

激光防护用透明塑料的研究

——吸收波长为 5300 埃的聚甲基丙烯酸甲酯

毕先同 黄美玉 钱春琴 潘 昂

(中国科学院化学研究所)

提 要

研究成功一种以染料为添加剂的吸收型激光防护透明塑料,对波长为 5300 埃绿光的透过率小于 0.1%。在能量密度为 190 焦耳/平方厘米(脉宽 80×10^{-9} 秒)的激光照射下仍不被击穿或击碎。在高亮度条件下,对视觉分辨率无影响。对家兔(安哥拉白兔)眼睛进行试验,防护效果良好。经两个月大气自然老化,未发生任何影响,可以做为激光防护材料。

激光的防护,涉及到对人体的保护,主要是防止眼睛被激光光束的伤害。人的视觉对 5300 埃左右的绿光波段反应最敏感,研究对它的防护是有实用意义的。自 1965 年以来很多国家都开展了工作^[1~6, 17, 18], 尽管人们从多方面研究这个问题,但至今可实际应用的只有两种:一种是吸收型,即用滤光镜片将激光吸收,而不使透过;另一种是反射型,即在镜片上镀一反射层,将入射激光完全或大部分反射掉,以达到防护的效果。但后者存在材料的比重大、工艺麻烦、易被击碎及防护效果受光的入射角限制等缺点。

作为激光防护的透明材料的要求:(1)把波长范围狭窄的激光全部或绝大部分滤掉;(2)除被吸收的激光波长外,可见光要最大限度地通过,即透明度要高。1969 年以前,用于吸收的滤光片,都为无机玻璃,镜片厚、比较重、易被激光击碎^[7];1970 年以来,不少国家在激光对透明塑料的破坏作用方面开展了大量的工作^[4, 8~16],多用各种添加剂作为吸收材料与聚甲基丙烯酸甲酯共同磨碎后,经注射成型,得到防护激光的透明材料^[4, 17]。将

一些稠环有机化合物掺入聚甲基丙烯酸甲酯中,在受到激光激发时可产生三重态吸收^[18]。

为了对波长为 5300 埃的激光有防护效果,对比了各种材料及工艺的优缺点,我们采用以具有特征吸收峰的油溶性品色染料为添加剂,溶于甲基丙烯酸甲酯单体后,进行聚合,效果很好。它对波长为 5300 埃的绿光有最大的吸收,其它波长的可见光都可通过,如图 1 所示。

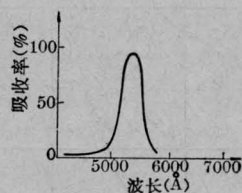


图 1 染料的吸收

实 验 结 果

1. 选择染料和有机玻璃的制备

各种染料的溶液,用光谱仪测定其吸收峰在 5100~5500 埃之间的都可进行在单体

收稿日期:1978年7月14日。

中的溶解性试验(表1);能溶于甲基丙烯酸甲酯中,并不褪色的才进行聚合,所得着色有

表1 染料的可见光吸收峰和在甲基丙烯酸甲酯中的溶解性

染料名称 (商品名)	可见光吸收峰 (埃)	在甲基丙烯酸甲酯中的溶解性
橡胶红	5260	溶
腊红	5150~5400	溶
油溶红	5260~5320	溶
西瑞斯红 2B (Ceres Red 2B)	5290	溶
西瑞斯红 5B	5320~5350	溶
西瑞斯红 7B	5350~5380	溶
分散红	5320	溶
玉红 GFL	5100~5260	不溶
舍玛隆红莲	5430~5850	溶
若丹明 6G (Rhodamine 6G)	5320	较少
阿斯特拉宗红 (Astrazon Red)	5430	溶 70°C 以上褪色
卡包蓝紫 2R (Carbolan Violet 2R)	5430~6050	溶
艳红 ERLN	5180~5550	溶

机玻璃镜片便可作为防护镜。

2. 试验

(1) 激光吸收测试*

光源用总能量为 1.5 焦耳的 Q 开关钕玻璃激光器,波长为 1.06 微米,经碘酸锂晶体倍频后的 5300 埃光束照射,照射时间为 80 毫微秒。用三种能量密度条件进行测试:

(a) 不经聚焦,光斑直径 2 厘米,能量密度为 0.477 焦耳/平方厘米。脉宽 80×10^{-9} 秒。

(b) 聚焦 16 倍,光斑直径 5 毫米,能量密度为 7.63 焦耳/平方厘米。脉宽 80×10^{-9} 秒。

(c) 聚焦 400 倍,光斑直径 1 毫米,能量密度为 190.8 焦耳/平方厘米。脉宽 80×10^{-9} 秒。

因检测仪器不够灵敏,只能以目视判断绿光透过情况,每次由 3~6 人同时观察。测试结果列于表 2 及表 3。

表2 激光吸收测试(红色染料)

