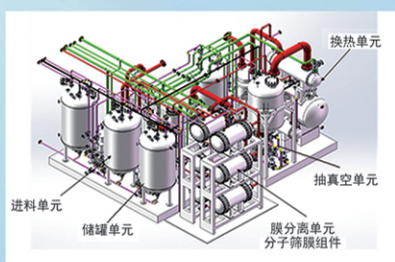




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

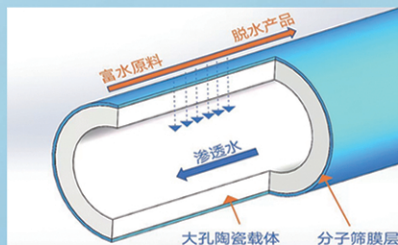


国家自然科学基金二等奖 成果转化

IChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BD0产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

功能材料

聚丙烯酸酯-纳米 TiO_2 /聚碳酸酯薄膜的制备及性能

杨旭冰¹, 张 晋², 刘 威¹, 秦梓瑜^{1*}, 刘钟馨¹,
嵇向阳^{2*}, 王 敦¹, 尹学琼^{1*}

(1. 海南大学 海南省精细化工工程技术研究中心, 海南 海口 570228; 2. 海南华盛新材料科技有限公司, 海南 东方 572600)

摘要: 以甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA)、丙烯酸 (AA) 为单体制备了聚丙烯酸酯 (PA) 乳液, 将其与纳米 TiO_2 分散液混合制备了 PA-T 乳液, 采用旋涂法以 PA-T 乳液对聚碳酸酯 (PC) 薄膜进行表面改性, 制备了一系列 PA-纳米 TiO_2 /PC (PA-T/PC) 薄膜。基于 FTIR、SEM、粒径测定、TGA 和人工加速紫外老化实验, 考察了纳米 TiO_2 含量 (以 PA 单体 MMA、BA、AA 的总质量为基准, 下同) 对制备的 PA-T 乳液、PA-T/PC 薄膜性能的影响。结果表明, 纳米 TiO_2 含量 0.10% 的 PA-T 乳液 (PA- $\text{T}_{0.10}$) 平均粒径 93.9 nm, 多分散系数为 0.073, 由其制备的 PA- $\text{T}_{0.10}$ /PC 薄膜较为光滑平整, 其表面上纳米 TiO_2 颗粒分散比较均匀; PA- $\text{T}_{0.10}$ /PC 保持了优异的高透光性能 (透过率 89.5%), 初始分解温度为 389.6 °C, 峰值分解温度 471.2 °C, 水接触角 22.3°; PA- $\text{T}_{0.10}$ /PC 的表面硬度 (2H) 最高, 摩擦系数 (0.02) 最小, 断裂伸长率 (174.84%) 明显高于 PC 薄膜 (124.00%), 表明 PA- $\text{T}_{0.10}$ /PC 中含量 0.10% 的纳米 TiO_2 足以形成较有效的保护, 提高了复合薄膜的表面硬度和耐磨性能; PA- $\text{T}_{0.10}$ /PC 在人工加速紫外老化实验中, 前 48 h 的 PC 分子链并未明显断裂, 老化程度不明显, 120 h 时 PA- $\text{T}_{0.10}$ /PC 的黄变指数增至 2.1, 其比 PC 薄膜表现出更强的抗黄变能力。

关键词: 聚碳酸酯薄膜; 纳米 TiO_2 ; 聚丙烯酸酯; 高透明性; 抗紫外性; 耐磨性能; 功能材料

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 02-0324-08

Preparation and properties of polyacrylate-nano TiO_2 /polycarbonate film

YANG Xubing¹, ZHANG Jin², LIU Wei¹, QIN Ziyu^{1*}, LIU Zhongxin¹,
JI Xiangyang^{2*}, WANG Dun¹, YIN Xueqiong^{1*}

(1. Hainan Provincial Fine Chemical Engineering Research Center, Hainan University, Haikou 570228, Hainan, China; 2. Hainan Huasheng New Material Technology Co., Ltd., Dongfang 572600, Hainan, China)

Abstract: Polyacrylate (PA) emulsion, prepared using methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA) and acrylic acid (AA) as monomers, mixed with nano TiO_2 dispersion to obtain PA-T emulsions. A series of PA-nano TiO_2 /PC (PA-T/PC) films were then synthesized from surface modification of polycarbonate (PC) film with PA-T emulsion by spin coating method. The effects of nano TiO_2 content (based on the total mass of PA monomers MMA, BA and AA, the same below) on the properties of PA-T emulsions and PA-T/PC films were analyzed via FTIR, SEM, particle size measurement, TGA and artificial accelerated ultraviolet aging experiment. The results showed that PA-T emulsion (PA- $\text{T}_{0.10}$) with 0.10% TiO_2 content displayed an average particle size of 93.9 nm, with a polydispersion coefficient of 0.073. The dispersion of nano- TiO_2 particles on PA- $\text{T}_{0.10}$ /PC film surface was relatively uniform, and the surface of the film was smooth. PA- $\text{T}_{0.10}$ /PC film maintained excellent high light transmittance (89.5%), with an initial decomposition temperature of 389.6 °C, peak decomposition temperature of 471.2 °C, and water contact angle of 22.3°. PA- $\text{T}_{0.10}$ /PC film showed the highest surface hardness (2H), the lowest friction coefficient (0.02), and its

收稿日期: 2024-03-15; 定用日期: 2024-03-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240228

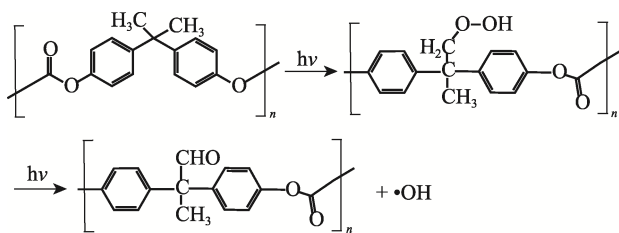
基金项目: 海南省重大科技计划项目 (ZDKJ2021043); 海南省研究生创新科研课题项目 (Qhys2021-136)

作者简介: 杨旭冰 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: yxb1602030127@163.com。联系人: 秦梓瑜 (1991—), 男, 讲师, E-mail: ziyuqin@hainanu.edu.cn; 嵇向阳 (1970—), 男, 教授级高级工程师, E-mail: jixy@hnhnsm.com; 尹学琼 (1975—), 女, 教授, E-mail: yxq@hainanu.edu.cn。

elongation at break (174.84%) was significantly higher than that of PC film (124.00%), indicating that 0.10% nano-TiO₂ content in PA-T_{0.10}/PC was sufficient in forming an effective protection, and improving the surface hardness and wear resistance of film. In the artificial accelerated ultraviolet aging experiment, the molecular chain of PA-T_{0.10}/PC did not break significantly in the first 48 h, and the aging degree was not obvious. At 120 h, the yellow index of PA-T_{0.10}/PC film increased to 2.1, and PA-T_{0.10}/PC film showed stronger anti-yellowing ability than PC film.

