

文章编号 1004-924X(2009)11-2646-05

PS/PMMA 复合材料的光散射

孟庆华¹, 郭安儒², 张勇杰², 孟庆云², 向阳¹

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033; 2. 北京化工大学 理学院, 北京 100029)

摘要: 对以聚苯乙烯(PS)和自行合成的纳米“类双亲”PMMAPS 为光散射剂, 以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为基体的复合光散射材料进行了实验研究。测试并分析了样品的雾度及透光率与添加量之间的关系, 目的在于通过调节散射剂添加量来调控以 PMMA 为基体的高聚物材料的光散射性能。实验结果表明, 添加少量 PS 到 PMMA 中即可制备出光散射材料, PS 添加量为 1% 时, 复合光散射材料的透光率为 80%; 不添加 PMMAPS 时雾度为 50%, 添加了 PMMAPS 时雾度达到 80%, PMMAPS 可以改善 PMMA 和 PS 之间的相容性, 提高样品的雾度值。因此通过调节散射剂 PS 和 PMMAPS 添加量可实现光散射高雾度和高透光率的双高要求。

关键词: 光散射; 雾度; 透光率; PS; PMMA; PMMAPS

中图分类号: TB342; O436.2 **文献标识码:** A

Light scattering property of PS/PMMA compounds

MENG Qing-hua¹, GUO An-ru², ZHANG Yong-jie², MENG Qing-yun², XIANG Yang¹

(1. *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,*
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. *Science College of Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)*

Abstract: Compound Light Scattering Materials(LSMs) with polystyrene(PS) as the light scattering agents and Polymethylmethacrylate(PMMA) as the matrix were studied. The relationship between the haze and transmittance of samples and the amounts of agents was analyzed for adjusting and controlling the light scattering properties of polymer materials which took the PMMA as the matrix. The results show that LSMs can be obtained with only a small amount of PS dispersed in PMMA. Experimental results also show that the transmittance of LSMs is 80% provided the content of PS is 1%. The haze could be improved from 50% to 80% with the aid of PMMAPS and the PMMAPS is able to increase the haze of LSMs by improving the compatibility between PMMA and PS. Therefore, LSMs with high haze and transmittance can be achieved by adjusting the amounts of PS and PMMAPS.

Key words: light scattering; haze; transmittance; Polystyrene (PS); Polymethylmethacrylate (PMMA); PMMAPS

收稿日期: 2009-04-18; 修订日期: 2009-04-27.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 60538020)

1 引 言

优良的光散射材料应该同时具有高透光率和高雾度指标,它能将点、线光源转化成线、面光源,散射角大、导光性好、透光均匀。随着人们在日常生产、生活中越来越多的接触到光散射材料^[1-2],其应用领域越来越广泛。光散射材料可作为一种新型背光源材料,与液晶元件复合制备高分子分散型液晶显示元件,也可作为液晶显示器背光源材料。此外,还可作为面光源应用于指示标牌、广告招牌、展示橱窗、以及投影背墙、壁挂式均匀照明光源等^[2-4]。无机和有机光散射材料相比,后者的应用范围更广泛一些。目前国内大多采用乳液溶胀法^[3-4]和分散聚合法^[5]来制备作为光散射剂的聚合物微球,用于研究不同粒径聚合物微球对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)材料光散射性能的影响。目前为止,关于光散射材料的研究基本还停留在经验科学,寻找各种材料通过共混来获得高透光率和高雾度材料。华南理工大学的高峰^[6]等人利用 PS 与 PMMA 的共混制备了高分子光散射材料,但是其材料的雾度值偏低。

对光散射现象的理论定量研究已经经历了大半个世纪,但至今发展仍不十分完善。目前,最普遍的是用 Mie 理论来计算规则粒子的散射,对于非规则粒子的散射定量问题,人们也已做了许多工作,并提出了一些解决方法^[7-11],但大多数还仅处于探索阶段。由于国内从事高分子有机光散射材料研究的人员比较少,特别是涉猎通用塑料向功能材料的转换的研究很少,因此高聚物光散射材料很有研究价值。

本文以 PS 和纳米“类双亲”PMMAPS 为散射剂,对以 PMMA 为基体的高聚物光散射材料进行实验研究。主要测试研究了样品的雾度及透光率和添加量之间的变化关系,目的是通过调节散射剂添加量来调控以 PMMA 为基体的高聚物材料的光散射性能。

