

PMMA/PS 复合光散射材料的制备和表征

邢 华 孟庆云*

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘 要: 通过将苯乙烯(St)一定时间的聚合产物(散射添加物)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体进行原位聚合,制备透明、高散射、导光聚合物体散射材料。对材料的光学性能测试表明:调节散射添加物的用量,可以调控材料的透光率和雾度,透光率随着添加物用量的增加而下降,雾度随添加物用量的增加而上升,材料的透光率能够大于 85%,雾度大于 80%;对材料的红外分析表明光散射材料的散射基体为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA);反应体系温度的变化使材料的分子量具有双峰分布;材料的分子量分布介于 3.0 与 3.5 之间;材料的微观结构分析表明:聚苯乙烯(PS)均匀的分布在 PMMA 基体中,其尺寸与可见光波长相当或略小;随着添加物用量的增加,分散在 PMMA 基体中的 PS 的粒径增加,分布的密度减少。

关键词: 光散射; 原位聚合; 散射添加物

中图分类号: O631; TQ325

引 言

光散射材料是指同时具有高的透光率和雾度的导光材料。它可以作为面光源,广泛应用于广告招牌、指示标牌、展示橱窗、投影壁墙、照明光源、背投电视屏幕等^[1]。它还可以与液晶元件复合制备高分子分散型散射元件,以及作为液晶显示器背光源材料^[2]。

光散射材料可以分为两类:面散射材料和体散射材料。面散射材料是利用面散射的机理,对透明的基体材料表面进行磨砂处理,或利用特殊的成型模具或浮雕辊得到浮雕或喷砂效果的表面^[3]。体散射材料是采用体散射的机理,在等于或稍大于光波长的尺度上改变透明材料体内的均一性,利用光学性质(如折射率)的不均匀性产生光散射。

高聚物体散射材料的制备方法主要有两种^[4]: 1) 由透明的聚合物基体材料和分散于其中的散射体粒子共混。其缺陷是:散射体粒子混合分散的不均匀性影响光散射效果; 2) 利用折光率有一定差异、相容性不太好的两种聚合物原位共聚合。其缺陷是:相间的不相容性可能造成散射体粒子凝聚。

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是透光性最好的塑料之一,透光率可达 92%, 堪与光学玻璃媲美,并且它硬度高,高温可塑性好,是理想的光散射材料基体。聚苯乙烯(PS)也是一种透明材料,它与 PMMA 在折射率上有一定的差异,因此可以作为光散射材料的散射体。

本实验以 PMMA 为基体材料,以 PS 为散射体材料,原位聚合法制备了散射均匀、导光性好的高聚物体散射材料,并对材料的光散射性能和微观结构进行了表征。实验中将苯乙烯(St)短时间聚合生成散射添加物,避免了直接使用 PS 成品而引入杂质,原位聚合时生成的少量共聚物也可以改善相间相容性。

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA),分析纯,阿托兹精细化工有限公司生产;苯乙烯(St),化学纯,天津市北方天医化学试剂厂生产;过氧化二苯甲酰(BPO),化学纯,北京金龙化学试剂有限公司生产。MMA、St 使用前经减压蒸馏提纯。BPO 先溶于氯仿,再用甲醇沉淀,过滤、干燥精制后使用。

1.2 样品制备

在干燥的反应瓶中加入质量分数为 0.5% 的引发剂 BPO,加入 St,充分搅拌,80℃ 恒温水浴加热聚合,聚合 30 min 后得到的产物我们称之为散射添加

收稿日期: 2005-08-30

第一作者: 女,1978 年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: mengqy@mail.buct.edu.cn

物(组成上包括 PS、St 单体和引发剂)。然后将散射添加物加入到第二单体 MMA(其中含有质量分数为 0.5% 的引发剂 BPO)中,搅拌混合均匀,继续在恒温水浴下反应,当反应体系的黏度达到要求时,将反应体系置于室温下继续反应直至固化。

