

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.08.001

基于微纳层叠 PMMA/ 纳米 TiO₂ 薄膜制备及抗紫外性能

甄向时,张莉彦,石美浓,李莉,焦志伟,杨卫民

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要:以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和纳米 TiO₂ 为原料,通过基于模内扭转叠合为原理的微纳层叠共挤实验平台,制备出具有多层结构的 PMMA/ 纳米 TiO₂ 薄膜,并对样品的微观形貌、抗紫外性能和流变性能进行了表征。结果表明,多层 PMMA/ 纳米 TiO₂ 复合薄膜中填料分散性优于单层薄膜,层叠器中的剪切力破坏了团聚体的尺寸,增强了填料的分散性;纳米 TiO₂ 的加入使 PMMA 具有抗紫外性能,PMMA/ 纳米 TiO₂ 薄膜的紫外吸收性能随着填料含量的增加而提高,但降低了透明性,填料添加量为 0.2% 时,复合薄膜在中波紫外和长波紫外段的平均吸收率达到 50% 和 37%,此时的平均可见光透过率仍能保持 82%;相同纳米 TiO₂ 含量下的多层薄膜抗紫外性能优于单层薄膜,纳米 TiO₂ 增加了 PMMA 体系黏度,提升了熔体强度并改善了加工性能。

关键词:微纳层叠;聚甲基丙烯酸甲酯/纳米二氧化钛;抗紫外性能;分散性

中图分类号:TQ325.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2019)08-0001-05

Preparation and UV-resistance Properties of PMMA/ nano-TiO₂ Composite Film Based on Micronano Lamination

Zhen Xiangshi, Zhang Liyan, Shi Meinong, Li Li, Jiao Zhiwei, Yang Weimin

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

Abstract : Multilayer polymethyl methacrylate (PMMA) / nano-TiO₂ film was prepared by using PMMA and nano-titanium TiO₂ as raw materials through a micronano multilayer co-extrusion device based on the principle of in-mold torsion. The microscopic morphology, UV resistance and rheological properties of the samples were characterized. The results show that multilayer PMMA / nano-TiO₂ composite film has better dispersibility than single-layer film, because the shearing force in the stacker destroys the size of the agglomerate and enhances the dispersibility of the filler. The addition of nano-TiO₂ makes the PMMA have UV resistance. The UV absorption performance of PMMA / nano-TiO₂ film increases with the increase of filler content, but the transparency is reduced. When the filler is added at 0.2%, the composite film is in the middle wave UV. The average absorption rate of the long-wave ultra-violet section is 50% and 37%, and the average visible light transmittance can still be maintained at 82%. The multilayer film under the same nano-TiO₂ content is superior to the single-layer film. Nano-TiO₂ increases the shear viscosity of PMMA which improve the melt strength and the processing performance.

Keywords : micronano multilayer co-extrusion ; polymethyl methacrylate / nano-TiO₂ ; UV resistance ; dispersibility

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 是一种透明、硬质的高分子材料,广泛应用于建筑航空、建筑、仪器设备等领域^[1]。PMMA 的光学性能优异,透光率可达 92%,由于其具有优异的可见光透过率、低吸水性、力学性能和良好的室外耐候性^[2],PMMA 被认为是替代传统石英玻璃的材料。但是 PMMA 的透过范围较广,能够透过大部分紫外光,这也限制了它的应用。为了改善这一缺点,目前通常采用对 PMMA

表面进行涂覆的方法,但是这一方法通常会影响到材料的透光性,通过在 PMMA 中加入纳米粒子进行改性制备纳米复合材料是另外一种有效提升各种性能的手段。纳米复合材料通过在聚合物基体中添加无机纳米粒子,从而赋予材料新特性可提升基体材料性能,例如光学^[3-4]、阻燃性^[5]、力学性能^[6-8]等。Yang F 等^[9]通过纳米二氧化硅改性了 PMMA,结果表明纳米粒子的加入提高了材料的力学性能和热

基金项目:国家重点研发计划项目 (2016YFB0302000),广东省科技计划项目 (2016B090915001)

通讯作者:石美浓,博士,主要从事高聚物成型原理及设备研究 E-mail: 625833162@qq.com

收稿日期:2019-05-30

引用格式:甄向时,张莉彦,石美浓,等. 基于微纳层叠 PMMA/ 纳米 TiO₂ 薄膜制备及抗紫外性能 [J]. 工程塑料应用,2019,47(8):1-5.

