

改性铯钨青铜掺杂沙林树脂隔热抗紫外中间膜的制备及性能研究

肖屹, 王选伦*

(重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 40054)

摘要: 采用溶剂热法合成聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 改性纳米铯钨青铜粉末, 通过熔融共混挤出压片工艺制备沙林树脂/铯钨青铜/肉桂酸乙酯复合隔热抗紫外中间膜, 系统性探究了聚乙烯吡咯烷酮对铯钨青铜纳米颗粒光学性能的影响, 以及改性纳米颗粒对中间膜紫外阻隔性能、隔热性能及透光率的影响规律。结果表明: 经改性的铯钨青铜纳米颗粒其分散性及近红外屏蔽能力显著改善; 所制备的复合中间膜随铯钨青铜掺杂量增加, 紫外及近红外吸收性能随之增强, 同时保持较高的可见光透光率。

关键词: 铯钨青铜; 沙林树脂; 隔热; 紫外阻隔; 透光率

中图分类号: TQ325.12

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2025)10-0051-05

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2025.10.011

0 前言

目前应用在玻璃中的中间膜的材料主要以: 热塑性聚氨酯 (TPU), 聚乙烯醇缩丁醛 (PVB)、离聚物 (Ionomer) 和聚乙烯-聚醋酸乙酯共聚物 (EVA) 为主^[1]。沙林 (Surlyn) 树脂是美国杜邦公司研发生产的一类独特离子型聚合物树脂。相较于其他中间膜材料, 其由离子键构筑的独特交联网络结构赋予了该材料优异的透光性能、优良的抗冲击性能、卓越的柔韧性及低温韧性, 同时具备基于离子键可逆作用的自修复特性, 因此在高性能夹层玻璃及建筑幕墙等领域得到了广泛应用^[2-3]。

紫外线 (UV) 是太阳光谱中的一种高能量不可见光, 根据波长的不同, 紫外线可分为 UVA (320~400 nm)、UVB (280~320 nm) 和 UVC (100~280 nm) 三个区域。随着臭氧层的破坏, 地球表面的紫外辐射不断增加, 而长时间的紫外照射会对人体和高分子材料产生不可逆的损伤; 近红外线 (NIR) 则是导致室内升温的主要原因, 因此研究增强中间膜材料的隔热抗紫外性能是十分有必要的^[4-5]。

铯钨青铜 (Cs_xWO_3) 作为一种典型的钨青铜结构化合物, 其具有六方相晶体结构, 其晶格中存在大量氧空位和自由电子, 这一特殊结构赋予了它卓越的近红外光遮蔽性能、良好的导电性以及优异的化学稳定性。大量研究表明, 铯钨青铜在近红外波段 (780~2 500 nm)

具有强烈的吸收特性, 同时对可见光 (380~780 nm) 具有较高的透过率, 这种选择性光吸收性能使其在节能玻璃、智能窗膜等领域展现出巨大的应用潜力, 可有效降低建筑及交通工具的能耗⁶。

本文以六氯化钨 (WCl_6) 为钨源, 一水氢氧化铯 ($CsOH \cdot H_2O$) 为铯源, 引入聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 作为改性剂, 采用溶剂热法合成了 PVP 改性的铯钨青铜 ($CsWO$) 粉体; 然后以 Surlyn 树脂为基体材料, 通过熔融共混挤出工艺制备了掺杂不同配比 $CsWO$ 与肉桂酸乙酯的复合材料, 系统探究了 $CsWO$ 在不同掺杂比例下对复合材料隔热性能及抗紫外性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 主要原料

沙林树脂, 牌号 1702, 锌离子聚合物, 美国杜邦公司; 硅烷偶联剂 KH570, 江西晨光新材料股份有限公司; 纳米铯钨青铜 ($CsWO$), 实验室自制; 肉桂酸乙酯 ($C_{11}H_{12}O_2$), 六氯化钨 (WCl_6), 一水氢氧化铯 ($CsOH \cdot H_2O$), 均为分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司。

