

Organické materiály pro výrobu brýlových čoček

LF MU Brno

Brýlová technologie

Struktura prezentace

- Historie organických materiálů
- Rozdělení organických materiálů
- Výroba organických brýlových čoček
- PMMA
- CR-39
- Vysokoindexové organické čočky
- Fototropní organické čočky
- Polykarbonát
- NXT

Počátky organických materiálů

- **1909** – vyroben první makromolekulární materiál – bakelit
- **1928** – vyroben PMMA – plexisklo
- **1939** – z materiálu PMMA vyrobeny v Maďarsku tvrdé kontaktní čočky
- Dále vyvinut acetát celulózy - při relativně nízké teplotě měkne
- Styren – malá odolnost proti opotřebení
- Vinyl – žloutnutí na světle

Historie CR-39

- Vyroben v r. **1939** firmou **CHEMICAL SOUTHERN CORPORATION (COLUMBIA SOUTHERN DIVISION OF PITTSBURGH PLATE GLASS INDUSTRIE)** materiál CR-39
- Výrobek je registrován firmou PPG (PITTSBURGH PLATE GLASS), výroba je patentována
- Většina výrobců brýlových čoček používá tuto surovinu

Sklo vs. plast

- **1970** FDA (Food and Drug Association) vydalo rozhodnutí, že na trhu mohou být jen brýlové čočky, které budou vyrobeny z nerozbitných materiálů
- Tvrzené sklo nebo plastická hmota

Historie PC

- V roce **1957** firma **GENERAL ELECTRIC** vyvinula nový materiál **POLYCARBONAT (PC)**, který byl použit na výrobu průzorů přileb kosmonautů v programu APOLLO
- V roce **1978** byla vyrobena lisovací technikou první brýlová čočka z polykarbonátu firmou **GENTEX CORPORATION**

Historie NXT

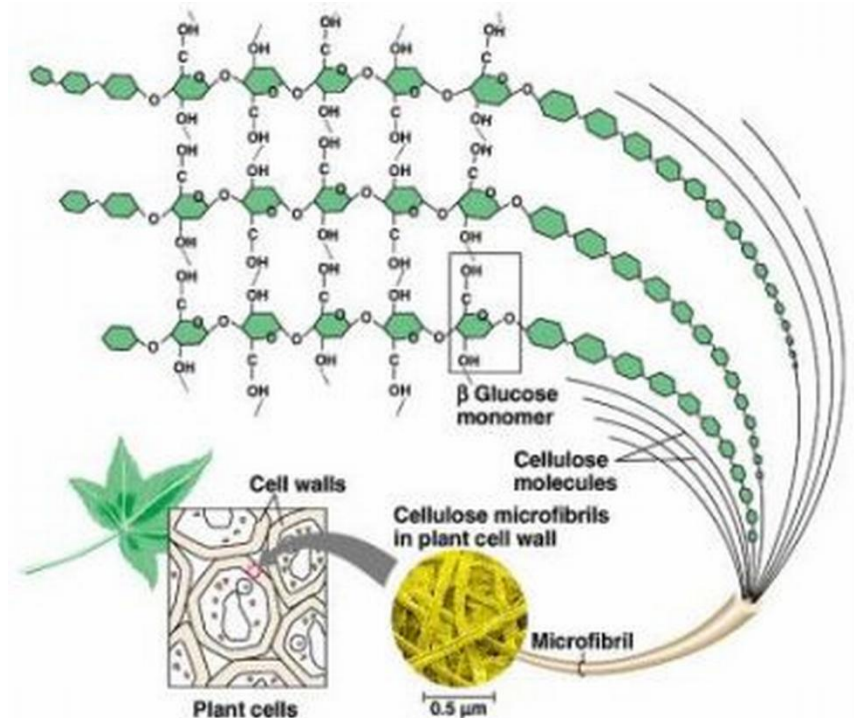
- Polyuretanový optický polymer
- Vyrobený na počátku 90. let firmou **SIMULA TECHNOLOGIES**
- Po 11. září 2001 se materiál používá u výplní dveří u letadel
- Je vyráběn v několika modifikacích
 - **HOYA – PNX (PHOENIX)**
 - **YOUNGER OPTICS – TRILOGY (TRIVEX = PPG INDUSTRIE)**
 - **THAI POLYMER LENS CO. LTD – EXCELITE TVX**

Makromolekulární látky

- Základem organických polymerů jsou dlouhé řetězce (monomery) navzájem provázané uhlíkovými atomy
- Makromolekulární látky
 - Přírodní
 - Syntetické

Přírodní makromolekulární látky

- Polysacharidy, bílkoviny, enzymy
- Základní surovinou pro výrobu acetátu celulózy je polysacharid celulóza
- Pro průmysl se celulóza získává ze dřeva
- Nejčistší celulóza je bavlna



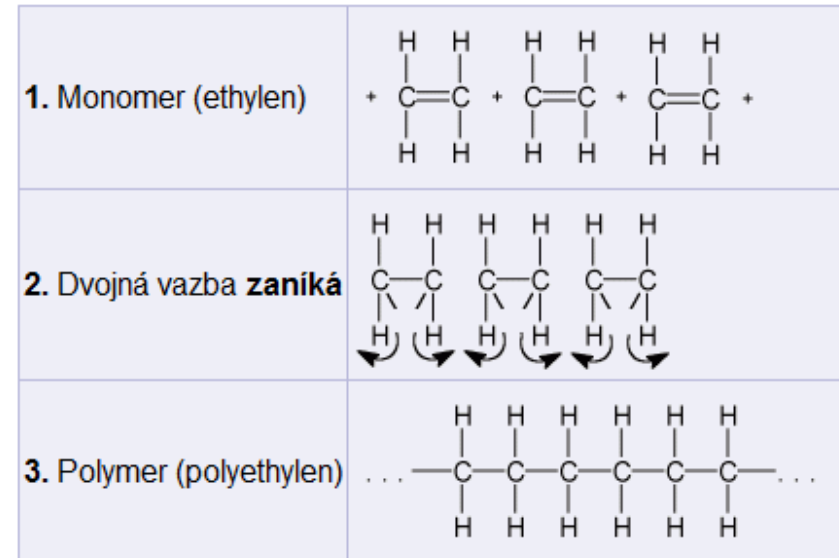
Syntetické makromolekulární materiály

- Polymery se vyrábějí z jednoduchých organických sloučenin chemickými reakcemi
 - **Polymerace**
 - **Polykondenzace**
 - **Polyadice**
- Velký počet monomerů vytváří polymer