Zhen Xiangshi, Zhang Liyan, Shi Meinong, et al. Preparation and UV-resistance properties of PMMA / nano-TiO₂ composite film based on micronano lamination[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):1-5.

稳定性。Salim Hammani 等^[10]制备出 PMMA/ 纳米氧化锌复合材料,研究了其抗紫外光性能。纳米 TiO_2 是应用广泛的无机纳米材料^[11-12],具有优良的屏蔽紫外线能力和良好的耐候性。

笔者通过实验室自主研发的微纳层叠共挤实验设备制备出具有微层结构的 PMMA/ 纳米 TiO_2 多层薄膜,表征其微观形貌,研究纳米 TiO_2 的含量对多层薄膜紫外光吸收率的影响并与单层薄膜对比,同时还研究了纳米 TiO_2 对材料流变性能影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PMMA: IF850, 韩国 LG 化学公司;

纳米 TiO_2 : YTP-R30, 金红石型, 疏水型, 一次粒径 20 nm, 南京天行新材料有限公司。

1.2 主要设备及仪器

真空干燥箱: DZF-6050 型, 上海一恒科技有限公司;

平行双螺杆挤出机: ZSK25-WLE 型, 德国科倍隆公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-4700 型, 日本日立公司;

紫外可见双光束分光光度计: UV1900 型, 南京菲勒仪器有限公司;

毛细管流变仪: LCR7001 型, 美国 Dynisco 公司;

微纳层叠共挤实验装置: 实验室自行搭建, 本实验装置的核心部件为基于模内扭转层叠原理的层叠器^[13], 层叠器工作原理如图 1 所示。

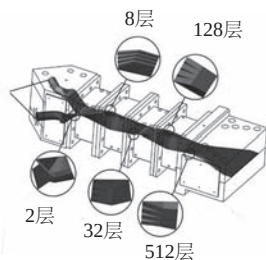
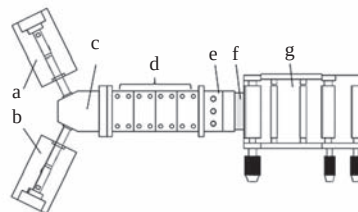


图1 一分四层叠原理示意图

扭转式流道能够使流经的熔体具有更优的结构对称性, 经过等分、扭转、延展、叠合的方式, 使制品中的多层结构更均匀。将两种或一种聚合物加入到实验装置中的挤出机 a 和 b 中进行塑化熔融, 两股熔体首先在汇流器中叠合形成上下两层的熔体结构。汇流器后连接多个层叠器, 两层的复合熔体在延平面方向被平均分割成 4 等份, 等分后的熔体在扭转 90° 的流道中向前流动并且延展开来, 4 股熔

体在出口端处最终汇流成为 $2 \times 4 = 8$ 层的多层结构。本实验装置串联四节层叠器最终出口处的熔体具有的层数为 $2 \times 4^4 = 512$ 层。最后与成型部分和收卷部分连接, 示意图如图 2 所示。



a, b—单螺杆挤出机; c—汇流器; d—层叠器; e—模头;
f—多层片材; g—牵引收卷装置

图2 微纳层叠实验设备示意图

1.3 试样制备

(1) 纳米 TiO_2 填充 PMMA 功能母粒的制备。

将 PMMA 粒料放置于真空干燥箱中 80℃ 条件下干燥 5 h, 将干燥后的 PMMA 物料与纳米 TiO_2 称重后在高速混合机里混合 5 min 至均匀, 其中称量纳米 TiO_2 的质量为 PMMA 的 0%, 0.2%, 0.5%, 1%, 2%。随后将简单共混后的不同含量的 PMMA / 纳米 TiO_2 粒子分别通过双螺杆挤出机进行挤出共混造粒, 挤出机中的四个加热区温度分别为 250, 260, 270, 270℃, 挤出过程中螺杆转速为 60 r/min, 条状的共混物经过水槽冷却以及切粒机切粒后得到 PMMA / 纳米 TiO_2 母粒。

