

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.05.006

聚碳酸酯基光扩散材料的制备

赵望冲,何杰,刘苏芹,王承刚,杨焕军,赵红玉,余进娟

(北方材料科学与工程研究院余姚所,浙江余姚 315400)

摘要:以聚碳酸酯(PC)为基材,丙烯酸类和有机硅类树脂作光扩散剂,研究不同种类、用量和粒径的光扩散剂对PC基光扩散材料力学性能、透光率和雾度的影响。结果表明,加入有机硅类光扩散剂对PC基光扩散材料的拉伸强度基本无影响,对缺口冲击强度有一定影响。光扩散剂的粒径在一定范围内对PC基光扩散材料的雾度有影响,粒径大的其雾度稍高。光扩散剂用量对PC基光扩散材料的透光率和雾度影响较大,添加质量分数为0.3%的有机硅类光扩散剂C时,PC基光扩散材料的有效光扩散系数达到76.7%,透光率为80.8%,雾度为94.9%,具有很好的实际应用价值。

关键词:聚碳酸酯;光扩散;透光率;雾度

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)05-0029-05

Preparation of Light Diffusing Materials Based on Polycarbonate

Zhao Yunchong, He Jie, Liu Suqin, Wang Chengang, Yang Huanjun, Zhao Hongyu, She Jinjuan

(Yuyao Institute, China North Material Science and Engineering Technology Group Corporation, Yuyao 315400, China)

Abstract : Polycarbonate(PC) was used as matrix material, acrylic and organosilicone resins were used as light diffusing agents, the effect of the type, contents and particle size of light scattering agents on the mechanical properties, transmittance and haze of light diffusing materials based on PC were studied. The results show that the addition of organosilicone resin has no influence on the tensile strength of the light diffusing materials based on PC and has a certain influence on the notched impact strength. The light scattering agent particle size has a certain influence on the haze in a certain range, large light scattering agent particle size results in a higher haze. The light scattering agent contents have great influence on the transmittance and haze, when the mass fraction of organosilicone resins C is 0.3%, the effective light scattering coefficient of the light diffusing materials based on PC reaches 76.7%, transmission and haze is 80.8% and 94.9% respectively, which has good application value.

Keywords : polycarbonate ; light scattering ; transmittance ; haze

近年来,全球LED产业发展迅猛,各国对LED产业的发展表现出极大的热情。2012年5月7日,由科技部发布的《半导体照明科技发展“十二五”专项规划》(征求意见稿)提出:到2015年,LED照明产品占通用照明的30%,建成50个“十城万盏”试点示范城市。市场的需求和政策的支持都预示着LED照明灯具的市场前景十分广阔,作为LED照明灯具外壳材料的光扩散材料也随之迎来巨大的市场需求。目前,大多数新型光扩散材料采用透明的聚合物基体材料和分散体粒子共混的方法生产。光扩散剂多采用无机粒子,包括玻璃微珠, SiO₂, TiO₂, CaCO₃, MgSiO₃, BaSO₄及硫化物 ZnS, BaS等。这些无机粒子通常是坚硬、不规则的,加工时容易磨损加工设备,分散相的颗粒大小很难达到均匀,使聚合物基体的力学性能有所下降,这些粒子对热、氧和紫

外光敏感,如果分散粒子过大还会导致材料的表面不平^[1],而且,无机粒子的加入会严重影响透光率,严重限制了无机粒子在光扩散材料中的应用。近年来,有机聚合物粒子作为光扩散剂的应用也较多,主要有聚甲基丙烯酸甲酯^[2]、聚苯乙烯^[3]、硅树脂^[5-6]、丙烯酸类树脂^[6]、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯交联共聚微球^[7-8]等。

在光扩散材料中,光扩散剂的选择、用量及粒径对光扩散材料光学性能的影响最为关键,笔者选取力学性能优良、加工性能优异的聚碳酸酯(PC)作为基体材料,研究不同种类、用量和粒径的有机光扩散剂对光扩散材料的力学和光学性能的影响,为实际生产和应用提供参考。

联系人:赵望冲

收稿日期:2013-03-19

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: 德国拜耳公司;

光扩散剂 A: 丙烯酸类光扩散剂, 市售;

光扩散剂 B(平均粒径 $2\ \mu\text{m}$), C(平均粒径 $3\ \mu\text{m}$): 有机硅类光扩散剂, 市售;

