

# 基于 Mie 散射理论的 PMMA 弱作用强响应软物质特性的理论与实验研究

## 摘要

近年来,交叉学科引起广泛关注。软物质是近年来兴起的凝聚态物理与化学、材料科学及生命科学交叉学科的新增长点。学科从单一走向多学科交叉,大量的问题有待解决,特别是软物质体系弱作用强响应性质如何表现及如何利用弱作用强响应的软物质特性开发特殊功能新型智能材料是目前软物质领域研究的热点。高聚物光散射材料是一种典型的软物质,对高聚物光散射材料的开发研究,国内外主要从实验上研究不同添加物微球对材料光散射性能的影响,很少从理论出发建立数学模型来模拟添加物对高聚物复合材料光散射性能的影响。正确的数学模型对材料的研究及开发具有高效、经济的指导作用。以PMMA制备的高聚物材料是目前世界上应用最为广泛散射材料之一,本文在这些工作的基础上,基于Mie散射理论,建立数学模型,对包含PMMA的软物质复合材料的光散射性能进行模拟,并用实验证实理论模拟的结论,取得如下的研究成果:

- 1、基于 Mie 散射理论建立了数学模型,该模型不但适用于添加一种散射体粒子的情况,同时也适用于添加的散射体是具有不同粒径不同折射率的多粒子情况。

- 2、微量 St 预聚产物对 PMMA/PS 复合光散射材料的光散射性能

方面具有很强的作用，随着 St 预聚体系用量的增加，样品的散射性能呈抛物线形式变化，当 St 的添加量为 0.50% 时，光散射最强。

3、微量添加 SBR 使样品的有效光散射能力随预聚体系 MMA 添加量之间呈现振荡变化关系，SBR 添加量越多振荡越强；SBR 与 MMA 的添加量极其微小，不足基体质量的 0.1%，但使 PS/PMMA 复合材料的有效光散射能力提高 25%，表现出显著的弱作用强响应特性。

4、微量添加二茂铁或  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁对 MMA 聚合速率有显著的影响，当添加的二茂铁和  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁的质量分数分别为 0.07% 和 0.10% 时，MMA 聚合速率最快，实现了室温下的快速聚合。

5、通过对  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁添加量的调整实现了对 MMA 爆聚的控制，解决了传统热聚合容易爆聚的问题，对工业化生产具有指导意义。

**关键词：**软物质，Mie 散射，二茂铁衍生物，PMMA，PS

# **THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY THE LIGHT SCATTERING NATURE OF PMMA BASED ON MIE SCATTERING THEORY**

## **ABSTRACT**

In recent years, cross-disciplinary caused widespread concern. Soft material is a new cross-disciplinary point of condensed matter physics、chemistry、 materials science and life science. Soft material is a hot topic at present. The scope of the study from single subject to multidisciplinary cross, so a large number of issues have to be solved, particularly the nature of soft material that strong response to the weak effect how to represent and how to use the nature to develop new intelligent materials with special function. However, at home and abroad , the study of the nature of strong response to the weak role is just stay in the study of the experimental phenomenon, few mathematical model had built to simulate the nature. Based on these efforts and Mie scattering theory, I had built a mathematical model to simulate the light scattering properties

of the composite soft material, and then by experiment confirmed the conclusions of simulation , had obtained the following results :

1. Based on the Mie scattering theory I had built a mathematical model, which may apply not only to the cases when the additions are the same type, but also can apply to the cases when the additions are various particles which have different sizes and different refractive index .

2. Trace prepolymer of St have a great impact on the light scattering ability of PMMA /PS composite material. With the increase of St's content, the relationships between St' content and the light scattering ability are series of parabolas, when St's content is 0.50%, the light scattering ability of the sample is strongest.

3. Trace SBR added to PS/PMMA composite material have a great impact on the light scattering properties of the sample. With the increase of MMA's content, the light scattering ability of the sample is oscillation, with the increase of SBR' content the oscillation is much more powerful; the SBR' and MMA' content is extremely trace, less than 0.1%, but make the effective light scattering ability of PS/PMMA composite material improved by 25%.

4. Trace Fc or hydroxy ethyl ferrocene has a significant impact on the polymerization rate of MMA. When the quality score of Fc or hydroxy ethyl ferrocene is 0.07% and 0.10%, the polymerization rate is fastest, at room temperature can achieve rapid polymerization rate.

5. By adjusting the amount of hydroxy ethyl ferrocene, we can control the polymerization and solve the traditional problem of easy to explosive polymerization, these have a leading meaning to industrialization.

**KEY WORDS:** soft material, Mie scattering, ferrocene derivatives, PMMA, PS

## 北京化工大学学位论文原创性声明

本人郑重声明： 所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名： 郭慧贤 日期： 2007.6.3

### 关于论文使用授权的说明

学位论文作者完全了解北京化工大学有关保留和使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属北京化工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。

本学位论文不属于保密范围，适用本授权书。

作者签名： 郭慧贤 日期： 2007.6.3  
导师签名： 孟庆云 日期： 2007.6.3

# 第一章 绪论

## 1.1 软物质

20 世纪的物理学开拓了对物质世界的认识,深入研究和认识了如金属、半导体、陶瓷等“硬物质”,对社会和技术进步产生了巨大推动作用。21 世纪被称为生命科学的世纪,而生命科学如生命结构(DNA、蛋白质等等)正是建立在软物质的基础上。作为人类未来技术中的重要组成部分以及生命本身不可或缺的基石,软物质的许多新奇行为、丰富的物理内涵和广泛的应用背景引起越来越多物理学家的兴趣。软物质物理已经成为物理学的一个新的前沿学科,是具有挑战性和迫切性的重要研究方向,是物理学通向生命科学的桥梁。软物质物理代表了 21 世纪凝聚态物理发展的重要趋势<sup>[1,2]</sup>。

### 1.1.1 软物质概念

1991年诺贝尔奖获得者、法国物理学家德热纳(P. G. De Gennes)在诺贝尔奖授奖会上以“软物质”为演讲题目,用“软物质”一词概括复杂液体等一类物质,得到广泛认可<sup>[3]</sup>。从此软物质这个词逐步取代美国人所说的“复杂流体”,开始推动一门跨越物理,化学,生物三大学科的交叉学科的发展。软物质(Soft Matter)或称软凝聚态物质(Soft condensed matter)是指处于固体和理想流体之间的复杂物质。从物理意义上讲,软物质的概念是从体系的焓与熵的竞争关系确定的<sup>[4]</sup>。对于有相互作用的系统,热力学平衡下体系的状态取决于体系的自由能  $F = H - TS$  最小<sup>[5]</sup>。这里  $H$  是体系的焓,  $T$  是温度,  $S$  是熵。显然当  $H$  最小,  $S$  最大时体系的自由能最小,体系处于平衡态。在某些体系中,如无机小分子晶体,焓的变化远远大于熵的变化,甚至体系的熵在状态变化过程中变化为零,此时体系要达到平衡态只需要焓达到最小即可,这种由能量控制相转变即能致相变的体系通常表现出“硬”的性质,我们将这样的物质称之为硬物质。

对于硬物质,由于能量  $\Delta E$  的加入,导致体系焓增加,于是在非平衡动力学演变过程中只能通过熵的增加来达到最后的自组织状态。因此硬物质系统由于能量的加入系统朝无序方向发展。例如一块晶体,它的平衡态是由自由能  $F = H - TS$  的极小值决定的。如果用外力去拉伸晶体,晶体就会偏离其平衡态,自由能增大。外加的拉力迫使晶体的原子间距增大,即外力对抗了原子间的作用做了功,因此外界

提供的能量分布在晶格之间的谐振子能量中导致其固体焓增加,而原子间距不同程度的拉伸所产生的构形对应于熵增加,即往无序方向发展,这就体现了硬物质能致相变的特点。

对于某些体系,如液晶、高分子等,体系熵的变化不能忽略,甚至大于焓的变化,或者焓在状态变化过程中几乎保持不变。因而在热力学平衡下,确定平衡态的自由能最小要求熵最大而不是焓最小,系统的相行为由熵最大决定,即所谓熵致相变<sup>[6]</sup>。这种由熵效应控制相转变的体系通常表现出“软”的性质,我们将这样的物质称之为软物质。

对于典型的软物质系统,外界能量的加入不会引起系统焓的强烈变化,甚至可能几乎没有变化,因而在动力学演变过程中要求熵变小以实现最后的自组织状态。换句话说,软物质系统由于平衡态的打破,在动力学演变过程中常常以无序的方式开始却向有序的方向(熵减)发展<sup>[4]</sup>。例如对橡胶拉伸的情况,拉力并没有迫使分子中的原子间距改变,而是使交联点间的分子线段变直,即外力无法对体系焓有贡献,唯一的办法是调整聚合物构形,使弯曲的分子线团拉直,从而使分子线段的位形熵减小,也就是说拉伸的结果是使有序度增加,这体现了软物质熵致相变的特点。这种偏离平衡位置(熵最大)引起的熵改变会产生一种力,即所谓熵力。我们用手拉伸橡皮筋时,其恢复力主要来源就是这种熵力。在硬物质中,粒子间的相互作用决定了系统偏离能量极小时的恢复力的特性,而在软物质中,是由熵的变化产生系统偏离熵极大状态时的恢复力。软物质系统对外界扰动的响应基本上是由这种“熵力”所驱动。

熵作为有序的驱动力似乎与人们的直觉相悖。早在1949年, Onsager就指出,一个各向同性的液晶系统随着液晶棒浓度的增加,一定会出现一个由液晶棒沿某一方取向有序的向列晶相的转变。他认为,在浓度足够高时,取向有序导致的熵损失一定会由向列相中液晶棒的自由体积增加引起的平移熵增量来补偿。从各向同性的无序相到向列相过程中,取向熵和平移熵的作用不断增加。实际上,取向几乎平行的液晶棒所占有的自由空间比无规取向的棒自由空间大,从而导致液晶棒有更大的平移熵。对由硬球组成的胶体系统其晶化过程也可以类似地理解。当浓度很高时(如图1-1)<sup>[7]</sup>,胶体晶化导致位置有序的混合熵损失被更多因胶体聚集后小分子自由体积增加引起的平移熵增加所补偿。由硬球组成的胶体的晶化和液晶棒的有序向列晶相转变,都说明熵是这类排斥粒子聚集和有序化的驱动力。因此,系统取向、位置和混合熵的损失一定会由最终有序相出现而引起更多的自由体积增加贡献的熵增量来补充。由不同大小的硬球组成的混合物或是硬棒和硬球组成的混合物,自由体积效应相当明显,这对理解熵致相变有极大的意义。

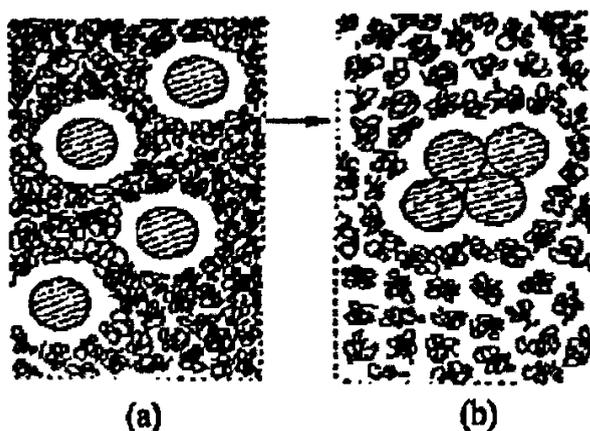


图1-1 (a) 胶体粒子分离时由于排斥体积引起聚合物小分子浓度较高  
(b) 粒子聚集后聚合物小分子浓度降低,自由体积增加

Fig.1-1 Free volume changed caused by colloid concentrations

### 1.1.2 软物质共同特征:

软物质是一类复杂体系, 其有如下一些共同特征<sup>[8]</sup>, 体现着软物质的柔性和复杂性:

- (1) 软物质的熵效应决定了软物质体系具有弱作用强响应特性;
- (2) 尺度介于原子大小和宏观尺寸之间(几十  $nm$  到  $\mu m$  量级);
- (3) 可以应用粗粒模型而略去原子尺寸的细致结构;
- (4) 容易偏离平衡态, 并且回归平衡态的弛豫过程相当缓慢;
- (5) 重力引起的变形, 热涨落引起的粒子的布朗运动等往往表现得很重要;
- (6) 界面的影响很大, 表面张力的影响可能导致独特的结构;
- (7) 在复杂的生物、物理、化学过程的驱动下, 有形成自组织的倾向。

其中对外界微小作用的敏感、非线性响应即弱作用强响应及自组织行为是软物质最典型的性质, 是目前软物质领域研究的重点。

#### 1.1.2.1 弱作用强响应

对于软物质只要提供相对微弱的作用, 可以使软物质从形状到物理化学性质发生改变。这种作用可能是物质组成或结构的微小变化, 也可能是施加于软物质之上的瞬间的、微弱的刺激等等。实际上, 软物质对微弱作用产生强响应的现象在日常生活中非常普遍, 如在墨汁中加一点阿拉伯胶就能使之稳定时间大大延长,

