

# 聚合物交替多层聚碳酸酯/聚甲基丙烯酸甲酯 近红外高反膜的设计

黄亮<sup>1\*</sup>, 杨卫民<sup>1\*\*</sup>, 林承友<sup>2</sup>, 焦志伟<sup>1</sup>, 石美浓<sup>1</sup>

<sup>1</sup>北京化工大学机电工程学院, 北京 100029;

<sup>2</sup>北京化工大学理学院, 北京 100029

**摘要** 提出了一种能够实现近红外区域(780~1100 nm)高反射的聚合物交替多层聚碳酸酯(PC)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)周期性光学薄膜的设计方案,验证了利用微纳层叠共挤设备制备特殊多层光学膜结构的可行性。利用遗传算法搜索出 4 个周期的最优布拉格中心波长,得出了最优膜的总厚度。仿真了 4 个周期叠加多层膜的光谱特性,讨论了入射角及厚度误差对多层膜近红外区域总反射率的影响。研究结果表明,所提方案满足对太阳光的隔热及内部智能采光的需求。

**关键词** 薄膜; 近红外区域; 高反射; 聚碳酸酯/聚甲基丙烯酸甲酯; 微层共挤; 遗传算法

中图分类号 O484.8

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.041601

## Design of Polycarbonate/Polymethyl Methacrylate Polymer Multilayer Alternating Films with High Reflectivity in Near-Infrared Region

Huang Liang<sup>1\*</sup>, Yang Weimin<sup>1\*\*</sup>, Lin Chengyou<sup>2</sup>, Jiao Zhiwei<sup>1</sup>, Shi Meinong<sup>1</sup>

<sup>1</sup>College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

<sup>2</sup>College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

**Abstract** A scheme for designing polycarbonate (PC)/polymethyl methacrylate (PMMA) polymer alternating multilayer optical films with high reflectivity in near-infrared region (780~1100 nm) is proposed. The feasibility for the fabrication of the special multilayer optical films by the micro-nano laminated co-extrusion device is demonstrated. The optimal four-periodic Bragg center wavelength is retrieved by the genetic algorithm, and the optimum film thickness is obtained. The spectral characteristics of four-periodic superimposed multilayer films are simulated and the effects of thickness error and incident angle on the total reflectivity of the multilayer film in the near-infrared region are discussed. The results show that the proposed scheme can meet the requirements of solar heat insulation and intelligent interior lighting.

**Key words** thin films; near-infrared region; high reflectivity; polycarbonate/polymethyl methacrylate; micro-nano multilayer co-extrusion; genetic algorithm

**OCIS codes** 160.5470; 310.4165; 310.6845; 310.6860

## 1 引言

据统计,建筑能耗约占当前社会终端能耗的 28%<sup>[1]</sup>,并且将在未来几年内增长到 40%<sup>[2]</sup>。建筑能耗主要由建筑环境及设备造成<sup>[3]</sup>,其中,门窗的能量损耗约占建筑总能耗的 2/3<sup>[4]</sup>,太阳光红外光谱

区域的能量约占到太阳光总能量的 40%以上,通过玻璃散失的能量占门窗能量损耗的 80%<sup>[5]</sup>。建筑节能膜是门窗节能的主要技术手段,因此,设计与改进薄膜的技术方案以达到节能目的显得尤为重要。建筑节能膜通过特定的方法及原理可以实现太阳光谱的红外反射和可见光的大幅度透射<sup>[6]</sup>。Jonza

收稿日期: 2018-08-21; 修回日期: 2018-08-28; 录用日期: 2018-09-04

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0302000)、北京市自然科学基金(2162033)