Key words: polycarbonate films; nano-TiO₂; polyacrylate; high transparency; UV resistance; abrasion resistance; functional materials

聚碳酸酯(PC)是一种综合性能优良的工程塑料,具有卓越的透明性、熔融加工性、高冲击强度、耐热性、耐寒性、尺寸稳定性,且其制造成本低廉,已广泛应用于包装、汽车、食品、医疗和航空航天等行业和领域^[1]。PC薄膜作为重要的光学透明材料,具有良好的透光性、耐冲击性和韧性,成为电子显示屏的理想材料。但是,单一的PC薄膜在空气中容易因紫外光和氧化作用发生自由基重排反应,会产生醛基,从而会老化泛黄^[2](如下所示)。另外,PC表面硬度较低,容易被划伤。因此,在有效提升PC薄膜使用寿命的同时,需要在保持其原有高透过率的特性下进行抗紫外及耐磨功能提升改性^[3-5]。



通过制备具有优良耐紫外线性性能和高透过率的表面涂层来改善高分子薄膜的力学和光学性能,是常用的薄膜改性方法^[6]。林治鸣等^[4]研究表明,纳米TiO₂作为良好的无机紫外吸收屏蔽剂,可以有效吸收和屏蔽紫外线,在耐老化领域具有广泛应用。同时,纳米TiO₂的小尺寸效应使其呈透明状^[7-8]。但纳米TiO₂在高分子薄膜上的附着性差,需在保证薄膜高透光性的前提下引入中间介质增加二者的相容性^[9]。聚丙烯酸酯(PA)类物质成膜性佳、透光性好,可用作高分子涂层膜,但其抗紫外性能不突出^[10-12]。针对PA与纳米TiO₂各自特性,将PA与纳米TiO₂复合,有望获得抗紫外性能佳、TiO₂分散均匀、成膜性好的高分子表面改性剂,用于改性PC薄膜,在其表面形成纳米TiO₂分散均匀的表面涂层,赋予PC薄膜更好抗紫外性能的同时提升其综合性能。

本文拟制备PA/纳米TiO₂改性乳液,然后,通过涂布技术对PC薄膜基材进行表面改性来制备PA-纳米TiO₂/PC复合薄膜,对复合薄膜进行结构表征

和光学性能、热稳定性、耐磨及表面硬度、耐紫外老化等性能测试,考察制备方式、膜层制备参数和膜层厚度等因素对复合薄膜性能的影响。以期提升PC薄膜的抗紫外性能、透过率、表面硬度等性能,为PC薄膜提供一种高效改性体系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PC薄膜(厚度90 μm),华盛新材料科技有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS, CP),西陇科学股份有限公司;烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10, AR)、甲基丙烯酸甲酯(MMA, 质量分数99%, 含30 mg/kg的2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚(DMBP)稳定剂)、丙烯酸丁酯(BA, 质量分数99%, 含10~60 mg/kg的4-甲氧基苯酚(MEHQ)稳定剂)、丙烯酸(AA, 质量分数>99%, 含180~200 mg/kg的MEHQ稳定剂)、NaHCO₃(AR)、过硫酸钾(KPS, AR)、氨水(NH₃·H₂O, AR)、纳米TiO₂(粒径5~10 nm),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚乙烯吡咯烷酮K90(PVP, AR),梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;去离子水(DI),自制。

Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国Thermo Fisher Scientific公司;UV-2600型紫外-可见-近红外分光光度计,岛津企业管理(中国)有限公司;S-4800型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本Hitachi公司;TG 209-F3型热重分析仪(TGA),德国Netzsch公司;LUV-2型紫外加速老化试验箱,上海普申化工机械有限公司;TSE104B型微机控制电子万能试验机,深圳万测试验设备有限公司;UltraScan Vis型色差仪,美国HunterLab公司;SL200KB型光学接触角/界面张力仪,上海梭伦申化工机械有限公司;QHQ-A手推式铅笔硬度计,深圳市莱博仪器有限公司;Zetasizer Nano ZS90型激光粒度分析仪,英国Malvern仪器有限公司;FT-MTA03型微纳力学分析测试系统,瑞士FemtoTools公司;KW-4BC-I型台式匀胶机,北京赛德凯斯电子有限公司。

1.2 方法

1.2.1 PA 乳液的制备

将 40.00 g 去离子水、0.72 g SDS、0.36 g OP-10、20.00 g (0.20 mol) MMA、30.00 g (0.23 mol) BA 和 2.00 g (0.03 mol) AA 加入到 250 mL 烧杯中, 室温下充分搅拌获得预乳液, 备用; 将 0.30 g KPS 溶解在 15 mL 去离子水中制得引发剂 KPS 溶液, 备用。

将 15.00 g 去离子水、0.48 g SDS、0.24 g OP-10、0.25 g NaHCO₃ 搅拌均匀升温至 80 °C, 形成种子乳胶; 然后, 分别将上述 KPS 溶液质量的 1/3 和预乳液质量的 1/3 滴入到种子乳胶中, 滴加时间为 1 h, 滴加完成后在 80 °C 下持续反应 1 h, 再将剩余的预乳液和 KPS 溶液滴加到种子乳胶中, 滴加时间 2 h, 然后在 80 °C 下继续反应 2 h。反应结束后, 将冷却至室温的乳液样品用 300 目筛网过滤, 以去除乳液聚合过程中因局部乳胶粒聚结而形成的块状凝聚物, 避免其存在于乳液中影响乳液稳定性和后续成膜均匀性。将过筛后得到的乳液转移至烧杯中, 用 NH₃·H₂O 调节此乳液 pH 至 8~9, 得到稳定的 PA 乳液。