一点红卤就能使豆浆变成豆腐,几滴洗洁精会产生一大堆泡沫,一颗纽扣电池可以驱动液晶手表工作几年等等<sup>[9]</sup>。胶汁变成橡胶,也体现了软物质弱作用强响应的奇异特性<sup>[10]</sup>。天然橡胶在空气中易被氧化而破碎,但天然橡胶经硫化处理后却能成为坚固耐用的材料。天然橡胶硫化时平均每 200个碳原子中仅 1个碳原子与硫发生反应,但正是由于如此微弱的化学作用,天然橡胶的物理性质发生了从液态到固态的巨大变化<sup>[11]</sup>。

在外界作用下软物质会发生如此大的变化从而导致喜剧性的效果,表明软物质有其特殊的内部结构。软物质大多来自于有机物质,其结构常常介于固体和液体之间,虽然从宏观尺度看不像晶体结构那样有周期性,从原子、分子尺度看也是完全无序,但在介观尺寸下其存在规则的结构。

### 1.1.2.2 自组织

自组织是软物质的另一个典型特性,也是目前软物质领域研究的另一个热点。自组织是指分子及纳米颗粒等结构单元在平衡条件下靠自发的化学吸附或化学反应在衬底上自发地形成热力学上稳定、结构上确定、性能上特殊的一维、二维甚至三维有序的空间结构的过程<sup>[12]</sup>。日常使用的许多材料以及生命物质都是通过自组装、自组织得到的。由于软物质的柔软性以及构成软物质的单元本身的自组装能力,使得软物质在组成单元相互作用,熵和外力驱动下显示出丰富多彩的自组织现象。常见的有:超分子如双亲分子的自组装和聚集;单(大)分子自组织如高分子构象和生物大分子折叠;熵驱动下的自组织(熵力和熵致相变),如胶体聚集和液晶相变;非平衡动力学自组织如场致相变、流致相变等<sup>[13]</sup>。分子自组装是近20年来微观分子设计领域研究热点。1987年获诺贝尔化学奖的Lehn认为,通过特殊相互作用构筑的二维、三维超结构在催化、分离、能量传输、电化学、光学效应、近分子层次上的信息传送方面会有广阔的前景,关键在于超分子层次化学作用的控制<sup>[14]</sup>。

自组织一般分为热力学自组织和编码自组织。热力学自组织是在其过程中呈现出能量最低的状态,也就是稳定性最大的形式,如雨滴的形成。自组织薄膜的膜层与衬底表面之间、膜层与膜层之间的结合力大致包括共价键、配位键、离子-共价键、电荷转移、氢键、静电吸引等形式的作用力。在共价键等形式的化学键力驱动下的自组织称为化学自组织或化学吸附自组织,在静电引力驱动下的自组织称为静电自组织。静电自组织是一种物理吸附自组织<sup>[12]</sup>。分子自组装材料,特别是自组装膜材料由于其潜在的应用前景而在工程应用中得到愈来愈多的应用<sup>[15]</sup>。许多多功能性高分子及纳米粒子可自组装成具有极高应用价值的多层结构。厚度接近于零的单分子自组装膜在化学(例如,钝化)、机械(例如,机械的浸润和附着)、电子(例如,阻抗)和热力学(例如,渗透性扩散)性能的表面和界面改性方面有很大

的应用。

对自组装体系现已形成一整套表征方法：自组装体系的分子结构信息用红外光谱和光电子能谱来获得<sup>[16]</sup>；自组装膜的厚度和粗糙度用椭圆光度和X射线反射测得<sup>[17]</sup>；自组装体系的热力学性质用示差扫描量热(DSC)、X射线衍射以及极化光谱来研究<sup>[18]</sup>；另外，人们还用电镜(TEM)<sup>[19]</sup>、二次离子质谱(SIMS)<sup>[20]</sup>等来表征自组装体系。此外，原子力显微镜(AFM)借助针尖与所观察材料中逐个原子发生作用，成为从原子水平上研究自组装体系最有力的工具之一。

由于弱作用强响应的特性和自组织行为，软物质可感知周围环境的变化，根据这一特性液晶显示器、智能材料相继被开发出来，对信息时代做出了巨大的贡献。软物质弱作用强响应特性及自组织行为的研究是软物质领域的研究热点，对生命科学和材料科学等具有重要的科学意义和应用价值，其未来发展趋势不可低估。

### 1.1.3 软物质的分类

De Gennes 提出的软物质包括液晶、高分子、双亲分子、生物大分子和胶体，而美国的科学界将液晶、高分子和胶体称作复杂流体。事实上欧洲的软物质与美国的复杂流体所涉及的对象是同一类凝聚态物质。

一、液晶：液晶是一类长形分子结构的有机化合物，在一定温度范围或不同浓度下，呈现出介于固态与液态之间的有序流体。它既具有液体的流动性，又具有晶体的光学各向异性。这些介于液体和晶体之间的相被称为液晶相<sup>[21]</sup>。

液晶中分子的取向有序可以有不同的程度和不同的形式，因此存在不同的液晶相。从成分和出现液晶相的物理条件来看，液晶可分为热致液晶、溶致液晶和聚合物液晶3类。

(1) 热致液晶是单成分的纯化合物或均匀混合物在温度变化下出现的液晶相。根据分子排列的不同可分为近晶相、向列相和胆甾相三种。

(2) 溶致液晶是由2种或2种以上组分形成的液晶，其中一种是水或其他的极性溶剂，在一定浓度溶液中出现液晶相。最常见的溶致液晶有肥皂水、洗衣粉溶液、表面活性剂溶液等。溶致液晶在生物系统中大量存在。因此，溶致液晶的研究对生物物理学颇为重要。

(3) 聚合物液晶是在溶致液晶的基础上发现的，现在也已发现了热致聚合物液晶。由于聚合物本身就是一种大分子化合物，因此，对聚合物液晶进行研究可以增进对大分子物质有序性的理解。

用作液晶显示器工作介质的是向列相（也叫丝状相）液晶分子，它们是一类长形有机分子。向列相中分子的位置是无序的，但是分子的取向具有有序性。这种液晶的薄层在偏光显微镜下观察时，呈丝状型结构，故称之为丝相。分子位置杂乱，但方向大致一致，故又称为向列相。当温度升高，它们会通过相变而成为普通的各向同性液体。

向列相液晶的棒状分子仍然保持着与分子轴方向平行的排列状态，但没有近晶相液晶中那种层状结构。向列相中分子的重心混乱无序，但分子（杆）的指向矢大体一致。向列相分子指向矢的有序排列使向列相物质的光学与电学性质，即折射系数与介电常数，沿着及垂直于这个有序排列的方向而不同。正是由于向列相液晶在光学上显示正的双折射性的单轴性与电学上的介电常数各向异性，使得用电来控制光学性能和用液晶显示成为可能。

把向列相液晶分子按螺旋方式排列在几微米厚的玻璃盒中，然后用几伏的低电压就可以控制和改变盒内液晶分子的排列（同时也改变其光学性质），这就是“向列相液晶显示器”的基本工作原理，这种显示器消耗的能量微乎其微。这是软物质对信息时代的巨大贡献，如果没有这种极为节能的显示屏，手持电话、笔记本电脑、移动式电脑终端以及车载卫星定位器便不可能存在。信息时代是硬物质（硅半导体）与软物质（液晶）巧妙结合的时代。

## 二、高分子聚合物

聚合物<sup>[22]</sup>是由原子以共价键组成的一条长链分子。它是通过聚合过程形成的，聚合是指单体分子由于化学作用，形成直链或三维空间的网状聚合物的过程。聚合链的主要特征是沿主链方向有着强的化学键，而链与链之间则是由弱的范德华力或氢键相结合。

### (1) 聚合过程：

聚合过程一般分为两类：即缩合聚合反应和加成聚合反应。缩合聚合也叫逐步反应聚合，和低分子量化合物的缩合完全一样。两种多官能度的分子互相发生缩合形成聚合物，同时可能失去一个小分子，例如水。反应一直进行到其中一个反应物几乎用完为止。通过控制反应物和产物的量，在高温下可以随意移动已经建立起来的平衡。加成聚合反应也叫交链式反应聚合，包含这样一些链式反应，其中链载体可以是离子或者具有未配对电子的自由基的活性物质。通过引发剂的作用，可以形成自由基，这种自由基可以打开烯类单体的双键，并接在单体上，同时还剩下一个未配对电子。在非常短的时间内（通常是几秒钟以内）许多单体相继加在生长的链上。最后两个自由基间起反应而互相消除活性，形成一个或几个聚合物分子。链式反应生成的聚合物除某些特殊情况外，一般在主链中都是碳原子（均链聚合物），而从逐步反应生成的聚合物，在主链中可以含有从单体的官能

团带来的其他原子(杂链聚合物)。由一种单体形成的聚合物称为均聚物,但常常采用不同类型的单体来制取优异性能的聚合物,这类聚合物称为共聚物。

由于聚合物包含很多结构单元,因此,结构单元间的复杂相互作用、焓以及聚合物链因附加自由度引起的构象熵之间的相互竞争,决定了高分子链具有复杂的构形。

### 三、胶体<sup>[23]</sup>

按照现行的观点,胶体科学是由胶体分散体系(简称分散体系)和界面两大部分组成的。国际纯粹化学和应用化学联合会(IUPAC)曾规定,凡颗粒直径在1-1000纳米(也有人主张胶体颗粒的范围为1-100纳米)范围内者,皆属胶体颗粒。含有胶体颗粒的体系称为胶体体系或分散体系。习惯上,把分散介质为液体的胶体体系称为液溶胶或溶胶,如介质为水则为水溶胶;当介质为固体时则为固溶胶。由此可见,胶体体系是多种多样的,胶体是物质存在的一种特殊状态,而不是一种特殊的物质,不是物质的本性。任何一种物质,在一定条件下可以以晶体形式存在,而在另一种条件下,又可以以胶体形式存在。例如氯化钠是典型的晶体,在水中溶解为真溶液,当用适当方法使其分散于苯或醚中,则形成胶体溶液。

胶体与真溶液完全不同:第一,胶体是热力学上不稳定的物系,有自发聚沉的倾向,而真溶液是热力学上稳定的物系;第二,胶体是不均匀的多相物系,是一相(分散相)分散在另一相(分散介质)之中。胶粒与周围分散介质存在着物理界面,而真溶液则不存在物理界面,是热力学上稳定的均相物系;第三,胶体粒子由大量原子或分子组成,胶团量可以从几万到几百万。在一个胶体中,胶粒的大小与胶团量是不完全相同的,它可以用平均胶团量及其分布曲线来描述,而真溶液则只有固定大小及固定分子量;第四,胶体粒子没有确定的组成和结构,受外来添加物的影响很大,而且它可以分裂,但在化学组成上仍保持原来的性质。而真溶液中的溶质分子都有固定组成和结构,也不能再分裂。聚结不稳定性,多相不均匀性、多分散性和结构、组成不确定性是胶体的四大特征。

### 四、生物膜、活化剂<sup>[24]</sup>

在原始生命的出现和演化的过程中,质膜起了极其重要的作用。由于原始膜的形成,使蛋白质、核酸等生物分子不再与外界环境混在一起,而成为一个独立的体系,这个体系同外界隔离开来并与外界物质进行交换,即新陈代谢。原始膜在进化过程中,它的结构与功能不断完善,形成了细胞的复杂膜系统——生物膜。科学研究证明,一系列的生命活动都与生物膜密切相关。例如:细胞内的废物要靠膜的清理才能排出体外;维持细胞生存的能量是靠膜把食物内的化学能转化而来的;外界的各种刺激(信息)传到细胞时,先由膜上的“触角”糖蛋白链来识别,然后由膜把信息传到有关器官,各自做出相应的反应。因此研究生物膜的结构及功

能，是探索生命奥秘的一把钥匙。模拟生物膜设计的人工膜，已经应用于海水淡化，从海水中提取稀有金属，污水处理等，生物膜的研究已成为软物质物理与生物科学联系最紧密的研究领域。

典型的活化剂如双亲分子，其两端（极性头和碳氢尾巴）分别具有亲水和疏水特性，通过共价化学键牢固地结合在一起<sup>[17]</sup>。两嵌段共聚物把不相溶的两种聚合物子链 A 和 B 结合在一起，并各自分别浸润 A 和 B 聚合物，因而也可以看成一类活化剂。在溶液中由于活化剂的存在会自组装形成各种有序的结构，如胶团、泡和微乳状液。