2 实 验

2.1 试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA),苯乙烯(ST),使用前减压蒸馏提纯;过氧化苯甲酰(BPO),先溶于氯

仿,再用甲醇沉淀,然后过滤,干燥精制后使用。

2.2 主要设备及仪器

单螺杆挤出机,PSJ-32×28A 型,北京市塑料工业联合公司研制;

高速搅拌器,容积为 300 mL,张家港科威达机械有限公司生产;

塑料粉碎机,DF-180,宁波东方针织机械厂生产;

真空干燥箱,ZD79-B 型,北京兴争仪器厂制造;

扫描电子显微镜,S-4700 型,日本日立公司制造;

注塑机,HTF120X2,宁波海天集团股份有限公司生产。

2.3 试样制备

本实验首先合成出“类双亲”纳米 PMMAPS 光散射材料,然后将 PS,PMMA 和“类双亲”纳米 PMMAPS 材料的粒料经过混合通过挤出机制备样品。首先将混合料在真空干燥箱中 60℃ 条件下进行干燥处理 3~4 h,在高速搅拌机中混合均匀后,利用排气单螺杆挤出机中挤出制样。由于使用了排气单螺杆挤出机,挤出的工艺条件为螺杆转速 60 r/min,挤出温度为 185℃(口模处)。将样品在液氮下冷却、脆断,断面喷金,制得适合进行电镜分析的样品。将单螺杆挤出机挤出制得的样条经塑料粉碎机粉碎后,再次在真空干燥箱中 60℃ 条件下进行干燥处理 3~4 h 后,经注塑机制成性能测试用的标准样条。

2.4 样品光散射性能测试

样品光学性能的测定:高聚物光散射材料的雾度、透光率用上海精密科学仪器有限公司的 WGT-S 透光率/雾度测定仪测定。

3 结果与讨论

3.1 样品的电镜实验

由图 1 可以看出 PMMAPS 的颗粒大小达到了纳米数量级,而且其颗粒形状为球形,这样有利于散射,且容易形成瑞利散射。由图 1 可以看出, PMMAPS 能够很好地解决 PMMA 和 PS 之间的相容性问题。由于二者(PMMA 与 PS)之间的折射率有一定的差异,因此二者构成的合金具有很好的光散射性能,同时也解决了其力学性能不足

的问题。由图 2 可以看出散射体物质在在样品中的分布很均匀,有利于形成瑞利散射,增加样品的透光率和雾度。图 3 显示的是纳米 PMMAPS 的原生纳米颗粒形貌图,图中的标尺长度为 50 nm。由图 3 可以清楚地看出原生纳米 PMMAPS 的颗粒尺寸为纳米级。

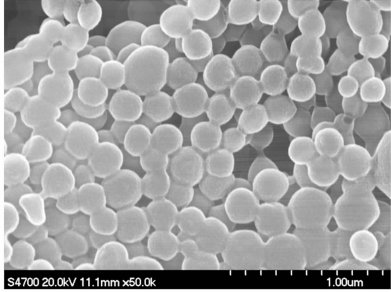


图 1 纳米 PMMAPS 的 SEM 显微结构

Fig. 1 SEM microstructure of nano PMMAPS

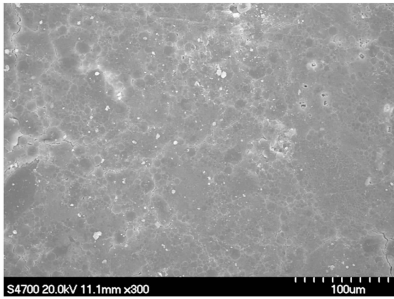


图 2 PMMA/PS/纳米 PMMAPS 合金的 SEM 显微结构

Fig. 2 SEM microstructure of PMMA/PS/nano PMMAPS alloy

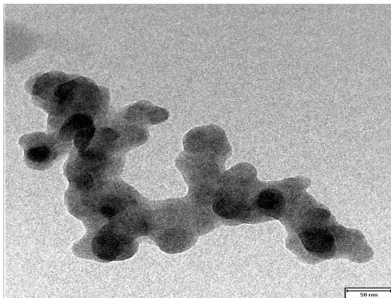


图 3 纳米 PMMAST 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM microstructure of nano PMMAPS

