

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.07.024

聚碳酸酯基光扩散材料的研究

赵鋈冲,何杰,赵红玉,刘苏芹
(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要:综述了近年来国内外聚碳酸酯(PC)基光扩散材料的研究与应用进展。介绍PC基光扩散材料的制备方法,散射体粒子的研究现状及在复合材料制备过程中的影响因素及研究现状,并展望PC基光扩散材料的研究方向。

关键词:聚碳酸酯基光扩散材料;聚合法;共混法;散射体粒子;折射率;粒径;散射体浓度

中图分类号: TQ322.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)07-0097-03

Study on Light Scattering Materials Based on Polycarbonate

Zhao Yunchong, He Jie, Zhao Hongyu, Liu Suqin
(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: The development of study and application on light scattering materials based on polycarbonate was reviewed. The preparation methods of light scattering materials based on polycarbonate, the research status of scattering particles and the factors affecting the preparation of the composite were introduced and the research direction was expected.

Keywords: light scattering materials based on polycarbonate; polymerization; blending method; scattering particles; refractive index; particle size; scatterer density

光扩散材料是指能够使光通过而又能有效扩散光的材料^[1],它可将点、线光源转化成线、面光源^[2],散射角大,导光性好,透光均匀。评定光扩散材料的两项主要指标是透光率和雾度^[3]。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,它是表征透明高分子材料透明程度的一个重要性能指标。一种高分子材料的透光率越高,其透明性就越好。雾度又称浊度,是透过试样而偏离入射光方向的散射光与透射光通量之比,它衡量一种透明或半透明材料不清晰或者浑浊的程度,雾度大小是材料内部或表面上的不连续性或不规则性所造成的。通常用雾度表征光散射材料的光散射强弱。

聚碳酸酯(PC)是一种综合性能优良的非晶形热塑性塑料,它不仅具有很高的电绝缘性、阻燃性,而且可抗紫外线、耐老化。目前使用的工程塑料中,PC的透明性能是最好的,可见光透过率高达90%以上。此外,PC密度低、容易加工成型,是一种性能优良、应用广泛的工程塑料,广泛用于汽车、电子电气、建筑材料、机械零件、办公自动化设备、包装业、运动器械、医疗保健、光盘和家庭用品等领域^[4]。近年来,对以PC为基体的光扩散材料的研究和开发引起了人们极大的热情,笔者现将这方面的研究作一介绍。

1 PC基光扩散材料的制备方法

光扩散材料的制备方法可分为聚合法和共混法两种^[5]。

1.1 聚合法

利用折光率有一定差异、相容性不太好的聚合物单体

共聚合或采用分段聚合以制备光散射材料。具体可分为以下几种情况^[6-11]:

(1)由两种反应活性不同的单体聚合制备散射体材料。因为散射体单体与形成基体的单体的反应活性不同,散射体单体发生自聚或与基体单体的嵌段共聚,两种单体在各自的聚合链上形成凝聚核结构,由这样的聚合物组成的透明材料其光学性质是不均匀的,当光进入材料时,在凝聚结构的边界由于折射率不同,光发生折射和反射由此产生了散射。材料完全是由透明材料组成的,没有光的吸收,因此入射光被有效地散射。

(2)将一种单体混合分散于透明的基体中,使单体聚合,生成的聚合物作为散射体,其折射率不同于透明基体的折射率,因而入射光产生光散射。

(3)将一种单体混合分散于一种透明材料中,使单体聚合,生成的聚合物作为基体,其折射率不同于透明材料,进而材料产生光散射。

(4)散射体材料是无机粒子或有机粒子^[12],将散射体粒子分散于基体单体中,使单体聚合生成聚合物基体。

聚合法在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基光扩散材料的制备中应用较为广泛^[13],但在PC基光扩散材料的制备中应用较少,相关研究和报道也较为少见。

