

纳米 ATO 掺杂聚乙烯醇缩丁醛隔热中间膜的制备及性能研究

梁明志, 罗华, 王选伦*

(重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 400054)

摘要: 采用熔融共混挤出压片的方法制备了聚乙烯醇缩丁醛/纳米锡掺杂隔热中间膜 (PVB/3GO/ATO), 研究纳米 ATO 用量对隔热中间膜的隔热性能、透光率、热性能及力学性能的影响。结果表明, 当纳米 ATO 含量为 0.3% 时, 中间膜抗拉强度最佳为 26.86 MPa, 相比 PVB 提升约 35%, 可见光透过率可达 85%; 当纳米 ATO 含量为 0.9% 时, 红外光的透过率仅有 55.5%; 同时发现掺杂少量纳米 ATO 可增大隔热中间膜分解温度, 降低导热系数, 最低至 0.205 W/(m·K)。

关键词: 聚乙烯醇缩丁醛; 中间膜; 纳米锡掺杂; 隔热

中图分类号: TQ325.9

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)03-0015-06

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.03.004

0 前言

聚乙烯醇缩丁醛英文名 Polyvinyl Butyral, 简称为 PVB, 是一种半透明的、无杂质、粗糙度低且柔性良好的玻璃中间膜材料, 同时具有很好的耐热耐寒耐湿性、雾度较低以及很好的机械强度等特性。PVB 大量用作玻璃中间膜, 在玻璃受到外界冲击时, PVB 中间膜会发生可恢复性的微小弹性形变来吸收外界的冲击动能, 同时对破碎的玻璃具有很好的黏结性, 而不会发生溅射, 极大的提高了玻璃的安全性能^[1-2]。这种安全玻璃的功能比较单一, 为进一步扩大应用市场, 通过对 PVB 中间膜改性从而赋予玻璃隔热、隔音、防爆、防震、防盗、防火、防弹、光致变色等功能。纳米氧化锡掺杂 (ATO) 是一种 N 型半导体金属氧化物纳米材料, 不仅对可见光具有良好的透过性而且对红外具有很好的阻隔能力^[3-5]。本文选用 PVB 作为基体树脂, 以 3GO 作为增塑剂, ATO 纳米颗粒作为隔热填料, 通过熔融共混挤出压片的方法制备了 PVB/3GO/ATO 隔热中间膜。讨论了 ATO 用量对中间膜隔热性能、透光率、热性能及力学性能的影响, 为开发具有实用价值的隔热透明安全玻璃中间膜提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVB 树脂, TB-12, 天元航材(营口)科技股份

有限公司;

3GO, 工业级, 广州远达新材料有限公司;

ATO, AR, 烟台佳隆纳米产业有限公司;

硅烷偶联剂, KH570, 康锦新材料科技有限公司;

无水乙醇, AR, 成都市科隆化学品有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电子天平计数秤, LQ-6, 瑞安市安特称重设备有限公司;

高速混合机, SHR-10, 江苏白熊机械有限公司;

转矩流变仪, RM-200C, 哈尔滨哈普电气技术有限公司;

平板硫化机, XH-406C, 锡华检测仪器有限公司;

热重分析仪, Q20, 美国 TA 公司;

差示扫描量热仪, Q25, 美国 TA 公司;

导热系数仪, TC3100, 西安夏溪电子科技有限公司;

紫外-可见-红外分光光度计, UV-3600iPLUS, 日本株式会社岛津制作所;

万能材料试验机, CMT-2503, 珠海市三思泰捷电气设备有限公司;

作者简介: 梁明志 (1995-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事塑料改性及加工工艺方面的研究。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No. 52 073237)

收稿日期: 2023-09-19

超声波清洗器, KQ3200E, 昆山市超声仪器有限公司。

1.3 样品制备

ATO 的表面处理: 先量取 10 mL 的去离子水和 90 mL 无水乙醇, 依次加入至烧杯中, 搅拌均匀; 再称取 5 g ATO 纳米粉体, 并加入上述的混合液中, 磁力搅拌 10 min, 待溶液呈现为均匀的蓝色时, 用超声清洗机中超声处理 30 min; 然后将超声处理后的混合液转入 50 °C 的搅拌水浴锅中, 并加入适量的 KH570 硅烷偶联剂, 磁力搅拌 10 min; 最后对混合液液进行离心处理、洗涤、烘干、研磨成粉。