3.2 样品的雾度随着 PS 添加量之间的关系

图 4 为样品雾度与 PS 添加量之间的关系曲

线(纵坐标代表雾度)。由曲线可以看出,随着 PS 添加量的增加,雾度上升,但是并没有达到理想的 70~80%附近。由图中可以看出,PS 添加量达到 1%时,样品的雾度有趋缓迹象。在样品制备时发现,PMMA/PS 合金的机械性能较差,其抗冲击性和断裂伸长率很低。因此有必要寻找能够改善 PMMA 和 PS 之间的相容性的物质,这样在保证雾度性能指标的同时也使其有良好的机械性能。

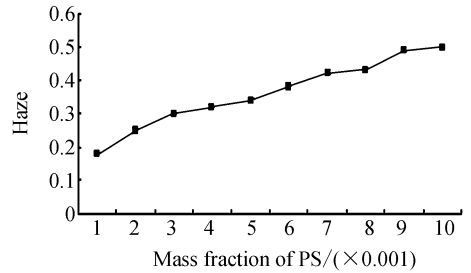


图 4 PS 含量对样品的雾度的影响

Fig. 4 Effect of mass fraction of PS on haze

图 5 为添加了 0.2% 的 PMMAPS 后再添加 PS 对样品雾度影响的关系曲线。由图 5 可以看出,随着 PS 的添加量加大,雾度也在上升,但是在同样情况下,添加 PMMAPS 和不添加相比,添加后的雾度大一些。对此解释是,由于 PMMAPS 的加入使得 PMMA 和 PS 之间的相容性得到改善,PS 能够在 PMMA 中均匀分散。此时发生瑞利散射的概率大于 Mie 散射,因此样品的雾度在同样情况下会有所上升。

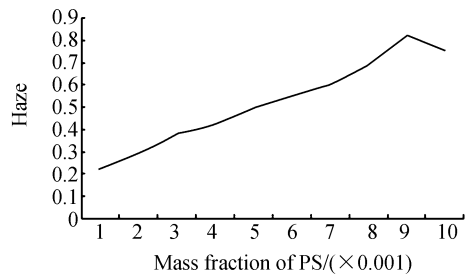


图 5 PS 含量对样品雾度的影响(添加了 0.02% PMMAPS)

Fig. 5 Effect of mass fraction of PS on haze (adding in PMMAPS 0.02%)

3.3 PS 含量对样品透光率的影响

由图 6 可看出样品的透光率随着 PS 含量的增加呈现下降趋势,随着 PS 添加量的增加样品

的透光率下降有振荡趋势。作者在后续工作中将对振荡问题继续进行研究。

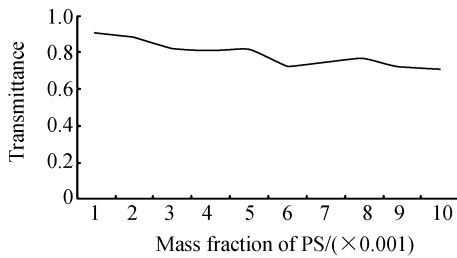


图 6 PS 含量对样品透光率的影响

Fig. 6 Effect of mass fraction of PS on light transmittance

3.4 样品的红外光谱

从图 7 可以看出, 694.25 cm^{-1} 处的最强峰为苯环 CH 面外振动的吸收, 在 $1\ 600.63\text{ cm}^{-1}$, $1\ 451.09\text{ cm}^{-1}$ 的吸收应为芳香族的 C=C 伸缩振动^[12-13]; 而在 $1\ 722.00\text{ cm}^{-1}$ 处吸收带主要是 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, 表明了 PMMA 的存在。从红外分析可知, 样品中含有 PS 和 PMMA, 复合光散射材料中是二者的共混体系合金的光散射材料。

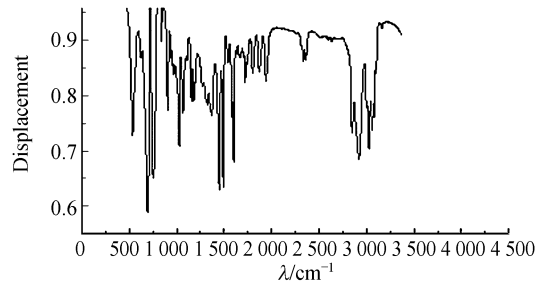


图 7 样品 PS/PMMA 的傅里叶红外谱图

Fig. 7 FT-IR spectrum of sample PS/PMMA

4 结 论

自行合成的纳米 PMMAPS 可以改善 PS 和 PMMA 的相容性, 由于 PMMAPS 的尺寸达到了纳米量级因此有利于实现瑞利散射。通过调节散射剂添加量 (PS 和 PMMAPS) 能够达到调控以 PMMA 为基体的高聚物材料的光散射性能。样品的雾度值和预聚 PMMA 添加量之间的关系呈现了预期的随着 PS 的填加量而增加的趋势。根据实验可以看出, 样品的雾度和透光率可以控制在 $70\sim 80\%$, 实现了光散射高雾度和高透光率的双高要求。

