



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117229552 B

(45) 授权公告日 2025.04.25

(21) 申请号 202311190916.3

C08L 69/00 (2006.01)

(22) 申请日 2023.09.15

C09D 133/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C09D 7/61 (2018.01)

申请公布号 CN 117229552 A

C09D 7/65 (2018.01)

(43) 申请公布日 2023.12.15

## (56) 对比文件

CN 109180983 A, 2019.01.11

(73) 专利权人 海南大学

CN 115433321 A, 2022.12.06

地址 570228 海南省海口市人民大道58号

审查员 任淑杰

(72) 发明人 尹学琼 杨旭冰 秦梓喻 刘钟馨  
王敦(74) 专利代理机构 北京首捷专利代理有限公司  
11873  
专利代理人 赵红欣

(51) Int.Cl.

C08J 7/04 (2020.01)

权利要求书2页 说明书11页 附图4页

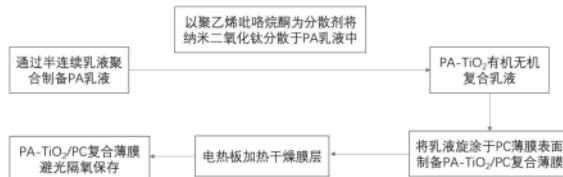
G02B 1/14 (2015.01)

## (54) 发明名称

一种聚碳酸酯基光学级保护薄膜及其制备  
方法与应用

## (57) 摘要

本发明属于材料制备技术领域,具体提供了一种聚碳酸酯基光学级保护薄膜及其制备方法。通过以聚碳酸酯薄膜(PC)为基,以半连续乳液聚合法制备聚丙烯酸酯(PA)乳液,并使用分散剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)将纳米二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)均匀分散于PA乳液中;通过表面改性技术利用旋涂法在PC薄膜表面制备PA-纳米TiO<sub>2</sub>改性膜层,并通过电热板烤干改性膜层得到。本工艺制备的材料可以在保持PC薄膜的高透光基础上提升复合薄膜材料的抗紫外性能和表面硬度。



1. 一种聚碳酸酯基光学级保护薄膜的制备方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

以半连续乳液聚合法制备聚丙烯酸酯PA乳液,并使用分散剂聚乙烯吡咯烷酮PVP将纳米二氧化钛TiO<sub>2</sub>均匀分散于PA乳液中;通过表面改性技术利用旋涂法在PC薄膜表面制备PA-纳米TiO<sub>2</sub>改性膜层,并通过电热板烤干所述PA-纳米TiO<sub>2</sub>改性膜层得到所述聚碳酸酯基光学级保护薄膜;

以半连续乳液聚合法制备聚丙烯酸酯PA乳液,具体包括如下步骤:

(1) 制备预乳液:

将去离子水与十二烷基硫酸钠SDS、烷基酚聚氧乙烯醚OP-10混匀,再加入单体甲基丙烯酸甲酯MMA、丙烯酸丁酯BA和丙烯酸AA,在室温下搅拌混合以获得预乳液;

(2) 制备种子乳:

将去离子水与十二烷基硫酸钠SDS、烷基酚聚氧乙烯醚OP-10、碳酸氢钠NaHCO<sub>3</sub>在80°C下搅拌均匀,形成种子乳;

(3) 制备水性聚丙烯酸酯乳液:

用25 g去离子水溶解0.3 g过硫酸钾KPS得到引发剂溶液,将引发剂和预乳液的1/3滴入种子乳中,待滴入完成后反应持续1小时;随后将剩余的预乳液和引发剂滴加到种子乳中,滴入持续2小时;待反应结束后冷却至室温,并过滤得到水性聚丙烯酸酯乳液;

步骤(1)中,所述十二烷基硫酸钠SDS与烷基酚聚氧乙烯醚OP-10的质量比为2:1,所述甲基丙烯酸甲酯MMA与丙烯酸丁酯BA的质量比为1:1~1:2,所述甲基丙烯酸甲酯MMA与丙烯酸AA的质量比为1:10;

所述纳米二氧化钛TiO<sub>2</sub>的添加量为聚丙烯酸酯PA乳液单体质量的0.01%~0.3%。

2. 根据权利要求1所述的一种聚碳酸酯基光学级保护薄膜的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述十二烷基硫酸钠SDS与烷基酚聚氧乙烯醚OP-10的质量比为2:1。

3. 根据权利要求1所述的一种聚碳酸酯基光学级保护薄膜的制备方法,其特征在于,步骤(3)中的反应温度为80°C,滴加速率为0.5ml/min。

4. 根据权利要求1所述的一种聚碳酸酯基光学级保护薄膜的制备方法,其特征在于,通过表面改性技术利用旋涂法在PC薄膜表面制备PA-纳米TiO<sub>2</sub>改性膜层的具体操作如下:

利用聚乙烯吡咯烷酮溶液将纳米二氧化钛TiO<sub>2</sub>均匀稳定分散于经调节过pH的聚丙烯酸酯PA乳液中得到复合乳液;利用旋涂机将所述复合乳液旋涂于经过预处理的PC薄膜表面,随后烘干即得所述PA-纳米TiO<sub>2</sub>改性膜。

5. 根据权利要求4所述的一种聚碳酸酯基光学级保护薄膜的制备方法,其特征在于,PC薄膜表面预处理操作如下:

剪裁出5 cm×5 cm厚度相对均一的PC薄膜;对剪裁的PC薄膜进行超声清洗,随后用去离子水、乙醇交替清洗,经烘干得到。

6. 根据权利要求4所述的一种聚碳酸酯基光学级保护薄膜的制备方法,其特征在于,所述旋涂机旋涂工艺参数如下:

旋涂速度为800 rpm;加速度为100 rpm/s;旋涂时间为10 s。

7. 一种如权利要求1所述方法制备的聚碳酸酯基光学级保护薄膜,其特征在于,所述聚碳酸酯基光学级保护薄膜的材质为PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜。

8. 一种如权利要求1所述方法制备的聚碳酸酯基光学级保护薄膜或如权利要求7所述

聚碳酸酯基光学级保护薄膜在电子显示屏中的应用。

## 一种聚碳酸酯基光学级保护薄膜及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于材料制备技术领域,涉及一种聚碳酸酯基光学级保护薄膜的制备方法,具体涉及一种高透光、抗紫外、高表面硬度聚碳酸酯基光学级保护薄膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 面对日益进步的科技需求与汽车数字化、网络化的发展,更大的视频和触摸屏被需要,由于单一PC光学级薄膜材料易被紫外光氧化而出现泛黄现象,同时,作为电子显示屏PC薄膜表面硬度相对较低,使用过程中易被刮花无法满足电子显示屏保护材料的性能要求,因此制备和开发符合性能需求即制备兼具高透光度、紫外防护和高表面硬度的不易氧化变色、耐磨的应用于车载等电子显示屏的PC薄膜具有重要意义,成为开发高性能聚碳酸酯材料的一种重要方向。

[0003] 此外,虽然聚丙烯酸酯(PA)乳液成膜性佳、透光度好、在PC薄膜表面附着性强,但其抗紫外性能并不突出。

[0004] 因此,如何提供一种兼备抗紫外性能与增强表面硬度提高耐磨性的高透光度复合薄膜体系便成为了本领域技术人员亟待解决的技术难题。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明公开提供了一种聚碳酸酯基光学级保护薄膜材料的制备方法,旨在解决现有的PC薄膜材料抗紫外及耐刮花性能差,无法满足目前市场对PC基光学薄膜的多样化需求的问题。