作者简介: 肖屹 (2001-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事功能高分子材料制备与应用方面的研究。

表1 沙林树脂/铯钨青铜/肉桂酸乙酯共混体系配方

样品编号	Surlyn1702/份	CsWO ₃ /份	C ₁₁ H ₁₂ O ₂ /份
S-0	100	0	0
C-1	100	0.1	2
C-2	100	0.3	2
C-3	100	0.5	2
C-4	100	0.7	2
C-5	100	0.9	2

1.2 实验设备及仪器

电热鼓风干燥箱, BPG-9070A, 上海一恒科学仪器有限公司; 双螺杆挤出造粒机, TSE-30A/500-11-40, 南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司; 可移动式平行双螺杆挤出平台, SJSP-20×25, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司; 混炼式转矩流变仪, Mix-60, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司; 电子天平计数器, LQ-6, 瑞安市安特称重设备有限公司; X-射线能谱仪, PANalyticalEmpyreanSeries, 英国思百吉仪器系统有限公司, 导热系数仪, TC3100, 西安夏溪电子科技有限公司; 傅里叶红外光谱仪, IRAFFINITY-1S, 日本株式会社岛津制作所。

1.3 样品制备

改性 CsWO₃ 粉末的制备。精确称量 0.892 5 g 的 WCl₆ 和 0.189 g 的 CSOH·H₂O, 并称取 1 g PVP。将粉末转移至 120 mL 无水乙醇中, 在室温的条件下磁力搅拌 5 min, 待溶液呈现微黄色均质澄清溶液后, 加入 30 mL 乙酸。将上述溶液转移至 250 ml 溶剂的不锈钢四氯乙烯反应釜内衬中, 密封后放入鼓风烘箱, 设置温度为 220 °C 反应时间为 17 h。反应结束后, 取出产物, 离心, 洗涤, 烘干, 研磨成粉得到 PVP 改性后的纳米 CsWO₃, 编号为 CsWO-PVP。量取 10 mL 去离子水与 90 mL 无水乙醇加入至烧杯中, 称取 0.5 g KH570 加入该混合液中, 室温下磁力搅拌 2 h 备用。称取 5 g PVP 改性后的 CsWO 粉末加入该水解液中并超声 30 min 此时溶液呈现均匀的深蓝色; 对混合液进行离心, 洗涤, 烘干, 研磨成粉备用, 编号为 CsWO-PVP-KH570。

沙林树脂/铯钨青铜/肉桂酸乙酯隔热抗紫外中间膜的制备。将改性后的 CsWO 纳米颗粒按照配方与肉桂酸乙酯溶液进行超声混合 30 min, 得到的分散液与沙林树脂放入低混机混合 20 min, 将混合物放入平行双螺杆挤出平台中挤出造粒, 各区温度设置为: 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C, 180 °C, 180 °C, 180 °C; 螺杆转速为 50 r/min。最后将干燥后的颗粒料放入 160 °C 平板硫化机中模压成型得到 1 mm 厚度中间

膜备用。

1.4 性能测试与结构表征

(1) XRD 测试

使用 Cu 靶, 工作电流 40 mA, 狭缝选择 1/4, 1, 8; 衍射角度为 10°~70°, 步长设置为 0.026。

(2) 紫外-可见光-近红外分光光度计

取少量纳米颗粒以无水乙醇为溶剂超声 30 min 配置分散液, 使用光程为 10 mm 的比色皿进行测试, 测试范围为 230~1 100 nm。

裁剪中间膜至合适大小放入分光光度计, 在黑暗条件下进行测试, 测试范围为 230~1 100 nm。

(3) 傅里叶红外光谱测试

提前将待测样品与溴化钾放入鼓风烘箱干燥 24 h, 采用溴化钾压片法进行测试, 测试范围为 500~4 000 cm⁻¹。

(4) 导热系数测试

将中间膜裁剪至与导热传感器尺寸一致, 将传感器置于两片中间膜片材的中心位置, 采用 500 g 砝码对中间膜施加压力; 实验电压设定为 1 V, 数据采集间隔为 1 s。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

