

УДК 666.266.72

## ФОТОХРОМНЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ОФТАЛЬМОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

И. А. ЛЕВИЦКИЙ<sup>†</sup>, Л. Ф. ПАПКО, Т. В. ЛУКАШАНЕЦ, М. В. ДЯДЕНКО

УО «Белорусский государственный технологический университет», ул. Свердлова, 13а, 220050 г. Минск, Беларусь.

*Представлены результаты разработки фотохромных стекол на основе системы  $Na_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ , активированных галогенидами меди. Для активации обратимого фотоэффекта при воздействии ультрафиолетового излучения необходима предварительная термическая обработка стекол при температуре  $600 \pm 5$  °С. Образование нанокристаллов меди  $(Cu^0)_n$  по всему объему стеклоизделия происходит на границах раздела стекловидных фаз при формировании ликвационной структуры.*

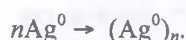
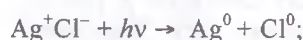
### Введение

Регулирование светопропускания стеклянных изделий различного назначения в зависимости от интенсивности солнечного излучения позволяет существенно расширить их функциональные возможности и улучшить эксплуатационные характеристики. При остеклении зданий эта проблема решается главным образом за счет нанесения многослойных пленочных покрытий на листовое стекло. В случае изделий офтальмологического назначения более приемлемо использование фотохромных стекол, которые обладают способностью темнеть при облучении ультрафиолетовым или коротковолновым видимым светом и просветляться после прекращения облучения. При этом фотохромные линзы выполняют сразу несколько важных функций: создают оптимальную для комфортного ощущения глаз степень затемнения, способствуют улучшению контрастности зрения, защищают глаза от агрессии ультрафиолетового (УФ) излучения, корректируют зрение.

В настоящее время для изготовления изделий офтальмологического назначения используются стеклянные (минеральные) и полимерные материалы. Минеральные фотохромные линзы по сравнению с полимерными являются более прочными, устойчивыми к образованию царапин, характеризуются химической стойкостью к жидким средам. Это предотвращает разрушение активных фотокомпонентов, распределенных в матрице стекла, что обеспечивает более высокую стабильность фотохромных свойств во времени [1].

Эффект фотохромизма достигается за счет фотолиза галогенидов серебра либо меди при воз-

действии ультрафиолетового излучения на стекло. Светочувствительные соединения образуют в стекле мелкодисперсную фазу, например нанокристаллы серебра  $(Ag^0)_n$  размером до 100 нм, распределенную по всему объему стекла. Фотолиз светочувствительных соединений и образование центров окраски осуществляется при воздействии электромагнитного излучения УФ-диапазона с частотой  $\nu$  по следующей схеме:



После прекращения действия активного излучения происходит процесс самопроизвольного распада центров окраски  $(Ag^0)_n$  с образованием связей  $Ag^+Cl^-$ , что сопровождается восстановлением прозрачности до исходного состояния [2].

Исследования в области получения фотохромных стекол связаны главным образом с разработкой составов и технологии таких стекол, активированных галогенидами серебра [3–5]. Получены материалы с высокими фотохромными характеристиками, которые выражаются показателями оптической плотности, достигаемыми при затемнении, скоростью потемнения и релаксации. Однако соединения серебра являются дорогостоящими компонентами. Альтернативой серебросодержащих стекол являются стекла, активированные галогенидами меди, особенно при получении изделий массового назначения, таких как очковые линзы. В настоящее время линзы из фотохромного стекла импортируются. В связи с этим разработка технологии их получения является актуальной задачей.

<sup>†</sup> Автор, с которым следует вести переписку.

### Постановка задачи исследования

Составы фотохромных стекол, активированных ионами меди, включают компоненты матричного (базового) стекла и компоненты, участвующие в процессе фотолиза (галогениды меди). Вводятся также сенсibilизаторы, в качестве которых выступают восстановители ( $\text{SnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Их роль – увеличение способности светочувствительного металла к образованию наночастиц в процессе термической обработки [1].

Практически полезные фотохромные стекла с галогенидами серебра получены на основе систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при содержании компонентов, мас. %: 40–76  $\text{SiO}_2$ ; 4–26  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4–26  $\text{B}_2\text{O}_3$  [4–6]. Выбор боросиликатных стекол в качестве матричных обусловлен тем, что для них характерно метастабильное фазовое разделение ликвационного типа. При формировании ликвационной структуры создаются границы раздела фаз, на которых происходит выделение кристаллов светочувствительной фазы по всему объему стекла.