1.2.2 PA-纳米 TiO₂ 乳液的制备

将纳米 TiO₂ 粉末加入到 2 mL 质量分数为 1% 的 PVP 水溶液中, 搅拌均匀, 超声 1 h 后再磁力搅拌 3 h, 得到均匀分散的纳米 TiO₂ 分散液, 纳米 TiO₂ 分散液中 PVP 与纳米 TiO₂ 质量比为 1:0.1。将纳米 TiO₂ 分散液与上述 PA 乳液混合并搅拌均匀, 制备得到 PA-纳米 TiO₂ 复合乳液, 记为 PA-T 乳液。其中, PA-T 乳液中纳米 TiO₂ 含量 (以 PA 乳液单体 MMA、BA、AA 质量计) 分别为 0.05%、0.10%、0.20%、0.30% 和 0.50%, 制备的 PA-T 乳液分别记为 PA-T_{0.05}、PA-T_{0.10}、PA-T_{0.20}、PA-T_{0.30} 和 PA-T_{0.50}。

1.2.3 PA-纳米 TiO₂/PC 复合薄膜的制备

以旋涂的方式制备 PA-纳米 TiO₂/PC 复合薄膜。

将 PA-T 乳液通过台式匀胶机以 1000 r/min 的转速、100 r/s 的加速度、旋涂时间 10 s 旋涂于预处理后的 PC 薄膜表面, 利用加热板干燥薄膜, 即得 PA-纳米 TiO₂/PC 复合薄膜 (简称 PA-T/PC 薄膜, 下同), 干燥后测得所制备的改性膜层厚度为 6 μm。PA-T_{0.05}、PA-T_{0.10}、PA-T_{0.20} 和 PA-T_{0.30} 旋涂制备的 PA-T/PC 薄膜分别记为 PA-T_{0.05}/PC、PA-T_{0.10}/PC、PA-T_{0.20}/PC 和 PA-T_{0.30}/PC。由于 PA-T_{0.50} 出现明显白色沉淀, 纳米 TiO₂ 团聚严重, 因此, 无法制备复合薄膜。

1.3 人工加速紫外老化实验

将 PA-T/PC 薄膜和 PC 薄膜同时放入紫外加速老化试验箱中, 根据 GB/T 14522—2008 方法进行人工加速老化实验。荧光紫外灯的波长 280~315 nm,

灯管功率 40 W, 灯管长度 1220 mm。紫外老化温度 50 °C, 分别在老化时间 12、24、48、120 h 节点取出样品。

1.4 表征方法与性能测试

1.4.1 PA 乳液和 PA-T 乳液的表征

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法测试, 将 KBr 片表面轻沾少量 PA 乳液, 在 25 °C、波数范围 4000~500 cm⁻¹ 下扫描 32 次。

粒径分布测试: 使用激光粒度分析仪测定 PA-T 乳液中 PA 乳液的平均粒径和粒径分布。

1.4.2 PC 薄膜和 PA-T/PC 薄膜的表征及性能测试

SEM 测试: 观察 PA-T/PC 薄膜表面形貌及纳米 TiO₂ 颗粒在其中的分散情况。利用紫外-可见-近红外分光光度计测定 PA-T/PC 薄膜和 PC 薄膜在可见光 (400~800 nm) 区域的透过率和紫外光 (200~400 nm) 区域的吸光度。TGA 测试: 氮气气氛 (流速 50 mL/min), 温度为室温~750 °C, 升温速率 10 °C/min。使用光学接触角/界面张力仪测试 PA-T/PC 薄膜和 PC 薄膜的水接触角。通过铅笔硬度计测试 PA-T/PC 薄膜和 PC 薄膜的表面硬度, 载荷 750 g, 行进速率为 0.5~1.0 mm/s。通过微纳力学分析测试系统测试 PA-T/PC 薄膜和 PC 薄膜的滑动摩擦系数, 载荷 10 N。FTIR 测试: 测试老化前后 PA-T/PC 薄膜和 PC 薄膜表面化学基团变化, 25 °C, 波数范围 4000~500 cm⁻¹, 扫描 32 次。通过微机控制电子万能试验机进行老化前后 PA-T/PC 薄膜和 PC 薄膜的拉伸实验, 拉伸速率为 10 mm/min。通过色差仪测试老化前后 PA-T/PC 薄膜和 PC 薄膜的黄色指数 (YI)。

2 结果与讨论

2.1 PA 乳液和 PA-T 乳液的表征分析

图 1 为 PA 乳液的 FTIR 谱图。

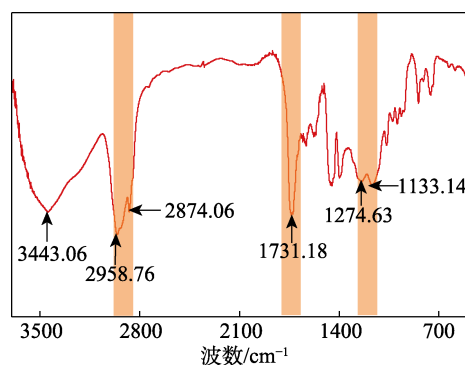


图 1 PA 乳液的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of PA emulsion

从图 1 可以看出, 3443.06 cm⁻¹ 处的宽吸收峰对

应 O—H 的伸缩振动; 2958.76 和 2874.06 cm⁻¹ 处的特征峰对应为 —CH₃ 和 —CH₂— 的伸缩振动; 1731.18 cm⁻¹ 处尖的吸收峰对应 C=O 键的伸缩振动; 1274.63 和 1133.14 cm⁻¹ 处的峰归属于 C=O 键的伸缩振动^[11,13]。这些吸收峰是聚丙烯酸酯类的特征吸收峰, 表明成功制备 PA 乳液。

图 2 为 PA-T 乳液的粒径分布曲线。

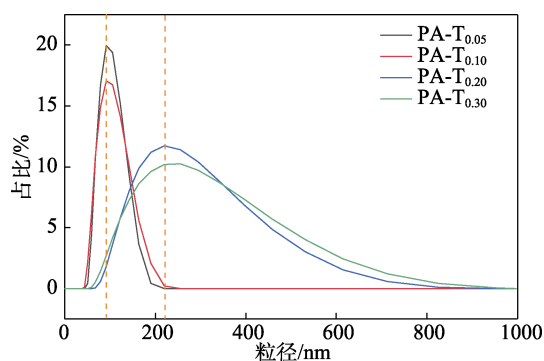


图 2 PA-T 乳液的粒径分布曲线

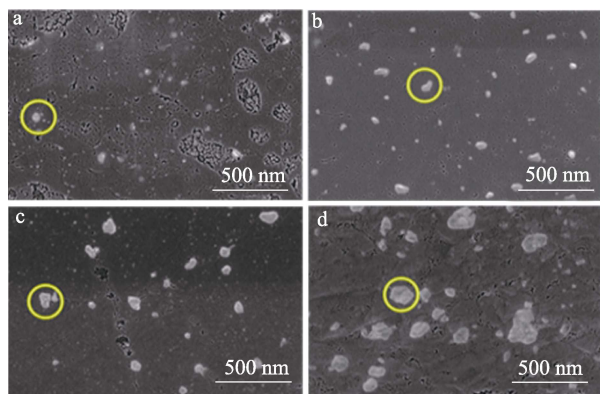
Fig. 2 Particle size distribution curves of PA-T emulsions

