

doi: 10.3788/gzxb20124106.0723

聚硅氧烷微球/PMMA 光散射材料的 制备与光学性能

汤华清, 唐振方, 赵亭亭, 粟万里, 叶勤

(暨南大学 物理系, 广州 510632)

摘 要:采用共混法以聚硅氧烷微球作为光散射剂, 聚甲基丙烯酸甲酯为基材制备光散射材料. 研究了聚硅氧烷微球的粒径与浓度对光散射材料总光透过率与扩散率的影响并与理论模拟值进行了对比分析. 研究表明, 聚硅氧烷微球与聚甲基丙烯酸甲酯折射率匹配良好, 较好地解决了光散射材料透光率与扩散率之间的矛盾, 实现了高透射与高雾度的双重要求. 当微球粒径为 $5\ \mu\text{m}$, 填充浓度为 $0.6\ \text{wt}\%$ 时, 厚度为 $1\ \text{mm}$ 的光散射材料总光透过率为 88.5% , 扩散率为 89.5% . 可见光波段总光透过率基本不受光源波长变化影响. 选取合适粒径, 扩散率随光源波长变化也可降至最低, 有效避免了波长色散现象. 实验数据与理论模拟结果符合良好.

关键词:光散射材料; 总光透过率; 扩散率; 聚硅氧烷微球

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2012)06-0723-5

0 引言

光散射材料指具有一定雾度和透光率的光学材料, 可以将点、线光源转换成线、面光源, 广泛应用于各种广告标牌、展示橱窗、照明工程、液晶显示器(Liquid Crystal Display, LCD)背光等领域^[1-3]. 随着发光二极管(Light Emitting Diode, LED)照明技术的迅速发展及广泛应用, 具有高雾度和高透光率的光散射材料成为新的研究热点. 将光散射剂与有机透明树脂基体共混是常见的光散射材料制备方法, 散射剂包括 SiO_2 、 TiO_2 、 CaCO_3 、 BaSO_4 和玻璃微珠等无机微粒^[4-6], 以及聚甲基丙烯酸甲酯(Poly(methyl methacrylate, PMMA)、聚苯乙烯(Polystyrene, PS)、硅树脂等有机聚合物微粒^[7-8]. 雾度与透光率是评价光散射材料光学性能的重要指标, 但两者相互矛盾, 获得双高性能的光散射材料成为研究的主要难点^[9-11].

白光经过光散射材料后易产生色散, 包括透光率的波长色散以及光强分布的空间色散. 在 LED 照明以及 LCD 背光等应用领域, 色散会导致光源偏色以及空间色均匀性不佳. 现有的研究大多没有考虑白光的色散问题. 本文以聚硅氧烷微球为光散射剂, PMMA 为基体, 采用共混法制备光散射材料, 应用蒙特卡罗数学方法, 分析统计大量光子的行为, 对

光散射材料进行了模拟分析. 对不同微球粒径与填充浓度对光散射材料透光率与扩散率的影响, 以及色散问题进行深入的分析与讨论.

1 实验过程及模拟方法

1.1 实验材料及样品制备

基体材料采用 PMMA, 旭化成株式会社, 型号 80N, 折射率 1.49. 光散射剂采用聚硅氧烷微球, 美国 GE 公司, 商品牌号 Tospearl, 折射率 1.44.