其它助剂: 市售。

1.2 主要仪器与设备

同向双螺杆挤出机: CTE-35 型, 科倍隆(南京)机械有限公司;

注塑机: HTEF90W1 型, 宁波海天塑机集团有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM): QUANTA200 型, 美国 FEI 公司;

透光率/雾度测定仪: WGT-S 型, 上海精密科学仪器有限公司;

万能电子拉力试验机: SHIMADZU AGS-J 型, 日本岛津制作所;

冲击试验机: XJJ-5 型, 承德试验机有限责任公司。

1.3 试样制备

将原材料在 110°C 下干燥 12 h, 按一定质量分数把光扩散剂粒子与 PC 混合均匀, 用双螺杆挤出机挤出造粒。将粒料在 110°C 下干燥 12 h, 注塑成测试试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试;

透光率和雾度按 GB/T 2410-2008 测试, 试样厚度为 2 mm;

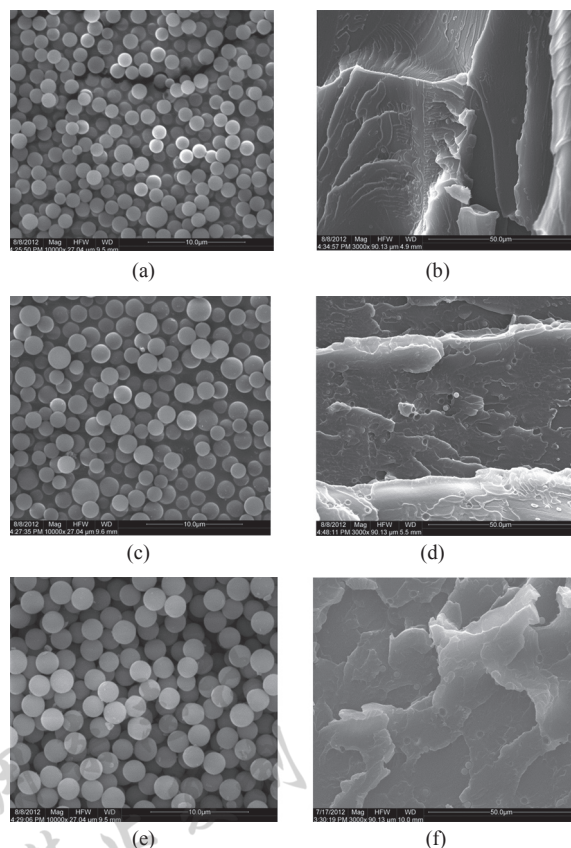
SEM 观察: 分别将光扩散剂 A, B, C 均匀洒在导电胶表面, 喷金, 用 SEM 观察并拍照。将试样在液氮中冷冻并脆断, 在断口表面喷金, 用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

相对无机光扩散剂而言, 有机光扩散剂对光的吸收较少, 可用于制备兼有高透光率和高雾度的光扩散材料。图 1 为光扩散剂及 PC 基光扩散材料(光扩散剂质量分数为 0.5%) 的 SEM 照片。

由图 1a、图 1c、图 1e 可以看出, 光扩散剂 A, B, C 均为规则的球形颗粒, 但光扩散剂 A 的粒径分布范围较广, 粒径分布范围为 $1\sim4\ \mu\text{m}$, 平均粒径为



a—光扩散剂 A; b—PC/光扩散剂 A; c—光扩散剂 B;
d—PC/光扩散剂 B; e—光扩散剂 C; f—PC/光扩散剂 C

图 1 光扩散剂及 PC 基光扩散材料的 SEM 照片

$2\ \mu\text{m}$; 光扩散剂 B 的粒径大小也不均匀, 粒径分布范围为 $1\sim3\ \mu\text{m}$, 平均粒径为 $2\ \mu\text{m}$; 光扩散剂 C 的粒径大小均匀, 粒径分布较为集中, 平均粒径为 $3\ \mu\text{m}$ 。

由图 1b、图 1d、图 1f 可以看出, 光扩散剂均能均匀地分散在 PC 基体中, 并保持原来的形状。但是, 图 1d 和图 1f 中的光扩散剂与基体的接触面有空隙, 试样中也存在大量的空洞, 说明有机硅类光扩散剂与基体树脂的相容性较差。另外, 由于试样是在 $280\sim300^\circ\text{C}$ 制得的, 而光扩散剂在试样中均保持原有形状, 说明 3 种光扩散剂均具有较好的耐热性。

