

文章编号: 0253-2239(2008)09-1783-05

基于菁染料的近红外吸收滤光片夜视兼容性能研究

门金凤^{1,2} 陈朝辉¹ 程海峰¹ 楚增勇¹

(¹ 国防科技大学航天与材料工程学院新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南 长沙 410073)
(² 海军工程大学 船舶与动力学院, 湖北 武汉 430033)

摘要 近红外吸收滤光片可以用于夜视兼容照明器件。为了研制夜视兼容近红外吸收滤光片,将一种菁染料均匀掺杂在透明塑料聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中制备了近红外吸收滤光片,研究了菁染料的掺杂量对近红外吸收滤光片夜视兼容能力的影响。结果表明,随着菁染料掺杂量的增加,近红外吸收滤光片的可见光透过率逐渐下降,在近红外区域的吸收能力逐渐增加,光谱辐亮度夜视兼容值逐渐减小且朝着有利于满足夜视兼容要求的方向移动;将菁染料与普通塑料用染料透明黄 GS、透明蓝 AP-FW 配合使用,成功制备出了一种绿色夜视兼容近红外滤光片,该滤光片不仅颜色满足军标中夜视绿 A 的要求,光谱辐亮度夜视兼容值为 9.22×10^{-12} , 满足军标中对光谱辐亮度的要求,而且具备优异的光稳定性。

关键词 光学器件; 夜视兼容; 近红外吸收滤光片; 掺杂; 光稳定性; 菁染料

中图分类号 TN223 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20082809.1783

Night Vision Imaging System (NVIS) Compatibility of Cyanine Dye-Based NIR Absorbing Filter

Men Jinfeng^{1,2} Chen Zhaohui¹ Cheng Haifeng¹ Chu Zengyong¹

(¹ Key Laboratory of New Ceramic Fibers and Composites, School of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha, Hunan 410073, China)
(² College of Naval Architecture and Power, Navy University of Engineering, Wuhan, Hubei 430033, China)

Abstract Near infrared (NIR) absorbing filter can be applied on lighting apparatus for night vision imaging system (NVIS)-compatible lighting. NIR absorbing filters were prepared by doping cyanine dye in polymethyl methacrylate (PMMA) filter to develop the NIR absorbing plastic filter for NVIS-compatible lighting. The influence of cyanine dye's dosage on the NVIS compatibility of the filters was studied. The results show that the transmittivity of visible light decreases gradually and the NIR absorbing capacity increases gradually with the adding of cyanine dye's dosage, and the NVIS Radiance decreased gradually towards meeting the needs of the NVIS-compatible lighting. A NIR absorbing green filter for NVIS-compatible lighting was achieved by utilizing the cyanine dye and common dyes (Yellow GS and Blue AP-FW) for plastic, the filter's color was NVIS green A and the filter's NVIS Radiance value was 9.22×10^{-12} , which met the needs of the NVIS-compatible lighting in military standard, and the filter had excellent photostability.

Key words optical advices; NVIS-compatible; NIR absorbing plastic filter; doping; photostability; cyanine dye

1 引 言

当前装备部队的飞行员微光夜视眼镜大多采用的是三代微光像增强器,其典型产品如美国的 AN/AVS-6 微光夜视眼镜^[1]。由于三代微光像增强器

的主要响应波段为 625~930 nm,但是机舱内照明器件的普通光源除了提供照明外,还会发出近红外波段的光和部分可见光^[2],会对微光夜视仪(NVIS)产生严重的干扰,使其无法正常工作。因此采用夜

收稿日期: 2008-02-21; 收到修改稿日期: 2008-03-31

作者简介: 门金凤(1979-),女,博士研究生,主要从事近红外吸收染料合成及夜视兼容照明技术等方面的研究。

E-mail: mjfmoon2001@tom.com

导师简介: 陈朝辉(1947-),男,博士生导师,主要从事陶瓷基复合材料方面的研究。E-mail: zhchen@nudt.edu.cn

视兼容照明技术实现舱内照明与夜视仪器兼容尤为重要。多年的研究和实验证明,采用夜视兼容近红外吸收滤光片滤除光源发出的对 NVIS 干扰光,是最有效最直接的办法^[3~6]。飞机的照明系统经过夜视兼容改进后不会发出干扰微光夜视仪的光和能量,使其正常发挥夜视功能,能够保证飞行员顺利完成作战任务。