[0006] 需要说明的是,在保持PC薄膜原有高透光性能的前提下,解决以上技术问题的常用方法是表面改性,即在其表面制备防护或功能涂层,提高材料的抗紫外、耐磨等综合性能。聚合物表面与界面的改性研究是高分子材料科学与工程的主要研究领域之一。通过化学或物理的改性技术,在聚合物表面涂覆功能涂层是当前备受关注提升基体性能、促进制品功能化发展的新兴途径。

[0007] 而,在改性物质的选择中粒径在10-100nm的纳米TiO<sub>2</sub>为目前良好的无机紫外吸收屏蔽剂,其屏蔽紫外线的原理是吸收和散射紫外线,纳米级粒子特殊的量子尺寸效应可使光吸收带蓝移,产生紫外吸收的波长范围加宽。当材料表面受到紫外线的照射时,价带上的电子吸收紫外线后被激发到导带上,同时产生了空穴-电子对,空穴电子对又重新复合并将其转换为热能,因此具有吸收紫外线的功能,并且纳米TiO<sub>2</sub>的尺寸远小于紫外线的波长,纳米粒子可散射作用于其上的紫外光,从而减少照射方向的紫外线强度。同时二氧化钛作为膜层能够增加薄膜表面硬度,提高耐磨性。

[0008] 据此,本发明通过制备PA-纳米TiO<sub>2</sub>改性膜层使改性体系兼备抗紫外性能、增强表面硬度及提高耐磨性,具体是以聚碳酸酯薄膜(PC)为基,以半连续乳液聚合法制备聚丙烯酸酯(PA)乳液,使用分散剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)将纳米二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)均匀分散于PA乳液中;通过表面改性技术利用旋涂法在PC薄膜表面制备PA-纳米TiO<sub>2</sub>改性膜层,通过电热板

烤干改性膜层。本工艺所制备材料可以在保持PC薄膜的高透光基础上提升复合薄膜材料的抗紫外性能和表面硬度。

[0009] 为了实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0010] 一种聚碳酸酯基光学级保护薄膜的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0011] 以半连续乳液聚合法制备聚丙烯酸酯PA乳液,并使用分散剂聚乙烯吡咯烷酮PVP将纳米二氧化钛TiO<sub>2</sub>均匀分散于PA乳液中;通过表面改性技术利用旋涂法在PC薄膜表面制备PA-纳米TiO<sub>2</sub>改性膜层,并通过电热板烤干所述PA-纳米TiO<sub>2</sub>改性膜层得到所述聚碳酸酯基光学级保护薄膜。

[0012] 可选地,以半连续乳液聚合法制备聚丙烯酸酯PA乳液,具体包括如下步骤:

[0013] (1)制备预乳液:

[0014] 将30~40g去离子水与十二烷基硫酸钠SDS、烷基酚聚氧乙烯醚OP-10混匀,再加入甲基丙烯酸甲酯MMA、丙烯酸丁酯BA和丙烯酸AA,在室温下搅拌混合以获得预乳液;

[0015] (2)制备种子乳液:

[0016] 将10~18g去离子水与0.5~1.0gSDS和OP-10、0.25g碳酸氢钠NaHCO<sub>3</sub>在80°C下搅拌均匀,形成种子乳;其中,SDS和OP-10的质量比为2:1;

[0017] (3)制备水性聚丙烯酸酯乳液:

[0018] 用25g去离子水溶解0.3g过硫酸钾KPS得到引发剂溶液,将引发剂和预乳液的1/3滴入种子乳中,待滴入完成后反应持续1小时;随后将剩余的预乳液和引发剂滴加到种子乳中,滴入持续2小时;待反应结束后冷却至室温,并过滤得到水性聚丙烯酸酯乳液。

[0019] 需要说明的是,“将引发剂和预乳液的1/3滴入种子乳中”指分别配制预乳液与引发剂在两个烧杯中,用两个漏斗各称取1/3体积分别缓慢滴入种子乳中。

[0020] 可选地,MMA质量为15~23g,MMA与BA的质量比为1:1~1:2,MMA与AA的质量比为1:10;SDS质量为0.5~1g,SDS与OP-10的质量比为2:1。

[0021] 可选地,所述步骤(3)中的反应温度为80°C,滴加速率为0.5ml/min。

[0022] 进一步地,两次滴加速率均是0.5ml/min;其中,第一次滴加是滴加1/3加料持续1h,待第一次加料结束后80°C反应1h,也即第一个阶段持续2h;第二次滴加是滴加剩下的2/3加料持续2h,待加料结束后80°C反应2h,也即第二个阶段持续4个小时。

[0023] 可选地,通过表面改性技术利用旋涂法在PC薄膜表面制备PA-纳米TiO<sub>2</sub>改性膜层的具体操作如下:

[0024] 利用聚乙烯吡咯烷酮溶液将纳米TiO<sub>2</sub>均匀稳定分散于经调节过pH的PA乳液中得到复合乳液;利用旋涂机将所述复合乳液旋涂于经过预处理的PC薄膜表面,随后烘干即得所述PA-纳米TiO<sub>2</sub>改性膜。

[0025] 进一步地,用氨水调节PA乳液pH值至8~9,且所述纳米TiO<sub>2</sub>的添加量为PA乳液单体质量的0.01%~0.3%,及所述PC薄膜表面预处理操作如下:

[0026] 剪裁出5cm×5cm厚度相对均一的PC薄膜;对剪裁的PC薄膜进行超声清洗,随后用去离子水、乙醇交替清洗,经烘干得到。

[0027] 进一步地,所述旋涂机旋涂工艺参数如下:

[0028] 旋涂速度为800rpm;加速度为100rpm/s;旋涂时间为10s。

[0029] 本发明还请求保护利用上述方法制备的聚碳酸酯基光学级保护薄膜,所述聚碳酸

酯基光学级保护薄膜的材质为PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜。

[0030] 且,本发明请求保护利用上述方法制备的聚碳酸酯基光学级保护薄膜在电子显示屏中的应用。

[0031] 经由上述的技术方案可知,与现有技术相比,本发明提供的一种聚碳酸酯基光学级保护薄膜材料及其制备方法与应用,具有如下优异效果:

[0032] 1) 本发明通过选择相容性极佳的聚乙烯吡咯烷酮解决了有机无机体系不相容,使纳米二氧化钛均匀稳定分散于有机聚丙烯酸酯,提高膜层透光度、抗紫外能力、延展性及表面硬度,解决了PC薄膜自身容易紫外老化发黄问题;

[0033] 2) 通过本发明制备的PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜可以保持PC薄膜高透光性质并且透光度有所提升能够满足高透光度的应用需求

