h 时其磨损量仅增大至 0.096 g, 比同等条件下对照组的磨损量降低了 56.4%, 这可能是因为 UV-0 作为有机紫外吸收剂, 吸收了紫外线, 自身分子发生降解, 降解产物引起了相分离, 胶膜的致密性变差, 从而导致耐磨性变差, 此外纳米 CeO₂ 尽管以共混的方式实现对 WPU 的改性, 但由于 PVA 分子中的羟基可以与 WPU 分子链形成氢键, 二者的相容性较好, 使分子链缠结在一起, 纳米 CeO₂ 填充在间隙中, 提高了胶膜的致密性, 从而明显提高 WPU 样品经过紫外辐射处理后的耐磨性能^[23]。

2.5.3 改性膜力学性能分析

经紫外辐射处理后, 通过拉伸强度和断裂伸长率来表征改性膜的力学性能, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, 随着紫外辐射时间的延长, DWPU 胶膜和 CWPU 胶膜的拉伸强度及其断裂伸长率均出现下降趋势。DWPU 胶膜未辐照前的拉伸强度达到

26.3 MPa, 断裂伸长率为 307.2%, 辐射处理时间延长至 168 h 后其拉伸强度下降至 13.7 MPa, 断裂伸长率则为 154.9%, 拉伸强度和断裂伸长率的下降率分别为 47.9% 和 49.6%。CWPU 胶膜未辐照前拉伸强度为 30.8 MPa, 断裂伸长率为 354.6%, 进一步将辐射时间延长至 168 h 时其拉伸强度为 23.1 MPa, 断裂伸长率为 254.8%, 其拉伸强度和断裂伸长率分别降低了 25.0% 和 28.1%。从数据对比来看, CWPU 胶膜拉伸强度和断裂伸长率的下降率分别为 DWPU 胶膜的 52.2%、56.7%, 分别下降了 47.8% 和 43.3%。这主要是由于: 第一、表面包覆了 PVA 分子的纳米 CeO₂ 粒子表面由疏水性变成亲水性, 与 WPU 体系的界面粘接力增强, 与 WPU 分子间的氢键作用增强, 分子链刚性增强, 因此, 表现出复合胶膜对外界应力承受能力更强; 第二、纳米 CeO₂ 作为金属无机物, 自身硬度较高, 适量添加能够对复合膜起到一定的增强、增韧的效果^[24]; 第三、UV-0 作为有机紫外吸收剂在吸收紫外线光能量后, 发生分子的热振动, 这部分热量来不及释放就被胶膜吸收, 引起胶膜的韧性减弱, 力学性能变差^[5]。

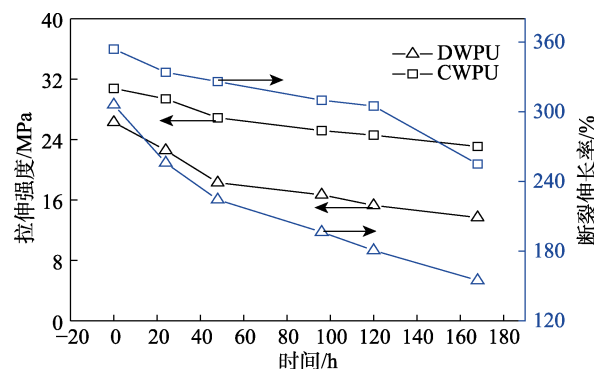


图 8 DWPU 胶膜和 CWPU 胶膜经紫外辐射后的力学性能
Fig. 8 Mechanical properties of DWPU film and CWPU film after UV radiation

2.6 TGA 分析

为了比较改性胶膜的热稳定性, 分别对 DWPU 胶膜和 CWPU 胶膜进行了 TGA 测试, 图 9 为 DWPU 胶膜和 CWPU 胶膜的热失重曲线和热失重速率曲线。由图 9 可以看出, 样品的 TGA 曲线趋势大体一致, 在相同温度下, CWPU 胶膜的热失重明显小于 DWPU 胶膜。

表 3 为 DWPU 胶膜和 CWPU 胶膜的主要热分解温度。由表 3 可知, 质量损失 5% 时, DWPU 胶膜和 CWPU 胶膜的热分解温度分别为 173.68、216.52 °C, DWPU 胶膜的质量损失为 50% 时, 对应的分解温度为 310.62 °C, 而在该温度时, CWPU 胶膜的质量损失仅为 12.35%。由图 9 中 DTG 曲线和表 3 可知, DWPU 胶膜最大热分解速率对应的温

度为 328.64 °C, 主要对应体系中硬段的分解^[25], 而 CWPU 胶膜最大热分解速率对应的温度则达到了 412.28 °C, 该值介于 360~420 °C 之间, 对应于体系中软段的分解^[26], 该值比 DWPU 胶膜的约高 80 °C。综合来看, 纳米 CeO₂ 改性 WPU 能够使聚合物的热稳定性得到更显著的改善, 这主要是由于纳米 CeO₂ 粒子本身具有优良的耐热性, 通过 PVA 与聚氨酯分子链段形成化学键合, 抑制了分子链段的运动, 意味着热分解需要更多的能量, 从而导致分解温度升高, 而且纳米 CeO₂ 作为无机相分散在聚合物中, 能部分阻隔热解过程中产生的挥发物向外挥发的途径, 从而提高了聚合物的热稳定性。因此, 纳米 CeO₂ 作为 WPU 防老化剂, 表现出比 UV-0 更好的热稳定性。