目前国外对夜视兼容近红外滤光片的研究较为深入,已有多家公司进行系列产品的生产,如美国的 KORRY 公司、德国的 WAMCO 公司等。国内长春光学精密仪器研究所对塑料型近红外吸收滤光片作了较系统的研究^[7~9],但都是针对激光防护领域。

菁染料是一类性能优异的近红外吸收功能染料,已广泛应用于光谱增感、生物荧光检测与分析、电子照相、光学非线性材料、红外激光染料、光盘记录介质、太阳能电池等技术领域^[10~12],除了用于上述领域外,它还具备应用于夜视兼容近红外吸收滤光片制备的潜力。

为了开拓菁染料的应用技术领域,研制夜视兼容近红外吸收滤光片,本文在初步研究了吸收型近红外滤光片制备工艺的基础上^[13],尝试将实验室合成的一种新型菁染料化合物掺杂在透明塑料聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中,制备出具备近红外吸收能力的近红外吸收滤光片,研究了菁染料的掺杂量对近红外吸收滤光片性能的影响,并将菁染料与普通透明塑料用染料配合使用成功制备了夜视兼容近红外吸收滤光片。该产品不仅颜色及光谱辐亮度均满足军标中对夜视兼容的要求,而且光稳定性能优异。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

烘箱;磁力搅拌器;碘钨灯(500 W);电子天平;紫外可见近红外光谱仪;NVG-750 光谱辐射计;奥林巴斯数码相机(400 万像素)。

菁染料(系本实验室自行设计,参考文献^[14]方法合成);PMMA;NaNO₂;甲醇,去离子水;未标记试剂均为分析纯。

2.2 近红外吸收滤光片的制备

首先用合适的溶剂配制 PMMA 溶液,将一定量的菁染料加入到 PMMA 溶液中,放在磁力搅拌器上搅拌均匀,在真空下脱泡,注入到模具中。入烘箱加热除去溶剂,制得掺杂菁染料的近红外吸收滤光片样品。

加入普通透明塑料用染料进行颜色调节的近红

外吸收滤光片的制备过程亦如上述。

2.3 光稳定性能的测试方法^[15]

在室温下,将近红外吸收滤光片样品悬挂于 500 W 的碘钨灯下照射,两者间相距 25 cm。为了消除短波长光的吸收及照射过程中产生的热量,在碘钨灯和滤光片样品之间放置一个冷阱,内盛 10 L 质量浓度为 50 g/L 的 NaNO₂ 水溶液,冷阱宽度为 20 cm,照射过程中尽量保持避光以排除其它因素的影响。利用光谱仪测出滤光片样品照射前后的透射光谱曲线,通过比较滤光片样品透射光谱曲线的变化来说明滤光片样品的光稳定性。

3 结果与讨论

3.1 掺杂量对滤光片性能的影响

为了考察菁染料掺杂量对近红外吸收滤光片性能的影响,应用于制备夜视兼容近红外吸收滤光片进行可行性分析。本文在基体材料 PMMA 用量一定的前提下,改变菁染料掺杂量,制备出厚度相同的一系列近红外吸收滤光片样品 1#、2#、3#,用数码相机拍摄了 1# 样品的数码照片(图 1),并分别测试了各近红外吸收滤光片的透射光谱曲线、光谱辐亮度曲线,样品的透射光谱对比如图 2(a)所示,光谱辐亮度曲线的对比如图 2(b)所示。其中,菁染料掺杂量按照 1#、2#、3# 的顺序增加。



图 1 1# 近红外吸收滤光片的数码照片

Fig. 1 Digital picture of 1# NIR absorbing filter

军标中计算光谱辐亮度夜视兼容值 N_B 值的公式如下^[2]:

$$N_B = G(\lambda) \max \int_{450}^{930} G_B(\lambda) S N(\lambda) d\lambda,$$

式中 $G_B(\lambda)$ 为 B 类设备的 NVIS 相对光谱响应; $S = L_r/L_m$, L_m 为光谱辐射计测量到的亮度; L_r 为表中规定的 NVIS 辐亮度所对应的亮度; $N(\lambda)$ 为照明部件的光谱辐亮度, $W/(cm^2 \cdot sr \cdot nm)$; $G(\lambda)_{\max} = 1 \text{ mA/W}$; $d\lambda$ 取为 10 nm。由图 2(b)中各样品的光