Polymerace

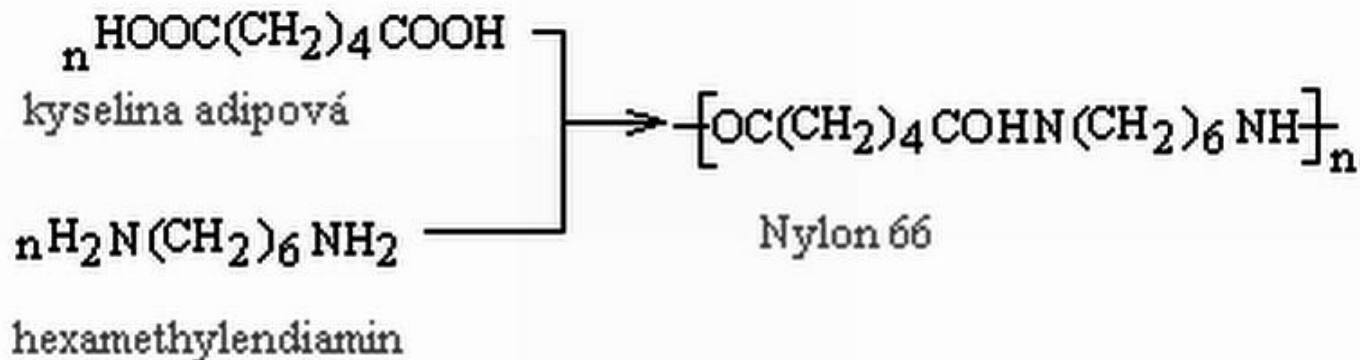
- Jednoduché molekuly se spojují za vzniku makromolekulární látky
- Polymerací se vyrábí
POLYETHYLEN PE,
POLYPROPYLEN PP,
POLYSTYREN PS,
POLYVINYLCHLORID PVC,
POLYMETHYLMETAKRYLÁT PMMA, CR-39,
POLYTETRAFLUORETHYLEN
TEFLON

PROCES POLYMERACE



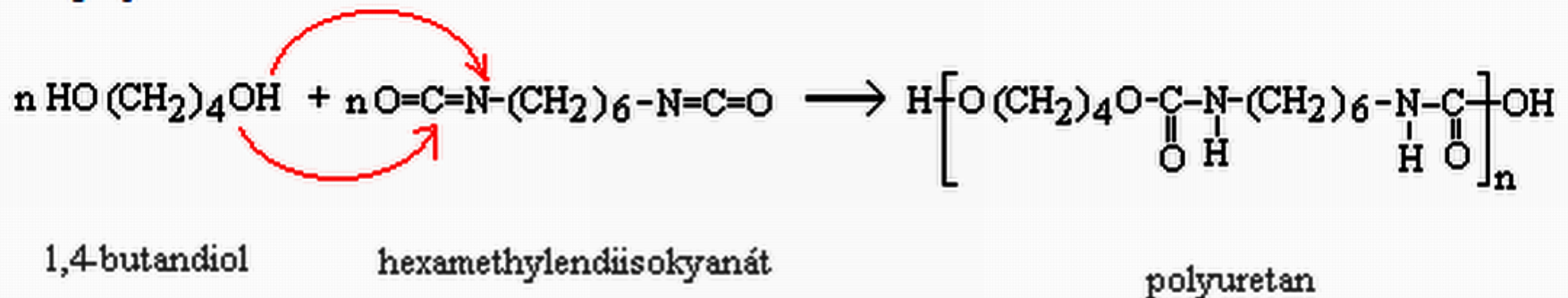
Polykondenzace

- Molekuly původně dvou monomerů se vážou do makromolekuly polymeru
- Jako vedlejší produkt vzniká velké množství molekul jednoduché sloučeniny
- Takto se vyrábí **POLYAMIDY (SILON, NYLON, DEDERON), POLYESTERY (TESIL), AMINOPLASTY, FENOPLASTY (BAKELIT)**