\* E-mail: 1285280712@qq.com; \*\* E-mail: yangwm@mail.buct.edu.cn

等<sup>[7]</sup>发现了光在两种不同材料界面中的反射规律,通过控制微层厚度控制特定波长的光,达到近红外区域的高反射,其直接研究成果在美国 3M 公司<sup>[8]</sup>完成了产业化,但其垄断技术使得薄膜产品价格异常高昂。国外的专家使用如选择性涂层玻璃<sup>[9]</sup>、纳米粉末<sup>[10]</sup>、透明导体<sup>[11]</sup>等低折射率特殊材料制备薄膜达到了隔热节能的目的。陈培专等<sup>[12]</sup>采用射频离子体增强化学气相沉积的方法制备了基于硅基薄膜的高反射一维光子晶体,在 650~1100 nm 光谱范围内平均反射率达到 99.1%。李康文等<sup>[13]</sup>选取硅(Si)和氧化钇( $Y_2O_3$ )两种材料设计了 24 层光子晶体的双异质结构高反射镜,仿真结果表明其表面在 3~5  $\mu\text{m}$  红外区域内反射率为 97.418%~99.999%。Meng 等<sup>[14]</sup>通过激光脉冲沉积法制备氧化锌(ZnO)透明导电薄膜,在可见光区域透过率高达 87%,在近红外区域表现为高反射率和低透过率。但是,这些研究中材料成本及制备技术的限制使得其无法实现产业化。

本文基于遗传算法选取聚碳酸酯(PC)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)具有高低折射率的聚合物材料,通过多层交替、周期性叠加,设计出一种在近红外区域高反射、可见光高透射的光学薄膜。该设计满足对太阳光的隔热及内部智能采光的需要,降低了能耗,可用于建筑、汽车等玻璃的表面贴膜。利用微层共挤技术可实现对这种薄膜结构的制备,材料成本廉价,制备技术的简单,有利于实现薄膜的大规模生产与应用。设计的基本思路为:将 4 个周期性交替的多层膜叠加,利用遗传算法搜索,找到对红外光谱能量反射率最大的 4 个周期性多层膜结构的中心波长值,再求出 4 个周期性多层膜中 PC 及 PMMA 的微层厚度(分别为 1/4 波长的光学厚度),最终确定最优红外高反膜

的结构参数。

## 2 理论与设计

### 2.1 薄膜结构

聚合物基材相较于光学领域的特殊材料成本较低,为了提高聚合物光学薄膜在近红外区域的反射,在设计时需尽可能增加反射带宽,缩小周期数量,同时还需兼顾层叠制备装置的层数叠加特性。经过前期调研,设计了一种交替多层 PC/PMMA 近红外高反膜的膜层结构如图 1 所示,多层膜结构由  $S$  个周期性叠加的 PC/PMMA 多层膜对组成, $S$  为叠加多层膜中包含 PMMA/PC 多层膜对的周期个数,每个周期均由 64 个 PC/PMMA 交替叠加的膜对组成,每个周期多层膜共 128 层。每个 PC/PMMA 膜层厚度均满足 1/4 布拉格波长公式,即  $n_{\text{PC}}d_{\text{PC}} = \lambda_i/4 = n_{\text{PMMA}}d_{\text{PMMA}}$ ,其中  $n$  为折射率, $d$  为薄膜微层厚度,下标表示 PC/PMMA 材料, $\lambda_i$  为每个 PC/PMMA 周期性多层膜的中心波长, $i$  为膜层索引。

### 2.2 遗传算法

遗传算法作为一种全局随机搜索和优化的方法,在薄膜膜系结构设计的方面得到了广泛的应用。利用遗传算法搜索  $S=1\sim 10$  时 PC/PMMA 周期性多层膜的中心波长,求出对应的最优厚度,其中每个 PC/PMMA 周期性多层膜的中心波长用  $\lambda_i$  表示,多层膜的各个膜层厚度均满足  $nd = \lambda_i/4$ 。PC/PMMA 交替多层薄膜总反射率随  $S$  的变化曲线如图 2 所示,由图可见,交替多层叠加后的 PC/PMMA 周期性高反射膜的总反射率随 PC/PMMA 叠加多层膜的周期个数  $S$  的增加,先快速增加后趋于平缓,理论上当  $S$  足够大,微层层数足够多时,总反射率  $R_{\text{total}}$  会趋于 100%。

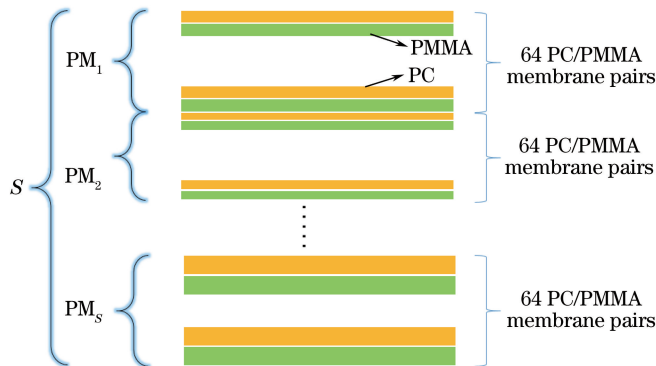


图 1 交替多层 PC/PMMA 近红外高反膜的膜层结构

Fig. 1 Structural diagram of PC/PMMA multilayer alternating film with high reflectivity in near-infrared region