从图 2 可以看出, PA-T_{0.05}、PA-T_{0.10}、PA-T_{0.20} 和 PA-T_{0.30} 的平均粒径分别为 93.2、93.9、208.2 和 209.6 nm, 多分散系数 (PDI) 分别为 0.053、0.073、0.191 和 0.201, 随着纳米 TiO₂ 含量的增加, PA-T 乳液平均粒径逐渐增加, PDI 也明显增大, 较大的粒径不利于后续均匀成膜^[13], 当纳米 TiO₂ 含量 > 0.10% 时, 纳米颗粒的团聚会增加, 复合乳液的稳定性会降低。因此, 为保证 PA-T 乳液中纳米 TiO₂ 稳定均匀分散, TiO₂ 含量应 ≤ 0.10%。

2.2 PA-T/PC 薄膜的表征分析

2.2.1 SEM 分析

图 3 为 PA-T/PC 薄膜的 SEM 图。



a—PA-T_{0.05}/PC; b—PA-T_{0.10}/PC; c—PA-T_{0.20}/PC; d—PA-T_{0.30}/PC

图 3 PA-T/PC 薄膜的 SEM 图

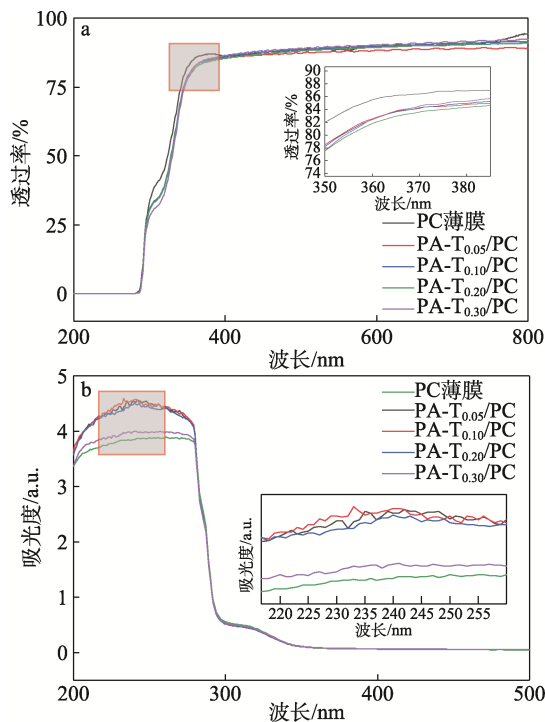
Fig. 3 SEM images of PA-T/PC films

从图 3 可以看出, PA-T/PC 薄膜均存在纳米 TiO₂

颗粒 (如图中黄色圈处所示), 随着 TiO₂ 含量的增加, PA-T_{0.05}/PC、PA-T_{0.10}/PC、PA-T_{0.20}/PC 和 PA-T_{0.30}/PC 中的纳米 TiO₂ 颗粒尺寸有所增加。同时, PA-T_{0.05}/PC、PA-T_{0.10}/PC 和 PA-T_{0.20}/PC 复合薄膜表面纳米颗粒分散比较均匀, 薄膜表面较为光滑平整 (图 3a~c), 其中, PA-T_{0.05}/PC 和 PA-T_{0.10}/PC 中颗粒分散最为均匀, 而 PA-T_{0.30}/PC 中纳米颗粒明显分布不均 (图 3d)。这可能是因为, 纳米 TiO₂ 含量增加, 乳液中的纳米颗粒间距离减小, 相互作用力增加, 极易发生团聚^[12-13], 所以在乳液 PA-T_{0.30} 中发生团聚形成尺寸较大的颗粒, 降低了乳液稳定性, 从而导致纳米 TiO₂ 在复合薄膜中不能均匀分散。从图 3 还可以观察到, PA-T/PC 薄膜均存在小孔或细纹。这是因为, 水性 PA-T 乳液在干燥过程中, 溶剂水的蒸发需要一定时间且改性膜层具有一定厚度, 当膜层内部水蒸发至膜层表面时, 表层可能已经干燥成膜, 后续水蒸发的过程就会对已成膜的表层有所破坏, 从而产生小孔或细纹。

2.2.2 光学性能分析

图 4 为 PA-T/PC 薄膜、PC 薄膜的可见光透过率 (T) 和紫外吸光度。



插图为局部放大图, 下同

图 4 PA-T/PC 薄膜、PC 薄膜的可见光透过率 (a) 和紫外吸光度 (b)

Fig. 4 Visible light transmittance (a) and UV absorbance (b) of PA-T/PC and PC films

从图 4 可以看出, PA-T/PC 薄膜在可见光区域的平均透过率差别很小, 均保持在 90% 左右, 与 PC 薄膜平均透过率相似, 同时 PA-T/PC 薄膜和 PC 薄

膜最高透过率均约 90% (图 4a), 说明纳米 TiO_2 改性后 PA-T/PC 薄膜仍能保持 PC 薄膜高透光性能的优势, 其中, PA- $\text{T}_{0.10}$ /PC 保持了优异的高透光性能 (透过率 89.5%)。

PA-T/PC 薄膜在紫外 (200~400 nm) 光区域具有吸收峰, 吸光度均大于 PC 薄膜。PA- $\text{T}_{0.05}$ /PC、PA- $\text{T}_{0.10}$ /PC 和 PA- $\text{T}_{0.20}$ /PC 薄膜具有较强的吸收度, 能够更好吸收、屏蔽紫外线, 降低 PC 薄膜的紫外线透过率, 减少因为紫外辐射所引起的弗里斯重排反应, 从而减少自由基的产生, 减缓分子链断裂致使的 PC 薄膜变色老化^[14-15]。

图 5 为 PA-T/PC 薄膜、PC 薄膜的实物图。



a—PC 薄膜; b—PA- $\text{T}_{0.05}$ /PC; c—PA- $\text{T}_{0.10}$ /PC; d—PA- $\text{T}_{0.20}$ /PC; e—PA- $\text{T}_{0.30}$ /PC

