

·研究简报·

两种含硫光学树脂的合成与性能研究*

林 权 任 卉 孙 凯 杨 柏

高长有

(吉林大学化学系 长春 130023)

(浙江大学高分子系 杭州 310027)

关键词 光学树脂, 硫, 苯乙烯, 共聚

光学树脂以其质量轻、耐冲击、价格便宜、加工成型方法简单等特点已在眼镜片、建材、光学透镜等许多领域代替光学玻璃而得到广泛应用^[1]. 随着现代科技的不断发展, 人们对材料性能的要求不断提高, 不同应用场合对材料的某些性能还有特殊要求^[2,3]. 目前市场上广泛使用的光学树脂材料如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、CR-39等, 具有较低的折射率($n_D < 1.50$), 传统的光学树脂折射率最高的PS也只达到 $n_D = 1.590$, 且综合性能不很理想, 这样就限制了材料的应用范围, 所以合成新品种高性能透明树脂成为光学塑料发展的必然趋势, 制备高折光指数、高性能透明光学树脂的研究已成为热点^[4].

根据经典的电磁理论, 折射率 n 可以由loentz-lorenz关系式给出:

$$R_{LL} = \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)\rho} = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} V = \frac{4}{3} \pi N_A \gamma \quad (1)$$

由(1)式可以推出如下结果:

$$n = [(1 + 2R_{LL}/V)/(1 - R_{LL}/V)]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

在公式中, R 为摩尔折射度, n 为折射率, M 为分子量, ρ 为密度, V 为摩尔体积, N_A 为阿佛加德罗常数, γ 为介质极化率.

由此可见, 折射率与分子体积成反比, 与摩尔折射度成正比, 而摩尔折射度与介质极化率成正比. 所以为了提高树脂的折射率, 主要是通过向聚合物分子结构中引入具有较高的摩尔折射度和较小分子体积的基团(如硫、卤素等).

本研究小组合成了几种含硫、芳环、重金属离子的单体, 并与其它单体进行共聚, 获得具有较高折光指数和良好综合性能的光学树脂^[3,5]. 本文介绍合成的两种含硫、苯环和双键的化合物甲基丙烯酸苯硫酚酯(TPMA)和2,2'-二硫基乙硫醚双甲基丙烯酸(MESDMA), 与苯乙烯单体共聚, 得到两种具有较高折光指数和冲击强度的光学树脂, 并系统地研究了组分配比等条件对树脂的光学、力学等物理性能的影响.

1 实验试剂

苯乙烯(St)、偶氮二异丁腈(AIBN)、苯硫酚(TP)、甲基丙烯酸(HMA)等用常规方法精制; 无水乙醚、碳酸氢钠、盐酸、氯化钠、无水硫酸钠、N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)、硫代双乙醇(TDG)、硫脲(TU)、草酸为化学纯, 用前未经提纯.

* 1998-05-22 收稿, 1998-12-15 修稿

2 单体合成

甲基丙烯酸苯硫酚酯(TPMA):在 500mL 三口瓶中,顺次加入 0.6mol TP, 0.65mol HMA 和 40mL 无水乙醚,搅拌下在 -5°C 时滴加入 125g DCC/40mL 无水乙醚的混合液,加入 0.2g 草酸再搅拌 1h 后停止反应.过滤,滤液洗涤后,用无水 Na_2SO_4 干燥,除去乙醚,得到浅黄色液体即为产物 TPMA,分子式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COS}(\text{C}_6\text{H}_5)$, $n_{\text{D}}^{20}=1.5637$.

2,2'-二硫基乙硫醚双甲基丙烯酸酯(MESDMA):首先根据文献[6]报道,采用盐酸硫脲法由 TDG 合成 MES,所得粗产物经洗涤、干燥、减压蒸馏精制后,得到无色透明液体 MES.进一步由 MES 制备 MESDMA 的方法与 TPMA 的合成过程相同,最后得到无色透明液体 MESDMA,分子式为 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COSCH}_2\text{CH}_2]_2\text{S}$, $n_{\text{D}}^{20}=1.5755$.

3 共聚树脂的制备

将所合成单体 TPMA 和 MESDMA 按一定配比分别与 St 单体混合,加入 0.4% (wt) 的 AIBN 使之完全溶解,于 60°C 预聚至一定粘度,浇入准备好的模具中, $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ 固化 10h, 110°C 1h,自然降至室温开模即得供测试用的含硫共聚光学树脂样品.

4 性能测试

$^1\text{H-NMR}$ 测试:使用 Unity-400 NMR 和 FT-80A 核磁共振波谱仪,以 CDCl_3 为溶剂.

