

具有高散射能力的聚碳酸酯复合材料的制备与性能研究*

董现明 熊 英** 任奕坤 薛 娟 陈 凡 郭少云**

(四川大学高分子研究所 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 以双酚 A 型聚碳酸酯(PC)为基体、苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)为散射体,通过熔融共混方法制备了同时具备高透光率和高雾度的高散射聚碳酸酯光散射片,研究了 SAN 含量对光散射片微观结构和光散射性能的影响,发现透光率和雾度同时随着散射体含量增加而提高的现象. 研究表明,当 SAN 含量低于 30% 时,分散相为球形颗粒,颗粒的平均粒径随着 SAN 含量的增加而增加,而颗粒的数量浓度则随之减小,这使得其透光率和雾度均随着 SAN 含量的增加而增加,当 SAN 含量为 30% 时,透光率和雾度达到最大值,分别为 89.1% 和 91.7%. 并结合 Mie 散射理论解释说明了透光率和雾度同时随着散射体含量的增加而提高的现象. 但当 SAN 含量的进一步增加,分散相颗粒尺寸已远大于光波的波长,不再适用于 Mie 散射理论,且部分不再呈球形颗粒,使得 PC 片的透光率和雾度略有降低.

关键词 聚碳酸酯, 苯乙烯-丙烯腈共聚物, 高透光率, 高雾度, Mie 散射理论

随着全球能源危机的到来,发光二极管(light emitting diode, LED)产业如雨后春笋般的发展起来,现已广泛应用于照明、显示、背光等行业,作为 LED 产业重要组成部分之一的光散射片(膜、板)的需求量也越来越大. 光散射片(膜、板)主要起着隐藏光源且尽量不损失光亮度的作用,要求具有高的透光率和高雾度. 但透光率和雾度是相互矛盾的两方面,往往提高雾度就会大幅度降低透光率^[1-3]. 将在一定程度上造成能源的浪费,因此如何在尽可能不降低材料透光率的基础上提高材料的雾度,是光散射材料研究领域的一大难点.

聚碳酸酯(PC)是一种无色透明的无定形热塑性高分子材料,具有优良的耐热性、强度、韧性和耐冲击性,折射率高,加工性能好,常被用作光散射材料的基体材料^[4]. 常用作与之匹配的光散射剂主要有无机颗粒,如二氧化硅、碳酸钙、二氧化钛、硫酸钡等,或者有机散射体粒子,如丙烯酸酯树脂、有机硅树脂、苯乙烯树脂等. 但无机颗粒与基体材料的相容性差,不易均匀分散在基体材料中,且无机粒子的加入会造成材料透光率的大幅度下降,并劣化聚碳酸酯的其他物理性能;而有机光散射粒子与基体的相容性较好,虽然在提高材料雾度的同时也会造成透光率的下降,但下降

幅度较无机颗粒小得多,其缺点在于常规有机光散射粒子的价格较高,大幅度增加了光散射材料的生产成本^[5-7]. 因此如何克服这些问题,是共混法制备光散射材料的研究方向之一.

苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)是一种透明的无定形高分子材料,与 PC 间的相容性以及 PC 力学性能的影响已有大量的研究,并取得了许多有意义的成果^[8]. 但 PC/SAN 体系光学性能的研究相对较少. 李光宪等^[9]研究了 PC/SAN 共混体系相容性与光学性能之间的关系,通过 PC 和 SAN 之间的双折射补偿性研制了光介质材料并取得了一定的效果. Koyano 等^[10]通过将 PC/SAN 共混材料在 155℃ 热拉伸制备了 54.6% 偏振度的散射型偏振片. 既然 PC 和 SAN 都是透明的高分子材料,且二者折射率有一定差异;那么若以 PC 为基体, SAN 为散射体材料,分散在 PC 中的 SAN 将会提供体系内部折射率的非均一分布结构,从而致内部光线的散射,这为 PC/SAN 共混物作为光散射材料使用提供了可能性. 这种以聚合物为散射体的光散射材料,相对于传统的散射粒子,具有环保稳定、成本低和生产效率高等优点,可使用在液晶显示、照明、指示牌、投影壁墙、展示橱窗等领域,使照明和显示系统达到高功效与视觉均

* 2012-07-20 收稿,2012-10-10 修稿;国家自然科学基金(基金号 51003068)和国家自然科学基金创新研究群体科学基金(基金号 5112100)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: xiongying@scu.edu.cn; nic7702@scu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12227

匀性相统一^[11-14].

