

LED 照明用聚碳酸酯基光散射材料的研究

杨华军 张秀菊 沈俊才 陈文彬 林志丹

(暨南大学理工学院, 广州 510632)

摘要 以聚碳酸酯(PC)为基材,分别选用无机光散射剂 BaSO_4 、 SiO_2 和有机光散射剂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),研究不同种类和含量的光散射剂对 PC 力学性能、透光率和雾度的影响。结果表明,光散射剂的加入对试样的拉伸强度影响较小,对缺口冲击强度影响较大。通过调节光散射剂的种类和用量,可以有效调节 PC 复合材料的透光率和雾度。当光散射剂 PMMA 的质量分数为 1.0% 时,PC/PMMA 复合材料的透光率为 85%,雾度为 91.97%,性能非常优异,可以满足实际需要。

关键词 聚碳酸酯 光散射剂 透光率 雾度

近年来,面临全球能源危机,LED 产业如雨后春笋般发展起来,现已广泛应用于照明、显示、背光等行业。由于具有节能、环保、寿命长等优点,LED 照明的应用前景十分广阔。随着 LED 照明产业的迅猛发展,LED 灯外壳材料的使用量也迅速增长。目前 LED 照明用光散射产品几乎被国外几家大公司(如旭化成、住友化学、帝人化成及韩国 LG 等)垄断,其价格较高,严重地阻碍了我国 LED 产业的发展。因此,研发国产的 LED 照明用外壳材料迫在眉睫。

LED 照明用外壳材料,即光散射材料,是指既能使光通过又能有效散射光的材料^[1],其能将点、线光源转化成线、面光源^[2]。评定光散射材料的两项主要指标是透光率和雾度^[3]。要实现柔和的匀光效果,一般要求光散射材料具有 80% 以上的透光率和 90% 以上的雾度。为了应对 LED 照明产业的高速发展,外壳材料的生产必须要实现连续化和高产率。因此大多数新型光散射材料是采用透明的聚合物基体材料和散射体粒子共混的方法制备。包括无机微粒,如玻璃微珠^[4]、 SiO_2 等物质^[5-8];以及有机聚合物微粒,如聚甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚苯乙烯(PS)^[9]、硅树脂^[10-11]等。常用的光散射材料基体主要采用透明聚合物,如聚碳酸酯(PC)、PS、透明聚烯烃材料、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等。由于透光率和雾度相互矛盾,往往提高透光率就会降低雾度。如何平衡这两个指标,光散射剂的选择是关键,笔者采用力学性能和耐热性能优异的 PC 作为基体材料,研究了不同种类不同微观形貌的光散射剂对 LED 照明用外壳材料力学和光学性能的影响,从而为实际工业化生产提供有利的参考依据。

1 实验部分

1.1 原材料

PC: 日本三菱化工公司;

BaSO_4 : 无锡惠隆电子材料有限公司;

SiO_2 、PMMA: 上海震鑫科技有限公司。

1.2 仪器及设备

同向双螺杆挤出机: SHJ-20 型,南京杰亚挤出装备有限公司;

注塑机: HM7DENKEY 型,日精树脂工业株式会社;

场发射扫描电子显微镜(SEM): XL30S-FEG 型,荷兰 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: Zwick/Roell Z005 型,德国 Zwick Roell 试验机有限公司;

冲击试验机: ZBC-50 型,深圳新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

将纯 PC 粉料在 110℃ 下干燥 12 h,然后将光散射剂 BaSO_4 、 SiO_2 、PMMA 分别按照质量分数为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、3.0% 与 PC 充分混匀。经双螺杆挤出机挤出,然后注射成型标准试样。

1.4 性能测试

简支梁冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试;

透光率和雾度按 GB/T 2410-2008 测试,试样尺寸为 40 mm × 30 mm × 1 mm;

SEM 分析: 将试样在液氮中脆断,表面喷金后,

用SEM观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

光散射剂原料以及PC基光散射材料(光散射剂质量分数1.5%)的SEM照片如图1所示。由图1a可以看出, BaSO_4 形状极不规则, 微粒大小普遍在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右。图1b中, 光散射剂形状较为规则, 但粒径大小不均匀, 大粒径为 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$, 但多数粒径在 $0.5\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 。图1c中, 光散射剂呈现规则的球形, 粒径分布较为均匀, 基本在 $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 之间。从图1d、图1e、图1f可看出, 光散射剂粒子均匀分布在PC基体中, 仍保持原来的形状, 这些散射体粒子成为散射中心。试样中存在大量的孔洞, 这是由于光散射剂与PC基体不相容, 当试样受到冲击时, 散射体粒子从基体中脱落。从图1f中可以看到大量的PMMA粒子, 其在 280°C 下仍能保持一定的形状而不熔融, 可能是因为PMMA存在一定的交联。