(2) 多层 PMMA / 纳米 TiO_2 复合材料的制备。

利用自制的微层叠共挤装置制备多层 PMMA / 纳米 TiO_2 复合材料样品, 先将层叠器模具以及单螺杆挤出机预热, 单螺杆挤出机四段设定温度为 245, 250, 260, 260℃, 层叠器以及模头的各区设定温度均为 250℃。设备升温至设定温度后保温一段时间使得模具整体受热均匀, 然后开始挤出薄膜, 将不同含量纳米 TiO_2 填充的 PMMA 功能母粒, 分别加入两台单螺杆挤出机加料斗中, 螺杆转速均为 60 r/min, 三辊压延中辊速以及收卷速率为 60 r/min, 最终制备出不同纳米 TiO_2 含量的 512 层复合薄膜样品, 样品厚度为 0.8 mm。

(3) 单层 PMMA / 纳米 TiO_2 复合材料的制备。

改变微纳层叠共挤实验装置中层叠器的个数为 0, 分别将不同纳米 TiO_2 含量填充的 PMMA 功能母粒加入到共挤装置中的一台挤出机中, 得到五组不同含量的单层 PMMA / 纳米 TiO_2 复合薄膜样品, 螺杆转速设定为 60 r/min, 三辊压延成型装置

的卷曲速率为 30 r/min,样品厚度为 0.8 mm。温度与制备多层薄膜工艺相同。

1.4 性能测试

(1) SEM 观察。

分别将单层和多层的 PMMA/纳米 TiO₂ 复合材料的表面进行喷金处理,利用 SEM 来观察两种材料的微观形貌状态,主要观察其中纳米粒子的分散性以及团聚情况。

(2) 抗紫外性能测试。

将紫外可见双光束分光光度计在软件上初始化,设定测试中的波长范围为 200~400 nm (紫外光波段),选择光吸收率夹具并固定在设备上,首先用仪器自带的玻璃试样进行基线校准,校准完成后测量不同填料含量的单层与多层 PMMA/纳米 TiO₂ 薄膜的紫外吸收率。

(3) 流变性能测试。

取一定质量的不同纳米 TiO₂ 含量填充的 PMMA 功能母粒样品,将毛细管流变仪温度设定为 280℃,在剪切速率从 5~400 s⁻¹ 范围内取 25 个点记录剪切黏度随剪切速率变化曲线。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 在 PMMA 基体中的分散性

纳米复合材料中填料的分散性会影响材料的光学性能,图 3、图 4 分别为纳米 TiO₂ 含量分别为 0.2%、0.5%、1%、2% 的单层与多层 PMMA/纳米 TiO₂ 复合薄膜的 SEM 图。