本文选用 SAN 树脂为散射体材料,通过熔融共混方法将其均匀分散在 PC 树脂基体中,制得了具有高散射能力(高透光率、高雾度)的 PC/SAN 光散射复合材料,并结合 Mie 散射理论研究分散相颗粒平均粒径和数量浓度对材料光散射性能的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

双酚 A 型聚碳酸酯(PC), LG Dow 201-22, 熔融指数 22 g/10min (300℃/1.2kg), 折射率 1.586, 密度 1.20 g/cm³; 丙烯腈-苯乙烯共聚物(SAN), 台化宁波 NF-2200, 熔融指数 26 g/10min (220℃/10kg), 折射率 1.567, 密度 1.07 g/cm³.

1.2 试样制备

将 PC 和 SAN 分别在 110℃ 和 80℃ 的烘箱中干燥 24 h 和 4 h 后,密封于真空干燥器中待用.按一定的重量比例将 PC 和 SAN 同时加入哈克转矩流变仪密炼 5 min (240℃, 30 r/min) 后,在 240℃ 下通过模压成型制备厚度 0.60 mm 的样片.试样的加工及成型条件均保持一致,试样编号及组成如表 1 所示.

Table 1 Abbreviations and composites of samples

Sample no.	PC content (wt%)	SAN content (wt%)
a	90	10
b	80	20
c	70	30
d	60	40
e	100	0

1.3 测试与表征

试样的光散射性能测试平台如图 1 所示,主要由氦氖激光光源、衰减片、样品槽、接收屏和 CCD 照相机等部件组成.在暗室中,激光经衰减得到适合强度的光线垂直入射到样品表面,散射光斑呈现在接收屏上并利用 CCD 照相机采集接收屏上的光斑,整个光路保持在一条直线上并严格垂直于各个平面,所有样品均采用相同测试条件.拍摄的光斑照片经过像素点的相对光强分析得到光强度分布曲线.如图 1 所示,试样到接收屏的距离为 L ,接收屏上被散射的光线距离光斑中心距离为 χ .由几何关系,散射角^[15]可通过式(1)计算得到:

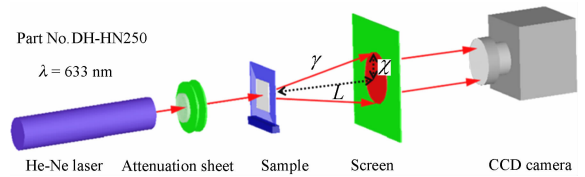


Fig. 1 Schematic of optical scattering test instrument

$$\gamma = \tan^{-1}(\chi/L) \quad (1)$$

试样的透光率和雾度,按照 GB/T 2410-2008 采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.

样品的微观结构采用日本 JSM25900LV 型扫描电子显微镜观察(在液氮中冷冻 1 h 后快速脆断,样品经表面真空镀金处理).

2 结果与讨论

2.1 共混体系微观结构分析

大量文献已经证实 PC 和 SAN 是非完全相容体系^[9, 16-18],二者的共混物可以形成光散射材料需要的内部非均一结构.图 2 是不同配比的 PC/SAN 共混物经液氮冷却后脆断的扫描电镜(SEM)图以及分散相的粒径分布图.从图中可以看出,SAN 作为分散相以球形颗粒形式均匀分散在 PC 基体中,随着 SAN 含量的增加,分散相尺寸明显增加,分散相粒子数量浓度降低.当 SAN 含量增加到 40% 时,分散相颗粒尺寸较大,部分不再呈球形颗粒,故笔者未对该体系进行粒径分布统计.