图 5 PA-T/PC 薄膜、PC 薄膜的实物图

Fig. 5 Photos of PC and PA-T/PC films

根据文献[16]数据, PA 膜层的折射率 $n=1.49$, 与 PC 薄膜的折射率 (1.58) 相差很小, 而空气的折射率 $n=1.0$, 因此, 当光从空气照射 PA-T/PC 薄膜界面和 PC 薄膜界面时, 光是从光疏介质射向光密介质, 反射光有半波损失, 所以透过率达不到 100%; 而对于折射率相近的两种薄膜, 其在这个过程中的半波损失很接近, 所以 PC 复合薄膜与 PC 薄膜均能保持一致的高透过率^[17]。从图 5 可以看出, PC 薄膜外观透明平整, 具备优异的透过率, 能达到 89.5% (图 5a)。PA-T/PC 薄膜外观仍保持透明、光滑平整 (图 5b~e), 这是因为, PA 乳液具有很好的成膜性, 干燥后膜层均匀且无色透明; 纳米 TiO_2 因其独特的小尺寸效应也能保持改性膜层透明无色。

综上所述, PA- $\text{T}_{0.05}$ /PC、PA- $\text{T}_{0.10}$ /PC 和 PA- $\text{T}_{0.20}$ /PC 既能保持高透过率又能有效吸收紫外线, 表明通过改性能在保持薄膜优异光学性能的同时实现提升抗紫外性能的目的。其中, PA- $\text{T}_{0.10}$ /PC 的透过率、紫外吸收等综合性能更为优秀。

2.2.3 热稳定性分析

图 6 和表 1 为 PA-T/PC 薄膜、PC 薄膜的 TGA 测试结果。

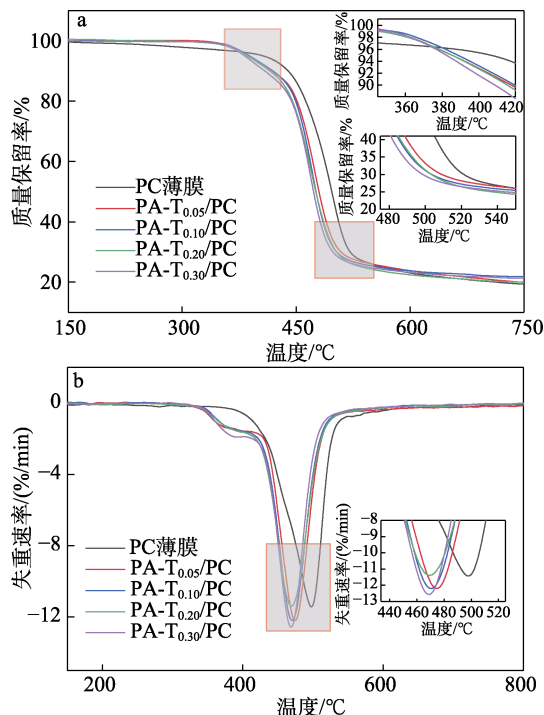


图 6 PC 薄膜、PA-T/PC 薄膜的 TGA (a) 和 DTG 曲线 (b)

Fig. 6 TGA (a) and DTG (b) curves of PC and PA-T/PC film samples

表 1 PA-T/PC 薄膜、PC 薄膜的初始和峰值分解温度
Table 1 Initial and peak decomposition temperatures of PA-T/PC and pc films

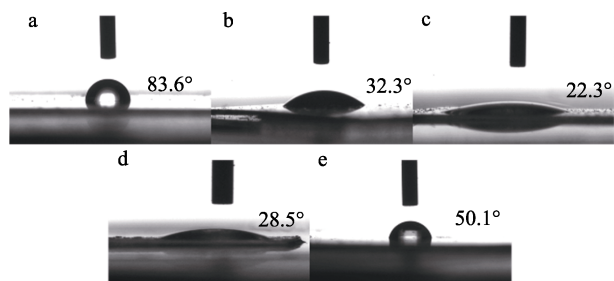
样品	初始分解温度/°C	峰值分解温度/°C
PC 薄膜	406.6	497.7
PA- $\text{T}_{0.05}$ /PC	386.6	475.8
PA- $\text{T}_{0.10}$ /PC	389.6	471.2
PA- $\text{T}_{0.20}$ /PC	387.0	470.8
PA- $\text{T}_{0.30}$ /PC	382.9	469.2

从图 6 和表 1 可以看出, PC 薄膜初始分解温度为 406.6 °C, 而 4 种 PA-T/PC 薄膜的初始分解温度介于 382.9~389.6 °C 之间, 均略低于 PC 薄膜的初始分解温度; 同时, PA-T/PC 薄膜的峰值分解温度 (469.2~475.8 °C) 也小于 PC 薄膜的峰值分解温度 (497.7 °C)。这是因为, PC 的耐温性优于 PA 类物质^[14], 所以, 经 PA 改性后的 PA-T/PC 薄膜热稳定性略有下降。相比较而言, 由于改性膜层的主要成分是 PA, 纳米 TiO_2 含量较小, 所以 4 种 PA-T/PC 薄膜热稳定性没有明显变化。虽然 PA-T/PC 薄膜热稳定性有所下降, 但其初始分解温度 (382.9~389.6 °C) 仍远高于 PC 薄膜的相转变温度 (130~145 °C)^[7], 说明在 PC 薄膜发生相变之前, PA-T/PC 薄膜并不会分解。其中, PA- $\text{T}_{0.10}$ /PC 的初始分解温度和峰值分解温度分别为 389.6 和 471.2 °C。根据文献[8]报道, 一般电子产品的应用和储存极限温度范

围为 $-50\sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$, 远低于 PA-T/PC 薄膜的初始分解温度 ($382.9\sim 389.6\text{ }^{\circ}\text{C}$), 因此, PA-T/PC 薄膜的热稳定性可充分满足其应用条件。