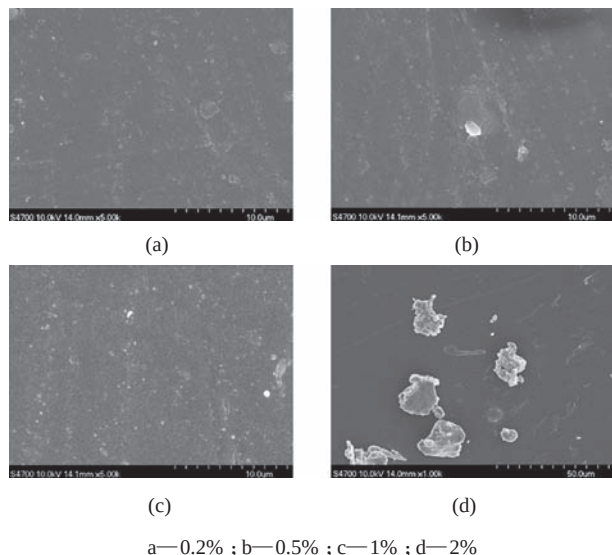


图 3 不同纳米 TiO₂ 含量时 PMMA 单层复合材料的 SEM 图

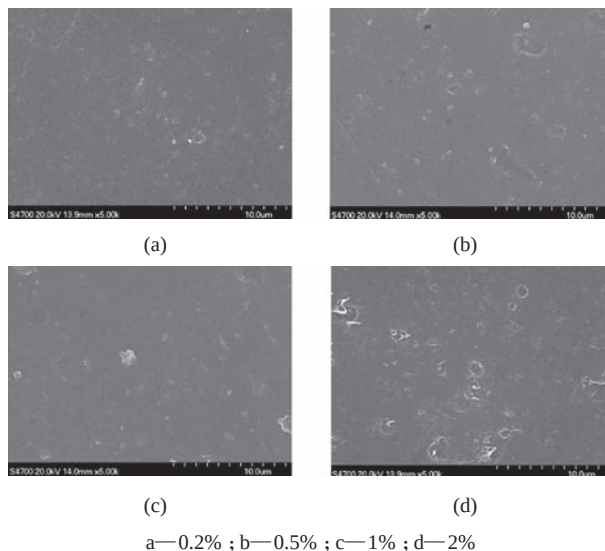
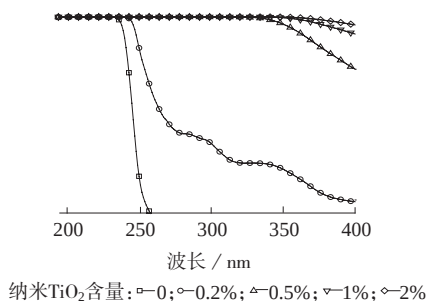
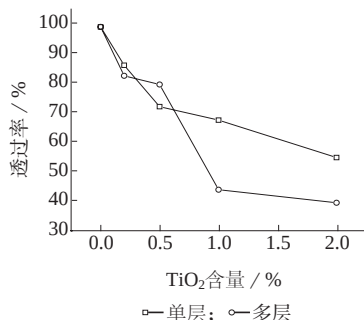


图 4 不同纳米 TiO₂ 含量时 PMMA 多层复合材料的 SEM 图

观察和对比不同纳米 TiO₂ 含量的 SEM 图可以发现,单层和多层的 PMMA/纳米 TiO₂ 复合薄膜,随着纳米填料含量的增加,在基体树脂中逐渐形成的白亮点并且尺寸随之增大,白色亮点为纳米 TiO₂ 的团聚体,说明填料在基体 PMMA 中的团聚加剧,这一现象的原因是纳米填料的尺寸达到纳米级,颗粒具有很大的比表面积和极高的表面能,含量的增加会造成自聚作用的增强使纳米粒子之间更容易结合从而形成颗粒团簇。对比图 3、图 4 中相同 TiO₂ 含量的单层与多层 PMMA/纳米 TiO₂ 复合薄膜的 SEM 图,观察其中纳米 TiO₂ 的分散情况可以发现,多层的复合薄膜中的团聚体尺寸明显小于同等含量的单层薄膜,并且分布得更均匀,这说明通过微纳层叠共挤实验装置制备的纳米复合材料具有更优的填料分散性,层叠器由于其流道独特的剪切延展式流道会对流经其中聚合物熔体形成微纳拖曳流场^[14],从而对熔体中的纳米粒子团聚体产生剪切力破坏,提高分散效果。

2.2 PMMA/纳米 TiO₂ 复合材料的紫外吸收性能

测量多层薄膜的紫外光吸收率,得到不同纳米 TiO₂ 含量对紫外光吸收率的影响曲线,如图 5 所示。紫外光范围的波段为 200~400 nm,可分为三个波段,短波紫外 UVC (200~280 nm)、中波紫外 UVB (280~320 nm) 和长波紫外 UVA (320~400 nm)。其中 UVC 波段和大波分 UVB 波段被臭氧层吸收,而 UVA 波段的紫外线具有很强的穿透能力到达地面。单层和多层薄膜的平均可见光透过率如图 6 所示。

图5 不同纳米 TiO₂ 含量时 PMMA 复合材料的紫外吸收光谱图图6 不同纳米 TiO₂ 含量时 PMMA 复合材料的平均可见光透过率

通过图 5,进一步分析不同纳米 TiO₂ 含量的多层 PMMA 薄膜对不同波段的紫外光吸收率变化规律,分析可得,纯 PMMA 材料不具有吸收紫外光的能力,而随着纳米 TiO₂ 的加入,纳米复合材料紫外吸收率发生显著变化。TiO₂ 对紫外线的阻隔性主要是反射、散射与吸收,并且粒径对于 TiO₂ 的抗紫外能力有重要影响。填料含量为 0.2% 时,薄膜在中波紫外和长波紫外段的平均吸收率由 0 增加到 50% 和 37%,平均可见光透过率下降到 82%。当纳米填料含量继续增加到 0.5%,1%,2% 时,材料的紫外吸收率随之升高,在中波紫外段均达到 99% 以上,长波段紫外吸收率随含量增加而少量提高, TiO₂ 含量为 2% 的薄膜的平均紫外吸收率可达到 99.7%,但材料透明性大幅下降(由图 6 所得)。结果表明在负载量为 2% 以下的 PMMA/ 纳米 TiO₂ 复合材料的紫外吸收性能随填料含量的增加而提高,但会对材料的透明性有不利影响。结合上部分 SEM 结果分析,这是因为在纳米填料低负载量的情况下,此时填料含量是材料的紫外吸收性能主要影响因素,分散性对薄膜的影响比较小,但由于纳米 TiO₂ 尺寸团聚体与 PMMA 的折射率存在较大差异造成光散射从而降低透明性。纳米 TiO₂ 含量为 1% 和 2% 的单层和 512 层薄膜紫外吸收性能对比如图 7 所示。

