

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.11.002

# 交替多层 PC/PMMA 光学薄膜的制备

黄亮,杨卫民,焦志伟,石美浓,丁玉梅

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

**摘要:**利用自制的微纳层叠共挤设备制备了交替多层聚碳酸酯(PC)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)光学薄膜并进行薄膜双向拉伸试验,对其光学性能进行了表征。微层共挤设备初步制备的交替多层 PC/PMMA 薄膜在可见光区域的平均可透过率高达 75% 以上,近红外区域的最大反射率达到 19.5%,比单一材料的薄膜有了大幅度提高。总体而言,在薄膜厚度 40~90  $\mu\text{m}$  范围内,不同厚度的交替多层薄膜的可见光区域的透过率在 80% 以上,近红外区域的反射率随薄膜厚度的变化略有差异。在薄膜厚度为 50  $\mu\text{m}$  左右时,综合光学性能最好,在近红外区域的平均反射率在 23% 以上,最大反射率达到 31.66%,平均可见光透过率在 75% 以上。光学薄膜可满足对太阳光的隔热及内部采光的需求,降低能耗,用于建筑、汽车等玻璃贴膜。

**关键词:**微层共挤;聚碳酸酯/聚甲基丙烯酸甲酯;光学薄膜;近红外区域;光学性能

**中图分类号:**TQ325.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2018)11-0006-05

## Preparation of Alternating and Multilayer PC/PMMA Optical Film

Huang Liang, Yang Weimin, Jiao Zhiwei, Shi Meinong, Ding Yumei

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract :** The alternating and multilayer polycarbonate (PC)/polymethyl methacrylate (PMMA) optical film was prepared by the self-made micro-nano multilayer co-extrusion device and the double tensile test. The optical properties of films were characterized. The average transmissivity of alternating multilayer PC/PMMA films prepared by micro-layer co-extrusion equipment is over 75% in the visible region, and the maximum reflectivity in the near-infrared region reaches 19.5%, which greatly higher than that of single material films. Generally speaking, the visible transmissivity of the alternating multilayer films with different thicknesses are above 80%, and the reflectivity for the near-infrared region varied with the thickness in the thickness range of 40~90  $\mu\text{m}$ . The film with thickness of 50  $\mu\text{m}$  has best integrated optical performance which the average reflectivity for near-infrared region is over 23% the maximum for 31.66%, and the total visible light transmittance is over 75%. The optical film can be used in the glass of building, car and so on for reducing energy consumption by solar heat insulation and intelligent interior lighting.

**Keywords :** micro-nano multilayer co-extrusion ; polycarbonate / polymethyl methacrylate ; optical film ; near-infrared region ; optical property

聚合物交替多层共挤出薄膜是由 2 种或 2 种以上不同的聚合物树脂采用 2 台或多台挤出机进行微层叠加复合挤出,结合不同树脂的优点,得到了某些具有特定优异功能的薄膜材料,其开发出的功能薄膜可广泛应用于食品、包装、医疗、建筑等各领域<sup>[1]</sup>。当前对于微层共挤技术制备光学薄膜的研究相对较少,光学薄膜主要应用于建筑门窗玻璃,通过反

射太阳热能,减少室内热量透过窗户的散失,降低能耗<sup>[2]</sup>。在研究方面,J. M. Jonza<sup>[3]</sup>发现光在两种不同材料界面中的反射规律,通过控制微层厚度来控制特定波长的光,达到近红外区域的高反射,其直接研究成果在美国 3M 公司完成了产业化<sup>[4-6]</sup>,但其垄断技术使得薄膜产品价格昂贵。除此之外,国外的专家使用了某些如选择性涂层玻璃<sup>[7]</sup>、纳米粉末<sup>[8]</sup>、

**基金项目:**国家重点研发计划项目(2016YFB0302000),北京市自然科学基金项目(2162033)

**通讯作者:**焦志伟,博士,主要从事聚合物加工原理及设备研究 E-mail: jiaozw@mail.buct.edu.cn

**收稿日期:**2018-08-21

**引用格式:**黄亮,杨卫民,焦志伟,等.交替多层 PC/PMMA 光学薄膜的制备[J].工程塑料应用,2018,46(11):6-10.

Huang Liang, Yang Weimin, Jiao Zhiwei, et al. Preparation of alternating and multilayer PC/PMMA optical film[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11): 6-10.