将平均粒径(D)为 $2\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$ 和 $5\ \mu\text{m}$ 的聚硅氧烷微球按浓度($C\%$)为 $0.1\ \text{wt}\%$ 、 $0.3\ \text{wt}\%$ 、 $0.6\ \text{wt}\%$ 和 $1.0\ \text{wt}\%$ 分别与 PMMA 粒料机械混匀, 在 $80\ ^\circ\text{C}$ 条件下干燥处理 4h. 用 SHJ-20 同向双螺杆挤出机(南京杰亚挤出装备有限公司)进行共混、抽粒, 挤出机螺杆段温度分别为 $140\ ^\circ\text{C}$ 、 $190\ ^\circ\text{C}$ 、 $220\ ^\circ\text{C}$ 、 $240\ ^\circ\text{C}$ 、 $250\ ^\circ\text{C}$ 、 $260\ ^\circ\text{C}$, 机头温度设定为 $255\ ^\circ\text{C}$, 主机转速设定为 $120\ \text{r}/\text{min}$. 将共混好的粒料在 $80\ ^\circ\text{C}$ 条件下再干燥处理 4 h 后采用 HM7 DEN KEY 注塑机(日精树脂工业株式会社)注塑成型, 注塑机的机头、中部及后部温度分别设定为 $260\ ^\circ\text{C}$ 、 $240\ ^\circ\text{C}$ 、 $220\ ^\circ\text{C}$, 射出压力为 $10\ \text{Mpa}$, 制成厚度 $1\ \text{mm}$, 表面光滑的光扩散板.

1.2 样品性能测试

切取样品小块断面, 进行喷金处理后采用

基金项目: 广州市科技计划项目(No. 11C43010793, No. 12A52071614)资助

第一作者: 汤华清(1982-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为光电功能材料. Email: zhtting85@126.com

责任作者/导师(通讯作者): 唐振方(1969-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为光电功能材料与器件. Email: ttangzf@jnu.edu.cn

收稿日期: 2011-12-23; 修回日期: 2012-02-24

HITACHI S-3700N 扫描电子显微镜观察其表面形貌. 采用岛津 UV-2550 紫外可见分光光度计测量光扩散板的总光透过率及扩散率. 总光透过率 T_t % 由仪器所附积分球直接可测, 扩散率 T_d % 采用间接测量方法. 分别测得样品的总光透过率 T_t % 和平行光透过率 T_c % 后, 按公式 $T_d = (1 - T_c / T_t) \times 100\%$ 简单计算可得.

1.3 数值模拟

基于多重米氏散射理论, 应用蒙特卡罗数学方法, 模拟计算扩散板光散射特性与其结构参量的关系^[12-15]. 具体模拟条件为: 光扩散板厚度 1 mm, 长宽均设为定值 15 cm, 激光光源光斑半径为 0.5 cm, 直入射光扩散板. 选择不同的聚硅氧烷微球粒径和浓度, 进行光线追迹仿真. 模拟分析方法见文献^[16-17].

计算时总透光率定义为透过试样的光通量与射到试样上的光通量之比, 光扩散率定义为透过试样而偏离入射光方向 2.5° 以上的散射光与透射光光通量之比.

2 结果分析与讨论

2.1 微球的分散及界面状态

图 1 为样品的断口扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 照片 (平均粒径为 $2 \mu\text{m}$, 填充浓度 $0.6 \text{ wt}\%$). 聚硅氧烷微球耐热性和分散性能优异, 在原料共混, 造粒和成型过程中没有遭到破坏, 仍然保持良好的球形度, 在 PMMA 树脂中均匀随机分布, 呈单分散状态. 图 2 为局部放大照

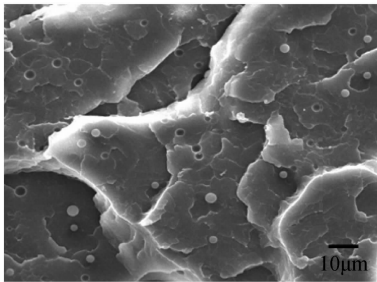


图 1 样品断口 SEM 照片
Fig. 1 SEM image of cross-section of the sample

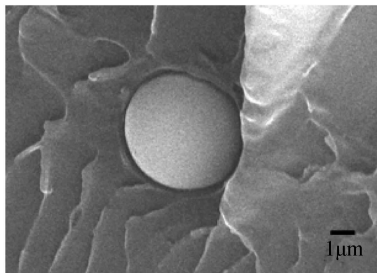


图 2 微球与基体的界面状态
Fig. 2 Interface state of the microsphere and matrix

片, 可以清楚地观察到微球与 PMMA 树脂结合的界面状态. 聚硅氧烷微球与基体之间相容性良好, 界面清晰, 无明显大微粒填充时常见的“流动拖痕”. 没有观察到气泡和微裂纹.

