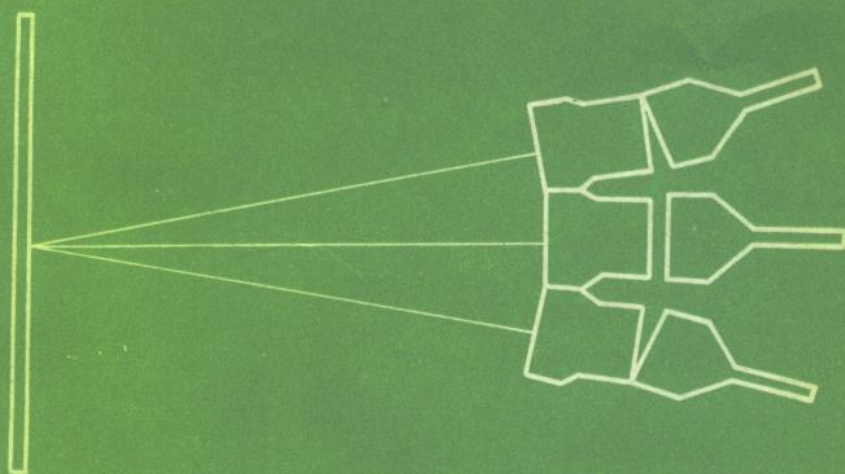


光学塑料及其应用

郑武城 安连生 编著
韩娅娟 芦维强



地质出版社

78322
41

572018

光学塑料及其应用

郑武城 安连生 编著
韩姪娟 芦维强

揭德尔 主审

地质出版社

(京)新登字 085 号

内 容 提 要

本书是我国第一本全面论述光学塑料的书籍。它总结了光学塑料领域各方面的资料及最新科研成果和最近发展概况,内容比较全面。

全书共分八章,包括导论、光学塑料材料、光学塑料零件的系统光学设计、光学塑料的性能测试方法、光学塑料零件的成型工艺、光学塑料零件的镀膜、老化以及光学塑料的应用概况。

本书可供从事光学塑料专业的工程技术人员,科技人员参考,也可作为高等院校有关专业参考书。

2152/24

光 学 塑 料 及 其 应 用

郑武城 安连生 编著
韩亚娟 肖维强

责任编辑:揭德尔 赵俊磊

地 铁 出 版 发 行

(北京和平里)

河北省廊坊市永新纸塑印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所经销

开本:787×1092¹/₁₆ 印张:10.75 字数:275 千字

1993年12月北京第一版·1993年12月第一次印刷

印数:1—2000册 定价:12元

ISBN 7-116-01359-8/T·02

序 言

光学塑料是光学零件三大基本材料(玻璃、晶体、塑料)之一,也是我国近年来大力推广应用的—种新型材料。它可制做透镜、棱镜、非球面透镜等光学零件。在航天、航空、兵器、通讯、家用电器、医疗器械、照像、摄影、激光、红外等光电子技术领域,得到越来越广泛的应用。

比较起来,我们同世界先进国家在光学塑料的研制、开发和应用方面有相当大的差距。如有机玻璃(PMMA),美国用量为 50 万吨/年,日本为 20 万吨/年,而我国仅为 0.25 万吨/年;在光学塑料的品种上更是如此,国际上常用品种达数十种之多,研制的品种达数百种之多,我国虽然也研制出几个新品种,但应用刚起步,还形成不了系列,严重限制了推广应用。因此,在我国大力开展光学塑料的研制和开发是势在必行。

光学塑料有其独特的优点。质轻、不易破碎、成本低、制造工艺简便,总之能加工成用玻璃材料无法制作的光学零件,因而越来越引起人们的重视。

随着光学塑料的发展,从新材料研究、光学塑料零件工艺成型技术、光学系统设计及其性能测试、塑料光学零件的技术标准等,逐步形成—门新的学科——塑料光学。这是一门边缘学科,很值得人们去探索,研究、开发和发展。

“光学塑料及其应用”—书,适应国民经济发展的需要,在认真总结科研成果的基础上,较系统的论述了光学塑料材料、光学塑料零件的光学设计、光学塑料零件的成型工艺、性能测试、镀膜、老化等并结合实际介绍各方面的应用情况。这对于推动我国光学塑料技术的发展,将起到推动促进作用。

任何一个新生事物,都是要靠人们的扶植和支持。任何—门新学科的发展和新技术领域的开拓,都需要人们坚持不懈的努力。我愿从事光学塑料研制和应用的同志们,奋起直追,共同推进这一新材料、新技术的开发和应用。智者先识,勇者先达,先达先成。

