

Adam POŚCIK
Janusz KUBRAK
Ludomir WŁODARSKI

BARWNIKI FOTOCHROMOWE, INTERFERENCJA ŚWIATŁA I AUTOMATYCZNE FILTRY SPAWALNICZE

STRESZCZENIE *Analizowano możliwości skonstruowania aktywnych filtrów spawalniczych przez zastosowanie barwników fotochromowych. Organiczne barwniki fotochromowe charakteryzują się bardzo szybką intermolekularną reakcją otwarcia pierścienia na skutek oddziaływania promieniowania UV. Reakcji tej towarzyszy przesunięcie maksimum absorpcji z obszaru UV do pasma widzialnego. Zjawisko to zostało wykorzystane do skonstruowania aktywnego filtra spawalniczego. Dodatkowo w celu modyfikacji własności optycznych aktywnego filtra w zakresie VIS-NIR, zastosowano absorpcyjno interferencyjne blokady promieniowania nie absorbowanego przez barwnik. W wyniku uzyskano szybki filtr aktywny zmieniający transmitancję w czasie poniżej 0,1 ms.*

Słowa kluczowe: *barwniki organiczne, filtry interferencyjne, reakcje fotochemiczne*

mgr inż. Adam POŚCIK
e-mail: adpos@ciop.lodz.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy
Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa

dr Janusz KUBRAK
dr Ludomir WŁODARSKI
e-mail: thinfilms@vigo.com.pl

VIGO SL Sp. z o.o., Warszawa

1. WSTĘP

Zagrożenia występujące w trakcie spawania elektrycznego związane z bardzo wysoką intensywnością emitowanego promieniowania ultrafioletowego, widzialnego i podczerwonego, wymuszają do stosowania osłon oczu wyposażonych w specjalne filtry optyczne.

Ponieważ promieniowanie widzialne emitowane przez łuki spawalnicze jest bardzo intensywne, konieczne jest stosowanie bardzo ciemnych filtrów, o współczynnikach przepuszczania światła od 0,16 % (stopień ochrony 8) do 0,0012 % (stopień ochrony 12). Zastosowanie tak ciemnych filtrów uniemożliwia obserwację spawanego przedmiotu, przed zajarzeniem łuku spawalniczego, a w konsekwencji wymusza konieczność podglądania procesu spawania, w momencie zajarzenia łuku. Jedną z konsekwencji tego krótkotrwałego olśnienia jest powstawanie zaćmy – choroby zawodowej spawaczy. Skutecznym rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie automatycznych filtrów spawalniczych charakteryzujących się zmiennym stopniem ochrony od 3 lub 4 w stanie jasnym, od 9 do 13 w stanie ciemnym. Dostępne obecnie na rynku filtry tego typu zbudowane z ekranu ciekłokrystalicznego, ogniw słonecznych, modułu elektronicznego, detektorów reagujących na zajarzenie łuku spawalniczego charakteryzują się wysoką ceną i są dostępne jedynie dla nielicznej grupy spawaczy. Zatem podjęto badania zmierzające do opracowania rozwiązań aktywnych filtrów spawalniczych, wykorzystujących reakcje fotochromowe, które wykazują barwniki organiczne. Rozwiązanie takie nie wymagające konieczności stosowania modułów elektronicznych, detekcyjnych i drogich układów ciekłokrystalicznych, może znacznie zwiększyć dostępność automatycznych filtrów spawalniczych

Atutem filtrów fotochromowych jest ich szybsza reakcja na zajarzenie łuku spawalniczego w stosunku do automatycznych filtrów oraz brak wpływu temperatury otoczenia na szybkość działania filtra.

2. BARWNIKI ORGANICZNE, FOTOCHROMIZM

Zjawisko fotochromizmu obserwuje się w wielu materiałach zarówno organicznych jak i nieorganicznych. Jest to zjawisko odwracalnego przejścia między dwoma stanami o istotnie różnych widmach absorpcji, indukowane przez promieniowanie elektromagnetyczne.