#### 1.1.4 主要研究领域及进展

软物质或称软凝聚态物质是凝聚态物理学的重要学科前沿。目前，国际上有关软物质研究的主要方向及进展包括：

- a. 从简单的有序结构到复杂结构相变过程的统计物理研究；超分子自组装和分子聚集形成各种有序结构过程中，有序结构发生变化的相变机理研究。
- b. 悬浮胶粒、微乳液或分子聚集体之间相互作用导致进一步有序化过程的研究，生物大分子的折叠以及晶化过程的研究。主要进展包括：改变溶液组分，在临界涨落附近将大大提高蛋白质结晶成核速度；超分子组成的高分子结构由于空间螺旋性将会自组装形成更大的螺旋结构等等。
- c. 软物质形态变化熵作用的理解：胶体等颗粒在耗散介质如聚合物溶液和液晶溶液中聚集时熵的作用。
- d. 各种不稳定性及弱作用强响应特性导致软物质形貌、物理化学性质变化是软物质物理在生物技术和化学工业中具有重要应用背景的课题。已研制出许多特殊功能的新型复合材料，如制动用新型电、磁流变液。
- e. 衬底和表面模板诱发软物质形貌变化是今后工艺、器件(如光子晶体)设计和新材料、新结构发现的重要途径。主要进展如高分子聚合物和超分子混合溶液因衬底花样导致的微观相分离结构和采用溶胶—凝胶手段形成巨多孔晶体等。

本论文研究的软物质是以 PMMA 和 PS 为基体的高分子聚合物，主要研究这类软物质在光散射性能方面的弱作用强响应性质，因此下面介绍光散射的相关理论。

### 1.2 光散射理论

光散射材料是指能够使光通过而又能有效地散射光的材料<sup>[25]</sup>。透光率和雾度

是评价高聚物散射材料光散射性能的两项主要指标。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<sup>[26]</sup>。它是表征高分子材料透明程度的一个重要性能指标。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<sup>[27]</sup>,是衡量透明或半透明材料不清晰或浑浊的程度,是材料内部或表面的不连续性或不规则性所造成的。

### 1.2.1 材料雾度的计算<sup>[28]</sup>

透明材料雾度的定义为:透明材料的散透射比 $\tau_d$ 与其总透射比 $\tau_t$ 的比值。一般用百分数表示。若用 $H$ 代表透明材料的雾度,则有:

$$H = (\tau_d / \tau_t) \times 100\% \quad (1-1)$$

在测量透明材料的雾度 $H$ 时,垂直入射到被测试样表面上的入射近似准直光束总光通量为 $\phi_1$ 。 $\phi_1$ 中的绝大部分光通量 $\phi_5$ 集中在 $6^\circ$ 的发散角 $\alpha$ 之内。称 $\phi_5$ 为直射光通量部分。 $\phi_1$ 中的偏离到发散角 $\alpha$ 以外的、极微小的一部分光通量为 $\phi_3$ 。称 $\phi_3$ 为散入射光通量部分。参看图1-2,  $\phi_1$ 与 $\phi_3$ ,  $\phi_5$ 之间的关系如下:

$$\phi_1 = \phi_3 + \phi_5 \quad (1-2)$$

$\phi_1$ 经过被测试样的透射、形成了总透射光通量 $\phi_2$ 。 $\phi_2$ 中的大部分 $\phi_6$ 集中在 $5^\circ$ 的发散角 $\beta$ 之内。称 $\phi_6$ 为直透射光通量部分。包括 $\phi_3$ 在内的一小部分透射光通量 $\phi_4$ 偏离到发散角 $\beta$ 之外,称 $\phi_4$ 为散透射光通量部分。 $\phi_2$ 与 $\phi_4$ 、 $\phi_6$ 之间的关系如下:

$$\phi_2 = \phi_4 + \phi_6 \quad (1-3)$$

根据透射比定义可知,被测试样的总透射比 $\tau_t$ 等于:

$$\tau_t = \phi_2 / \phi_1 \quad (1-4)$$

散透射比 $\tau_d$ 等于:

$$\tau_d = (\phi_4 - \phi_3 \tau_t) / \phi_1 \quad (1-5)$$

将(1-4)、(1-5)两式代入到(1-1)式中得到用 $\phi_1$ 、 $\phi_2$ 、 $\phi_3$ 、 $\phi_4$ 表示的被测试样雾度 $H$ 的计算公式:

$$H = \phi_4 / \phi_2 - \phi_3 / \phi_1 \quad (1-6)$$

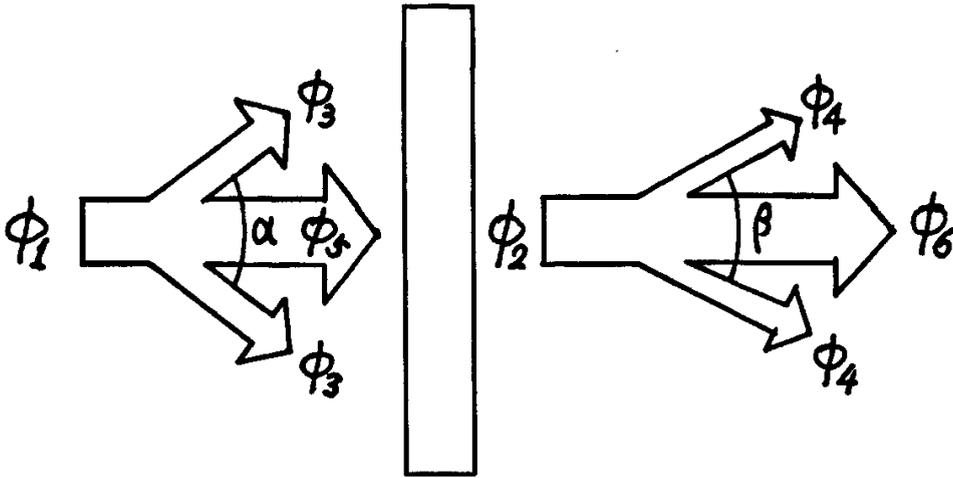


图1-2 入射、透射光通量示意图

Fig.1-2 Sketch map of lumens about incidence and transmission

### 1.2.2 光散射产生的机理<sup>[29,30]</sup>

如果媒质的均匀性遭到破坏，即尺度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，在光波作用下，它们将成为强度差别较大的次波源，而且从它们到空间各点有不可忽略的光程差，这些次波相干叠加的结果，使光场中的强度分布与在均匀媒质情形不同，这时，除了按几何光学规律传播的光线外，在其他方向上也或多或少地有光线存在，这就是散射光，即产生了散射。对于不均匀形态较大的媒质，光散射也可看作是反射和折射的综合结果。

光散射现象是一种极其复杂的光学现象。介质不均匀性引起的光散射，其原因可用经典振子模型来说明。在入射光的激励下，介质分子中的电子作受迫振动。振动的电子可以看作是向周围发射子波的波源。由于不均匀介质中悬浮微粒毫无规则的排列，或者由于密度的无规则涨落，破坏了子波源之间的确定位相关系，它们发出的子波叠加而成的光波传播这便是散射光。宏观看来就是其中一部分光偏离原来传播方向的现象。

### 1.2.3 光散射的分类<sup>[30,31,32]</sup>

按散射介质的均匀性光散射可分为两大类。

一类是光在浑浊媒质（如含有烟、雾、水滴的大气，乳状溶液，胶体溶液等）中产生的散射，这就是悬浮微粒的散射。

另一类是在纯净媒质中，由于分子的热运动造成了介质密度的局部涨落或因分子各相异性引起分子取向起伏(这是由于部分分子的取向与均匀一致的方向有偏离，从而使介质的极化率发生了涨落)，或因纯溶液中的浓度起伏等，导致媒质的光学性质变得不均匀从而产生的散射称为分子散射。

按照散射光波长的特点，散射可以分为两类：一类是散射光波长不变的散射，即散射光波长等于入射光波长(如瑞利散射与 Mie 散射)。在这类散射过程中介质分子本身的能态不发生变化，子波源作受迫振动的频率等于入射光的激励频率。

另一类是散射光波长和入射光波长不相等的散射(如拉曼散射)。这种散射过程中分子的能态发生变化。

对于散射光波长不变的散射，根据悬浮微粒的线度大小又可以将散射分成瑞利散射和 Mie 散射。瑞利散射是指悬浮微粒的线度比入射光的波长小得多时产生的散射，它是入射光子与物质发生的弹性散射。1871 年，瑞利详细研究了丁达尔现象后提出<sup>[33]</sup>：散射光强度与入射光强度、单位体积内的微粒数目及微粒的体积平方成正比，而与散射光波长的四次方成反比。瑞利散射的特点是散射光的强度随观察方向角而变化，其空间分布曲面是以原光束的传播方向为轴的旋转曲面(如图 1-3)，且前后对称，散射光为偏振光，偏振度为观察方向的函数；散射光强度与散射光波长的四次方成反比。

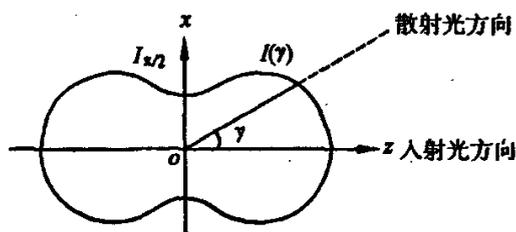


图 1-3 瑞利散射光强分布

Fig.1-3 Intensity distribution of rayleigh scattering

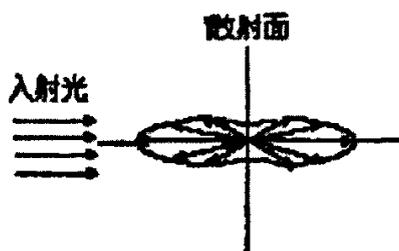


图 1-4 瑞利散射光强分布

Fig.1.4 Intensity distribution of rayleigh scattering

当悬浮微粒的线度等于或大于入射光波长时产生的散射称为 Mie 散射。发生 Mie 散射时，散射光的光强与波长  $N$  次方的倒数成正比， $N$  小于 4。

本论文研究的高聚物复合光散射材料的散射微粒线度与入射光波长相当，属于 Mie 散射的范畴。

### 1. 2. 4 Mie 散射理论

Mie 散射与瑞利散射的区别在于散射微粒较大，可与光波长相比拟。1908年，Mie 从求解电磁波的麦克斯韦方程组出发，解出了一个关于光散射的严格数学解<sup>[34]</sup>，得出了各向同性均匀粒子的光散射规律，建立了微粒的光散射理论 Mie 理论。1957年，H.C.Van de Hulst 出版了关于微小粒子光散射现象的专著，总结了粒子散射的普遍规律，这本书被认为是光散射理论领域的经典文献。1969年，C.F.Bohren 与 O.R.Huffman 综合前人的成果，又发表了关于微小粒子的光散射及吸收的一般规律，更全面地解释了光的各种散射现象。至此，微粒的光散射理论完全建立起来了。

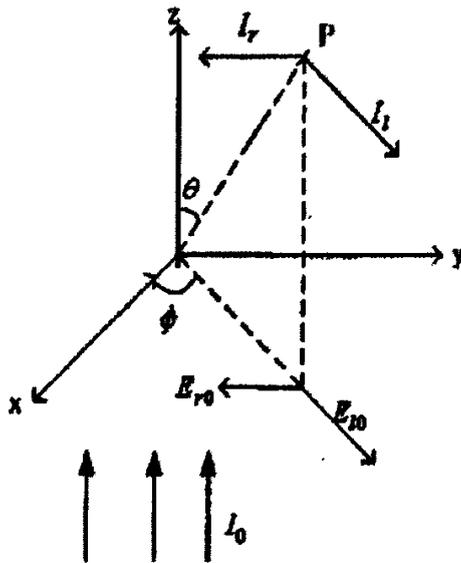


图1-5 粒子散射示意图

Fig.1-5 Sketch map of Particle scattering

根据 Mie 散射理论，当光强为  $I_0$ ，在散射颗粒周围介质中波长为  $\lambda$  的自然光平行入射到一直径为  $D$  的各向同性的球形颗粒上，在散射角为  $\theta$ ，距散射体  $r$  处的散射光强为<sup>[35]</sup>：

$$I = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 r^2} I_0 (i_1 + i_2) = \left(\frac{\lambda}{2\pi r}\right)^2 I_0 \frac{(i_1 + i_2)}{2} \quad (1-7)$$

在入射光是平面偏振光的情况下，散射光强为：

$$I = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} (i_1 \sin^2 \varphi + i_2 \sin^2 \varphi) I_0 \quad (1-8)$$

式中  $\varphi$  为入射光的电矢量相对于散射面的夹角。

散射光一般是部分偏振光，散射光方向和入射光方向构成的平面称为散射平面，散射光垂直于偏振光矢量（其矢量垂直于散射平面）的强度  $I_{\perp}$  和平行于偏振光矢量（其矢量平行于散射平面）的强度  $I_{\parallel}$  分别为：

$$\left. \begin{aligned} I_{\perp} &= \frac{\lambda^2}{8\pi^2 r^2} I_0 i_1 \\ I_{\parallel} &= \frac{\lambda^2}{8\pi^2 r^2} I_0 i_2 \end{aligned} \right\} \quad (1-9)$$