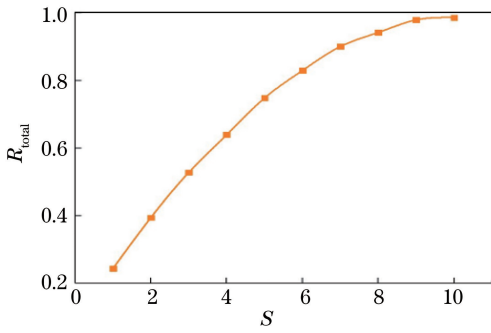


图2 PC/PMMA 交替多层薄膜总反射率随 S 的变化曲线

Fig. 2 Total reflectivity versus S of PC/PMMA multilayer alternating film

在设计中,近红外区域的总反射率  $R_{total}$  满足

$$R_{total} = \frac{I_o}{I_i} = \frac{\sum_{j=1}^k I(\lambda_j) \cdot R(\lambda_j)}{\sum_{j=1}^k I(\lambda_j)}, \quad (1)$$

式中:  $I_o$ 、 $I_i$  分别为输出光和输入光的总能量;  $I(\lambda_j)$ 、 $R(\lambda_j)$  分别为  $\lambda_j$  波长下的入射光能量及反射率。这里,主要考虑红外第一能量峰波段(760~940 nm)和红外第二能量峰波段(940~1130 nm),在波长 780~1100 nm 区域对应的反射带的布拉格中心波长  $\lambda_j$  可以达到近红外光谱范围内的最大反射。

### 2.3 膜层厚度

图3为不同波长下PC/PMMA薄膜的折射率色散曲线。考虑到光在不同折射率材料中的色散现象,需要对薄膜微层的厚度进行修正,简单计算可得PMMA与PC的几何厚度比例为1.055(即  $d_{PMMA}/d_{PC} = n_{PC}/n_{PMMA} = 1.055$ )。基于不同布拉格中心波长下的PC、PMMA材料的折射率,利用1/4布拉格波长公式计算得到了4个周期性叠加后的PC/PMMA交替多层膜的微层厚度。 $S=4$ 时,4个周期PC/PMMA交替多层膜的微层厚度如表1所示,给出了薄膜厚度修正后的各个周期的交替多层PC/PMMA的微层及膜对厚度表。通过微层层数的叠加,可以得到最优薄膜的总厚度约为78  $\mu\text{m}$ 。

表1 4个周期PC/PMMA交替多层膜的微层厚度

Table 1 Microlayer thickness of four-periodic PC/PMMA multilayer alternating film nm

Stacks	Wavelength	PC	PMMA	PC/PMMA
PM1	999.4076	159.6536	168.4345	328.0881
PM2	796.8313	126.8187	133.7937	260.6124
PM3	863.5218	137.6429	145.2132	282.8561
PM4	1064.7700	170.2254	179.5878	349.8132

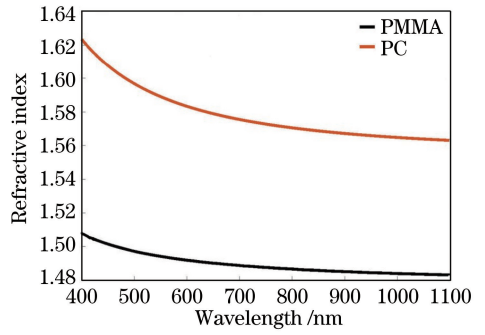


图3 不同波长下PC/PMMA薄膜的折射率色散曲线

Fig. 3 Refractive index of PC/PMMA film versus wavelength

## 3 仿真及讨论

### 3.1 交替多层PC/PMMA高反膜的光谱特性

图4和图5分别为交替多层PC/PMMA光学膜(总厚度78  $\mu\text{m}$ ,正入射)在近红外区域(780~1100 nm)的反射谱及可见光区域(400~760 nm)的透过谱。由图可见,经过4个周期叠加后的交替多层PC/PMMA光学膜在近红外区域(780~1100 nm)实现4个波峰的高反射,最大反射率达到