联系人:赵鋈冲,硕士研究生在读,主要从事工程塑料改性研究
收稿日期:2012-04-15

1.2 共混法

目前,大多数新型光散射材料是采用共混法生产的。因为这种方法与一般聚合物掺混工艺过程非常类似,特别是对于用量很大的光散射板材,它能够连续化生产,生产率较高。

日本专利 JP286815 / 04^[14]将聚硅氧烷颗粒作为分散粒子与 PC 进行共混,得到一种 PC 光漫散射片,该光漫散射片能够充分漫射直接放置在它下面的多个光源发出的光,并基本保证光源的亮度均匀。

日本专利 JP118633 / 2004^[15]和 JP196852 / 2005^[16]在 PC 中加入一定量的丙烯酸树脂和光扩散性试剂组合,提供了一种光扩散性树脂组合物,可用于路灯罩、玻璃替代品如车用夹层玻璃或者建筑材料等。

日本专利 JP 2008-053308^[17]中使用一种交联(甲基)丙烯酸类聚合物粒子作为分散体粒子,加入 PC 中进行共混,得到了一种具有高光扩散性和高光线透过率,且具有不产生银斑、树脂褐斑的优良热稳定性的光扩散性树脂组合物。

2 散射体粒子的研究

散射体粒子的材料可分为有机、无机和复合材料三大类。但不管是属于那一类,都必须满足三个条件:一是散射体材料与基体材料的光学性质(如折射率)之间应有一定的差异。二是散射体材料对于透过的光线应无吸收或少吸收(利用散射体表面涂层反射机理的除外)。三是散射体粒子的尺寸必须满足一定的要求。

初期,无机散射体粒子应用比较广泛。无机粒子主要有:玻璃,石英, TiO_2 , CaCO_3 , MgSiO_3 , BaSO_4 , 硫化物如 ZnS , BaS 等。这些无机粒子通常是坚硬的、不规则的,容易使加工设备磨损,分散相的粒度很难达到均匀,这就使聚合物基体的物理性能有所下降,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^[18]。而且,无机粒子的加入会严重影响光透过率,这些都严重限制了无机粒子在光扩散材料中的应用。

与无机粒子相比,有机散射粒子与基体具有更好的相容性,正逐步取代无机粒子。早期研究主要偏重于共聚物粒子的研究,通过交联共聚,获得比基体树脂折射率低且与基体树脂具有良好相容性的微球。如 S. Tayamal 等^[19]采用 MMA-St 交联共聚微球为光散射剂,当在 PC 基体树脂中添加粒径为 $13.2\ \mu\text{m}$ 的交联微球时,可制得光扩散效果的片材。Wu Jiun-chen 等^[20-21]采用乳液溶胀法来制备聚合物光散射剂,先采用乳液聚合法得到种子,再反复溶胀制备微米级微球,可添加于 PC 中,也得到了有光扩散效果的 PC 片材。

后来人们研究发现,具有核壳复合结构的散射粒子具有更为优异的性能。核壳结构复合散射粒子是由共聚或均聚的核以及核外包覆的一层或多层壳构成的,通常最外层的

壳与基体材料有良好的相容性,这样可以有效提高散射粒子在基体材料中的分散性,而且粒子与基体材料能够更加紧密结合,避免了材料力学性能的下降,如果采用韧性较好的材料为核反而会提高材料的冲击强度。

欧洲专利 EP0269324 中的光散射复合物材料使用了一种核壳结构的粒子作为分散相粒子,以类似橡胶的烷基丙烯酸聚合物作为分散相粒子的核,外有一层或多层壳,最外层与基体物质相容。但是这种光散射材料中散射体含量会导致高温下色彩稳定性差。

欧洲专利 EP0634445^[22]也报道了一种核壳结构的复合散射粒子,这种光散射复合物以类橡胶的乙烯基聚合物为核,具有一层或多层壳,散射体粒子中含有至少 15% 的烷基丙烯酸或烷基甲基丙烯酸。