Polyadice

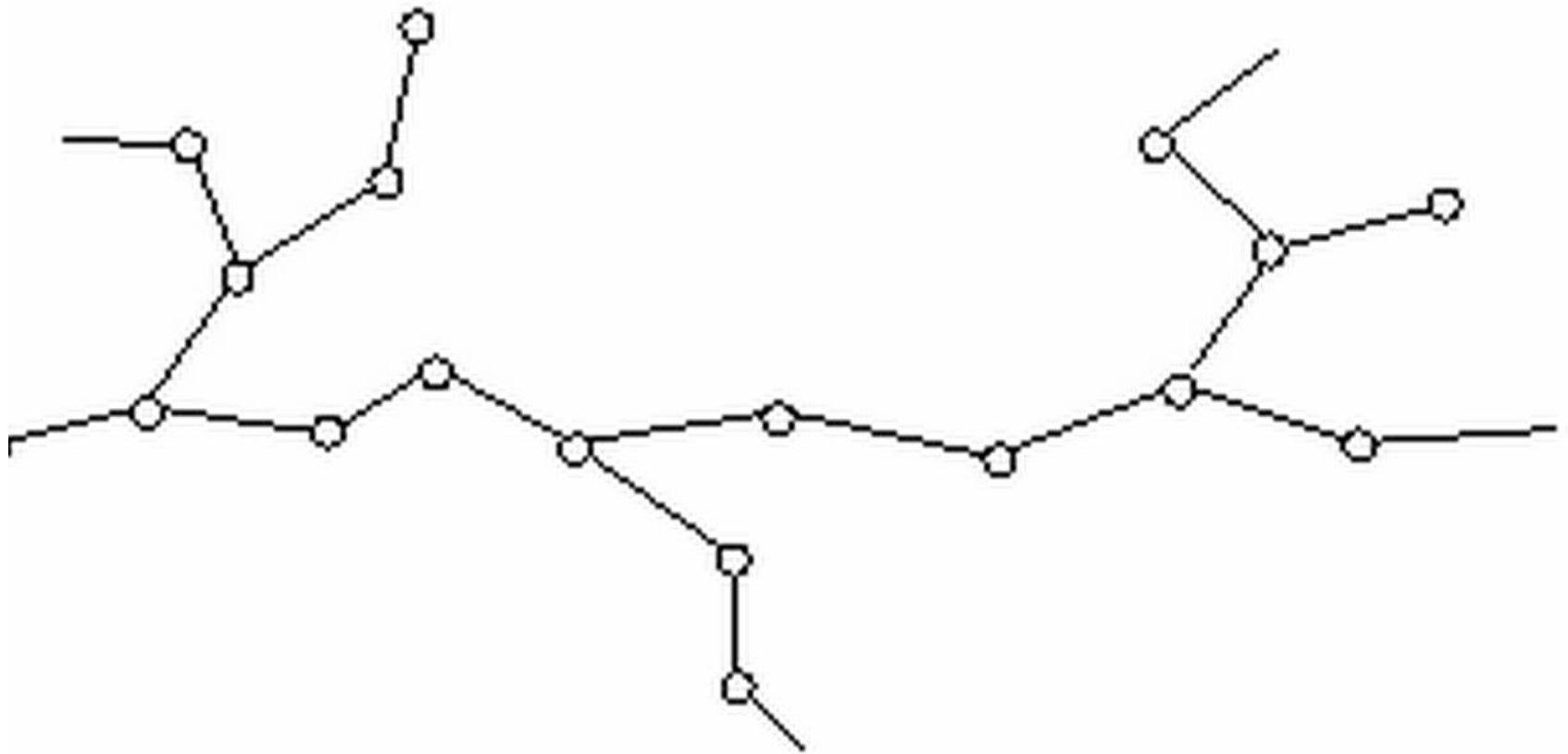
- Podobná reakce jako u polykondenzace
- Neodštěpují se vedlejší produkty
- K propojení jednotek dochází vlivem iniciátorů polymerace
- Zaniká dvojná vazba a vznikají vazby mezi uhlíky
- Makromolekuly mají různou strukturu řetězců
 - Lineární
 - Rozvětvené
 - Prostorově síťované



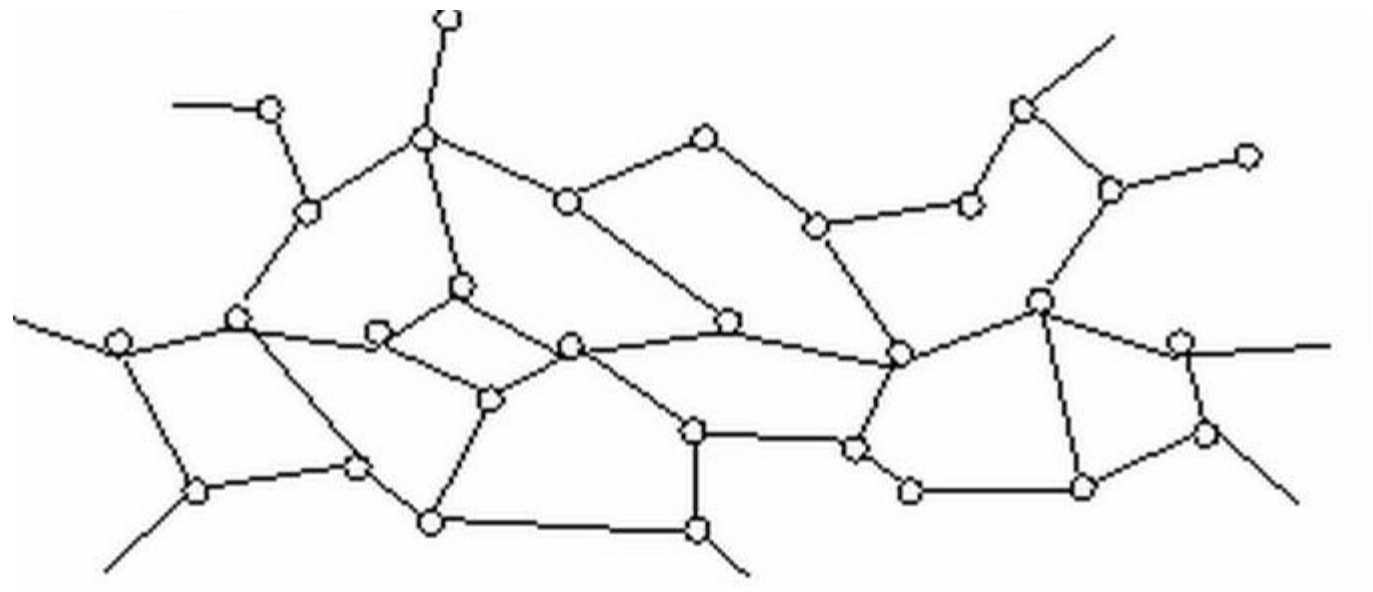
Lineární makromolekuly



Rozvětvené makromolekuly



Prostorově síťované makromolekuly



Rozdělení organických materiálů

- **Termoplasty**
- **Reaktoplasty (termosety)**
- **Elastometry**

Termoplasty

- Polymery s lineárními a rozvětvenými řetězci
- **Lze za tepla tvarovat**
- Děj je možné opakovat bez změny podstaty materiálu
- Rozpustné v organických rozpouštědlech (aceton)
- **Acetát celulózy, celuloid, propionát a butyrát celulózy, plexisklo, polyamidy (nylon, silon), PVC (novodur), polykarbonát, polyethylen, polystyren**

