

近红外吸收滤光片的制备与性能研究

戴峰¹, 樊卫华², 吴金华², 王丽熙¹, 张其土¹

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009; 2. 南京电子器件研究所, 江苏 南京 210016)

摘要:将两种近红外吸收剂添加到丙烯酸树脂基体中再与 PET 薄膜复合, 制备了可用于夜视兼容照明的双层复合型近红外吸收滤光片。研究了两种近红外吸收剂的吸收特性, 以及近红外吸收剂添加量与滤光片吸收性能的关系, 并确定了两种近红外吸收剂的用量。所制备的滤光片在 660 ~ 930 nm 波长范围内的光线平均透过率为 0.10%, 能有效吸收发光器件的干扰光, 是一种性能良好的近红外吸收滤光片。另外, 经过测试表明滤光片强度大、热稳定性较好, 具有良好的应用性能。

关键词:夜视兼容; 滤光片; 近红外吸收; 透过率

中图分类号: TN223 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2011.10.015

Preparation of near infrared absorption filter and its property

DAI Feng¹, FAN Wei-hua², WU Jin-hua², WANG Li-xi¹, ZHANG Qi-tu¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. Nanjing Electronic Devices Institute, Nanjing 210016, China)

Abstract: Near infrared (NIR) absorption filters are prepared by NIR-dyes and optical plastics. These NIR absorption filters can be applied to light apparatus for night vision imaging system (NVIS) which is compatible with lighting. The optical performance of the filters is studied under different dye dosage. The results show the optical properties of the filters can be easily controlled by changing the amount of NIR-dyes. Besides, there is a good linear relationship between absorbance and NIR-dyes dosage. A NIR absorption filter with optimal dye dosage has been prepared. The filter shows strong absorbing ability in the region between 660nm and 930nm. Meanwhile, the filter has sufficient transmittance between 400 nm and 630 nm. The test result shows that the filter has good application performance.

Key words: NVIS compatible; optical filters; NIR absorption; transmittance

1 引言

夜视技术是借助于光电成像器件实现夜间观察的一种光电技术。目前, 采用第三代像增强技术的微光夜视仪是国外发展的主要夜视装备。在国内, 微光夜视仪的研究发展迅速, 第三代夜视装备的研究也有了重大技术突破^[1]。

三代夜视仪的最大响应区间约在 660 ~ 930 nm, 这个区间内包括了一部分红光和近红外光。在夜视仪应用于飞行器时, 座舱内的照明器件(如仪表照明灯、显示器背光源等)在 660 ~ 930 nm 区间内还有较高的能量辐射, 这会严重干扰夜视仪的使

用^[2-3]。因此, 要确保夜视仪在飞行器上的正常应用, 座舱照明实现夜视兼容至关重要。通过国内外相关报道来看, 使用近红外吸收滤光片滤除发光器件辐射的干扰光是实现夜视兼容照明最有效最直接的办法^[4-5]。

近红外吸收滤光片大多使用染料-高聚物混合的方法(Dye-in-polymer)来制备。目前, 国外对夜视兼容滤光材料的研究相对成熟, 已经有多家公司能

作者简介: 戴峰(1986-), 男, 硕士研究生, 主要从事夜视兼容照明材料的研究。E-mail: daifeng20@126.com

收稿日期: 2011-04-01

够进行系列产品的生产。在国内,近红外吸收滤光材料起步较晚,但是相关的研制工作也在积极的开展,如门金凤、程海峰等人使用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为基材与近红外吸收剂混合制备了夜视兼容近红外吸收滤光片,张其土等人研制了用于激光防护的具有近红外吸收特性的PC材料^[6-7]。本文以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、丙烯酸树脂、近红外吸收剂等作为原料,制备了性能良好的新型双层复合近红外吸收滤光片。

2 实验

2.1 原料及仪器设备

近红外吸收剂 NIR775、NIR858(实验室自制);丙烯酸树脂(昆山东亚树脂 DY8236);树脂固化剂(拜耳 Desmodur-N75);二氯甲烷;丙酮;PET 薄膜(厚度 0.1 mm)。

烘箱;磁力搅拌器;分光光度计(岛津 UV3101PC 型);高低温交变湿热试验箱(上海增达 WGD/SJ702 型);电子万能材料试验机(深圳新三思 5254 型)。