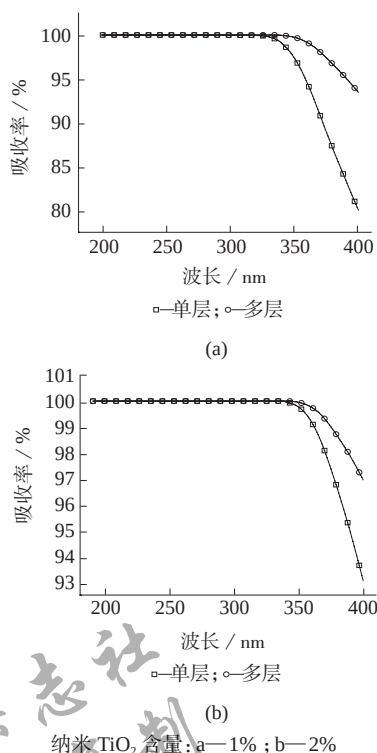


图7 单层和多层 PMMA 复合材料的紫外吸收光谱图

对于相同填料含量相同的 PMMA/ 纳米 TiO₂ 复合材料,微流层层数的增加会提高薄膜的紫外吸收率。通过 SEM 结果可知,微纳层叠工艺能够有效提高纳米 TiO₂ 在基体 PMMA 中的分散性,通过剪切力将大尺寸的团聚体破碎提高使得分散均匀,从而使得相同填料负载的条件下,分散均匀性促进薄膜的抗紫外性能。单层薄膜中纳米 TiO₂ 形成大粒径的团聚体,此时复合薄膜最紫外线主要是反射与散射,而多层薄膜具有更好的分散性以及小粒径填料,不仅能够散射、反射紫外线,还能够吸收紫外线,使得抗紫外性能优于单层。同时,由于多层薄膜的微层厚度达到了微米级,在结构上形成了大量的层间界面,这也对紫外线的透过起到多次阻碍的效果。

2.3 纳米 TiO₂ 含量对复合材料流变性能的影响

图 8 为剪切速率对不同纳米 TiO₂ 含量的 PMMA 复合材料剪切黏度的影响,显示出了假塑性流体的剪切黏度会随着剪切速率的增加而下降,是因为 PMMA 在高剪切的作用下其中的大分子链出现了解取向或者解缠绕从而降低了体系黏度。在低剪切速率的条件下,纳米 TiO₂ 含量的增加使得剪切黏度随着填料含量的增加而提升,其中的聚合物在熔融状态下的纠缠度提升从而增加了熔体强度。对

挤出加工的工艺来说,纳米 TiO₂ 提升了熔体强度有利于纳米复合材料薄膜的成型。在剪切速率过高的情况下,不同纳米 TiO₂ 的添加量对体系剪切黏度的影响较小。

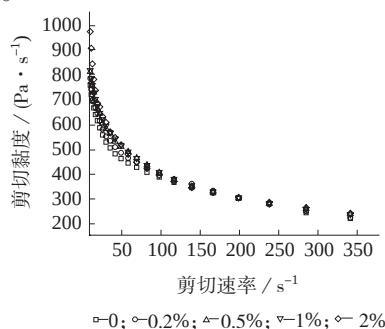


图8 不同纳米 TiO₂ 含量时 PMMA 复合材料的流变性能

3 结论

通过实验室自主研发的微纳层叠挤出实验设备制备出具有微层结构的 PMMA / 纳米 TiO₂ 多层薄膜,对其微观形貌、紫外吸收性能和流变性能进行了表征,得到以下结论:

(1) 扭转层叠器中形成的剪切力能够促进纳米 TiO₂ 在 PMMA 的分散均匀性,通过微纳层叠设备挤出的 PMMA / 纳米 TiO₂ 多层薄膜纳米粒子的分散性优于单层薄膜,团聚体的尺寸明显减小。