谱辐亮度数据计算出 N_B 值,样品的透过率及 N_B 值

结果见表 1 所示。

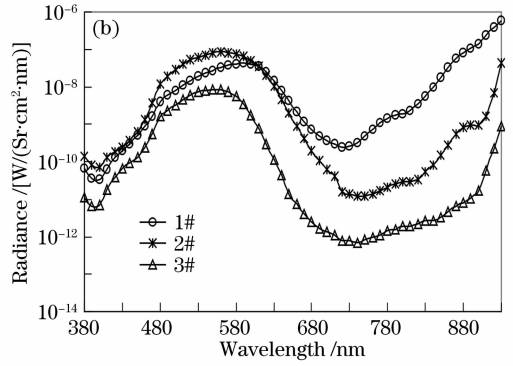
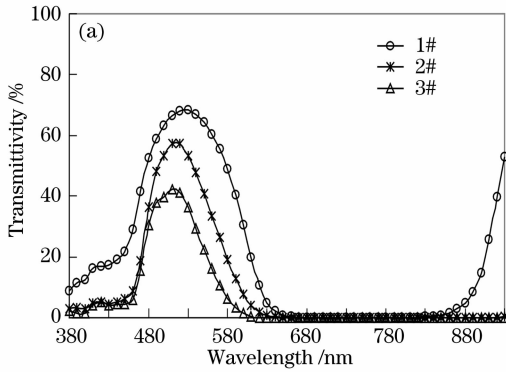


图 2 菁染料掺杂量不同时近红外吸收滤光片的透射光谱(a), 光谱辐亮度曲线(b)

Fig. 2 Transmission spectrum (a), spectral radiance (b) of NIR absorbing filters with different content of cyanine dye

表 1 菁染料掺杂量不同时近红外吸收滤光片的透过率和 N_B 值

Table 1 Transmittivity and NVIS Radiance of NIR absorbing filters with different contents of cyanine dye

Number	Transmittivity /%	N_B values	Meet the need of N_B
1 #	68.2	4.38×10^{-8}	No
2 #	57.2	4.62×10^{-10}	No
3 #	42.0	8.21×10^{-11}	Yes

掺杂该菁染料得到的近红外吸收滤光片样品是绿色片,在实验中还发现滤光片样品的颜色按照 1#、2#、3# 的顺序逐渐加深,这是由菁染料自身的颜色决定的。因为基体材料 PMMA 本身是无色透明的,该菁染料本身是绿色的,且用量越大近红外滤光片样品的颜色就越深。由图 2 可见,掺杂该菁染料得到的近红外吸收滤光片具备一定的可见光透过率和近红外区域吸收能力,菁染料掺杂量的变化对可见光区域的透过率及在近红外区域的吸收能力影响很大,当菁染料掺杂量增加时,近红外吸收滤光片的可见光透过率降低,由 68.2% 降低到 42.0%,而在近红外波段的吸收区域不断加宽下移,近红外区域吸收能力增强,测试的光谱辐亮度曲线不断下移,符合 Lambert-Beer 定律^[16] 叙述的染料量对可见光透过率及吸光度的影响规律。菁染料之所以在近红外波段具有近红外吸收作用,是由它本身的分子结构决定的。根据 Lambert-Beer 定律,可以认为近红外吸收滤光片的近红外吸收能力是单位面积内所掺杂菁染料分子近红外吸收能力的总和,当菁染料掺杂量越大时,单位面积内菁染料的分子数目越多,因此近红外吸收滤光片的近红外吸收作用是随着菁染

料掺杂量的增加而增强的。

由表 1 可以看出,随着菁染料掺杂量的增加,近红外吸收滤光片样品的 N_B 值逐渐减小即朝着满足夜视兼容要求的方向发展。但是这是以牺牲 PMMA 滤光片在可见光区的透过率为代价的。近红外吸收滤光片在可见光透过率为 42.0% 时,其 N_B 值为 8.21×10^{-11} ,小于 1.7×10^{-10} ,满足夜视兼容光谱辐亮度的要求^[2] ($-1.0 \leq N_B \leq 1.7 \times 10^{-10}$),这说明此菁染料具备应用于制备夜视兼容近红外吸收滤光片的潜力。

