

Lucyna HEMKA
Lech PIOTROWSKI

DESTRUKCYJNE ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA UV Z POSZCZEGÓLNYCH PODZAKRESÓW WIDMOWYCH NA MATERIAŁY OPTYCZNE

STRESZCZENIE *W artykule przedstawiono wyniki prac eksperymentalnych prowadzonych w celu zbadania procesów destrukcyjnego oddziaływania na materiały optyczne promieniowania UV z poszczególnych podzakresów widmowych (UVA, UVB, UVC). Zbadano i przeanalizowano zmiany w czasie współczynnika przepuszczania oraz parametrów barwowych trzech rodzajów filtrów barwnych Schotta, soczewki, okularów będących elementem wyposażenia kabiny solarnej oraz próbki szkła boro-krzemowego.*

Słowa kluczowe: *destruktywne oddziaływanie UV, materiały optyczne, filtry barwne, szkło*

1. WSTĘP

Pod nazwą promieniowanie ultrafioletowe (UV) tradycyjnie rozumie się promieniowanie elektromagnetyczne z podzakresu 100-400 nm, czyli obszar widmowy o długości fali krótszej niż światło widzialne i dłuższej niż promieniowanie rentgenowskie.

dr Lucyna HEMKA

e-mail: l.hemka@iel.waw.pl

Zakład Techniki Świetlnej i Promieniowania Optycznego,
Instytut Elektrotechniki

inż. Lech PIOTROWSKI

e-mail: l.piotrowski@iel.waw.pl

Zespół Laboratoriów Instytutu Elektrotechniki w Warszawie

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 256, 2012

Ze względów na skutki oddziaływania, promieniowanie ultrafioletowe dzieli się na trzy podzakresy:

- UVC – długość fali 200-280 nm;
- UVB – długość fali 280-315 nm;
- UVA – długość fali 315-400 nm.

Powszechnie znanym faktem jest zjawisko inicjowania i w znacznym stopniu przyspieszania procesu starzenia materiałów, jako wynik długotrwałego oddziaływania na nie promieniowaniem UV.

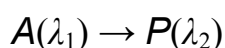
Procesy te są wywoływane reakcją chemiczną zachodzącą wewnątrz materiałów, które prowadzą do zmiany w budowie jego struktury. Przekształcenia wewnętrzne powodują znaczne zmiany parametrów fizykochemicznych i technicznych tworzywa. Staje się ono mniej plastyczne, bardziej kruche, łatwiej pęka, rozrywa się, traci transparentność, zmienia barwę itp. Większość badań naukowych dotyczących zagadnienia oddziaływania promieniowania UV na materiały skupia się jednak na poznaniu i opisanu destruktywnego oddziaływania promieniowania optycznego na tworzywa sztuczne. Dzięki temu procesy te zostały w znacznym stopniu poznane, a metody ich badań szczegółowo opisane w literaturze. Mniejszym zainteresowaniem cieszą się procesy poznawcze związane z oddziaływaniem promieniowania UV na materiały nieorganiczne. Spowodowane jest to najprawdopodobniej znacznie mniejszym zastosowaniem praktycznym tego typu materiałów w porównaniu z wszechobecnymi polimerami. Tymczasem np. w laboratoriach zajmujących się badaniami promieniowania optycznego pojawia się problem destruktywnego oddziaływania promieniowania UV na elementy optyczne, takie jak: filtry szklane, pryzmaty, soczewki itp. Wstępnym badaniom oddziaływania promieniowania UV z poszczególnych podzakresów widmowych został poświęcony niniejszy artykuł.