(2) 在纳米 TiO₂ 含量为 0%~2% 范围内,PMMA / 纳米 TiO₂ 薄膜的紫外吸收性能随着填料含量的增加而提高,含量为 2% 的薄膜的平均紫外吸收率可达到 99.7%,但薄膜的可见光透过率会随之下降。

(3) 对比 1 层和 512 层的 PMMA / 纳米 TiO₂ 薄膜,微纳层叠设备形成的微层结构能够提高薄膜的抗紫外性能。

(4) 在低剪切速率的条件下,纳米 TiO₂ 的加入提高了 PMMA / 纳米 TiO₂ 体系的剪切黏度。

参考文献

- [1] 程军. 通用塑料手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
Cheng Jun. A handbook of common plastics[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2007.
- [2] Nikolaidis A K, Achillas D S, Karayannidis G P. Synthesis and characterization of PMMA / organomodified montmorillonite nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization[J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(2):571-579.
- [3] 廖有为, 吴志高, 徐凤. 新型 PMMA 防护涂料技术及应用进展 [J]. 中国涂料, 2010, 25(7):23-27.
Liao Youwei, Wu Zhigao, Xu Feng. Progress of new PMMA protective coatings technology and use[J]. China Coating, 2010, 25(7):23-27.
- [4] Demir M M, Koynov K, Ümit Akbey, et al. Optical properties of composites of PMMA and surface-modified zincite nanoparticles[J]. Macromolecules, 2007, 40(4):1 089-1 100.
- [5] Zhang Yewei, Zhuang Shendong, Xu Xiaoyong, et al. Transparent and UV-shielding ZnO@PMMA nanocomposite films[J]. Optical Materials, 2013, 36(2):169-172.
- [6] 包丽萍, 杨延钊, 韦学臣, 等. PMMA / 蒙脱土纳米复合材料的制备及其阻燃性能 [J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2003, 24(4):351-353.
Bao Liping, Yang Yanzhao, Wei Xuechen, et al. Study on flame retarded PMMA / montmorillonite nanocomposite[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Sciences, 2003, 24(4):351-353.
- [7] 邓卫斌, 朱瑞, 李军, 等. 碳纳米管 / 聚氨酯导电复合材料研究进展 [J]. 塑料工业, 2018, 46(8):1-7.
Deng Weibin, Zhu Rui, Li Jun, et al. Research progress of carbon nanotubes / polyurethane conductive composites[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(8):1-7.
- [8] Fu H P, Hong R Y, Zhang Y J, et al. Preparation and properties investigation of PMMA / silica composites derived from silicic acid[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2009, 20(2):84-91.
- [9] Yang F, Nelson G L. PMMA / silica nanocomposite studies: Synthesis and properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(6):3 844-3 850.
- [10] Hammani S, Barhoum A, Bechelany M. Fabrication of PMMA / ZnO nanocomposite: effect of high nanoparticles loading on the optical and thermal properties[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(3):1911-1921.
- [11] 姚超, 高国生, 林西平, 等. 硅烷偶联剂对纳米二氧化钛表面改性的研究 [J]. 无机材料学报, 2006, 21(2):315-321.
Yao Chao, Gao Guosheng, Lin Xiping, et al. Surface modification of nanosized TiO₂ with silane coupling reagent[J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(2):315-321.
- [12] 祖庸雷, 闫盈, 俞行. 新型防晒剂——纳米二氧化钛 [J]. 化工新型材料, 1998(6):26-30.
Zu Yonglei, Yan Ying, Yu Xing. New sunscreen agent—nanotitanium dioxide[J]. New Chemical Materials, 1998(6):26-30.
- [13] 北京化工大学. 一种层数可调的纳米层叠复合材料制备装置: CN102601961A[P]. 2012-07-25
Beijing University of Chemical Technology. A preparation device with adjustable layer number for nano-laminated composite materials: CN102601961A[P]. 2012-07-25
- [14] 刘程林, 杨卫民, 焦志伟, 等. 成型加工工艺条件对蒙脱土在聚丙烯基体中分散的影响 [J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2016, 43(6):36-41.
Liu Chenglin, Yang Weimin, Jiao Zhiwei et al. Study of the controllable dispersion of polypropylene / montmorillonite nanocomposites[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2016, 43(6):36-41.