2.2 力学性能

图 2 为光扩散剂用量对 PC 基光扩散材料力学性能的影响。

由图 2 可以看出, 随着光扩散剂质量分数的增加, 材料的拉伸强度呈波动式下降趋势, 但变化幅度很小; 材料的缺口冲击强度呈下降趋势, 其变化幅度也很小。一般来说, 纯 PC 的拉伸强度为 63 MPa, 加入光扩散剂后, 拉伸强度在 60.5~62.5 MPa 间波动, 变化幅度不大, 说明光扩散剂对材料的拉伸强度

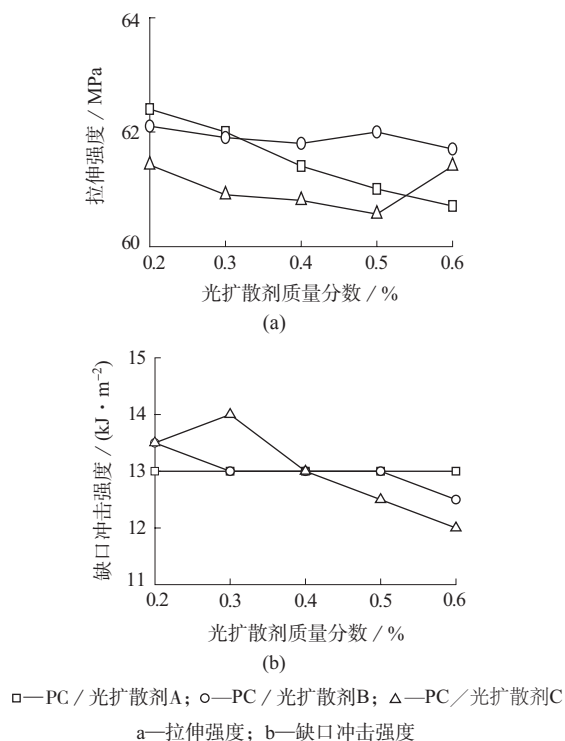


图2 光扩散剂用量对PC基光扩散材料力学性能的影响

无明显影响。这是因为加入的光扩散剂较少,在材料中造成的缺陷数量相对于材料本身的缺陷数量较少,所以加入光扩散剂后材料整体的缺陷数量并没有明显增加,而对材料拉伸强度影响明显的是引起应力集中的缺陷;加入光扩散剂后,材料的缺口冲击强度在 $12 \sim 14 \text{ kJ/m}^2$ 间波动,其中,随着光扩散剂A质量分数的增加,材料的缺口冲击强度基本不变化,而加入光扩散剂B、C的材料缺口冲击强度随其质量分数的增加而降低。这可能是因为丙烯酸类光扩散剂与PC的相容性相比有机硅类光扩散剂与PC的相容性好一些,而PC是缺口敏感材料,所以加入有机硅类光扩散剂后材料容易出现脆性断裂,导致其缺口冲击强度下降,但是,由于加入的光扩散剂较少,所以下降幅度较小。

2.3 光学性能

评定光扩散材料的两项主要指标是透光率和雾度^[9]。透光率是指透过试样的光通量和射到试样上的光通量之比,是表征透明高分子材料透明程度的一个重要性能指标。高分子材料的透光率越高,其透明性越好;雾度又称浊度,是透过试样而偏离入射光方向的散射光通量与透射光通量之比,用来衡量一种透明或半透明材料不清晰或浑浊的程度,是材料内部或表面上的不连续性或不规则性所造成的。通常用雾度的大小来表征光散射材料的光散射

强弱。

(1) 光扩散剂用量对试样透光率和雾度的影响。

光散射现象产生的原因^[10]是媒质均匀性遭到破坏的结果,即尺寸在波长数量级的临近介质单元之间在光学性质上(如折射率)有较大差异,在入射光的作用下,它们作为次波源将辐射振幅大小不同的次波,彼此的相位也有差别。而次波相干迭加的结果,除了部分光波仍沿着几何光学规定的方向传播外,在其它方向上不能抵消,从而造成散射。因此,当入射光照射在两种折射率不同的物质的分界面时必然会发生散射。