2. PROCESY FOTOCHROMIZMU – PODSTAWY TEORETYCZNE

Szkło to stan skupienia charakteryzujący się własnościami reologicznymi zbliżonymi do ciała krystalicznego, w którym nie występuje uporządkowanie dalekiego zasięgu (zwykle przyjmuje się że uporządkowanie jest dalekiego zasięgu, gdy regularne struktury w materiale występują na odległościach nie mniejszych niż 100-200 nm), a jedynie lokalne zagęszczenia materii zwane domenami lub klastrami, w których aniony krzemo-tlenowe są w jakiś sposób wzajemnie zorientowane. Rozmiary tych obszarów nie przekraczają jednak

2 nm. Cząsteczki w takich mikroobszarach ułożone są w koordynacji takiej, jak wynika z rzeczywistej budowy komórki elementarnej danego kryształu, jednak odległości pomiędzy molekułami nie zostały zachowane, przez co komórka staje się zdeformowana. Taki stan rzeczy znajduje odzwierciedlenie we właściwościach szkielek. Ponieważ molekuły nie znajdują się na swoich miejscach, nie są w stanie minimum energetycznego. Ponieważ każdy z atomów tworzących szkło nieustannie dąży do minimum, stan szklisty uznawany jest za stan metastabilny. Z punktu widzenia termodynamiki, szkło jest materiałem nietrwałym, ponieważ stan energetyczny sieci amorficznej jest wyższy od jej krystalicznego odpowiednika. Z tego względu każde szkło wykazuje dążność do krystalizacji, ale bez udziału czynników zewnętrznych dochodzi do niej bardzo rzadko z powodu lepkości, której wartość w warunkach normalnych dla każdego ze stanów jest jednakowa.

Fotochromizm to odwracalny proces chemiczny indukowany przez promieniowanie elektromagnetyczne, którego efektem jest zmiana pewnych fizycznych właściwości substancji. Występuje w różnych materiałach, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych, ciałach stałych (amorficznych i krystalicznych) oraz cieczach. Według fizyki kwantowej, fotochromizm jest odwracalną transformacją między dwoma stanami, indukowaną w jednym lub dwóch kierunkach przez promieniowanie elektromagnetyczne. Termodynamicznie stabilna forma wyjściowa A przechodzi w fotoprodukt P pod wpływem oddziałującego promieniowania.



Zwykle fotoprodukt P ma co najmniej jedno pasmo absorpcji w obszarze bardziej długofalowym niż pasmo absorpcji formy A . Zmiany, jakie zachodzą w układzie fotochromowym, to nie tylko zmiany widm absorpcji i emisji form A i P , ale także przenikalności elektrycznej, współczynnika załamania i odbicia oraz innych własności fizycznych. Szczegółowy mechanizm reakcji fotochromowej obejmuje co najmniej jeden stan wzbudzony A , zwykle jest to wzbudzony stan elektronowy A^+ . Jeżeli proces powstaje jednofotonowo, to forma fotochromowa P powstaje albo ze wzbudzonego stanu singletowego, albo ze wzbudzonego stanu tripletowego, albo z obu jednocześnie.

Reakcja odwrótne może zachodzić termicznie (fotochromizm typu T) albo fotochemicznie (fotochromizm typu P). Często dominującej reakcji termicznej towarzyszy reakcja fotochemiczna. Fotochromizm sam w sobie jest zjawiskiem nieniszczącym, ale często reakcji fotochemicznej towarzyszą uboczne reakcje powodujące fotodegradację. Związane jest to z tym, że reakcji fotochemicznej towarzyszy przegrupowanie wiązań chemicznych. Ogranicza to liczbę cykli reakcji fotochromowej. Taka utrata zdolności fotochromowych w czasie nazwana

jest zmęczeniem materiału. Jeśli stopień degradacji w ciągu jednego cyklu wynosi x , to ułamek niezdegradowanych cząstek po n cyklach dany jest wzorem:

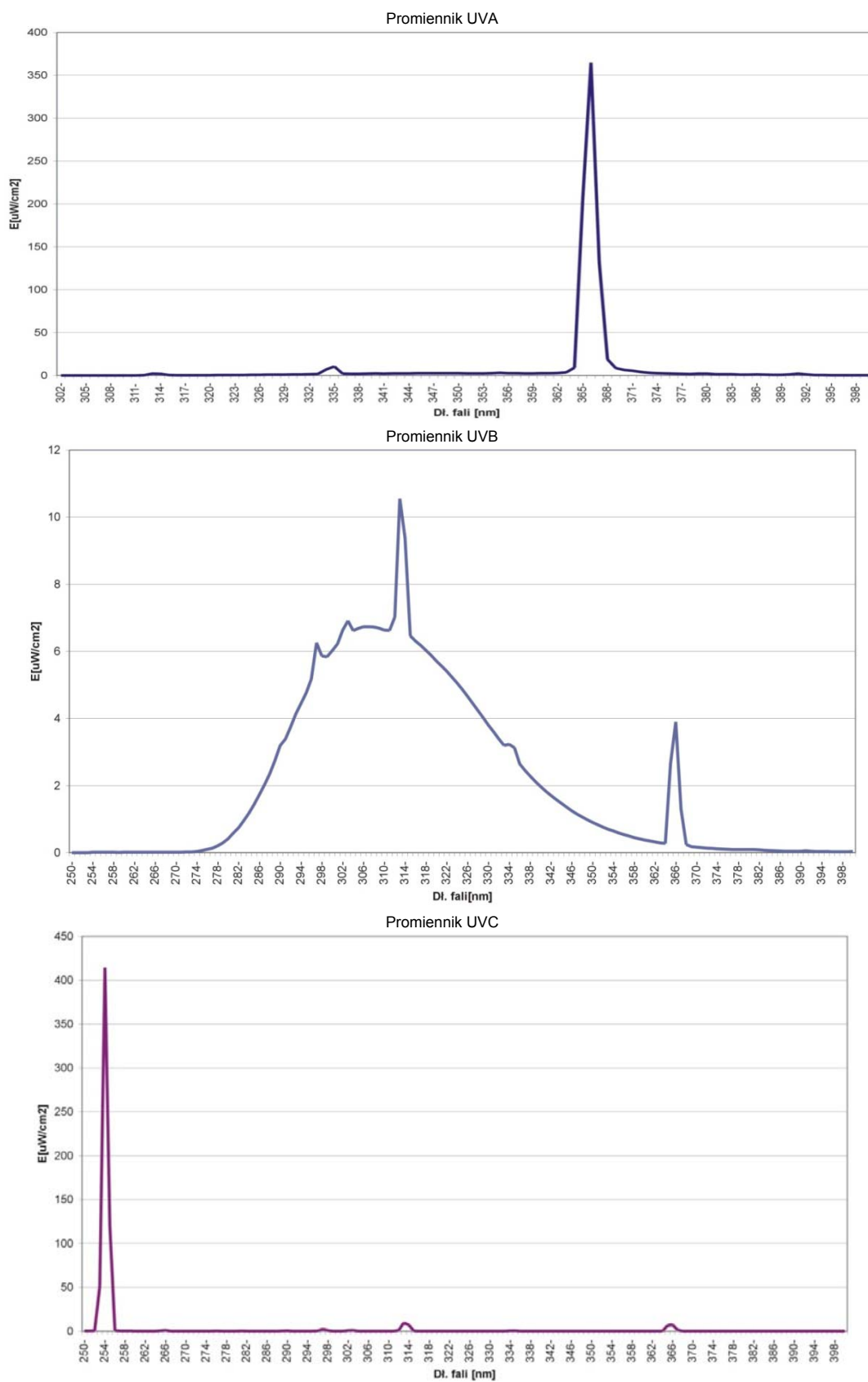
$$y = (1 - x)^n$$

Nieorganiczne materiały wykazujące fotochromizm są zwykle izolatorami lub półprzewodnikami. Optyczne wzbudzenie tych materiałów fotonami o energii pasma wzbronionego prowadzi do utworzenia metatrwałych centrów, które pochłaniają światło z zakresu widzialnego, dając w efekcie zmianę barwy. Zjawisko fotochromizmu jest słabo poznane. Istotny postęp w dziedzinie zastosowań układów fotochromowych może nastąpić dopiero po dobrym poznaniu i zrozumieniu całego cyklu fotochromowego i procesów prowadzących do fotodegradacji oraz skutecznych sposobów ich eliminacji.

