

新型近红外滤光塑料研究

段 潜, 刘大军, 何兴权

(长春光学精密机械学院材料系, 吉林 长春 130022)

摘要: 采用六氯化钨与磷酸三丁酯反应, 合成了一种新型近红外吸收剂, 将其掺入到甲基丙烯酸甲酯中, 制备出一种新型近红外滤光塑料, 测试了其光学性能和物性, 进行了自然老化、人工加速老化、耐热老化试验, 结果表明: 该近红外滤光塑料可见光透过率高, 近红外吸收强, 对光、热等具有良好的稳定性。

关键词: 红外材料; 滤光塑料; 红外吸收; 透射率

中图分类号: TN213 文献标识码: A

1 引言

随着采用半导体激光的光记录材料用途的开发, 有多种近红外吸收材料问世^[1,2], 这些红外材料中, 掺杂的吸收剂多为染料, 其成本较高, 在透明塑料基质中保持溶解均匀透明的同时, 难以保持近红外吸收性能, 这样对新型塑料类红外光学材料的研究与开发具有重要意义。

长期以来, 人们对钨系着色的塑料进行了大量的研究工作^[3,4]。最初是把 WCl_6 和 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 溶解在甲基丙烯酸甲酯中通过聚合反应而制得, 但因 WCl_6 和 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 溶解在甲基丙烯酸甲酯中形成的兰色混合物虽然近红外吸收性能优越, 可是聚合成塑料后, 稳定性差, 对热退色, 对光照存在缓慢的光色性, 使其近红外吸收性能明显降低, 在实用上存在障碍。20世纪80年代后期, 日本的长井晴夫^[5]、三宅佑治^[6]等人对此进行了一定改进并取得了初步结果; 国内未见有关学者研究掺钨塑料的相关报道, 报道的多为掺钨的光学玻璃^[7]和 WO_3 电致变色薄膜^[8,9]。本文在此基础上, 以六氯化钨和磷酸酯类化合物反应, 制得一种新型近红外吸收剂, 以此为着色剂, 甲基丙烯酸甲酯为基质, 开发了近红外吸收性能稳定的近红外滤光塑料新产品。

2 实 验

2.1 近红外吸收剂的制备

将一定量六氯化钨置于过量的中性磷酸三丁酯中, 在水浴温度下不断搅拌, 至六氯化钨完全溶解后过滤, 将滤液进行提纯除去过量的中性磷酸三丁酯和生成的氯化氢等副产物, 得到一种兰色粘稠液体, 即为所要制的近红外吸收剂。

2.2 近红外滤光塑料的制备

把甲基丙烯酸甲酯、 α -甲基丙烯酸、偶氮二异丁腈、邻苯二甲酸二丁酯按一定比例混合溶解, 进行预聚, 至料浆粘度适中, 向其中加入一定量的近红外吸收剂, 搅拌混合均匀后注入光学玻璃模具中进行聚合反应, 条件为: 在 $60^\circ C$ 温度下恒温 12h, 而后缓慢升温至 $120^\circ C$, 在此温度下恒温 2h, 最后断电自然冷却至室温, 得到颜色为淡蓝色的近红外滤光透明塑料。

2.3 近红外滤光塑料性能测试

近红外滤光塑料的光吸收性能采用 Shimadzu UV-365 型分光光度计测试; 人工加速老化试验采用氙灯光源的 WEL-6XS-HC 型人工气候箱进行; 近红外滤光塑料的一般物性测试按常规的国标方法进行。

3 性能测试及结果

3.1 近红外滤光塑料的光吸收性

近红外滤光塑料的光吸收曲线见图 1 所示, 由图 1 可见, 近红外滤光塑料在 $780nm \sim 1250nm$ 的近红外波段具有强烈的吸收, 呈现优越的红外吸收性能, 而在 $400nm \sim 780nm$ 的可见光波段, 可见光透过率峰值达 80%, 呈现良好的透可见光性

能, 有较高的透明度; 该近红外滤光塑料的光谱特性同阳光直射光线的直达日射相对值标准光谱相比, 其日射透过率约为 46%; 实验过程中发现, 近红外吸收剂的加入量对近红外滤光塑料的光吸收特性和性能有很大的影响, 随着加入量的增加, 近红外吸收性能增强, 可见光透过率下降, 当近红外吸收剂的加入量超过甲基丙烯酸甲酯重量 10% 时, 近红外吸收性能变化变缓, 聚合时间增长, 得到的近红外滤光塑料性能下降, 出现弹态, 其原因为近红外吸收剂在组成上是以 W^{6+} 为中心离子, 磷酸酯为配位体的有机金属螯合物, 在塑料基质中, 其配位体起增塑剂的作用, 削弱了高分子链间相互作用力, 改变了高分子链的柔性, 使其玻璃化温度降低, 随着近红外吸收剂加入量的增加, 高分子链的柔性增强, 玻璃化温度降低至室温, 出现了弹态。经实验确定, 近红外吸收剂的加入量为甲基丙烯酸甲酯重量的 0.05% ~ 5% 为宜。