2.2 近红外吸收滤光片的制备

首先,将近红外吸收剂加入到二氯甲烷中,通过磁力搅拌,得到均一的溶液;然后,将丙烯酸树脂与树脂固化剂加入到含有近红外吸收剂的溶液中,继续使用磁力搅拌器搅拌,体系分散均匀后得到近红外线吸收涂层材料。

PET 薄膜表面经过丙酮清洁之后使用自制的框型模具固定在水平操作台上;将上面所述的近红外线吸收涂层材料均匀的加入到模具中;薄膜涂层在无尘环境中干燥 4~8 h,使涂料中的溶剂挥发;然后再将薄膜转移至 70 °C 的恒温箱中固化 5 h,待涂层完全固化后得到厚度为 0.2 mm,大小为 150 mm × 150 mm 的近红外吸收滤光片。

2.3 近红外吸收滤光片的性能测试

使用分光光度计在 400~1000 nm 区间内测试了样品的透过率和吸光度曲线;样品的高温环境试验按 GJB150-1986 的要求进行;拉伸强度按照 GB13022-91 进行测试。

3 结果与讨论

3.1 滤光片的结构与表现效果

本实验所制备的近红外吸收滤光片其结构如图 1 所示。滤光片外观为绿色透明薄膜状,如图 2 所示,厚度为 0.2 mm,能够根据照明器件的要求方便的剪裁成不同形状。滤光片的吸收层使用丙烯酸树脂在 70 °C 温度下成型,从而使吸收剂避免了传统的

塑料器件成型所要经历的高温步骤,最大限度地保持了近红外吸收剂的吸收功能。PET 薄膜有很好的力学性能和可见光透过率,因此使用 PET 材料做为滤光片的增强基材。两种材料复合,既保证了滤光片的近红外吸收性能,又能提高滤光片的力学强度。经过测试,滤光片的拉伸强度为 120 MPa,断裂伸长率为 80%,这使得滤光片能够有效抵抗外界冲击、振动造成的损伤。

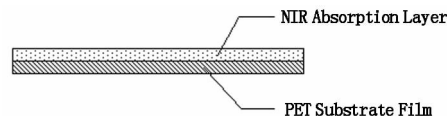


图1 滤光片的结构图

Fig. 1 structure of NIR-absorption filter

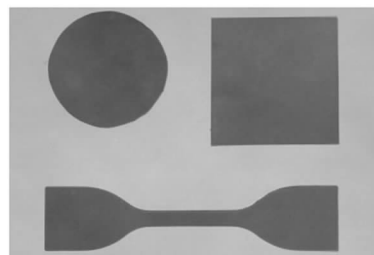


图2 近红外吸收滤光片的照片

Fig. 2 photo of NIR-absorption filter

3.2 近红外吸收剂的吸收特性

实验中使用的两种近红外吸收剂 NIR775、NIR858 都是不溶于水而易溶于有机溶剂的溶剂型染料^[8-9]。将两种吸收剂溶解到二氯甲烷中制备了标准溶液,研究了两种吸收剂的近红外吸收性能,吸收剂的吸收特性如表 1 所示。

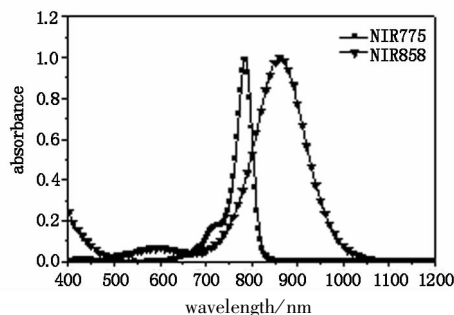
表1 吸收剂在二氯甲烷中的吸收特性

Tab. 1 absorption characteristics of NIR-dyes in methylene chloride

NIR-Dyes	Solvent	Concentration	Absorption maximum / λ_{\max}	Half-peak width	Absorption Coefficient
NIR775	CH ₂ Cl ₂	2.45×10^{-3} g/L	786 nm	41 nm	$405 \text{ Lg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
NIR858	CH ₂ Cl ₂	1.75×10^{-2} g/L	865 nm	129 nm	$57 \text{ Lg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