罗秀卿

1993 年 8 月

前 言

光学塑料是一种新的光学材料。根据国民经济发展的需要和广大光学工作者的要求,编写这一本书。作者多年从事光学塑料的研究和开发工作,深感出版一本系统的光学塑料书籍,对光学塑料的发展将会起到推动作用。因此,在收集近十年国内外光学塑料科研成果的基础上,参考国内外出版的各种有关书籍和发表的文献,总结国内应用的实例,编写成此书。

本书由北京理工大学工程光学系郑武城、安连生、韩娅娟、芦维强共同编写,其中第一章、第二章、第五章、第七章和第八章的第一节、第六节、第七节由郑武城编写;第三章和第八章的第二节、第三节、第四节由安连生编写;第四章由韩娅娟编写;第六章和第八章的第五节由芦维强编写。全书由郑武城统编出稿。

本书承蒙光学技术杂志主编揭德尔负责主审,光学技术杂志社负责审查,兵器工业总公司科技局罗秀卿局长(教授)级高工在百忙之中为本书写了序言。作者谨向他们表示深切谢意,并向引为本书参考资料的作者和单位致谢。

由于编者水平有限,时间仓促,书中缺点和错误一定不少,敬请读者批评指正。

编 者

1993年8月

目 次

第一章 导论	(1)
第二章 光学塑料材料	(4)
第一节 光学塑料的分类和结构	(4)
第二节 光学塑料的优缺点	(6)
第三节 光学塑料的品种及发展	(8)
第四节 光学塑料的性能及其比较	(30)
第三章 含光学塑料零件的光学系统设计	(35)
第一节 光学塑料的光学性能特点	(35)
第二节 含光学塑料元件的光学系统的设计问题	(37)
第四章 光学塑料性能测试方法	(41)
第一节 光学性能测试方法	(41)
第二节 热性能测试方法	(47)
第三节 物理性能测试方法	(51)
第四节 耐化学试剂性测试方法	(60)
第五节 塑料光学零件面形精度、表面疵病检测方法	(61)
第五章 光学塑料零件成型工艺	(71)
第一节 塑料成型理论概述	(71)
第二节 热压成型工艺	(74)
第三节 注射成型工艺	(82)
第四节 注射成型模具设计和模具型蕊的特殊加工	(100)
第五节 机械加工修饰和装配	(107)
第六节 其它加工成型工艺简介	(113)
第六章 光学塑料元件的镀膜	(117)
第一节 概述	(117)
第二节 塑料镀膜的主要制备技术及设备	(121)
第三节 塑料光学元件表面的镀膜	(127)
第四节 硬质膜层	(130)
第五节 透明导电膜	(131)
第六节 装饰膜及其他	(135)

第七章 光学塑料的老化问题	(137)
第一节 老化的成因。.....	(137)
第二节 老化的试验方法.....	(142)
第三节 老化的防护.....	(148)
第四节 PMMA 和聚苯乙烯的老化问题	(153)
第八章 光学塑料的应用	(156)
第一节 树脂眼镜片.....	(156)
第二节 光学塑料在照相、摄像仪器中的应用	(157)
第三节 光学塑料在投影电视中的应用.....	(160)
第四节 光盘.....	(162)
第五节 塑料光导纤维.....	(164)

第一章 导 论

塑料是一种以合成树脂或天然树脂(一般为高分子聚合物)为基本成分,在加工过程中,可塑制成型,产品最终能保持形状不变的材料。光学塑料乃是一种可以与玻璃竞争的透明塑料。它具有一定的光学特性、机械特性和化学特性,能满足光学零件的要求,从而逐渐构成光学三大基本材料之一(即玻璃、光学晶体和光学塑料)。

光学塑料的发展是随着塑料的发展历史而形成的,而塑料的发展又与橡胶的发展历史相关。最近半个多世纪以来,这两种材料促进了现代文明生活中的许多特殊制品的发展,诸如电视、电话、汽车和照相机等等,逐渐代替了原来人们生活的各个方面均离不开的八种基本材料:金属、石料、木材、陶瓷、玻璃、皮革、角制品和纤维。

1962年,在伦敦举行的大不列颠国际展览会上, Parkes 展览了他的硝化纤维素塑料,从而获得了青铜勋章,在此以后,赛璐珞公司相继兴旺发达起来。1930年左右,德国的 I. G. Farben 公司首先生产聚苯乙烯, R. Hill 和 J. W. C. Crawford 两位化学家发现了聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃),是刚性透明的热塑性材料。在第二次世界大战期间,作为飞机窗用玻璃,并少量用于假牙制作,这大概是最早期的光学塑料了。