为了进一步分析 SAN 的分散状态,笔者统计了试样 a、b、c(如图 2(a), 2(b), 2(c) 所示)的分散相颗粒的粒径分布.颗粒的数量平均粒径:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i d_i}{\sum_{i=1}^N n_i}$$

其中, n_i 代表直径为 d_i 的粒子的数量, N 代表统计粒子的数量.平均粒径分别为

$\bar{d}_a = 0.53 \mu\text{m}$, $\bar{d}_b = 0.85 \mu\text{m}$, $\bar{d}_c = 1.90 \mu\text{m}$
粒子数量浓度:

$$N = \frac{6\Phi}{\pi\bar{d}^3}$$

其中, Φ 为分散相的体积含量.通过计算,得粒子数量浓度比:

$$N_a : N_b : N_c = 1.00 : 0.48 : 0.07$$

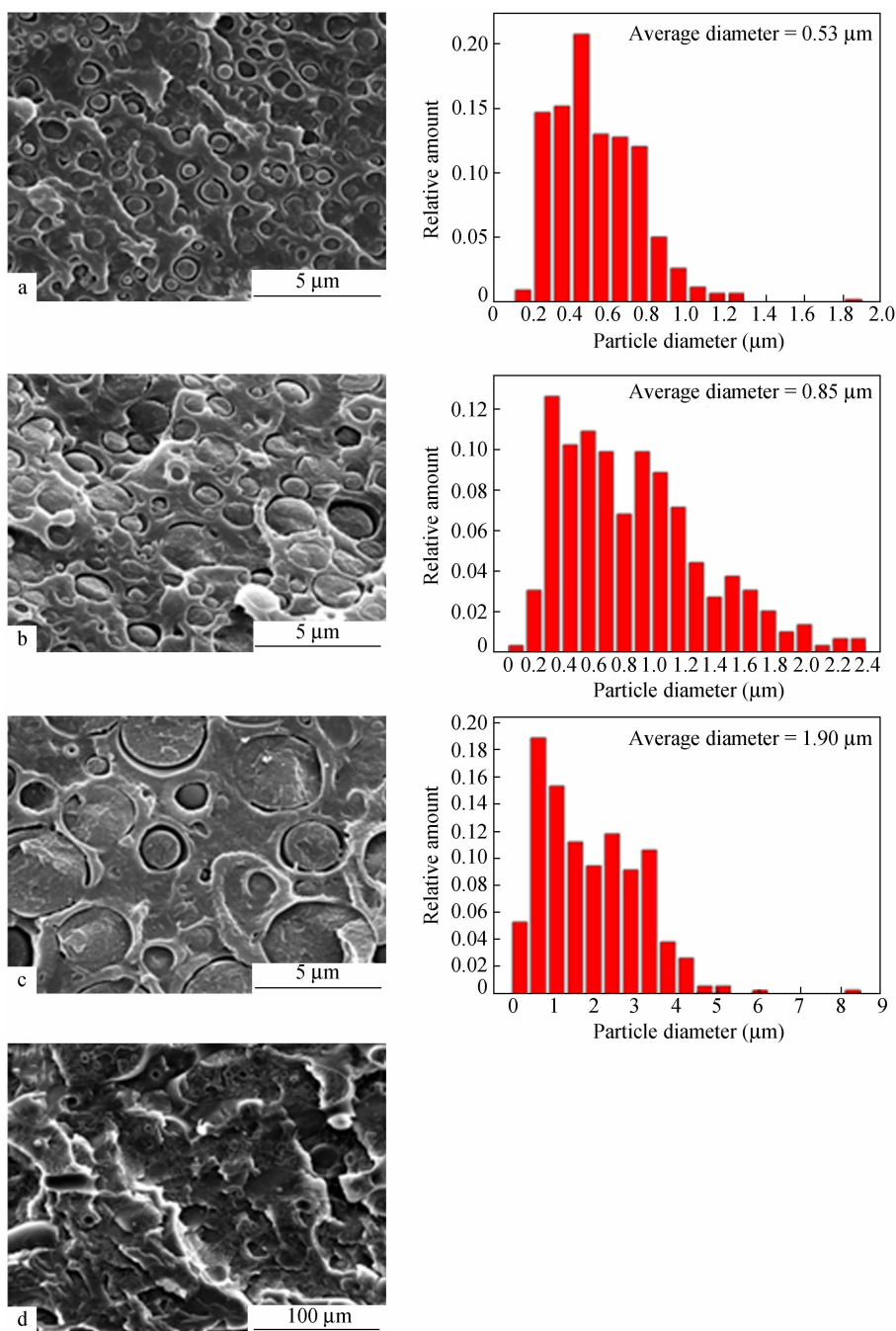


Fig. 2 SEM pictures and statistical dispersed phase size distributions of PC/SAN blends