式中：

$$\left. \begin{aligned} i_1 &= S_1(m, \theta, a) S_1^*(m, \theta) \\ i_2 &= S_2(m, \theta, a) S_2^*(m, \theta) \end{aligned} \right\} \quad (1-10)$$

$i_1, i_2$  为散射光的强度函数； $S_1, S_2$  称为散射光的振幅函数； $S_1^*, S_2^*$  分别为  $S_1$  和  $S_2$  的共轭复数。 $a = \frac{\pi D}{\lambda}$  为散射颗粒尺寸参数， $D$  为粒子的直径， $m = m_1 - im_2$  为粒子相对于周围介质的折射率，虚部不为零时表示有吸收。当周围介质为真空时，相对折射率的定义为：光在真空中的速度  $c$  与光在该介质中的速度  $v$  之比。由于散射体粒子及其所处介质的不同，其相对折射率会有不同的数值。

$$m = \frac{c}{v} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \bigg/ \frac{1}{\sqrt{\epsilon \mu}} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (1-11)$$

式中， $\epsilon_0$  和  $\epsilon$  分别为真空下和介质内的介电常数； $\mu_0$  和  $\mu$  分别为真空下和介质内的磁导率； $\epsilon_r$  和  $\mu_r$  为相对介电常数和相对磁导率。对于一般的非磁性物质， $\mu_r = 1$ ，因此有  $m = \sqrt{\epsilon_r}$ 。

散射光的振幅函数  $S_1, S_2$  由以下无穷级数决定：

$$\left. \begin{aligned} s_1 &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n) \\ s_2 &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n) \end{aligned} \right\} \quad (1-12)$$

其中  $a_n$  和  $b_n$  分别代表电多极子与磁多极子的贡献, 可由下式确定:

$$\left. \begin{aligned} a_n &= \frac{\psi_n(a)\psi_n'(ma) - m\psi_n'(a)\psi_n(ma)}{\zeta_n(a)\psi_n'(ma) - m\zeta_n'(a)\psi_n(ma)} \\ b_n &= \frac{m\psi_n'(a)\psi_n'(ma) - \psi_n'(a)\psi_n'(ma)}{m\zeta_n'(a)\psi_n'(ma) - \zeta_n'(a)\psi_n'(ma)} \end{aligned} \right\} \quad (1-13)$$

式中  $\psi_n(z)$  和  $\zeta_n(z)$  分别为半奇阶的第一类贝塞尔函数和第二类汉克尔函数,  $\psi_n'$  和  $\zeta_n'$  为对各自变量的微商。具体计算如下<sup>[36]</sup>:

$$\left. \begin{aligned} \psi_n(z) &= \left(\frac{z\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(z) \\ \zeta_n(z) &= \left(\frac{z\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} H_{n+\frac{1}{2}}^{(2)}(z) \end{aligned} \right\} \quad (1-14)$$

贝塞尔函数和汉克尔函数满足如下的递推公式:

$$\left. \begin{aligned} Y_{n+1}(z) &= \frac{2n}{z} Y_n(z) - Y_{n-1}(z) \\ Y_n'(z) &= \frac{1}{2} Y_{n-1}(z) - Y_{n+1}(z) \end{aligned} \right\} \quad (1-15)$$

将 (1-15) 代入(1-14)可得  $\psi_n(z)$  和  $\zeta_n(z)$  的递推公式为:

$$\left. \begin{aligned} \psi_n(z) &= \frac{2n-1}{z} \psi_{n-1}(z) - \psi_{n-2}(z) \\ \zeta_n(z) &= \frac{2n-1}{z} \zeta_{n-1}(z) - \zeta_{n-2}(z) \\ \psi_n'(z) &= \psi_{n-1}(z) - \frac{n}{z} \psi_n(z) \\ \zeta_n'(z) &= \zeta_{n-1}(z) - \frac{n}{z} \zeta_n(z) \end{aligned} \right\} \quad (1-16)$$

初始条件为:

$$\left. \begin{aligned} \psi_0(z) &= \sin z \\ \psi_1(z) &= \frac{1}{z} \sin z - \cos z \\ \zeta_0(z) &= \sin z + i \cos z \\ \zeta_1(z) &= \frac{1}{z} (\sin z + i \cos z) - (\cos z - i \sin z) \end{aligned} \right\} \quad (1-17)$$

根据以上各式可求得特定粒径、特定折射率的散射体粒子的  $a_n$  和  $b_n$ 。

假设介质中只有单个球形散射体粒子，此时散射系数为：

$$Q_s = \frac{2}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (1-18)$$

将前面求得的  $a_n$  与  $b_n$  代入(1-30)式即可求出单个球形粒子的散射截面  $Q_s$ 。

由于物质体系并非由某一个粒子组成，而是由大量的同种粒子或多种粒子组成，因此对多粒子体系光散射的研究更具有实用价值。对多粒子体系光散射的研究基于以下假设<sup>[37]</sup>：

① 粒子线度较粒子之间的距离小得多

② 忽略粒子对光的二次及高次散射。即平面线极化光只被微粒子散射一次，散射光中无二次或高次散射成分。

③ 粒子小区域分布模型分为理想化的正态分布  $f(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\delta}} e^{-\frac{(r-u)^2}{2\delta^2}}$  (1-19)

式中： $u$  为粒子中心半径； $\delta$  为分散度，它表示中心粒径附近粒子数占全部粒子数的比例。则多粒子体系的散射系数可以表示为：

$$\overline{Q_s} = N \int_{r_0}^{\infty} Q_s f(r) dr = N \sum_{l=1}^n \sum_{r_0}^{r_{00}} Q_s \Delta N_l(r) \quad (1-20)$$

式中： $r$  为粒子半径， $\Delta N(r)$  为  $r$  附近的粒子数密度， $r_0$ ， $r_{00}$  为粒子半径分布的起始区间， $N$  为单位体积粒子数。其中半径  $r$  附近的粒子数密度可表示为：

$$\Delta N(r) = f(r) \Delta r \quad (1-21)$$

由上述各式结合单粒子散射截面  $Q_s$ 、散射体中心粒径  $u$  和分散度  $\delta$  则可求出多粒子体系的散射截面  $\overline{Q_s}$ 。有效光散射强度和散射截面成正比，散射截面越大，有效光散射越强。因此我们可以用散射截面的大小来表征光散射的强弱。

## 第二章 PMMA/PS复合光散射材料的光学弱作用强响应特性的理论模拟与实验研究

### 2.1 PMMA/PS 复合光散射材料光学弱作用强响应特性的理论模拟:

本论文对于光散射的讨论都假定复合 Mie 光散射理论的条件约束。数值模拟计算均使用 MATLAB 计算软件进行。

#### 2.1.1 散射截面与散射粒子粒径及入射光波长的关系:

根据 Mie 散射公式我们知道散射截面的大小与散射体粒子的粒径及入射光波长有关, 因此我们模拟了加入 PS 散射粒子, PMMA/PS 复合材料的散射截面与 PS 散射粒子的粒径及入射光波长的关系, 结果如图 2-1 所示。由图 2-1 可以看出: 在不同波长入射光的照射下, 散射截面随散射体粒子粒径的关系呈抛物线形式变化, 均存在一个峰值。对应于不同波长的入射光, 出现峰值时所对应的散射体粒子的粒径不同, 入射光波长越长, 出现峰值时所对应的散射体粒子的粒径越大。由图 2-1 还可以看出, 对应于不同入射光波长, 散射截面的峰值也不相同。当入射光波长为  $400\text{nm}$  时散射截面的峰值最大, 这与模拟时散射体粒子中心粒径值的设定有关。

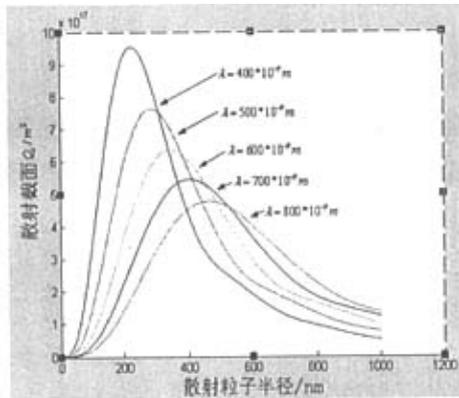


图 2-1 散射截面与粒子半径及入射光波长的关系曲线

Fig. 2-1 Relationship between scattering coefficient、size and wavelength

#### 2.1.2 PS 散射粒子粒径的分散度对复合材料散射截面的影响:

上面的模拟我们假设散射体粒子的粒径都相同,但在实际情况下散射体的粒径大小往往是有一定差别,存在一个分布区间。我们用  $\delta$  表示分散度,即中心粒径附近粒子数占全部粒子数的比例。由此我们模拟了入射光波长为  $500\text{nm}$ , 散射体 PS 中心粒径为  $300\text{nm}$  时分散度对复合材料散射截面大小的影响,结果如图 2-2 所示。从图 2-2 可以看出:分散度不同,散射截面随散射体粒子粒径变化的规律大致相同,呈抛物线形式变化,当散射体粒子粒径在接近中心粒径,散射截面出现极大值。但随着分散度增大散射截面整体减小。

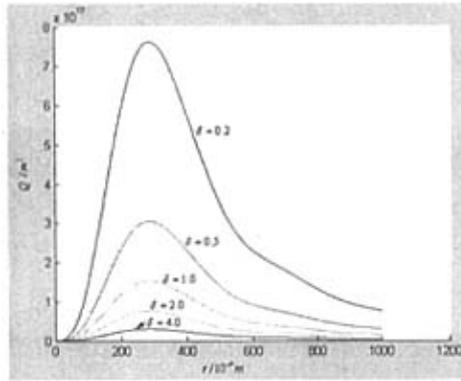


图 2-2 分散度与散射系数的关系曲线

Fig.2-2 The impact of PS' dispersion on the scattering coefficient of sample

由模拟结果知 PMMA/PS 复合材料的光散射性能与散射粒子 PS 的粒径大小及分布有关,因此可以通过控制散射体粒子的粒径来调控复合材料的光散射性能。下面我们通过控制预聚体系 St 的量来控制散射体粒子 PS 的粒径,通过实验验证理论模拟的正确性。

## 2.2 预聚体系 St 量对 PMMA/PS 光散射性能影响的实验研究

### 2.2.1 自由基聚合的反应机理<sup>[38]</sup>

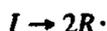
本论文所涉及的聚合反应类型主要是自由基本体聚合和自由基共聚合。

自由基本体聚合:

自由基本体聚合属于链式聚合的一种。聚合反应包含四个基元反应:链引发反应、链增长反应、链转移反应、链终止反应。

1、链引发反应:形成单体自由基的反应。

a. 引发剂 I 分解, 形成初级自由基  $R\cdot$ :



b. 初级自由基与单体 M 加成, 形成单体自由基  $RM\cdot$ :



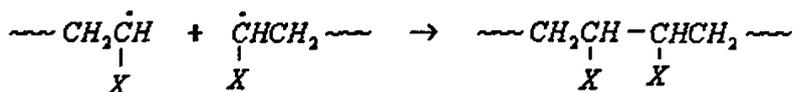
2、链增长反应: 链引发反应形成的单体自由基与第二个单体发生加成反应, 形成新的自由基, 这种加成反应不断进行下去, 形成越来越长的链自由基。



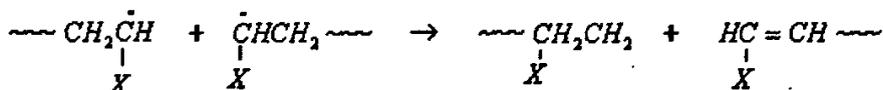
3、链转移反应: 对于链自由基来说, 除与单体进行正常的聚合反应外, 还可能从单体、溶剂、引发剂或已形成的大分子上夺取一个原子而终止, 同时失去原子的分子成为新的自由基。

4、链终止反应: 链自由基反应活性中心消失, 生成稳定大分子。包括偶合终止和歧化终止。

偶合终止:



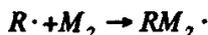
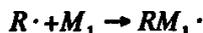
歧化终止:



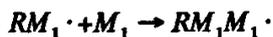
本论文中涉及的自由基本体聚合为甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯的自由基本体。自由基共聚:

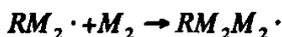
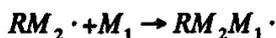
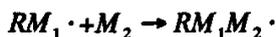
两种或两种以上单体共同参与聚合的反应称为共聚合。产物称为共聚物。从反应历程上看, 本实验中的共聚为自由基共聚。参与共聚反应的单体为甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯, 生成甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯无规共聚物。

链引发反应:



链增长反应:

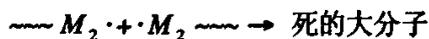




.....