Следует отметить, что возможность появления эффекта фотохромизма в стеклах зависит не только от состава матричного стекла и добавок активаторов (галогенидов меди) и сенсibilизаторов, но и от ряда технологических факторов. Синтез стекол сопровождается высокой летучестью фотохромных добавок, которая зависит от температуры и окислительно-восстановительных условий синтеза, степени связности их в структуре стекла. При высокотемпературной термической обработке шихты, процесса силикато- и стеклообразования теряется основная часть галогенид-ионов, доходящая до 70% от общего количества потерь, при этом повышение температуры варки стекла значительно уменьшает содержание в стеклах галогенид-ионов [3].

В ряде случаев фотохромные свойства стекол проявляются после предварительной термической обработки в области температур стеклования.

Таким образом, при разработке оптических стекол с переменным светопропусканием необходимо решить следующие задачи:

- оптимизировать химический состав стекол по содержанию основных компонентов, активаторов и сенсibilизаторов фотопроецесса;
- определить технологические параметры синтеза стекол и режимов термической обработки, при которых обратимый фотопроецесс будет активирован.

### Методы исследования

Синтез стекла проводился в газовой пламенной печи при температуре  $1450 \pm 10$  °С с выдержкой при максимальной температуре 3 ч. Для оценки влияния термической обработки на спектральные характеристики опытных стекол проводилась выдержка образцов в электропечи с зоной ста-

бильного падения температуры от 900 до 500 °С.

Для определения спектрального пропускания в диапазоне 380–780 нм с шагом 5 нм использовался спектрометр МС 122 «Proscan». Образцы стекол представляли собой пластины толщиной 6 мм. Для определения цветовых характеристик стекла (доминирующей длины волны, чистоты тона) применялась система трехцветных координат МКО.

Электронно-микроскопическое исследование синтезированных стекол проводили на электронном микроскопе просвечивающего типа ЭМ–125 (при увеличении 20000 раз) методом платиноугольных реплик с предварительным травлением свежего поверхностного слоя 2%-ным раствором HF в течение 5 с.

### Результаты исследования и их обсуждение

Синтезированные составы опытных стекол включают следующие компоненты, мас. %:  $\text{SiO}_2$  59,75;  $\text{B}_2\text{O}_3$  16,0–20,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  9,5;  $\text{Na}_2\text{O}$  10,0–14,25. Для введения ионов меди в количестве от 0,5 до 0,95 мас. % использовались такие соединения, как  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Галогенид-ионы в количестве от 0,28 до 1,05 мас. % вводились через  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ , при этом апробировалось введение отдельных галогенидов и их комбинаций. При расчете шихты учитывались потери компонентов на улетучивание, которые для галогенид-ионов составили 60%, а оксида бора – 15%.

Для усиления светочувствительности стекол в их состав вводились термические сенсibilизаторы – добавки  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}$ , которые оказывают существенное влияние на окислительно-восстановительное равновесие  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$  и облегчают тем самым образование микрокристаллов  $\text{CuCl}$  или  $\text{CuBr}$ .

Синтезированные стекла окрашены в желто-зеленые тона, что связано с наличием в составе стекол ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Известно, что комплексные ионы  $[\text{CuO}_6]^{2-}$  окрашивают силикатное стекло в голубой цвет, при этом максимум светопропускания приходится на длину волны 450 нм. Полосы поглощения кислородных комплексов переходных элементов в основном вызваны электронными переходами d-сферы центрального иона [6].

При введении галогенид-ионов в состав стекол наряду с кислородными координационными полиэдрами, очевидно, появляются сложные комплексы, изменяется энергия электронных переходов, происходящих под воздействием излучения видимого диапазона. В случае опытных стекол появление зеленых и желто-зеленых оттенков в их окраске связано с влиянием ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ .

По данным электронной микроскопии для опытных боросиликатных стекол характерна капельная ликвационная структура с размером капель порядка 0,1 мкм, что говорит о бинадальном механизме ликвации. Наличие развитой поверхности раздела стекловидных фаз создает предпо-

сылки для выделения кристаллов светочувствительной фазы.

Важным показателем оптических стекол является спектральное пропускание в видимом диапазоне. Влияние различного количества хлорид-ионов на спектральное пропускание опытных стекол при содержании  $\text{Cu}^+$  0,73 мас.% приведено на рис. 1.