PVB/3GO/ATO 隔热中间膜的制备: 将表面处理过的纳米 ATO 按 0.1%、0.3%、0.5%、0.7%、0.9% 比例与 PVB 树脂共混, 然后再加入 27 份的 3GO 共混 10min; 将共混物放入转矩流变仪锥形双螺杆挤出机挤出压片, 机筒温度到机头温度依次为 165 °C、165 °C、170 °C、170 °C, 螺杆转速设置为: 50 r/min; 将制得的片材置于 175 °C 平板硫化机中模压成型。样品以 ATO 含量编号: Z-2(0%)、A-1(0.1%)、A-2(0.3%)、A-3(0.5%)、A-4(0.7%)、A-5(0.9%)。

安全玻璃的制备: 将模压成型的片材裁成适当大小置于玻璃中间, 放入真空烘箱内高温高压处理, 温度为 100 °C, 时间 1 h, 最后快速冷却得到 PVB 夹胶安全玻璃。

1.4 性能测试与结构表征

(1) 拉伸测试

依据标准为 GB/T 1040.2—2006, 拉伸速率为 50 mm/min, 每组测试 5 个, 取平均值。

(2) DSC 测试

测试环境为氮气氛围, 取样品重量 3~5 mg, 以 20 °C/min 从 0 °C 升温至 170 °C, 然后恒温 3 min 以消除热历史; 以 10 °C/min 降温至 0 °C, 又以 10 °C/min 升温到 170 °C, 以观察结晶和熔融曲线, 并记录数据。

(3) TG 测试

测试环境为氮气氛围, 取 3~5 mg 样品, 以 10 °C/min 从 40 °C 升温至 600 °C, 以观测材料的热失重曲线。

(4) 红外光谱分析

用傅里叶红外光谱仪对样品进行官能团的分析, 测试方法为溴化钾压片法。

(5) EDS 测试

将粉末用无水乙醇分散并超声处理, 然后采用滴样方法将粉末溶液放置在铜网上面, 烘干后进行测试。

(6) 紫外-可见光-红外分光光度计

将安全玻璃放入紫外可见分光光度计中, 在黑暗条件下测试透光率, 测试范围从 1 500 nm 到 300 nm。

(7) 导热系数测试

将模压的片材裁成标准样片大小, 然后将探测片夹在样品中间。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

由图 1 可知, 纳米 ATO 在 4 000~1 000 cm^{-1} 区域物无明显的吸收峰, 且随着波长的增加透过率逐渐降低, 这可能是纳米 ATO 对红外具有以吸收为主反射为辅的特性, 使得红外光无法透过而引起的。改性后的纳米 ATO 的红外光谱图中存在的 5 个明显的吸收峰。位于 4 000~3 500 cm^{-1} 区域的多个吸收峰源于 O—H 的伸缩振动; 位于 3 000 cm^{-1} 附近区域的双吸收峰属于亚甲基 (CH_2) 单元的不对称和对称伸缩振动; 2 300 cm^{-1} 区域的吸收峰产生于 Si—H 的伸缩振动; 1 620 cm^{-1} 区域的吸收峰属于 O=C—O 基团的弯曲振动; 1 100 cm^{-1} 附近区域的吸收峰来源于 Si—O—C 的振动。KH570 硅烷偶联剂经过水解后会形成硅羟基以及分子结构中存在亚甲基、酰氧基团、硅氧基团符合上述特征峰的出现, 基于以上分析, 可以得出结论, KH570 硅烷偶联剂已经成功接枝于纳米 ATO 表面。