图 1 为所制备铯钨青铜 (CsWO₃) 纳米颗粒的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。由图 1 可见, 2θ 值分别位于 23.4°、27.2°、27.5°、33.7°、36.6°、44.3° 及 49.1° 等处的特征衍射峰, 均与 Cs_{0.32}WO₃ 标准卡片 (JCPDSNO.83-1334) 中的特征峰位置一致, 且未观察到明显的杂相衍射峰, 表明所制备样品为 CsWO 纳米颗粒, 且物相纯净。结合该标准卡片所对应的晶体结构信息可进一步确定, 该 CsWO 纳米颗粒具有典型的六方晶相结构, 其晶格排列规整、结晶度较高, 为后续 CsWO 纳米颗粒在复合材料中的应用奠定了可靠的物相基础。

2.2 红外光谱分析

如图 2 所示, 分别为 CsWO、CsWO-PVP 及 CsWO-PVP-KH570 的红外光谱图。其中, 500~1 000 cm⁻¹ 范围内的宽频吸收峰归因于 CsWO 晶格中 W—O 键的伸缩振动。在 PVP 改性 CsWO (CsWO-PVP) 的光谱中, 1 577 cm⁻¹、1 411 cm⁻¹、1 350 cm⁻¹ 和 1 277 cm⁻¹ 处出现特征吸收峰, 相较于纯 PVP 的对应峰位呈现轻微偏移, 且 PVP 原本在 3 200~

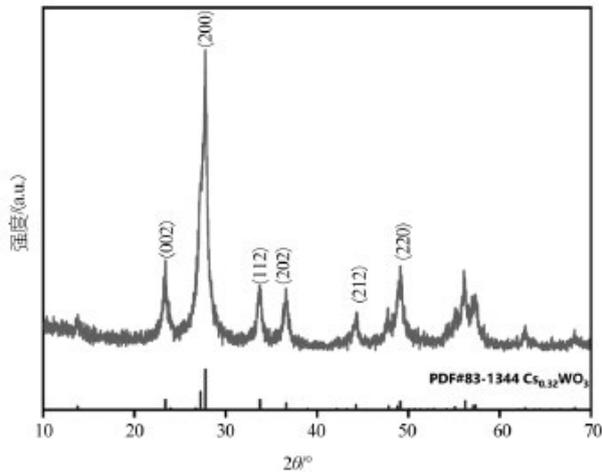


图1 CsWO 纳米颗粒 XRD 衍射图谱

3 400 cm^{-1} 处的 N—H 伸缩振动峰消失。这一现象表明 PVP 已成功包覆于 CsWO 表面，其分子中的极性基团(如羰基、氨基)与 CsWO 表面羟基发生配位作用，导致 N—H 键的振动环境改变，进而引发特征峰变化。

对于经 KH570 进一步表面修饰的 CsWO 纳米颗粒，其光谱中出现归属于 Si—O—W 键的特征振动峰(1 087 cm^{-1})，在 2 924 cm^{-1} 处出现了羟基特征峰，证实硅烷偶联剂已通过化学键接枝于颗粒表面。值得注意的是，该样品中 PVP 的特征吸收峰强度减弱，这可能归因于二次改性过程中，样品在无水乙醇/去离子水混合液中分散时，部分 PVP 包覆层因溶剂化作用发生脱落所致。上述光谱特征为 CsWO 纳米颗粒的表面修饰过程及界面作用机制提供了直接的结构证据。