染料 (商品名)	染料浓度 (%)	聚甲基丙烯酸甲酯厚度 (毫米)	激 光 照 射*		
			(一) 不聚焦,能量密度为 0.477 焦耳/厘米 ²	(二) 聚焦16倍,能量密度为 7.63 焦耳/厘米 ²	(三) 聚焦400倍**,能量密度 为 190.8 焦耳/厘米 ²
1. 腊红	0.1	2.52	+	+	
	0.05	2.48	+	+	
2. 橡胶红	0.04	2.46	+		
	0.02	2.37	+		
3. 西瑞斯红 2B	0.01	2.47	--		
	0.02	2.55	+	+	+
	0.04	2.60	+		
	0.06	2.55	+		
4. 西瑞斯红 5B	0.01	2.38	-		
	0.02	2.52	+	+	+
	0.04	2.45	+		
	0.06	2.58	+		
5. 西瑞斯红 7B	0.01	2.39	-		
	0.02	2.48	+	+	+
	0.03	2.26	+		
	0.04	2.45	+		

注: * 激光器总能量 1.5 焦耳,表中“+”为吸收效果好,“-”为吸收不完全,有激光穿透。

** 一次照射出现破坏斑点。

* 中国科学院物理所三室协助进行测试。

表3 激光吸收测试(品色染料)

染料 (商品名)	染料浓度 (%)	聚甲基丙烯酸甲酯厚度 (毫米)	激 光 照 射*		
			(一) 不聚焦,能量密度为 0.477焦耳/厘米 ²	(二) 聚焦16倍,能量密度为 7.63焦耳/厘米 ²	(三) 聚焦400倍**,能量密度 为190.8焦耳/厘米 ²
分散红 FB	0.15(饱和)	2.42	+	+	+
艳红 ERLN	0.15	2.55	-		
	0.10	2.55	-		
	0.05	2.47	-		

注: * 激光器总能量为1.5焦耳,脉宽 80×10^{-9} 秒,表中“+”为吸收效果好,“-”为吸收不完全,有激光穿透。

** 一次照射出现破坏斑点。

(2) 光密度测试

将制备好的聚甲基丙烯酸甲酯片放在 Unicum SP-700 型紫外及可见光谱仪上测试,结果见表4。结果是品色染料分散红 FB 在波长 4900~5560 埃之间光密度大于 3, 红色染料西瑞斯红 5B(Ceres Red 5B), 在波长 4020~5290 埃之间光密度大于 3。

表4 光密度测试

样品编号	样品厚 (毫米)	波长 (埃)	透过率 (%)	光密度 ($D = \log \frac{1}{T}$)
FB-01 (分散红 FB, 0.1%)	2.43	4080	45.0	0.347
		4650	1.0	2.0
		4900	<0.1	>3.0
		5260	<0.1	>3.0
		5560	0.1	3.0
5B-002 (西瑞斯红 5B, 0.02%)	2.52	4020	<0.1	>3
		5100	<0.1	>3
		5290	0.1	3.0
		>5380	70	

3. 大气老化

将一块合格的有机玻璃片分为两片, 一片放于室外, 经日光曝晒、风吹、雨打, 历时二个月(北京的四、五两个月)后, 与另一片存放在室内暗处的样品进行对比, 结果:

1. 经老化的样品, 表面无损伤, 镜片未发现银纹现象。

2. 可见光吸收图谱表明, 吸收峰位置未发生变化, 仍为 5300 埃左右, 只是老化后样品的吸收峰更窄些, 见图 2。

4. 视觉分辨率的测定*

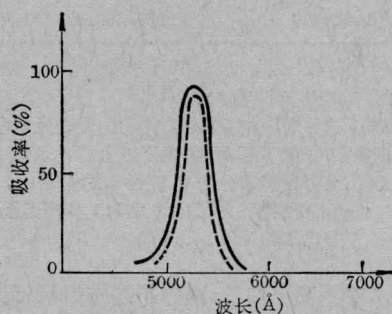


图2 大气老化前后对可见光吸收情况对比

—— 未经老化样品
- - - 老化样品

由于红色染料的透明度及吸收峰位置不理想, 我们选了两种厚度的品色染料的塑料防护镜片进行了视觉分辨率测定, 希望了解它是否适于做防护镜用, 结果见表 5。并与无机玻璃防护镜片测定结果进行了比较, 见表 6。测定结果表明:

(1) 在高亮度下(50 勒克司以上, 相当于晴天室内情况), 分辨率与不戴眼镜相同。

(2) 在低亮度下(0.02 勒克司时, 相当于接近天黑时情况), 分辨率稍差。

(3) 与无机玻璃防护镜比较, 在低亮度情况下, 分辨率约差半个等级。

5. 生物鉴定**

鉴定用 YAG-Nd 倍频 Q 开关脉冲激光, 波长 5300 埃, 对两种防护镜进行了鉴定。其规格为厚镜片 3.3 毫米, 薄镜片 2.52 毫米。

* 由中国科学院生物物理所五室协助测定。

** 生物鉴定由中国科学院生物物理所五室激光生物效应组协助进行。

表5 在不同亮度下,不同厚度的防护镜
对视觉分辨率⁽¹⁾的影响

观察者	低亮度下 ⁽²⁾			高亮度下 ⁽³⁾		
	正常分辨率 ⁽⁴⁾	戴眼镜分辨率		正常分辨率 ⁽⁴⁾	戴眼镜分辨率	
		镜厚 2.52 毫米	镜厚 3.3 毫米		镜厚 2.52 毫米	镜厚 3.3 毫米
1.	1.1	1.0 ⁺	1.0	1.1	1.1	1.1
2.	1.1 ⁻	0.9 ⁺	0.9	1.1	1.1	1.1
3.	1.2	1.1 ⁺	1.0 ⁻	1.2	1.2	1.2
4.	1.2	1.0	1.0 ⁻	1.2	1.2	1.2
5.	1.2	1.1	1.0	1.2	1.2	1.2
平均值	1.16	1.02	0.98	1.16	1.16	1.16

注: (1) 分辨率是以E字视力表为标准的,眼睛至E字距离64厘米。

(2) 低亮度下是0.02勒克斯的背景光下观察。

(3) 高亮度下是50勒克斯以上的背景光下观察。

(4) 正常分辨率分为0.1至1.2各等级,0.1相当于眼科视力标准的0.1;1.2相当于眼科视力标准的1.5。

表6 在不同亮度下,两种不同防护镜(无机玻璃与塑料的)对视觉分辨率⁽¹⁾的影响

观察者	低亮度下 ⁽²⁾			高亮度下 ⁽³⁾		
	正常 ⁽⁴⁾ 分辨率	戴眼镜分辨率		正常 ⁽⁴⁾ 分辨率	戴眼镜分辨率	
		无机 镜片	塑料 镜片		无机 镜片	塑料 镜片
1.	1.0	0.7 ⁺	0.7	1.2	1.0 ⁻	0.9
2.	1.2	0.9 ⁻	0.8 ⁺	1.2	1.2 ⁻	1.0
3.	1.2	0.9 ⁻	0.8	1.2 ⁻	1.0	0.9
4.	1.0	0.8	0.7 ⁻	1.2 ⁻	1.0	1.0
5.	1.2	0.9 ⁻	0.8	1.0	1.0 ⁻	1.0
6.	1.0	0.7 ⁻	0.7	1.2 ⁻	1.0	1.0
平均值	1.1	0.81	0.73	1.16	1.02	0.94

注: (1), (2), (3), (4)均同表5注。

在家兔(安哥拉白兔)眼角膜处能量密度为103毫焦耳/厘米²,功率密度为10.3兆瓦/厘米²,不加防护镜,引起兔视网膜及玻璃状体严重出血;加了防护镜,经激光照射30个点(厚、薄两种)后,在眼底镜下即刻观察,视网膜上均没有发现可见伤害。

兔视网膜的可见伤害阈值(最低值)为1.6毫焦耳/厘米²。

讨论

1. 通过实验所得结果表明以透明塑料做激光防护材料是可以采用的,其优点是:

(1) 塑料的密度小,约为无机玻璃的1/2。例如聚甲基丙烯酸甲酯的密度为1.19克/厘米³,而无机眼镜玻璃达2.25~4.0克/厘米³。

(2) 塑料的抗冲击与防震性能比玻璃好,无机玻璃在70焦耳/厘米²的激光直接照射时会被击碎,而有机玻璃在190焦耳/厘米²的激光照射时,仍不被击碎。

(3) 在塑料中根据使用要求,添加具有各种特征吸收峰的吸收剂,可以达到防护效果。

(4) 塑料的防护效果,不受激光入射角度的影响。

2. 染料的选择

(1) 由于我们不采用文献中惯用的注塑工艺,而是采用将染料溶于单体后再进行聚合的工艺,所以要求染料要在甲基丙烯酸甲酯中有一定的溶解性,并在单体聚合过程中不褪色。表1中多种红色及品色染料都满足这一条件。

(2) 对波长为5300埃的激光吸收效果好的是0.02%的红色染料及0.15%的品色染料。可满足完全吸收这一条件。

(3) 对透明度及视觉分辨率的影响,红色染料较品色染料的影响大。

(4) 从光密度大于3的上下限来看:

红色染料: 4020~5300埃,

品色染料: 4650~5560埃。

综合以上四点,对波长为5300埃绿光的防护以品色染料最好。

3. 从对视觉分辨率的影响看,在低亮度条件下塑料防护材料较无机玻璃防护镜材料低半个等级。

4. 从对家兔进行生物实验的鉴定结果

看来,这种材料用于对人的眼睛防护 5300 埃的绿光是有效的。

5. 大气老化结果说明这种材料在室外至少可以连续使用 2 个月以上。在室内存放五年的镜片性能没变化,在室内可以使用五年以上。

6. 今后应继续开展染料溶于单体再聚合成透明塑料,以对各种不同波长激光进行防护的研究工作,以保障激光科研人员及激光器使用人员的安全。

在此,对中国科学院物理研究所、中国科学院生物物理研究所协助测试及生物鉴定,及对提供染料的单位表示感谢。

参 考 文 献

[1] H. W. Staub; *Fed. Proc.*, 1965, **24**, s-78.
[2] C. H. Swope, C. J. Koester; *Appl. Opt.*, 1965, **4**, 523.
[3] C. H. Swope; *Arch. Environ. Health.*, 1969, **18**, 428.
[4] Ger. Offen., 2012969 (1970).
[5] Bartz A. W. *et al.*; *Appl. Spectroscopy*, 1971, **25**, No. 4, 474.

[6] Spencer D. J., Bixler H. A.; *Rev. Sci. Instr.*, 1972, **43**, No. 10, 1545~1546.
[7] John, F. Ready, «Effects of High Power Laser Radiation», Academic Press, New York (1971), p. 346.
[8] Л. И. Миркин; *ДАН СССР*, 1971, **201**, № 6, 1335~1337 [Техн. физ.]
[9] Р. В. Гольдштейн, Н. П. Новиков; *Механика полимеров*, 1971, **7**, № 6, 1027~1029.
[10] Султанов М. А.; *Механика полимеров*, 1971, **7**, № 6, 1092~1093.
[11] В. С. Рускин, М. А. Тезалов, В. С. Куксенов, В. А. Марихин и др.; *ФТТ*, 1971, **13**, № 3, 784.
[12] М. Б. Агранат, И. К. Красюк и др.; *ЖЭТФ*, 1971, **60**, № 5, 1748.
[13] Folmer O. E.; *Anal. Chem.*, 1971, **43**, No. 8, 1057.
[14] Н. П. Новиков; *Механика полимеров*, 1971, **7**, № 2, 247.
[15] М. А. Султанов; *Механика полимеров*, 1972, **8**, № 2, 359.
[16] Г. П. Игинская, В. Н. Котрелев и др.; *Пласт. Массы*, 1972, № 5, 55~56.
[17] Fr. P., 2039637 (1970).
[18] AD 721239 (1971).
[19] A. E. Sherr, R. J. Tucker *et al.*; *Laser Focus*, 1969, **5** (17), 46~48.

CO₂ 激光治疗臂丛神经疗效显著

我们在临床应用中发现 CO₂ 激光对于臂丛神经损伤有着明显的疗效,使原来难以医治的由于臂丛神经损伤造成上肢瘫痪的病人恢复了上肢活动功能。在已治疗的病例中全部有显著疗效。

臂丛、尺、挠神经损伤多是由于外伤引起,由于神经断裂而造成肢体瘫痪,以前除手术修补缝合外,无其它特殊治疗方法,且多为听其自然恢复,一般功能恢复均需数年或更长,甚至不能恢复而造成终生残废。

来我院治疗的七例病人,均因外伤造成不同部位、不同程度的臂丛、尺、挠神经损伤,严重的如杜××,工伤造成右锁骨骨折,使神经断裂,右手掌骨粉碎性骨折,经石膏固定三个月后,右上臂神经、肌肉丧失一切功能,三角肌、旋后肌、腕伸肌、指伸肌均瘫痪,造成上臂内收,旋前,腕部屈曲,掌心向后,肌肉

萎缩,手呈猿爪状。虽曾用各种药物及针灸、理疗等多方治疗,均未见效。我们对该病人以 CO₂ 激光(输出约 25 瓦,多模)散焦分段照射(即以 R~200 毫米的镀金凹面镜使激光束有适当的发散)。仅治疗 2~3 次后,患者即恢复痛感,一周后上肢能轻轻活动,可外展 15°,两周后,手掌指伸肌和屈肌开始出现张力,手可拿碗筷,后再配合针灸及 He-Ne 激光穴位照射,运动功能逐渐恢复,肌肉张力逐渐加强,右上肢能上举 90°左右,肌肉开始发育丰富。治疗一月后肌肉功能完全恢复,手臂能上举过头且能旋转自如,痊愈出院。

其它病人也均有类似情况,经 CO₂ 激光发散后照射,均已使神经损伤造成的肌肉萎缩重新发育,增厚,而且不同程度地恢复了运动功能。

(程淑秋 潘美君)