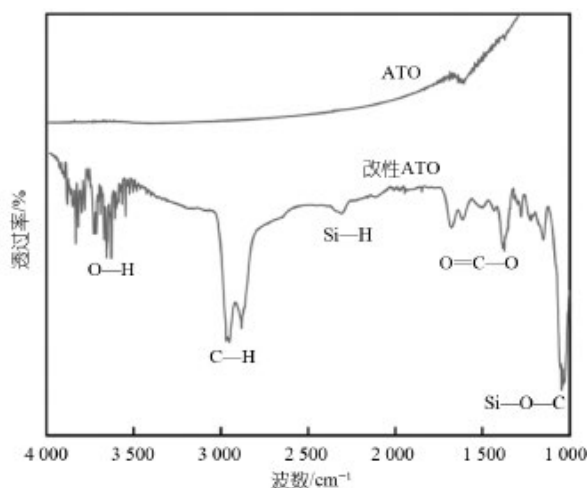


图 1 纳米 ATO 的红外光谱图

2.2 DSC 分析

如图 2 所示, PVB/3GO/ATO 共混物的升温曲线和降温曲线都比较平缓, 熔融焓都比较低, 没有特别

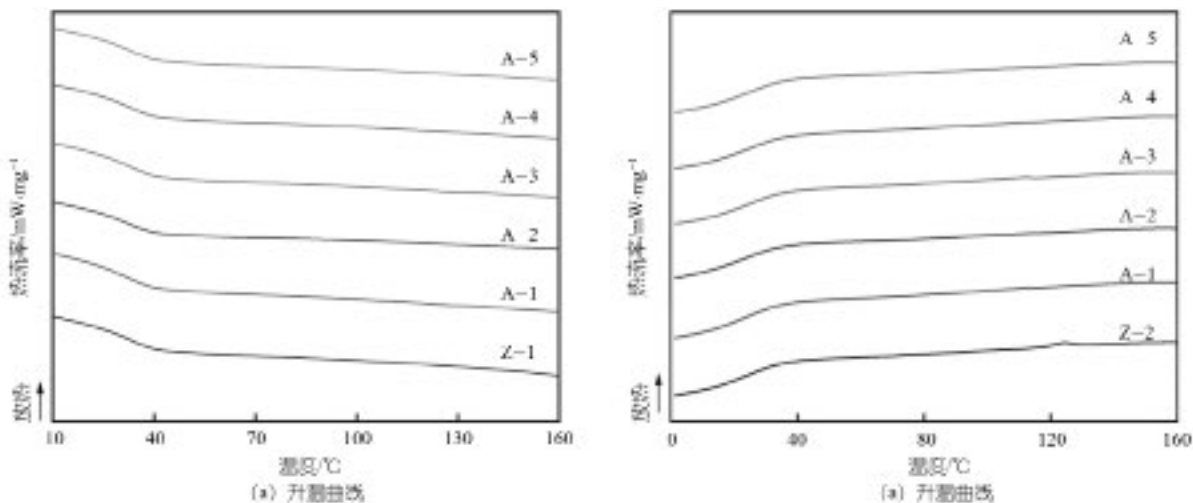


图2 PVB/3GO/ATO 共混物的 DSC 曲线

显著的改变,但相比 Z-2 的熔融焓和玻璃化转变温度有微小的提升(详细数据见表 1);这说明 PVB/3GO 共混物的玻璃化转变温度不会随着少量 ATO 纳米颗粒用量的增加而改变,但 ATO 纳米颗粒的加入可以略微的提高熔融焓,这可能是 ATO 纳米颗粒经过 KH570 硅烷偶联剂处理后与 PVB 的大分子链产生的微小相互作用力的原因。

表 1 PVB/3GO/ATO 纳米颗粒共混物的 DSC 数据

样品编号	Z-2	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
$\Delta H_m/(J \cdot g^{-1})$	2.81	3.16	3.22	3.26	3.31	3.47
$T_g(^{\circ}C)$	32.21	31.89	32.28	32.05	32.36	32.35

(ΔH_m 是熔融吸热焓, T_g 是玻璃化转变温度)

2.3 热稳定性分析

如图 3 所示, PVB/3GO 共混物本身具有较好的热稳定性;同时在 100 °C 时未出现明显的下降台阶,说明材料的吸水性能较低;共混物材料的 TG 曲线有两个阶梯,为二阶降解;第一阶梯为增塑剂的挥发,第二阶梯为 PVB 树脂的降解。随着纳米 ATO 含量提高,共混物的 T_5 和 T_{20} 与对照组 Z-2 相比都有所提高,最高提升约 2.86 °C;同时残余灰的占比也显著增加(详细数据见表 2)。表明共混物具有较好的热稳定性。但 T_5 与 T_{max} 随着 ATO 纳米颗粒用量的增加表现为逐渐降低的趋势,最大降低温度约为 23.24 °C。表明,纳米 ATO 的加入增加了共混物的降解速率,使共混物在更窄的温度范围内发生更加快速的降解,这可能是 ATO 纳米颗粒的加入产生了快速传热效应并起到促进降解的作用。

