

УДК 666.227.3

Л. Ф. Папко, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**И. А. Левицкий**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);**М. В. Дяденко**, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ)**ВЫСОКОИНДЕКСНЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ОФТАЛЬМОЛОГИЧЕСКОЙ ОПТИКИ**

Представлены результаты разработки высокоиндексных стекол для изделий офтальмологической оптики на основе систем $\text{Li}_2\text{O} - \text{RO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$. Показано, что образование комплексов $[\text{TiO}_{4/2}\text{O}]^{2-}\text{K}_2^+$ в стеклах системы $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ препятствует формированию хромофорных центров $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Ti}^{4+}$ и позволяет получить бесцветные стекла при содержании TiO_2 до 30%. Разработаны составы стекол с показателем преломления 1,65 и 1,70 при значениях плотности не более $2,91 \text{ г/см}^3$, что позволяет рекомендовать их для изготовления облегченных очковых линз с высокой оптической силой.

Results of development of high-index glasses for the products of ophthalmologic optics on the basis of the systems $\text{Li}_2\text{O} - \text{RO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ and $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ are presented. It is shown that formation of complexes $[\text{TiO}_{4/2}\text{O}]^{2-}\text{K}_2^+$ in glasses of the system $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ interferes with formation of the chromophore centers $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Ti}^{4+}$ and allows to receive colourless glasses at amount of TiO_2 to 30%. Compositions of glass with refractive index 1.65 and 1.70 at density no more than 2.91 g/cm^3 are developed. It allows to recommend them for production of the facilitated lenses with a high optical force.

Введение. В настоящее время на мировом рынке офтальмологической оптики представлены разнообразные типы очковых линз. Подбор подходящих линз для корректирующих очков людям, страдающим средней и высокой степенью близорукости или дальнозоркости (более 3–8 дптр), является сложной задачей. Толщина стандартных очковых линз увеличивается пропорционально росту их оптической силы, поэтому такие очки тяжелы, требуют массивной оправы, что создает дискомфорт для потребителя. Альтернативным вариантом является использование высокоиндексных стекол для очковых линз, которые позволяют увеличивать оптическую силу линзы, практически не изменяя ее толщину. Показатель преломления высокоиндексных стекол варьируется в интервале от 1,60 до 1,80. Изделия из таких стекол предлагает ряд зарубежных фирм [1].

Для повышения конкурентоспособности изделий очковой оптики отечественного производителя (ОАО «Завод «Оптик») требуется разработка оригинальных составов высокоиндексных оптических стекол. Помимо показателя преломления, который должен составлять не менее 1,60, высокоиндексные стекла должны иметь минимально возможное значение плотности, чтобы снизить вес очковой линзы. Важное значение имеют также технологические свойства стекол, в частности, необходимо исключить кристаллизацию в процессе формования изделий. Следует также учитывать, что при разработке оптических стекол с высоким показателем преломления широко используются дорогостоящие оксиды редкоземельных элементов.

Сложность разработки высокоиндексных стекол для очковой оптики заключается в том,

что компоненты, эффективно повышающие показатель преломления стекол, также увеличивают и их плотность. К таким компонентам относятся BaO , PbO , La_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 и ZrO_2 .

В соответствии с ГОСТ 3514-94 известны марки оптических стекол с показателем преломления n_e , составляющим 1,60–1,70. Это стекла марок ТК – тяжелые кроны, Ф – флинты, БФ – баритовые флинты, СТК – сверхтяжелые кроны.

Анализ свойств баритовых флинтов показывает, что они имеют плотность не менее $3,47 \text{ г/см}^3$, при этом с ростом показателя преломления плотность увеличивается.

Повышенное содержание оксида бария в составе тяжелых кронов обуславливает достаточно высокие показатели плотности при значениях показателя преломления, находящегося в пределах 1,555–1,665.

Для изготовления более тонких очковых линз используют флинтные стекла, имеющие более высокий показатель преломления, составляющий до 1,70 при плотности до $5,2 \text{ г/см}^3$.

Значения показателя преломления сверхтяжелых кронов (СТК) составляют не менее 1,65, однако плотность их не ниже $4,0 \text{ г/см}^3$ за счет введения таких компонентов, как ThO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 и CdO .