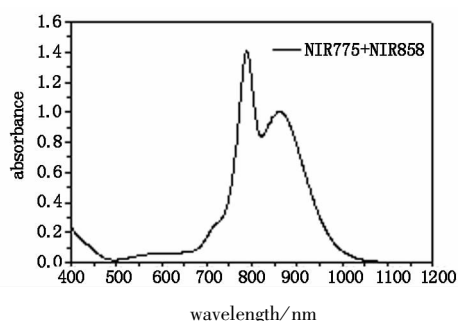
根据夜视兼容滤光片的应用需要,滤光片能够有效吸收 660~930 nm 区间内的干扰光,并在 400~630 nm 区间内保持一定的透过率^[3,5]。这就要求所使用的吸收剂有尽可能宽的近红外吸收带,同时对可见光的吸收要小。由表 1 和吸收曲线图 3(a)得知,NIR775 的吸光系数很大,表明 NIR775 有很强近红外吸收能力,但是 NIR775 的吸收峰的宽度较窄,应用于滤光片时不能形成宽的吸收带。NIR858

的吸收强度相对较弱,但是有较宽的吸收峰。将两种吸收剂同时溶解到溶剂中,测试了两种吸收剂共同作用的效果(如图3(b)所示),结果表明两种吸收剂的吸收效果会叠加从而形成较宽的吸收区。



(a) NIR775 与 NIR858 各自的吸收曲线

(a) absorption spectra of NIR775 and NIR858



(b) NIR775 与 NIR858 共同作用的吸收曲线

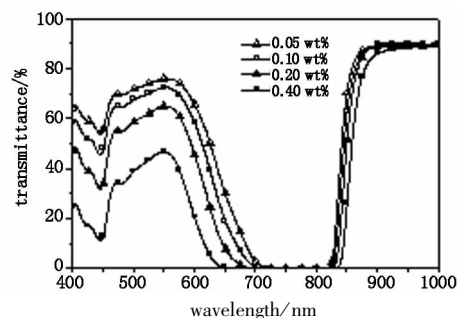
(b) absorption spectra of mixed NIR-dyes

图3 NIR775 与 NIR858 的吸收曲线

Fig. 3 absorption spectra of NIR775 and NIR858

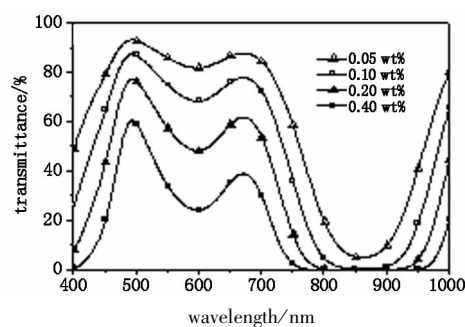
3.3 吸收剂的添加量对光学性能的影响

为了研究滤光片的吸收性能随近红外吸收剂添加量改变的关系,本文在基体材料丙烯酸树脂用量不变的前提下,改变近红外吸收剂的添加量制备了一系列厚度相同的滤光片样品,1#~4#添加吸收剂 NIR775,5#~8#添加吸收剂 NIR858,近红外吸收剂的添加量分别为 0.05 wt%,0.10 wt%,0.20 wt%,0.40 wt%。所制备样品的颜色表现为绿色,且颜色随着吸收剂的添加量加大而不断加深。



(a) 添加 NIR775

(a) samples doped with NIR775



(b) 添加 NIR858

(b) samples doped with NIR858

图4 不同吸收剂添加量下样品的透射率曲线

Fig.4 transmissivity spectra of samples doped with different dye content

由图4可以看到,近红外吸收剂的添加量的改变对滤光片的可见光透过率及近红外吸收能力均有很大的影响。当吸收剂的添加量增加时,近红外滤光片的可见光透过率降低,近红外吸收区的吸收能力增强。根据 Lambert-Beer 定律,在理想的条件下物质的吸光度与吸光物质的浓度和吸收层的厚度成正比:

$$A = \lg 1/T = klc$$

其中, A 为吸光度; T 为透光度; k 为吸收系数; l 为吸收介质的厚度; c 为吸光物质的浓度^[10]。本实验中样品厚度 l 为固定值,吸收剂浓度 c 逐渐加大使得样品的吸光度 A 变大,透过率 T 不断减小,因此吸收区域内的透过率曲线表现出不断下移加宽的趋势。当吸收区域内的平均透过率下降到约 0.2% 时可形成有效吸收区。