Reaktoplasty - termosety

- Polymery se síťovanými řetězci
- **Obsahují příčné můstky**
- Více vazeb znamená větší pevnost a horší rozpustnost, klesá schopnost tvarování po nahřátí

Výroba reaktoplastů

- Zpracovává se tekutá nebo prášková nezesíťovaná hmota
- Přidává se tvrdidlo
- Za tepla a tlaku se zesítuje
- Fenolová, melaninová a močová pryskyřice

Vlastnosti reaktoplastů

- Jsou tvrdé, křehké, netavitelné a nerozpustné
- CR-39

Elastomery

- Slabě zesíťované makromolekuly
- Mají elastické vlastnosti pryže
- Vznikají tzv. **vulkanizací**

Kaučuk + vulkanizační činidlo + plnivo = pryž
(pneumatiky, guma)

Společné vlastnosti plastických hmot

- Sloučeniny uhlíku (většinou)
- Malá hustota (menší než Al)
- Hladký povrch, možné barvení
- Nepropustnost pro vodu a plyn
- Odolnost vůči chemikáliím
- Izolant (teplo, el. proud)
- Vysoká teplotní roztažnost
- Možnost tvarování a opracování

Příspěvy plastických hmot

- **Změkčovadla**
- **Plniva**
- **Pigmenty**
- **Stabilizátory**

Změkčovadla

- Zlepšují tvarování výrobků
- Po přidání k makromolekulám základního materiálu usnadňují plnění forem
- Nevýhodou je pozdější vypařování změkčovadla a křehnutí plastu (např. **kafr** z celuloidové obruby)
- Změkčovadla mohou také vyvolávat alergie

Plniva

- Prášková nebo vláknitá
- Snižují křehkost polymeru
- Zvyšují jeho pevnost, odolnost proti teple



Imitace přírodních materiálů (mramor, kámen)

Pigmenty

- Většina nebarvených plastů je čirá nebo bílá
- Pomocí pigmentů můžeme plastové brýlové obruby barvit
- Imitace přírodních materiálů – např. želvovina

Stabilizátory

- Zpomalují stárnutí plastu vlivem tepla, světla, chemických látek (kyslík)
- Pomocí inhibitorů UV-záření se snižují negativní účinky UV-záření
- U plastových brýlových čoček zároveň plní funkci ochrany před UV-zářením
- Někdy mohou zhoršovat houževnatost polymeru

PMMA

- Termoplastická hmota, která vzniká polymerací metylesteru kyseliny metakrylové
- Ještě kapalný polymer se nalije do skleněné formy, kde se polymerace dokončí
- Vznikají silné desky, které se opracovávají třískovým obráběním
- Materiál je bez zahřátí křehký a má menší odolnost proti nárazu

<http://www.youtube.com/watch?v=PZHiNjZm0xs>

CR-39

- Tvrdá pryskyřice, která se také někdy označuje jako **ADC, RAV7**
- CR-39 je obchodní značka firmy PPG INDUSTRIES
- Patří do skupiny allylových esterů
- Vzniká tzv. esterifikací:
Org. Kyselina + alkohol = ester + voda

Složení CR-39

- K základním surovinám patří **FOSGEN (CHLORID KARBONU, DICHLORID KYSELINY UHLIČITÉ), ALLYLALKOHOL, ETHYLENGLYKOL**
- Vzniklý monomer obsahuje ve své allylové molekule dvojnou vazbu, která se použije pro vznik řetězce makromolekul – vzniká polymer
- Je to čirá sirupovitá kapalina, která po přidání malého množství katalyzátoru (peroxid) začne polymerizovat – vzniká **POLYALLYLDIGLYKOLKARBONÁT**

Závislost vlastností polymeru

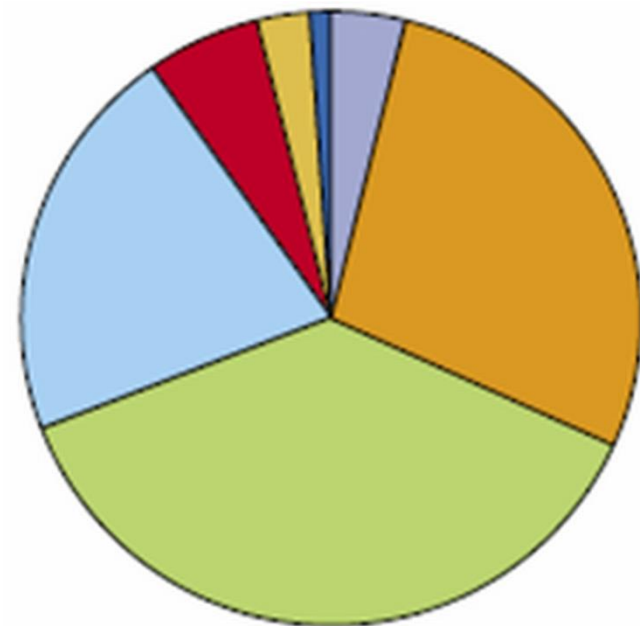
- Chemická čistota suroviny
- Mechanická čistota
- Množství a složení iniciátoru
- Tepelném režimu polymeračního procesu

Vlastnosti CR-39

- CR-39 je odolný vůči etylenalkoholu, benzinu, benzolu, acetonu, toluenu, trichloretylenu, vůči slabým kyselinám i zásadám a běžným čistícím domácím prostředkům
- Pokud je síť makromolekul řídká, je materiál dobře barvitelný, ale je měkký

Použití CR-39

- Podíl platových čoček v rozvinutých zemích ve světě je více než 90%
- V ČR je podíl celkem kolem 70%



Minerální sklo	28 %
Tvrdá pryskyřice	37 %
Střední a vysoký index	21 %
Polykarbonát	6 %
Fotochromický plast	3 %
Jiné	1 %
Fotochromické sklo	4 %

Charakteristika CR-39

- O polovinu lehčí než minerální sklo
- Odolné proti rozbití
- Barvení jednoduše pomocí ponořování
- Odolné proti žloutnutí UV-zářením
- Chrání před UV-A a UV-B zářením
- Levná a nenáročná výroba