2.2.4 亲疏水性分析

图 7 为 PA-T/PC 薄膜、PC 薄膜的水接触角测试结果。



a—PC 薄膜; b—PA-T_{0.05}/PC; c—PA-T_{0.10}/PC; d—PA-T_{0.20}/PC; e—PA-T_{0.30}/PC

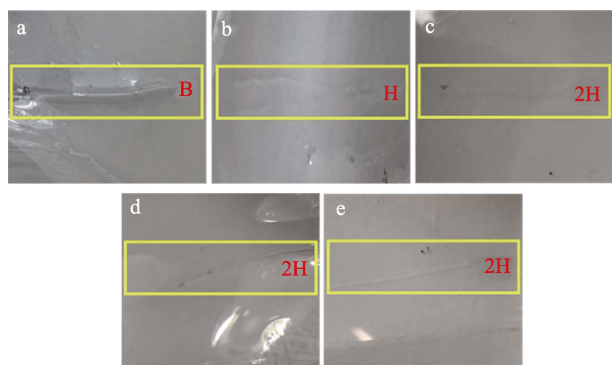
图 7 PA-T/PC 薄膜、PC 薄膜的水接触角

Fig. 7 Water contact angle of PC and PA-T/PC films

从图 7 可以看出, PC 薄膜的水接触角为 83.6° , 趋近于疏水表面; PA-T_{0.05}/PC、PA-T_{0.10}/PC、PA-T_{0.20}/PC 和 PA-T_{0.30}/PC 的水接触角分别为 32.3° 、 22.3° 、 28.5° 、 50.1° , 接触角明显减小, 表明 PA-T/PC 薄膜亲水性较 PC 薄膜显著提高。这是因为, PA-纳米 TiO_2 体系是亲水的, 其在 PC 表面成膜提升了 PA-T/PC 薄膜的亲水性。其中, PA-T_{0.10}/PC 的水接触角最小 (22.3°), 可能是因为, 一方面, PA-T_{0.10}/PC 亲水性的纳米 TiO_2 含量比 PA-T_{0.05}/PC 更高; 另一方面, PA-T_{0.10}/PC 表面纳米 TiO_2 颗粒分散比 PA-T_{0.20}/PC 和 PA-T_{0.30}/PC 更均匀。较小的水接触角有利于提升膜的自清洁性能, 进一步扩大 PC 膜的应用领域^[18]。

2.2.5 耐磨性能分析

图 8 为 PA-T/PC 薄膜、PC 薄膜表面铅笔硬度划痕图。



a—PC 薄膜; b—PA-T_{0.05}/PC; c—PA-T_{0.10}/PC; d—PA-T_{0.20}/PC; e—PA-T_{0.30}/PC

图 8 PA-T/PC 薄膜、PC 薄膜表面铅笔硬度划痕图

Fig. 8 Pencil hardness scratches on PC and PA-T/PC films

从图 8 可以看出, 随着纳米 TiO_2 含量的增大, 薄膜的表面硬度呈上升趋势。PC 薄膜的铅笔硬度为 B, PA-T_{0.05}/PC、PA-T_{0.10}/PC、PA-T_{0.20}/PC 和 PA-T_{0.30}/PC 的铅笔硬度分别为 H、2H、2H 和 2H。这是因为, TiO_2 的硬度高于 PC 的硬度, 随着纳米 TiO_2 的加入和含量的增大, TiO_2 在薄膜中分布更加密集, 从而能提高 PA-T/PC 薄膜的表面硬度。PA-T_{0.10}/PC、PA-T_{0.20}/PC 和 PA-T_{0.30}/PC 表面硬度无明显差异, 表明其硬度并未随着纳米 TiO_2 含量的增加继续增大, 这可能是因为, 纳米 TiO_2 含量 $>0.10\%$ 时, 其颗粒分布均匀程度减小^[14], 没有随着含量的增大形成更加致密的保护层, 因此, 未能进一步提升膜的表面硬度。

图 9 为 PA-T/PC 薄膜、PC 薄膜摩擦系数随时间的变化曲线。

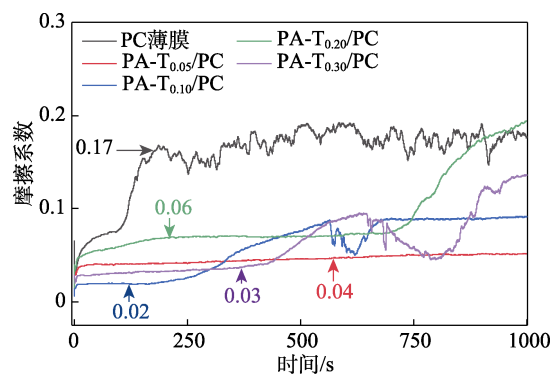


图 9 PA-T/PC 薄膜、PC 薄膜摩擦系数随时间的变化曲线
Fig. 9 Friction coefficients vs. time for PA-T/PC and PC films

从图 9 可以看出, PC 薄膜的摩擦系数为 0.17, PA-T_{0.05}/PC、PA-T_{0.10}/PC、PA-T_{0.20}/PC 和 PA-T_{0.30}/PC 的摩擦系数分别为 0.04、0.02、0.06 和 0.03。PA-T/PC 薄膜相较 PC 薄膜摩擦系数大幅下降, 说明 PA-T/PC 薄膜表面更加光滑。这是因为, PA-T/PC 薄膜表面的 PA 膜层平整致密且硬度高, 在摩擦过程中具备类似润滑层的作用, 能够降低 PC 薄膜表面的摩擦系数提升膜的光滑程度, 进而减少摩擦产生的划痕^[8]。

综合薄膜表面铅笔硬度和摩擦系数测定结果, PA-T_{0.10}/PC 的表面硬度 (2H) 最高, 摩擦系数 (0.02) 最小, 表明 PA-T_{0.10}/PC 中含量 0.10% 的纳米 TiO_2 足以形成较有效的保护, 提高复合薄膜的表面硬度和耐磨性能。

2.3 人工加速紫外老化实验分析

2.3.1 FTIR 分析

图 10 为 PC 薄膜 (图 10a) 和 PA-T_{0.10}/PC (图 10b) 在老化时间 0、24、48 和 120 h 时的 FTIR 谱图。

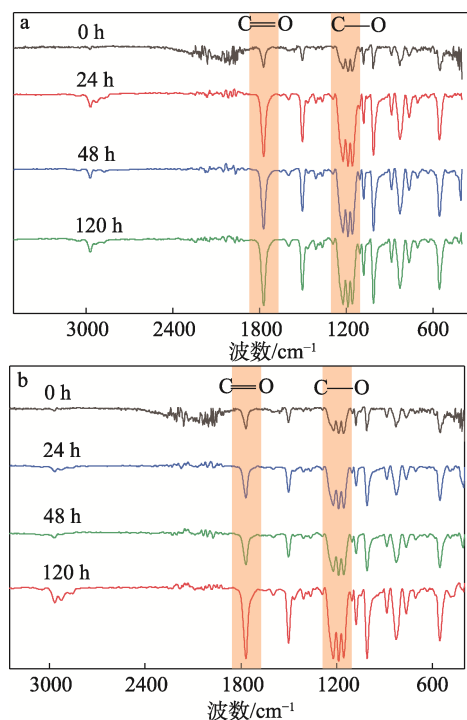


图 10 PC 薄膜 (a) 和 PA-T_{0.10}/PC (b) 老化实验不同时间的 FTIR 谱图

Fig. 10 FTIR spectra of PC film (a) and PA-T_{0.10}/PC (b) at different aging times