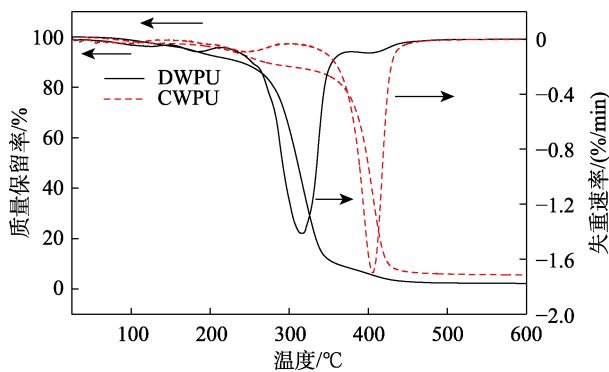


图 9 DWPU 胶膜和 CWPU 胶膜的 TGA 和 DTG 曲线
Fig. 9 TGA and DTG curves of DWPU film and CWPU film

表 3 DWPU 胶膜和 CWPU 胶膜的主要热分解温度
Table 3 Main thermal decomposition temperatures of DWPU film and CWPU film

胶膜	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{inflection}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{end}}/^{\circ}\text{C}$
DWPU	173.68	226.58	310.62	328.64	424.16
CWPU	216.52	272.16	396.83	412.28	482.62

注: $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 、 $T_{50\%}$ 、 $T_{\text{inflection}}$ 、 T_{end} 分别为质量损失 5%、10%、50%、最大失重速率下所对应的温度以及完全分解后的温度。

3 结论

(1) 采用温和、简单的制备工艺制得了纳米 CeO₂ 胶体, 其粒径分布较窄, 平均粒径为 28.2 nm, 可稳定贮存 12 个月。

(2) TEM 和 Zeta 电位测试结果表明, 纳米 CeO₂ 胶体粒子呈球形, 当 pH=9 时, 所得纳米 CeO₂ 胶体的稳定性最好。

(3) FTIR、XRD 与 TEM 测试结果表明, 在室温下, 得到了由高结晶的纳米晶体组成的晶型为面心立方晶系的纳米 CeO₂, 其晶体结构为萤石型。

(4) 抗紫外老化性能测试结果表明, 在测试条

件下, 与 DWPU 胶膜相比, CWPU 胶膜的 ΔE 、 b 值、磨损量分别下降了 58.2%、62.5%、56.4%, 拉伸强度和断裂伸长率的下降率分别下降了 47.8%、43.3%, 纳米 CeO₂ 作为 WPU 防老化剂表现出比商业有机紫外吸收剂 UV-0 更好的耐黄变、耐磨损和力学性能。

(5) 热稳定性测试结果表明, DWPU 胶膜质量损失 50% 时, 其分解温度为 310.62 °C, 而在此温度下, CWPU 胶膜的质量损失仅为 12.35%, CWPU 胶膜最大热分解速率对应的温度要比 DWPU 胶膜高约 80 °C, 纳米 CeO₂ 作为 WPU 防老化剂表现出更好的热稳定性。

(6) 纳米 CeO₂ 改性 WPU 具有良好的抗紫外老化性能和热稳定性, 未来应将纳米 CeO₂ 规模化生产, 并将其应用扩展到油性聚氨酯体系, 如何在油性聚氨酯中引入纳米 CeO₂ 而不发生相分离是首要解决的问题。

参考文献:

- [1] TAN A, ZHANG M L, LI J, *et al.* Morphology-dependent redox and catalytic properties of CeO₂ nanostructures: Nanowires, nanorods and nanoparticles[J]. *Catalysis Today*, 2009, 148(1): 179-183.
- [2] WANG X, JIANG Z Y, ZHENG B J, *et al.* Synthesis and shape-dependent catalytic properties of CeO₂ nanocubes and truncated octahedra[J]. *Crystengcomm*, 2012, 14(22): 7579-7586.
- [3] YUAN Q, DUAN H H, LI L L, *et al.* Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 335(2): 151-167.
- [4] YAO H R (姚红蕊), BI W Y (毕文雅), JIANG Y (姜岩), *et al.* Research progress on protective properties of epoxy coatings reinforced by nanometer oxides[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 662-671.
- [5] YIN D (尹东). Synthesis of fiber-reactive UV absorber[D]. Zhengzhou: Zhongyuan University and Technology (中原工学院), 2014.
- [6] ABDOLHOSSEIN M, MINA S, MEHRDAD K. Nickel-doped cerium oxide nanoparticles: Biosynthesis, cytotoxicity and UV protection studies[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(7): 3967-3977.
- [7] LUAN B P (栾宝平), YU X B (余锡宾), LIU J (刘洁), *et al.* Hydrothermal preparation and characterization of CeO₂ with different morphologies[J]. *Journal of Shanghai Normal University (Natural Sciences)* (上海师范大学学报: 自然科学版), 2011, 40(2): 157-162.
- [8] HU D Y, GUAN T, WU X D, *et al.* Preparation technology and research progress of nano-CeO₂[J]. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2015, 4(4): 113-118.
- [9] QIU K H (邱克辉), ZHANG W (张伟), LI J F (李峻峰), *et al.* Synthesis and characterization of V⁵⁺ doped CeO₂ nanoparticles[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society (中国稀土学报)*, 2009, 27(2): 209-212.
- [10] WANG H D (王海东). Preparation of nano zirconia thin film by PVA sol gel method[J]. *Material Protection (材料保护)*, 2006, 39(12): 10-13.
- [11] WANG S H, WANG C, ZHANG B, *et al.* Preparation of Fe₃O₄/PVA nanofibers via combining *in-situ* composite with electrospinning[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(1): 9-11.
- [12] LEI L, XIA Z, OU C B, *et al.* Effects of crosslinking on adhesion behavior of waterborne polyurethane ink binder[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 88: 155-163.

(下转第 2289 页)