

高折射光学树脂单体合成技术及应用研究^{*}

曹根庭

贺建万

(浙江海洋学院海洋科学与技术学院,舟山 316004) (上海康耐特光学有限公司,上海 201200)

摘要 以间亚二甲基苯基二异氰酸酯、1,3-二(丙烯酸甘油酯基)甘油、2-羟基-3-苯氧基丙烯酸丙酯、四溴双酚A-二(2-羟基乙基)醚、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯为主要原料,合成了高折射光学树脂组合单体,其在25℃时的折光率为1.552,粘度为80 Pa·s。20℃时的密度为1.08 g/cm³。通过引发剂过氧化特戊酸特丁酯(TBPV)聚合固化,获得了折光率为1.60的高折射光学树脂镜片。成镜时单体与引发剂TBPV的质量比为100:0.8,最高聚合温度为105℃,时间为14.5 h。

关键词 高折光率 单体 光学树脂镜片

近年来,光学树脂镜片在国内、国际市场上的发展突飞猛进,各种产品日新月异。我国是世界上人口最多,也是世界上近视眼屈光不正疾病罹患率最高的国家之一。随着生活水平的不断提高,对保护眼睛的要求也越来越高,一般的树脂镜片(折光率为1.499)已远远满足不了人们的需求,超薄型高折射树脂镜片(折光率为1.60)以其质轻、透光性能好、结构致密、镜片薄、防紫外线等特有的优势越来越受到弱视群体的青睐^[1]。因此,如何提高光学树脂的折光率一直是光学树脂研究中的一个主要方向^[2],也引起了科研工作者的极大兴趣^[3-4]。根据分子设计原理^[5-6],折光率与分子体积呈反比,与摩尔折射度和介质极化率呈正比。所以为了提高光学树脂的折光率,主要通过聚合物分子结构中引入具有较高摩尔折射度和较小分子结构的基团(如硫、卤素、芳环等)来实现。

笔者优先选择了间亚二甲基苯基二异氰酸酯、1,3-二(丙烯酸甘油酯基)甘油、2-羟基-3-苯氧基丙烯酸丙酯、四溴双酚A-二(2-羟基乙基)醚、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯类化合物,将这7种组分按一定比例组合,获得具有较高折光率和良好光学性能的树脂单体材料,通过引发剂自由基聚合获得1.60高折光率光学树脂镜片。

1 实验部分

1.1 原材料

间亚二甲基苯基二异氰酸酯、1,3-二(丙烯酸甘油酯基)甘油、2-羟基-3-苯氧基丙烯酸丙酯、四溴双酚A-二(2-羟基乙基)醚:工业级,大湖化工(远东)有限公司;

苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯:工业级,上海化工材料有限公司;

过氧化特戊酸特丁酯(TBPV):工业级,天津阿克苏诺贝尔过氧化物有限公司。

1.2 主要仪器、设备

冷冻机:上海佳诺低温制冷设备厂;

反应釜:500 L,上海勤俭压力容器厂;

真空泵:W4型,上海真空泵厂;

色谱-质谱联用仪:Finnigan Voyager型,上海分析仪器厂;

固化炉: SX-6型,上海分析仪器厂;

超声波清洗机: SC-1230型,上海圣奇清洗机械有限公司;

对光机: LM-970型,尼德克(中国)有限公司;

倒边机、胶带合模机: 日本吴羽化学工业株式会社。

1.3 光学镜片的制备

(1) 单体的制备

在室温下,首先分别加入质量分数为27%的 α -甲基苯乙烯、5%的二乙烯基苯、10%的苯乙烯,混合均匀后再加入8%的1,3-二(丙烯酸甘油酯基)甘油,搅拌1 h,控制温度在10℃以下,然后缓慢加入15%的四溴双酚A-二(2-羟基乙基)醚,一边搅拌一边继续加入25%的2-羟基-3-苯氧基丙烯酸丙酯,完全溶解后,继续搅拌1 h,小心缓慢地加入10%的间亚二甲基苯基二异氰酸酯,搅拌2 h,再添加0.3%的紫外吸收剂和 0.2×10^{-6} 的蓝色补色剂连续搅拌4 h后放入冷库(<5℃)保存待用。