[0034] 3) 本发明利用相容性极佳的聚乙烯吡咯烷酮和水溶性聚丙烯酸酯体系,绿色环保无毒,成本低,有利于工业生产。

## 附图说明

[0035] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

[0036] 图1为本发明所述聚碳酸酯基光学级保护薄膜的制备工艺流程图。

[0037] 图2为PA乳液红外光谱图。

[0038] 图3为PA乳液(a)与PA-TiO<sub>2</sub>复合乳液(b)的粒径分布图。

[0039] 图4为PC、PA/PC、PA-0.1%TiO<sub>2</sub>/PC膜透光度对比图。

[0040] 图5为PC、PA-TiO<sub>2</sub>/PC经老化24h(a)、48h(b)、120h(c)后的膜透光度对比图。

[0041] 图6为PC、PA-TiO<sub>2</sub>/PC老化0、24、48、120h膜黄色指数YI图。

[0042] 图7为PC、PA/PC、PA-TiO<sub>2</sub>/PC老化前后的断裂伸长率对比图。

[0043] 图8为PC、PA/PC、PA-TiO<sub>2</sub>/PC老化后的应力应变曲线。

[0044] 图9为PA-TiO<sub>2</sub>/PC表面硬度测试图。

## 具体实施方式

[0045] 下面将结合本发明实施例及说明书附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0046] 本发明实施例公开了一种聚碳酸酯基光学级保护薄膜材料的制备方法。

[0047] 为更好地理解本发明,下面通过以下实施例对本发明作进一步具体的阐述,但不可理解为对本发明的限定,对于本领域的技术人员根据上述发明内容所作的一些非本质的改进与调整,也视为落在本发明的保护范围内。

[0048] 下面,将结合具体实施例,对本发明的技术方案作进一步的说明。

[0049] 实施例1

- [0050] 一种聚碳酸酯基光学级保护薄膜的制备方法,具体包括如下步骤:
- [0051] 1、PC薄膜进行预处理:
- [0052] 切片:使用裁纸机剪裁出5cm×5cm厚度相对均一的PC薄膜,每组薄膜厚度相差2μm以内。
- [0053] 超声:对剪裁好的PC样品进行超声清洗,目的如下:
- [0054] 一是对PC薄膜表面清洗以去除表面上的污垢与颗粒;
- [0055] 二是对PC薄膜的表面起到活化基床的作用;
- [0056] 原理是通过超声波的机械振动和流体作用力将PC薄膜表面的氧化物去除以活化其表面基床。
- [0057] 清洗:先使用去离子水进行冲洗去除表面的杂质与污垢,然后使用乙醇润洗去除表面的有机脏污,最后再用去离子水冲洗去除残留的乙醇和其他杂质。
- [0058] 烘干:将处理好的PC薄膜分组放置于烘箱中进行烘干。
- [0059] 2、聚丙烯酸酯乳液的制备
- [0060] 将30g去离子水、0.5g十二烷基硫酸钠SDS、0.25g烷基酚聚氧乙烯醚OP-10混匀于烧杯中,再加入23g甲基丙烯酸甲酯MMA、30g丙烯酸丁酯BA和2.3g丙烯酸AA,在室温下充分搅拌混合以获得均匀的预乳液。
- [0061] 将制备好的预乳状液放置于磁力搅拌器上,以维持均匀;随后将15g去离子水、0.36g SDS、0.18g OP-10、0.25g碳酸氢钠NaHCO<sub>3</sub>在常温下于三颈烧瓶搅拌均匀,并利用集热式恒温加热磁力搅拌器使体系搅拌升温至80°C,形成种子乳。
- [0062] 用25g去离子水溶解0.3g过硫酸钾KPS得到引发剂溶液,将引发剂和预乳液的1/3滴入种子乳胶中,滴入时间为1小时,待滴入完成后反应持续1小时;待反应结束后将剩余的预乳液和引发剂滴加到种子乳中,滴入持续2小时。
- [0063] 聚合反应在80°C下持续2小时,反应结束后样品冷却到室温;通过200目筛网过滤得到水性聚丙烯酸酯乳液;最后将水性聚丙烯酸酯乳液转移至烧杯中,用氨水NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O调节乳液pH值至8~9,待完成调节后,记录最终的pH值。
- [0064] 3、PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜制备
- [0065] 利用聚乙烯吡咯烷酮PVP溶液将PA乳液单体质量的0.01%二氧化钛TiO<sub>2</sub>均匀稳定分散于经调节过pH的PA乳液中得到复合乳液;利用旋涂机将复合乳液旋涂于经过预处理的PC薄膜表面,优化实验参数,选定膜层制备参数:速度800rpm;加速度100rpm/s;时间10s;结束后将样品取出并放置于烤胶机上烘干,并在干燥后避光隔氧保存。
- [0066] 实施例2
- [0067] 1、PC薄膜进行预处理:
- [0068] 切片:使用裁纸机剪裁出5cm×5cm厚度相对均一的PC薄膜,每组薄膜厚度相差2μm以内。
- [0069] 超声:对剪裁好的PC样品进行超声清洗,目的如下:
- [0070] 一是对PC薄膜表面清洗以去除表面上的污垢与颗粒;
- [0071] 二是对PC薄膜的表面起到活化基床的作用;
- [0072] 原理是通过超声波的机械振动和流体作用力将PC薄膜表面的氧化物去除以活化其表面基床。

[0073] 清洗:先使用去离子水进行冲洗去除表面的杂质与污垢,然后使用乙醇润洗去除表面的有机脏污,最后再用去离子水冲洗去除残留的乙醇和其他杂质。

[0074] 烘干:将处理好的PC薄膜分组放置于烘箱中进行烘干。

[0075] 2、聚丙烯酸酯乳液的制备

[0076] 将40g去离子水、0.65g十二烷基硫酸钠SDS、0.325g烷基酚聚氧乙烯醚OP-10混匀于烧杯中,再加入15g甲基丙烯酸甲酯MMA、36g丙烯酸丁酯BA和1.5g丙烯酸AA,在室温下充分搅拌混合以获得均匀的预乳液。

[0077] 将制备好的预乳状液放置于磁力搅拌器上,以维持均匀;随后将15g去离子水、0.38g SDS、0.16g OP-10、0.25g碳酸氢钠NaHCO<sub>3</sub>在常温下于三颈烧瓶搅拌均匀,并利用集热式恒温加热磁力搅拌器使体系搅拌升温至80°C,形成种子乳液。

[0078] 用25g去离子水溶解0.3g过硫酸钾KPS得到引发剂溶液,将引发剂和预乳液的1/3滴入种子乳胶中,滴入时间为1小时,待滴入完成后反应持续1小时;待反应结束后将剩余的预乳液和引发剂滴加到种子乳中,滴入持续2小时。

[0079] 聚合反应在80°C下持续2小时,反应结束后样品冷却到室温;通过200目筛网过滤得到水性聚丙烯酸酯乳液;最后将水性聚丙烯酸酯乳液转移至烧杯中,用氨水NH<sub>3</sub> • H<sub>2</sub>O调节乳液pH值至8~9,待完成调节后,记录最终的pH值。

[0080] 3、PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜制备

[0081] 利用聚乙烯吡咯烷酮PVP溶液将PA乳液单体质量的0.05%二氧化钛TiO<sub>2</sub>均匀稳定分散于经调节过pH的PA乳液中得到复合乳液;利用旋涂机将复合乳液旋涂于经过预处理的PC薄膜表面,优化实验参数,选定膜层制备参数:速度800rpm;加速度100rpm/s;时间10s;结束后将样品取出并放置于烤胶机上烘干,并在干燥后避光隔氧保存。

[0082] 实施例3

[0083] 1、PC薄膜进行预处理:

[0084] 切片:使用裁纸机剪裁出5cm×5cm厚度相对均一的PC薄膜,每组薄膜厚度相差2μm以内。

[0085] 超声:对剪裁好的PC样品进行超声清洗,目的如下:

[0086] 一是对PC薄膜表面清洗以去除表面上的污垢与颗粒;

[0087] 二是对PC薄膜的表面起到活化基床的作用;

[0088] 原理是通过超声波的机械振动和流体作用力将PC薄膜表面的氧化物去除以活化其表面基床。

[0089] 清洗:先使用去离子水进行冲洗去除表面的杂质与污垢,然后使用乙醇润洗去除表面的有机脏污,最后再用去离子水冲洗去除残留的乙醇和其他杂质。

[0090] 烘干:将处理好的PC薄膜分组放置于烘箱中进行烘干。

[0091] 2、聚丙烯酸酯乳液的制备

[0092] 将40g去离子水、0.72g十二烷基硫酸钠SDS、0.36g烷基酚聚氧乙烯醚OP-10混匀于烧杯中,再加入20g甲基丙烯酸甲酯MMA、30g丙烯酸丁酯BA和2g丙烯酸AA,在室温下充分搅拌混合以获得均匀的预乳液。

[0093] 将制备好的预乳状液放置于磁力搅拌器上,以维持均匀;随后将15g去离子水、0.48g SDS、0.24g OP-10、0.25g碳酸氢钠NaHCO<sub>3</sub>在常温下于三颈烧瓶搅拌均匀,并利用集

热式恒温加热磁力搅拌器使体系搅拌升温至80°C,形成种子乳。

[0094] 用25g去离子水溶解0.3g过硫酸钾KPS得到引发剂溶液,将引发剂和预乳液的1/3滴入种子乳胶中,滴入时间为1小时,待滴入完成后反应持续1小时;待反应结束后将剩余的预乳液和引发剂滴加到种子乳中,滴入持续2小时。

[0095] 聚合反应在80°C下持续2小时,反应结束后样品冷却到室温;通过200目筛网过滤得到水性聚丙烯酸酯乳液;最后将水性聚丙烯酸酯乳液转移至烧杯中,用氨水NH<sub>3</sub> • H<sub>2</sub>O调节乳液pH值至8~9,待完成调节后,记录最终的pH值。

[0096] 3、PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜制备

[0097] 利用聚乙烯吡咯烷酮PVP溶液将PA乳液单体质量的0.1%二氧化钛TiO<sub>2</sub>均匀稳定分散于经调节过pH的PA乳液中得到复合乳液;利用旋涂机将复合乳液旋涂于经过预处理的PC薄膜表面,优化实验参数,选定膜层制备参数:速度800rpm;加速度100rpm/s;时间10s;结束后将样品取出并放置于烤胶机上烘干,并在干燥后避光隔氧保存。

[0098] 实施例4

[0099] 1、PC薄膜进行预处理:

[0100] 切片:使用裁纸机剪裁出5cm×5cm厚度相对均一的PC薄膜,每组薄膜厚度相差2μm以内。

[0101] 超声:对剪裁好的PC样品进行超声清洗,目的如下:

[0102] 一是对PC薄膜表面清洗以去除表面上的污垢与颗粒;

[0103] 二是对PC薄膜的表面起到活化基床的作用;

[0104] 原理是通过超声波的机械振动和流体作用力将PC薄膜表面的氧化物去除以活化其表面基床。

[0105] 清洗:先使用去离子水进行冲洗去除表面的杂质与污垢,然后使用乙醇润洗去除表面的有机脏污,最后再用去离子水冲洗去除残留的乙醇和其他杂质。

[0106] 烘干:将处理好的PC薄膜分组放置于烘箱中进行烘干。

[0107] 2、聚丙烯酸酯乳液的制备

[0108] 将40g去离子水、0.36g十二烷基硫酸钠SDS、0.18g烷基酚聚氧乙烯醚OP-10混匀于烧杯中,再加入18g甲基丙烯酸甲酯MMA、36g丙烯酸丁酯BA和1.8g丙烯酸AA,在室温下充分搅拌混合以获得均匀的预乳液。

[0109] 将制备好的预乳状液放置于磁力搅拌器上,以维持均匀;随后将15g去离子水、0.5g SDS、0.25g OP-10、0.25g碳酸氢钠NaHCO<sub>3</sub>在常温下于三颈烧瓶搅拌均匀,并利用热式恒温加热磁力搅拌器使体系搅拌升温至80°C,形成种子乳。

[0110] 用25g去离子水溶解0.3g过硫酸钾KPS得到引发剂溶液,将引发剂和预乳液的1/3滴入种子乳胶中,滴入时间为1小时,待滴入完成后反应持续1小时;待反应结束后将剩余的预乳液和引发剂滴加到种子乳中,滴入持续2小时。

[0111] 聚合反应在80°C下持续2小时,反应结束后样品冷却到室温;通过200目筛网过滤得到水性聚丙烯酸酯乳液;最后将水性聚丙烯酸酯乳液转移至烧杯中,用氨水NH<sub>3</sub> • H<sub>2</sub>O调节乳液pH值至8~9,待完成调节后,记录最终的pH值。

[0112] 3、PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜制备

[0113] 利用聚乙烯吡咯烷酮PVP溶液将PA乳液单体质量的0.15%二氧化钛TiO<sub>2</sub>均匀稳定

分散于经调节过pH的PA乳液中得到复合乳液；利用旋涂机将复合乳液旋涂于经过预处理的PC薄膜表面，优化实验参数，选定膜层制备参数：速度800rpm；加速度100rpm/s；时间10s；结束后将样品取出并放置于烤胶机上烘干，并在干燥后避光隔氧保存。

[0114] 实施例5

[0115] 1、PC薄膜进行预处理：

[0116] 切片：使用裁纸机剪裁出5cm×5cm厚度相对均一的PC薄膜，每组薄膜厚度相差2μm以内。

[0117] 超声：对剪裁好的PC样品进行超声清洗，目的如下：

[0118] 一是对PC薄膜表面清洗以去除表面上的污垢与颗粒；

[0119] 二是对PC薄膜的表面起到活化基床的作用；

[0120] 原理是通过超声波的机械振动和流体作用力将PC薄膜表面的氧化物去除以活化其表面基床。

[0121] 清洗：先使用去离子水进行冲洗去除表面的杂质与污垢，然后使用乙醇润洗去除表面的有机脏污，最后再用去离子水冲洗去除残留的乙醇和其他杂质。

[0122] 烘干：将处理好的PC薄膜分组放置于烘箱中进行烘干。

[0123] 2、聚丙烯酸酯乳液的制备

[0124] 将40g去离子水、0.8g十二烷基硫酸钠SDS、0.4g烷基酚聚氧乙烯醚OP-10混匀于烧杯中，再加入23g甲基丙烯酸甲酯MMA、30g丙烯酸丁酯BA和2.3g丙烯酸AA，在室温下充分搅拌混合以获得均匀的预乳液。

[0125] 将制备好的预乳状液放置于磁力搅拌器上，以维持均匀；随后将15g去离子水、0.48g SDS、0.24g OP-10、0.25g碳酸氢钠NaHCO<sub>3</sub>在常温下于三颈烧瓶搅拌均匀，并利用集热式恒温加热磁力搅拌器使体系搅拌升温至80°C，形成种子乳。