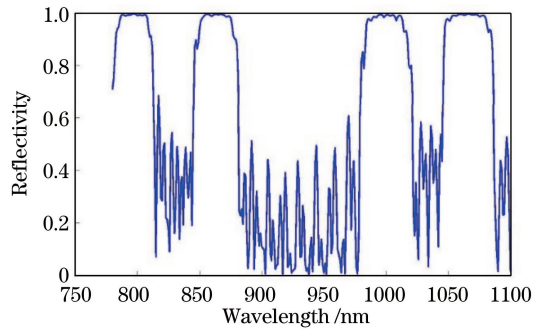


图4 交替多层PC/PMMA光学膜近红外区域反射谱

Fig. 4 Reflectance spectrum of PC/PMMA multilayer alternating film in near-infrared region

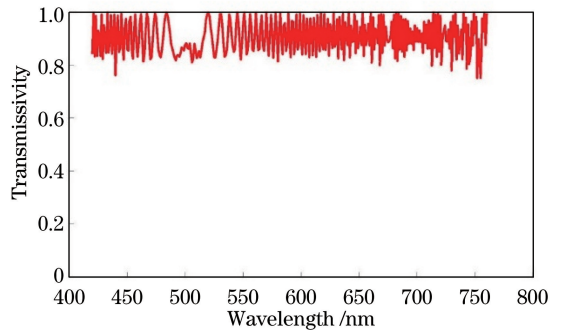


图5 交替多层PC/PMMA光学膜可见光区域透过谱

Fig. 5 Transmission spectrum of PC/PMMA multilayer alternating film in visible region

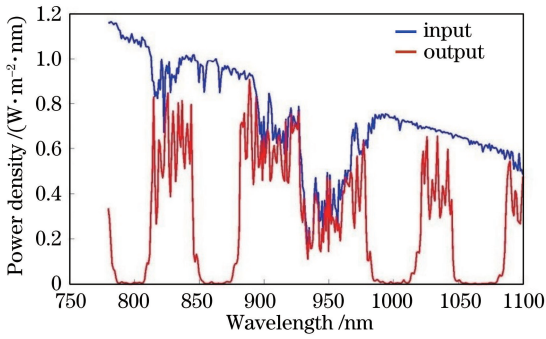


图6 交替多层 PC/PMMA 光学膜的光谱分布图

Fig. 6 Spectral distribution of PC/PMMA multilayer alternating film

100%，总的反射率在60%以上，并且在可见光谱区域内(400~760 nm)透过率达到80%以上。这在满足反射隔热的同时，可以达到可见光的大幅度透射的要求。

交替多层 PC/PMMA 光学膜的光谱分布图如图6所示，图中蓝线表示原太阳光谱中红外区域(780~1100 nm)的辐射功率密度，红线表示太阳光谱经所设计的交替多层周期性光学膜反射后输出的功率密度。可以看出，近红外光谱(780~1100 nm)的能量经薄膜反射后被极大地减小。仿真可以得到近红外区域(780~1100 nm)的反射及透过的能量：原太阳光谱近红外区域(780~1100 nm)的总入射功率密度为  $I_1 = 238.6818 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ，被交替多层周期性光学膜反射的近红外区域(780~1100 nm)的总反射功率密度为  $I_r = 152.3096 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。则透过交替多层周期性光学膜的近红外区域(780~1100 nm)的总透过功率密度为  $I_2 = I_1 - I_r = 86.3722 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ，因此得到交替多层 PC/PMMA 周期性光学膜对近红外区域(780~1100 nm)的总的反射率  $R_{\text{total}} = I_r / I_1 = 63.81\%$ 。

### 3.2 交替多层 PC/PMMA 高反膜的制备方法

两种不同折射率材料通过微纳层叠共挤设备，通过材料配方和微层流道结构的特殊设计，得到具有特定功能的薄膜材料。当太阳光照射薄膜时，可以将太阳光中的红外线光谱选择性反射，而可见光大幅度透射。针对所设计的4个周期叠加的交替多层 PC/PMMA 光学薄膜结构，每个周期由64个 PC/PMMA 膜对构成，总层数为  $2 \times 4 \times 64 = 512$  层。本实验室基于中国专利(200910237622.5)扭转层叠原理研发的微纳层叠共挤装置，制备出这种特殊的聚合物交替多层膜，实验装置原理图如图7所示。与美国3M公司基