2.2 光学性能

图 3 是相同光强的点状光直接投射和经不同 SAN 含量的 PC 光散射片后投射到接收屏上的散射光斑照片,如图所示,纯 PC 片(如图 3(e))对光线几乎无散射作用,SAN 的加入使点状光源散射成圆形面光源,光散射呈各向同性;当 SAN 含量从 10% 增加到 30% 时,散射光斑中心的亮度逐渐减弱,散射面积增大,散射效果变好.随着 SAN 含量进一步增加到 40% 时,散射能力下降,中心光强有所增加,但和 SAN 含量为 30% 的样片一样

能够完全遮住光源,是相对理想的光散射材料.图 4 是点状光源经这两个试样散射后,投射到接收屏上的相对光强随散射角的分布图,从图中可以看出,相同光强的点状光源经 SAN 含量为 30% 的样片散射后,最大光强小于 40% 的样片,且散射角更大,光强分布更宽,散射能力和散射效果优于后者.

透光率和雾度是评价光散射材料光学性能的两项主要指标,透光率是以透过材料的光通量与入射光的光通量之比的百分数表示;雾度是以透

过试样而又偏离入射光方向(通常定义为偏离 2.5° 以上)的散射光通量与透射光通量之比的百分数表示.如图5所示,纯PC片的透光率为90.2%,雾度为1.6%;而SAN的加入使透光率略有降低,但随着SAN含量的增加,PC片的透光率逐渐得以提高,当SAN含量增加到30%时,透光率达到最大值89.1%,与纯PC片接近,继续增加

SAN的含量,透光率稍有降低;同时,SAN的加入大幅度提高了PC片的雾度,当SAN含量为30%时,PC片的雾度值达到最大值91.7%,同透光率一样,继续增加SAN的含量,将使雾度降低.这种能同时提高光散射片透光率和雾度的散射体粒子还鲜见报道.

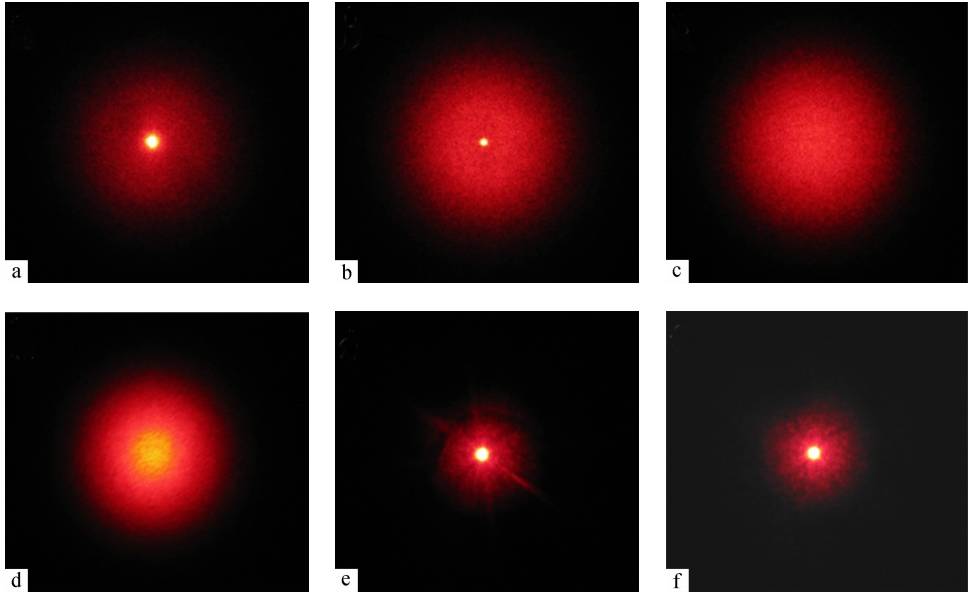


Fig. 3 Photographs of scattering spot of different samples: (a) ~ (e) photographs from sample a to sample e, respectively; (f) laser beam without sample