2.2 粒径和浓度对总光透过率的影响

图 3 为填充浓度为 $0.6 \text{ wt}\%$ 时, 不同粒径下样品总光透过率随着波长的变化关系曲线. 粒径一定时, 在整个可见光波段, 随着波长的增加, 样品的总光透过率都保持相对恒定, 略有增加. 而随着填充微球的粒径增加, 总光透过率增加. 聚硅氧烷微球与 PMMA 树脂的折射率相差不大, 相对折射率为 0.97. 尺度在微米量级的粒子对光的散射行为适用于米氏散射理论, 如果相对折射率接近于 1, 微球对光的散射基本上为前向散射, 背向散射极弱, 因此可以获得十分理想的总光透过率, 且基本不随波长变化而变化. 其对短波光散射能力相对更强一些, 导致短波光射出时总光透过率略低. 粒径增加, 散射光的角分布更集中于正前向, 导致总光透过率增加. 掺杂粒径为 $5 \mu\text{m}$ 时, 样品总光透过率的实验值与理论值随波长变化趋势一致, 存在 4% 左右的偏差.

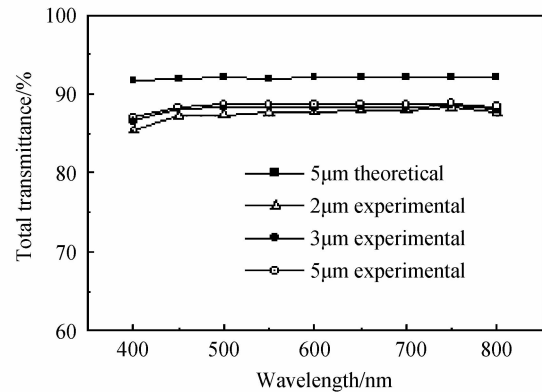


图 3 不同粒径下总光透过率随波长变化的理论与实验结果比较 ($C=0.6 \text{ wt}\%$)

Fig. 3 Comparison of theoretical and experimental results of total transmittance at variable wavelength ($C=0.6 \text{ wt}\%$)

图 4 为波长 550 nm , 粒径为 $5 \mu\text{m}$ 时, 总光透过率的实验值与理论值随填充浓度变化关系曲线. 实验与理论模拟结果基本吻合, 随着填充浓度的增加, 总光透过率明显减小, 纯样的总光透过率在可见光范围内为 91% 左右, 浓度增大到 $1.0 \text{ wt}\%$ 时, 总光透过率下降到 87% 左右. 聚硅氧烷微球本身对光的吸收可忽略不计, 总光透过率降低的原因仍然是微球对光的背向散射所致. 填充浓度增加, 光子行进的平均自由程减小, 散射次数增加, 背向散射的累积效应导致总光透过率下降. 显然, 要想获得较高的总光透过率, 填充粒子浓度不能过高. 图 3 和图 4 中总光透过率的实际值均小于理论值, 是因为理论模拟基

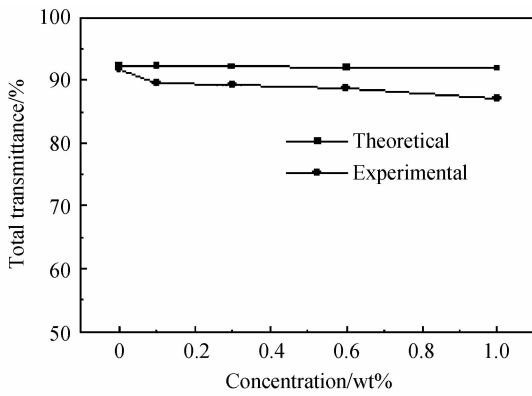


图 4 总光透过率随浓度变化的理论与实验结果比较 (D=5 μm, λ=550 nm)

Fig. 4 Comparison of theoretical and experimental results of total transmittance at different concentration (D=5 μm, λ=550 nm)

于非常理想的情况,没有考虑样品制备中可能带入的杂质、模具表面粗糙度以及微球与塑料基体之间可能存在的界面空隙,这些因素均会导致总光透过率的减小.