透光率测定:使用日本岛津 UV-3100 可见-紫外分光光度计在 20°C 下测试.

折射率(n_{D})和阿贝数(ν_{D})的测定:选取两面平滑的透明树脂板,使用 2WA-J 型阿贝折射仪在室温(20°C)下测定样品的折射率 n_{D} ,采用下式计算样品的阿贝数: $\nu_{\text{D}}=(n_{\text{D}}-1)/(n_{\text{F}}-n_{\text{C}})$ 其中 $n_{\text{F}}-n_{\text{C}}$ 可由阿贝折射仪色散表计算.

冲击强度(IPS)测试:使用 XJ-40A 型冲击实验机,于 20°C 下进行无缺口耐冲击性能实验(为非标准测试).

5 合成单体的结构表征

TPMA 的红外光谱图表明,波数在 $2600\sim 2550\text{cm}^{-1}$ 间的 $-\text{S}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰消失,在 1677.7cm^{-1} 波数处出现的强吸收峰为羧酸硫醇酯中 $-\text{COS}$ 的伸缩振动峰,在 $2000\sim 1700\text{cm}^{-1}$ 波数的四个单峰表明为单取代苯环,说明苯硫酚已反应生成苯硫酚酯键;在 1630.3cm^{-1} 处的 $-\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动和 3062.8cm^{-1} 的末端 $=\text{CH}_2$ 伸缩振动吸收峰,表明端基的碳碳双键得到保留.同样 MESDMA 的红外光谱图也表明了 $-\text{S}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰消失,以及羧酸硫醇酯的 $-\text{COS}$ 和端基 $-\text{C}=\text{C}$ 双键的存在.

在单体 TPMA 的 $^1\text{H-NMR}$ 图中,化学位移在 $\delta=7.6$ 附近的多重峰为苯环上氢的共振峰,确证了苯环的引入;在 $\delta=6.20$ 和 5.68 处为典型末端双键的不对称 CH_2 上两个不等性 H 的单峰;同时 $\delta=2.1$ 处为与双键相连的甲基上 H 的振动峰,由此可知双键的存在.而由单体 MESDMA 的 $^1\text{H-NMR}$ 图也可确证其结构.

由单体 TPMA 和 MESDMA 的液相色谱图,将反应物与产物的流出曲线对比可见,产物相对较纯净.由以上分析结果可以得到结论,我们合成得到了所需的两种单体.

6 共聚树脂的性能结果

图 1 显示为不同 TPMA 含量的 TPMA/St 共聚树脂紫外-可见透光率,将其中可见透

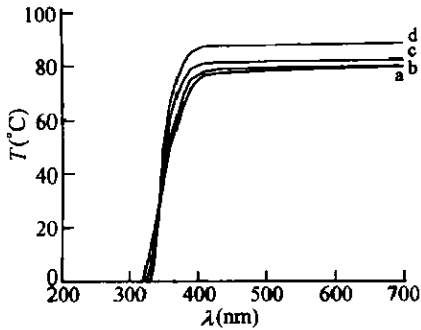


Fig.1 Visible-UV spectra of TPMA/St resins
TPMA content(wt %)

a) 5%; b) 10%; c) 40%; d) 50%

Table 1 Visible-UV transmissivity of TPMA/St resins

TPMA(wt %)	0	5	10	40	50	100
T (%) (550nm)	84.5	80.2	80.8	82.7	88.83	62.4
* UVs(nm)	308	320	324	330	330	340

* UVs; UV wavelength of the resin at T (%) = 0

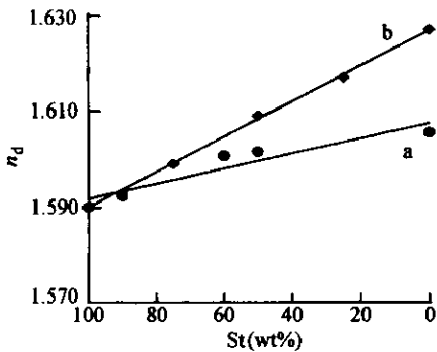


Fig.2 The relationship between n_d of resins and the ratio of St

a) TPMA/St resin; b) MESDMA/St resin

即 St 含量降低, 共聚树脂的折光指数基本呈线性增加。

光率及紫外截止波长结果列于表 1, 可以看出共聚树脂的可见透光率均在 80% 以上, 具有较好的透光性能. TPMA 含量在 50% 的共聚树脂样品可见透光率达到 88.83% 的较高数值, 这对于树脂作为透明材料使用提供了前提条件. 另外 TPMA/St 共聚树脂的紫外截止波长都在 330nm 左右, 说明 TPMA/St 共聚树脂对紫外线有一定的吸收作用. 同样由 MESDMA/St 共聚树脂的透光率结果 (见表 3) 可以看出, 此种树脂的可见透光率均在 85% 以上, 也具有良好的透光性能.