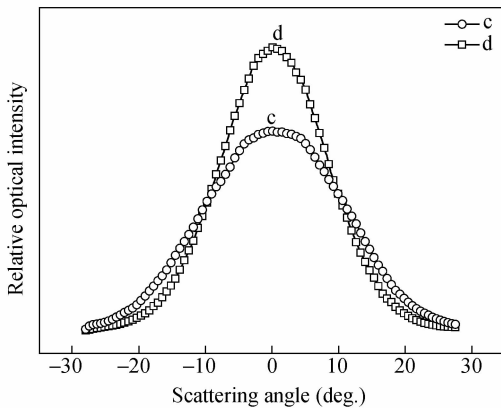


Fig. 4 Relative optical intensity as a function of scattering angle

众所周知,球形颗粒对光的散射现象可以借助于Mie散射理论进行分析^[19,20].当入射光强为 I_0 ,微粒子周围介质中的波长为 λ 的自然光平行入射到直径为 d 的各向同性真球形粒子上时,在散射角为 θ ,距离粒子 r 处的散射光强 I 为:

$$I = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 r^2} I_0 (i_1 + i_2)$$

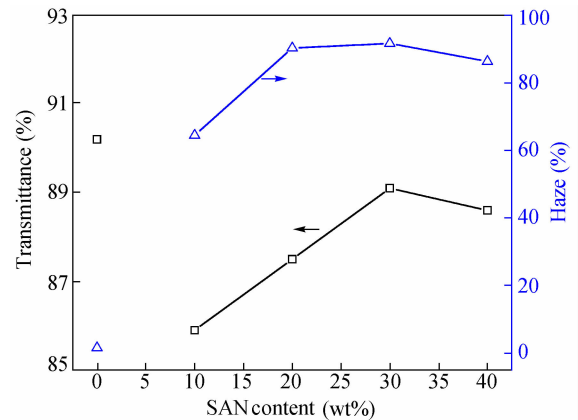


Fig. 5 Effect of the content of SAN on the transmittance and haze of PC sheet

散射光的强度函数 i_1, i_2 分别为:

$$i_1 = s_1(m, \theta, \alpha) \times s_1^*(m, \theta, \alpha)$$

$$i_2 = s_2(m, \theta, \alpha) \times s_2^*(m, \theta, \alpha)$$

其中, $\alpha = n_1 \pi d / \lambda$ 为粒子的无量纲尺寸参数, $m = m_1 + im_2$ 为粒子相对周围介质的折射率,假设粒子和基体均对可见光均无吸收,则虚部为0, $m =$

n_2/n_1 (n_1 为周围介质的折射率, n_2 为粒子的折射率). s_1 和 s_2 称为散射光的振幅函数, 是由 Bessel 函数和 Legendre 函数组成的无穷级数, 其表达式分别为:

$$s_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n)$$

$$s_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n)$$

其中 a_n, b_n 称为 Mie 散射系数, 是 m 和 α 的函数; 而 π_n 和 τ_n 则与散射角 θ 有关, 分别表示为:

$$a_n = \frac{\varphi_n(\alpha)\varphi_n'(m\alpha) - m\varphi_n'(\alpha)\varphi_n(m\alpha)}{\zeta_n(\alpha)\varphi_n'(m\alpha) - m\zeta_n'(\alpha)\varphi_n(m\alpha)}$$

$$b_n = \frac{m\varphi_n(\alpha)\varphi_n'(m\alpha) - \varphi_n'(\alpha)\varphi_n(m\alpha)}{m\zeta_n(\alpha)\varphi_n'(m\alpha) - \zeta_n'(\alpha)\varphi_n(m\alpha)}$$

$$\pi_n = \frac{dP_n(\cos\theta)}{d(\cos\theta)}$$

$$\tau_n = \frac{d}{d\theta} P_n^{(1)}(\cos\theta)$$

其中, $\varphi_n(z)$ 和 $\zeta_n(z)$ 为 Ricatti-Bessel 函数, 它们是半整数阶 Bessel 函数和第二类 Hankel 函数的函数 (z 可以是 α 或 $m\alpha$):

$$\varphi_n(z) = \left(\frac{z\pi}{2}\right)^{1/2} J_{n+1/2}(z)$$

$$\zeta_n(z) = \left(\frac{z\pi}{2}\right)^{1/2} H_{n+1/2}^{(2)}(z)$$

而 $P_n(\cos\theta)$ 和 $P_n^{(1)}(\cos\theta)$ 是关于 $\cos\theta$ 的 Legendre 和一阶缔合 Legendre 函数.