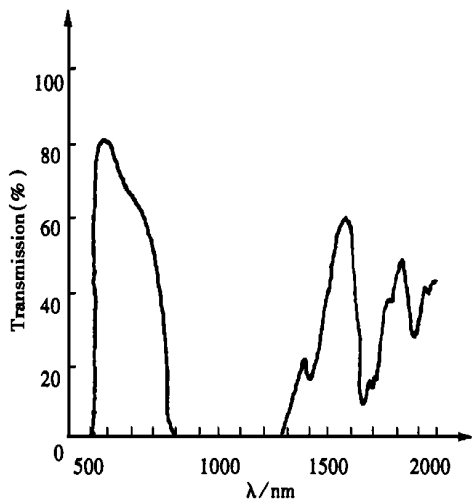


Fig. 1 Transmission spectrum of the near infrared plastic filter

3.2 近红外滤光塑料的稳定性

为验证制备的近红外滤光塑料在高温、光照下是否褪色和近红外吸收性能是否稳定, 对近红外滤光塑料进行了室外曝晒、日光老化、氙试验机加速曝晒及 80 °C 的加热试验。试验后, 样品外观无裂纹、不褪色, 图 2~ 5 为其试验前后的光谱变化情况, 从这些光谱图可以看到近红外滤光塑料具有良好的稳定性。

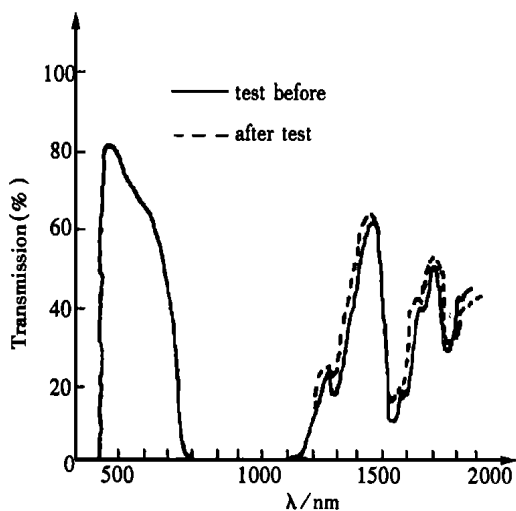


Fig. 2 Comparison of transmission spectrum of the near infrared plastic filter before and after outdoor exposure test (one year)

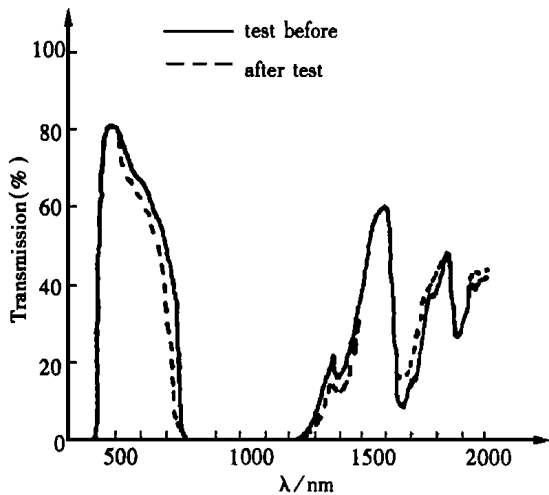


Fig. 3 Comparison of transmission spectrum of the near infrared plastic filter before and after outdoor sunshine exposure (1500h)

3.3 近红外滤光塑料的物性

对近红外滤光塑料物性按有关国标方法进行测试, 并与有机玻璃 (PMMA) 进行了比较, 结果见表 1 所示, 从表 1 可见, 该近红外滤光塑料除光学性能外, 其它性能基本与有机玻璃一致。

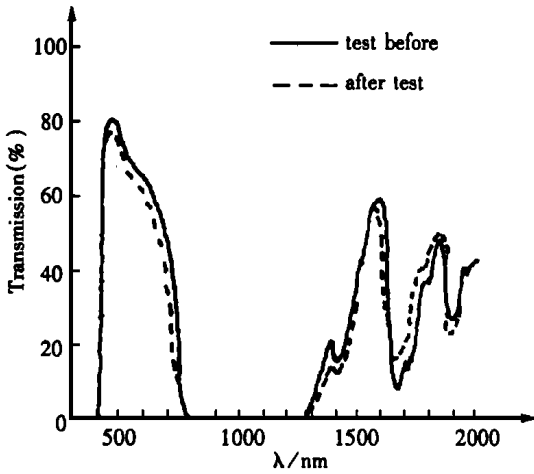


Fig. 4 Comparison of transmission spectrum of the near infrared plastic filter before and after xenon tester outdoor exposure test (50 °C, RH70%, 6000W, 200h)

