

·研究简报·

用苯乙烯共聚的方法改性含硫光学树脂的研究*

任 卉 高长有** 崔占臣 杨 柏***

(吉林大学化学系 长春 130023)

关键词 光学树脂, N, N-二环己基碳二亚胺, 一缩乙二硫醇双甲基丙烯酸酯, 甲基丙烯酸-2-苯基硫代乙硫醇酯

自1972年美国FDA制定有关配戴镜片的安全性规定以来, 镜片的安全性正日益受到重视^[1]. 聚合物光学材料由于具有质轻、耐破损、价格便宜、易加工成型等优点^[1~3], 近年来被广泛用于制作各种眼镜镜片和光学仪器的透镜^[4]. 对这类材料的要求除具有优良的机械强度、热、光和化学稳定性等性能外, 材料具有高折光指数尤为重要^[5], 这对于可降低器件的曲率、减轻重量尤为有益. 作者采用相转移法(PTC)合成了一缩乙二硫醇双甲基丙烯酸酯(MESDMA)和甲基丙烯酸-2-苯基硫代乙硫醇酯(MEPSMA)^[6], 其均聚与共聚物具有很高的折光指数($n_d \geq 1.62$), 弥补了传统材料的不足(如广泛使用的CR-39树脂, n_d 仅为1.50), 然而其较差的机械强度限制了这种材料的实用化. 本文采用N, N-二环己基碳二亚胺(DCC)脱水法, 由相应的硫醇分别合成了纯度更好的MESDMA和MEPSMA, 并采用苯乙烯对其均聚与共聚物进行了改性, 在不过多降低折光指数的前提下, 大幅度地提高了原有树脂的机械强度, 为这种新型材料的实用化打下了基础.

1 原料和试剂

一缩乙二硫醇(MES)、2-苯基硫代乙硫醇(MEPS)自制; 其它试剂均为分析纯.

2 DCC脱水制备不饱和硫醇酯单体

在500mL三颈瓶中加入30g MES、37g 甲基丙烯酸(MA)和60mL无水乙醚, 在冰盐浴冷却下缓慢滴加81g DCC/120mL无水乙醚的混合液, 控制温度在0℃左右. 滴毕置于冰箱中(8℃)过夜后, 加入0.1g草酸破坏过量的DCC, 搅拌1h后, 过滤, 滤液用8% NaHCO₃溶液洗涤至碱性, 再用蒸馏水洗涤2~3次至中性, 以无水Na₂SO₄干燥, 过滤并脱除乙醚后得无色或淡黄色透明液体, 即一缩乙二硫醇双甲基丙烯酸酯(MESDMA), $n_d^{20} = 1.5611$, $v_d = 30.9$ (相转移法分别为1.5755和32.4), 产率70%. 由MEPS出发可同样制备出甲基丙烯酸-2-苯基硫代乙硫醇酯(MEPSMA), $n_d^{20} = 1.6072$ (相转移法为1.6053).

3 树脂的制备

将单体按一定的比例混合, 加入0.3% AIBN预聚至稍粘, 脱气后注入玻璃模具中, 50℃过夜, 然后以5℃/min速度升温至100℃, 固化2h. 自然降温, 脱模, 得样品.

* 1998-04-06 收稿; 1998-07-05 修稿; ** 现在浙江大学高分子系, 邮编 310027; *** 通信联系人

4 单体的结构表征

MESDMA 的红外测试表明, 2545.6cm^{-1} 巯基的特征吸收峰消失, 在 1662.1 、 1629.7 和 3089.4cm^{-1} 处分别出现对应于硫醇酯 COS 、 $\text{C}=\text{C}$ 和末端双键 $=\text{CH}_2$ 的伸缩振动, 其峰位与相转移法制备的单体完全一致. 采用 DCC 脱水法和反滴碱液相转移法制备的 MEPSMA 的 FTIR 谱(图 1)清楚地表明二者为同一产物, 前者的纯度稍好于后者.

MESDMA 的核磁谱中, $\delta = 1.73\text{SH}$ 的三重峰消失, 于 $\delta = 1.96$ 、 5.82 、 6.07 分别出现对应于 $-\text{CH}_3$ 、末端双键 $=\text{CH}_2$ 上的两个不等性 H 的单峰. 与硫醇酯键相连的 CH_2 移向低场, $\delta = 3.10 \sim 3.25$, 与 S 相连的 CH_2 的 δ 为 $2.65 \sim 2.83$. MEPSMA 的 NMR 谱与反滴碱液相转移法制备的完全一致. 此外 MESDMA、MEPSMA 的液相色谱流出曲线上各有一个组份峰, 说明单体纯度较高. 据此可确认所得化合物即为目的产物.