Основная часть. В работе [2] нами представлены результаты исследования стекол системы $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, где $\text{R}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$, Na_2O , $\text{RO} - \text{MgO}$, CaO , ZnO , SrO , BaO , при содержании 35–55%* SiO_2 , 30–45% RO . Установлено, что при соотношении оксидов магния, кальция, бария и цинка в составе опытных стекол,

* Здесь и далее по тексту приведено молярное содержание (мол. %).

составляющем 2 : 8 : 1 : 4, обеспечивается показатель преломления не менее 1,60 при плотности 2,79–3,10 г/см³. Эффективным является введение оксида титана в количестве до 4%, что позволяет повысить показатель преломления опытных стекол до значений 1,60 и выше. При использовании TiO₂ получены технологические стекла с показателем преломления не менее 1,605 при плотности, составляющей 2,8 г/см³. Следует отметить, что при повышении содержания TiO₂ свыше 5% в стеклах системы Na₂O – RO – B₂O₃ – SiO₂ появляется светло-желтый оттенок.

Введение ZrO₂ позволяет значительно повысить показатель преломления, однако с ростом его содержания также существенно увеличивается плотность. Это ограничивает возможность использования данного компонента. Рекомендуемая концентрация оксида циркония в составе опытных стекол составляет 2–4%.

Снижение плотности опытных стекол при показателе преломления 1,608–1,650 может быть достигнуто за счет введения в состав стекол системы R₂O – RO – B₂O₃ – SiO₂ оксида лития. Замена Na₂O на Li₂O обуславливает существенное уменьшение температуры варки до 1350°C, однако с ростом содержания оксида лития до 15% увеличивается кристаллизационная способность стекла, что проявляется в повышении значений верхней температуры кристаллизации [3]. В результате проведенных исследований разработан технологичный состав стекла с показателем преломления 1,608 и плотностью 2,64 г/см³, что сопоставимо с аналогичными показателями ведущих зарубежных фирм.

Это ставит задачу, направленную на получение стекол с показателем преломления не менее 1,65 при минимально возможных значениях плотности.

Разработка стекол с показателем преломления 1,65 и выше проводилась на основе системы Li₂O – RO – B₂O₃ – SiO₂ с добавками оксидов титана и циркония. Содержание оксида кремния составляет 35–45%, компонентов группы RO – от 30 до 35%, при этом использовался эффект положительного влияния совместного введения оксидов CaO, ZnO, BaO и MgO на технологические и физико-химические свойства.

Температура синтеза литийсодержащих стекол составляет (1350 ± 10)°C. Низкая температура варки стекол связана со способностью Li₂O понижать вязкость расплава.

Кристаллизационная способность опытных стекол возрастает с увеличением содержания Li₂O. При содержании Li₂O 10–15% это проявляется в расширении температурного интервала кристаллизации, росте значений верхней температуры кристаллизации до 1100–1150°C.

Кроме этого, в интервале температур 750–950°C отмечается глушение образцов, что может быть обусловлено развитием ликвационных процессов. Устойчивость стеклообразного состояния закономерно снижается при уменьшении содержания оксида кремния. Образцы стекол с более высоким содержанием SiO₂ и B₂O₃ характеризуются низкой кристаллизационной способностью, которая проявляется при градиентной термообработке образованием кристаллической пленки в интервале температур 700–950°C.

С ростом содержания Li₂O и B₂O₃ показатель преломления стекол закономерно повышается до значений 1,65–1,66 при плотности 2,8–3,0 г/см³. Следовательно, стекла системы Li₂O – RO – B₂O₃ – SiO₂ характеризуются достаточно низкой плотностью при показателе преломления порядка 1,65.

Технологические особенности синтеза литийсодержащих стекол состоят в следующем. При варке в газопламенной печи периодического действия в фарфоровых тиглях литийсодержащие стекла имеют выраженный желтый оттенок. Это обусловлено введением в состав стекол оксида титана в количестве до 8%. Варка этих же стекол в электрической печи в платиновом тигле устраняет окраску либо снижает ее степень до легкого желтого оттенка.

Следует отметить, что в ряде случаев очковые линзы из высокоиндексных стекол, предлагаемых зарубежными производителями, имеют цветной оттенок.