(2) 聚合工艺

准确称取一定量的高折射单体原料,抽入配料

^{*} 浙江省科技厅面上科研工业项目(2007C21131)

收稿日期:2009-05-19

罐中,搅拌并水浴加热至 50℃,恒温搅拌 10 min 后自然降温至 30℃,按 100 0.8 0.3 比例加入引发剂 (TBPV) 和添加剂,在室温下搅拌 20 min,真空抽气 20 min,然后在 0.05 MPa 的压力下缓慢压出气泡,连接浇注系统,用聚四氟乙烯作滤膜,在压力为 0.05 ~0.10 MPa 下浇注。控制室温 25℃,湿度在 60% 以下。将已浇注料的模具放入固化炉,按固化曲线进行固化,最高温度 105℃,固化聚合时间 14.5 h,具体固化过程为:30℃,360 min o 45℃,180 min o 60℃,120 min o 105℃,120 min o 105℃,90 min o 70℃。固化曲线运行结束,及时分盘出炉,去掉胶带,浸入 30℃水下后立即开模取出镜片。镜片装架后用 11 槽清洗机清洗镜片,每槽时间 30 ~80 s。用 14 槽清洗机清洗模具,每槽时间 120 ~180 s。最后把镜片按类别放入二次固化炉,控制温度 100 ~105℃,时间 1 ~2 h。模具送入合模部检验合模。

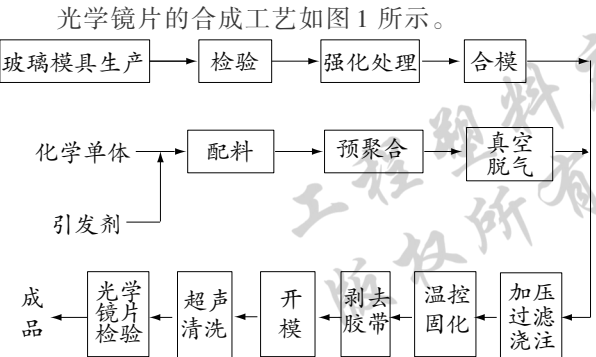


图1 光学镜片的合成工艺

1.4 产物的表征

(1) 高折射单体质量

高折射单体要求为淡蓝色透明液体,无或有轻微气味,25℃折光率为 1.541 ~1.563,粘度为 50 ~100 Pa·s,含水量小于 2×10^{-3} ,20℃时密度为 1.08 g/cm³。

(2) 树脂镜片质量

树脂镜片质量按 QB 2506-2001 测试。

2 结果与讨论

2.1 产品质量

(1) 单体产品质量

单体为淡蓝色透明液体,有轻微气味,25℃折光率为 1.552,粘度为 80 Pa·s,水含量为 1.8×10^{-3} ,20℃时密度为 1.08 g/cm³。

(2) 树脂镜片质量

顶焦度偏差(D):球镜 -0.02 ~+0.10,柱镜 -0.09 ~+0.05;

光学中心和棱镜度偏差(Δ):0.00;

表面质量和内在疵病:以基准点为中心,直径 30 mm 的区域内没有影响视力的霍光、螺旋形等内在缺陷,表面光洁,透视清晰,表面没有桔皮和霉斑;

摩擦雾度值(Hs):0.1;

折光率(n_e):1.60;

色散系数(v_d):31;

可见光透射比(τ):97.0%;

阻燃性按 QB 2506-2001 中 5.10.2 测试,当移开钢棒后,镜片没有继续燃烧;