从图 10 可以看出, PC 薄膜和 PA-T_{0.10}/PC 在 1770 cm⁻¹ 的特征峰为 C=O 键的伸缩振动, 1200~1150 cm⁻¹ 之间 3 个连续峰为 C—O 键的伸缩振动, 以上均为 PC 的特征峰。随着老化时间增加, PC 特征峰均出现蓝移, 说明随着老化时间的增加, 紫外线导致 PC 的分子链断裂, 分子结构对称性降低, 偶极矩增大, 分子结构发生变化^[17]。

对 PC 薄膜和 PA-T_{0.10}/PC 进一步比较分析可以看出, PA-T_{0.10}/PC 的 PC 特征峰 (C=O 和 C—O) 在老化的前 48 h 里都没有出现明显蓝移, 直至 120 h 才出现蓝移 (图 10b), 说明 PA-T_{0.10}/PC 在前 48 h 的老化实验中, PC 分子链并未明显断裂, 老化程度不明显。而 PC 薄膜的特征峰透过率增长很快, 当老化实验进行 24 h 后, C=O 和 C—O 峰的 PC 特征峰均有明显蓝移。这是因为, PC 薄膜发生了大量的自由基反应, 引起了分子链断裂, 产生了不对称结构, 表明 PA-T_{0.10}/PC 薄膜的抗紫外性能更好。

2.3.2 机械性能分析

图 11 和 12 为 PC 薄膜和 PA-T_{0.10}/PC 在不同老化时间下的断裂伸长率和 YI 测试结果。

从图 11 可以看出, PA-T_{0.10}/PC 的断裂伸长率 (174.84%) 比 PC 薄膜 (124.00%) 显著提高。这是因为, PA 具备良好的成膜性和弹性, 可以赋予 PC 薄膜均匀致密的改性膜层, 加强 PC 薄膜的延展性。随着老化时间的增加, PC 薄膜和 PA-T_{0.10}/PC

的断裂伸长率均下降。这是因为, 紫外辐射会引起 PC 进行重排反应并产生自由基, 自由基促使 PC 分子链断裂, 导致薄膜质地变脆, 延展性变差, 断裂伸长率下降^[18]。老化 120 h 时, PC 薄膜断裂伸长率只有初始的 60.3%, 明显低于 PA-T_{0.10}/PC 复合薄膜对应值 (66.6%), 说明前者变脆速率更快, 抗紫外性能较弱; PA-T_{0.10}/PC 断裂伸长率减小的速率较小, 呈现较强的抗紫外性能。

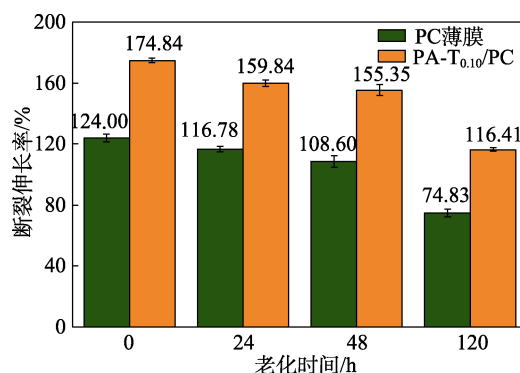


图 11 PC 薄膜和 PA-T_{0.10}/PC 在不同老化时间下的断裂伸长率

Fig. 11 Elongation at break of PC and PA-T_{0.10}/PC films at different aging times

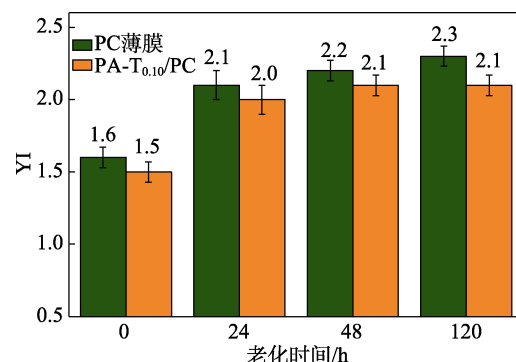


图 12 PC 薄膜和 PA-T_{0.10}/PC 在不同老化时间下的 YI
Fig. 12 YI of PC and PA-T_{0.10}/PC films at different aging times

从图 12 可以看出, 在紫外加速老化过程中, PA-T_{0.10}/PC 的 YI 从 1.5 增至 2.1, 而 PC 薄膜从 1.6 加至 2.3, PA-T_{0.10}/PC 的 YI 更低且增加幅度更小 (0.6<0.7), 说明 PA-T_{0.10}/PC 在紫外加速老化过程中表现出更强的抗黄变能力。这是因为, 制备 PA-T_{0.10}/PC 的复合乳液 (PA-T_{0.10}) 颗粒平均粒径为 93.9 nm, 保持在纳米尺度, 纳米 TiO₂ 颗粒分散均匀, 因此, 在 PA-T_{0.10}/PC 中纳米 TiO₂ 仍能保持其吸收屏蔽紫外线的特性^[8]。

2.3.3 机理分析

图 13 为 PA-T/PC 薄膜抗紫外机理示意图。PA-T/PC 薄膜中的纳米 TiO₂ 颗粒吸收紫外线后, 其

电子发生能级跃迁至激发态,并在释放能量后从激发态变回基态,并能再次吸附紫外线,实现循环利用。纳米 TiO₂ 在 PC 表面吸收紫外辐射,减少了照射至 PC 基底的紫外线,从而抑制了 PC 膜被紫外光氧化导致的老化黄变问题。