散射系数为一个粒子单位时间内散射的全部光能量与投射到散射体上的全部光能量之比:

$$k = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2)$$

单粒子的散射截面是指单个粒子在单位时间内散射的全部光能量与入射光强之比, 其单位和面积单位一致, 那么

$$S_{\text{single}} = k \frac{\pi d^2}{4}$$

假设介质中单位体积内有 N 个无规分布的形状和尺寸均相同的散射颗粒, 则总散射截面

$$S = Nk \frac{\pi d^2}{4}$$

光线在经过该非均匀体系时, 将改变原来的传播方向发生散射, 散射分为前散射与后散射. 前散射是指偏离入射方向 90° 以内的散射光, 后散射是指偏离入射方向 $90^\circ \sim 180^\circ$ 内的散射光. 图 6 是以 PC ($n_1 = 1.586$) 为基体、SAN ($n_2 = 1.567$) 为散射体粒子时, 根据以上理论得到的不同粒径的单粒子对光的散射效果果极图, 从图中可以看出, 小尺寸粒子的后散射效果明显大于大粒子, 并且随着粒子尺寸的增加, 前散射增加并向 0° 方向靠

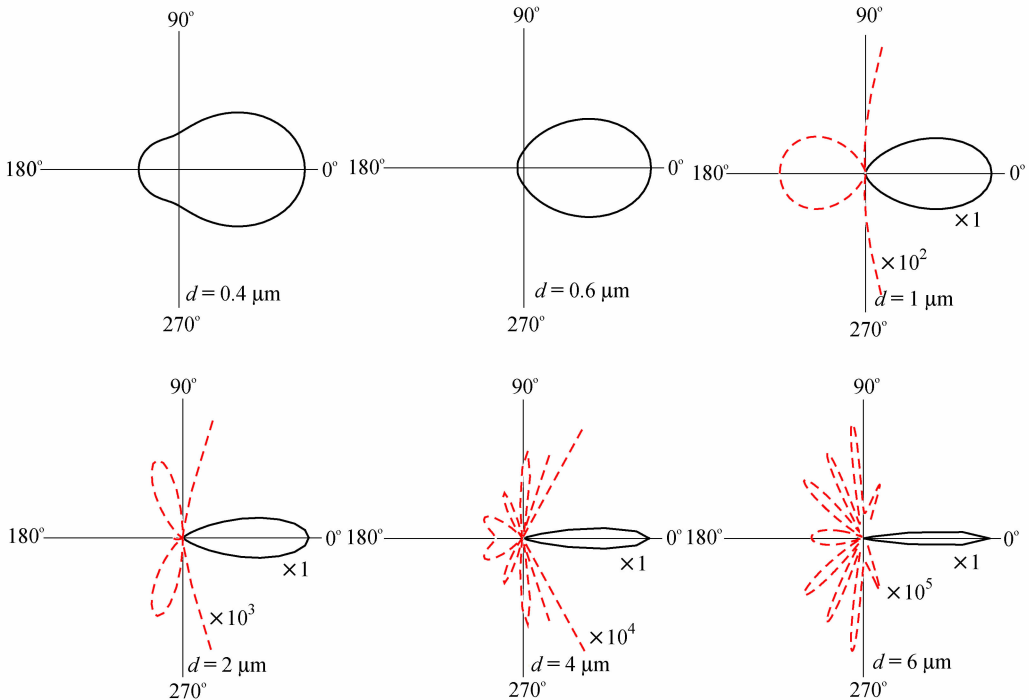


Fig. 6 Calculated single scattering profiles of particles with different size based on Mie scattering theory
Dash lines are the magnified diagrams beside which magnification are marked. The refractive index: $n_1 = 1.586, n_2 = 1.567$; The wavelength $\lambda = 550$ nm.