耐冲击性:用直径为 16 mm 的钢球自 1.27 m 的高度自由下落冲击镜片的凸面,镜片不碎裂。

2.2 高折射组合单体

(1) 主要成分的确定

根据聚合物的折光率与原子或基团的摩尔折射度的关系,采用了引入一些基团和元素(如芳香基、卤素等)的方法来提高光学树脂的折光率,而合成树脂的光学性能与其材料的化学结构又有一定的关系,所以选用了具有较高折光率的间亚二甲基苯基二异氰酸酯($n=1.591$)、2-羟基-3-苯氧基丙烯酸丙酯($n=1.528$)、α-甲基苯乙烯($n=1.538$)、四溴双酚 A-二(2-羟基乙基)醚作为基本组分,分别记为组分 1、2、3、4,由于这 4 个组分的组合体本身存在着一定程度的自聚现象,粘度较大,通过多次试验,选用了芳香烃类的化合物作为辅助组分,组合单体材料在成镜时要具有耐冲击性,这就要求组合物成型时有一定的交联度,同时也要考虑成镜后的离型。综合以上原因,在基本组分中又增添了 1,3-二(丙烯酸甘油酯基)甘油($n=1.466$)、苯乙烯($n=1.547$)、二乙烯基苯($n=1.574$) 3 种组分,分别记为组分 5、6、7。7 种组分按一定比例组合后形成高折射组合单体,见表 1。

表1 高折射组合单体色谱定量分析

组分	出峰时间 / min	最高峰 / μv	峰高比例 / %	面积 / μv·s	面积 / %
1	6.61	153 794	12.00	3 454 833	4.42
2	7.60	29 292	2.29	748 489	0.96
3	9.98	4 760	0.37	126 714	0.16
4	17.81	556 924	43.47	33 398 512	42.75
5	22.14	278 148	21.71	18 098 698	23.17
6	24.55	231 777	18.09	19 592 770	25.08
7	29.46	26 585	2.07	2 700 843	3.46

(2) 各种组分比例的确定

根据 7 种组分的化学与光学性质不同,同时考虑单体聚合后的光学性能、表面耐磨性、冲击强度、

折光率以及聚合时的收缩性等,又考虑到单体的保存时间,通过不同比例的组合实验,再以聚合后的成镜质量指标作为依据,确定了组成高折射组合单体的7种组分的质量分数分别为:间亚二甲基苯基二异氰酸酯 10% ~12%、2-羟基-3-苯氧基丙烯酸丙酯 20% ~30%、 α -甲基苯乙烯 20% ~30%、四溴双酚 A-二(2-羟基乙基)醚 12% ~18%、1,3-二(丙烯酸甘油酯基)甘油 3% ~6%、苯乙烯 8% ~12%、二乙烯基苯 5% ~10%。

(3) 单体保存时间与粘度的关系

由于组合单体的组分之间存在着一定的自聚现象,从而使单体的粘度增加,所以在保存温度一定(25℃)的情况下,随着时间的延长,单体粘度会愈来愈大,时间对粘度的影响见图2。

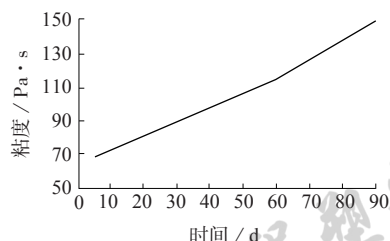


图2 时间对粘度的影响

若将粘度控制在 150 Pa·s 以内,保存时间为 3 个月。单体粘度过大,将会影响成镜产品质量,故组合单体配好后应在 3 个月内使用完毕。

(4) 温度与单体粘度的关系

组合单体的粘度与组合物的分子量及温度有关,在相同分子量情况下,温度愈高,粘度愈低。但是温度愈高,组合单体自聚能力愈强,分子量愈大,粘度就愈高。前者是物理现象,后者是化学现象。温度对粘度的影响见图3。

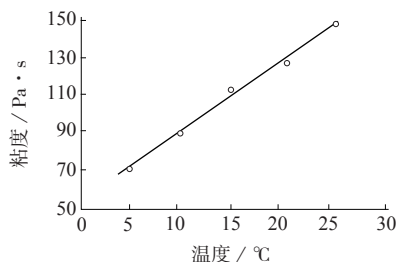


图3 温度对粘度的影响

从图3可看出,组合单体应在低温下保存,保存温度一般控制在 5℃左右,粘度一般约 80 Pa·s,此时自聚现象不明显,使用时升温至 30℃。

2.3 高折射树脂镜片

(1) 引发剂的影响

在单体聚合成镜过程中,选用 TBPV 作为引发剂,引发剂含量对成镜质量的影响很大。引发剂少时,聚合程度不够,镜片易发软,且易粘模具,不易开模,如引发剂过多,则聚合较为激烈,成型镜片硬而脆,且易发生炉内自开模现象,严重影响产品的质量和合格率。一般引发剂质量分数以 0.6% ~1.2% 为宜。