2.4 透光率分析

安全玻璃的透光率主要取决于中间胶膜的透光

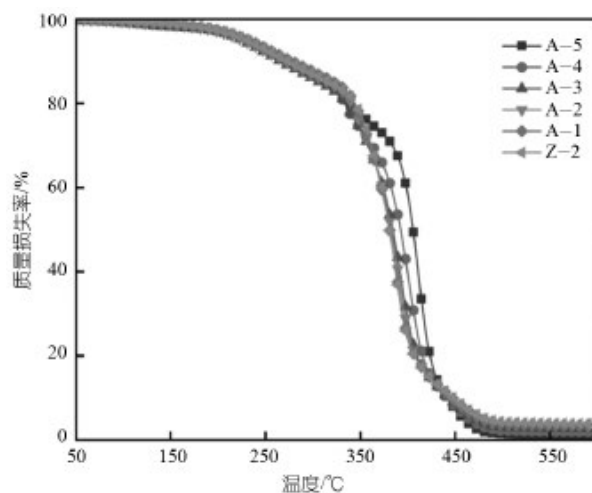


图3 PVB/3GO/ATO 共混物的热重曲线

率,而胶膜的透光率受结晶度、晶粒尺寸大小以及填料的影响,结晶度较低或晶体尺寸较小时,光线可以直接从非晶区和细小的晶粒穿过。从图 4 可以看出,空白玻璃与样品 Z-2 在 300~600 nm^{-1} 范围内的透光率相近。一是 PVB 本身具有较低的结晶度,二是增塑剂的加入可以进一步降低其结晶度。随着 ATO 纳米颗粒用量的增加,可见光透过率逐渐下降,说明纳米 ATO 粒子在基体中产生了团聚,导致对可见光的阻隔性增加(详细数值见表 3)。

表 3 PVB/3GO/ATO 共混物胶膜的透光率数据

样品编号	可见光透光率(560 nm^{-1})/%
Glass	88.1
Z-2	86.3
A-1	81.5
A-2	72.6
A-3	62.4
A-4	55.0
A-5	47.9

表 2 PVB/3GO/ATO 共混物的热失重数据

样品编号	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{20}/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$	残余灰 /%
Z-2	228.92	337.39	405.58	378.60	410.45	0.70
A-1	231.78	340.51	392.38	373.11	401.25	1.95
A-2	231.16	337.32	384.12	373.03	393.16	2.76
A-3	231.06	338.38	382.58	372.48	390.25	3.19
A-4	230.46	343.54	380.80	372.70	388.44	3.62
A-5	230.57	344.35	380.73	368.88	387.21	3.82

($T_5/^\circ\text{C}$ 是 5% 分解温度, $T_{20}/^\circ\text{C}$ 是 20% 分解温度, $T_{50}/^\circ\text{C}$ 是 50% 分解温度, $T_d/^\circ\text{C}$ 是起始反应温度, $T_{\max}/^\circ\text{C}$ 是最大反应速率温度)