拢. 前散射为透光率做贡献, 而后散射导致反射将会降低样品的透光率. PC 和 SAN 共混得到的并非均是均一尺寸分散相, 存在一定的分布. 随着分散相 SAN 含量的增加, 分散相尺寸随之增大, 前散射增加, 后散射减小, 所以透光率随着分散相 SAN 含量的增加而增加. 这和很多文献报道的透光率随着散射粒子含量的增加而降低的结论不一致^[1, 21~24], 这是因为常规的散射体粒子的粒径是定值, 含量的增加的仅使散射粒子数量增加, 从而使透光率随着分散相含量的增加而减小. 而在该体系中, 散射体含量的增加, 使颗粒的粒径增加, 故随着散射体 SAN 含量的增加, PC 片的透光率得以提高.

而另一方面, 随着 SAN 含量的增加, 不仅分散相粒子尺寸增大, 而且粒子数量明显降低. 3 种 SAN 含量时, 单粒子对光的散射系数关系如下:

$$k_a : k_b : k_c = 1.0 : 2.9 : 15.4$$

计算得到总散射截面关系:

$$S_a : S_b : S_c = 1.0 : 3.6 : 12.9$$

总散射截面 S 越大, 光子通过介质时被散射的概率越大, 所以 SAN 含量增加时, 光子的总散射截面增加, 被散射概率也随之增加, 宏观上表现为随着 SAN 含量的增加雾度增加. 图 3 中不同 SAN 含量的 PC 光散射片对点状光的散射效果照片也验证了这一点.

但当 SAN 含量增加到 40% 时, 分散相 SAN 由于含量过高而不能保持稳定的球形均匀分散, 汇聚成大尺度无规则形态, 这时 Mie 散射理论不再适用. 这种大尺度的分散相形态不仅导致提供散射的界面大大降低, 而且其可形成一定程度

的导光通路, 减弱了对光线的散射效果. 最终结果是, 雾度下降, 透光率略有降低但不明显.

3 结论

本文选用 PC 为基体、SAN 为散射体材料, 通过熔融共混方法制备得到了同时具备高透光率和高雾度的聚碳酸酯光散射片, 研究了 SAN 含量对光散射片微观结构和光散射性能的影响, 当 SAN 含量低于 30% 时, 分散相呈球形颗粒, 颗粒的平均粒径随着 SAN 含量的增加而增加, 而颗粒的数量浓度则随之减小, 这使得其透光率和雾度均随着 SAN 含量的增加而增加, 当 SAN 含量为 30% 时, 透光率和雾度达到最大值, 分别为 89.1% 和 91.7%. 但当 SAN 含量的进一步增加, 分散相颗粒尺寸极具增大已远大于光波的波长, 且部分不再呈球形颗粒, 这使得提供散射的界面大大降低, 故 PC 片的雾度降低、透光率略有下降.

结合 Mie 散射理论可知, 熔融共混物的光散射性能不仅跟分散相的含量有关, 还跟分散相的尺寸和分散状态有关. 当分散相呈球形颗粒形态时, 大尺寸有利于增加材料的透光率, 高含量有利于增加光线的散射概率, 从而增加材料的雾度; 但是分散相含量过高, 分散相因为大量汇聚会使得透光率和雾度一定程度地降低. 故对以聚合物为散射体的光散射材料, 可通过对分散相尺寸和含量的调控而同时获得高透光率和高雾度, 这可避免常规光散射粒子在提高材料雾度的同时降低透光率的缺陷, 且生产成本低, 对制备高散射能力光散射材料有重要的实用价值.