链终止反应:



### 2.2.2 实验原料

实验所用试剂均为分析纯或化学纯,用前必须经干燥、精制;有机溶剂经干燥后使用。表 2-1 为实验所用的主要试剂。

表 2-1 主要试剂一览

Table2-1 List of reagents

试剂	纯度	厂家
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	分析纯	阿托丝精细化工有限公司
苯乙烯(ST)	分析纯	天津市北方天医化学试剂厂
过氧化二苯甲酰(BPO)	分析纯	北京金龙化学试剂有限公司
氢氧化钠	分析纯	北京益利精细化学品有限公司
氯化钙	分析纯	北京益利精细化学品有限公司
氢化钙	分析纯	北京益利精细化学品有限公司
碳酸钙	分析纯	北京益利精细化学品有限公司
丙酮	分析纯	北京化工厂

### 2.2.3 实验仪器

反应所用的玻璃仪器在 120 ℃烘箱中干燥，并趁热装好，于氮气流下冷却，确保反应体系处于无水无氧状态。

表 2-2 仪器一览

Table2-2 List of equipments

仪器	厂家
DT-10 单盘分析天平	北京光学仪器厂
CS501-SP 超级数显恒温槽	重庆四达实验仪器厂
WGT-S 透光率/雾度测定仪	上海精密科学仪器有限公司

## 2.2.4 原料的精制与纯化

### 1、甲基丙烯酸甲酯（MMA）的纯化

首先用 10%NaOH 水溶液洗三次以除去阻聚剂，然后再用蒸馏水洗三次，用无水  $\text{CaCl}_2$  预干燥，再用  $\text{CaH}_2$  干燥，并在  $\text{CaH}_2$  存在下减压蒸馏，收集中间馏分。蒸馏过的单体要先抽真空，再通入  $\text{N}_2$  保护，最后放入冰箱中待用。

### 2、苯乙烯（St）的纯化

首先用 10%NaOH 水溶液洗三次以除去阻聚剂，然后再用蒸馏水洗三次，用无水  $\text{CaCl}_2$  预干燥，再用  $\text{CaH}_2$  干燥，并在  $\text{CaH}_2$  存在下减压蒸馏，收集中间馏分。蒸馏过的单体要先抽真空，再通入  $\text{N}_2$  保护，最后放入冰箱中待用。

### 3、过氧化二苯甲酰（BPO）的纯化<sup>[53]</sup>

首先用无水  $\text{K}_2\text{CO}_3$  对丙酮进行脱水处理，然后进行蒸馏，收集 55~56.5 ℃馏分。把 BPO 溶于蒸馏后的丙酮中直至饱和，将此饱和溶液进行过滤后，用真空泵抽真空直至出现少量晶体，然后放入冰箱中 3~6h 后取出，倒掉上面的溶剂，结晶物抽干后  $\text{N}_2$  保护，放入冰箱中待用。

## 2.2.5 PMMA/PS 复合光散射材料的制备

将实验中使用的玻璃仪器经无水、无氧处理，药品经严格的精制纯化后使用。

在干燥的反应瓶中加入一定量的引发剂（BPO），加入苯乙烯，充分搅拌，在恒温水浴加热聚合，聚合一定时间后得到的产物我们称之为苯乙烯预聚物。然后将一定量的预聚物加入到第二单体 MMA（其中含有一定量的引发剂）中，搅拌均匀后继续在恒温水浴下反应，当反应体系的粘度达到要求时，将反应体系置于室温下直至固化，一定时间后得到高聚物样品。以上样品制备好后放置在

干燥器中备用。

## 2.2.6 样品的性能测试

样品的光学性能测试主要包括透光率和雾度的测试,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。我们用有效光散射(有效光散射=雾度×透光率)来表征材料的光散射性能。

## 2.3 实验结果:

### 2.3.1 St 预聚物的用量对样品光学性能的影响

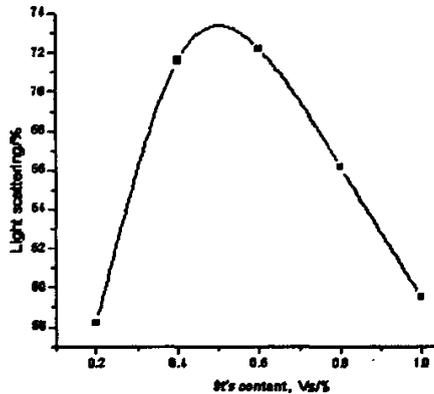


图 2-3 St 预聚物的量对样品有效光散射能力的影响

Fig.2-3 The impact of St' content on the sample

通常,用  $T_v \times H$  来表示材料的有效光散射,其值越大,表示在获得高散射强度时,其它光的损失越小。图 2-3 是样品有效光散射随预聚体系 St 用量变化的曲线。从图 2-3 可以看出 PMMA /PS 复合材料的有效光散射与预聚体系 St 的量之间呈抛物线形式变化,这与我们模拟时得到的样品有效光散射能力随散射体粒子的粒径呈抛物线形式变化的结果相吻合。当 St 预聚物的质量分数约为 0.50% 时,样品有效光散射能力最强。

由图 2-3 还可以看出 PMMA/PS 复合材料表现出显著的弱作强响应特征。预聚体系 St 的添加量相对来说是极其微量的,添加的质量分数最大不超过 1.00%,但对复合材料光散射性能的影响却是非常显著的,使样品有效光散射从最弱时

的 58% 提高到 73%，增强了 13%，这对于制备优异的光散射材料意义重大。

高峰等<sup>[39]</sup>对由折射率不同的两种聚合物共混或由折射率不同的两种单体共聚制备的高聚物复合光散射材料的研究发现，对于这类高聚物材料其光散射强度可近似地表示如下：

$$I_V = KI_0 R^3 \pi^3 \lambda_0^{-4} (n_B^2 - n^2) [1 + (8/3)^2 R^2 v^2 \sin^2(\theta/2)]^{-2} \quad (2-1)$$

式中， $K$  为常数， $v = 2\pi/\lambda$ ， $\lambda$  为光在介质中的波长， $\lambda_0$  为光在真空中的波长， $\theta$  为光散射角， $n$  是介质的平均折射率， $n = n_A V_A + n_B V_B$ 。  $V_A$  和  $V_B$  表示两相的体积分数。假设样品中散射体粒子大小相等，散射体粒子  $A$  的含量为  $V_A = x$ ，则粒子产生的光散射强度：

$$I_V \propto -(n_A - n_B)^2 x^2 + 2n_B(n_A - n_B)x \quad (2-2)$$

根据 (2-2) 式可作出光散射强度与散射粒子浓度的关系，如图 2-4 所示：

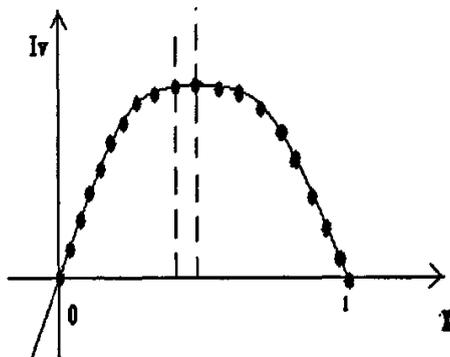


图 2-4 光散射强度与散射体粒子浓度关系曲线

Fig.2-4 The relation between light scattering intensity and concentration of scattering particles

由图 2-1、图 2-2、图 2-3 可以看出，用 Mie 散射理论模拟得到的结果与高峰等的方法及实验的方法得到的结果一致，复合材料的光散射强度与散射粒子浓度均呈抛物线形式变化，这从另一方面证明了理论模拟的正确性。

### 2.3.2 苯乙烯预聚物用量对材料微观结构的影响：

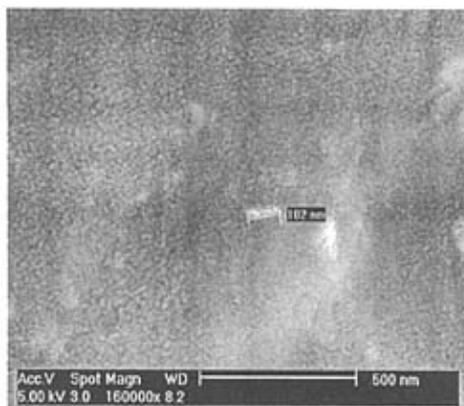


图 2-5 样品的微观结构 SEM 图(160000x)  
苯乙烯预聚物的用量 Vs, 0.2%;  
Fig.2-5 Microstructure of sample (160000x)  
Content of St prepolymer Vs, 0.2%

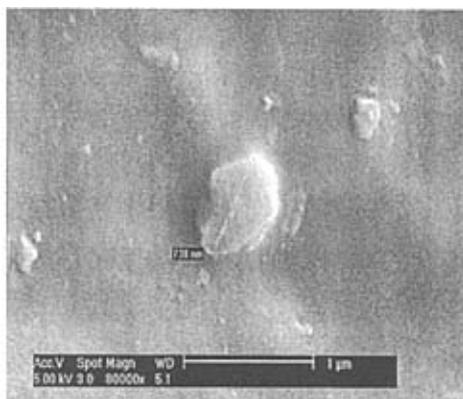


图 2-6 样品的微观结构 SEM 图 (80000x)  
苯乙烯预聚物的用量 Vs, 0.8%;  
Fig.2-6 Microstructure of sample (80000x)  
Content of St prepolymer Vs, 0.8%

从样品的微观 SEM 图可以看出, 在连续相中均匀的分布着许多颗粒, 颗粒的尺寸大都处于可见光范围, 这些颗粒即是作为光散射材料的散射体粒子 PS, 散射体粒子 PS 的尺寸与可见光波长相当, 这是我们用 Mie 散射理论而不用瑞利散射来模拟的根据。

由 SEM 图还可以看出, 随着预聚体系 St 用量的增加, 预聚产物 PS 的粒径增大, 这是由于 PS 与 PMMA 两相在热力学是上不相容的, 当 St 预聚物用量增加时, 预聚产物 PS 趋向于聚集成大颗粒分布在 PMMA 中。可见我们在模拟时将散射体粒子粒径与预聚体系添加量联系起来是合理的。

### 第三章 SBR 对 PS/PMMA 复合光散射材料光散射性能弱作用强影响的理论与实验研究

根据上一章的研究,我们已经可以对添加单种散射体粒子制备的高聚物复合材料有效光散射的弱作用强响应特性进行理论模拟,但是为了得到具有某些特殊功能的光散射材料,或者是对复合光散射材料进行改性,往往不是添加单种散射体粒子,而是添加多种具有不同折射率不同粒径的散射体粒子。

由 PMMA、PS 制备的 PS/PMMA 复合光散射材料,由于 PS 的原因具有表面硬度低,脆性大,容易产生银纹(Craze)和裂纹及耐热性差等缺陷。已有的研究发现加入丁苯橡胶粉末可以适当地改善复合材料的上述缺陷。因此我们用 Mie 散射理论来模拟 SBR 对 PS/PMMA 复合材料光散射性能的影响,研究复合材料在光散射方面弱作用强响应的软物质特性,并用实验验证理论模拟的结果。

#### 3.1 SBR 对 PS/PMMA 复合材料光散射性能影响的理论模拟

以Mie散射理论为基础,利用自编的MATLAB程序,模拟了入射光波长为 $500\text{nm}$ 加入SBR时,PS/PMMA复合材料的散射截面随PMMA散射粒子的粒径变化情况,结果如图1—3所示:添加了SBR,PS/PMMA复合材料表现出显著的弱作用强响应的软物质性质,虽然SBR加入的量非常微弱,不足0.1%,但使复合材料的散射截面与散射体粒径的关系出现极大的变化,不再是无加入SBR时的抛物线关系,而是振荡变化关系。当SBR的添加量较小时振荡关系不明显,随着SBR添加量的增加,振荡变化增强。根据Mie散射理论,出现振荡现象是电多极子 $a_n$ 和磁多极子 $b_n$ 共同贡献的结果。

由图3-1我们还可以看出散射系数也与SBR的添加量有关系,随着SBR添加量的增大,散射截面首次出现极小值时所对应的散射粒子的粒径朝着大粒径方向移动。当SBR添加量分别为0.02%、0.04%、0.06%时,样品首次出现散射截面极小所对应的散射体PMMA的粒径分别约为 $340\text{nm}$ 、 $360\text{nm}$ 和 $390\text{nm}$ 。这表明SBR和预聚MMA之间形成了协同效应。根据图3-1至图3-3所示,我们还可以看出当散射体粒子的粒径与入射光波长相当时,样品的散射截面最大。