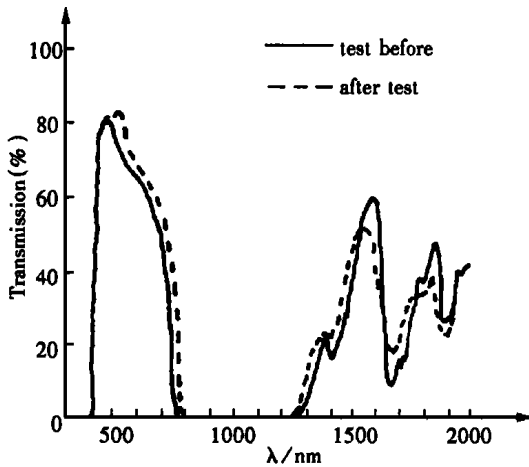


Fig. 5 Comparison of transmission spectrum of the near infrared plastic filter before and after heating test (80 °C, 150h)

Table 1 Properties of the near infrared plastic filter

Item	Near infrared plastic filter	PMMA
Density(g/cm^3)	1.21	1.19
Heat deflection temperature under load($^{\circ}\text{C}$)	105	100
Water absorption(%)	0.35	0.38
Charpy impact strength(kJ/cm^2)	15.3	15.6
Bending strength (kgf/cm^2)	1258	1200
Bending modulus of elasticity (kgf/cm^2)	3.1×10^4	3.3×10^4
Tensile strength (kgf/cm^2)	735	768
Tensile modulus of elasticity (kgf/cm^2)	3.49×10^4	3.36×10^4

4 结 论

通过对近红外滤光塑料的光学性能、稳定性、物性的试验测试可以得出:以甲基丙烯酸甲酯作为塑料基质,掺杂有机钨金属螯合物近红外吸收剂,制得的近红外滤光塑料,具有优越的近红外吸收性和良好的透可见光性,同时性能稳定,是一种有实用价值的新型红外材料

参考文献:

- [1] 吉田胜平,久保由治.含金属系キノイド近赤外吸收色素の合成[J].染料と药品,1989,34(1):16-29.
- [2] 住谷光哭.近赤外吸收色素[J].化学工业,1986,37(5):379-389.
- [3] 中尾,中村,荒川.新规な近赤外線吸収物質を含有した树脂材料开发[A].第38回高分子讨论会[C].福井,1989.
- [4] 段潜,王立杰,邹颖.新型激光防护塑料的研制[J].激光技术,1994,18(5):306-309.
- [5] 长井晴夫,宫村强,中尾公三,等.近赤外線吸収メタクリルおよびその树脂材料制造方法[P].日本特许公开公报:JP01161036,1989.
- [6] 三宅佑治.近赤外線吸収プラスチック积层波板[P].日本特许公开公报:JP04189539,1992.

- [7] 沈贤飞, 干福熹, 钨酸盐玻璃的红外与拉曼光谱研究[J]. 玻璃与搪瓷, 1991, 19(3): 1- 5.
- [8] 丘思畴, 黄汉尧, 舒兴胜. 电致变色材料及应用[J]. 功能材料, 1994, 25(2): 104- 110.
- [9] 陈杰, 朱振才, 王汝笠, 严义坝. WO_3 薄膜的电致变色特性研究[J]. 光学学报, 1996, 16(10): 1475- 1478.

New plastics used for near infrared filters

DUAN Qian, LIU Dar jun, HE Xing- quan

(*Materials Department, Changchun Institute of Optics
and Fine Mechanics, Changchun 130022, China*)

Abstract: In this paper, a new kind of near infrared absorbent synthesized with tungsten(VI) chloride and tributyl phosphate are introduced. By mixing this materials into methyl methacrylate (MMA), a new kind of near infrared plastic filter is prepared. The optical properties and properties of matter were tested. Nature ageing test, accelerated ageing test, thermal resistance ageing test were also carried out. The result indicates that this new kind plastic filter is characterized by high transmittance of visible light and high absorptivity of near infrared, making it stable to light and heat.

Key words: infrared materials; filtering plastics; infrared absorption; transmissivity

作者简介: 段 潜(1968), 男, 吉林德惠人。硕士, 副教授, 主要从事光学材料研究, 主持完成国家及省(部)级课题 6 项, 发表学术论文 30 余篇。