图3为光扩散剂A对试样透光率和雾度的影响。

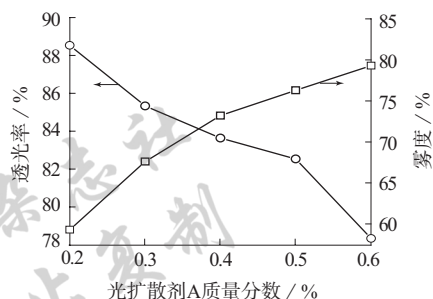


图3 光扩散剂A质量分数对试样透光率和雾度的影响

由图3可以看出,当光扩散剂A的质量分数为0.2%时,试样的透光率为88.6%,雾度为59.3%;随着光扩散剂A质量分数的增加,试样的透光率逐渐下降,雾度上升;当光扩散剂A的质量分数为0.6%时,试样的透光率为78.4%,雾度为79.3%,雾度相对较低,距离满足要求的雾度($\geq 90\%$)相差较远,需要继续增加光扩散剂A的质量分数才能满足要求。

图4为光扩散剂B对试样透光率和雾度的影响。

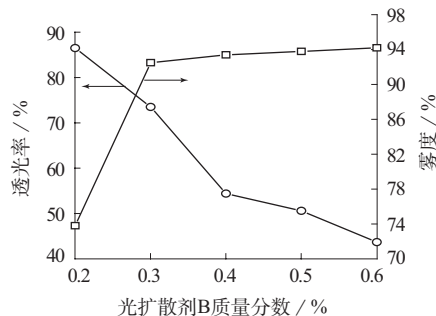


图4 光扩散剂B质量分数对试样透光率和雾度的影响

由图4可以看出,当光扩散剂B的质量分数为0.2%时,试样的透光率为86.5%,雾度为73.8%;当光扩散剂B的质量分数增加到0.3%时,试样的透光率下降为73.5%,雾度上升为92.5%;继续增加光

扩散剂 B 的质量分数,试样的透光率迅速下降,而雾度只是缓慢增加。

图 5 为光扩散剂 C 质量分数对试样透光率和雾度的影响。

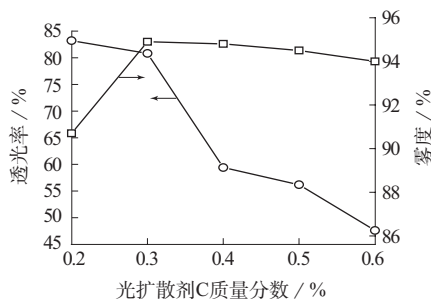


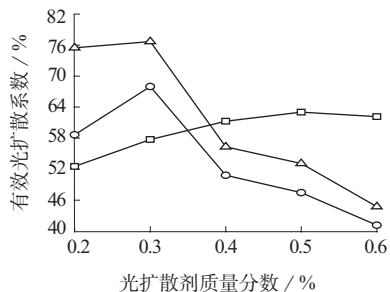
图 5 光扩散剂 C 质量分数对试样透光率和雾度的影响

由图 5 可以看出,当光扩散剂 C 的质量分数为 0.2% 时,试样的透光率为 83.2%,雾度为 90.8%;继续增加光扩散剂 C 的质量分数,试样的透光率显著下降,雾度则上升;当光扩散剂 C 的质量分数为 0.3% 时,试样的透光率下降为 80.8%,雾度上升为 94.9%,之后继续增加光扩散剂 C 的质量分数,试样的雾度反而有所降低。

综上所述,当加入光扩散剂的质量分数相同时,加入光扩散剂 A(丙烯酸类)的试样的透光率高于加入光扩散剂 B, C(有机硅类)的试样,且前者的雾度也明显较低。这是因为有机硅类光扩散剂对光的吸收比丙烯酸类光扩散剂多。

(2) 光扩散剂用量对试样有效光扩散系数的影响。

通常,用透光率 $\times$ 雾度表示材料的有效光扩散能力。其值越大,表示在获得高光扩散强度时,其光损失越小。可以通过改变光扩散剂的用量获得理想的透光率和雾度值,从而转化为有效光扩散系数^[2]。图 6 为光扩散剂用量对试样有效光扩散系数的影响。