2.3 粒径和浓度对扩散率的影响

图 5 为散射剂填充浓度为 0.6 wt%, 平均粒径分别为 2 μm, 3 μm, 5 μm 时, 光扩散率随着波长的变化关系曲线. 由图可知, 随着粒径增加, 扩散率减小, 其原因仍然是粒径增加时散射光更加集中于正前向. 在散射剂平均粒径为 2 μm, 3 μm 时, 扩散率在可见光范围内随着波长的增加明显减小, 此时光源透过光散射材料后将会产生波长色散现象, 即空间色均匀性发生了变化. 当掺杂微球平均粒径为 5 μm 时, 扩散率随波长基本不发生变化. 如前所述, 同一粒径下, 粒子对不同波长光的散射能力存在较大差异, 粒径较小时, 粒子对短波光的散射能力更强, 导致短波光时扩散率更大. 随着粒径的增加, 粒子对短波光的散射能力下降, 对长波光的散射能力增加, 因此粒径较大时, 长波光时扩散率更大. 当散

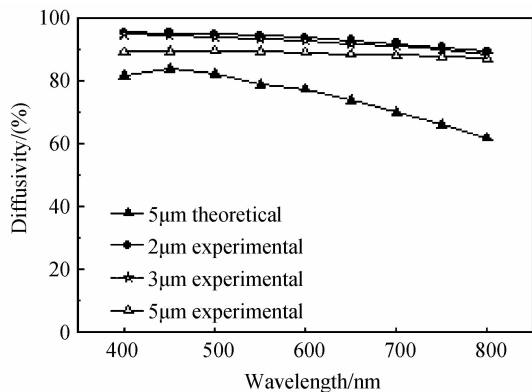


图 5 不同粒径下扩散率随波长变化的理论与实验结果比较 (C=0.6 wt%)

Fig. 5 Comparison of theoretical and experimental results of diffusivity at variable wavelength (C=0.6 wt%)

射剂平均粒径为 5 μm 时, 此时粒子对短波长和长波长的散射能力基本相当, 扩散率基本不随波长变化而变化. 扩散率的实验值略大于理论值, 基本趋势一致.

图 6 为散射剂平均粒径为 5 μm, PMMA 纯料以及填充浓度分别为 0.1 wt%, 0.3 wt%, 0.6 wt%, 1.0 wt% 时, 样品的扩散率理论值与实验值对比图. 随着浓度的增加, 扩散率增加, 浓度增加为 1.0 wt% 时, 扩散率增加到 92% 左右. 与图 4 所得结果相对照, 此时总光透过率下降. 其内在机理同样是, 填充浓度增加, 粒子的总散射截面增加, 光子的散射次数增加, 导致总散射角增加, 未经散射直接穿透样品的光子数减少. 可以预测, 如果进一步增加填充浓度, 光扩散率可以接近和达到 100%, 即直接穿透样品的光子数接近于 0, 但此时的总光透过率将有较大幅度的下降. 光散射材料的总光透过率与扩散率是一对矛盾的技术指标, 可根据实际的应用需要选取合适的填充浓度. 总光透过率优先时, 应选取较低的填充浓度, 扩散率优先时, 可选取较高的填充浓度.

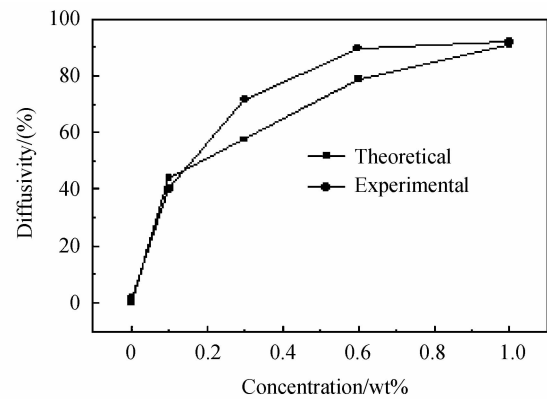


图 6 扩散率随浓度变化的理论与实验结果比较 (D=5 μm, λ=550 nm)