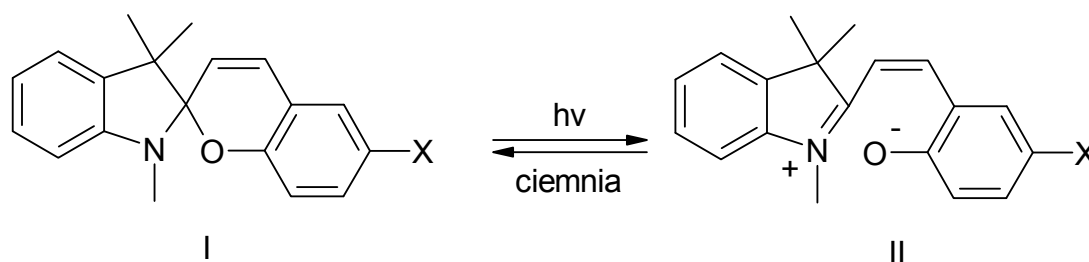
Kryteria wyboru związków do skonstruowania aktywnego filtra spawalniczego to możliwie największa zmiana właściwości spektralnych-absorpcji i możliwie najkrótszy czas reakcji. Poszukiwania pośród związków organicznych, których odmiany izomeryczne (tautomery) charakteryzują się bistabilnością, czyli występowaniem dwóch różnych stanów cząstki wymuszonych czynnikiem zewnętrznym, pozwoliły na wytypowanie grupy spełniającej te kryteria.

Otrzymane wyniki badań wskazują na barwniki z podstawnikiem nitrowym. Są to związki o strukturze, benzospiropiranów różniących się podstawnikami w pozycji 6 pierścienia benzenowego

2.1. Wyniki badań reakcji fotochemicznych

Fotochromowe barwniki organiczne o takich strukturach w rozpuszczalnikach niepolarnych charakteryzują się szybkością reakcji tautomeryzacji poniżej 0,5 ms dla reakcji zabarwiania oraz od 1s do 2 s dla reakcji odbarwiania. W wyniku reakcji tautomeryzacji następuje otwarcie pierścienia spiropiranu (rys. 1), któremu towarzyszy zmiana transmisji barwnika. Powstająca pod wpływem absorpcji promieniowania nadfioletowego cząsteczka zmienia swoje właściwości optyczne, przesuwając maksimum absorpcji z obszaru bliskiego nadfioletu do obszaru światła widzialnego.

Reakcja tautomeryzacji tego typu barwników jest procesem całkowicie odwracalnym oraz czułym na zmiany natężenia promieniowania nadfioletowego [1, 2]. W związku z czym barwniki te mogą znaleźć zastosowanie do wytwarzania filtrów spawalniczych.