[0126] 用25g去离子水溶解0.3g过硫酸钾KPS得到引发剂溶液，将引发剂和预乳液的1/3滴入种子乳胶中，滴入时间为1小时，待滴入完成后反应持续1小时；待反应结束后将剩余的预乳液和引发剂滴加到种子乳中，滴入持续2小时。

[0127] 聚合反应在80°C下持续2小时，反应结束后样品冷却到室温；通过200目筛网过滤得到水性聚丙烯酸酯乳液；最后将水性聚丙烯酸酯乳液转移至烧杯中，用氨水NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O调节乳液pH值至8~9，待完成调节后，记录最终的pH值。

[0128] 3、PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜制备

[0129] 利用聚乙烯吡咯烷酮PVP溶液将PA乳液单体质量的0.18%二氧化钛TiO<sub>2</sub>均匀稳定分散于经调节过pH的PA乳液中得到复合乳液；利用旋涂机将复合乳液旋涂于经过预处理的PC薄膜表面，优化实验参数，选定膜层制备参数：速度800rpm；加速度100rpm/s；时间10s；结束后将样品取出并放置于烤胶机上烘干，并在干燥后避光隔氧保存。

[0130] 实施例7

[0131] 1、PC薄膜进行预处理：

[0132] 切片：使用裁纸机剪裁出5cm×5cm厚度相对均一的PC薄膜，每组薄膜厚度相差2μm以内。

[0133] 超声：对剪裁好的PC样品进行超声清洗，目的如下：

[0134] 一是对PC薄膜表面清洗以去除表面上的污垢与颗粒；

- [0135] 二是对PC薄膜的表面起到活化基床的作用；
- [0136] 原理是通过超声波的机械振动和流体作用力将PC薄膜表面的氧化物去除以活化其表面基床。
- [0137] 清洗：先使用去离子水进行冲洗去除表面的杂质与污垢，然后使用乙醇润洗去除表面的有机脏污，最后再用去离子水冲洗去除残留的乙醇和其他杂质。
- [0138] 烘干：将处理好的PC薄膜分组放置于烘箱中进行烘干。
- [0139] 2、聚丙烯酸酯乳液的制备
- [0140] 将40g去离子水、0.36g十二烷基硫酸钠SDS、0.18g烷基酚聚氧乙烯醚OP-10混匀于烧杯中，再加入18g甲基丙烯酸甲酯MMA、30g丙烯酸丁酯BA和1.8g丙烯酸AA，在室温下充分搅拌混合以获得均匀的预乳液。
- [0141] 将制备好的预乳状液放置于磁力搅拌器上，以维持均匀；随后将15g去离子水、0.5g SDS、0.25g OP-10、0.25g碳酸氢钠 $\text{NaHCO}_3$ 在常温下于三颈烧瓶搅拌均匀，并利用集热式恒温加热磁力搅拌器使体系搅拌升温至80°C，形成种子乳。
- [0142] 用25g去离子水溶解0.3g过硫酸钾KPS得到引发剂溶液，将引发剂和预乳液的1/3滴入种子乳胶中，滴入时间为1小时，待滴入完成后反应持续1小时；待反应结束后将剩余的预乳液和引发剂滴加到种子乳中，滴入持续2小时。
- [0143] 聚合反应在80°C下持续2小时，反应结束后样品冷却到室温；通过200目筛网过滤得到水性聚丙烯酸酯乳液；最后将水性聚丙烯酸酯乳液转移至烧杯中，用氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节乳液pH值至8~9，待完成调节后，记录最终的pH值。
- [0144] 3、PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜制备
- [0145] 利用聚乙烯吡咯烷酮PVP溶液将PA乳液单体质量的0.20%二氧化钛TiO<sub>2</sub>均匀稳定分散于经调节过pH的PA乳液中得到复合乳液；利用旋涂机将复合乳液旋涂于经过预处理的PC薄膜表面，优化实验参数，选定膜层制备参数：速度800rpm；加速度100rpm/s；时间10s；结束后将样品取出并放置于烤胶机上烘干，并在干燥后避光隔氧保存。
- [0146] 实施例8
- [0147] 1、PC薄膜进行预处理：
- [0148] 切片：使用裁纸机剪裁出5cm×5cm厚度相对均一的PC薄膜，每组薄膜厚度相差2μm以内。
- [0149] 超声：对剪裁好的PC样品进行超声清洗，目的如下：
- [0150] 一是对PC薄膜表面清洗以去除表面上的污垢与颗粒；
- [0151] 二是对PC薄膜的表面起到活化基床的作用；
- [0152] 原理是通过超声波的机械振动和流体作用力将PC薄膜表面的氧化物去除以活化其表面基床。
- [0153] 清洗：先使用去离子水进行冲洗去除表面的杂质与污垢，然后使用乙醇润洗去除表面的有机脏污，最后再用去离子水冲洗去除残留的乙醇和其他杂质。
- [0154] 烘干：将处理好的PC薄膜分组放置于烘箱中进行烘干。
- [0155] 2、聚丙烯酸酯乳液的制备
- [0156] 将40g去离子水、0.36g十二烷基硫酸钠SDS、0.18g烷基酚聚氧乙烯醚OP-10混匀于烧杯中，再加入18g甲基丙烯酸甲酯MMA、20g丙烯酸丁酯BA和1.8g丙烯酸AA，在室温下充分

搅拌混合以获得均匀的预乳液。

[0157] 将制备好的预乳状液放置于磁力搅拌器上,以维持均匀;随后将15g去离子水、0.5g SDS、0.25g OP-10、0.25g碳酸氢钠NaHCO<sub>3</sub>在常温下于三颈烧瓶搅拌均匀,并利用集热式恒温加热磁力搅拌器使体系搅拌升温至80°C,形成种子乳。

[0158] 用25g去离子水溶解0.3g过硫酸钾KPS得到引发剂溶液,将引发剂和预乳液的1/3滴入种子乳胶中,滴入时间为1小时,待滴入完成后反应持续1小时;待反应结束后将剩余的预乳液和引发剂滴加到种子乳中,滴入持续2小时。

[0159] 聚合反应在80°C下持续2小时,反应结束后样品冷却到室温;通过200目筛网过滤得到水性聚丙烯酸酯乳液;最后将水性聚丙烯酸酯乳液转移至烧杯中,用氨水NH<sub>3</sub> • H<sub>2</sub>O调节乳液pH值至8~9,待完成调节后,记录最终的pH值。

[0160] 3、PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜制备

[0161] 利用聚乙烯吡咯烷酮PVP溶液将PA乳液单体质量的0.23%二氧化钛TiO<sub>2</sub>均匀稳定分散于经调节过pH的PA乳液中得到复合乳液;利用旋涂机将复合乳液旋涂于经过预处理的PC薄膜表面,优化实验参数,选定膜层制备参数:速度800rpm;加速度100rpm/s;时间10s;结束后将样品取出并放置于烤胶机上烘干,并在干燥后避光隔氧保存。

[0162] 实施例9

[0163] 1、PC薄膜进行预处理:

[0164] 切片:使用裁纸机剪裁出5cm×5cm厚度相对均一的PC薄膜,每组薄膜厚度相差2μm以内。

[0165] 超声:对剪裁好的PC样品进行超声清洗,目的如下:

[0166] 一是对PC薄膜表面清洗以去除表面上的污垢与颗粒;

[0167] 二是对PC薄膜的表面起到活化基床的作用;

[0168] 原理是通过超声波的机械振动和流体作用力将PC薄膜表面的氧化物去除以活化其表面基床。

[0169] 清洗:先使用去离子水进行冲洗去除表面的杂质与污垢,然后使用乙醇润洗去除表面的有机脏污,最后再用去离子水冲洗去除残留的乙醇和其他杂质。

[0170] 烘干:将处理好的PC薄膜分组放置于烘箱中进行烘干。

[0171] 2、聚丙烯酸酯乳液的制备

[0172] 将40g去离子水、0.36g十二烷基硫酸钠SDS、0.18g烷基酚聚氧乙烯醚OP-10混匀于烧杯中,再加入18g甲基丙烯酸甲酯MMA、19g丙烯酸丁酯BA和1.8g丙烯酸AA,在室温下充分搅拌混合以获得均匀的预乳液。

[0173] 将制备好的预乳状液放置于磁力搅拌器上,以维持均匀;随后将15g去离子水、0.5g SDS、0.25g OP-10、0.25g碳酸氢钠NaHCO<sub>3</sub>在常温下于三颈烧瓶搅拌均匀,并利用集热式恒温加热磁力搅拌器使体系搅拌升温至80°C,形成种子乳。

[0174] 用25g去离子水溶解0.3g过硫酸钾KPS得到引发剂溶液,将引发剂和预乳液的1/3滴入种子乳胶中,滴入时间为1小时,待滴入完成后反应持续1小时;待反应结束后将剩余的预乳液和引发剂滴加到种子乳中,滴入持续2小时。

[0175] 聚合反应在80°C下持续2小时,反应结束后样品冷却到室温;通过200目筛网过滤得到水性聚丙烯酸酯乳液;最后将水性聚丙烯酸酯乳液转移至烧杯中,用氨水NH<sub>3</sub> • H<sub>2</sub>O调节

乳液pH值至8~9,待完成调节后,记录最终的pH值。

[0176] 3、PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜制备

[0177] 利用聚乙烯吡咯烷酮PVP溶液将PA乳液单体质量的0.3%二氧化钛TiO<sub>2</sub>均匀稳定分散于经调节过pH的PA乳液中得到复合乳液;利用旋涂机将复合乳液旋涂于经过预处理的PC薄膜表面,优化实验参数,选定膜层制备参数:速度800rpm;加速度100rpm/s;时间10s;结束后将样品取出并放置于烤胶机上烘干,并在干燥后避光隔氧保存。

[0178] 下面,发明人为了进一步突显本发明技术的优异效果,还进行了如下对比实验及性能测定,具体如下:

[0179] 实验1:用于说明PA乳液成功合成

[0180] 取0.5mlPA乳液样品装如样品管中,将液体样品薄涂于溴化钾压片表面;使用傅立叶变换红外光谱仪对PA乳液进行红外光谱测试,以红外光谱图评估PA乳液是否成功合成。如图2所示,图中3443.06cm<sup>-1</sup>处的宽峰对应于O-H拉伸振动,2957cm<sup>-1</sup>和2874.06cm<sup>-1</sup>处的吸收峰对应于-CH<sub>3</sub>的拉伸振动,1731.18cm<sup>-1</sup>处的尖峰对应于单体的C=O拉伸振动,1386~1457cm<sup>-1</sup>处的峰对应于甲基中的C-H弯曲振动,1274.63和1133.14cm<sup>-1</sup>处的峰归属于C-O对称拉伸振动,这是丙烯酸酯类聚合物的特征吸收峰,通过红外特征峰分析PA聚合成功。

[0181] 待PA乳液制备完成后,根据以下步骤计算其单体转化率,并由单体转化成聚合物的程度来评估单体聚合的程度。

[0182] 取一干燥洁净的表面皿并称量其质量,然后将少量(约1.5~2g)的复合乳液平铺于其中,最后放入80°C恒温鼓风干燥箱中烘至恒重。单体转化率C按照式(1)进行计算:

$$[0183] C = \frac{M_3 \times (M_2 - M_0) / (M_1 - M_0) - M_4}{M_5} \times 100\% \quad (1)$$

[0184] 其中,C为单体转化率(%) ,M<sub>0</sub>为表面皿的质量,M<sub>1</sub>为乳液样品和表面皿的质量,M<sub>2</sub>为干燥至恒重后样品和表面皿的总质量,M<sub>3</sub>为配方中原料的总质量,M<sub>4</sub>为配方中不挥发物质的总质量,M<sub>5</sub>为丙烯酸酯单体的总质量。

[0185] 根据实验测得的乳液单体转化率C为91.50%,这表明聚合过程已经相对充分,聚丙烯酸酯的合成较为成功。

[0186] 实验2:用于说明纳米TiO<sub>2</sub>均匀稳定分散于PA乳液中

[0187] 将PA乳液以及PA-TiO<sub>2</sub>复合乳液用去离子水稀释至适合浓度,取3ml稀释后液体加入比色皿中;通过激光粒度分析仪对PA乳液以及PA-TiO<sub>2</sub>复合乳液进行粒径测试得到两种乳液聚散性指数(PDI)为0.053和0.029,数值均较低,表明乳液中颗粒的粒径分布非常窄,颗粒尺寸比较均匀。这种均匀的粒径分布有助于涂覆过程中颗粒的分散性能,从而使得涂层更加均匀,膜层表面质量更高。

[0188] 由图3所示,PA乳液平均粒径(AVE)为93.87nm,而PA-TiO<sub>2</sub>复合乳液AVE仅为105nm,说明二氧化钛在PA乳液中是均匀、稳定分散,未出现团聚现象,这意味着乳液中的颗粒尺寸较小,形成的涂层均匀且紧密。

[0189] 实验3:用于说明PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜的高透光度性

[0190] 利用紫外-可见-近红外分光光度计测试PC、PA-TiO<sub>2</sub>/PC膜层透光度;通过对PC、PA-TiO<sub>2</sub>/PC膜层透光度测试比较,复合纳米TiO<sub>2</sub>的改性膜层透光度可以达到90%透光性能高于改性前纯PC膜层透光度;且透光度高于90%属于高透光膜层适用于光学保护膜层的应

用要求。

[0191] 图4是利用紫外-可见-近红外分光光度计测得的PC、PA/PC、PA-0.1%TiO<sub>2</sub>/PC试样在紫外-近红外-可见光区域的透光度。由图4可见,在透光度较高的PC薄膜表面涂敷上PA及PA-TiO<sub>2</sub>涂层后,试样在紫外-可见光区域的透光度仍然很高,并且大部分波长上还要略高于PC;且改性后仍大于90%,属于高透光。出现上述现象的主要原因是PA可以降低PC薄膜表面的粗糙度,减少了光的散射。

[0192] 实验4:用于说明PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜的抗紫外性能

[0193] 紫外老化试验

[0194] 利用紫外老化箱进行人工加速老化测试验证复合薄膜抗紫外性能;分别取PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜和纯PC薄膜,每组样品制备5个平行样,四个梯度时间即制备20个PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜和20个纯PC薄膜;实验用紫外老化箱荧光紫外灯的波长为280~315nm,灯管功率为40W,灯管长度为1220mm。紫外老化温度:50摄氏度;老化时间:24、48、120h。