Hlavní výhoda CR-39



obr.2

Termoplastové polymery: makromolekuly nejsou spojeny, produkt se při zahřátí roztaví



obr. 3

Zesíťovaná polymerická síť: produkt se nemůže při zahřátí roztavit

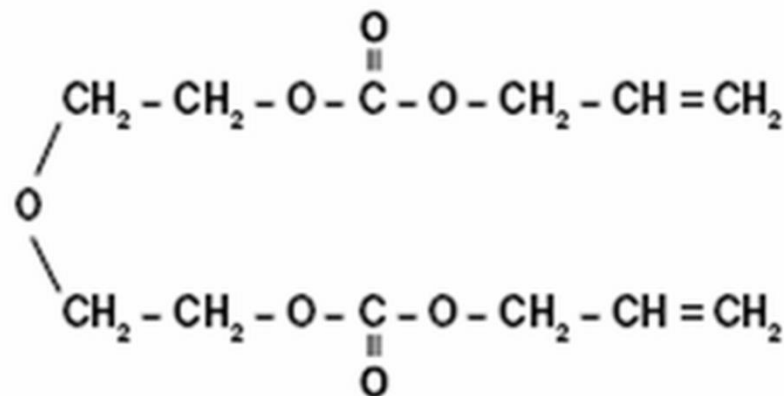
Výroba CR-39

- Čočky se vyrábí z monomeru **ALLYDIGLYKOKARBONÁTU (ADC)**
- Tento monomer vyrábí společnost **GREAT LAKES CHEMICAL CORPORATION** pod značkou **RAV 7** v podniku v Itálii a v USA
- Výroba probíhá pomocí lití do skleněných forem (získává zakřivení)



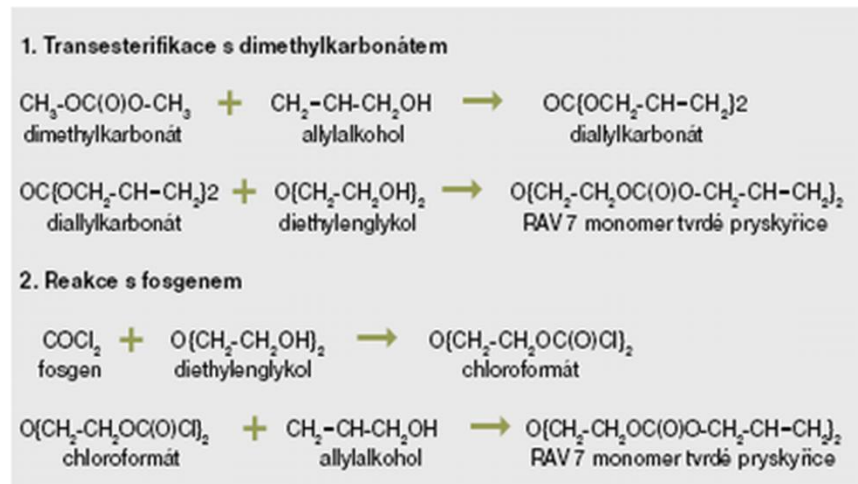
Monomer tvrdé pryskyřice

- Čirá kapalina s nízkou viskozitou, stálá při běžné teplotě, s typickým zápachem
- Monomer s regulovatelným tuhnutím



Výroba monomeru

- Tradiční
 - Fosgen + allylakohol
- Moderní
 - Dimethylkarbonát + allylalkohol bez přítomnosti chlóru



Distribuce monomeru RAV 7



Peroxidové iniciátory polymerace

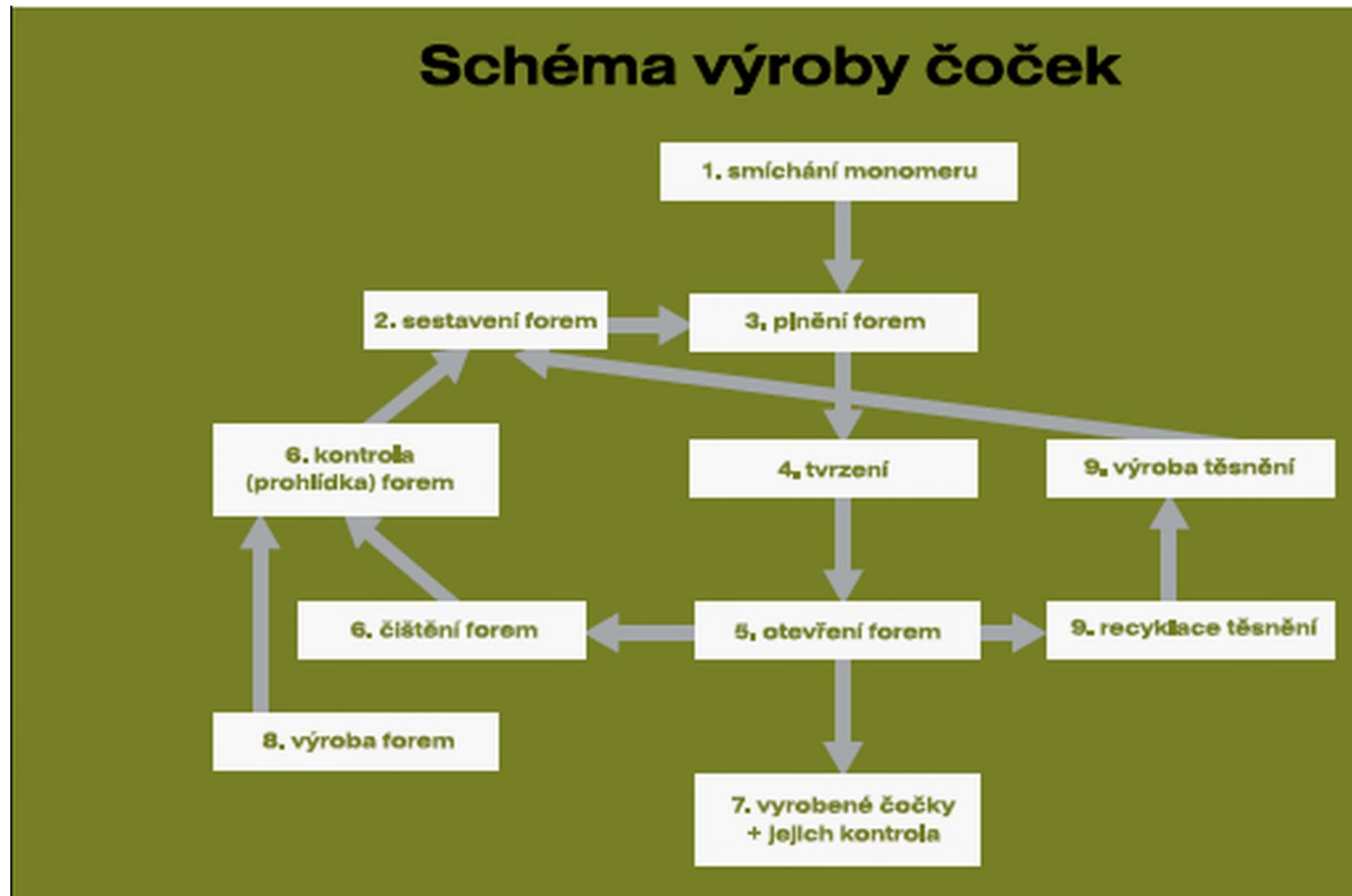
- Nejvhodnějším je
**DIIZOPROPYL
PEROXYDIKARBONÁT
(IPP)**
- IPP je ovšem při teplotě nad 0°C explozivní
- Výrobce IPP je firma AKZO NOBEL v Mahadu (Indie)