Fig. 6 Comparison of theoretical and experimental results of diffusivity at different concentration (D=5 μm, λ=550 nm)

扩散率的实验值大于理论值, 可以从以下两个方面分析其原因. 其一, 由于样品表面光洁度与内部缺陷、杂质, 导致实际扩散率增加; 其二, 理论模拟和实验测试仪器对扩散率的定义并不完全一致.

3 结论

本文研究了聚硅氧烷微球的粒径与填充浓度对光散射材料总光透过率与扩散率的影响, 以及它们在可见光波段的波长色散现象. 并与理论模拟结果进行对比, 得出基本相同的趋势, 研究结论如下:

1) 聚硅氧烷微球与 PMMA 树脂基材折射率较为匹配, 可以同时获得较高的总光透过率和扩散率, 所得光散射材料的总光透过率波长色散现象不明

显.

2) 相同填充浓度下, 随着粒径的增大, 光散射材料的总光透过率增大, 扩散率减小, 且扩散率随波长的变化减小, 空间色散现象得到抑制. 相同粒径下, 随着填充浓度的增加, 样品总光透过率减小, 扩散率增大.

3) 当微球粒径为 $5\ \mu\text{m}$, 填充浓度为 $0.6\ \text{wt}\%$ 时, 光散射材料总光透过率可达 88.5% , 此时扩散率为 89.5% .