不同组份配比含量的 TPMA/St 和 MESDMA/St 共聚树脂光学、力学和其它一些物理性能分别列于表 2 和表 3. 由表 2 结果可见随着 TPMA 含量的增加, 共聚树脂的折光指数逐渐增加, 同时由于 TPMA 和苯乙烯中均含有苯环而导致阿贝数降低、色散有所增大. 我们获得了 TPMA 均聚物的折光指数为 $n_D^{20} = 1.6055$, 比苯乙烯的折光指数高 0.0155, 由于二者的折光指数相当, 可以以任意比例进行共聚而基本不影响树脂的透光性能, 可以获得具有较高折光指数的光学树脂. 将此种共聚树脂的折光指数对 St 含量作图 (图 2), 可以看出随着 TPMA 含量增加

Table 2 The properties of TPMA/St resins

TPMA(wt %)	n_D^{20}	ν_D	$\rho(g/cm^3)$	Rwa(wt %)	IPS(kgcm/cm ²)	Hardness
O(PS)	1.5900	31.90	1.062	0.04	2~3	HB
10	1.5923	31.41	1.080	0.04	3.286	HB
40	1.6006	23.02	1.137	0.045	4.161	H
50	1.6015	24.72	1.154	0.05	4.332	H
100	1.6055	27.71	1.247	0.06	*	--

由表 3 中 MESDMA/St 共聚树脂的光学性能结果可见, 此体系共聚树脂的折光指数在 1.599 以上, 而且随着 MESDMA 含量的增加, 共聚树脂的折光指数逐渐增加, 色散降

低,这是由于硫引入的结果.我们发现 MESDMA 均聚树脂的折光指数达到较高数值($n_D^{20}=1.6271$),同时阿贝数值也很高,这与树脂中较高的 S 含量有关,显示出较优良的光学性能.将 MESDMA/St 共聚树脂的折光指数对 St 含量作图(图 2),可以看出随着 MESDMA 含量增加即 St 含量降低,共聚树脂折光指数呈现较好的线性增加关系.

Table 3 The properties of MESDMA/St resins

MESDMA(wt %)	n_D^{20}	ν_d	$\rho(g/cm^3)$	Rwa(% wt)	IPS(kgcm/cm ²)	Hardness	Trans. (%)
O(PS)	1.5900	31.9	1.062	0.04	2~3	HB	84.5
25	1.5991	31.6	1.118	0.07	6.91	H	86.2
50	1.6092	32.3	1.183	0.10	3.52	2H	88.7
75	1.6168	33.4	1.256	0.11	1.74	2H	87.6
100	1.6271	33.5	1.325	0.11	0.9	3H	86.4

由表 2 TPMA/St 共聚树脂的物理性能结果还可以看出,当 TPMA 含量低于 50%时,随 TPMA 含量的增加,共聚树脂的抗冲击强度(IPS)显著增加,最高时共聚树脂的抗冲击强度比纯苯乙烯提高 0.5 倍.但是 TPMA 均聚物是比较软质的透明光学塑料,树脂材料具有较好的延展性,但其硬度很低,无法进行切割和加工,不能测出它的抗冲强度.我们分析这是因为 TPMA 聚合时,由于其侧基比较长且含有柔性的硫酯基团,聚合物的玻璃化转变温度 T_g 较低^[7],由于热变形温度低,导致其均聚物样品的质地很软,无法进行切割和测试.但是当 TPMA 与苯乙烯共聚时,由于它的侧基相对较长且柔性较好,很好地调节了苯乙烯较强的刚性,增加了共聚树脂的柔性,导致共聚聚合物的抗冲击强度得到较大的提高.所以 TPMA 与苯乙烯在适当配比下进行共聚可以获得较高强度的透明光学树脂.