上述结果说明 DCC 脱水法可成功地

用于制备不饱和硫醇酯单体, 得到的 MESDMA 和 MEPSMA 与相转移法制备的单体在光谱分析中基本一致, 尽管性能稍有不同, 但对最终树脂的性能基本没有影响. DCC 脱水法较相转移法的操作简单, 副反应少, 理论上可用于所有不饱和硫醇酯单体的制备, 因而具有普适性; 单体纯度较高, 这对制备易聚合的分子量又较大的液状单体尤为重要, 因为这类单体的提纯往往较为困难.

5 共聚改性研究

均聚 MESDMA 树脂的折射率很高 ($n_d^{20} = 1.627$, PTC 法为 1.625), DCC 脱水法得到的树脂具有更好的透光率 ($T\% = 86.4$, PTC 法为 84.3), 耐热性和表面硬度等性能也很优良. 由于均聚 MESDMA 的交联度很大, 链段间的作用力较小, 导致树脂强度很差, 在脱模时很容易碎裂, 因而如何提高其强度是一个必须解决的关键问题. 苯乙烯(St)是折光指数较高的单烯, 与各种单体的互容性良好, 也适于本体聚合. 因此采用 St 对 MESDMA 改性, 可在不过多降低折光指数的前提下减少树脂交联点的密度, 改善其机械性能. 图 2 表明随着 St 含量的增加, MESDMA/St 共聚树脂的强度明显提高, 在 St 含量为 $75\text{wt}\%$ 时达到最大, 冲击强度为 $6.9\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$; 之后又有所下降, 但仍高于纯 PS 树脂, 出现了明显的正协同效应. 在 St 含量为 $35 \sim 85\text{wt}\%$ 的范围内, 共聚树脂的强度可满足一般使用要求.

由于 PS 的折光指数低于 MESDMA 均聚物, 因而 St 的引入势必降低树脂的折光指数. 图 3 表明共聚树脂的折光指数与 St 的含量有着良好的线性关系, 因而可通过二者的比例预期共聚物的折射率. 由于 PS 的折光指数也较高 ($n_d = 1.59$), 在 St 含量小于 $65\text{wt}\%$ 的情况下, 可保证共聚物的折光指数大于 $n_d 1.60$. 由于 St 的引入减少交联点的密度, 共聚树脂的耐热性和表面硬度在一定程度上会有所降低. 温度形变曲线法的实验结果

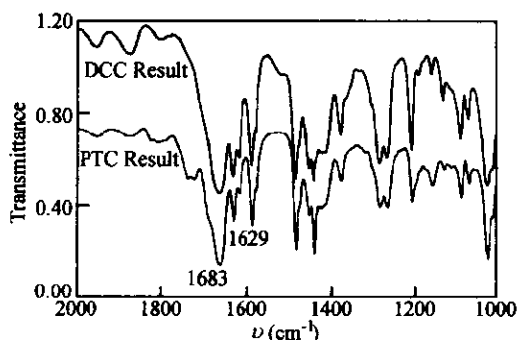


Fig. 1 FTIR spectra of MEPSMA synthesized by DCC and PTC

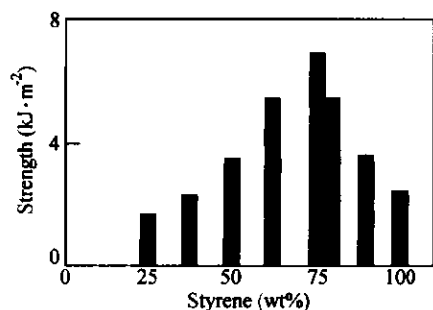


Fig. 2 The relationship of Charpy impact strength of MESDMA/St copolymers with St

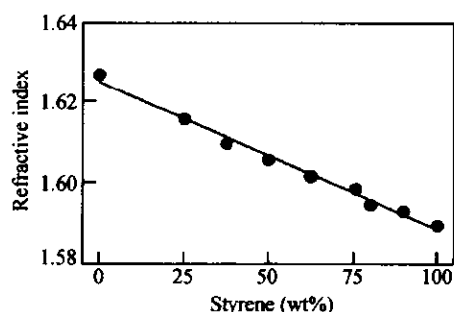


Fig. 3 The relationship of refractive index of MESDMA/St copolymers with St

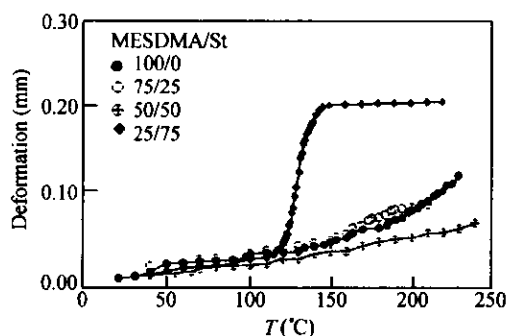


Fig. 4 Thermal mechanical analysis of MESDMA/St copolymers

表明(图 4),在 St 含量高达 75wt% 时,形变比较明显, T_g 为 121°C;在低于 75wt% 时,形变很小,这种方法测不出 T_g 。均聚 MESDMA 树脂的 T_g 为 150°C (DSC 法),因此共聚树脂的耐热性略有降低,但不影响其使用。在 St 为 90wt% 时,树脂的表面硬度仍保持 1H,对一般应用尤其是作为镜片最好再进行表面加硬处理。此外,通过与 St 的共聚还可进一步降低树脂的密度,减轻树脂的颜色,增大透光率,树脂的成型工艺控制也较为容易。