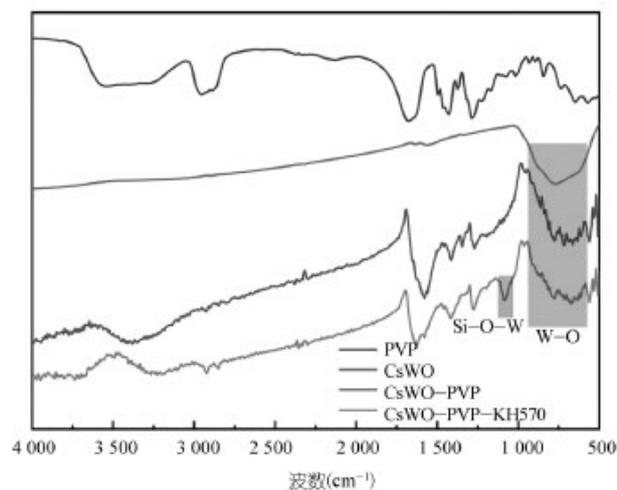


图2 CsWO 纳米颗粒红外光谱

2.3 紫外-可见光-近红外透光率谱图分析

图3为CsWO 纳米颗粒紫外-可见光-近红外

透光率曲线图。从图3中可以看出，在紫外区域(UV, 300~400 nm)，三者透光率均处于较低水平，表明其具有较好的紫外阻隔性能，其中未改性CsWO紫外阻隔能力略差；而在可见光区域中，透光率随波长增加先上升至峰值，随后在650 nm处呈现差异化衰减趋势。具体来看，CsWO样品其可见光区峰值透光率接近70%，但在近红外区维持较高透过水平，表明其近红外吸收能力较差；经PVP修饰的CsWO-PVP样品，透光率较CsWO有所降低，但其有着极强的近红外线屏蔽能力；这是由于相比于其他大部分文献使用小体积反应釜(50 mL)合成CsWO，本文使用的250 mL反应釜将反应体系进一步扩大，导致了纳米颗粒在生长过程中成核效率低，使其尺寸增大，进而使CsWO的性能下降，而加入适量的PVP通过分子吸附调控纳米颗粒的界面行为，实现其形貌与尺寸的优化。另一方面由于CsWO本身表面能与范德华力导致其在无水乙醇中也会发生团聚，使得其分散液性能较差；经过PVP包覆后的CsWO其表面能下降且能够产生空间位阻阻止其团聚的发生进而提高分散液的性能。反观KH570进一步改性的纳米颗粒体系，其透光率呈现下降趋势，这是由于无水乙醇作为极性溶剂，与KH570修饰后具有中等极性的CsWO纳米颗粒间存在极性差异，引发颗粒间的团聚聚集，进而影响了体系的透光性能。

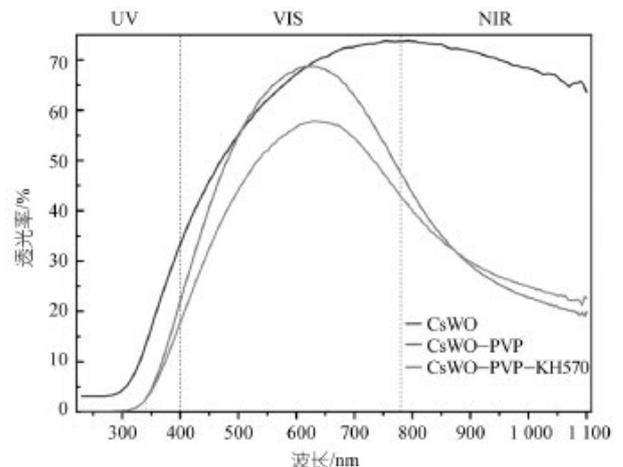


图3 CsWO 纳米颗粒紫外-可见光-近红外透光率曲线图

图4为中间膜紫外透光率曲线示意图，从图中可以看出，改性后的中间膜大幅提高了紫外阻隔能力，紫外线截止波长从237.5 nm右移至305 nm处，相比未改性的沙林树脂紫外线截止波长提高了67.5 nm；

而在 305~500 nm 区域中随着掺杂的 CsWO 比例提高, 其紫外透光率也在下降。导致这种变化的原因有两个: 一方面, 肉桂酸乙酯在 UVB 区域有一定的吸收能力提高了材料的紫外阻隔性能进而导致了截止波长的变化; 另一方面, 铯钨青铜不仅有极好的近红外线吸收能力, 它也具备紫外吸收能力, 因此随着含量的提高, 材料的紫外阻隔能力也在增强。图 5 为中间膜整体的透光率曲线, 从曲线中可以看出随着 CsWO 含量的提升材料的紫外与近红外线吸收能力增强的同时仍然保有较高的透光率, 其部分数据如表 2 所示。