1.3 分析与表征

样品光学性能的测定:试样的雾度、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。本实验用雾度来表征材料的光散射性能。样品的红外测试使用 NICOLET-210 傅里叶红外测试仪(岛津有限公司)测试。样品的分子量采用美国 WATERS 515-2410 GPC SYSTEM 气相凝胶渗透色谱仪进行测试,色谱柱的标定采用聚苯乙烯作标样,柱子为 Shodex GPC A-803,溶剂为四氢喹啉。样品的微观结构使用荷兰 FEI 公司的 XL30 S-FEG 场发射扫描电镜观察。

2 结果与讨论

2.1 材料光学性能测试

光散射现象产生的原因^[5]是媒质均匀性遭到破坏的结果,即尺寸达到波长数量级的临近媒质小块之间在光学性质上(如折射率)有较大差异,在入射光的作用下,它们作为次波源将辐射振幅大小不同的次波,彼此的相位也有差别。这样一来,次波相干迭加的结果,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。由图 1 可以看出随着散射添加物用量的增加,样品中散射中心的含量升高,因此其雾度增大,透光率下降。这也表明,随着散射添加物用量的增加,PS 的量增多,材料内部形成连续

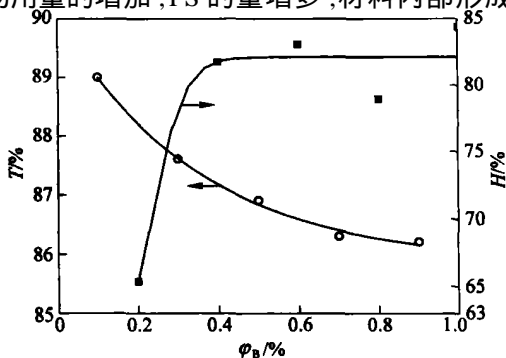


图 1 散射添加物的用量对试样的透光率和雾度的影响

Fig. 1 Effect of scattering additive substance content on transmittance and haze of the sample

相的体积份额减小,所以散射光增强,雾度增加,透光率下降。从图 1 还可以看出,调节添加物的用量,能够得到透光率大于 85%、雾度大于 80% 的透光性好、高散射的光散射材料。

另外,St 聚合时间或引发剂用量的不同将会直接影响 St 的转化率,进而影响材料的透光率和雾度,作者在另一篇文章中详细讨论了 St 聚合制备散射添加物体系的聚合时间、引发剂用量等条件对材料的光学性能的影响,这里不再赘述。

2.2 红外光谱分析

图 2 为光散射材料的红外谱图。从图 2 中可以看出,1730 cm^{-1} 处的最强峰为 C=O 伸缩振动;1271 cm^{-1} 、1240 cm^{-1} 、1192 cm^{-1} 、1148 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—O—C 伸缩振动;2996 cm^{-1} 、2950 cm^{-1} 处的吸收峰为 CH_3 的 C—H 伸缩振动,以上均为 PMMA 的特征吸收峰^[6]。

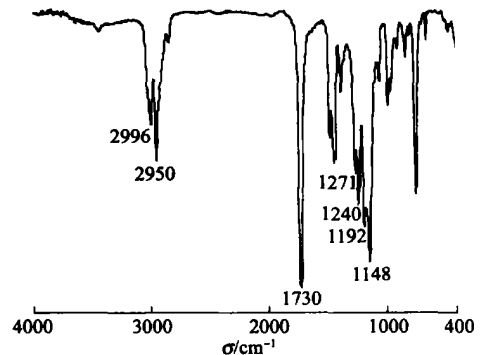


图 2 样品的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of the sample

一般情况下,使用红外光谱仪进行分析测试,一种物质在另一种物质中的检出极限大约为 5%^[7]。由于图 2 样品中散射添加物的添加量很小,体积含量为 0.5%,所以样品中 PS 的含量以及 St 和 MMA 共聚物的含量都很小,通过红外测试手段,来检测 PS、St 和 MMA 的共聚物的存在可能性不大,这点从红外谱图中可印证,谱图中没有看到 PS 以及共聚物的特征吸收峰。据此,我们可以判断,材料的散射基体主要为 PMMA。少量的 PS 作为散射体存在于基体中,还可能存在少量的共聚物改善两相之间的相容性。