于立交层叠原理制备的微纳多层膜相比，这种新型制备技术采用了更加规整且过渡平滑的流道结构，熔体的流动阻力较小，可以更好地实现交替多层膜均匀的复合，同时该制备装置设计简单，生产成本较低，精度容易保证，可有效地提高分层效率，具有广泛的应用价值。

图7(a)为微层共挤实验装置结构示意图，该套实验装置由两台挤出机、汇流器、层叠装置、挤出口模、拉伸装置、冷却收卷装置等组成。图7(b)为微层共挤层叠装置流道原理图，基于扭转层叠原理，流道入口长度由大变小，而入口宽度由小变大，出口长度和宽度与此相反，但入口与出口的面积相同。层叠装置采用“一分四”结构的特殊设计，两股 PC/PMMA 熔体在流道的入口处平整叠加，沿宽度方向等分为4等分，每一等分熔体在层叠装置中向前延伸扭转  $90^\circ$  并展宽，在出口端汇合成  $2 \times 4 = 8$  层 PC/PMMA 交替叠加的复合熔体。经过  $m$  节层叠装置，获得的层数为  $2 \times 4m$ ，微层层数变化如图7(c)所示。PC 和 PMMA 物料分别经过两台挤出机加料熔融塑化，变为两股熔体向前流动，经过汇流器的特殊设计叠加成两层平整的熔体流，再流入到层叠装置中，经过前3节等分的层叠装置后，获得  $2 \times (4 \times 4 \times 4) = 128$  层的 PC/PMMA 交替叠加复合熔体，最后1节层叠装置采用了入口和出口的非等分结构的特殊设计，将熔体按比例分割，非等分层叠装置的入口与出口的长度一定，层叠尺寸变化如图7(d)所示，控制宽度比例  $l_1:l_2:l_3:l_4$  为  $1.0953:1:1.2279:1.3255$ ，便可以满足膜系设计中的不同周期下的不同厚度设计的比例要求。128层熔体经过第4节非等分层叠装置，均匀熔体被不均匀流道分割成4组，每组包含了64对 PC/PMMA 交替叠加的层状结构熔体，最终获得了具有4个周期的共  $2 \times (4 \times 4 \times 4 \times 4) = 512$  层结构熔体，初步达到了4个周期叠加的交替多层 PC/PMMA 光学薄膜结构的设计要求。512层 PC/PMMA 熔体再经挤出口挤出一定厚度的薄膜片材，最后被拉伸成理想厚度后冷却收卷为薄膜成品。该套层叠装置结构，能够保持 PC/PMMA 的厚度比例，只要后续的拉伸比例保持不变，所得的光学薄膜产品厚度即可达到  $78 \mu\text{m}$ 。利用微层共挤技术制备这种聚合物多层异质结构时，只要控制好薄膜的厚度比例，调节好工艺生产参数，就可以实现对这类薄膜的大规模制备与生产。