Появление окраски желтых оттенков в титансодержащих стеклах в соответствии с [4] связано с образованием железотитанатных комплексов Fe²⁺ – O – Ti⁴⁺ и Fe³⁺ – O – Ti⁴⁺, при этом наиболее интенсивное поглощение обусловлено хромофорным комплексом с ионом Fe²⁺. Такие комплексы образуются при наличии примесей оксида железа, которые вводятся в стекло с сырьевыми материалами, а также в процессе синтеза диффундируют из материала стекловаренного сосуда. Последнее обстоятельство исключается при варке в платиновых тиглях. На образование хромофорных комплексов влияют также окислительно-восстановительные условия синтеза, что связано с изменением соотношения Fe²⁺ : Fe³⁺. Окислительная газовая среда в печи, повышение окислительного потенциала шихты и стекломассы обеспечивают переход Fe²⁺ → Fe³⁺ и устранение либо ослабление нежелательной окраски.

Таким образом, на основе системы Li₂O – RO – B₂O₃ – SiO₂ с добавками TiO₂ получены стекла с показателем преломления 1,6523 и плотностью 2,92 г/см³. Однако повышение показателя преломления до значений 1,70 на

основе литийсодержащих стекол не достигнуто. Это связано с тем, что увеличение значений показателя преломления стекол системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{RO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ до 1,67–1,70 обеспечивается за счет повышения содержания Li_2O до 15%, TiO_2 до 10–12%. При этом возрастает склонность стекол к фазовому разделению – повышается верхняя температура кристаллизации, что может быть причиной кристаллизации стекла в процессе промышленной выработки. Кроме этого, рост содержания оксида титана в литийсодержащих стеклах приводит к появлению устойчивой окраски желто-коричневых тонов даже при варке стекол в электрической печи в платиновом тигле.

В связи с этим на последующем этапе работы проводился синтез стекол с показателем преломления 1,65–1,70 на основе системы $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ при содержании компонентов, %: $\text{TiO}_2 - 20-30$, $\text{K}_2\text{O} - 15-35$, $\text{SiO}_2 - 35-65$. Составы опытных стекол приведены на рис. 1.

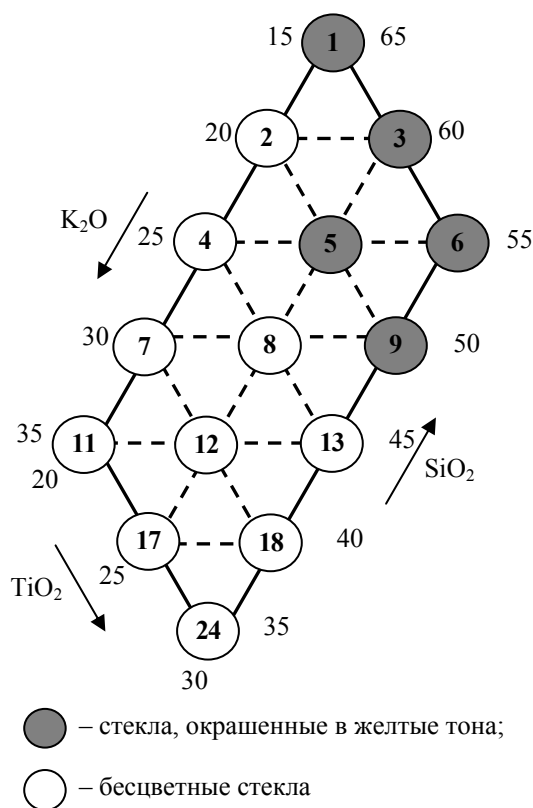


Рис. 1. Область составов стекол системы $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$

Синтез стекол выполнялся в электрической печи периодического действия в платиновых тиглях при максимальной температуре $(1400 \pm 10)^\circ\text{C}$. Особенностью синтеза данных стекол является создание окислительных условий варки за счет использования в качестве сырьевого материала нитрата калия.