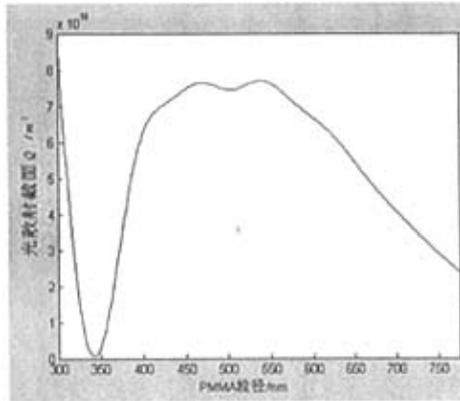


图 3-1 材料散射截面与 PMMA 的粒径的关系 (SBR=0.02%)

Fig.3-1 The impact of PMMA's size on scattering coefficient(SBR=0.02%)

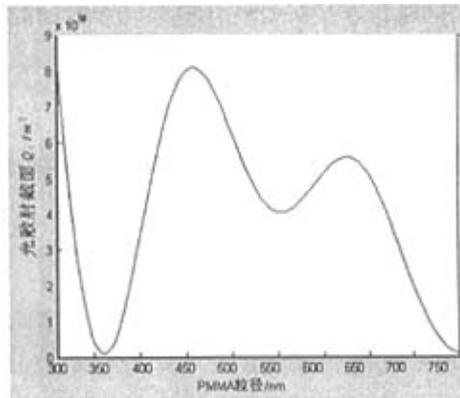


图 3-2 材料散射截面与 PMMA 的粒径的关系 (SBR=0.04%)

Fig.3-2 The impact of PMMA's size on scattering coefficient(SBR=0.04%)

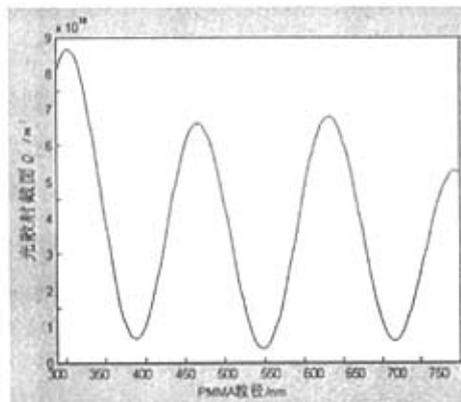


图 3-3 材料散射截面与 PMMA 的粒径的关系 (SBR=0.06%)

**Fig.3-1 The impact of PMMA's size on scattering coefficient(SBR=0.06%)**

由上一章的结论我们知道增加预聚体系的用量可以增大散射颗粒的粒径,因此下面我们通过调节预聚体系MMA的量来控制散射粒子PMMA的粒径,并在实验中加入SBR,研究SBR与MMA对复合材料光散射性能的影响,探讨复合材料在光散射性能上表现出的弱作用强响应性质,验证数值模拟的正确性。

## 3.2 实验

### 3.2.1 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;丁苯橡胶粉末(SBR-VP101B)(购买)。

### 3.2.2 复合材料的制备

本试验分两步来制备高聚物复合光散射材料。第一步:预聚MMA。在干燥的反应瓶中加入1ml的MMA单体和 $4.7 \times 10^{-4} \text{kg}$ 的BPO,混合均匀后在恒温水浴 $80^\circ\text{C}$ 加热30min分钟,制得预聚MMA。第二步:将经过加热预聚的MMA溶解于含有BPO的苯乙烯溶液中,然后加入一定量SBR,混合均匀后在 $80^\circ\text{C}$ 下继续进行聚合反应5h。当体系的粘度达到要求时,取出置于室温下直至固化。

### 3.2.3 复合材料性能表征

复合材料光学性能的测定:复合材料的雾度、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。

### 3.2.4 结果与讨论

我们用有效光散射来表征复合材料的光散射性能,添加SBR后复合材料的有效光散射随MMA添加量的变化关系如图3-4——图3-6所示:

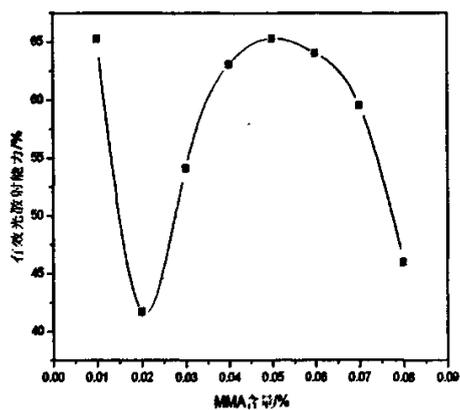


图 3-4 预聚 MMA 对样品有效光散射能力的影响 (SBR=0.02%)

Fig.3-4 The impact of MMA' content on scattering coefficient(SBR=0.02%)

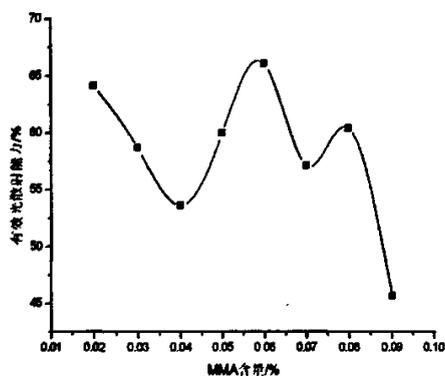


图 3-5 预聚 MMA 对样品有效光散射能力的影响 (SBR=0.04%)

Fig.3-5 The impact of MMA' content on scattering coefficient(SBR=0.04%)

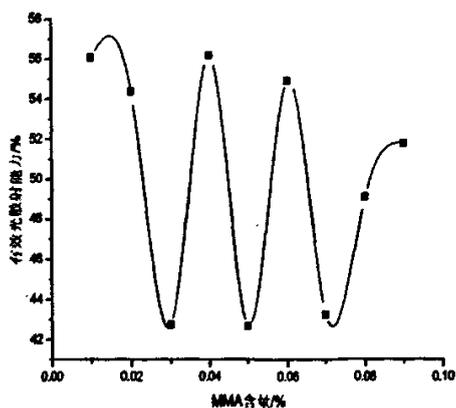


图 3-6 预聚 MMA 对样品有效光散射能力的影响 (SBR=0.06%)  
Fig.3-6 The impact of MMA' content on  
scattering coefficient(SBR=0.06%)

图 3-4——图 3-6 与图 3-2——图 3-3 的比较表明:实验的结论与用 MATLAB 模拟的结果相吻合,实验验证了理论模拟的合理性与正确性。与理论模拟相一致,添加了 SBR,复合材料的有效光散射性能随着预聚体系 MMA 添加量的增加也呈现振荡关系,SBR 添加量越大振荡越强。这可能是由于 SBR 分子链上存在和 PS 相似的链段结构,相互之间能够发生相互作用,分散相和连续相界面处形成一定厚度的相容区即界面层,界面层的存在致使 PS 分子链的运动发生变化,根据 Porod<sup>[40]</sup>定理,界面层的厚度和二者组成有一定的关系。SBR 添加量的不同,引起二者组成的改变,从而引起相界面层厚度的变化,引起体系散射性能的改变。故 SBR 的添加能引起材料光散射性能明显的变化。

添加了 SBR 制备的 PS/PMMA 高聚物复合材料光散射性能方面的弱作用强响应的软物质特征表现明显,对于图 3-4 和图 3-6 的情况,MMA 添加量仅变化 0.01%,复合材料有效光散射即可变化 25%;而对图 3-5 的情况,MMA 添加量每变化 0.01%也会使复合材料的有效光散射变化 10%左右。

## 第四章：二茂铁及其衍生物对 MMA 本体聚合的弱作用强响应研究

前面两章从理论与实验两方面研究了包含有 PMMA 的复合材料的弱作用强响应的软物质特性，但是在工业生产中存在着 MMA 聚合反应周期长，反应热排除困难，易产生自动加速效应引起爆聚等缺陷，为了克服这些缺陷，简化制备工艺，降低反应温度，实现室温下聚合，我们利用 PMMA 弱作用强响应的特性，在 MMA 聚合过程中加入二茂铁及其衍生物  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁，研究二茂铁和  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁对 MMA 聚合的影响。

### 4.1 二茂铁衍生物（添加物）的制备

#### 4.1.1 实验原料

实验所用试剂均为分析纯或化学纯，使用前干燥、精制处理；有机溶剂经干燥后使用；层析用氧化铝（200目—300目）在120℃烘箱中干燥2h。

表4-1 实验试剂一览

Table4-1 List of reagents

试剂	纯度	厂家
二茂铁	98%	北京维达化工有限公司
乙酸酐	分析纯	江苏无锡化学试剂厂
磷酸（浓度 85%）	化学纯	北京红星化工厂
无水碳酸钠	化学纯	北京化学试剂二厂
硼氢化钠	含量 96%	中国医药集团化学试剂厂
无水乙醇	分析纯	北京世纪红星化工有限公司
石油醚（60℃-90℃）	分析纯	北京益利精细化工有限公司
无水乙醚	分析纯	北京益利精细化工有限公司
无水苯	化学纯	北京石鹤化工厂
酸性氧化铝	化学纯	北京新华化学试剂厂
乙酸乙酯	分析纯	北京化学试剂二厂

## 4.1.2 实验仪器

反应所用的玻璃仪器在 120 ℃烘箱中干燥，并趁热装好，于氮气流下冷却，使反应体系处于无水无氧状态。层析使用的玻璃柱在 120 ℃烘箱中干燥。

表 4-2 主要实验仪器

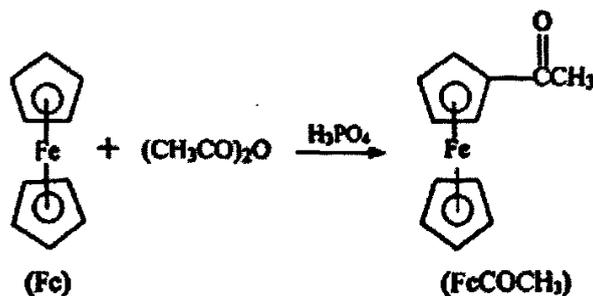
Table 4-2 List of equipments

仪器	厂家
HC·TP12A 架盘药物天平	北京医用天平厂
电热真空干燥箱	天津实验仪器厂
DT-10 单盘分析天平	北京光学仪器厂
T6-5 型电动搅拌机	上海标本模型厂
WRS-2A 显微熔点仪	上海精密科学仪器有限公司

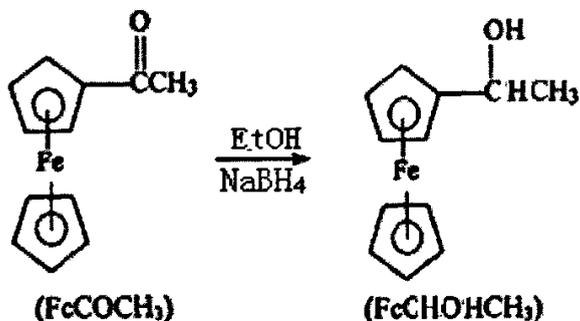
## 4.1.3 制备过程

## 1、乙酰基二茂铁的制备:

在 100ml 三口瓶中加入 9.3g (0.05mol) 二茂铁, 25ml (27.1g, 0.265mol) 乙酸酐和 2ml 的  $\omega=85\%$  磷酸, 然后装上机械搅拌和回流冷凝管搅拌下, 氮气中加热至 100 ℃, 保持 10min。反应混合物慢慢冷却, 然后倒入冰中, 放置过夜。混合物在冰浴冷却下用 50% 碳酸钠中和, 析出固体。抽滤, 用水洗涤, 干燥后在 100—120 ℃, 133.322Pa 真空升华 10 分钟, 得到棕红色针状晶体, 熔点 84—85.5 ℃。(文献中为 85—86 ℃)<sup>[41]</sup>。

2、 $\alpha$ -羟基乙基二茂铁的制备:

在 250ml 三口瓶上配置机械搅拌, 回流冷凝管, 氮气导管。烧瓶内加入 80ml 无水乙醇和 0.37g 硼氢化钠, 充入氮气, 开动搅拌。再加入 5.5g 乙酰基二茂铁, 于氮气中 30 ℃ 下回流 3h。反应结束后, 减压蒸馏除去溶剂, 用水洗涤抽滤数次。混合物过滤后干燥, 得到的固体在石油醚—乙醚中重结晶, 得到黄色晶体, 其熔点为 72--74 ℃ (文献 73--75 ℃)<sup>[42]</sup>。



## 4.2 样品制备

将一定量的二茂铁或  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁溶于 6ml MMA, 振荡混合均匀, 再加入质量分数为 0.5% 的 BPO, 搅拌使之充分溶解, 将以上混合液置于一定温度水浴中聚合。