参考文献

- [1] LEE X H, TSAI J L, MA S H, *et al.* Surface-structured diffuser by iterative down-size molding with glass sintering technology[J]. *Optics Express*, 2012, **20**(6):6135-6145.
- [2] LIU S J, HUANG Y C, YANG S Y, *et al.* Rapid fabrication of surface-relief plastic diffusers by ultrasonic embossing[J]. *Optics & Laser Technology*, 2010, **42**(5):794-798.
- [3] KUO H P, CHUANG M Y, LIN C C. Design correlations for the optical performance of the particle-diffusing bottom diffusers in the LCD backlight unit[J]. *Powder Technology*, 2009, **192**(1):116-121.
- [4] QIAN Zhi-yong, GENG Zhi-ting, CUI Jian-guo, *et al.* Influence on optical properties of the PMMA-base composites by the granularity of nano-particle[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2003, **19**(2):161-163.
钱志勇, 耿志挺, 崔建国, 等. 纳米颗粒的粒度对 PMMA 基复合材料光学性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, **19**(2):161-163.
- [5] YANG Hua-jun, ZHANG Xiu-ju, SHEN Jun-cai, *et al.* Study on light scattering materials based on polycarbonate used in LED illumination[J]. *Engineering Plastics Application*, 2011, **39**(1):44-47.
杨华军, 张秀菊, 沈俊才, 等. LED 照明母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.
- [6] MORRIS J P, ROLFS J C, MEYER L A, *et al.* Glass microspheres for use in films and projections screen displays: US, 6765720B2[P]. 2004-7-20.
- [7] SHIN K, KIM H N, CHO J C, *et al.* Fabrication of monodisperse polymer/silica hybrid microparticles for improving light diffusion properties [J]. *Macromolecular Research*, 2012, **20**(4): 385-390.
- [8] LU Xin, XIN Zhong, ZHANG Yu-jia. Preparation and light scattering property of coatings containing polysiloxane microspheres on PET film surface PET[J]. *Journal of East China University of Science and Technology(Natural Science Edition)*, 2008, **34**(5):699-703.
陆馨, 辛忠, 张羽佳. PET 表面含有聚硅氧烷微球的涂层制备及其光散射性能[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2008, **34**(5):699-703.
- [9] MENG Qing-hua, GUO An-ru, ZHANG Yong-jie, *et al.* Light scattering property of PS/ PMMA compounds [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2009, **17**(11):646-650.
孟庆华, 郭安儒, 张勇杰, 等. PS/PMMA 复合材料的光散射[J]. *光学精密工程*, 2009, **17**(11):646-650.
- [10] 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*, 2006, **57**(4):959-963.
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.
- [11] WANG J H, LIEN S Y, HO J R *et al.* Optical diffusers based on silicone emulsions[J]. *Optical Materials*, 2009, **32**(2):374-377.
- [12] JIA Guang-ming, ZHANG Zhe, ZHANG Gui-zhong, *et al.* Measurement of refractive index of polystyrene beads by using mie scattering theory [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(10):1473-1475.
贾光明, 张喆, 张贵忠, 等. 用 Mie 氏散射理论测量聚苯乙烯微球的折射率[J]. *光子学报*, 2005, **34**(10):1473-1475.
- [13] YU Ren-yong, JIN Shang-zhong, LIANG Pei, *et al.* Monte carlo simulation on LEDs graded-refractive-index-encapsulation[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(12):2200-2203.
余仁勇, 金尚忠, 梁培, 等. LED 梯度折射率封装结构的蒙特卡罗模拟[J]. *光子学报*, 2010, **39**(12):2200-2203.
- [14] WEI Pei-feng, ZHAO Yong-qiang, LIANG Yan, *et al.* Monte carlo simulations of polarized light transport in multi-layered scattering media[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(10):2634-2639.
卫沛锋, 赵永强, 梁彦, 等. 偏振光在多层散射介质中传输的蒙特卡罗模拟研究[J]. *光子学报*, 2009, **38**(10):2634-2639.
- [15] LI Wan-li, YE-Qin, TANG Zhen-fang, *et al.* Application of Mie scattering theory in novel light guide plate[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2007, **19**(4):383-387.
栗万里, 叶勤, 唐振方, 等. 米散射理论在新型导光板中的应用[J]. *光散射学报*, 2007, **19**(4):383-387.
- [16] MA Chang-qun, TANG Zhen-fang, ZHANG Jie, *et al.* Monte Carlo simulation of light multiple scattering in polymers[J]. *Chinese Journal of Computational Physics*, 2007, **24**(4):457-462.
马常群, 唐振方, 张杰, 等. 聚合物中多重光散射传导的 Monte Carlo 数值模拟[J]. *计算物理*, 2007, **24**(4):457-462.
- [17] YE Qin, TANG Zhen-fang, ZHANG Jie, *et al.* Ray tracing simulation of volume scattering light guide plate for LCD[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(11):1627-1631.
叶勤, 唐振方, 张杰, 等. 体散射液晶导光板的光线追迹模拟[J]. *光学学报*, 2006, **26**(11):1627-1631.

Preparation and Optical Properties of Polysiloxane Microspheres/PMMA Light Scattering Materials

TANG Hua-qing, TANG Zhen-fang, ZHAO Ting-ting, LI Wan-li, YE Qin

(*Department of physics, Jinan University, Guangzhou 510632, China*)

Abstract: Light scattering materials with polysiloxane microspheres as the light scattering agents and poly (methyl methacrylate) as the matrix were prepared by mixed method. The influence of concentration and the particle diameter of light scattering agents on the total transmittance and diffusivity were studied and compared with the theoretical values. The results show that: the refractive indexes of polysiloxane microspheres and Poly (methyl methacrylate) are well matched, the contradiction between light transmittance and diffusivity can be solved, and the double requirements of high transmittance and haze can be achieved. When the mean diameter of microspheres is 5 μm , doping concentration is 0.6wt%, total light transmittance of light scattering materials with the thickness of 1 mm is 88.5%, and diffusivity is 89.5%. Furthermore, in the visible light wavelength, total transmittance is almost independent from wavelength. The change of diffusivity with the wavelength of light source can also be minimized with appropriate particle diameter, and wavelength dispersive can be avoided effectively. The experimental data and theoretical simulation results are very consistent.

Key words: Light scattering materials; Total transmittance; Diffusivity; Polysiloxane microspheres