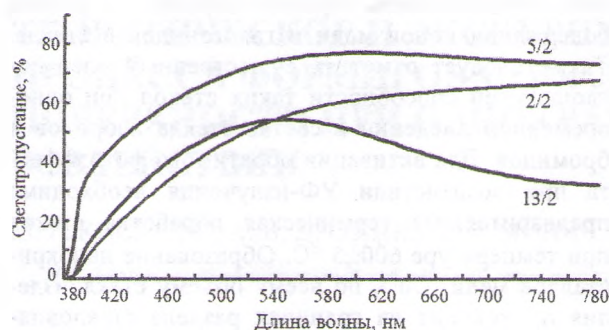


Рис. 1. Влияние различного количества СГ на спектральное пропускание опытных стекол. Содержание СГ в составах, мас. %: 1 – 0,41; 2 – 0,67; 3 – 1,05

Увеличение содержания ионов хлора в стекле от 0,41 до 1,05 мас.% приводит к снижению пропускания в видимой части спектра, а также придает стеклу зеленую окраску, что не характерно для стекол с меньшим содержанием ионов хлора. На спектре стекла с содержанием СГ 1,05 мас.% имеется выраженный максимум в области длин волн 540–560 нм.

Опытные стекла характеризуются низким пропусканием в коротковолновой области спектра и практически не пропускают УФ-излучение, что важно для изделий офтальмологического назначения.

На спектральное пропускание стекол влияет вид вводимых галогенидов. При совместном введении в состав стекол ионов СГ и  $\text{Вг}^-$  коэффициент пропускания в области 560–780 нм составляет 40 %, в то время как при содержании в составе стекла лишь ионов хлора – не менее 75%.

Влияние различного количества ионов меди на поглощающую способность стекол представлено на рис. 2.

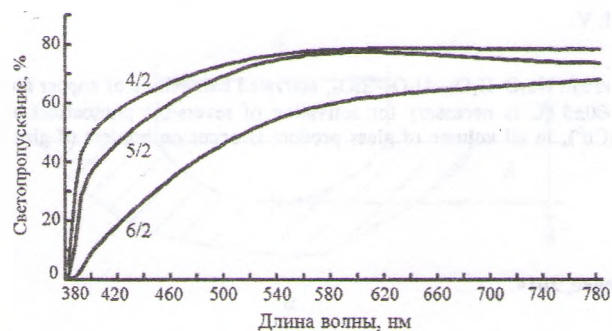


Рис. 2. Влияние различного количества ионов меди на спектральное пропускание опытных стекол. Содержание ионов меди в составах, мас. %: 1 – 0,5; 2 – 0,73; 3 – 0,95

С увеличением содержания ионов меди от 0,5 до 0,95 мас.% поглощающая способность стекол в диапазоне длин волн 380–780 нм возрастает. Спектральное пропускание опытных стекол как в видимой, так и в ультрафиолетовой частях спектра практически не зависит от вида материала, вводимого в стекло.

Доминирующая длина волны исследуемых стекол соответствует зеленой и желтой частям спектра, диапазон длин волн которых составляет 500–560 нм и 560–590 нм. Чистота тона изменяется в пределах 29–66%.

Известно, что фотохромные свойства стекол могут проявляться непосредственно после выработки и отжига, либо после дополнительной термообработки. В нашем случае воздействие на исходные стекла УФ-излучения не выявило эффекта фотохромизма. Поэтому проводилась термическая обработка образцов стекол при температурах 500–900 °С в электропечи.

При градиентной термообработке опытных стекол выявлен эффект металлизации поверхности образцов при выдержке в течение 1 ч. Данное явление связано с активным восстановлением на поверхности стекла меди. Также наблюдается опалесценция и глушение образцов с содержанием  $\text{В2О3}$  20 мас.% при температурах термообработки свыше 650 °С. По данным электронной микроскопии причиной глушения является двухфазная структура ликвирующих стекол. Термическая обработка обуславливает развитие ликвационных процессов, что выражается в увеличении объемной доли капельной фазы при размере капель 0,1–0,3 мкм.

Оценка фотохромных свойств стекол проводилась по результатам воздействия ультрафиолетовой лампы на образцы, прошедшие термическую обработку по различным режимам. Эффект фотохромизма проявляется у стекол, содержащих ионы меди в количестве 0,73 мас.%. Определена оптимальная температура дополнительной термообработки, которая составляет  $600 \pm 5$  °С при продолжительности 0,5 ч. В результате термической обработки, очевидно, возникают микрокристаллы  $\text{CuCl}$  размером не более 100 нм. Образцы с содержанием ионов меди 0,95 мас.% темнеют после термической обработки, что связано с необратимым фотопроцессом.

Доминирующая длина волны фотохромных стекол лежит в желтой части спектра и составляет 580 нм, чистота тона 35–37%. В роли светочувствительной фазы выступают микрокристаллы хлорида меди.

В работе [7] показано, что природа красящей фазы в фотохромных медно-галлоидных стеклах остается предметом дискуссий. Имеется представление об образовании оболочки из коллоидной меди на микрокристалле активной фазы во время УФ-облучения, диссоциирующей после его окончания. При этом спектры окрашивания пред-

ставляются как результат рассеяния света на металлических сфероидах. Автор [7] объясняет фотохромный эффект образованием хлорных дефектов микрокристаллов  $\text{CuCl}$  и радиационных центров окраски натрийсиликатных стекол.