2.3 材料的分子量及分子量分布

从表 1 可见,散射添加物用量的变化,没有显著影响材料的分子量分布,材料的相对分子量分布在 3.0 与 3.5 之间波动。添加物用量的变化对材料的

分子量的影响也没有简单的规律可循。在本实验中影响材料的分子量大小的因素很多,例如温度变化、添加物中 PS 产生的凝胶效应都会影响材料的分子量,而且反应体系从高温转为室温的取出时间将会影响第一阶段 MMA 的转化率,亦会影响最终材料的分子量。

表 1 样品的分子量及分子量分布

Table 1 Molecular weight and molecular weight distribution

(添加物)/ %	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0.5	844	3.5
1.0	778	3.1
2.0	881	3.1
5.0	888	3.1
10.0	794	3.3
16.7	843	3.4

从样品的 GPC 谱图(图 3)可以看出,材料的分

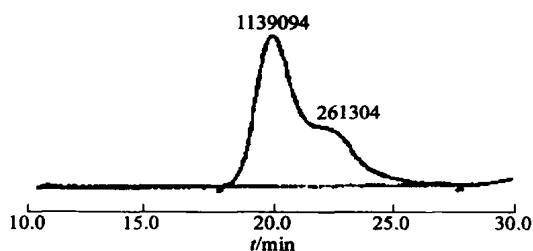


图 3 样品的 GPC 谱图

Fig. 3 GPC trace of the sample

子量出现了双峰分布,而且两峰所占的份额都很显著。样品制备过程中主要经历了两段反应,两段反应的温度不同(80 和室温),所以分子量会出现双峰分布。散射添加物的用量很小,添加物中 PS 的含量更小,样品中 PS 的含量远远小于 PMMA,共聚物的含量也很小,所以双峰主要体现的是 MMA 在不

同温度(80 和室温)下生成的具有不同分子量和分子量分布的 PMMA。引发剂引发时,聚合反应温度每升高 1 ,平均动力学链长降低约 6.5 %^[8],所以在室温下反应有利于生成高分子量的产物。双峰的出现,兼顾了材料的力学性能和加工性能,高分子量成分赋予材料强度性能(良好的强度、韧性和耐环境应力开裂性能),而低分子量成分能够改善材料的流动性能和加工性能。

2.4 散射添加物用量对材料微观结构的影响

从样品的微观 SEM 图(图 4 所示)可以看出,在连续相中均匀的分布着很多颗粒,这些颗粒即是 PS 作为光散射材料的散射体粒子,均匀的分布在基体 PMMA 中。散射体粒子的尺寸大多与可见光波长相当,因此材料在可见光范围表现出强的光散射性能。另一方面,因为 PS 粒子分布的均匀性以及粒度大小不一,所以决定了材料的光散射性均匀。这些在样品的光学性能测试中都得到了很好的印证。

对比图 4(b)(散射添加物用量 0.2 %)和图 4(c)(散射添加物用量 0.8 %),可以看出,当添加物用量增加时,分散在 PMMA 基体中的 PS 的粒径增加,分布的密度减少。这是因为 PS 与 PMMA 两相在热力学上是不相容的,当添加物用量增加时,PS 更趋向于聚集成大颗粒而不是小颗粒分布在 PMMA 中。将 PS 近似的看成球形颗粒,球的体积与半径的三次方成正比,粒径增加将导致单个球的体积骤增,因此虽然 PS 的份额增加了,但是单个分散体粒子体积的增加仍引起整体分散密度的下降,所以从图上可以看出连续相中的分散相单个体积增加,分布密度下降。散射体粒子的体积增大,必然导致材料的散射增强,透光率下降。由此可以看出,材料的 SEM 图所反映的规律与图 1 相吻合。