另外,制备夜视兼容近红外吸收滤光片时还需要进行配色以使其满足夜视颜色要求。配色过程属于减法配色过程,也会导致可见光透过率降低,所以要求配色前近红外吸收滤光片的可见光透过率不能太低,因此在掺杂菁染料研究近红外吸收滤光片的夜视兼容性能时,不能无限制地增加菁染料的掺杂量。

3.2 夜视兼容性能与光稳定性能

普通透明塑料用染料在近红外区域不具备吸收作用,对菁染料的近红外吸收性能没有影响,且适当的使用量对滤光片样品透过率的影响甚微,因此不与菁染料发生作用的普通透明塑料用染料可以用来对近红外吸收滤光片进行颜色调节,使滤光片符合夜视色彩的要求。本文在研究了菁染料掺杂量对近红外吸收滤光片性能影响的前提下,通过调节菁染料的掺杂量,选用普通透明塑料用染料透明黄 2G、透明蓝 AP-FW 进行颜色调节,制备出颜色和 N_B 值均满足军标要求的夜视兼容近红外吸收滤光片,绿色且厚度仅为 0.70 mm。它的透射光谱曲线及光谱辐射亮度曲线分别如图 3。

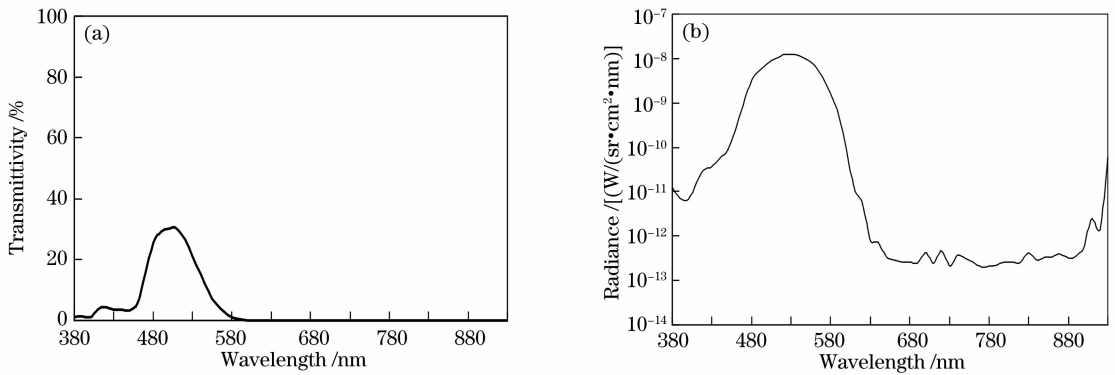


图 3 夜视兼容照明近红外滤光片样品的透射光谱(a),光谱辐亮度曲线(b)

Fig. 3 Transmission spectrum (a), spectral radiance (b) of NIR absorbing filter sample for NVIS-compatible lighting

根据军标中计算光谱辐亮度夜视兼容值(N_B 值)和夜视色彩的方法,由图 3(b)中样品的光谱辐亮度数据计算出 N_B 值,样品 N_B 值、颜色结果见表 2 所示。夜视绿 A(NVIS 绿 A)要求的标准: $u'_1 = 0.088, v'_1 = 0.543, r = 0.037$,军标中计算颜色是否符合夜视夜视色彩的公式如下^[2]:

$$(u' - u'_1)^2 + (v' - v'_1)^2 \leq r^2,$$

式中 u', v' 为被测产品的 1976UCS 色度坐标; u'_1, v'_1 为特定的颜色区域中心点的 1976UCS 色度坐标; r 为规定颜色在 1976UCS 的色度图上允许误差圆区域的半径。

表 2 夜视兼容照明近红外滤光片样品的颜色及 N_{RB} 值

Table 2 Color and NVIS Radiance of NIR absorbing filter sample for NVIS-compatible lighting

	Sample
Thickness /mm	0.70
u'	0.0833
v'	0.5644
N_{RB} Value	9.22×10^{-12}
Color	NVIS green A

由图 3 及表 2 可见,该夜视兼容近红外吸收滤光片样品的可见光区透过率为 30.2%,在近红外和部分可见光区域(600~930 nm)有强吸收,可以充分滤除掉光源发出的 625~930 nm 波段的光, N_B 值为 9.22×10^{-12} ,小于 1.7×10^{-10} ,满足夜视兼容光谱辐亮度的要求^[2] ($-1.0 \leq N_{RB} \leq 1.7 \times 10^{-10}$),颜色满足军标中规定的夜视绿 A(NVIS Green A)要求,该样品与美国 KORRY 公司产的夜视绿 A 滤光片的性能相当。