美国专利 US5237004 和 5346954 中使用了一种具有橡胶核热塑壳的散射体粒子,能够很好地分散于基体中,而基体的抗冲性能和物理性质不受影响,而且核内聚合物的折射率可以调节,并保证了基体良好的透光率^[23]。

中国专利 CN101858570A^[24]采用包覆方法制备两层或两层以上壳体的微小球体,将此球体通过各种不同的方式混入到具有高透明度的基体材料中,获取光散射材料。专利中的微小球体在基体材料中难以分散,产品性能稳定性差。

陆馨等^[25]在乙醇/水混合溶剂中采用分散聚合法制备出微米级聚苯乙烯微球,将聚苯乙烯核微球与甲基三甲氧基硅烷的水解溶液混合,加入氨水使硅烷水解产物在核表面缩合交联,制备出微米级聚苯乙烯/聚硅氧烷核壳微球,其作为光扩散剂加入树脂中可制备出性能较好的光散射材料。

3 制备 PC 基光扩散材料的影响因素

3.1 散射体粒子折射率

选择不同折射率材料的散射粒子会对导光板性能产生显著影响。张楠^[26]等的研究发现,在同样的透明树脂基体中添加相同粒径($4\ \mu\text{m}$)和相同体积百分比(0.134%)的散射颗粒,掺杂 $4\ \mu\text{m}\ \text{Al}_2\text{O}_3$ 的聚合物的光散射能力要高过掺杂同样粒径的同样体积百分比 $4\ \mu\text{m}$ 的 SiO_2 聚合物,而掺杂同样体积百分比 $4\ \mu\text{m}$ 的 TiO_2 聚合物的光散射能力则更高。通过米散射理论可知,掺杂同样体积百分比同样粒径的不同材料散射粒子的聚合物对光线散射能力的强弱是和聚合物中掺杂的散射粒子对基质的相对折射率大小相关的。在 PC 基光扩散材料中,散射体粒子与基体树脂之间折射率之差的大小,直接影响光扩散材料的光扩散效果和透光率。

3.2 散射体粒子粒径

散射体粒子作为分散相存在于基体树脂中,其粒径直接影响复合材料的性能。

赵亭亭^[27]等在研究硫酸钡微球掺杂 PC 材料的光散射

特性时,发现在一定掺杂浓度下,随粒径增加,透光率缓慢增加,这可以由米散射理论作出解释。而扩散率迅速增大,到达一个峰值后又开始缓慢下降。随着粒径的增大,反向散射不断减小,前向散射逐渐增强,导致透光率持续升高。掺杂纳米及亚微米级粒子时,扩散率主要受粒子散射能力的影响,此时散射系数很小,导致极低的扩散率;当粒径增大时,粒子的散射能力迅速增强,导致扩散率快速增加。粒径再增加时,散射能力变化不大,而前向散射逐渐增强,散射光更集中于正向前,所以扩散率开始慢慢下降。

3.3 散射体粒子在基体中的浓度

散射体浓度直接决定复合材料的光散射效果。

马常群^[28]等在进行聚合物中多重光散射传导的 Monte Carlo 数值模拟研究时发现,输出光面分布的均匀度主要由散射粒子的浓度决定,计算结果表明,如果介质中散射微粒的浓度大于某个临界值,输出光强的峰值出现在远离光源的位置,反之亦然;而当其处于临界状态时,输出光强出现基本均匀面分布。随着散射粒子浓度的增大,输出光强的峰值不断地往近距离处移动。而且,在某个中间临界值处可以出现基本均匀的分布。因此只要通过控制填充微粒的浓度,就可以得到均匀的面分布光。

赵亭亭^[27]等在进行研究硫酸钡微球掺杂 PC 材料的光散射特性时发现透光率随着掺杂浓度的增加整体变化较小,而扩散率则显著增加。原因主要是当基体材料和散射体粒子折射率匹配时,微球对光的散射基本为前向散射,背向散射极弱,因而可以获得十分理想的透光率,且对浓度的变化不敏感;而随着浓度的增加,单位体积内散射粒子增多,使得光子的散射次数显著增加,故扩散率明显增大。