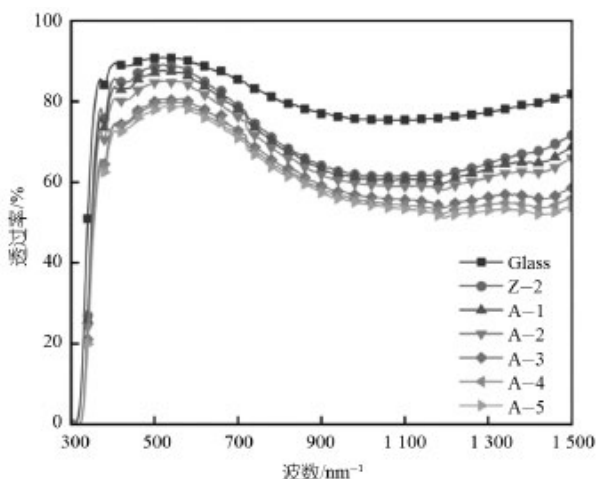


图 4 PVB/3GO/ATO 共混物胶膜的透光率曲线

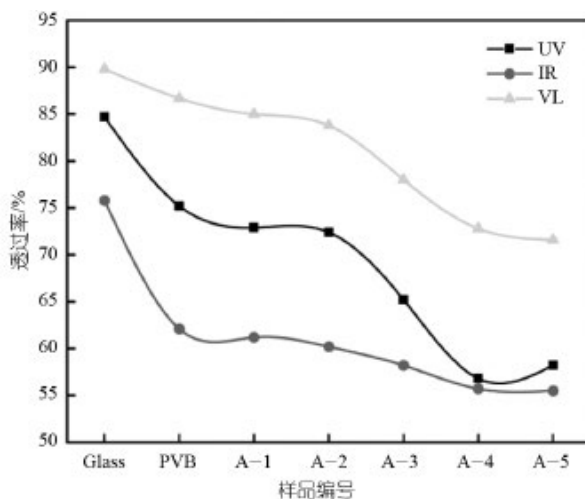


图 5 PVB/3GO/ATO 共混物胶膜不同波段透过率曲线

2.5 隔热性能分析

由图 5 可以看出, 随着 ATO 含量的增加, 紫外光透过率为先降低后增加 (详细数据见表 4), 当 ATO 含量为 0.7% 时, 透过率最低为 56.8%, 当 ATO 含量大于 0.7%, 透过率增加。这是由于当 ATO 纳米颗粒含量较少时, 其可以均匀分散在 PVB 基体中, 随着纳米颗粒的含量增加, ATO 纳米颗粒发生团聚降低了共混物胶膜对紫外光的阻隔能力。随着 ATO 纳米颗粒用

量的增加共混物胶膜对红外光的阻隔能力逐渐增加, 当 ATO 纳米颗粒含量为 0.9% 时, 红外光的透过率仅有 55.5%, 同时结合图 4 可知, 共混物胶膜对 900~1 500 nm^{-1} 区域的红外光具有很好的阻隔作用。这源于 ATO 纳米颗粒优异的红外反射性能, 因此赋予了 PVB/3GO/ATO 纳米颗粒共混物胶膜良好的反射型隔热能力。

表 4 PVB/3GO/ATO 共混物胶膜不同波段透过率数据

样品编号	UV(365 nm^{-1})/%	IR(940 nm^{-1})/%	VL($680-760 \text{ nm}^{-1}$)/%
Glass	84.7	75.8	89.9
Z-2	75.2	62.1	86.7
A-1	72.9	61.2	85
A-2	72.4	60.2	83.8
A-3	65.2	58.2	78
A-4	56.8	55.7	72.8
A-5	58.2	55.5	71.6

由图 6 可知, 共混物胶膜的导热系数随 ATO 用量的增加呈现为先降低而后上升 (详细数据见表 5)。纳米 ATO 的导热系数比 PVB 高, 但当 ATO 用量低于 0.5% 时, 共混物中间膜的热导率比 PVB 要低。这是由于 ATO 纳米颗粒经过超声分散处理后能够均匀的分布在基体 PVB 之中, 当 ATO 用量较小时, ATO 纳米颗粒能够被导热系数低的 PVB 基体所覆盖, 不能形成

较为完善的导热通道, 在热量传导的过程中产生较大热阻, 使共混物胶膜表现出比基体材料要低的导热系数。而当 ATO 用量大于 0.7% 时, ATO 纳米颗粒形成了较为完善的导热通道, 使导热系数增大。上述结论表明, 少量的 ATO 纳米颗粒可以通过降低导热系数的阻隔型的隔热方式增加共混物中间膜的隔热能力。

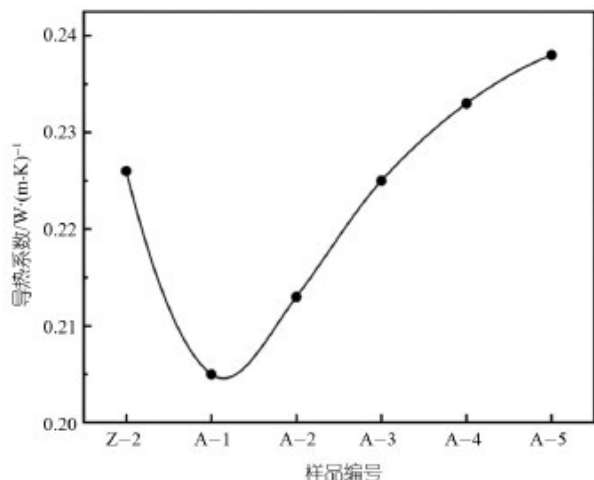


图6 PVB/3GO/ATO 共混物胶膜导热系数曲线

表5 PVB/3GO/ATO 共混物胶膜的导热系数数据

样品编号	Z-2	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
导热系数/W·(m·K ⁻¹)	0.226	0.205	0.213	0.225	0.233	0.238