3. OPIS EKSPERYMENTU

W celu poznania wpływu destruktywnego oddziaływania promieniowania UV z poszczególnych podzakresów widmowych, na szklane materiały laboratoryjne przygotowano trzy zestawy próbek materiałów optycznych najczęściej narażanych w praktyce na działanie promieniowania UV. Działaniu promieniowania z zakresu UVA (315-400 nm) poddano trzy rodzaje filtrów barwnych Schotta o grubości 1 mm: UG7, RG5 i BG20, soczewkę z okularów optycznych oraz okulary przeznaczone do ochrony oczu w trakcie seansu w solariach. Działaniu promieniowania z podzakresu UVB (280-315 nm) poddano trzy rodzaje filtrów barwnych Schotta o grubości 1 mm: UG7, RG5 i BG20 oraz próbkę szkła twardego krzemowo-borowego. Natomiast promieniowaniem z podzakresu UVC działano na trzy rodzaje filtrów barwnych Schotta o grubości 1 mm: UG7 (grubość 2 mm), RG5 i BG20 oraz próbkę szkła krzemowo-wapniowego.

Jako naświetlacze zastosowano oprawy z odbłyśnikami aluminiowymi, kształtującymi wiązkę promieniowania, wyposażone w promienniki ultrafioletu emitujące UV w poszczególnych podzakresach widmowych. Jako promiennik emitujący promieniowanie UVA zastosowano lampę rtęciową w szkłe Wooda o mocy elektrycznej 125 W. Natężenie napromienienia na powierzchni badanych próbek wynosiło: $895,96 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Jako źródło UVB służyły dwa promienniki 9 W o wartości natężenia napromienienia $310,97 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Źródłem promieniowania z podzakresu UVC był promiennik 20 W o natężeniu napromienienia na badanej powierzchni $636,25 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Rozkłady widmowe poszczególnych źródeł promieniowania przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Rozkłady widmowe zastosowanych w próbach odpornościowych źródeł promieniowania UV w poszczególnych podzakresach widmowych

Celem eksperymentu było zbadanie zmian pod wpływem promieniowania UV współczynnika transmisji całkowitego i widmowego poszczególnych próbek w obszarze widmowym UV i VIS oraz, w przypadku filtrów barwnych, parametrów barwowych.

Założone w eksperymencie parametry badano metodą spektrometryczną przed rozpoczęciem prób, po 100 h i po 200 h naświetlania promieniowaniem UV w poszczególnych podzakresach widmowych. W celu sprawdzenia odwracalności reakcji fotochromicznej i wyznaczenia stopnia fotodegradacji, pomiary wykonywano dwukrotnie: bezpośrednio po ustaniu narażania i po 24 h.

Wyniki prób przedstawiono w poszczególnych tabelach wyników.

TABELA 1

Zmiana całkowitego współczynnika transmisji próbek w czasie pod wpływem promieniowania UVA

Promieniowanie z podzakresu widmowego UVA (315-400 nm)			
Badany materiał	Całkowity współczynnik transmisji τ po czasie naświetlania równym		
	0 h	100 h	200 h
Filtr Schotta UG7	0,08	0,03	0,02
Filtr Schotta BG20	0,56	0,43	0,43
Filtr Schotta RG5	0,86	0,72	0,70
Soczewka okularów optycznych	0,84	0,83	0,83
Okulary przeznaczone do użytkowania w solarium	0,11	0,11	0,11

TABELA 2

Zmiana całkowitego współczynnika transmisji próbek w czasie pod wpływem promieniowania UVB