Table 1 The properties of MESDMA, MEPSMA and St copolymer resins*

Monomer ratio(wt %)			Properties of the copolymer resins							Y	UV _s (nm)
MES-	MEP-	St	n_d^{20}	ν_d	ρ	Rwa	IPS	Hardness	T %		
DMA	SMA										
80	20	0	1.6327	33.7	1.30	—	1.3	H	84.2	0.11	347
50	20	30	1.6181	31.28	1.21	0.03	6.07	H	87.9	0.073	332.5
60	20	20	1.6193	33.06	1.24	0.01	2.45	H	84.2	0.066	340.5
60	10	30	1.6142	33.0	1.22	0.03	2.53	HB	89	0.067	337.0
70	10	20	1.6160	34.25	1.24	0.02	1.60	H~2H	80.7	0.091	341.5
70	20	10	1.6224	30.99	1.26	0.02	1.19	2H	82.5	0.087	340.5
PMESDMA			1.627	33.5	1.33	0.10	—	3H	86.4	0.129	346
PS			1.590	31.9	1.06	0.04	2~3	HB	91	0.103	308

* Rwa: Water absorption ratio; Hard: Pencil hardness; $Y = 1 - T_{450}/T_{650}$, where T_{450} and T_{650} are transmittances at 450nm and 650nm respectively, and Y is in proportion to yellow index; UVs: the onset wavelength in UV region

综合考虑树脂的性能, St 的加入量最好控制在 35~65wt% 范围内。

MEPSMA 因含有柔性侧基且是单烯,其均聚物玻璃化温度较低,脆性较大,不适于单

独用作硬质塑料.但其分子中同时含有苯环和硫元素,作为共聚组份对提高折射率极为有利. MESDMA 和 MEPSMA 的相容性稍差,尽管得到的树脂折光指数可提高到 1.63,但树脂略有发雾,透光性有所降低;此外,树脂的冲击强度也较差.为此,在二者的共聚体系中引入 St 是极为必要的.结果见表 1.可见 St 的引入虽然对树脂的折射率略有损害,但透明性和冲击强度均有显著提高,颜色也明显减轻,大大地改善了树脂的综合性能.作为对比,表 1 中同时列出了均聚 MESDMA 和 PS 的性能.

上述结果表明,经 St 共聚改性的某些 MESDMA/St 二元和 MESDMA/MEPSMA/St 三元共聚树脂(分别如 37.5/62.5 和 50/20/30,见表 1)已具有非常优良的综合性能,有望用于制作超薄、质轻且美观大方的塑胶镜片和其它光学器件,后续的工作正在进行中.

REFERENCES

- 1 Su Yong(苏勇),Deng Shifeng(邓诗峰),He Meiqin(何美琴). New Chemical Materials(化工新型材料),1997,3:24~28
- 2 Fantone S D. Proc SPIE, 1983, 406(Opt Specif; Compon Syste):82~86
- 3 Londono C, Mader J, O'Hagan T, et al. Proc SPIE, 1988, 896(Replication and Molding of Optical Components):99~108
- 4 Zeng Hanmin(曾汉民). Essentials of Advanced Materials for High Technology(高技术新材料要览), Beijing: Science and Technology Press, 1993. 401~405
- 5 Nagata Teruyuki, Okazaki Koji, Miura Tohru. EP. 329, 388. 1989-08-23
- 6 Gao Changyou(高长有). Doctoral Dissertation of Jilin University(吉林大学博士学位论文). 1996

STUDIES ON THE MODIFICATIONS OF SULFUR-CONTAINING OPTICAL PLASTICS BY COPOLYMERIZATION WITH STYRENE

REN Hui, GAO Changyou, CUI Zhanchen, YANG Bai

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract Two monomers containing sulfur, 2, 2'-mercaptoethyl sulfide dimethacrylate (MESDMA) and 2-phenylthioethyl thiolmethacrylate (MEPSMA), were synthesized from methacrylate and respective thiol by dehydration with N, N-dicyclohexylcarbodiimide. Styrene was used as modification monomer to adjust the properties of MESDMA/St and MESDMA/MEPSMA/St copolymer. When styrene was used, the impact strength of resulting copolymers was much better than that of MESDMA homopolymer and MESDMA/MEPSMA. Several optical plastics with high refractive index, good mechanical and heat-resistant properties could be obtained finally.

Key words Optical resin, N, N-dicyclohexylcarbodiimide, 2, 2'-Mercaptoethyl sulfide dimethacrylate, 2-Phenylthioethyl thiolmethacrylate