Vhodnější katalyzátor BPO

- **DIBENZOYL PEROXID (BPO)** je bezpečnější a levnější katalyzátor
- Používá se pro vytvrzení modifikovaného monomeru RAV 7LC, kterou vyvinula firma GREAT LAKES

Fáze výroby brýlových čoček z monomeru RAV 7LC



Hlavní fáze výroby

1. Smíchání monomeru s peroxidem
2. Sestavení skleněných forem
3. Plnění sestav forem
4. Tvrzení čoček
5. Otevření vytvrzených sestav forem
6. Čištění a recyklace forem
7. Kontrola kvality a prohlídka čoček
8. Výroba skleněných forem

Smísení RAV 7LC s BPO

- **RAV 7LC a BPO** vykazují stálé vlastnosti při pokojové teplotě
- Po smísení RAV 7LC a BPO se do směsi přidávají UV-absorbéry
- Odplynění ve vakuu
- Směs může být uchovávána až dva týdny
- Přefiltrování směsi do menších sklenic do oddělení plnění forem

Sestavení skleněných forem

- Místnost musí být bez prachových částic
- Vizuální a manuální kontrola skleněných forem
- Spojené formy jsou propláchnuty ionizovaným vzduchem
- Spojené formy se převáží do místnosti pro plnění forem



Plnění forem

- Plnění forem pomocí injekční stříkačky přes filtry
- Obvodové těsnění je např. z materiálu PVC



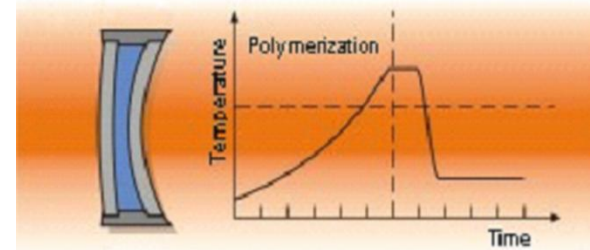
<http://www.youtube.com/watch?v=QprUOehMsUI>

Tvrzení čoček

- Naplněné formy jsou přepraveny do tvrdících pecí
- 21 hodin je třeba udržet přesný tvrdící teplotní profil od 70°C do 90°C
- Čočka se smrští asi o 14%
- Těsnící kroužky se poškodí a musí se recyklovat
- Odlévací formu lze použít až 100krát



obr. 14
Tvrđící pece



Otevírání sestav forem

- Otevírání je mechanické pomocí klínu
- Otevírání forem probíhá při teplotě 60°C
- Následné tepelné zpracování snižuje vnitřní napětí v čočce



Vyjmutí

Čistění a recyklace forem

- Znečištěné formy jsou čištěny sérií procesů namáčení v **teplém koncentrátu kyseliny sírové**
- Pak se formy omyjí v tekoucí vodě
- Následuje opláchnutí v neionizované vodě a nakonec **sušení horkým vzduchem**



Kontrola kvality a prohlídka čoček

- Plastové čočky se kontrolují kvůli zachycení vad
- Metody:
 - Vizuální kontrola pomocí polarizovaného světla
 - Kontrola optické homogenity pomocí obloukové lampy
 - Test pro měření průměrné tvrdosti



Výroba skleněných forem

- Výrobce si skleněné čočky vyrábí sám
- Skleněné formy musí být tvrzeny chemicky (odolnost proti mechanickému a chemickému poškození)
- Tvrzení probíhá v lázni roztaveného dusičnanu draselného při teplotě 425°C po dobu 16 hodin

Výroby čoček z monomeru RAV 7LC

- Výroba brýlových čoček z chemikálií RAV 7LC a BPO je možná i v malých sériích
- Náklady na vybavení pro výrobu 100ks čoček za den se příliš neliší od nákladů na vybavení při výrobě 10tis.ks za den

Vysokoindexové organické čočky

- Jedná se o plastový materiál, do kterého je přidán materiál s vyšším indexem lomu
- Čočka je při stejné dioptrické hodnotě tenčí, než čočka z základního materiálu
- Není možné ale dosáhnout, tak vysokých indexů lomu, jako u minerálních vysokoindexových čoček