## 4.3 结果讨论

### 4.3.1 二茂铁和 $\alpha$ -羟基乙基二茂铁添加量对 MMA 聚合速率的影响:

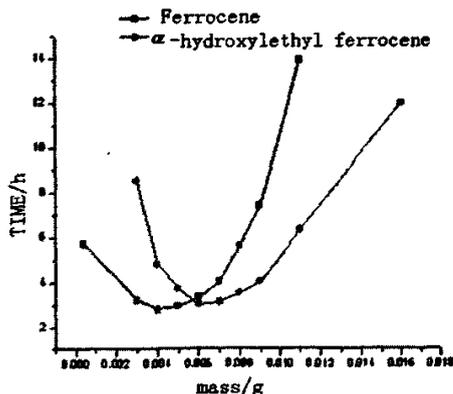


图 4-1 二茂铁和  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁添加量对 MMA 聚合速率的影响

Fig.4-1 The effect of additive quantity on the polymerization velocity

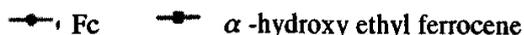
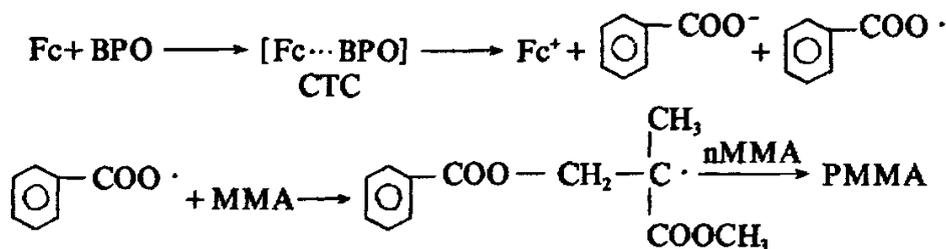


图 4-1 是聚合温度为 30 ℃时, 添加物的量对聚合速率影响曲线。从图 4-1 可以看出, 微量二茂铁或  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁使 MMA 聚合速率表现出显著的弱作用强响应性质, MMA 聚合速率随着添加量的增加呈抛物线形式变化, 当添加的二茂铁和  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁的质量分数分别为 0.07%和 0.10%时 (临界值), MMA 聚合时间最短, 聚合速率最快。继续加入二茂铁或  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁 MMA 聚合速率开始减缓, 甚至无法完成聚合。

MMA 单体聚合时可以用 BPO 单独作引发剂引发聚合, 但 BPO 单独作引发剂时, 由于 BPO 分解为初级自由基的活化能高达 120KJ/mol, 故仅以 BPO 作为引发剂引发 MMA 聚合时聚合速率慢。添加适量的二茂铁或  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁可以使 MMA 聚合速率显著加快, 推测其可能的原因是: 由二茂铁/BPO 组成的引发体系, 二茂铁的活性很高, 是一强的电子给体, 而 BPO 是一强的电子受体, 两者混合后产生基态电荷转移复合物 (CTC), CTC 在室温下就能迅速分解, 生成初级自由基, 即 CTC 分解为初级自由基的活化能比 BPO 单独分解为初级自由基的活化能低, 降低了聚合反应的阈能, 因此适量添加可以使 MMA 的聚合速率显著提高。其反应机理为<sup>[43]</sup>:



当添加的二茂铁或  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁的质量分数达到临界量时, 继续加入二茂铁或  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁 MMA 聚合速率开始减缓, 添加量过多甚至使 MMA 无法聚合。其原因是二茂铁和  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁具有强还原性, 当添加的二茂铁或  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁超过临界值时, 反应剩余的二茂铁或  $\alpha$ -羟基乙基二茂

铁会将生成的  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^{\cdot}$  还原为  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ , 使初始自由基数目减少, 从而使聚合速率降低; 当初始自由基数目减少为零时, 则无法发生聚合反应。

#### 4.3.2 二茂铁/ $\alpha$ -羟基乙基二茂铁质量比对聚合速率的影响:

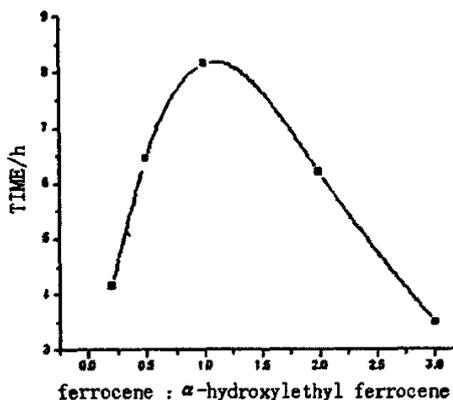


图 4-2 二茂铁与  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁的协同作用

对 MMA 聚合速率的影响

Fig.4-2 The synergy of Fc and  $\alpha$ -hydroxy ethyl ferrocene on polymerization velocity

图 4-2 是二茂铁与  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁添加总量保持不变，改变二者配比时对 MMA 聚合速率的影响。从图 4-2 可以看出：MMA 聚合速率与二茂铁和  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁的配比有很大的关系，二者添加量差别越大 MMA 的聚合速率越快。可见要加快 MMA 聚合速率，不宜同时添加二茂铁和  $\alpha$ -羟基乙基二茂。

#### 4.3.3 反应温度对 MMA 聚合速率的影响

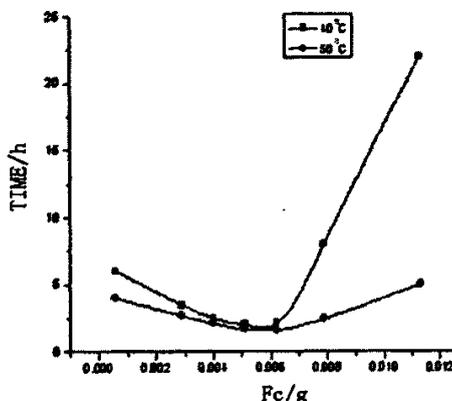


图 4-3 40℃和 50℃时，MMA 聚合速率随二茂铁

添加量变化曲线

Fig4-3 relationships between polymerization velocity and Fc(40°C and 50°C)

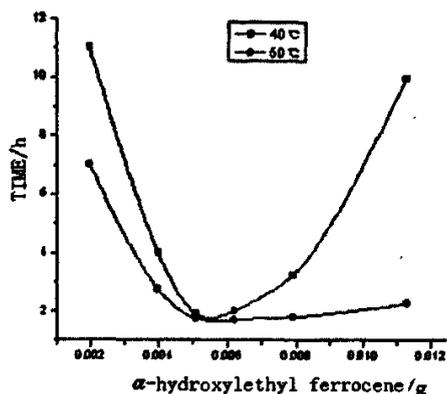


图 4-4 40℃和 50℃时, MMA 聚合速率随

 $\alpha$ -羟基二茂铁添加量变化曲线Fig4-4 relationships between polymerization velocity and  $\alpha$ -hydroxy ethyl ferrocene( 40℃ and 50℃)

从图 4-3 和图 4-4 可以看出在不同的温度下反应, MMA 聚合速率随二茂铁或  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁添加量的变化仍为抛物线形式, 温度升高使聚合速率显著加快, 温度越高聚合速率越快, 也越容易爆聚。这是因为二茂铁或  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁与 BPO 混合生成的 CTC 的稳定性与温度有关, 温度越高越不稳定。当温度较低时, CTC 比较稳定, 分解成初级自由基的速率较慢, 故 MMA 聚合速率慢; 当温度升高时, CTC 的稳定性降低, CTC 在短时间内迅速分解生成大量的初级自由基, 温度越高 CTC 分解速率越快, 所以 MMA 的聚合速率随温度升高而加快。

#### 4.3.4 $\alpha$ -羟基乙基二茂铁对 MMA 爆聚的影响

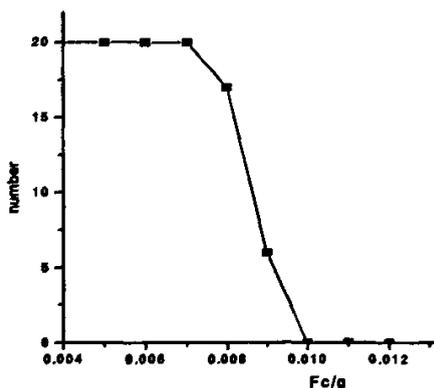
图 4-5: 爆聚数目与  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁添加量关系曲线

Fig.4-5 Relationship between explosive polymerization

and  $\alpha$ -hydroxy ethyl ferrocene

图 4-5 是聚合温度为 80 ℃时, MMA 爆聚数目与  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁添加量的关系曲线。由于爆聚受随机因素影响很大, 只能用爆聚数目来描述爆聚的倾向性。从图 4-5 可以看出当  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁添加量处于 0.007g~0.010g 区间时聚合体系处于混沌状态, 此时是否爆聚主要受外界影响; 当  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁的添加量为 0.007g 时必定发生爆聚; 当  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁的添加量达到 0.010g 时则 MMA 无法爆聚。这是由于  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁与 BPO 组成的引发体系, 一经混合生成 CTC, CTC 在较低的温度下分解生成初级自由基。 $\alpha$ -羟基乙基二茂铁具有强还原性, 当  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁添加量为 0.007g 时, CTC 恰好完全分解生成  $fCOO\cdot$ ,  $fCOO\cdot$  不会被  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁还原为  $fCOO-$ ; 当  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁含量为 0.008g 时, 有部分生成的  $fCOO\cdot$  被  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁还原为  $fCOO-$ , 初始自由基数目减少; 当  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁含量达到 0.010g 时, 初始自由基数目会减少到无法爆聚的程度。这与我们在实验中观察到的  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁添加量为 0.007g 时聚合速率最快, 而后随着  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁添加量的增加聚合速率降低的实验结论相吻合。

由实验结果可以看出, 加入  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁后 MMA 聚合过程的软物质性质显著, 添加量为 0.5% 时, 可以使 MMA 在室温下不到 3h 完成聚合, 而且控制了 MMA 爆聚的发生。

## 第五章 总结

本文基于 Mie 散射理论对包含 PMMA 的软物质复合光散射材料的光散射性能的弱作用强响应性质进行了数值模拟和实验研究。首先介绍了软物质的概念、分类、特性、研究现状及进展；对光散射理论进行了介绍，重点介绍了 Mie 散射理论，对 Mie 散射理论公式中每个物理量的具体计算过程进行了详细的论述；根据 Mie 散射理论编写程序，用 MATLAB 对 PMMA/PS 复合光散射材料的光学弱作用强响应特性的进行了数值模拟，并用实验验证了数值模拟的结果；随后数值模拟了 SBR 对 PS/PMMA 复合光散射材料光散射性能弱作用强响应特性，用实验验证了数值模拟的合理性与正确性；接着研究了二茂铁及其衍生物对 MMA 本体聚合的弱作用强影响。概括全文，我们在研究中的主要工作包括：

(1) 在广泛查阅国内外文献的基础上，阐述了软物质及光散射的相关内容，结合实际情况，选择了研究软物质复合光散射材料弱作用强响应的软物质特性的方案。

(2) 基于 Mie 理论模型，编写程序，用 MATLAB 数值模拟了散射粒子 PS 的粒径和分散度对 PMMA/PS 复合光散射材料光散射性能的影响，并通过预聚工艺，将微量 St 预聚物加入到第二单体 MMA 中进行原位聚合，制备 PMMA/PS 复合光散射材料，对复合材料的光散射性能进行了表征，用实验验证数值模拟的结论，理论模拟与实验的比较分析表明：数值模拟的结果与实验的结果相吻合，微量 St 预聚产物的加入使 PMMA/PS 复合光散射材料表现出显著的弱作用强响应特性，随着散射体粒子粒径的增大或 St 预聚体系用量的增加，样品的散射性能呈抛物线形式变化，存在极大值；添加的预聚体系 St 的最大质量分数不足 1.00%，但却可使样品的有效光散射能力增强 13%。SEM 微观结构观察证明了我们关于散射体的粒径随预聚体系 St 添加量的增加而增大的假设的正确性，证明了用散射体粒径代替添加量进行理论模拟的可行性。因此可以用 Mie 散射模型进行数值模拟来指导高散射、导光、透明的复合散射材料的制备。

(3) 基于 Mie 散射理论，数值模拟了 SBR 对 PS/PMMA 复合散射材料光散射性能的影响并用实验加以证实，结果表明：数值模拟的结果与实验的结果相吻合，微量添加 SBR 使样品的有效光散射随预聚体系 MMA 添加量之间呈现振荡变化关系，SBR 添加量越多振荡越强；SBR 与 MMA 的添加量极其微小，不足基体质量的 0.1%，但使 PS/PMMA 复合材料的有效光散射能力提高 25%，这对于制备具有特殊功能的高聚物复合光散射材料具有极其重大的意义；Mie 散射模型不但适用于添加一种散射体粒子的情况，也适用于添加的散射体是具有不同粒径不同折射率的多粒子情况。