REFERENCES

- Okumura T, Ishikawa T, Tagaya A, Koike Y. *J Optics A: Pure Appl Optics*, 2003, 5: 269 ~ 275
- Qin Qingwu (秦庆戊). *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2000, (4): 20 ~ 22
- Yang Huajun (杨华军), Zhang Xiuju (张秀菊), Shen Juncai (沈俊才), Chen Wenbin (陈文彬), Lin Zhidan (林志丹). *Engineering Plastics Application (工程塑料应用)*, 2011, 39(1): 44 ~ 47
- Zhu Qinqin (朱勤勤), Feng Linxian (封麟先). *Polymeric Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 1995, 11(5): 1 ~ 6
- William J, Wu J C. *European patent*, C08F, 0634445. 1995-01-18
- Eiffler J, Snook C, Jasperse W, Wegman T. *European patent*, C08k, 0269324. 1988-06-01
- Perry M S. *PCT patent*, C08F, 0162843. 2000-02-23
- Zheng Yiquan (郑一泉), Yang Qi (杨其), Li Guangxian (李光宪). *Polymer Materials Science & Engineering (高分子科学与工程)*, 2003, (4): 31 ~ 35
- Li Guangxian (李光宪), Wang Wei (王伟), Luo Yong (罗勇). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2003, (2): 247 ~ 250
- Koyano T, Akiba I. *Fiber*, 2004, 60(6): 179 ~ 182
- Gao Feng (高峰), Cao Xianwu (曹贤武), Tong Zhen (童真). *Chinese Journal of Materials Research (材料研究学报)*, 1998, 12(6): 619 ~

623

- 12 Tagaya A, Ishii S, Yokoyama K, Higuchi E, Koike Y. Japanese J Appl Phys, 2002, 41: 2241 ~ 2248
- 13 Marek M, Steidl J. J Mater Sci, 2006, 41: 3117 ~ 3121
- 14 Kim G H. Eur Polym J, 2005, 41: 1729 ~ 1737
- 15 Wang J H, Chen C F, Ho J R, Shih T K, Chen C C, Whang W T, Yang J Y. Optics Laser Technol, 2009, 41: 804 ~ 808
- 16 Li H G, Yang Y, Fujitsuka R, Ougizawa T, Inoue T. Polymer, 1999, 40: 927 ~ 933
- 17 Kim J H, Kim C K. J Appl Polym Sci, 2003, 89(10): 2649 ~ 2656
- 18 Heeschen W A. Polymer, 1995, 36(9): 1835 ~ 1841
- 19 Mie G. Ann Phys, 1908, 25: 377 ~ 445
- 20 van de Hulst H C. Light Scattering by Small Particles. New York: Dover Publications, Inc. 1981. 114 ~ 128
- 21 Xing Hua(邢华), Meng Qinyun(孟庆云). Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报), 2006, 33(4): 80 ~ 83
- 22 Sun Z H, Chang J, Zhao N, Jin W Q, Wang Y T. Optik, 2010, 121: 760 ~ 764
- 23 Duan Yu(段宇), Ma Wenshi(马文石), Wan Zhaorong(万兆荣), Wang Hong(王洪). Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays(液晶与显示), 2012, 27(1): 26 ~ 30
- 24 Meng Qinghua(孟庆华), Guo Anru(郭安儒), Zhang Yongjie(张勇杰), Meng Qingyun(孟庆云), Xiang Yang(向阳). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2009, 17(11): 2646 ~ 2650

PREPARATION AND PROPERTIES OF HIGH SCATTERING POLYCARBONATE(PC) COMPOSITES

Xian-ming Dong, Ying Xiong, Yi-kun Ren, Juan Xue, Fan Chen, Shao-yun Guo

(Polymer Research Institute of Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065)

Abstract High scattering composite sheets are prepared using melt blending processing, with outstanding advantages of high transmittance and high haze. Bisphenol A polycarbonate (PC) is treated as matrix and poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) is dispersed phase. The effect of SAN content on the light scattering properties is investigated and the microstructure is analyzed through SEM. Both transmittance and haze increase simultaneously with the increase of SAN content, which is rarely reported before. The shape of dispersed phase is spherical when SAN content is less than 30%, and then the average particle diameter increases and the number concentration decreases with the increasing SAN content. Both transmittance and haze increase with the increasing content of SAN and reach a maximum value at an SAN content of 30%, where transmittance is 89.1% and haze is 91.7%. Mie scattering theory is used to analyze the influence of the scattering particle diameter and number concentration on the light scattering properties. With the further increasing of SAN content, the dispersed phase tends to have large size with irregular shape, and the light scattering property decreases, which cannot be analyzed using Mie scattering theory because the particle diameter is much greater than the incident light wavelength.

Keywords Polycarbonate (PC), Poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN), High transmittance, High haze, Mie scattering theory