光谱辐亮度夜视兼容值和颜色是否满足军标中的要求是决定其是否可以用于夜视兼容照明技术的基本前提,而光稳定性能的好坏则是直接影响其实际应用寿命的重要因素。为了研究文中制备的夜视

兼容近红外滤光片的光稳定性能,本文采用功率为 500 W 的碘钨灯照射该夜视兼容近红外滤光片样品,每小时测试一次夜视兼容近红外滤光片样品的透射光谱,共测试 6 h,具体测试方法如 1.3 所述。不同光照时间下滤光片样品的透射光谱对比如图 4 所示,滤光片样品用碘钨灯照射前和照射 6 h 后的光谱辐亮度曲线对比如图 5 所示。

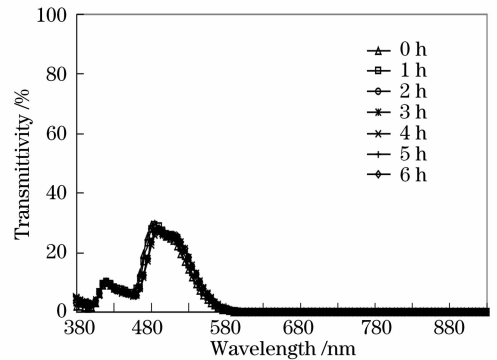


图 4 夜视兼容照明近红外吸收滤光片的光稳定性能

Fig. 4 Photostability of the NIR absorbing filter for NVIS-compatible lighting

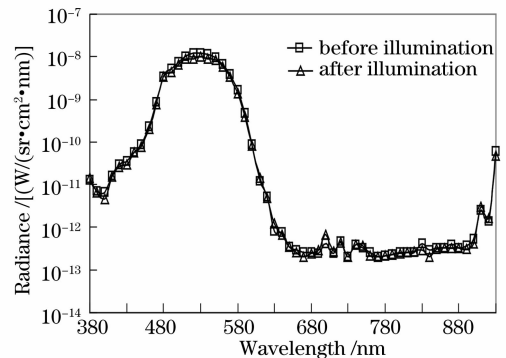


图 5 光照前后夜视兼容照明近红外吸收滤光片的光谱辐亮度曲线

Fig. 5 Spectral radiance of the NIR absorbing filter for NVIS-compatible lighting before and after illumination

由图 4 及图 5 可见,用碘钨灯照射 6 h 后,该夜视兼容近红外吸收滤光片样品的光稳定性性能较好,它在可见光区的透过率及在近红外区域的吸收宽度基本没有变化,光谱辐亮度曲线基本没有变化,碘钨灯照射 6 h 后样品的光谱辐亮度夜视兼容值基本没有变化。这是因为夜视兼容近红外吸收滤光片样品的光稳定性主要取决于掺杂的菁染料的光稳定性,由于菁染料处于固态基质状态下时,不像处于液态下时那么容易受到单线态氧的进攻,因此将菁染料掺杂在 PMMA 中或其他固体物质中时其耐光氧化性能较好,所以夜视兼容近红外吸收滤光片样品的光稳定性较好,其使用寿命长。

4 结 论

经研究发现,本实验室合成的此类菁染料具备应用于制备研究夜视兼容近红外吸收滤光片的潜力;随着菁染料掺杂量的增加,近红外吸收滤光片的可见光透过率逐渐降低,近红外吸收滤光片的近红外区域吸收宽度增大,光谱辐亮度夜视兼容值逐渐减小,朝着有利于满足夜视兼容光谱辐亮度要求的方向发展。

将此菁染料与普通透明塑料用染料透明黄 2G、透明蓝 AP-FW 配合使用,成功制备出颜色及光谱辐亮度均满足军标要求的夜视兼容近红外吸收滤光片,该近红外吸收滤光片还具有优异的光稳定性能。