[0195] 老化前后透光度对比

[0196] 从图5中老化前透光度改性复合膜均大于纯PC膜且能达到95%;老化后改性复合膜透光度仍大于纯PC薄膜且超过90%,仍属于高透光薄膜范畴。

[0197] 老化前后黄色指数对比

[0198] 由图6中可以看出,试样的黄色指数随着老化时间增加而变大,黄色指数越大,说明材料的变黄程度越高;将PC与PA-TiO<sub>2</sub>/PC试样在不同紫外老化时间下的黄色指数对比可知,随着老化时间增长,相较于改性PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜,纯PC薄膜的黄色指数增加的更多,即纯PC的抗紫外性能不如改性PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜。

[0199] 老化前后力学性能对比

[0200] 如图7可知,紫外老化过程对薄膜的力学性能产生一定的影响,但改性后的薄膜在老化后仍表现出较好的延展性。并由图8可以看到屈服点下降,意味着薄膜在受到较小的外力时即进入塑性形变阶段,改性后薄膜的柔韧性有所提高;而极限强度变化不大,表明改性后的薄膜在抗拉强度方面基本保持不变。从光学性能对比来看,PC薄膜经改性抗紫外老化变色发黄得到了较大的改善,复合薄膜抗紫外性能更强;而且老化后断裂伸长率仍高于PC薄膜这也能证明复合薄膜有抗紫外性能。

[0201] 实验5:用于说明PA-TiO<sub>2</sub>/PC复合薄膜的耐磨性能

[0202] 过铅笔硬度测试评估涂层的耐磨性。在涂层上使用不同硬度的铅笔划痕,从最软的铅笔开始逐渐增加硬度,观察涂层表面的划痕。记录第一个留下可见划痕的铅笔硬度,作为涂层的硬度。如图9所示,通过铅笔硬度计测试得到改性后膜层面硬度从改性前的H提升至2H。