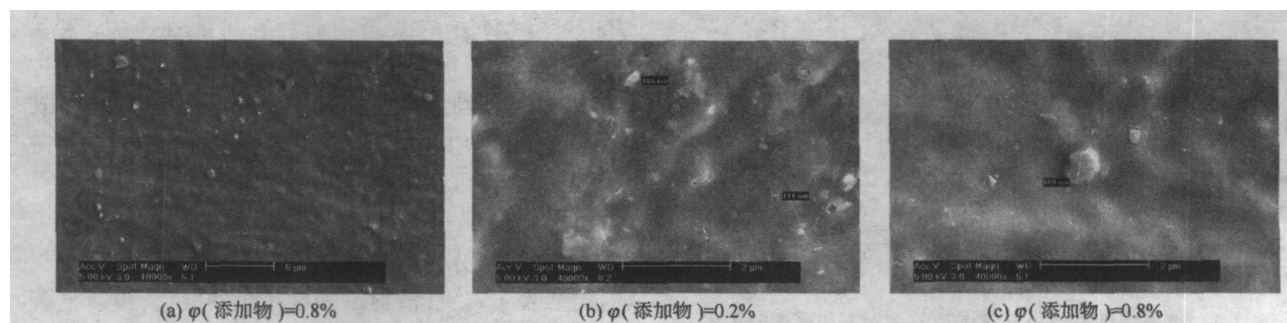


图 4 样品的微观结构 SEM 图

Fig. 4 SEM of microstructure of sample

3 结论

通过将散射添加物加入到第二单体 MMA 中进行原位聚合能够制备出高散射、导光和透明的高聚物体散射材料。通过微观结构的观察可知材料内部散射体粒子分布均匀。红外分析表明材料的散射基体为 PMMA。调节散射添加物的用量,能够调控材料的透光率、雾度与散射强度,可以得到透光率大于 85% 且雾度大于 80% 的散射性能优异的聚合物体散射材料。材料的分子量具有双峰分布,有利于兼顾力学性能和加工性能。

参 考 文 献

- [1] 高峰,董贤武,童真. 高散射导光有机玻璃的制备与光散射性能[J]. 塑料工业,1997(4):69 - 71.
- [2] 杨银平. 液晶显示技术简介[J]. 化工新型材料,1996(8):33 - 35.
- [3] 魏鹏. 超细聚硅氧烷类微球的制备及其在显示硬屏中的应用[D]. 武汉:华东理工大学,2004.
- [4] 秦庆茂. 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.
- [5] 赵凯华,钟锡华. 光学:下册[M]. 北京:北京大学出版社,1984.
- [6] 董慧茹. 仪器分析[M]. 北京:北京化学工业出版社,2000.
- [7] 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.
- [8] 张兴英,程珏,赵京波. 高分子化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,2000.

Preparation and characterization of polymethyl methacrylate/ polystyrene (PMMA/ PS) composite light scattering material

XING Hua MENG Qing-yun

(School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A polymeric scattering material with high transparency and high light scattering ability was prepared by polymerization of methyl methacrylate (MMA) in the presence of the scattering additive substance. Characterization of its optical properties indicated that the transmittance and haze of the polymer composite could be adjusted by changing the content of the scattering additive substance. With increasing of the additive substance content, the transmittance decreased and the haze increased. The maximum transmittance of the resulting material was >85% with the haze <80%. IR spectroscopy indicated that the matrix of the light-scattering material was polymethyl methacrylate (PMMA). The molecular weight distribution was between 3.0 and 3.5, and the polymeric material had a bimodal molecular weight distribution since the polymerization was carried out in two stages at different temperatures. The microstructure of the material showed that polystyrene (PS) was dispersed homogeneously in the PMMA matrix, with particles size similar to, or slightly smaller than the wavelength of visible light. With increasing content of the scattering additive substance, the size of PS particles dispersed in the PMMA matrix increased and the extent of distribution decreased.

Key words: light scattering; *in-situ* polymerization; scattering additive substance