Srovnání CR-39 a vysokoindexu

	CR 39	vysokoindex
index lomu	1,501	1,6 1,665
chemická reakce prostředí	polymerace vodní lázeň	Polyadice 1. chlazení, 2. polyadice v cirkulační peci
Teplota	30 až 100 °C	10 až 120 °C
čas	cca 24 hod.	cca 48 hod.
smrštění	cca o 14 %	cca o 9 %

Nevýhody

- menší chemická odolnost – žloutnutí
- křehčí – pozor u vrtaných brýlí

Organické fototropní brýlové čočky

- Historie
- Princip samozabarvování
- Výroba brýlových čoček
- Průběh reakce
- Nedostatky prvních generací organických samozabarvovacích materiálů

Historie fototropních čoček

- První funkční organické fototropní brýlové čočky byly uvedeny na trh v 80. letech
- Roku 1986 byla uvedena brýlová čočka firmy Rodenstock
- Roku 1990 přišla na trh první čočka firmy Transitions
- V současné době je na trhu 6. generace čoček Transitions

Princip samozabarování

- V plastových čočkách nelze použít halogenidy stříbra
- Aktivní látka **INDOLINOSPIROFTOXAZIN** mění svou strukturu vlivem UV-záření
- Účinkem UV-záření dochází ke vzniku dvojných vazeb v aktivní látce

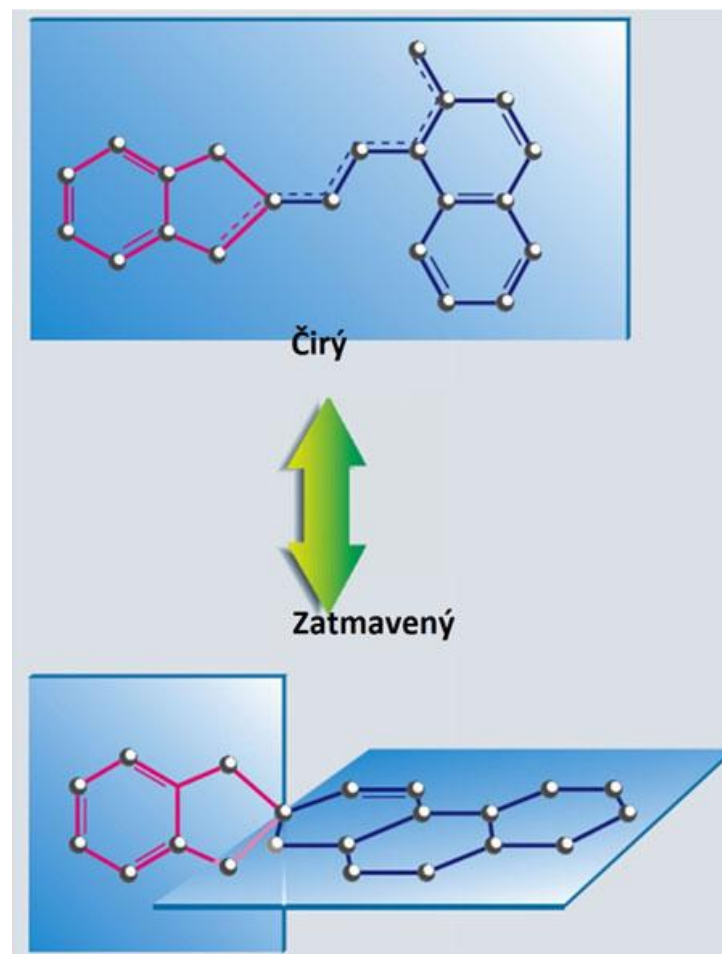
<http://www.youtube.com/watch?v=2lrj6A4vbPw>

Výroba čoček

- Dvě metody:
 - Rozptýlení molekul aktivní látky homogenně v celé hmotě základního materiálu
 - Pronikání tenké vrstvy molekul aktivní látky na přední plochu brýlové čočky (asi 0,15 mm) – vyvinut nový kopolymer CR 307 firmou Transtitions s lepší penetrancí aktivních molekul

Průběh reakce

- K reakci s molekulami aktivní látky dojde pouze lehce pod povrchem
- Ve větší hloubce dochází k pohlcení UV-záření
- V chladnějším prostředí je zbarvení intenzivnější