透明导体<sup>[9]</sup>、砌体涂料<sup>[10]</sup>等特殊材料制备薄膜可达到隔热节能的目的,邓银洁等<sup>[11]</sup>对拉伸薄膜添加聚4-甲基戊烯-1(TPX)及聚丙烯(PP)反射粒子,探究了反射粒子含量及拉伸条件对薄膜反射性能的影响。在最佳工艺条件下,薄膜的全反射率达到80%以上,但这些材料制备出的薄膜可见光透过率较低。L. J. Meng等<sup>[12]</sup>通过激光脉冲沉积法制备掺入铝的ZnO透明导电薄膜,在可见光范围内的透过率高达87%,在近红外区域则表现为高反射率。由于这些研究中材料成本的因素及制备技术的限制使得其无法实现产业化。

两种不同折射率材料通过微纳层叠共挤设备,通过材料配方和微层流道结构的特殊设计,当太阳光照射透过薄膜时,可以将太阳光中的红外线光谱选择性反射,且达到可见光的大幅度透射<sup>[13]</sup>,得到具有特定功能的薄膜材料。利用该技术制备出的薄膜产品可以实现对太阳光的隔热及室内智能采光的需要,降低能耗,可用于建筑、汽车等玻璃的表面贴膜。该材料成本低及制备技术简单,有利于实现薄膜的大规模生产及应用。笔者利用自制的微纳层叠共挤实验装置,选取折射率差的聚碳酸酯(PC)及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)材料,制备出PC/PMMA交替多层光学薄膜并进行了薄膜双向拉伸试验,对薄膜材料的光学性能进行表征,研究了薄膜厚度对多层薄膜的光学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PC: Makrolon®2405,德国拜耳公司;

PMMA: VH001,日本三菱丽阳公司。

### 1.2 仪器及设备

真空干燥箱: DZF-6050型,上海一恒科技有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-4700型,日本日立公司;

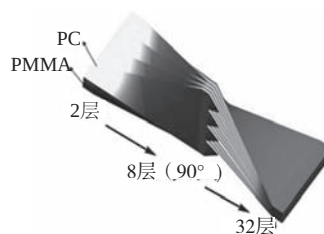
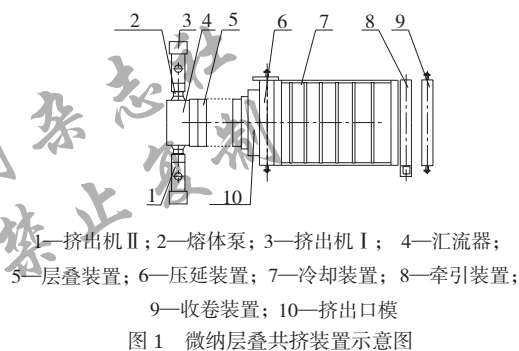
薄膜静态双向拉伸试验机: LHLS01型,汕头三井塑胶机械设备有限公司;

紫外可见双光束分光光度计: UV1900型,南京菲勒仪器有限公司;

单螺杆挤出机: SJ-30/35型,张家港市联江机械有限公司;

光学薄膜微纳层叠共挤装置: 自制,其示意图如图1所示。该套实验装置由两台挤出机、熔体泵、汇流器、层叠装置、挤出模头、压延装置、冷却架、牵

引装置和收卷装置组成。本套设备串联了4节层叠装置,核心部件层叠装置采用“一分四”结构设计,层叠流道基于中国专利(200910237622.5)授权的扭转层叠原理<sup>[14-15]</sup>。图2为层叠装置的流道原理图,经汇流器的复合熔体在向前流动过程中在宽度方向上分为四股熔体,每股向前延伸扭转90°并展宽,在层叠装置出口处汇合成 $2 \times 4 = 8$ 层熔体,复合熔体经前三节等分层叠装置后形成 $2 \times 4^3 = 128$ 层异质结构,最后一节层叠装置采用非等分设计将熔体按比例分割,比例值即4组PC/PMMA的厚度比,得到4组不同厚度的512层聚合物异质结构熔体。最后由挤出模头形成薄膜状片材,经压延及冷却装置使薄膜达到一定厚度后由牵引机和收卷装置完成收卷。