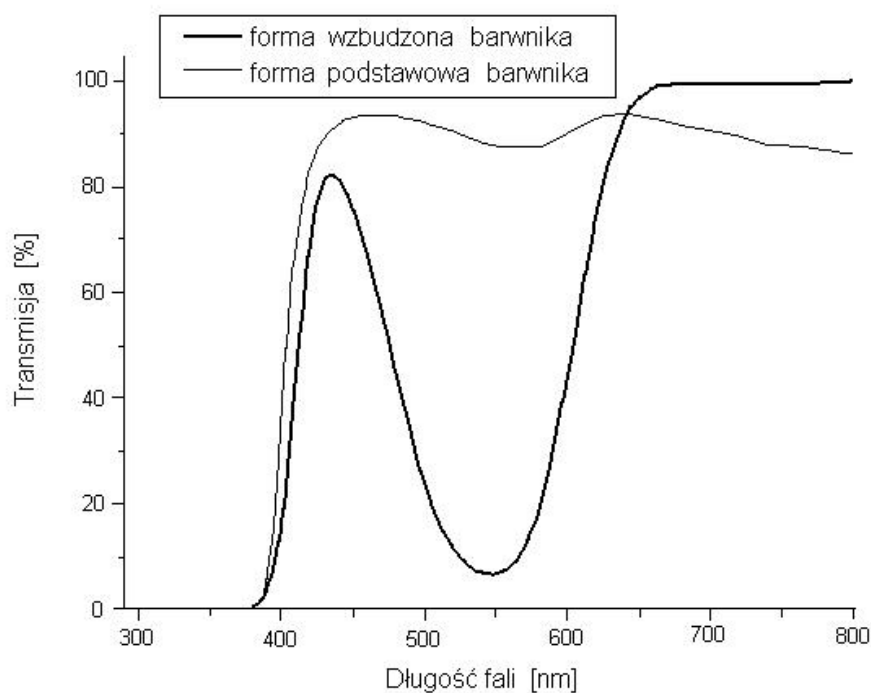


Rys. 1. Równanie reakcji tautomeryzacji beznospiropiranów (gdzie X = NO₂)

2.2. Parametry spektroskopowe

W celu ustalenia widm absorpcyjnych otrzymanych barwników w stanie podstawowym i wzbudzonym przeprowadzono eksperymenty polegające na

naświetlaniu barwników rozpuszczonych w wybranych rozpuszczalnikach. Doboru rozpuszczalników dokonano kierując się trwałością formy wzbudzonej barwnika. Odpowiednią homogeniczność roztworu uzyskano stosując mieszadła magnetyczne. Do wzbudzenia procesu fotochromowego wykorzystano lampę ksenonową. Widma absorpcyjne barwnika w stanie podstawowym i wzbudzo-
nym badano metodami spektrofotometrycznymi. Wykorzystano spektrofotometr z przystawką światłowodową o wysokiej dokładności fotometrycznej. Wstępne oceny kinetyki reakcji fotochemicznych wskazały na możliwość z podstawnikiem nitrowym. Krzywe transmisji podstawowej i wzbudzonej wybranego barwnika pokazuje rys. 2.



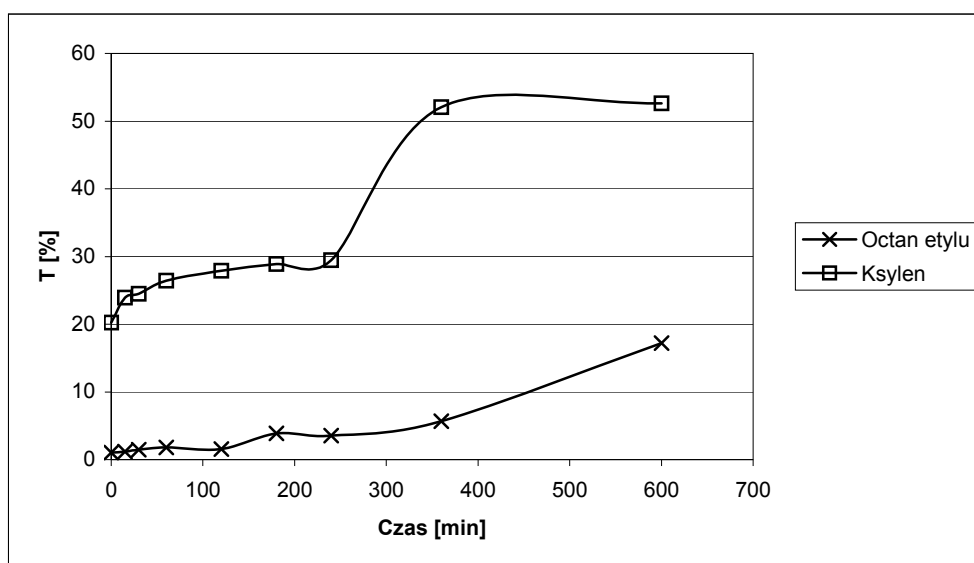
Rys. 2. Krzywa transmisji formy podstawowej i wzbudzonej 1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopirano-2,2'-indolu] w octanie etylu