Как отмечалось выше, окраска титансодержащих стекол обусловлена главным образом образованием хромофорных комплексов $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Ti}^{4+}$. При высоком окислительном потенциале шихты обеспечивается, во-первых, переход $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (комплексы $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Ti}^{4+}$ характеризуются низкой интенсивностью поглощения), во-вторых, Ti^{4+} не переходит в окрашивающую форму Ti^{3+} . В результате даже при содержании оксида титана, составляющем 20–30%, большинство образцов стекол системы $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ бесцветны. В желто-коричневые тона окрашены стекла с более низким содержанием K_2O , при этом соотношение $\text{K}_2\text{O} : \text{TiO}_2$ составляет менее 0,8.

Как показано в работе [4], возможность образования красящих комплексов зависит от основы стекла, в частности, от содержания оксидов группы R_2O и от вида данных оксидов. Так, при соотношении $\text{Na}_2\text{O} : \text{TiO}_2$ больше единицы образуются комплексы $[\text{TiO}_{4/2}\text{O}]^{2-}\text{Na}^+$, при этом разрушаются красящие комплексы $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Ti}^{4+}$. Это обуславливает уменьшение интенсивности окраски либо ее устранение.

С этих позиций можно объяснить устранение нежелательной окраски в стеклах с более высоким соотношением $\text{K}_2\text{O} : \text{TiO}_2$. Следует отметить принципиальную разницу во влиянии оксида титана на окраску стекол в литий- и калийсодержащих стеклах. Образование калийтитанатных комплексов $[\text{TiO}_{4/2}\text{O}]^{2-}\text{K}^+$ не вызывает сомнения, в то время как возможность образования таких комплексов с ионом лития не представляется возможным вследствие большой силы поля катиона лития.

Образование комплексов $[\text{TiO}_{4/2}\text{O}]^{2-}\text{K}_2^+$ оказывает влияние не только на окраску стекол. Благодаря образованию таких комплексов поддается склонность к фазовому разделению (ликвации, кристаллизации), характерному для титаносиликатных стекол.

По результатам градиентной термообработки в интервале температур $600-1100^\circ\text{C}$ установлено, что кристаллизационная способность стекол, содержащих 20–25% TiO_2 и 15–25% K_2O , проявляется в образовании кристаллической корки, при этом верхняя температура кристаллизации составляет 1080°C .

Результаты исследования плотности и показателя преломления опытных стекол приведены на рис. 2.

Повышение содержания оксида калия от 15 до 35%, вводимого взамен SiO_2 , обуславливает монотонное повышение показателя преломления на 0,020–0,025. Закономерно наибольший вклад в величину показателя преломления вносит TiO_2 , при этом значения данной величины в пределах 1,65–1,70 достигаются при содержании оксида титана 30–35%.

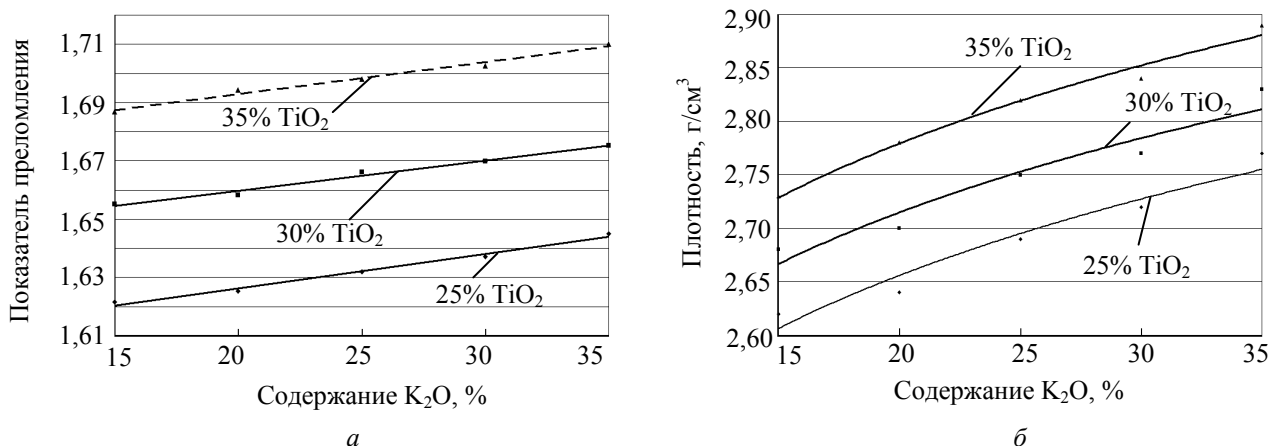


Рис. 2. Влияние K_2O и TiO_2 на показатель преломления (а) и плотность (б) опытных стекол