2.6 力学性能分析

如图7所示,随着ATO用量的增加复合体系抗拉强度及断裂伸长率呈现先增加后降低的趋势,抗拉强度最大值为26.9 MPa,相比纯PVB提升了35.1%,断裂伸长率最大值为414.40%,相比纯PVB提升16.7% (详细数据见表6)。这是由于ATO纳米粒子自身具有高强度及高模量的特点,当ATO均匀的分布在PVB基体中,可使复合体系抗拉强度增加,同时纳米粒子与基体形成微小区域,起到能量吸收,载荷传递作用,从而使断裂伸长率增加;随着ATO用量的增加,ATO纳米粒子产生了聚集,造成应力集中,导致材料的抗拉强度及断裂伸长率降低。

表6 PVB/3GO/ATO 共混物的力学性能数据

样品编号	抗拉强度 /MPa	弹性模量 /MPa	断裂伸长率 /%
Z-2	19.90	5.02	355.24
A-1	24.34	6.18	398.59
A-2	26.86	5.72	414.40
A-3	26.39	5.81	394.74
A-4	24.92	5.92	386.25
A-5	24.97	8.08	370.73

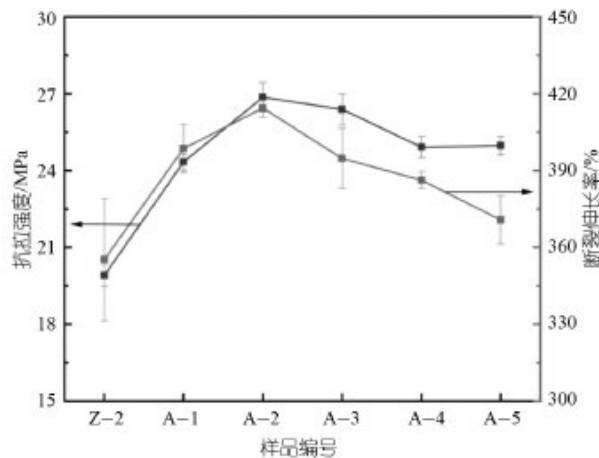


图7 PVB/3GO/ATO 共混物的拉伸强度和断裂伸长率曲线

3 结论

(1) 采用熔融挤出压片制备的PVB/3GO/ATO共混物胶膜具有较好的力学性能,当ATO含量为0.3%时,抗拉强度可达26.86 MPa。

(2) 少量ATO纳米颗粒可适当提高共混物胶膜的 T_5 和 T_{20} ,表现较好热稳定性。

(3) ATO纳米颗粒对红外具有很好的反射作用,当含量为0.9%时,红外光的透过率仅有55.5%,同时少量的ATO纳米颗粒还降低了共混物中间膜的导热系数,最低为0.205 W/(m·K)。

参考文献:

- [1] 冯海刚,李刚. 聚乙烯醇缩丁醛(PVB)膜片的历史与发展前景[J]. 国外塑料, 2005, 23(10):42-48.
- [2] 周大鹏,王笑平. 聚乙烯醇缩丁醛生产技术及应用研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2018, 19(4):41-45.
- [3] 张向雨,应灵慧,刘小云. 纳米ATO透明隔热有机硅涂层的研制[J]. 涂料工业, 2012,42(003):40-43.
- [4] 周建华,刘杰,程浩亮,等. 纳米SiO₂冻干胶-ATO复合贴膜玻璃的制备及调光隔热性能研究[J]. 新能源进展, 2015, 3(2):157-162.
- [5] 荣金闯,吴平,王哲,等. ATO/PU透明隔热涂层的制备与性能研究[J]. 现代盐化工, 2018, 45(01):36-38.