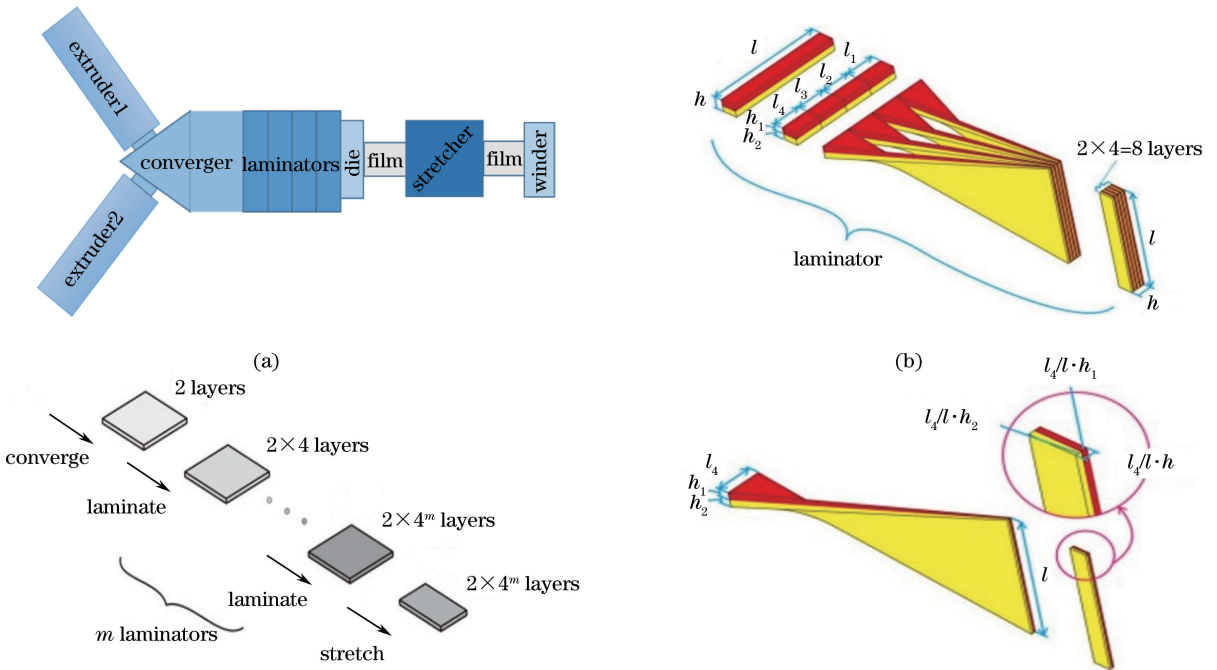


图 7 实验装置原理图。(a)微层共挤装置;(b)层叠流道原理;(c)微层层数变化;(d)层叠尺寸变化

Fig. 7 Schematic of experimental device. (a) Micro-nano coextrusion device; (b) laminated flow channel principle; (c) change of micro-layer number; (d) change of size in lamination process

### 3.3 交替多层 PC/PMMA 高反膜总反射率的影响因素

入射角度和厚度误差是影响光学膜总反射率  $R_{total}$  的重要因素,因此仿真中固定薄膜最优总厚度,即设为  $78 \mu\text{m}$ ,探究入射角的变化对交替多层 PC/PMMA 光学膜在近红外区域(780~1100 nm)总反射率  $R_{total}$  的影响。图 8 为不同入射角度下的光谱

分布图,图 9 为 PC/PMMA 膜总反射率随入射角的变化曲线。由图可以看出,随着入射角度的增加,薄膜在近红外区域的反射波峰数减少,但所测范围的红外光谱能量仍被大量反射,总反射率  $R_{total}$  在入射角从  $0^\circ \sim 90^\circ$  的范围内随入射角的增大呈现先减小后增大的趋势,在  $45^\circ$  附近为反射低谷,最低总反射率接近 45%,但平均的总反射率均在 50% 以上。