### 1.3 试样制备

利用自制光学膜微纳层叠共挤装置制备交替多层PC/PMMA薄膜试样。薄膜的结构示意图如图3所示。该薄膜由4组不同厚度的PC/PMMA多层膜组成,每组含有128层PC/PMMA膜层,总层数为512层。制备过程中,将PC料置于120℃的真空干燥箱中干燥8 h, PMMA料置于85℃的真空干燥箱中干燥4 h,对哈克挤出机及层叠装置进行预加热,PC料筒的挤出机四区温度设定为200,240,265,270℃,PMMA料筒的挤出机四区温度设定为190,220,250,260℃,口模及层叠装置的设定温度均为265℃。待达到设定温度维持5 min后开始挤出实验,调节两台挤出机螺杆机压延卷曲辊的转速为30 r/min,压延卷曲速率设置为29 r/min。

初步制备得到 125  $\mu\text{m}$  及 310  $\mu\text{m}$  两种厚度的交替多层 PC/PMMA 薄膜样品。

对初步制备的交替多层 PC/PMMA 薄膜在薄膜静态双向拉伸试验机上进行双向拉伸,拉伸区温度设定为 178 $^{\circ}\text{C}$ ,定型区温度 69 $^{\circ}\text{C}$ ,加热时间 150 s,拉伸时间 5 s,改变不同的横纵向拉伸倍数,得到不同厚度的多层 PC/PMMA 光学薄膜。

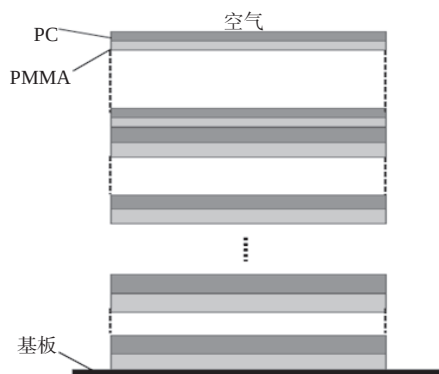


图3 薄膜结构示意图

#### 1.4 性能测试

将初步制备的 125  $\mu\text{m}$  及 310  $\mu\text{m}$  厚度的 PC/PMMA 多层薄膜样品放入液氮里充分冷冻沿垂直于挤出方向脆断,并对断面进行喷金处理,利用 SEM 观察两种厚度膜材断面的微观形貌结构,主要观察微观分层的结果现象。

将双光束紫外分光光度计进行初始化,测量薄膜反射率时,波长测试范围设置为近红外波段(780~1100 nm),固定好反射夹持装置,利用参考玻璃样品进行基线校准,放入 PC, PMMA 及 PC/PMMA 薄膜试样,分别测试薄膜试样的近红外反射率。

测量薄膜透过率时,波长测试范围设置为可见光波段(400~760 nm),放入透过率夹持装置,进行基线校准,再将样品放入,分别测试薄膜样品的可见光透过率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 交替多层薄膜的形态结构

图4为初步制备的 310  $\mu\text{m}$  及 125  $\mu\text{m}$  厚度的薄膜在放大 3000 倍下的断面 SEM 照片。从图4可看出,当薄膜厚度为 310  $\mu\text{m}$ ,微层厚度最小可达 600 nm 左右,微纳层叠共挤设备制备的交替多层 PC/PMMA 薄膜在平行于挤出方向上分层效果明显,层与层间呈现连续交替分布,平行排列,界面清晰;当薄膜厚度为 125  $\mu\text{m}$  时,微层厚度最小可达到 250 nm 左右,分层效果较明显,但层与层之间

紧密粘合度较高,且出现了类似于块状结构,这可能与两种材料的界面相容性及薄膜加工工艺的粗糙性有关。

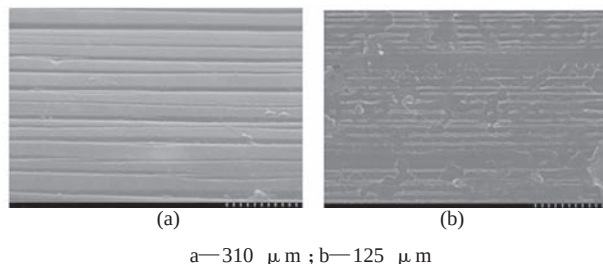


图4 两种不同厚度的交替多层 PC/PMMA 薄膜断面 SEM 照片

### 2.2 交替多层薄膜的光学性能

对初制备的两种不同厚度的 PC/PMMA 多层薄膜进行了光谱性能测试,测试了其在近红外区域的反射率(780~1100 nm)及可见光区域的透过率(400~760 nm)。交替多层膜的反射谱图如图5所示,为薄膜近红外区域的反射谱。