4 结语与展望

PC 基光扩散材料以其良好的光散射效果,较高的光透过率,优异的物理性能,引起了业界的极大的关注,相关研究和开发开展得如火如荼。未来对 PC 基光扩散材料的研究应包括以下 4 个方面:(1)进一步研究散射体粒子,制备出光散射效果、与基体树脂相容性俱佳的散射体粒子;(2)对制备 PC 基光扩散材料中的影响因素进行系统研究,以便进行进一步的开发和应用;(3)利用聚合方法制备 PC 基光扩散材料,并研究性能及应用;(4)采用先进的检测技术,对 PC 基光扩散材料的微观结构、物理性能进行更深入的研究,不但能进一步指导 PC 基光扩散材料的研究,而且对其实际推广应用有着重要的意义。

参考文献

[1] Ishiharada M, et al. Light scattering material : US, 5744534 [P]. 1998-04-28.
[2] Minoa I, et al. Articles with diffuse reflection of light from light

fibers : DE, 4326521 [P]. 1994-02-17.

- [3] 孙氏彧,等. 轻工标准与质量, 2000 (4): 31.
[4] 李涛. 精细化工原料及中间体, 2010, 10: 20-22.
[5] 高峰,等. 塑料工业, 1997 (4): 69.
[6] Hisatoyo K, et al. Rear projection screens: US, 4053208 [P]. 1977-10-11.
[7] Koichi O, et al. Full-color light source unit: US, 6540377 [P]. 2003-04-01.
[8] Morimoto, et al. Fluorescent display tube: US 542317 [P]. 1985-09-17.
[9] Whitman, et al. Lamp with IR reflecting film and light-scattering coating: US, 5627426 [P]. 1997-05-06.
[10] Schmidt F G. Composite sheets with electrically switchable optical properties made of light-scattering base material: CN, 1320226 [P]. 2001-10-31.
[11] 谷青. 光源与照明, 2003 (4): 38.
[12] Zeira Eitan, et al. Optical diffusers obtained by fluid phase mixing of incompatible materials: US, 5932342 [P]. 1999-08-03.
[13] 邢华,等. 现代商贸工业, 2008 (9): 365-366.
[14] 滨松丰博,等. 据烟酸酯树脂光漫射片: JP, 286815104 [P]. 2005-10-10.
[15] 川东宏至,等. 光扩散性树脂组合物: JP, 118633/2004 [P]. 2005-10-27.
[16] 川东宏至,等. 光扩散性聚碳酸酯类树脂组合物以及使用该树脂组合物光扩散板: JP, 196852/2005 [P]. 2007-1-11.
[17] 古屋和彦,等. 光扩散性芳香族聚碳酸酯树脂组合物: JP, 2008-053308 [P]. 2008-03-4.
[18] William J, et al. 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.
[19] Tayama S, et al. Light-scattering plastic sheets : JP, 04328148 [P]. 1992-11-17.
[20] Wu Jiun-Chen, et al. Thermoplastic and thermoset polymer compositions : US, 5346954 [P]. 1994-09-13.
[21] Wu Jiun-Chen, et al. Thermoplastic and thermoset polymer compositions : US, 5237004 [P]. 1993-08-17.
[22] Eiffler Juergen, et al. Light diffuser composition: EP, 0634445 [P]. 1995-01-18.
[23] Perry M S. Extruded sheet with controlled surface gloss and process for the manufacture therefore: WO, 0162843 [P]. 2001-08-30.
[24] 李恩邦. 一种高效光扩散材料及其制作方法与应用: 中国, 101858570A [P]. 2010-10-13.
[25] 陆馨,等. 化工学报, 2006, 57 (4): 959-963.
[26] 张楠,等. 光散射学报, 2007, 19 (1): 55-59.
[27] 赵亭亭,等. 光散射学报, 2011, 23 (4): 301-105.
[28] 马常群,等. 计算物理, 2007, 24 (4): 457-462.