2.3. Badania kinetyki reakcji

Przeprowadzone eksperymenty dotyczące kinetyki reakcji relaksacji w rozpuszczalnikach organicznych wykazały, że szybkość reakcji rośnie wraz ze zmniejszaniem się polarności rozpuszczalnika. Inne kryteria doboru to wysoka rozpuszczalność umożliwiająca uzyskanie odpowiedniej gęstości optycznej filtrów fotochromowych oraz stopień odporności rozpuszczonego barwnika na promieniowanie nadfioletowe.

Ponieważ jednym z najważniejszych czynników odpowiedzialnych za rozkład barwnika fotochromowego jest ozon [7], powstający w wyniku jonizacji powietrza zawartego w rozpuszczalniku, przeprowadzono próby polegające na usunięciu powietrza z rozpuszczalnika metodą mieszania ultradźwiękowego. Badane próbki poddawano naświetleniu. Pomiary transmisji prowadzono przy natężeniu oświetlenia $50 \text{ klx} \pm 1 \text{ klx}$. Wyniki badań dla dwóch wybranych z wielu rozpuszczalników zamieszczono na rys. 3.

Uzyskane wyniki wskazują, że odporność barwnika fotochromowego w roztworze octanu etylu wzrosła trzykrotnie, w stosunku do badania przeprowadzonego w roztworze zawierającym powietrze. Należy sądzić, że w przypadku hermetycznie zamkniętej kuwety, odporność ta będzie zdecydowanie większa. Ze względu na to właśnie rozpuszczalnik ten został wybrany do dalszych badań. Ponadto spełnia on kryterium dobrej rozpuszczalności barwnika, co umożliwi otrzymanie aktywnych filtrów spawalniczych o większym zakresie zmian współczynników przepuszczania światła.



Rys. 3. Zmiana transmisji roztworów barwnika fotochromowego w funkcji czasu naświetlania po usunięciu powietrza.

3. PROBLEMY INTERFERENCYJNEGO KSZTAŁTOWANIA CHARAKTERYSTYKI FILTRU AUTOMATYCZNEGO

Analiza danych dotyczących rozkładu widmowego promieniowania łuków spawalniczych wykazała, że najbardziej intensywna emisja promieniowania

nadfioletowego występuje dla zakresu fal od 340 nm do 380 nm. W związku z tym aktywne filtry fotochromowe muszą reagować na promieniowanie nadfioletowe z tego zakresu, a powstająca pod wpływem absorpcji wzbudzona cząstka barwnika powinna wykazywać maksimum absorpcji w obszarze maksimum czułości oka ludzkiego. Ponieważ reakcja fotochromowa zachodzi pod wpływem absorpcji promieniowania UVA [3, 4] do konstrukcji modułu aktywnego niezbędne jest zastosowanie materiałów przepuszczających promieniowanie nadfioletowe.

Barwniki fotochromowe charakteryzują się absorpcją promieniowania widzialnego tylko w wąskim zakresie około 60 nm (rys. 2.). Zatem istnieje konieczność zastosowania filtrów pasmowych [7, 8] blokujących promieniowanie nieabsorbowane przez barwnik.

Właściwości selektywnego wydzielania promieniowania z możliwością wyboru dowolnej szerokości pasma przepuszczania wykazują filtry interferencyjne. Muszą one zatem blokować promieniowanie widzialne w zakresie od 380 nm do 780 nm za wyjątkiem pasma 530 nm do 570 nm. Transmitancja w tym zakresie nie powinna przekraczać 0,001 % (wartość określona w normie PN-EN 169:2004 [5] dla stopnia ochrony 12), natomiast dla zakresu od 530 nm – 570 nm powinna być maksymalna.

Promieniowaniu łuku spawalniczego towarzyszy intensywne promieniowanie podczerwone. W związku z tym, w konstrukcji filtra spawalniczego wskazane jest zastosowanie dodatkowego pasywnego filtra absorpcyjnego pochłaniającego promieniowanie w tym zakresie.