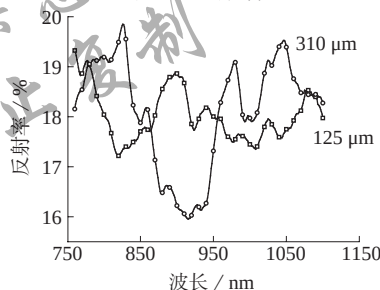


图5 不同厚度下的 PC/PMMA 交替多层膜的反射谱图

发现 125  $\mu\text{m}$  膜厚的近红外区域的第一能量区域(760~940 nm)反射波峰明显高于 310  $\mu\text{m}$  膜厚的第一能量区域波峰峰值且所属波段相近,但后者的第二能量区域(940~1130 nm)反射波峰高于前者,且波段发生了明显的右移,红外区域的最大发射率将近 19.5%,平均反射率在 18% 以上。

图6为不同厚度下的交替多层膜的透射谱图。

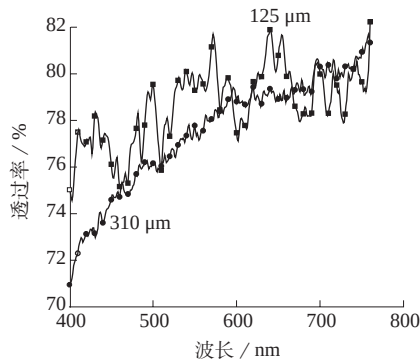


图6 不同厚度下的 PC/PMMA 交替多层膜的透射谱图

由图6可知,总体而言,125  $\mu\text{m}$  膜厚度的透过率高于 310  $\mu\text{m}$  厚度的膜材,平均可见光透过率

高达 75% 以上。从浮动趋势上看,前者的变化趋势趋于稳定,在某一基准线上浮动,但后者则是明显的上升趋势,在测得波段的结尾处两者的透过率持平。

同时,还制得了相同膜厚度 (310  $\mu\text{m}$ ), 相同层数 (512 层) 的单材料的纯 PC, 纯 PMMA 薄膜, 与交替多层 PC/PMMA 薄膜的近红外区域 (780 ~ 1100 nm) 的反射情况进行对比, 见图 7。由图 7 可以明显发现, 交替多层 PC/PMMA 膜的反射率比纯 PC, PMMA 膜的反射率有了大幅度的提高并具有明显的波峰波谷现象, 这是因为由微层共挤设备制备的两种高低折射率材料的叠加使近红外光在多层异质结构中发生了多重反射, 所以较单一材料的反射率有所提高。

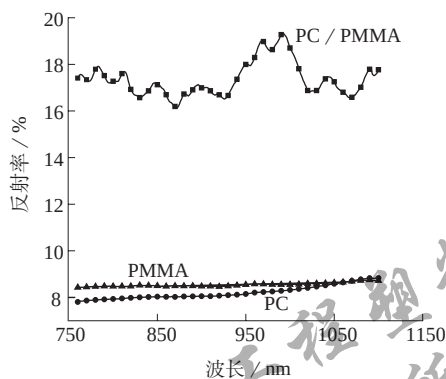


图7 单材料的多层膜与 PC/PMMA 交替多层膜的反射谱图

### 2.3 厚度对交替多层薄膜光学性能的影响

利用薄膜静态双向拉伸试验机对初步制备的多层薄膜进行双向拉伸实验, 得到不同厚度 (40~90  $\mu\text{m}$ ) 的交替多层 PC/PMMA 薄膜, 测得 40~90  $\mu\text{m}$  厚度区间下的薄膜的近红外区域 (780 ~ 1100 nm) 的反射光谱。图 8 示出厚度对交替多层 PC/PMMA 薄膜光学性能的影响。