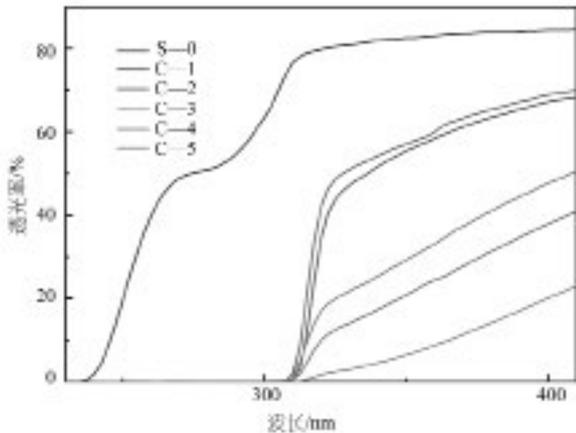


图 4 中间膜紫外透光率曲线示意图

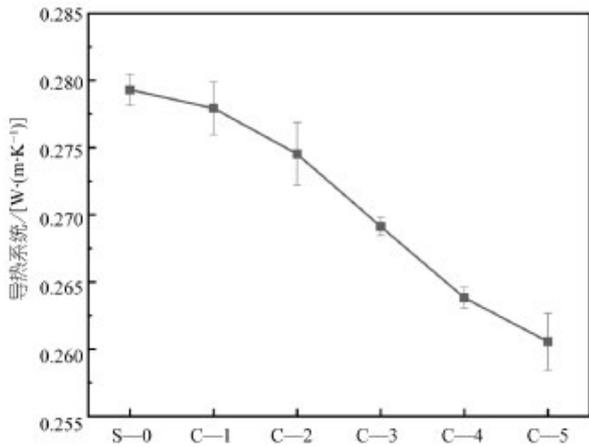


图 5 中间膜整体的紫外-可见光-近红外透光率曲线

表 2 隔热抗紫外中间膜部分透光率数据

样品编号	UV (380 nm)	VIS (650 nm)	IR (1100 nm)
S-0	83.9%	87%	84.9%
C-1	65.3%	84.1%	76.7%
C-2	63.4%	80.8%	69.1%
C-3	40.9%	77.2%	53.5%
C-4	31.3%	69.9%	47.6%
C-5	14.1%	60.5%	31.5%

2.4 中间膜隔热性能分析

对于中间膜来说, 其隔热性能主要受近红外线吸

收能力与导热系数影响, 从表 2 与图 4, 图 5 中我们可以很明显的得知其近红外线吸收能力有较高的提升, 这也意味着中间膜的隔热性能的提升。

图 6 为中间膜的导热系数示意图, 从图中可以看出, 随着沙林树脂中 CsWO 含量的提高, 其导热系数呈现下降趋势。这是由于相比于沙林树脂基体, 本文所制备的 CsWO 导热系数具有更低的导热系数, 进而降低了复合材料整体的导热系数, 起到了阻隔热传导的作用进而提高材料的隔热性能。当 CsWO 含量为 0.9% 时, 导热系数由原来的 $0.2794 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 降至 $0.2588 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 降低比率为 7.3%。表明 CsWO 改性沙林树脂不仅能够通过提高近红外线吸收能力来提高隔热性能, 还能通过降低导热系数来进一步提高其隔热性能。