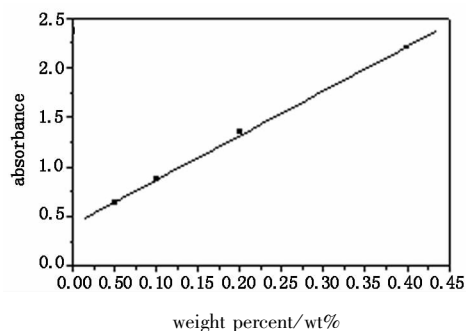
3.4 吸收剂用量的确定

由上述对吸收剂的吸收特性分析得知,两种吸收剂的吸收效果是可以叠加的。因此,可以分别调整吸收剂用量,然后将吸收剂按照确定的量混合,从而在 660 ~ 930 nm 区间形成连续的吸收区。

为了控制滤光片的吸收区宽度,选择吸收区的两端 660 nm 处和 930 nm 处进一步分析了样品的透过率、吸光度值(如表2所示),得到了滤光片吸光度与吸收剂添加量的关系,如图5所示。可以看到,在本实验的吸收剂添加量水平下(≤ 0.40 wt%),近红外吸收滤光片的吸光度与近红外吸收剂添加量呈现出良好的线性关系,这符合 Lambert-Beer 定律的描述,可以把此关系做为确定吸收剂用量的基础。

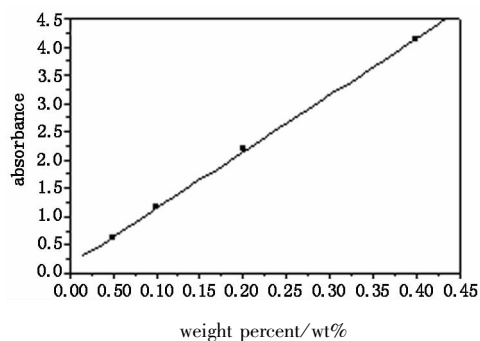
表2 样品的透过率与吸光度
Tab.2 transmittance and absorbance
of samples

No.	T% (660 nm)	Absorbance (660 nm)	No.	T% (930 nm)	Absorbance (930 nm)
1#	23.23	0.63	5#	24.26	0.62
2#	13.52	0.87	6#	6.998	1.56
3#	4.471	1.35	7#	0.636	2.20
4#	0.636	2.20	8#	0.008	4.12



(a) 添加 NIR775 的滤光片

(a) samples doped with NIR775



(b) 添加 NIR858 的滤光片

(b) samples doped with NIR858

图5 滤光片吸光度与吸收剂添加量的关系

Fig.5 the relationship between absorbance
and NIR-dye dosage

通过滤光片吸光度与吸收剂添加量的关系,确定了近红外吸收剂的添加量。采用 NIR775 添加量 0.15 wt%, NIR858 添加量 0.20 wt%。将两种吸收剂混合添加到基体中制备了近红外吸收滤光片,其透过率曲线如图 6 所示。测试表明,滤光片在 400 ~ 630 nm 区间内的平均透过率为 28.5%,在 660 ~ 930 nm 区间内形成了一个连续且强烈的吸收区,这个区间内的平均透过率为 0.10%,可以充分滤除掉影响夜视仪使用的干扰光,是一种滤光性能较好的近红外吸收滤光片。

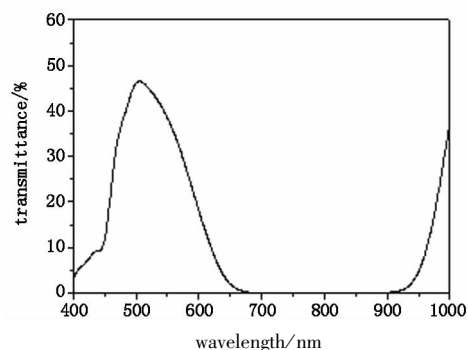


图6 添加 NIR775 和 NIR858 的滤光片透过率曲线

Fig.6 transmissivity spectrum of NIR-absorption filter
doped with NIR775 and NIR858

3.5 滤光片的耐老化性能

在滤光片的实际应用环境中会受到光源的热辐射作用。因此,要求滤光片在有效滤除干扰光的同时要有一定的热稳定性能。

样品在 85 °C 的极限工作温度下老化 100 h,老化试验前后的透过率曲线如图 7 所示。对比两条透过率曲线发现,滤光片的可见光透过率在热老化后有所下降。经计算,400 ~ 630 nm 范围内的平均透过率为下降为 22%;但是,近红外吸收区域的宽度并没有明显变化,660 ~ 930 nm 范围内的平均透过率为 0.14%,仍然保持良好的近红外吸收性能。