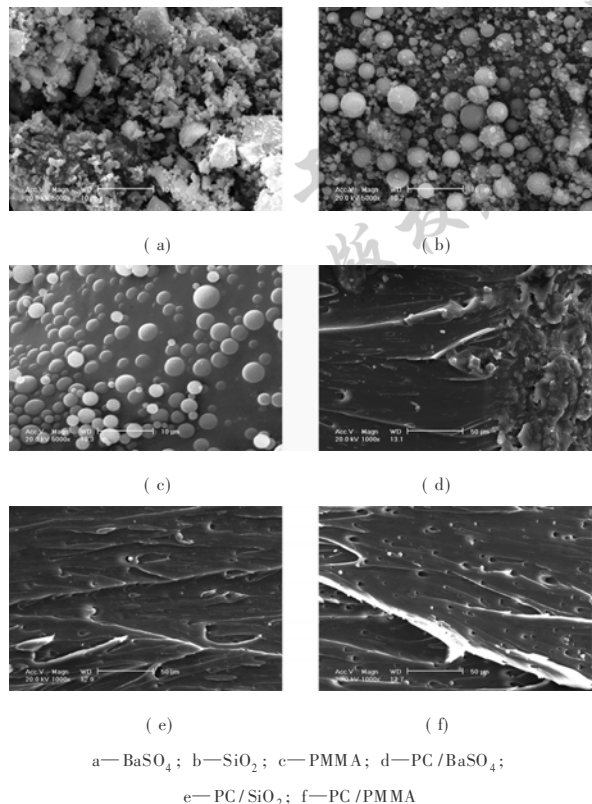


图1 光散射剂原料以及PC基光散射材料的SEM照片

笔者采用的光散射剂粒径分布在 $1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ (如图1所示), 其尺度大于可见光波长 ($400\sim 760\text{ nm}$), 因而其散射效应属于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、散射角以及粒子周围

介质中入射光波长的函数^[12]。不考虑散射角以及粒子周围介质中入射光波长的因素, 而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, 试样的散射强度较高。PMMA与基材PC的折光率有较大差异, 而 BaSO_4 、 SiO_2 的折光率与PC相差较小(折光率PC为1.59, PMMA为1.49, SiO_2 为1.54、 BaSO_4 为1.64)。这种差异使得光线穿过试样时, 具有较高的散射强度。从图1a、图1b、图1c可以看出, PMMA粒径较大, 形状较好, 粒径分布均匀, 而 SiO_2 粒径较小, BaSO_4 形状极为不规则。而无机粒子 SiO_2 和 BaSO_4 分布不均匀, 甚至出现粒子团聚现象, 这种粒子分布的不均匀性也影响到试样的光学性能。

2.2 力学性能

图2为光散射剂含量对试样拉伸强度和缺口冲击强度的影响。由图2a可见, 随着光散射剂含量的增加, 试样的拉伸强度略有下降。一般来说, 纯PC的拉伸强度为63 MPa, 加入光散射剂后, 试样的拉伸强度为58~66 MPa, 说明光散射剂的加入对试样的拉伸强度影响较小。由图2b可见, 随着光散射剂含量的增加, 试样的缺口冲击强度不断下降, 略小于纯PC的缺口冲击强度(105 kJ/m^2)。添加光散射剂 SiO_2 的试样缺口冲击强度下降不大, 在光散射剂的质量分数为3.0%时, 其缺口冲击强度为95.94 kJ/m^2 。原因在于 SiO_2 作为无机刚性粒子对PC具

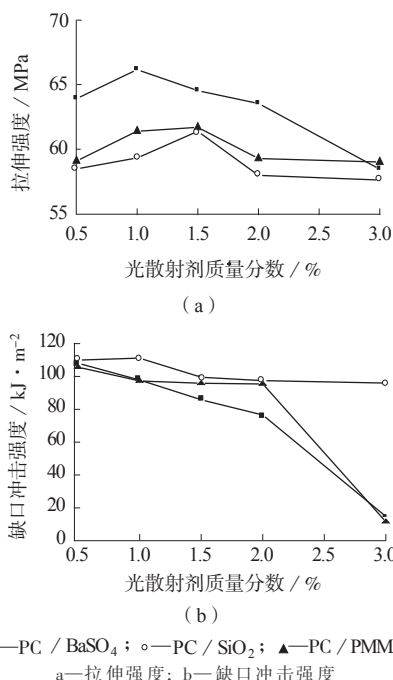


图2 光散射剂含量对试样拉伸强度和缺口冲击强度的影响

有增韧作用,当添加量少时,具有一定增强作用,当添加量增大时,PC的缺口冲击强度下降平缓。光散射剂的质量分数为3.0%时,加有光散射剂BaSO₄和PMMA的试样缺口冲击强度分别下降到14.79 kJ/m²和11.58 kJ/m²。这主要是由于PC是缺口敏感型塑料,而光散射剂与基体PC之间相容性不好,试样出现脆性断裂,从而导致缺口冲击强度下降。