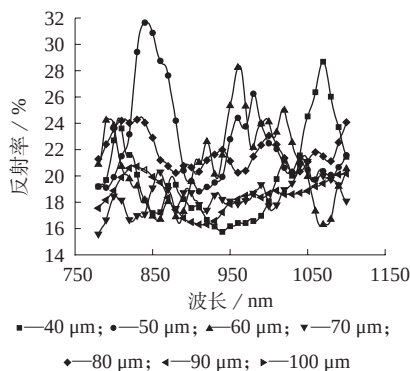


图8 不同厚度下的 PC/PMMA 交替多层膜的反射光谱图

经双向拉伸后的交替多层 PC/PMMA 薄膜较初步制备的薄膜在近红外区域 (780 ~ 1100 nm) 的反射率有了大幅度的提升。厚度在 50  $\mu\text{m}$  左右的

薄膜出现了近红外区域的反射最高峰, 反射率达到 31.66%, 平均反射率在 23% 以上, 且较 40  $\mu\text{m}$  薄膜的第一能量波峰发生了右移, 第二能量波峰发生了左移, 平均反射率较 40  $\mu\text{m}$  有了较大的提高。当薄膜厚度达到 60  $\mu\text{m}$ , 第一及第二能量波峰较之前发生了左移, 总体上仍保持着较高的反射率。60  $\mu\text{m}$  以后的厚度区间中只有 80  $\mu\text{m}$  左右厚度的薄膜较其它厚度有着较高的平均反射率, 90  $\mu\text{m}$  厚度薄膜在测试波段的结尾处仍处于上升的趋势, 波峰位置可能在所测试波段以外。

图 9 为不同厚度 (40 ~ 90  $\mu\text{m}$ ) 可见光区域 (400 ~ 760 nm) 的透过光谱图。分析得到, 所测的总体厚度范围内都能保持对可见光波段 (400 ~ 760 nm) 高的透过率, 透过率随可见光波长的增加呈现上升的趋势。薄膜在 40  $\mu\text{m}$  厚时, 可见光的平均透过率在 80% 以上。而在 50  $\mu\text{m}$  厚度的薄膜透过率有着较为明显波峰波谷的趋势, 可见光平均透过率在 70% 以上。薄膜的厚度为 80  $\mu\text{m}$ , 可见光透过率最低, 但平均透过率仍保持 70% 以上。

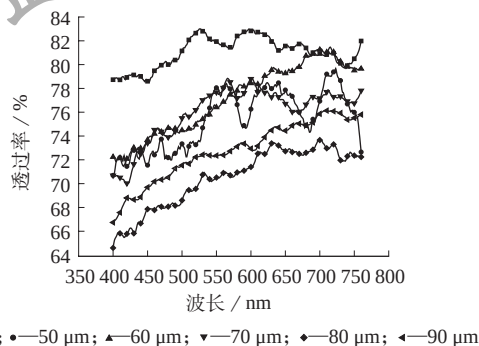


图9 不同厚度下的 PC/PMMA 交替多层膜的透射光谱图

总体而言, 当交替多层薄膜厚度为 50  $\mu\text{m}$  左右时, 薄膜的综合光学性能最好, 在近红外区域 (780 ~ 1100 nm) 的平均反射率在 23% 以上, 最高反射率达到 31.66%, 且可见光区域 (400 ~ 760 nm) 的平均透过率在 75% 以上。

### 3 结论

利用光学薄膜微纳层叠共挤设备初步制备了交替多层 PC/PMMA 薄膜, 并用薄膜双向拉伸实验得到了不同厚度的 PC/PMMA 薄膜, 对其光学性能进行了研究与表征, 得出了以下结论。

(1) 初制备的 PC/PMMA 薄膜的可见光平均透过率高达 75% 以上, 近红外区域的最大反射率达到 19.5%, 且比相同层数与厚度的 PC, PMMA 薄膜有了大幅度的提高。

(2) 薄膜厚度在 40 ~ 60  $\mu\text{m}$  内,反射波峰随着厚度的不同有所偏移,总体上保持着较高的反射率,60  $\mu\text{m}$  以后的厚度区间中只有 80  $\mu\text{m}$  左右厚度的薄膜有着较高的平均反射率。