(2) 温度的影响

在单体成型过程中,温度曲线的设置尤为重要,要根据引发剂的半衰期合理设置固化温度曲线,同时要考虑固化炉加热升温的速度和模具内组合单体与引发剂聚合时所释放的热量。一般在 45 ~55℃ 时聚合放热最大,故在设置温度曲线时,45℃前适当延长升温时间,使反应释放出的热量均匀化,保证在整个固化过程中能使聚合反应温和进行,否则模具易发生自开模或爆裂,从而使产品报废。

(3) 其它因素的影响

后续的物理工序如开模、倒边、清洗、检验包装等也对产品的质量影响较大,在这些工序中重点要注意镜片不能被划伤,同时要注意清洗剂的性能和用量。

3 结论

通过对高折射光学树脂单体材料的研究,确定了单体组合物的主要成分及各组分的比例,选用该组合单体聚合时所需要的引发剂及比例,同时提出了该组合单体聚合成镜工艺技术,单体与引发剂的质量比为 100:0.8,最高聚合温度为 105℃,聚合时间 14.5 h。该组合单体的研究与应用,将为国内光学树脂镜片行业的发展起着重要作用,有很好的发展前景。

参考文献

- [1] 张道洪,陈苏芳,吴壁耀.高折射率含硫环氧树脂 PTETE 的合成与表征[J].粘接,2004,25(5):1-4.
- [2] 陆广,崔占臣,吕长利,等.新型含硫高遮光指数光学树脂单体 MPDMS 的合成及其共聚树脂的性能研究[J].高等学校化学学报,2001,22(6):1036-1040.
- [3] 薛峰,黄树魁.透明聚氨酯树脂材料合成及性能研究[J].华中科技大学学报,2004,32(7):98-101.
- [4] 张晓华,曹亚.高性能透明聚氨酯弹性体的合成研究[J].塑料工业,2002,30(6):8-11.
- [5] 林权,任开凯,杨柏,等.两种含硫光学树脂的合成与性能研究[J].高分子学报,1999,(3):368-372.
- [6] 苏勇,邓诗峰,何美琴.光学透镜用合成树脂材料进展[J].化工新型材料,1997,25(3):24.

STUDY ON SYNTHETIC TECHNOLOGY AND APPLICATION OF OPTICAL RESINS MONOMER WITH HIGH REFRACTIVE INDEX

Cao Genting

(Marine Science and Technology College of Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316004, China)

He Jianyou

(Shanghai Conant Optical Lit. Co. Ltd., Shanghai 201200, China)

ABSTRACT Optical resin monomer with high refractive index was prepared, with *m*-xylylene diisocyanate, glycerol 1,3-diglycerolate diacrylate, 3-phenoxyl-2-hydroxypropyl acrylate, tetrabromobisphenol A bis(2-hydroxyethyl) ether, styrene, α -methylstyrene and divinylbenzene as major raw materials. Its refractive index(25℃) was 1.552, viscosity(25℃) was 80 Pa·s, 20℃ was 1.08 g/cm³. Optical resin lenses with high refractive index(1.60) were obtained through polymerization reacting of *t*-butyl-peroxypivalate(TBPV). Weight ratio between monomer and initiator TBPV was 100:0.8 when making lenses. Highest temperature of polymerization was 105℃ and polymerization time was 14.5 h.