3.1. Moduł filtrujący aktywnego filtra spawalniczego

Powyższa analiza narzuca uwarunkowania dotyczące modułu filtrującego. Zatem w skład modułu powinny wchodzić:

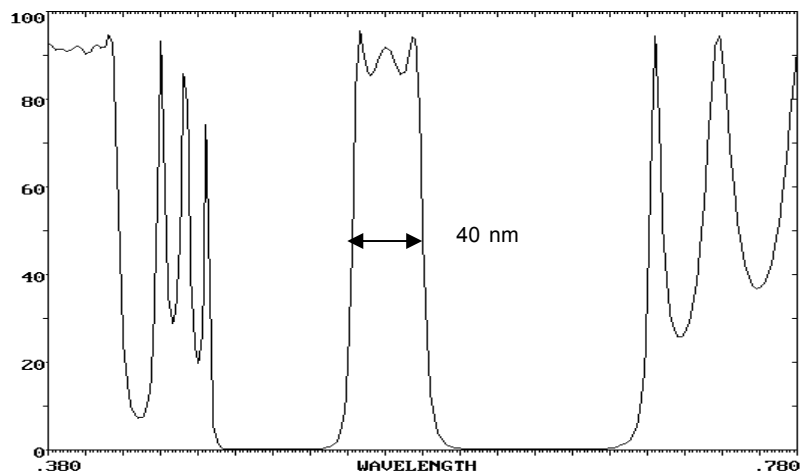
- zespół filtrów interferencyjnych przepuszczający pasmo 530-570 nm
- szklany filtr absorpcyjny

3.1.1. Filtr interferencyjny pasmowy

Do wykonania filtrów interferencyjnych, jako podłoże wykorzystano szklany filtr absorpcyjny – G. Materiały do wytworzenia powłok interferencyjnych to:

- TiO₂ – dwutlenek tytanu – materiał H o wysokim współczynniku załamania
- SiO₂ - kwarc - materiał L o niskim współczynniku załamania.

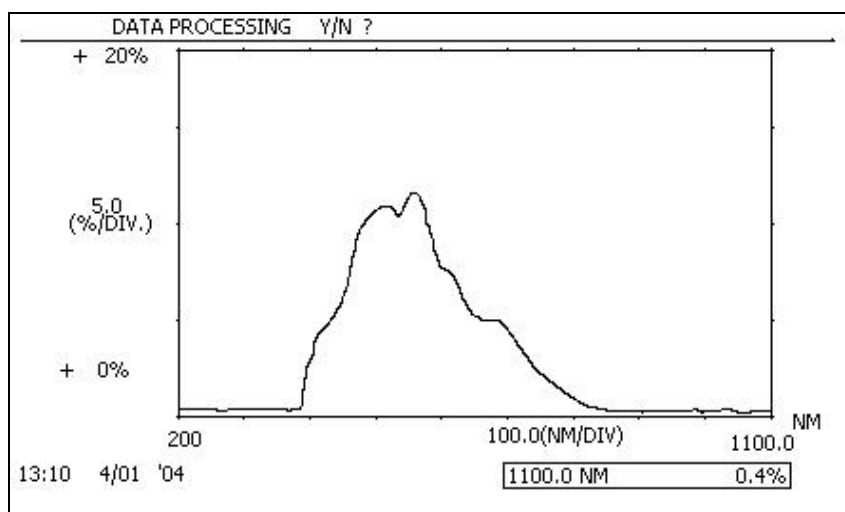
Nanoszenie warstw zrealizowano techniką reaktywnego naparowania w wysokiej próżni z zastosowaniem dział elektronowych. Uzyskaną krzywą transmisji filtra pasmowego i zapis konstrukcji filtra zamieszczono na rys. 4.