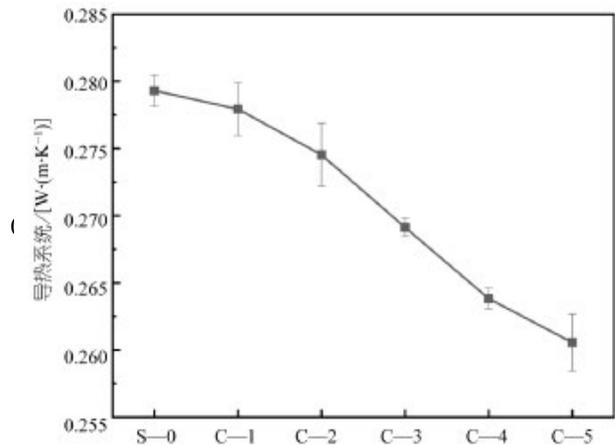


图 6 中间膜的导热系数示意图

3 结论

采用溶剂热法合成了铯钨青铜纳米颗粒并完成了改性, 通过熔融共混挤出压片工艺制备了沙林树脂/铯钨青铜/肉桂酸乙酯复合隔热抗紫外中间膜; 系统表征了材料的 XRD, 红外光谱, 紫外-可见光-近红外透过率, 导热系数。研究表明:

(1) 使用 250 mL 反应釜扩大反应体系后, 适量的 PVP 能够通过分子吸附调控纳米颗粒的界面行为, 实现其形貌与尺寸的优化促进有效改善合成的纳米铯钨青铜的性能, 减少团聚效应的发生。

(2) 该体系下制备的复合中间膜相比于未改性 Surlin 中间膜, 其紫外线截止波长从 237.5 nm 右移至 305 nm 处, 其紫外阻隔能力大幅增强, 且随着改性 CsWO 的掺杂比例提高, 复合膜的紫外屏蔽能力也大幅增强。

(3) 该体系下制备的复合中间膜在保有较高的透光率的同时, 也具有较高的近红外屏蔽效率与更低的导热系数, 表明其隔热性能也更加优异。其中掺杂 CsWO 配比为百分之 0.5 的样品, 在 VIS (650 nm) 处有着高 77.2% 透光率的同时, 其 IR (1 100 nm) 屏蔽能力相比原材料提高了 31.4%。

参考文献:

[1] 冯凯, 沈华, 曹东, 等. 夹层玻璃中间膜(离子聚合物)的表征与性能探究[J]. 玻璃, 2021,48(12):7-24.

- [2] 李肖夫, 李汝贤, 宋文波. 离聚物 Surlyn 树脂的研究进展[J]. 石油化工, 2021,50(08):834-840.
- [3] 孙文源, 刘彦驹. 动态硫化技术及其发展[J]. 弹性体, 1991(04):56-61.
- [4] 张群喜, 高衡, 赵丹, 等. 抗紫外线耐开裂透明涂层材料的制备及应用[J]. 中国胶粘剂, 2019,28((07):34-42
- [5] 杨传范. 类钨青铜掺杂近红外屏蔽节能玻璃的制备及其性能研究[D]. 上海大学, 2023.[7].
- [6] 王京飞, 杨明庆, 牛春晖, 等. 铯钨青铜纳米材料的制备及其在节能领域的研究进展[J]. 材料导报, 2021,35(21):21 202-21 210+21 220.

Preparation and performance study of modified cesium tungsten bronze doped with salin resin as a heat-insulating and UV-resistant intermediate film

Xiao Yi, Wang Xuanlun*

(Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: In this study, polyvinyl pyrrolidone (PVP)-modified cesium tungsten bronze nanoparticles were synthesized using the solvothermal method, and a composite heat-insulating and UV-blocking intermediate film consisting of salin resin, cesium tungsten bronze, and ethyl cinnamate was prepared through melt blending, extrusion, and lamination processes. The effects of PVP on the optical properties of cesium tungsten bronze nanoparticles and the influence of the modified nanoparticles on the UV blocking, heat-insulating, and light transmittance properties of the intermediate film were systematically investigated. The results showed that the dispersibility and near-infrared shielding ability of the modified cesium tungsten bronze nanoparticles were significantly improved. With the increase in the doping amount of cesium tungsten bronze, the UV and near-infrared absorption properties of the prepared composite intermediate film gradually enhanced, while maintaining high visible light transmittance.

Key words: cesium tungsten bronze; salin resin; thermal insulation; UV blocking; light transmittance

(R-03)