Опытные стекла характеризуются достаточно низкими показателями плотности, не превышающими $2,95 \text{ г/см}^3$ (рис. 2, б). По совокупности технологических и оптических свойств выделены стекла, включающие, %: SiO_2 – 45, TiO_2 – 20–30, K_2O – 25–35, показатель преломления которых составляет 1,6425–1,7002, плотность 2,69–2,89 г/см^3 , коэффициент дисперсии 31–35.

На рис. 3 представлены спектры пропускания стекол с различным содержанием TiO_2 , вводимого взамен K_2O при постоянном содержании SiO_2 , составляющем 45%.

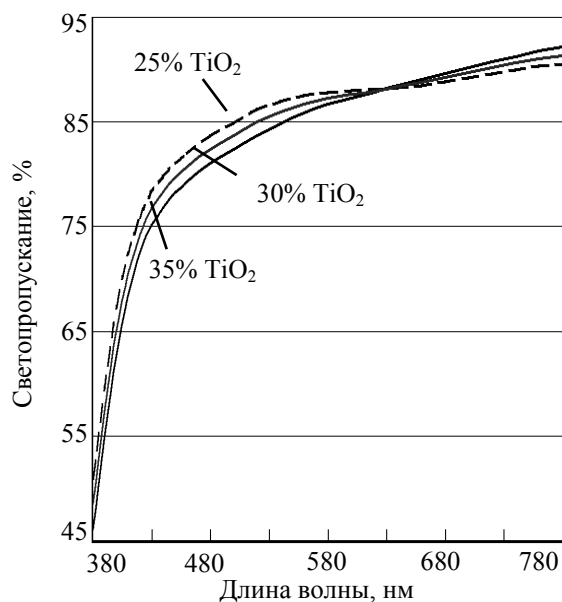


Рис. 3. Спектры пропускания стекол системы $K_2O - TiO_2 - SiO_2$

Край поглощения опытных стекол сдвигается в длинноволновую область с ростом содержания оксида титана. Для Ti^{4+} характерно поглощение высокой интенсивности в области 370 нм, что обуславливает резкое

снижение пропускания титансодержащих стекол в ультрафиолетовой части спектра. Это является положительным фактором, поскольку стекла для очковой оптики должны обеспечивать защиту глаз от ультрафиолетового излучения.

Заключение. Таким образом, разработаны составы стекол с показателем преломления 1,65 и 1,70 и плотностью 2,73 и 2,91 г/см^3 на основе систем $Li_2O - RO - B_2O_3 - SiO_2$ и $K_2O - TiO_2 - SiO_2$. По сочетанию оптических и технологических свойств стекла могут быть рекомендованы для изготовления облегченных очковых линз с высокой оптической силой. Их синтез следует проводить в электрической печи при высоком окислительном потенциале шихты и стекломассы в связи с возможностью появления окраски желто-коричневых тонов, обусловленной образованием хромофорных комплексов $Fe^{2+} - O - Ti^{4+}$.

Литература

- Хацевич, Т. Н. Медицинские оптические приборы: в 2 ч. Ч. 2. Очковая оптика / Т. Н. Хацевич. – Новосибирск: СГГА, 2002. – 241 с.
- Левицкий, И. А. Стекла для офтальмологической оптики / И. А. Левицкий, Л. Ф. Папко, М. В. Дяденко // Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–23 нояб. 2012 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2012. – Ч. 1. – С. 52–56.
- Левицкий, И. А. Высокоиндексные стекла для очковой оптики / И. А. Левицкий, Л. Ф. Папко, М. В. Дяденко // IV Междунар. конф. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, Москва, 24–25 окт. 2012 г. / Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева. – М., 2012. – Т. 1. – С. 220–221.
- Ходаковская, Р. Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов / Р. Я. Ходаковская. – М.: Химия, 1978. – 288 с.

Поступила 22.02.2013