Проведено исследование спектрального пропускания опытных фотохромных стекол в режиме «потемнение–просветление». При воздействии УФ-излучения в течение 5–10 мин достигается максимальное потемнение образцов, при этом пропускание стекол при длине волны 560 нм снижается от 80% до 39–58% и зависит от состава стекла. При устранении источника УФ-излучения наблюдается просветление образцов, т.е. пропускание света достигает исходного значения. Время релаксации, которое определяется скоростью изменения оптической плотности при просветлении стекла, составляет 12–18 мин.

На рис. 3 представлена зависимость коэффициента пропускания образца стекла оптимального состава при длине волны 560 нм от времени, необходимого на потемнение и просветление. Время, необходимое на потемнение стекла, составляет 5 мин, время релаксации – 14 мин.

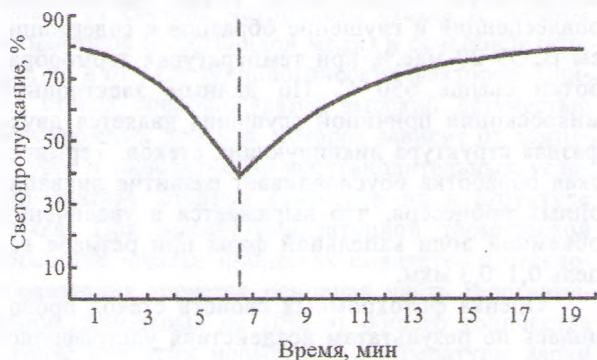


Рис. 3. Зависимость пропускания фотохромного стекла в режиме «потемнение–просветление»

Фотохромные характеристики разработанного материала не уступают показателям стекол, активированных галогенидами серебра [3] и удовлетворяют требованиям, которые предъявляются к

изделиям офтальмологического назначения.

## Выводы

Таким образом, по результатам синтеза и исследования стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  разработаны фотохромные стекла, активированные галогенидами меди. Медьсодержащие стекла имеют окраску желто-зеленых тонов, при этом интенсивность окраски возрастает с ростом содержания ионов меди и галогенидов в стекле. Также следует отметить существенный рост поглощающей способности таких стекол при одновременном введении в состав стекла хлоридов и бромидов. Для активации обратимого фотоэффекта при воздействии УФ-излучения необходима предварительная термическая обработка стекол при температуре  $600 \pm 5$  °С. Образование нанокристаллов меди ( $\text{Cu}^0$ )<sub>n</sub> по всему объему стеклоизделия происходит на границах раздела стекловидных фаз при формировании ликвационной структуры бинодального типа.

По фотохромным характеристикам стекла рекомендуются для производства изделий офтальмологического назначения.

## Литература

1. Хацевич, Т.Н. Медицинские оптические приборы / Т.Н. Хацевич. – Новосибирск: СГГА, 2002. – 241 с.
2. Гуляев, Ю.А. Коллоидное окрашивание стекол: неосознанные нанотехнологии / Ю.А. Гуляев // Стекло и керамика. – 2011. – № 6. – С. 3–14.
3. Цветное оптическое стекло и особые стекла / под ред. Г.Т. Петровского. – М.: Дом оптики, 1990. – 227 с.
4. Халилев, В.Д. Основы технологии оптического стекла / В.Д. Халилев. – Санкт-Петербург: ЛТИ, 1989. – 100 с.
5. Неорганические материалы с переменным светопропусканием. Ч. 2. Фотохромные материалы: сб. статей / под ред. В.Ф. Солинова. – М., 1980. – 161 с.
6. Гуляев, Ю.А. Физико-химические основы технологии стекла / Ю.А. Гуляев. – Владимир: Транзит-ИКС, 2008. – 736 с.
7. Краевский, С.Л. Фотохромный процесс в медно-галлоидных стеклах / С.Л. Краевский // Стекло и керамика. – 2001. – № 3. – С. 9–11.

Levitskii I. A., Papko L. F., Lukashanets L. V., and Dyadenko M. V.  
Photochromic glass for ophthalmological purposes.

Results of development of photochromic glass on the basis of system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , activated halogenide of copper are presented. Preliminary thermal processing of glass at temperature  $600 \pm 5$  °С is necessary for activation of reversible photoeffect at influence of ultra-violet radiation. Formation of copper nanocrystal ( $\text{Cu}^0$ )<sub>n</sub> in all volume of glass product is occur on borders of glass phases at formation liquation structures.

Поступила в редакцию 25.09.2013.

© И. А. Левицкий, Л. Ф. Папко, Т. В. Лукашанец, М. В. Дяденко, 2014.