Rys. 4. Krzywa spektralna transmisji filtra interferencyjnego o szerokości pasmowej 40nm i konstrukcji: G (HLH2LHLHL)*4

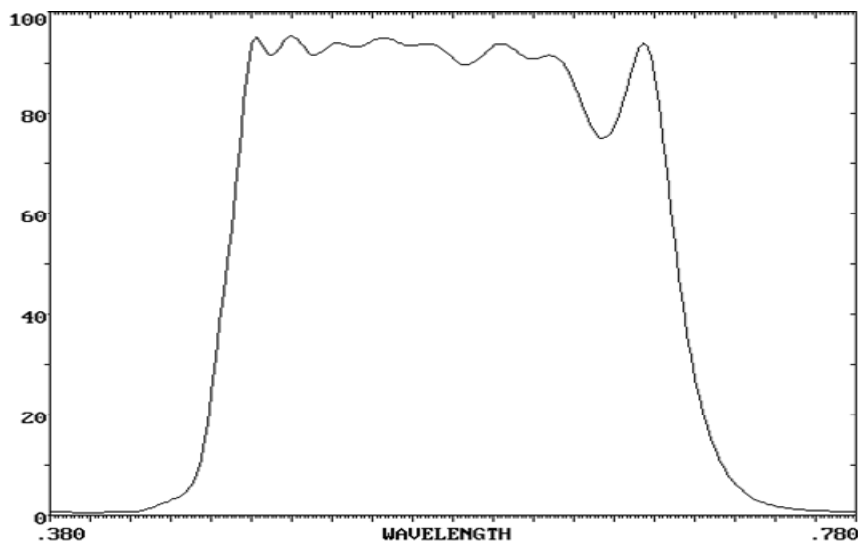
3.1.2. Filtr pochłaniający promieniowanie podczerwone i wspomagający filtr blokujący

Do wytworzenia prototypowej serii filtrów wykorzystano dostępne na rynku filtry spawalnicze typ ATHERMAL o stopniu ochrony 3 (rys. 5), o średnim współczynniku przepuszczania podczerwieni 0,75 %. Jednakże w zakresach



Rys. 5. Charakterystyka spektralna transmisji filtra absorpcyjnego

400-500 nm i 600-800 nm poziom blokowania promieniowania nie jest wystarczający. Do realizacji tego zadania przeznaczone są filtry interferencyjne pasmowy i filtr blokujący (rys. 6).



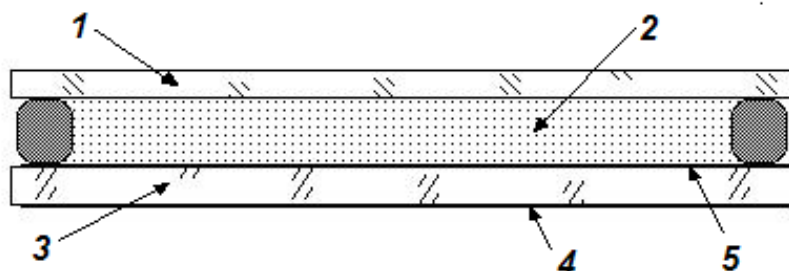
Rys. 6. Charakterystyka spektralna transmisji filtra blokującego o konstrukcji:
 $G .691(1.07H .107L)*7 .691(1.47H.67L.4H.44L)*1 .44(1.124 H.58L)*6 .44(.86H 1.63L)*1$

4. KONSTRUKCJA FOTOCROMOWYCH FILTRÓW SPAWALNICZYCH

Na podstawie analizy wymagań oraz uzyskanych wyników badań wytworzono modele fotochromowych filtrów spawalniczych. W skład zespołu tworzącego aktywny filtr spawalniczy wchodzi:

1. płytka szklana przepuszczająca promieniowanie wzbudzające
2. filtr fotochromowy wzbudzany promieniowaniem łuku spawalniczego;
3. szklany filtr absorpcyjny, pochłaniający promieniowanie podczerwone;
4. filtr interferencyjny pasmowy;
5. interferencyjny filtr typu short wave pass

Widok przekroju aktywnego filtra spawalniczego przedstawia rys. 7.