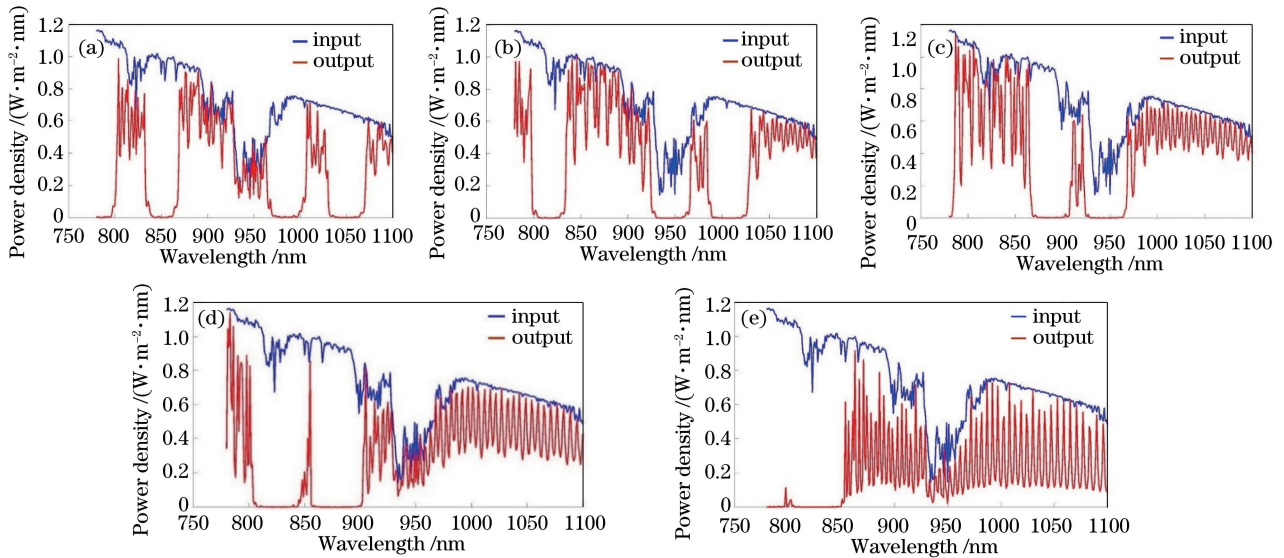


图 8 不同入射角下的光谱分布图。(a)  $15^\circ$ ; (b)  $30^\circ$ ; (c)  $45^\circ$ ; (d)  $60^\circ$ ; (e)  $75^\circ$

Fig. 8 Spectral distributions under different incident angles. (a)  $15^\circ$ ; (b)  $30^\circ$ ; (c)  $45^\circ$ ; (d)  $60^\circ$ ; (e)  $75^\circ$

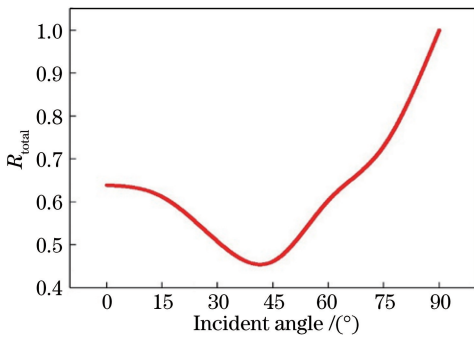


图9 PC/PMMA膜总反射率随入射角的变化曲线

Fig. 9 Total reflectivity of PC/PMMA film versus incident angle

除此之外,当入射角为 $0^\circ$ (正入射)时,探究了最优薄膜膜材厚度( $78 \pm 2$ )  $\mu\text{m}$ 对交替多层PC/PMMA周期性光学膜在近红外区域( $780 \sim 1100$  nm)总反射率 $R_{\text{total}}$ 的影响,PC/PMMA膜总反射率随膜厚的变化曲线如图10所示。由图可以看出,薄膜总反射率 $R_{\text{total}}$ 在 $77 \sim 79$   $\mu\text{m}$ 厚度区间内先增大后减小,在膜厚 $78$   $\mu\text{m}$ 附近出现明显的反射峰值。为了细化反射最高峰附近的反射情况,在 $77 \sim 79$   $\mu\text{m}$ 范围内取多点比较薄膜总反射率,结果表明薄膜总反射率 $R_{\text{total}}$ 在 $77 \sim 79$   $\mu\text{m}$ 范围内波动幅度极小,均保持了60%以上的总反射率。

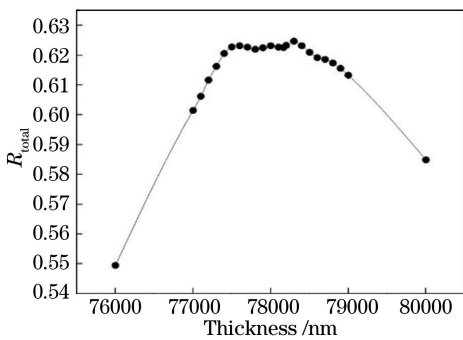


图10 PC/PMMA膜总反射率随膜厚的变化曲线

Fig. 10 Total reflectivity of PC/PMMA film versus thickness

## 4 结 论

提出了一种在近红外区域( $780 \sim 1100$  nm)实现高反射的聚合物交替多层PC/PMMA周期性光学薄膜的设计,通过4个周期多层膜的叠加,得到最优薄膜总厚度为 $78$   $\mu\text{m}$ 。仿真了4个周期叠加的交替多层PC/PMMA光学膜光谱特性,多层膜在近红外区域( $780 \sim 1100$  nm)实现4个波峰的高反射,最大反射率将近100%,总反射率在60%以上,在可见光区域内( $400 \sim 760$  nm)透过率达到80%以上。