2.3 光学性能

检测光散射材料光学性能的主要指标是透光率和雾度。透光率是指透过试样的光通量和投射到试样的光通量之比;雾度是指透过试样而偏离入射光方向的散射光与透射光通量之比。

(1) 光散射剂含量对试样透光率和雾度的影响

纯PC的透光率为89%~92%,如果LED灯的外壳材料用纯PC,虽然可以实现良好的透光效果,但LED灯散发的光往会造成眩晕现象,导致使用者心理上的不安。这就需要对光进行一定程度的散射,使得光既能够透过,又可以达到均匀柔和的效果。光散射现象产生的根本原因是媒质均匀性遭到破坏。当均匀媒质(组成连续相)中的颗粒(分散相)尺寸达到可见光波长数量级的时候,如果分散相和连续相的折射率有一定差别,在入射光的作用下,分散相颗粒可以作为发射次级子波的波源。根据惠更斯-菲涅耳原理,当次级子波在 2π 空间均匀相干涉时,其结果是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,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,沿着几何光学传播方向的强度必然减少^[9]。图3~图5分别为光散射剂BaSO₄、SiO₂、PMMA对试样雾度和透光率的影响。由图3~图5可见,随着光散射剂含量的增加,试样中散射中心的含量升高,因此,散射光增强,其雾度增大,透光率下降。当光散射剂含量增加到一定浓度时,雾度不再增加。曲线的变化规律与光散

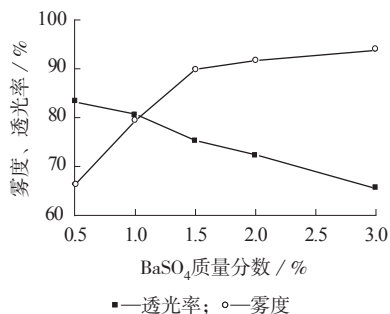


图3 光散射剂BaSO₄对试样雾度和透光率的影响

射公式相吻合^[13]。

由图3可见,当光散射剂质量分数增加至1.5%时,透光率为75%,雾度达到90%,继续增加光散射剂的含量,雾度增加缓慢,而透光率下降较快,当光散射剂质量分数为3%时,试样的透光率下降到65.5%。

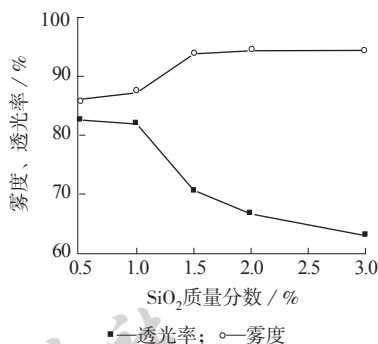


图4 光散射剂SiO₂对试样雾度和透光率的影响

由图4可见, SiO₂的质量分数小于1.0%时,试样的透光率几乎不变,在82%左右。但继续增加SiO₂含量,透光率下降较快,当光散射剂质量分数为3.0%时,透光率下降到62.9%。雾度在光散射剂质量分数小于1.0%时,变化较小,为87%左右。但继续增加光散射剂含量时,雾度迅速增加,达到94%,再继续增加光散射剂含量,雾度基本保持不变。

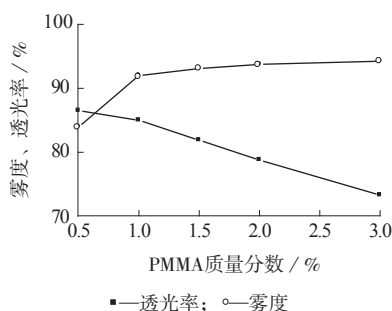


图5 光散射剂PMMA对试样雾度和透光率的影响

由图5可见,当光散射剂质量分数为0.5%时,试样的透光率为86.5%。随着光散射剂的含量增加,雾度增加,但当其质量分数增加至1.5%时,雾度达到93%,之后随着光散射剂含量的继续增加,雾度几乎不变。

(2) 有效光散射系数与光扩散剂含量的关系

通常,用透光率×雾度($T \times H$)来表示材料的有效光散射能力,其值越大,表示在获得高散射强度时,其它光损失越小。通过改变散射体的添加量获得透光率和雾度值,通过转化得到有效光散射值。图6为光散射剂含量对试样有效光散射系数的影响