Rys. 7. Przekrój aktywnego filtra spawalniczego

Badania dynamiki reakcji odbarwiania wykazały, że szybkość przełączania filtru jest najwyższa w rozpuszczalnikach niepolarnych. W związku z tym filtr zbudowany jest w formie szklanej kuwety (rys. 7).

5. BADANIA PROTOTYPU

W celu weryfikacji własności filtru aktywnego przeprowadzono badania laboratoryjne odporności na promieniowanie nadfioletowe i określono widmowe współczynniki przepuszczania nadfioletu i podczerwieni. Ponadto wyznaczono współczynniki przepuszczania światła w stanie jasnym i ciemnym i czasy relaksacji aktywnych filtrów

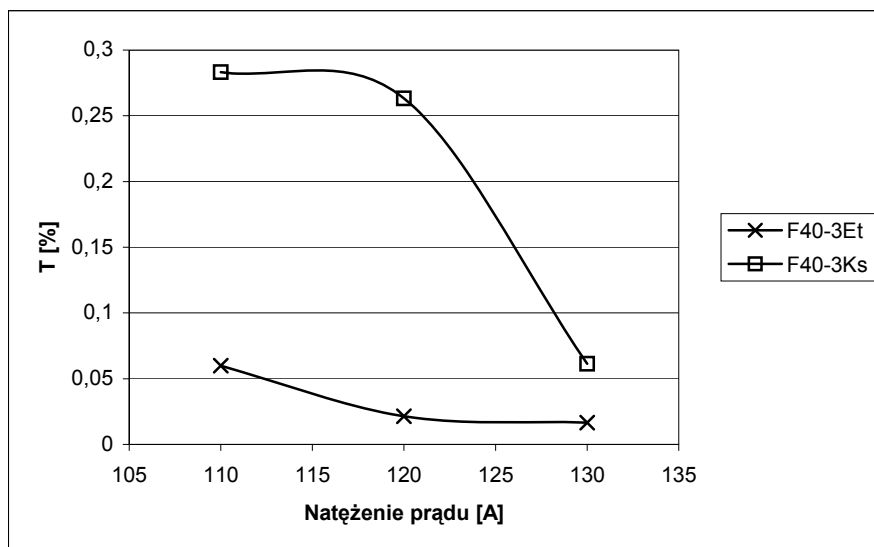
5.1. Badania współczynników przepuszczania aktywnych filtrów spawalniczych

Zmierzone wartości współczynnika przepuszczania światła w stanie jasnym filtru mieszczą się w granicach określonych dla stopnia ochrony 5. Średnie widmowe współczynniki przepuszczania podczerwieni filtrów mieszczą się w granicach określonych dla stopnia ochrony 10.

Współczynniki przepuszczania światła w stanie ciemnym zmierzono w warunkach ekspozycji na promieniowanie łuku spawalniczego. Badania przeprowadzono na filtrach zamontowanych w przyłbicy spawalniczej z zamontowaną zewnętrzną szybką ochronną.

Dla filtrów zawierających roztwór barwnika fotochromowego w octanie etylu uzyskane wartości współczynnika przepuszczania światła mieszczą się w granicach określonych odpowiednio dla stopnia ochrony 9 oraz 10. Wartości te są zgodne z normą PN-EN 169:2004.

Wyznaczono zależność współczynników przepuszczania od natężenia prądu spawania tzn. od intensywności promieniowania wzbudzającego. Wyniki pomiarów dla dwóch modeli filtrów zawierających roztwory barwnika w octanie etylu (filtr F40-3Et) oraz w ksylenie (filtr F40-3Ks) zamieszczono na rys. 8.