Promieniowanie z podzakresu widmowego UVB (280-315 nm)			
Badany materiał	Całkowity współczynnik transmisji τ po czasie naświetlania równym		
	0 h	100 h	200 h
Filtr Schotta UG7	0,02	0,02	0,02
Filtr Schotta BG20	0,57	0,44	0,41
Filtr Schotta RG5	0,71	0,68	0,64
Szkło borowo-krzemowe	0,85	0,82	0,79

TABELA 3

Zmiana całkowitego współczynnika transmisji próbek w czasie pod wpływem promieniowania UVC

Promieniowanie z podzakresu widmowego UVC (250-280 nm)			
Badany materiał	Całkowity współczynnik transmisji τ po czasie naświetlania równym		
	0 h	100 h	200 h
Filtr Schotta UG7	0,003	0,003	0,003
Filtr Schotta BG20	0,52	0,48	0,41
Filtr Schotta RG5	0,85	0,72	0,69

4. WPŁYW ODDZIAŁYWANIA PROMIENIOWANIA UV NA PARAMETRY BARWOWE BADANYCH PRÓBEK MATERIAŁÓW

Zmianę parametrów barwowych zbadano dla trzech typów filtrów barwnych poddanych procesowi naświetlania ultrafioletem UVA, UVB i UVC. Aby zbadać wpływ naświetlania promieniowaniem UV na zmianę parametrów barwowych badanych próbek, zastosowano kolorymetryczne metody oceny zmiany barwy. W tym celu, opierając się na widmowych rozkładach współczynnika odbicia, wyznaczono składowe i współrzędne trójchromatyczne (X, Y, Z, x, y, z), opisujące przestrzeń barw w układzie nieeuklidesowym. Składowe trójchromatyczne zostały wykorzystane do obliczenia różnic barwy powstałej w wyniku długotrwałego działania UV, natomiast wartości współrzędnych chromatyczności pozwalają na wyznaczenie punktów chromatyczności próbek po różnym okresie naświetlania na trójkącie kolorów.

TABELA 4

Zmiana parametrów barwowych filtra barwnego RG5 w czasie, pod wpływem oddziaływania promieniowania UV z poszczególnych podzakresów widmowych

	Zakres promieniowania	Czas naświetlania	L	a	b	ΔE
	Filtr RG5	UVA	0 h	1	159,7	185,8
100 h			1	160,3	186,0	0,59
200 h			1	159,8	185,8	0,08
UVB		0 h	1	161,2	186,1	–
		100 h	1	160,09	185,93	1,19
		200 h	1	161,49	186,21	0,23
UVC		0 h	1	158,21	185,6	–
		100 h	1	158,4	185,6	0,23
		200 h	1	178,9	184,9	2,76

TABELA 5

Zmiana parametrów barwowych filtra barwnego BG20 w czasie, pod wpływem oddziaływania promieniowania UV z poszczególnych podzakresów widmowych

Filtr BG20	Zakres promieniowania	Czas naświetlania	L	a	b	ΔE
	UVA	0 h	1	12,57	20,75	–
100 h		1	13,36	19,13	1,80	
200 h		1	12,79	18,95	1,81	
UVB	0 h	1	10,46	17,66	–	
	100 h	1	9,97	19,76	1,16	
	200 h	1	9,96	18,82	1,27	
UVC	0 h	1	12,96	18,99	–	
	100 h	1	12,54	18,91	0,16	
	200 h	1	12,8	18,43	0,57	

TABELA 6

Zmiana parametrów barwowych filtra barwnego UG7 w czasie, pod wpływem oddziaływania promieniowania UV z poszczególnych podzakresów widmowych

Filtr UG7	Zakres promieniowania	Czas naświetlania	L	a	b	ΔE
	UVA	0 h	1	131,5	42,55	–
100 h		1	160,4	47,68	29,34	
200 h		1	188,8	26,72	59,52	
UVB	0 h	1	174,5	43,06	–	
	100 h	1	182,0	36,37	10,0	
	200 h	1	182,2	32,57	13,0	
UVC	0 h	1	346,1	248,5	–	
	100 h	1	384,2	292,8	58,4	
	200 h	1	314,6	210,2	49,5	

5. PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, co następuje:

- promieniowanie UV z różnych podzakresów w różnym stopniu oddziałuje na materiały optyczne;
- występowanie trwałych, nieodwracalnych zmian fotodegeneracyjnych badanych próbek poddanych procesowi działania promieniowania z podzakresów widmowych UVB i UVC;

- najsilniejszy wpływ na wartość współczynnika transmisji oraz zmiany parametrów kolorymetrycznych wywiera krótkofalowe promieniowanie UVC;
- oddziaływanie promieniowania z obszaru krótkofalowego (UVC i UVB) powodowało spadek zdolności transmisyjnych badanych materiałów o 25 do 30% oraz zmianę barwy rzędu 20 jednostek CIELAB.

Nie stwierdzono znaczącego wpływu promieniowania UVA na badane materiały.

Dalsze badania nad procesami fotodegradacji, poza wartościami poznawczymi, mają duże znaczenie w praktyce pomiarowej (eliminacja błędów wynikających z fotodegradacji szklanych elementów głowic pomiarowych) oraz technologii wytwarzania wyładowczych źródeł światła.

LITERATURA

1. Fischer R.M.: SAE Technical Paper Series, No 84 1022 (1984).
2. Katalog firmy Ultra Light „UV – Radiation-Sensor UVS1000: Selective Spectral Sensors for Optimal Monitoring and Control of your Curing Process”.
3. Mielicki J.: Zarys wiadomości o barwie, Fundacja Polskiej Kolorystyki, Łódź, 1997.
4. Norma DIN 5031 Teil 10: Strahlungphysik im Optischen Bereich und Lichttechnik.
5. PN-91/E-04042/01 Pomiary promieniowania optycznego. Pomiary kolorymetryczne. Postanowienia ogólne.
6. PN-91/E-04042/03 Pomiary promieniowania optycznego. Pomiary kolorymetryczne. Metody wyznaczania charakterystyk widmowych i kolorymetrycznych źródeł światła.
7. PN-91/E-04042/02 Pomiary promieniowania optycznego. Pomiary kolorymetryczne. Iluminanty i źródła normalne.
8. Polska Norma PN79/T-06588 Promieniowanie nadfioletowe. Nazwy, określenia, jednostki.
9. PN-EN ISO 4892-2 Tworzywa sztuczne. Metody ekspozycji na laboratoryjne źródła światła, cz. 2, Źródła ksenonowe o wyładowaniu łukowym.
10. PN-EN ISO 4892 Tworzywa sztuczne. Metody ekspozycji na laboratoryjne źródła światła. Ark. 1-3.
11. PN-EN ISO 179-1 Tworzywa sztuczne. Oznaczenie odporności metodą Charpiego.
12. PrPN-ISO 11507 Farby i lakiery. Ekspozycja powłok lakierowych na sztuczne działanie atmosferyczne. Ekspozycja na promieniowanie fluorescencyjne UV i wodę.
13. Publikacja CIE 15.2 – 1986 “Colorimetry”.

THE DESTRUCTIVE EFFECTS OF UV RADIATION
WITH DIFFERENT SPECTRAL SUB-BANDS
IN OPTICAL MATERIALS

Lucyna HEMKA
Lech PIOTROWSKI

ABSTRACT *The paper presents results of experimental work carried out to investigate the impact of destructive processes in UV optical materials from each sub-spectrum (UVA, UVB and UVC). Examined and analyzed the changes in time and the transmission factor of three types of parameters Kelvin Schott color filters, lenses, glasses that are part of indoor tanning equipment and samples cabs boro-silicateglass.*

Keywords: *destructive effects of UV, optical materials, color filters, glass*