□—光扩散剂 A; ○—光扩散剂 B; △—光扩散剂 C

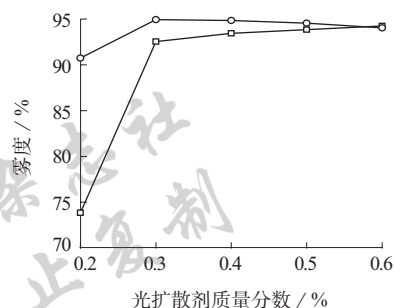
图 6 光扩散剂质量分数对试样有效光扩散系数的影响

由图 6 可以看出,随着光扩散剂质量分数的增加,试样的有效光扩散系数呈现先增大后减少的趋势。

加入光扩散剂 A 的试样中,当质量分数为 0.2% 时,有效光扩散系数为 52.5%;质量分数为 0.5% 时,有效光扩散系数达到最大值,为 63.0%;继续增加光扩散剂 A 的质量分数时,试样的有效光扩散系数减小。加入光扩散剂 B, C 的试样中,当光扩散剂 B, C 的质量分数分别为 0.3% 时,有效光扩散系数均达到最大值,分别为 68.0%, 76.7%;继续增加光扩散剂的质量分数,试样的有效光扩散系数迅速减小。说明有机硅类光扩散剂在较小用量下就能达到较高的有效光扩散系数,且其用量对有效光扩散系数的影响非常明显。

(3) 光扩散剂粒径对试样雾度的影响。

光扩散剂粒径对试样雾度的影响如图 7 所示。



□—光扩散剂 B(平均粒径为 2 μm); ○—光扩散剂 C(平均粒径为 3 μm)

图 7 光扩散剂粒径对试样雾度的影响

由图 7 可以看出,使用光扩散剂 B 的材料雾度普遍比使用光扩散剂 C 的低,但两者相差幅度较小。这是因为本实验采用的光扩散剂粒径均大于可见光波长,其散射效应属于 Mie 散射。根据 Mie 散射理论,将球形粒子均匀分散于基体树脂中,体系的散射强度是粒子折射率、粒径、散射角及粒子周围介质中入射光波长的函数^[10]。不考虑散射角及粒子周围介质中入射光波长因素,仅考虑粒子折射率和粒径对试样光学性能的影响,在一定范围内,粒径越大,折光率差值越大,材料的散射强度较高。根据 GB/T 2410-2008《透明塑料透光率和雾度的测定》中的计算公式,散射强度高的材料其雾度大。光扩散剂 C 的粒径比光扩散剂 B 的粒径大,故加入光扩散剂 C 的试样的雾度比加入光扩散剂 B 的试样高,由于其粒径相差较小,其雾度相差较小。

3 结论

(1) 有机硅类光扩散剂与 PC 基体的相容性较差,而丙烯酸类光扩散剂与 PC 基体相容性较好。加入有机硅类光扩散剂对 PC 的拉伸强度基本无影响,但对缺口冲击强度有一定的影响。

(2) 光扩散剂用量对材料的透光率和雾度的影响较大。对于丙烯酸类光扩散剂,为使材料达到一定的雾度,需增加其用量,但其具有更高的透光率;加入少量有机硅类光扩散剂就能使材料达到较高雾度,同时透光率没有明显下降。当有机硅类光扩散剂 C 的质量分数为 0.3% 时,材料的有效光扩散系数可达到 76.7%,透光率为 80.8%,雾度为 94.9%,具有很好的实际应用价值。