参 考 文 献

- 1 Pan Wancong. *Foreign Military Low-Light-Level (LLL) Night Vision Equipment* [M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1991. 250
潘万聪. 国外军用微光夜视器材手册[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991. 250
- 2 MIL-STD-3009 Lighting, aircraft, night vision imaging system (NVIS) compatible[S]. Washington: D. C., U. S.; Department of Defense, 2001
- 3 John F. Rankoeski. Absorptive bandpass filters for NVIS compatible crewstations[C]. *Proc. SPIE*, 1986, **2622**: 38~47
- 4 Zheng Shenghu, Zuo Hongwei. Helicopter NVIS-compatible lighting system[C]. The 18th National Annual Conference on Helicopter, Kunming, Chinese Society of Aeronautics and Astronautics(CSAA), 2002. 182~188
郑圣虎,左宏为. 与夜视装备兼容的直升机照明系统[C]. 第十八届全国直升机年会论文, 2002. 182~188
- 5 Zhou Zhaoxing, Lian Zhigang, Zhang Xiaoqing. The compatible

- improvement of M И-17 helicopters illumination system night vision is studied[C]. *The 19th National Annual Conference on Helicopter*, 2003. 74~78
- 周肇兴,连志刚,张晓青. 米-17 直升机照明系统夜视兼容改进研究[C]. 第十九届全国直升机年会论文, 2003. 74~78
- 6 Zhong Jun, Sun Zhuang. Improvement researching of the active Z9 helicopter lighting system[C]. *The 21th National Annual Conference on Helicopter*, 2005. 217~224
- 钟 军,孙 状. 现役直九直升机照明系统夜视兼容改进研究[C]. 第二十一届全国直升机年会论文, 2005. 217~224
- 7 Duan Qian, Zou Ying. Study on preparation and properties of laser protective plastics[J]. *J. Changchun Inst. Opt. & Fine Mech.*, 1994, **17**(1): 15~18
段 潜,邹 颖. 激光防护塑料制备和性质的研究[J]. 长春光学精密机械学院学报, 1994, **17**(1): 15~18
- 8 Duan Qian, Wang Lijie, Zou Ying *et al.*. Study on multiwavelength laser radiation protection plastics[J]. *Chin. J. Lasers*, 1997, **A24**(5): 456~460
段 潜,王立杰,邹 颖等. 多波段激光防护塑料的研究[J]. 中国激光, 1997, **A24**(5): 456~460
- 9 Duan Qian, Liu Dajun, He Xingquan *et al.*. Study on near infrared waveband laser protection plastics[J]. *Laser J.*, 2001, **22**(6): 57~59
段 潜,刘大军,何兴权等. 近红外波段激光防护塑料的研究[J]. 激光杂志, 2001, **22**(6): 57~59
- 10 Wang Jidong, Wang Liqiu. Research progress on cyanine dye[J]. *www.gdchem.com*, 2007, **34**(2): 34~36
王继东,王丽秋. 菁染料的研究进展[J]. 广东化工, 2007, **34**(2): 34~36
- 11 Li Chunlan, Wang Lanying, Sun Guofeng *et al.*. Advance in study of the indocyanine dyes[J]. *Chin. J. Organic Chemistry*, 2006, **26**(4): 442~453
李春兰,王兰英,孙国峰等. 吡啶菁染料的研究进展[J]. 有机化学, 2006, **26**(4): 442~453
- 12 Yu Kaichao, Jin Lin, Cheng Hong. Advances of study in the heptamethine cyanine dyes[J]. *Chin. J. Synthetic Chemistry*, 2004, **12**(1): 38~42, 68
俞开潮,金 玲,程 红. 七甲川花菁染料的研究进展[J]. 合成化学, 2004, **12**(1): 38~42, 68
- 13 Cheng Haifeng, Men Jinfeng, Liu Shili *et al.*. The preparation of near infrared absorbing filter[J]. *Infrared Technology*, 2006, **28**(10): 591~593
程海峰,门金凤,刘世利等. 吸收型近红外滤光片的制备[J]. 红外技术, 2006, **28**(10): 591~593
- 14 Narayanan N, Patonay G. A new method for the synthesis of heptamethine cyanine dyes; synthesis of new infrared fluorescent labels[J]. *J. Org. Chem.*, 1995, **60**: 2391~2395
- 15 Xiuying Chen, Xiaojun Peng, Aijun Cui *et al.*. Photostabilities of novel heptamethine 3H-indolenine cyanine dyes with different N-substituents [J]. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, (181): 79~85
- 16 Roy S. Berns. *Theory on Color Technology* [M]. Li Xiaomei, Ma Ru *et al.* transl., Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 225~227
Roy S. Berns. 颜色技术原理[M]. 李小梅,马 如,陈立荣等译,北京: 化学工业出版社, 2002. 225~227