(3) 在所测 40 ~ 90  $\mu\text{m}$  范围内,薄膜可见光透过率随着波长的增加整体呈现上升的趋势,总体上的可见光透过率在 80% 以上,80  $\mu\text{m}$  厚度薄膜的可见光透过率最低,但仍保持着 70% 以上的平均透过率。

(4) PC/PMMA 薄膜厚度为 50  $\mu\text{m}$  左右时,综合光学性能最好,在近红外区域的平均反射率在 23% 以上,最大反射率达到 31.66%,总体的可见光透过率在 75% 以上。

#### 参考文献

- [1] 熊良钊,杨卫民,周星,等.微纳层叠挤出技术的研究进展[J].中国塑料,2015,29(8):9-16.  
Xiong Liangzhao, Yang Weimin, Zhou Xing, et al. Research progress of micro-nano laminated extrusion technology[J]. China Plastics, 2015, 29(8):9-16.
- [2] 郭玉锦.夏热冬冷地区公共建筑外围护结构节能理论与技术应用[D].上海:东华大学,2009.  
Guo Yujin. Energy-saving theory and technology application of external structure of public buildings in hot summer and cold winter area[D]. Shanghai: Donghua University, 2009.
- [3] Jonza J M, Ouderkirk A J, Stover C A, et al. Optical film:US5882774[P]. 1999-03-16.
- [4] Stover C A, Hebrink T J, Liu Y Q, et al. Method for making PEN/PMMA multilayer optical films:US0218707[P].2009-09-03.
- [5] 3M 创新有限公司.多层光学膜:CN102754000A[P]. 2012-10-24.  
3M Innovative Properties Company. Multilayer optical film:CN102754000A[P]. 2012-10-24.
- [6] 3M 创新有限公司.具有微结构化低折射率纳米空隙层的光学膜及其制备方法:CN102712140A[P]. 2012-10-03.  
3M Innovative Properties Company. The optical film with microstructure and low refractive index nano-void layer and its method:CN102712140A[P]. 2012-10-03.
- [7] Kim S C, Yoon J H, Lee H M, et al. Comparative experimental study on heating and cooling energy performance of spectrally selective glazing[J]. Solar Energy, 2017, 145:78-79.
- [8] Yang R, Han M, Ye M, et al. Synthesis, characterization and thermal performance of Fe/N co-doped  $\text{MgTiO}_3$  as a novel high near-infrared reflective pigment[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2017, 160:307-318.
- [9] Granqvist C G. Transparent conductors as solar energy materials: a panoramic review[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007, 91(17):1529-1598.
- [10] Zinzi M. Characterisation and assessment of near infrared reflective paintings for building facade applications[J]. Energy & Buildings, 2016, 114:206-213.
- [11] 邓银洁.拉伸成孔制备聚合物粒子/PET复合光反射膜的研究[D].绵阳:西南科技大学,2015.  
Deng Yinjie. Study on preparation of polymer particle / pet composite Photo-reflective film by stretching into hole[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2015.
- [12] Meng L J, Teixeira A V, Santo M P D. Effect of the deposition rate on ITO thin film properties prepared by ion beam assisted deposition (IBAD) technique[J]. Physica Status Solidi, 2010, 207(7):1538-1542.
- [13] 李莉,张有忱,焦志伟,等.建筑节能膜制备技术进展[J].塑料,2018,47(3):118-121.  
Li Li, Zhang Youchen, Jiao Zhiwei, et al. Technical progress in preparation of building energy-saving films[J]. Plastics, 2018, 47(3):118-121.
- [14] 北京化工大学.一种纳米叠层复合材料制备装置:CN201587107U[P]. 2010-09-22.  
Beijing University of Chemical Technology. A preparation device for nano-laminated composite materials:CN201587107U[P]. 2010-09-22.
- [15] 北京化工大学.一种光学多层梯度薄膜及其制备装置:中国, CN106707374A[P].2017-05-24.  
Beijing University of Chemical Technology. An optical multilayer gradient film and its preparation device:CN106707374A[P]. 2017-05-24.

## 欢迎订阅 2019 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2019 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志,订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊,大 16 开本,每月 10 日出版,2019 年定价 20 元/期,全年 240 元。《化学分析计量》为双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版,2019 年定价 20 元/期,全年 120 元。

电话:(0531)85878223 85878057