KEYWORDS high refractive index, monomer, optical resin lens

电磁加热让塑料加工节能 1/3

近日,在浙江余姚召开的中国塑料技术产业化研讨会上,汕头贝多电磁科技有限公司开发的工业微电脑变频电磁加热器成为大家关注的焦点。

这种加热方式是采用电磁感应原理,将电能转化为电磁能,电磁能转变成直接热能,热效率达95%以上,平均可节约用电30%~50%,特别是对于大功率设备节能效果更为明显。将原有电阻加热改为电磁加热时,原有电控系统基本不需要改变,因此改装成本很低,仅为国外同等水平成本的1/5。它的应用将开启塑料加工业直接加热方式新时代。该技术目前已在50~60家塑料加工企业成功运用,改装设备约200套,节能效果得到了用户的一致肯定。该设备已经过电磁辐射检验,其电磁辐射符合《国家电磁辐射防护规定》标准,辐射剂量不到国家标准的1/10,在人体安全范围以内,达到欧盟电磁辐射防护要求,对周围环境设备没有任何干扰。

目前市场上塑料机械料筒所用的加热方式普遍为传统的电热圈加热,热效率只有40%~60%。与之相比,电磁加热具有热源稳定、加热迅速、使用寿命长、降低加热功率、维护简单等优点。随着电磁加热技术的发展,以及元器件生产工艺和技术的提升,电磁加热技术已经广泛应用于塑料拉丝、吹膜、造粒、注塑机的节能改造。(中塑机信)

世界聚氯乙烯等塑料添加剂市场格局将发生变化

总部位于休斯敦的市场研究企业汤森聚合物服务及信息公司(TPSI)的最新研究报告称,当前全球塑料添加剂市场规模已达320亿美元,今明两年的年均增速将放缓至4.5%。近期陶氏化学并购罗门哈斯以及巴斯夫并购汽巴精化,改变了塑料添加剂市场的原有格局。

陶氏化学旗下塑料添加剂公司全球业务经理表示,陶氏化学是全球聚氯乙烯(PVC)、工程塑料和氯化聚乙烯(PE-C)添加剂领域的一流供应商。陶氏化学并购罗门哈斯之后,陶氏化学成为全球丙烯酸类聚合物抗冲改性剂、(甲基丙烯酸/丁二烯/苯乙烯)聚合物(MBS)抗冲改性剂和锡稳定

剂市场的领先供应商。

除了并购之外,陶氏化学还适时出售了部分非核心资产。今年5月,陶氏旗下Hyperlast公司将聚合增塑剂和聚合物添加剂两条生产线出售给了赫斯达公司。陶氏化学表示,今后将集中力量发展聚氨酯系统和弹性体等核心业务。

德国巴斯夫公司称,收购汽巴精化之后使其在全球塑料添加剂市场的排名从第四位上升至第二位,年销售收入达到了17亿欧元。

市场供应商表示,受全球经济持续低迷的影响,2008年第4季度和2009年第1季度,全球塑料添加剂市场需求出现急剧下降。今年第2季度塑料添加剂市场需求开始有所恢复,而且恢复的趋势在第3季度将延续。雅保公司是全球最大的阻燃剂供应商,同时它还生产稳定剂。当前全球塑料添加剂市场的需求只是发生金融危机之前的50%~75%。从消费者零售数据看,当前发达国家的市场需求仍然疲软,需求出现恢复的主要原因可能是重建库存。

SRI咨询公司分析师表示,经济低迷对塑料添加剂消费的影响取决于不同的终端市场,但总体而言,今年全球塑料添加剂消费量将比2008年下降5%~10%。应用于汽车和建筑行业的工程塑料受经济低迷的冲击最为严重,用于消费品的包装行业受到的冲击相对来说则较小。(化易网)

WWEA 预测 2009 年全球风电增长 25%

世界风能协会(WWEA)新近发布了一份更新的全球风电装机容量预测报告,预测2009年增长25%。该预测是于2009年6月在韩国济州岛举行的第八届世界风能大会(WWEA 2009)上发布的,是以WWEA各成员协会的调查为基础的。利用代表全球风能市场80%的前15名风能强国中的11国数据,WWEA记录了2009年第1季度5374 MW的新装机容量,与这些国家的去年同期数据相比增加了23%。这意味着在一年中将新增装机容量30000 MW,与2008年相比,市场将增长25%。尽管某些风能项目因金融危机而被迫延迟,但总的市场发展仍能弥补这些延迟,这显示了风能市场的巨大生命力。(玻璃纤维)