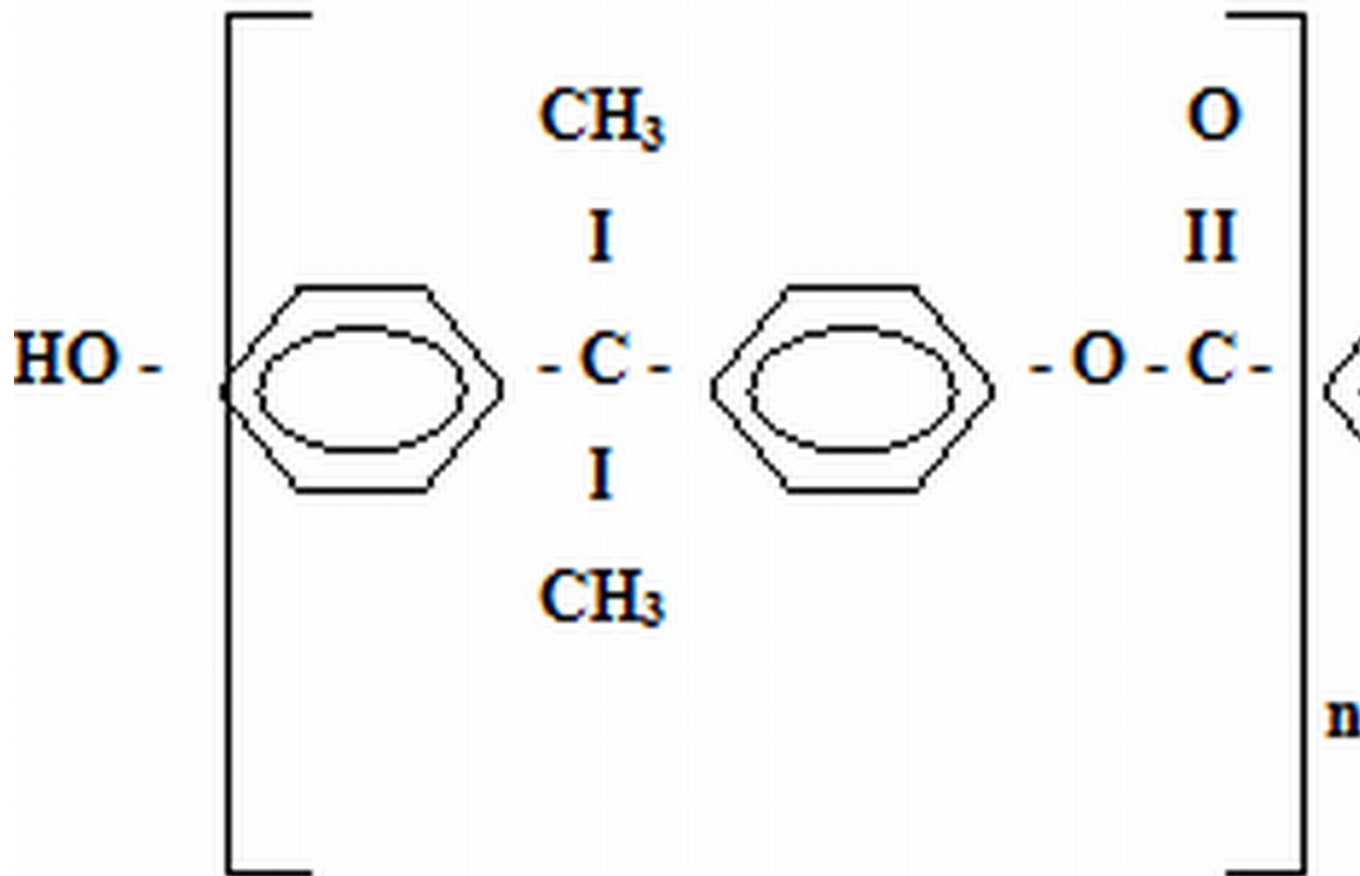
Nedostatky prvních generací organických fototropních materiálů

- Nevyhovující zbytková barva
- Neestetické odstíny zbarvení
- Malý rozsah absorpce
- Velmi pomalá reakce v obou směrech
- Únava kinetiky - fotooxidace (asi po 1 roce)

Polykarbonát

- Houževnaté a pevné díky délce makromolekul
- Nevýhodou je měkkost (kvůli lineárním molekulám)
- Polykarbonát vzniká polykondenzací
- Výrobce je firma Bayer, výrobek Makrolon (bisfenol-A polykarbonát)

Chemický vzorec MAKROLONU



Druhy MAKROLONU

- **MAKROLON LQ** – vydrží náraz vystřeleného náboje ze vzduchovky, je čirý, pohlcuje UV do délky 380nm
- **MAKROLON LQ 3187** – poskytuje úplnou ochranu proti UV záření

Výroba čoček z polykarbonátu

- Firma **GENTEX CORPORATION** výrobce čoček z polykarbonátu patří dnes do koncernu Essilor
- **Granule jsou roztaveny na teplotu 320°C a tavenina je pod tlakem vstříkována do forem**
- Po vyjmutí čoček z formy jsou čočky lakovány tvrdícím lakem

Nevýhody polykarbonátu

- Barvení je problematické (max. intenzita 30%)
- Není tak chemicky odolný jako CR39 (aceton, lepidlo, rozpouštědlo)
- Nepoužíváme lihové popisovače

Opracování polykarbonátu

- Zpracováním velmi hrubým kotoučem bez vody
- Jen na závěrečné fazetování se pouští voda
- Při broušení vznikají špony
- Při vrtání se používají wolframové vrtáky a nízké otáčky
- Drážkování probíhá také na sucho

Přednosti polykarbonátu

- Vysoká odolnost proti nárazu
- Vysoký index lomu 1,586
- Malá středová tloušťka čočky (1mm)
- Nízká hmotnost (1,20 g/cm³)
- Vysoká ochrana očí při sportu
- Vysoká pohltivost UV-záření

NXT

- Polyuretanový optický polymer vyráběný od roku 2003
- Výroba odléváním
- Index lomu je 1,53
- Hustota 1,11 g/cm³
- Abbeovo číslo 45
- Středová tloušťka je 1 mm

Další vlastnosti NXT

- Odolný vůči nárazům
- Nižší vnitřní napětí – méně praská
- Vynikající opracovatelnost, snadné vrtání
- Nízká disperze
- Vysoká chemická odolnost
- Vysoká tepelná stabilita (i kolem 80°C)

NXT na současném trhu

- Společnost **YOUNGER OPTICS** vyrábí materiál NXT pod obchodní značkou **TRILOGY**
- **TRILOGY** jsou brýlové čočky vyrobené z materiálu TRIVEX
- Hoya nabízí tento materiál pod značkou **PNX**

Srovnání materiálů

	CR 39	Polykarbonát	Korunové sklo	NXT
Index lomu	1,498	1,586	1,523	1,53
Abbeovo číslo	58	32	58	45
Hustota	1,32	1,2	2,55	1,11
UV absorpce do	340 nm	385 nm	300 nm	380 nm
Barvení	možné	omezené (30 %)	ve sklovině nebo vakuově	omezené
Tepelná odolnost	130 °C	222 °C	600 °C	120 °C
AR-vrstva	možná	možná	možná	možná
Tvrzení	možné	možné	možné	možné
Nárazuvzdornost	dobrá	výborná	nizká	velmi výborná
Způsob výroby čoček	litím, obráběním, kombinací lití a obrábění	vstříkovaním	obráběním	litím do forem

Děkuji za pozornost

- Literatura:

- Najman, L.: Dílenská praxe očního optika, Brno: IDVPZ, 2001
- Rutrle, M.: Brýlová technika, estetika a přizpůsobování brýlí, Brno IDVPZ, 2001
- Polášek, J.: Technický sborník oční optiky, Praha: SNTL, 1975
- Jančík, P.: diplomová práce, MU Brno