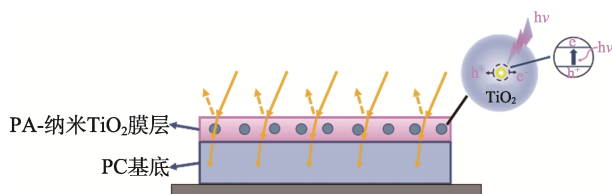


图 13 PA-T/PC 薄膜抗紫外机理示意图

Fig. 13 Schematic diagram of UV resistance mechanism of PA-T/PC film

3 结论

将不同含量的纳米 TiO₂ 分散液与 PA 乳液混合制备了 PA-T 乳液,采用旋涂法以 PA-T 乳液对 PC 薄膜进行表面改性,制备出一系列 PA-T/PC 薄膜。

(1) 纳米 TiO₂ 含量 0.10% 的 PA-T 乳液 (PA-T_{0.10}) 平均粒径 93.9 nm, PDI=0.073。由其制备的复合薄膜 PA-T_{0.10}/PC 表面纳米 TiO₂ 颗粒分散比较均匀,薄膜表面较为光滑平整。

(2) PA-T_{0.10}/PC 保持了优异的高透光性能 (透过率 89.5%), 初始分解温度为 389.6 °C, 峰值分解温度 471.2 °C, 水接触角 22.3°。PA-T_{0.10}/PC 的表面硬度 (2H) 最高, 摩擦系数 (0.02) 最小, 断裂伸长率 (174.84%) 明显高于 PC 薄膜 (124.00%), 表明 PA-T_{0.10}/PC 中含量 0.10% 的纳米 TiO₂ 足以形成较有效的保护, 提高复合薄膜的表面硬度和耐磨性能。

(3) 经人工加速紫外老化实验证实, PA-T_{0.10}/PC 具备较强的紫外吸收能力。PA-T_{0.10}/PC 在前 48 h 的老化实验中, PC 分子链并未明显断裂, 老化程度不明显。在 120 h 的老化时间内, PA-T_{0.10}/PC 的 YI 从 1.5 增至 2.1, 表现出更强的抗黄变能力。

本文制备的 PA-T/PC 薄膜不仅保持了 PC 薄膜的光学性质优势, 同时具有良好的抗紫外及耐磨性能, 未来可以此膜为基础增加其他电学功能, 用于电子显示屏等领域。

参考文献:

- [1] YU H J (于慧杰), TANG H Y (唐洪宇), WANG J (王晶), *et al.* Development and application of weather-resistant PC materials for automotive exterior decoration[J]. *Automobile Technology & Material (汽车工艺与材料)*, 2020(4): 19-22.
- [2] REDJALA S, FERHOUM R, GRATTON M, *et al.* UV aging effects on polycarbonate properties[J]. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 2020, 20(9): 1907-1916.
- [3] ZHAO F Y (赵凤艳), WANG Q J (王全杰), YANG D W (杨大为), *et al.* Waterborne polyurethane modified by nano-TiO₂[J]. *China Leather (中国皮革)*, 2012, 41(11): 12-15.
- [4] LIN Z M (林治鸣), PENG F (彭峰), YU H (余皓), *et al.* Research on modification of nano-TiO₂ grafted by PMAA and its dispersion in aqueous system[J]. *Inorganic Chemicals Industry (无机盐工业)*, 2008, 40(5): 19-22.
- [5] WANG X (王晓), LIU P Q (刘鹏清), WANG S (王升), *et al.* Structure and ultraviolet aging resistance of nano-TiO₂/PPS blend fiber[J]. *China Synthetic Fiber Industry (合成纤维工业)*, 2012, 35(4): 20-23.
- [6] YANG W Y (杨文叶), WANG L (王立), WU L F (吴亮发), *et al.* Properties of polycarbonate (PC) plexiglass glass and its application on lightweight window[J]. *Automobile Applied Technology (汽车实用技术)*, 2018(17): 143-146.
- [7] ZHANG L W (张立伟). Study on the properties of temperature-sensitive color-changing film for electronic products aging[J]. *Audio Engineering (电声技术)*, 2020, 44(5): 85-86, 92.
- [8] HUANG Z F (黄振峰). Talking about nano titanium dioxide[J]. *Science and Technology Innovation Herald (科技创新导报)*, 2010, 7(18): 136.
- [9] LI J J (李娟娟), QIN G (秦歌). Research process on preparation process of flexible and stretchable films[J]. *Journal of Henan Mechanical and Electrical Engineering College (河南机电高等专科学校学报)*, 2016, 24(3): 1-5.
- [10] YANG S (杨帅), SONG Y F (宋雨方), ZHONG W F (钟伟峰), *et al.* Preparation and performance of self-forming polyacrylate colloid[J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University (辽宁石油化工大学学报)*, 2023, 43(3): 1-7.
- [11] DONG J (董娟), ZHOU X D (周向东). Synthesis and application of bright polyacrylate[J]. *Textile Auxiliaries (印染助剂)*, 2011, 28(11): 13-16.
- [12] WANG C (王超). Influence of dispersant on dispersion stability of nano-titanium dioxide[J]. *Chemical Engineering Design Communications (化工设计通讯)*, 2021, 47(4): 126-127.
- [13] QIANG Z H (强志华), JIANG M J (姜美佳), LI W Y (李维亚). Application of silica/polyacrylate hybrid emulsion in exterior wall coatings[J]. *China Coatings (中国涂料)*, 2023, 38(6): 53-58.
- [14] E Y S (鄂永胜), LI Q H (李芊慧), LI X Y (李欣莹), *et al.* Study on synthesis and heat resistance of 4,4'-(1-phenylethylidene)bisphenol type polycarbonate[J]. *Journal of Liaoning Institute of Science and Technology (辽宁科技学院学报)*, 2023, 25(5): 18-20, 28.
- [15] LI Y Y (李远洋), JIANG B (江波). $\lambda/4-\lambda/2$ Double-layer broadband antireflective coatings with superhydrophilicity and photocatalysis[J]. *Journal of Inorganic Materials (无机材料学报)*, 2019, 34(2): 159-164.
- [16] CHENG C Y (程春玉), LIN Z (蔺增), WANG F (王凤), *et al.* Tribological properties of diamond-like carbon films on polycarbonate by radio frequency magnetron sputtering[J]. *China Surface Engineering (中国表面工程)*, 2013, 26(4): 50-54.
- [17] SUN Q W (孙琦伟), WANG T (王韬), CHEN Y H (陈宇宏), *et al.* Effect of ultraviolet accelerated aging on mechanical and optical properties of polycarbonate[J]. *Journal of Materials Engineering (材料工程)*, 2021, 49(11): 83-89.
- [18] SUN Y (孙莹). Study on preparation of superhydrophilic titanium dioxide film for oil-water separation[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2019.