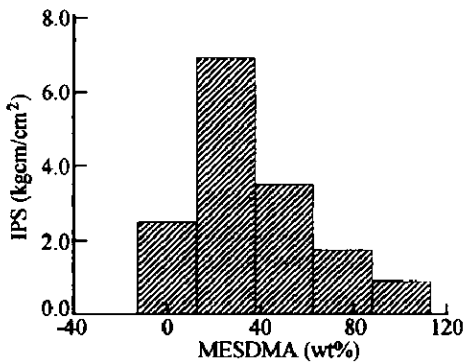


Fig.3 Impact resistance property of MESDMA/St resin

由 MESDMA/St 共聚树脂的性能结果可见,随 MESDMA 含量的增加,共聚树脂的抗冲击强度(如图 3)开始时显著增加,达到一定数值后又逐渐降低,最高时共聚树脂的抗冲击强度比纯苯乙烯提高一倍以上.与 TPMA 均聚物不同的是, MESDMA 的均聚物很坚硬,但也很脆,容易碎裂.这是由于 MESDMA 有两个双键,其均聚物的交联度较高,交联点间的链段短,作用力较低,导致树脂脆性较大,抗冲击强度很差.而当其与 St 进行共聚时,聚合物的交联度降低,PS 链段可以增加交联点间的距离,调节了共聚物的刚性,使其抗冲击强度得到明显的改善.所以在交联度适当的情况下,共聚树脂可以有效地吸收机械能量,显示较优良的力学性能.

由表 2、表 3 中数据可见,随 TPMA、MESDMA 含量逐渐增加,两种共聚树脂的密度也逐渐增加,TPMA 与 MESDMA 均聚物的密度相对较高,但两种共聚体系仍属于轻质光学树脂.分别将两种共聚树脂的密度对 St 含量作图(图 4),可以得到两条具有较好线性关系的曲线.另外由于 TPMA 和 MESDMA 中均含有与水有一定亲和力的羧基基团,所

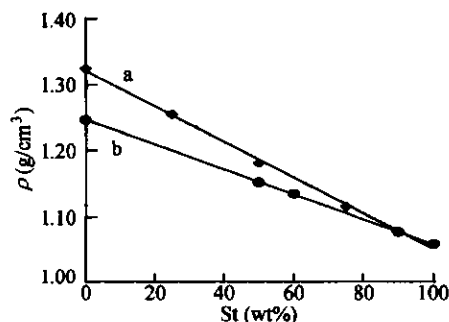


Fig. 4 The relationship between the density of resins and the ratio of St

a) TPMA/St resin; b) MESDMA/St resin

以随 TPMA、MESDMA 含量逐渐增加,两种共聚树脂的吸水率都有所增加,但还是基本保持较低的吸水率. MESDMA/St 共聚树脂都具有较好的表面硬度,尤其是 MESDMA 均聚树脂的表面硬度达到 3H 以上,这主要是由于它具有较高的交联度.

总之,适量组份配比的 TPMA、MESDMA 分别与苯乙烯进行共聚得到的光学树脂,可以在保持树脂轻质和高透光性的同时,提高聚合物的折光指数,有效地增强聚苯乙烯的抗冲强度. 我们还将对类似的系列单体及与其它单体的共聚透明树脂作进一步的研究.

REFERENCES

- 1 Wolpert H D. Potonics Spectra, 1983, (2): 68~70; 1983, (5): 63~64
- 2 Yang Bai (杨柏), Li Jun (李君), Lin Dehou (林德厚), Shen Jiacong (沈家骥). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1993, (5): 605~608
- 3 Lin Quan (林权), Yang Bai (杨柏), Li Jun (李君), Zhuang Rutian (庄儒田), Zhang Xiannian (张先念), Shen Jiacong (沈家骥), Wang Yifan (王一凡). Thermosetting Resin (热固性树脂), 1997, (1): 25~29
- 4 Van Krevelen D W. Properties of Polymers, 3rd Ed. New York: Elsevier Science Publishers B V, 1990. 290~306
- 5 Gao Changyou (高长有). Doctoral Dissertation of JiLin University, 1996
- 6 Reid E E. Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, Vol. 1. New York: Chemical Publishing Co, 1958. 1: 33~34
- 7 Liu Fengqi (刘凤岐), Tang Xinyi (汤心颐). Polymer Physics. Peking: High Education Press, 1995. 207~212

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TWO KINDS OF SULPHUR-CONTAINING OPTICAL RESINS

LIN Quan, REN Hui, SUN Kai, YANG Bai

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

GAO Changyou

(Department of Polymer, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Two kinds of monomer TPMA and MESDMA containing sulphur, benzene ring and double bond were synthesized, and their structure were characterized By FTIR, $^1\text{H-NMR}$ and HPLC. Through copolymerized with Styrene, two kinds of Sulphur-containing transparent optical resins were obtained. The properties of the transparent polymer were shown that copolymerization resins kept good transmittance, and with increasing of TPMA or MESDMA content, the refractive index and density of the optical resin increased linearly.

Key words Optical resin, Sulphur, Styrene, Copolymerization