(4) 为了解决 MMA 本体聚合反应周期长，相应的反应热排除困难，易产生自动加速效应引起爆聚等缺陷，简化制备工艺，降低反应温度，实现室温下聚合，我们

利用 PMMA 弱作用强响应的特性，在 MMA 聚合过程中加入二茂铁及其衍生物  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁，研究二茂铁和  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁对 MMA 聚合的影响，结果表明：微量添加二茂铁或  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁对 MMA 聚合速率有显著的影响，存在临界值现象（添加的质量分数分别为 0.07% 和 0.10%），此时 MMA 聚合速率最快，实现了室温下的快速聚合；二茂铁与  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁的协同作用对聚合的提速作用不如单独添加时显著。因此为提高聚合速率，较适宜单独添加二茂铁或  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁；MMA 聚合过程中弱作用强响应的特性表现显著，极其微量的  $\alpha$ -羟基乙基二茂铁能实现对 MMA 爆聚的控制，解决了传统热聚合容易爆聚的问题，对工业化生产具有指导意义。

```
function yhx_220

clc;

clear;

hold on

%-----参数设定

n=      ; %级数个数

m1=    ; %相对折射率

m2=    ; %相对折射率

bc=    ; %入射光波长

fsd_1= ; %散射体 1 的分散度

fsd_2= ; %散射体 2 的分散度

u_1=   ; %散射体 1 的中心粒径

u_2=   ; %散射体 2 的中心粒径

r_0=   ; % r 初始值

r_1=   ; %r 最大值

n_r=   ; %横坐标 r 的个数-1

N1=    ;

N2=    ;

fi=zeros(n,1);

gi=zeros(n,1);

hi=zeros(n,1);

ki=zeros(n,1);
```

```
fi_ma=zeros(n,1);
an1=zeros(n,1);
bn1=zeros(n,1);
an2=zeros(n,1);
bn2=zeros(n,1);
Qs=zeros(n_r+1,1);
Qs_1=zeros(n_r+1,1);
Qs_2=zeros(n_r+1,1);
Qs_total=zeros(n_r+1,1);
r=zeros(n,1);
delt_r=2*(r_1-r_0)/(bc*n_r);
idx=0;
j0=2*r_0/bc
j1=2*r_1/bc
for j=j0:delt_r:j1
    idx=idx+1;
    fi(1,1)=sin(j*pi);
    fi_ma1(1,1)=sin(j*pi*m1);
    fi_ma2(1,1)=sin(j*pi*m2);
    fi(2,1)=1/(j*pi)*sin(j*pi)-cos(j*pi);
    fi_ma1(2,1)=1/(j*pi*m1)*sin(j*pi*m1)-cos(j*pi*m1);
    fi_ma2(2,1)=1/(j*pi*m2)*sin(j*pi*m2)-cos(j*pi*m2);
```

```

gi(1,1)=sin(j*pi)+i*cos(j*pi);
gi(2,1)=1/(j*pi)*(sin(j*pi)+i*cos(j*pi))-(cos(j*pi)-i*sin(j*pi));
for t=3:n
    fi(t,1)=(2*t-1)/(j*pi)*fi(t-1,1)-fi(t-2,1);
    fi_ma1(t,1)=(2*t-1)/(j*pi*m1)*fi_ma1(t-1,1)-fi_ma1(t-2,1);
    fi_ma2(t,1)=(2*t-1)/(j*pi*m2)*fi_ma2(t-1,1)-fi_ma2(t-2,1);
    hi(t,1)=fi(t-1,1)-t/(j*pi)*fi(t,1);
    hi_ma1(t,1)=fi_ma1(t-1,1)-t/(j*pi*m1)*fi_ma1(t,1);
    hi_ma2(t,1)=fi_ma2(t-1,1)-t/(j*pi*m2)*fi_ma2(t,1);
    gi(t,1)=(2*t-1)/(j*pi)*gi(t-1,1)-gi(t-2,1);
    ki(t,1)=gi(t-1,1)-t/(j*pi)*gi(t,1);
end
for t=1:n
    x1=gi(t,1)*hi_ma1(t,1)-m1*ki(t,1)*fi_ma1(t,1);
    x2=gi(t,1)*hi_ma2(t,1)-m2*ki(t,1)*fi_ma2(t,1);
    if x1==0
        x1=eps;
    end
    if x2==0
        x2=eps;
    end
    y1=m1*gi(t,1)*hi_ma1(t,1)-ki(t,1)*fi_ma1(t,1);

```

```

y2=m2*gi(t,1)*hi_ma2(t,1)-ki(t,1)*fi_ma2(t,1);

if y1==0

    y1=eps;

end

if y2==0

    y2=eps;

end

an1(t,1)=(fi(t,1)*hi_ma1(t,1)-m1*hi(t,1)*fi_ma1(t,1))/x1;
bn1(t,1)=(m1*fi(t,1)*hi_ma1(t,1)-hi(t,1)*fi_ma1(t,1))/y1;
an2(t,1)=(fi(t,1)*hi_ma2(t,1)-m2*hi(t,1)*fi_ma2(t,1))/x2;
bn2(t,1)=(m2*fi(t,1)*hi_ma2(t,1)-hi(t,1)*fi_ma2(t,1))/y2;

Qs1(idx,1)=Qs(idx,1)+2/(j*pi)^2*(2*t+1)*((abs(an1(t,1)))^2+(abs(bn1(t,
1))))^2);

Qs2(idx,1)=Qs(idx,1)+2/(j*pi)^2*(2*t+1)*((abs(an2(t,1)))^2+(abs(bn2(t,
1))))^2);

end

r(t,1)=j*bc/2;

fr1=1/((2*pi)^(1/2)*fsd_1)*exp((r(t,1)-u_1)^2/(2*fsd_1^2));
fr2=1/((2*pi)^(1/2)*fsd_2)*exp((r(t,1)-u_2)^2/(2*fsd_2^2));

delt_N1=fr1*delt_r*N1;

delt_N2=fr2*delt_r*N2;

Qs_1(idx)=Qs_1(idx)+N1*Qs1(idx,1)*delt_N1;

```

```
Qs_2(idx)=Qs_2(idx)+N2*Qs2(idx,1)*delt_N2;
```

```
Qs_total(idx)=Qs_1(idx)+Qs_2(idx);
```

```
end
```

```
plot(r,Qs_total);
```

## 参考文献

- [1] 欧阳钟灿. 软物质[J]. 科学,1999, 51 (5) :3-13
- [2] P G Dennes. 软物质与硬科学[M]. 长沙:湖南教育出版社, 2000:51-52
- [3] P G Gennes. Angew [R]. Chem Int Edit,1992 ,31 :842
- [4] 冯端,冯步云. 放眼晶态之外:漫谈凝聚态物质之二[M],湖南教育出版社,1994: 31-32
- [5] 马红璠,陆坤权. 软凝聚态物质物理学[J]. 物理,2000,09:1-2
- [6] Frenkel D, Physica A[J]. 1999,263:26
- [7] Daniel J C, Audebert R. Soft Matter Physics[M]. Berlin:Spinger-verlag,1999:130-163.
- [8] 黄祖洽. 软凝聚态物理研究进展[J]. 北京师范大学学报,2005,01:1-2
- [9] P G Gennes, Badoz J. Fragile Objects: Soft Matter、 Hard Science and the Thrill of Discovery Copernicus [M]. New Yowk: Springer verlag,1996: 35-38
- [10] 谢封超,张青岭,刘结平等. 高分子的软物质特性[J]. 高分子通报,2001,02:50-55
- [11] 刘海兰,于明章,吴於人等. 硬物质和软物质[J]. 物理与工程, 2001, 5 (11): 48-52
- [12] 蒲利春,崔旭梅. 自组装技术及其影响因素分析[J]. 化工新型材料, 2004,10:3-5
- [13] 马余强. 软物质的自组织[J]. 物理学进展,2002,01:1-3
- [14] 王娟娟,晁小练,杨祖培. 分子自组装的研究进展[J]. 塑料科技,2004,04:1-2
- [15] Nirmalya K. Chaki. Self-assembled monolayers sasat unable platform for biosensor applications[ J ]. Biosensors & Bioelectronics,2002,17:1~12
- [16] David W, Grainger. Langmuir[M],1993,9:3200
- [17] David W, Grainger. Supramolecular Science[M],1997,4:83
- [18] 刘冬生,张榕本 .中国科学,B 辑,1997,27:315
- [19] Kim W H. Macromolecules[M],1995,28:642
- [20] David W,Grainger. Supramolecular Science[M],1997,4:83
- [21] 谢毓章. 液晶物理学[M]. 北京:科学出版社,1988:1222
- [22] 魏月贞,陈庆淡译. 《聚合物导论》[M], 哈尔滨工业大学出版社,1988:375
- [23] 郑忠.《胶体科学导论》. 高等教育出版社,1989:76
- [24] 刘文龙,张志鸿. 《生物膜与质脂体技术》. 湖南科学技术出版社,1989:57-59
- [25] Ishiharada Minoru, Tanuma Itsuo, Naito Kazuo. Light scattering material[P]. US: 5, 744, 534, 1998-04-28
- [26] 孙氏或. 高散射材料的透光率和雾度[J]. 轻工标准与质量, 2000, (4) :31
- [27] 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]. 华东理工大学[硕士学位论文], 2004:34-36

- [28] 马振生. 透明材料雾度的测量[J]. 照明工程学报,1997,8(3):36-40
- [29] 秦庆戌. 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
- [30] 郭永康,鲍培涛. 光学教程[M]. 成都. 四川大学出版社,1989:330
- [31] 陈为彰. 光学[M]. 北京. 北京师范大学出版,1989:329-330
- [32] 杜丽娜. 烟道粉尘浓度在线测量[D]. 东北大学[硕士学位论文],2005:14-15
- [33] 赵择卿,陆大年,杨定标. 《光散射技术》. 纺织工业出版社,1989:29-30
- [34] 石丸,黄润恒,周诗健译. 随机介质中的波的传播和散射[M]. 北京:科学出版社,1986:63
- [35] 刘建斌,吴健. 大气中球形粒子散射特性的研究[J]. 应用光学,2005,26(2):31-33
- [36] 杨晔,张镇西,蒋大宗. Mie 散射物理量的数值计算[J]. 应用光学,1997,18卷第4期:12-14
- [37] 田贵才. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 多粒子体系光学截面的计算[J]. 光散射学报,2001,4(13):1
- [38] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京, 化学工业出版社, 1994: 19-47
- [39] 高峰,董贤武,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):619-623
- [40] 裴光文. X-光线衍射仪用户协会论文集[C],1988,(1):130
- [41] 杜洪光,王涛,张喆等. 一羰基二氢三(三苯基膦)合钌催化二茂铁乙烯与取代苯乙酮反应的研究[J]. 北京化工大学学报,1999,26(4):75-78
- [42] Shigetaka Yakabe, Masao Hirano, Takashi Morimoto. Practical Reduction of Carbonyl Compounds with NaBH<sub>4</sub> and Silica Gel in An Aprotic Solvent[J]. Synthetic Communications,1999, 29(2): 298-300
- [43] 刘日新,周晓红,吴世康. 二茂铁/过氧化苯甲酰引发体系光谱行为的研究[J]. 高分子学报,1994,(3):374-375

## 致 谢

本论文是在孟庆云老师的悉心指导下完成的。孟老师耐心细致、严谨求实的研究作风使我受益匪浅。无论是在工作研究中，还是在为人处世中，老师以实际行动教育了我，以崇高的精神激励了我，让我树立了认真求实的科研态度，并将在我以后的人生道路上让我警醒，督促我前进。

在此我还要感谢刑华师姐和范玉、李海花这几位同学，感谢你们在实验中对我的耐心指导和帮助，使我能比较系统地掌握实验的基本操作方法；感谢你们在学术上的积极探讨，感谢你们给我的宝贵意见。

最后我要深深感谢我的家人，感谢你们对我最无私的支持和鼓励。

感谢所有关心我的人。

## 研究成果及发表的学术论文

### 已发表的论文

颜慧贤, 孟庆华, 孟庆云. PMMA/PS 复合光散射材料的光学弱作用强响应研究.  
*中国塑料* 2007.7

## 作者与导师简介

### 作者简介:

颜慧贤, 男, 汉族, 1982年2月出生于福建省三明市。2004年考入北京化工大学攻读硕士研究生, 师从孟庆云教授研究软物质材料。

Email: yanhx1982@126.com

### 导师简介:

孟庆云, 男, 汉族, 1959年9月生。北京化工大学理学院物理学与电子科学系, 教授。1978年毕业于东北师范大学, 获学士学位; 1986年毕业于兰州大学近代物理系, 获理学硕士学位; 2003年毕业于北京化工大学, 获工学博士学位。主要研究方向: 高聚物纳米材料制备与结构研究; 高聚物功能梯度材料与光散射材料的研究; 高聚物软凝聚态物理研究。

Email: mengqy@mail.buct.edu.cn