(3) 光扩散剂的粒径在一定范围内对材料的雾度有影响,光扩散剂粒径大的材料,其雾度较高。

参考文献

- [1] Work W J, Wu Jiunchen. Particulate polymer compositions, a method of making particulate polymer compositions, and light-scattering thermoplastic polymer compositions containing the particulate polymers:EP, 0269324 [P].1988-06-01.
- [2] 杨华军,张秀菊,沈俊才,等. LED 照明用聚碳酸酯基光散射材料的研究 [J]. 工程塑料应用,2011,39(1):44-47.
Yang Huajun, Zhang Xiuju, Shen Juncai, et al. Study on light scattering materials based on polycarbonate used in LED illumination[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(1):44-47.
- [3] 邢华,孟庆云. 室温下原位聚合制备 PMMA/PS 复合光散射材料 [J]. 化学工程与装备,2008(5):6-8.
Xing Hua, Meng Qingyun. Preparation of PMMA / PS composite light scattering material by in-situ polymerization in room temperature[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2008(5):6-8.
- [4] 陆馨,辛忠. 亚微米级聚苯乙烯 / 聚硅氧烷核壳粒子的制备及其应用研究 [J]. 功能高分子学报,2007,19-20(1):33-38.
Lu Xin, Xin Zhong. Preparation and application of submicron polystyrene / polysiloxane core / shell particles[J]. Journal of Functional Polymers, 2007, 19-20(1):33-38.
- [5] 陆馨,辛忠. 微米级聚苯乙烯 / 聚硅氧烷核壳微球的制备、表征及其作为光散射剂的应用 [J]. 化工学报,2006,57(4):959-963.
Lu Xin, Xin Zhong. Preparation, characterization and application as light scattering agents of micron size polystyrene / polysiloxane core / shell microspheres[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2006, 57(4):959-963.
- [6] 欧阳星,陈大柱,汤皎宁. LED 照明用光扩散 PC 的制备 [J]. 合成树脂及塑料,2012,29(4):21-25.
Ouyang Xing, Chen Dazhu, Tang Jiaoning. Preparation of light diffusing polycarbonate used in LED illumination[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2012, 29(4):21-25.
- [7] 古屋和彦,池松龙介. 光扩散性芳香族聚碳酸酯树脂组合物:中国,101525483[P].2008-03-04.
Furuya Kazuhiko, Ikematsu Ryusuke. Light diffusion properties of the aromatic polycarbonate resin composition:CN, 101525483[P].2008-03-04.
- [8] Tayama S, Inoue Masao. Light-scattering plastic sheets:JP, 4328148A[P].1992-11-17.
- [9] 李西北,孙世或. 高散射材料的透光率和雾度 [J]. 轻工标准与质量,2000(4):31.
Li Xibei, Sun Shiyu. The light transmittance and haze of high scattering material [J]. Standard & Quality of Light Industry, 2000(4):31.
- [10] 赵凯华,钟锡华. 光学(下册)[M]. 北京:北京大学出版社,1984.
Zhao Kaihua, Zhong Xihua. Optics(lower volumes)[M]. Beijing:Peking University Press, 1984.

2012 年我国塑料制品总产值近 1.7 万亿

我国塑料工业更大的消费市场和应用领域还在开发中。从日前举行的第 27 届中国国际塑料橡胶工业展览会广州新闻发布会上获悉,2012 年我国塑料制品规模以上企业总产量达 5781 万 t,工业总产值近 1.7 万亿元。随着塑料工业区域结构优化,塑料工业在我国发展空间巨大。

海关数据显示,2013 年 1~2 月,浙江省出口纺织纱线织物及制品和服装 51.2 亿美元和 48.8 亿美元,增长 30.8% 和 32.5%;出口鞋类、塑料制品和灯具 14.3 亿美元、9.4 亿美元和 5.3 亿美元,增长 48.9%、73% 和 49.4%,回暖明显。

目前,塑料制品加工业成为我国轻工业第一大行业,我国已成为世界上最大的塑料制品生产和消费国。2012 年,我国塑料制品年产量超过百万吨的省份已达到 16 个。其中广东省是我国塑料工业最重要的省份,尽管近几年行业进入产业结构、产品结构调整时期,广东塑料工业仍连续 20 年在国内居领先地位。

2012 年,塑料制品总产量 919 万 t,占全国比重 15.9%,

总产值接近 4000 亿元。

(中聚网)

车用塑料是塑料增长最大的下游应用领域

随着汽车轻量化的发展和汽车产量的增加,塑料在汽车上的用量不断增加,平均每辆车上塑料的用量从 20 世纪 70 年代初的 50~60 kg 已发展到目前的 150 kg 左右,而且增长还在继续。我国汽车使用塑料一般不足汽车自重的 10%,每辆车用改性塑料 100~120 kg。

2012 年,全国汽车产量 1927.18 万辆,同比增长 4.6%,其中乘用车产量达到近 1500 万辆,同比增长 7%,高于汽车总体增长速度,现阶段,改性塑料在汽车上的应用多见于乘用车,所以行业的增长跟踪乘用车数据更为可靠。保守预计,2013 年国内汽车产量增速 7%,乘用车增速在 10% 左右。

假设目前每辆车应用塑料 0.12 t,以乘用车 1500 万辆产量计算,有效市场空间近 240 万 t,若考虑到应用比例的提高和对商用车的渗透,车用改性塑料市场容量将达到 600 万 t 以上。汽车行业是近几年塑料增长最大的下游应用领域。

(慧聪网)