曲线。

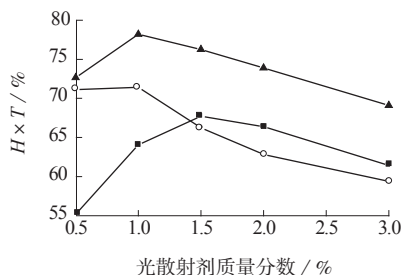


图6 光散射剂含量对试样有效光散射系数的影响

由图6可见,随着光散射剂含量的增加,试样有效光散射系数先增大后减小。添加光散射剂PMMA的试样有效光扩散系数在光散射剂质量分数为1.0%时达到最大值,为78.2%。在光散射剂质量分数为1.5%时,添加光散射剂BaSO₄的试样有效光散射系数达到最大值,为67.69%。而添加SiO₂的试样在1.0%时,有效光散射系数达到最大值,为71.41%。因此,添加光散射剂PMMA的试样的光学性能最好,其最佳添加量为质量分数1.0%,最大有效光散射值为78.2%。

2.4 应用情况

笔者将该研究成果应用于佛山某改性塑料材料公司,在PC基体中加入质量分数1.0%的PMMA光散射剂生产出的LED球形灯罩的光学性能非常优异,透光率为84.3%,雾度可达90.12%,有效光散射系数为75.97%,远好于市场上其它同类产品的性能。因此,该项目的研究具有较好的经济效益,有利于国内光扩散材料的发展。

3 结论

(1) 加入光散射剂对PC的拉伸强度影响较小,对缺口冲击强度的影响较大。当光散射剂BaSO₄、PMMA质量分数为3.0%时,试样的缺口冲击强度

下降较大。

(2) 试样的透光率和雾度随光散射剂含量变化较大。以PMMA为光散射剂的试样性能最好,当其质量分数为1.0%时,其有效光散射系数达到78.17%,PC/PMMA复合材料的透光率为85%,雾度为91.97%,性能非常优异,可以满足实际需要。

参考文献

- [1] Minoru I, Itsuo T, Kazuo N. Light scattering material: US, 5744534 [P]. 1998-04-28.
- [2] Minoia I, Itsuo T, Kazuo N, et al. Articles with diffuse reflection of light from light fibers: DE, 4326521 [P]. 1994-02-17.
- [3] GB/T 2410-2008. 透明塑料透光率和雾度的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [4] 陈祯培, 周琨, 陈怀新, 等. 软膜玻璃透射屏幕: 中国, 98228140.4 [P]. 1999-09-08.
- [5] Yamada Y, Kasuga F. Light-scattering spherical silica particles suitable for liquid crystal display device and their preparation: JP, 2001188109 [P]. 2001-06-21.
- [6] 王平, 尤克, 徐迈, 等. 照明显示用纳米硅改性有机玻璃光散射材料及制备方法: 中国, 1539878 [P]. 2004-10-27.
- [7] 钱志勇, 马昌生, 崔建国. 纳米SiO₂的粒径对新型投影显示屏亮度均匀性的影响[J]. 半导体学报, 2003, 24(5): 212-216.
- [8] William J, Chen Wujun. Particulate polymer composition, a method of making particulate polymer compositions and light-scattering thermoplastic polymer compositions containing the particulate polymers: EP, 0269324 [P]. 1988-06-01.
- [9] 邢华, 孟庆云. 室温下原为聚合制备PMMA/PS复合光散射材料[J]. 化学工程与装备, 2008, 5(5): 6-8.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 赵凯华, 钟锡华. 光学: 下册[M]. 北京: 北京大学出版社, 1984.
- [13] 高峰, 董贤武, 童真. 具有高散射能力的聚合物导光材料[J]. 材料研究学报, 1998, 12(6): 619-623.

STUDY ON LIGHT SCATTERING MATERIALS BASED ON POLYCARBONATE USED IN LED ILLUMINATION

Yang Huajun, Zhang Xiuju, Shen Juncai, Chen Wenbin, Lin Zhidan

(Department of Materials College of Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

ABSTRACT Polycarbonate(PC) was used as matrix, and barium sulfate, silicon dioxide, polymethyl methacrylate were chosen as light scattering agents respectively. The effect of the type and dosage of light scattering agents on the transmittance and haze, mechanical properties was studied. The results showed that there was nearly no change in tensile strength with the addition of light scattering agents, while the impact strength was decreased, the transmittance and haze could be changed by changing the dosage of light scattering agents. When the content of light scattering agent PMMA was 1%, the good property with transmittance of 85%, and the haze of 91.97% was obtained, which could meet practical requirement.

KEYWORDS polycarbonate, light scattering agents, transmittance, haze