Preparation and performance study of nano ATO doped polyvinyl butyral insulation intermediate film

Liang Mingzhi, Luo Hua, Wang Xuanlun*

(Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: Polyvinyl butyral/nano tin doped antimony insulation intermediate film (PVB/3GO/ATO) was prepared by melt blending extrusion pressing method, and the effect of nano ATO dosage on the insulation

performance, transmittance, thermal performance, and mechanical properties of the insulation intermediate film was studied. The results show that when the content of nano ATO is 0.3%, the optimal tensile strength of the intermediate film is 26.86 MPa, which is about 35% higher than PVB, and the visible light transmittance can reach 85%; When the content of nano ATO is 0.9%, the transmittance of infrared light is only 55.5%; At the same time, it was found that doping a small amount of nano ATO can increase the decomposition temperature of the insulation intermediate film, reduce the thermal conductivity, and reach a minimum of 0.205W/(m·K).

Key words: polyvinyl butyral; intermediate membrane; nano tin doped with antimony; heat insulation

(R-03)

米其林中国连续四年蝉联“中国杰出雇主”认证

Michelin China has been awarded the "China Outstanding Employer" certification for 4 consecutive years

近日，备受瞩目的“中国杰出雇主 2024”榜单正式揭晓。凭借卓越的人力资源策略和实践，米其林中国再度荣膺“中国杰出雇主”认证，并首次跻身榜单前 20 名。这已是米其林中国连续第四次将该荣誉收入囊中。

米其林大中华区总裁兼首席执行官叶菲表示：“非常荣幸米其林中国再度获得‘中国杰出雇主’这一殊荣。秉持集团‘一切皆可可持续’的战略方针，米其林中国持续在发展中寻求人、利润和环境的平衡，而人是根本。在百年发展历程中，米其林面对每一次挑战都体现出了强大的韧性和创新力。我们深信组织的韧性来自人的韧性，组织的创新力来自人的创新力。未来，米其林将继续改善并提高员工的福祉，实现员工和企业的共同成长。”

杰出雇主调研机构（Top Employers Institute）是认证卓越人力资源实践的全球权威专业机构，致力于帮助企业打造更好的职场环境。自成立以来，已在全球 121 个国家和地区认证了超过 2 300 家企业。通过杰出雇主调研机构的深入评估调研，米其林中国在引导、塑造、吸引、发展、互动、整合等方面表现突出，从而获得认证。

共塑员工体验，打造人才发展沃土

米其林将人才视为企业发展的核心动力。通过与员工共塑更加敏捷高效的工作方式、平等舒适的工作环境和联结凝聚的工作目标，米其林持续打造“以人为本”的员工体验，以提升人的满足感与成就感。

近年来，米其林进一步深化与员工的双向对话，在全球范围内与员工共创“2050 梦想”。由全员打造的梦想中涵盖了环保、贫困、医疗等前沿领域，而米其林致力于到 2050 年成为帮助人类攻克全新领域的关键创新领导者。值得一提的是，这项实践同步获得杰出雇主调研机构的认可，被收录于一年一度持续更新的《全球职场趋势报告 2024》中。除此之外，米其林还在内部成立“幸福实验室”，向上传递员工声音，通过不断孵化员工的提案，为了幸福努力实现企业与员工的双向奔赴。在学习与发展方面，米其林“ICARE”领导力模型也在持续升级，帮助员工不断更新知识和技能，以适应快速变化的市场环境。

集聚组织智慧，赋能企业可持续发展

米其林相信人才多样性可以激发创新，从而帮助企业保持旺盛活力。因此，米其林集团把人员的多样化作为战略性指标之一，并从性别平等、身份认同、多文化交融、残障就业和机会均等五个方面推动人员多样化的发展，培养员工在多元文化中的协作创新能力。目前，在不同层级及岗位上，米其林中国的女性员工比例逐年提升，在招收残障人士方面也取得了良好进展。

作为实现可持续发展的关键一环，米其林中国 2023 年推出了全新的企业社会责任战略：SEED，旨在聚焦“安全、环境、平等”三大领域，助力经济、社会、环境的可持续发展。在此背景下，米其林鼓励每位员工自主提出践行企业社会责任的方案，在企业核心优势和集体智慧加持下，以创新、规模化、可持续的方式来帮助解决社会问题，也让员工在工作中传递积极的社会影响力。

今年是米其林进入中国内地市场 35 周年，“中国杰出雇主”的认证是米其林“引领进步之道”的又一例证。面向未来，米其林将继续培养利于人才发展的文化土壤并赋能多元化的人才团队，实现员工与企业共同进步的可持续生态。

摘自“中国轮胎商务网”

(R-03)