参考文献:

- [1] ISHIHARADA M, TANUMA I, NAITO K. *Light scattering material*; US, 5744534[P]. 1998.
- [2] 秦庆成. 新型光散射材料的研制与开发状况[J]. 化工新型材料, 2000, 28(4): 20-22.
QIN Q W. Novel light scattering materials-preparation and present status[J]. *New Chemical Materials*, 2000, 28(4): 20-22. (in Chinese)
- [3] WU J C, WORK W J, DUNKE D L, et al.. *Thermoplastic and thermoset polymer compositions*; US, 5346954[P]. 1994.
- [4] WU J C, WORK W J, DUNKE D L, et al.. *Thermoplastic and thermoset polymer compositions*; US, 5237004[P]. 1993.
- [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 X, XIN ZH. Preparation, characterization and application as light scattering agents of micron-size polystyrene/polysiloxane core/shell microspheres [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2006, 57(4): 959-963. (in Chinese)
- [6] 高峰, 曹贤武, 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.
GAO F, CAO X W, TONG ZH. Optical transmission polymeric materials with high light scattering [J]. *Chinese Journal of Materials Research*. 1998, 12(6): 619-623. (in Chinese)
- [7] 邢华, 孟庆云. 原位预聚法制备 PMMA/PS 复合光散射材料[J]. 塑料, 2006, 35(3): 27-29.
XING H, MENG Q Y. Preparation of PMMA/PS compound light scattering material by pre-polymerization and in-situ polymerization [J]. *Plastic*, 2006, 35(3): 27-29. (in Chinese)
- [8] HERMILA B S, CRAIG F B. Hybrid method in light scattering by an arbitrary particle [J]. *Appl Opt*, 1989, 28: 517-522.
- [9] HERMILA B S, CRAIG F B. Light scattering by

- an arbitrary; the scattering-order formulation of the coupled-dipole method [J]. *J. Opt. Soc. Am. A.*, 1988, 5:1867-1872.
- [10] 贾红辉, 常胜利, 杨建坤, 等. 单次散射近似研究非视线光传输中的误差[J]. *光学精密工程*, 2007, 15(1):40-44.
JIA H H, CHANG SH L, YANG J K, *et al.*. Study on error of non-line-of-sight light propagation by single-scattering model[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(1):40-44. (in Chinese)
- [11] 袁兴起, 赵琦, 陈延如, 等. 散射光法探测微米群粒子场粒子性质的应用研究[J]. *光学精密工程*, 2005, 13(增):5-8.
YUAN X Q, ZHAO Q, CHEN Y R, *et al.*. Scattering method applied to detect the particle properties in a multiple particle field[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005, 13(Supp.):5-8. (in Chinese)
- [12] 董慧茹. 仪器分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
DONG H R. *Analysis of Instrument* [M]. Beijing: Publishing Company of Chemical Industry, 2000. (in Chinese)
- [13] 王正熙. 聚合物红外光谱分析和鉴定[M]. 成都: 四川大学出版社, 1989.
WANG ZH X. *Analyzing and Dentionification of FT-IR Spectrum of Polymer* [M]. Chengdu: Publishing Company of Si Chuan University, 1989. (in Chinese)

作者简介:



孟庆华(1963—), 男, 吉林长春人, 研究员, 主要研究方向为光学材料性能测量、光电经纬仪设计和研究。E-mail: changguang suo@yahoo.com.cn



郭安儒(1986—), 男, 山东人, 硕士研究生, 主要从事大分子可控设计的研究。E-mail: 200521025@163.com



张勇杰(1986—), 男, 河南人, 硕士研究生, 主要从事聚烯烃新型催化剂的研究。E-mail: 200521079@163.com

通讯作者:



孟庆云(1959—), 男, 北京人, 教授, 主要从事纳米高聚物功能材料的制备与应用的研究。E-mail: menqy@mail.buct.edu.cn



向阳(1963—), 男, 吉林长春人, 研究员, 主要研究方向为光学材料性能测量, 干涉光谱仪设计和研究。E-mail: y. xiang@sklao.ac.cn