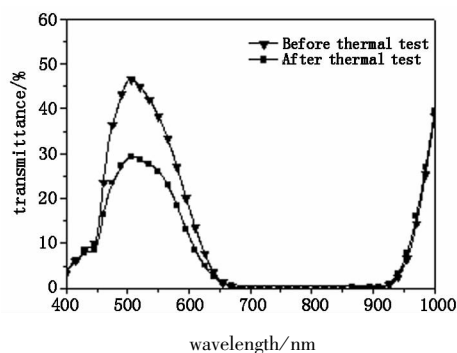


图7 滤光片热老化试验前后的透过率曲线

Fig.7 transmittance spectra before and after thermal test

4 结论

近红外吸收滤光片的吸收能力随吸收剂添加量的增加而增大,在较低的吸收剂添加量水平下 (≤ 0.40 wt%),滤光片的吸光度与近红外吸收剂添加量呈现出良好的线性关系。

采用 NIR775 添加量 0.15 wt%、NIR858 添加量 0.20 wt% 所制备的滤光片在 400 ~ 630 nm 区间内的平均透过率为 28.5%,在 660 ~ 930 nm 区间内的平均透过率为 0.10%,能够有效滤除对夜视系统有

干扰作用的近红外线辐射。

近红外吸收滤光片在经过高温环境试验后,近红外吸收性能未发生明显的变化,但对可见光透过率的保持还有待提高;滤光片厚度薄(0.2 mm)、强度大,拉伸强度为 120 MPa,断裂伸长率为 80%,是一种具有良好应用性能的近红外吸收滤光片。

参考文献:

- [1] Wang Li, Shang Xiaoxing, Wang Ying. Development of low-light level night vision [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2008, 45(3): 56-60. (in Chinese)
王丽, 尚晓星, 王瑛. 微光夜视仪的发展[J]. 激光与光电子学进展, 2008, 45(3): 56-60.
- [2] Armament Standard Press of Commission of Science Technology and Industry for National Defense. GJB1394-1992 aircraft NVIS-compatible interior lighting system[S]. Beijing: Armament Standard Press of Commission of Science Technology and Industry for National Defense, 2003. (in Chinese)
国防科工委军标出版发行部. GJB1394-1992 与夜视成像系统兼容的飞机内部照明[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 2003.
- [3] Department of Defense. MIL-STD-3009 lighting, aircraft, night vision imaging system (NVIS) compatible [S]. Washington: Department of Defense, 2001.
- [4] Men Jinfeng, Cheng Haifeng, Chu Zengyong, et al. Development of ANVIS compatible lighting technology [J]. Journal of Applied Optics, 2008, 29(3): 354-359. (in Chinese)
门金凤, 程海峰, 楚增勇, 等. 飞机夜视兼容照明技术[J]. 应用光学, 2008, 29(3): 354-359.
- [5] Michael R Jones, Albert N Stuppi, et al. Dye-based filter [P]. United States Patent, No. US-7081991-B2.
- [6] Men Jinfeng, Cheng Haifeng, Chu Zengyong, et al. Night vision imaging system (NVIS) compatibility of cyanine dye-based NIR absorbing filter [J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(9): 1783-1787. (in Chinese)
门金凤, 程海峰, 楚增勇, 等. 基于菁染料的近红外吸收滤光片夜视兼容性能研究[J]. 光学学报, 2008, 28(9): 1783-1787.
- [7] Huang Qiang, Wang Lixi, Zhang Qitu, et al. Complex multi-wavelength laser protective PC material [J]. Laser & Infrared, 2008, 38(5): 421-423. (in Chinese)
黄强, 王丽熙, 张其土, 等. 复合型多波段激光防护 PC 材料[J]. 激光与红外, 2008, 38(5): 421-423.
- [8] G N Schrauzer, V P Mayweg. Preparation, Reactions, and Structure of Bis(dithio- α -diketone) Complexes of Nickel, Palladium, and Platinum [J]. Journal of the American Chemical Society, 1965, 87(7): 1483-1489.
- [9] Jurgen Fabian, Hiroyuki Nakazumi, Masaru Matsuoka. Near-infrared absorbing dyes [J]. Chemical Reviews, 1992, 92(6): 1197-1226.
- [10] He Jinxin. Dye chemistry [M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2009. (in Chinese)
何瑾馨. 染料化学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009.