薄膜总反射率 $R_{\text{total}}$ 随入射角的增大呈现出先减小后增大的趋势,平均总反射率均在50%以上;在厚度 $77 \sim 79$   $\mu\text{m}$ 误差范围内波动幅度较小,均保持了60%以上的总反射率。实验证实了基于扭转层叠原理的微层共挤装置制备这种聚合物多层异质结构光学薄膜的可行性。

## 参 考 文 献

- [1] Jiang Y. The trend and important energy efficiency points in our country[J]. Construction Science and Technology, 2006(7): 10-13.  
江亿. 我国建筑能耗趋势与节能重点[J]. 建设科技, 2006(7): 10-13.
- [2] Yan L, Huang S G. Trend of building energy consumption in China and key points of energy saving [J]. Intelligence, 2009(10): 34.  
闫莉, 黄述国. 我国建筑能耗趋势与节能重点[J]. 才智, 2009(10): 34.
- [3] Lamnatou C, Chemisana D. Solar radiation manipulations and their role in greenhouse claddings: Fresnel lenses, NIR- and UV-blocking materials[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 18(2): 271-287.
- [4] Liu J, Zhu J J, Zhu Y H. The new technology for building glass film [J]. China Building Materials Science & Technology, 2013, 22(5): 47-50.  
刘鲸, 朱加尖, 朱熠弘. 建筑玻璃贴膜新技术 [J]. 中国建材科技, 2013, 22(5): 47-50.
- [5] Xu Q Q, Wang S Y, Liu Z, *et al.* Discussion on energy saving ways and measures of power plant thermal system. [J]. Technology Innovation and Application, 2012(26): 204.  
徐倩倩, 王术园, 刘钟, 等. 关于电厂热力系统节能途径及措施探讨[J]. 科技创新与应用, 2012(26): 204.
- [6] Li L, Zhang Y C, Jiao Z W, *et al.* Progress of the building energy-saving membrane preparation technology [J]. Plastics, 2018, 47(3): 118-121, 125.  
李莉, 张有忱, 焦志伟, 等. 建筑节能膜制备技术进展[J]. 塑料, 2018, 47(3): 118-121, 125.
- [7] Jonza J M, Ouderkirk A J, Stover C A, *et al.* Optical film: US5882774 [P]. 1999-03-16 [2018-07-29].
- [8] Stover C A, Hebrink T J, Liu Y Q, *et al.* Method for making PEN/PMMA multilayer optical films: US0218707 [P]. 2009-09-03 [2018-07-30].

- [9] Kim S C, Yoon J H, Lee H M. Comparative experimental study on heating and cooling energy performance of spectrally selective glazing [J]. *Solar Energy*, 2017, 145: 78-89.
- [10] Yang R, Han A J, Ye M Q, *et al.* Synthesis, characterization and thermal performance of Fe/N co-doped MgTiO<sub>3</sub> as a novel high near-infrared reflective pigment [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 160: 307-318.
- [11] Granqvist C G. Transparent conductors as solar energy materials: a panoramic review [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, 91 (17): 1529-1598.
- [12] Chen P Z, Yu L Y, Niu P J, *et al.* Investigation and preparation of highly reflective one dimensional photonic crystal based on silicon thin films [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2017, 38 (10): 1403-1408.
- [13] Li K W, Li X C, Chen P A, *et al.* High reflector designed with one-dimensional photonic crystal in 3-5  $\mu\text{m}$  infrared region based on hetero-structure [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(9): 0922001.  
陈培专, 于莉媛, 牛萍娟, 等. 高反射率硅基薄膜一维光子晶体的研究制备 [J]. *发光学报*, 2017, 38 (10): 1403-1408.
- [14] Meng L J, Teixeira V, dos Santos M P. Effect of the deposition rate on ITO thin film properties prepared by ion beam assisted deposition (IBAD) technique [J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2010, 207(7): 1538-1542.  
李康文, 李享成, 陈平安, 等. 基于异质结构的一维光子晶体红外 3~5  $\mu\text{m}$  高反射镜设计 [J]. *光学学报*, 2018, 38(9): 0922001.