[0203] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

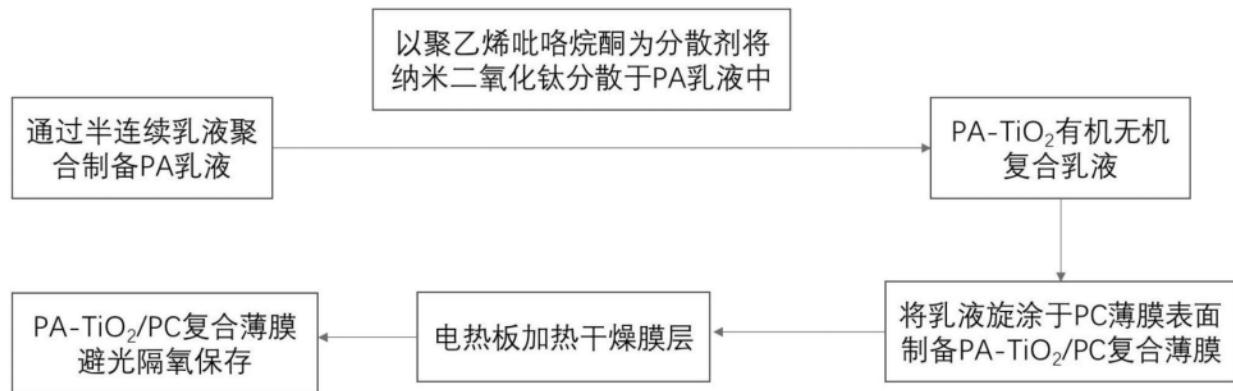


图1

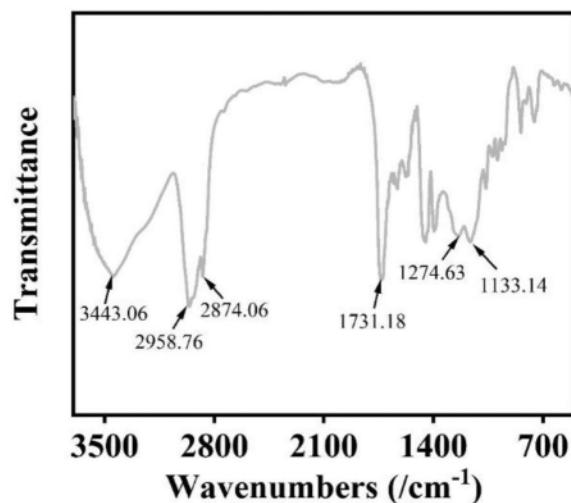


图2

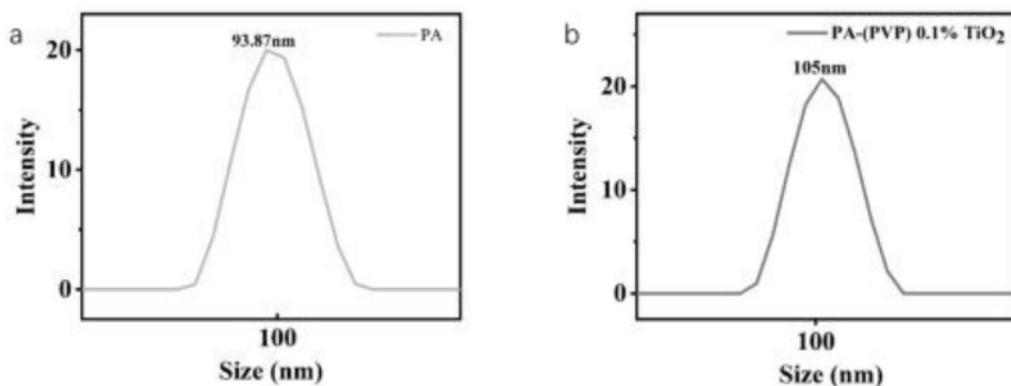


图3

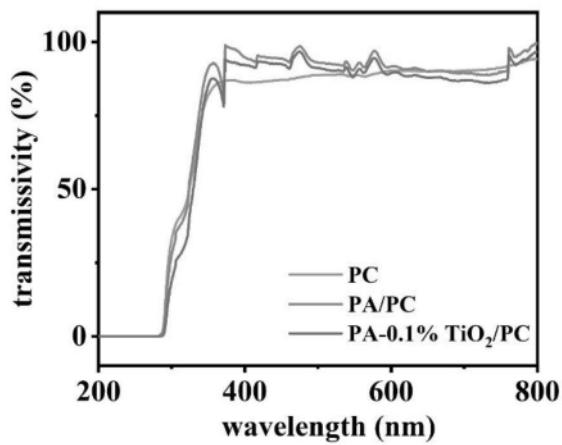


图4

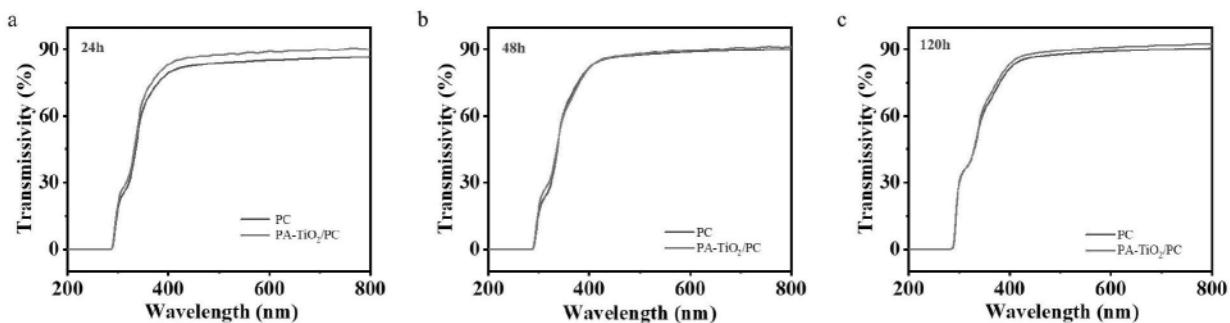


图5

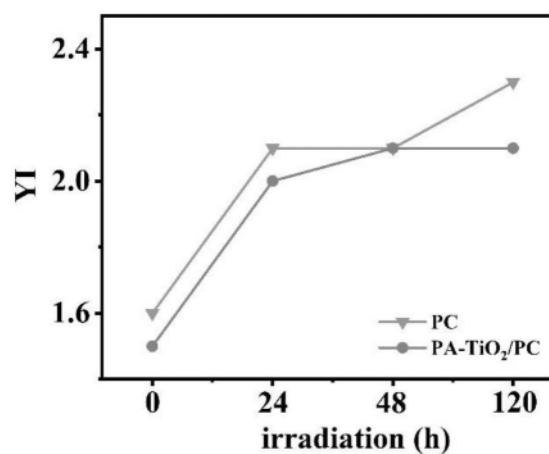


图6

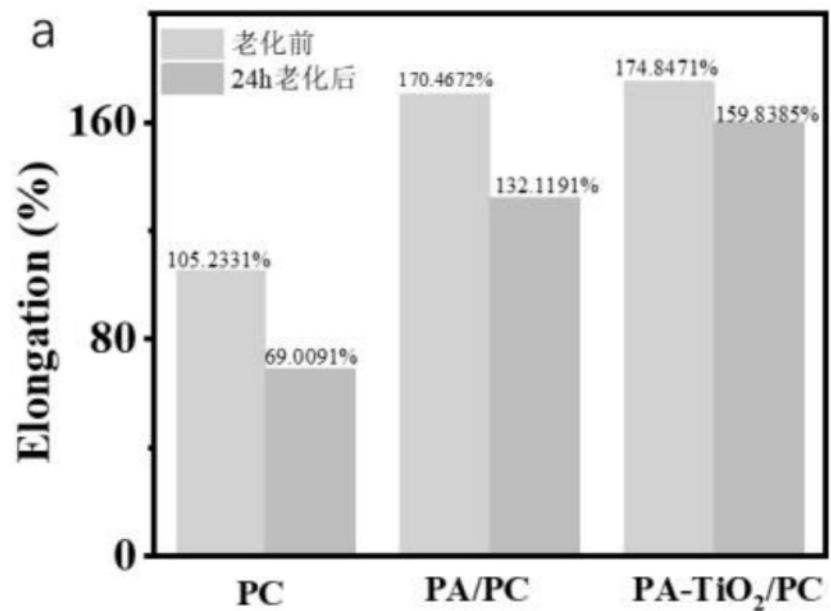


图7

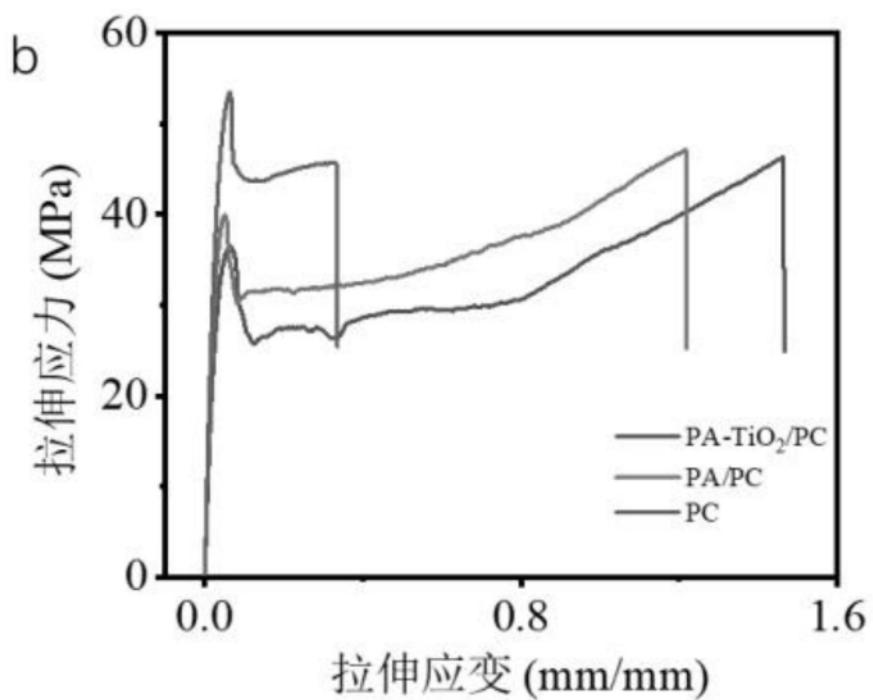


图8

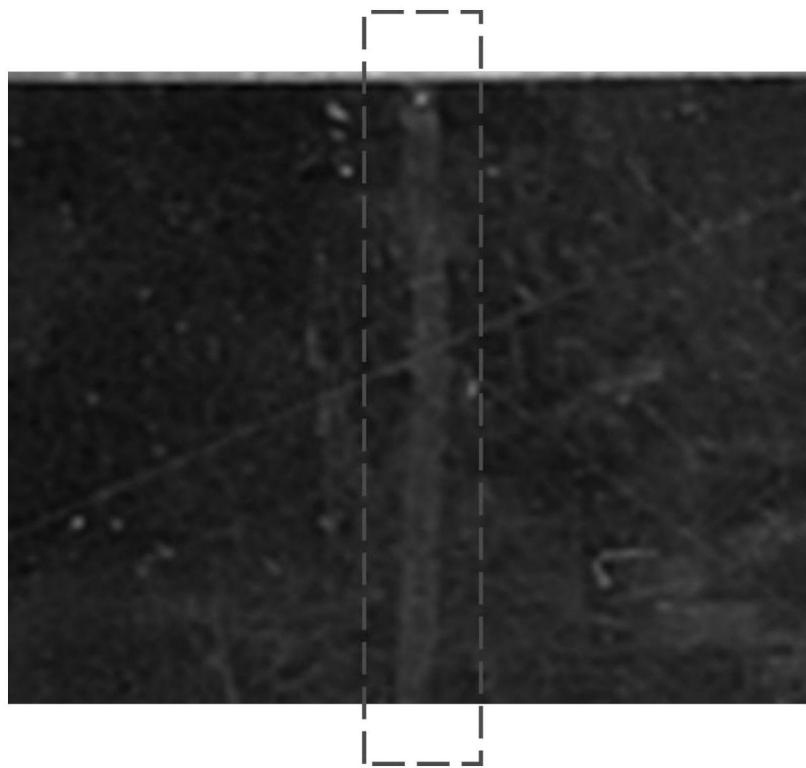


图9