Rys. 8. Wartości współczynnika przepuszczania światła w zależności od natężenia prądu spawania dla odległości filtra od źródła spawania 0,3 m

5.2. Badania szybkości zaciemnienia fotochromowych filtrów spawalniczych

Do badania czasu zadziałania filtra aktywnego wykorzystano lampę błyskową o czasie trwania błysku lampy 3 ms. Jako detektor wykorzystano rezystor fotooptyczny połączony z oscyloskopem cyfrowym. Liniowość pracy detektora zapewniono przez zastosowanie filtra spawalniczego typu ATHERMAL o stopniu ochrony 10. Porównywano otrzymane charakterystyki zmian napięcia detektora w czasie wywołane błyskiem lampy dla filtra bez barwnika i z barwnikiem fotochromowym. Porównanie wskazuje, że czasy zadziałania filtra są poniżej 0,1 ms, a czas pełnego wytłumienia błysku następuje po 1,5 ms. Wyniki badań wykazały, że filtr spełnia wymagania normy PN-EN 379:2004 [6], w zakresie szybkości reakcji.

6. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że opracowane modele filtrów spełniają założenia i są zgodne z wymaganiami określonymi w normach PN-EN 169:2004 [5] i PN-EN 379:2004 [6]. Osiągnięcie znacznych szybkości reakcji zaciemniania, na poziomie 0.1ms gwarantuje skuteczną ochronę oczu przed szkodliwymi skutkami ośnienia świetlnego. Ponadto otrzymane filtry charakteryzują się odpowiednimi zakresami zmian współczynników przepuszczania światła w stanie podstawowym i w stanie wzbudzonym.

Atutem filtrów fotochromowych w stosunku do automatycznych filtrów spawalniczych, oprócz przewidywanych niższych kosztów wytwarzania, jest ich szybsza reakcja na zajarzenie łuku spawalniczego i brak wpływu temperatury otoczenia na szybkość działania filtru.

LITERATURA

1. Heller et al. Photochromic spiropyran compounds. United States Patent nr 4826977 05. 1989.
2. Kiesswetter R., Pustet N., Brandl F., Mannschreck A.: 6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2-indoline]: ist thermal enantiomerization and the equilibration with ist merocyanine Tethaedron Asymmetry 10 1999 p. 4677-4687.
3. Kumar Anil: Photochromic spiro(indoline)fuoranthoxazine compounds United States Patent nr 5808063 09. 1998
4. Kwak at al.: Photochromic spiro(indoline)bezoxazines United States Patent nr 48165184 03. 1989
5. PN-EN 169:2004 Ochrona indywidualna oczu. Filtry spawalnicze i filtry dla technik pokrewnych. Wymagania dotyczące współczynnika przepuszczania i zalecane stosowanie.
6. PN-EN 379:2004 Ochrona indywidualna oczu. Automatyczne filtry spawalnicze.
7. Van Gemert at al.: Photochromic spiro(indoline)naphtoxazine compounds United States Patent nr 5405958 11. 1995
8. Interference Filter handbook - Visible and ultraviolet filters, Optical Coating Laboratory Inc.,1991
9. H. Agnes MacLeod: Thin - Film Optical Filters, -Third Edition

Rękopis dostarczono, dnia 31.08.2006 r.

PHOTOCHROMIC DYES,
LIGHT INTERFERENCE
AND AUTOMATIC WELDING FILTERS

A. POŚCIK, J. KUBRAK,
L. WŁODARSKI

ABSTRACT *The possibility to create a new construction of active welding filters, with photochromic dyes were analyzed.*

Photochromic organic dyes are characterized by very fast intermolecular reaction of ring opening, caused by UV radiation. This reaction of ring opening is accompanied by shifting maximum of absorption from UV to visible region. This phenomenon makes it possible to create active welding filters.

Additionally the interference absorbing filters should be used for modification of optical properties of active filters. These filters are responsible for blocking of the visible and NIR radiation which is not absorbed by photochromic dyes.

In result the fast welding filters were obtained, changing luminous transmittance in time below 0,1 ms.