20世纪40年代初期,美国 PPG 公司推出著名的 CR—39(烯丙基二甘醇碳酸酯)作为塑料镜片材料,迄今几乎垄断了世界塑料镜片市场。目前全世界从事光学塑料的生产,年产量已达万吨级,如美国的杜邦公司和通用电器公司,德国的拜耳公司,法国的 Essilor 公司,日本的德山曹达和三菱株式会社等。

战争的出现导致对塑料更多的要求,由于光学玻璃缺乏,英国和美国开始用光学塑料制造光学零件,这些零件在当时已应用于望远镜、瞄准镜、照相机和放大镜中,但当时,塑料本身的性能较差,合成工艺和成型加工工艺都缺乏经验,致使成本偏高,因而只有在极少的产品和低档产品上应用,只有在战后前十年,才确定了合成材料在多种应用方面的地位,象聚苯乙烯这样最初相当昂贵的专用材料,也可以低成本大量生产出来,从而开始与传统材料,如金属、玻璃、木材展开竞争。每种材料都具有独特的优点和固有的缺点,如光学玻璃易碎,光学塑料就有独特的不怕摔和不怕碰的优点,从而重新引起人们的重视。60年代后,国外加强了光学塑料的研究工作,研制出光学机械性能良好的一些新型光学塑料。石油工业的发展,对它有直接促进作用。随着工业现代化,光学塑料零件的成形加工技术也日趋完善,从而提高了产品质量,扩大了光学塑料零件的品种和应用范围,在很多方面迅速取代原来的光学玻璃零件。

人们在日常生活中,离不开眼镜,目前已大量用 CR—39 光学塑料制造,由于它成本低、不易破碎、轻便和防护性好等优点,人们对塑料眼镜比原有玻璃眼镜和人工晶体眼镜有更大的需求量,成为人们生活中不可缺少的一部分。据报道,美国有八家公司年产共 500 万副塑料眼镜,PPG 公司年产 1500 万副,法国 Essilor 公司年产 3000 万副,日本有九家公司年产共 500 万副,美国在 1988 年,光学塑料眼镜片占眼镜片总量的 65%,在日本,1988 年光学塑料眼镜片约占眼镜片总数的 55%。这些充分说明,塑料眼镜片已受到人们的重视。除此之外,接触式眼镜和隐形眼镜也大多采用光学

塑料。用作接目镜材料分硬性和软性两种,当前主要发展软性接目镜,其原料与轻度交联的聚甲基丙烯酸-2-羟乙酯(PHEMA)、聚乙烯基吡咯烷酮,它们都是亲水性的水凝胶材料。这些在人眼的应用,主要是用于视力矫正。特别是白内障手术后的无水晶眼镜,二重焦点透镜,有色透镜,接触假眼和带彩色的透镜,对增进人体健康有重要意义。

在照相机生产中,包括高档照相机在内的取景器、透镜组等光学元件已基本上采用光学塑料,一部分相机已在镜头中大量使用光学塑料,在分光光度计中,光栅元件普遍采用塑料的光学复制件。美国在1961~1965年期间,由于复制光栅的成就,使光栅业务的贸易额由15万美元猛增到2千万美元,其中60年代初因为采用了J. U. White等在1947年申请的一项有关复制衍射光栅一类光学元件的专利,使Perkin-Elmer公司成为最大的受益者。塑料复制光学件已经有了自己独特的市场,形成了一个独立的复制光学工业部门。

80年代,引用菲涅耳技术制成菲涅耳塑料透镜。这种透镜给出平行光线,应用广泛,如探照灯、铁路信号传输、电视放大屏、投影仪、摩托车灯以及公路交通的信号灯等。它最突出的优点是价格低、重量轻、体积小。它比玻璃透镜薄50倍,轻40倍,极薄的菲涅耳透镜仅0.25mm,甚至可以卷起来。在1977年美国好几家公司分别研制成功不同类型的质轻最大的塑料反射镜,成本显著降低。1978年美国杜邦公司、联合碳化物公司生产出耐热性与透明度均与玻璃相当的光学塑料板材,用于大客车及飞机的风档玻璃。目前,飞机座舱、窗玻璃、风档玻璃广泛使用增塑的和共聚的浇注有机玻璃(丙烯酸酯塑料板)。

在几种民用和军用飞机上,装备有综合电子图像显示仪,其中装有斯米特校正板,它是一个理想的投影透镜,不仅具有很宽的视场而且光损失很小。在显示仪中,斯米特校正板与一块平凸透镜用光学塑料模塑成一个整体,它装在驾驶员位置的显示屏前方,即使驾驶员的头移动,所成的像在很大的视角范围内还是明亮而无畸变的。

1980年,日本三菱株式会社和人造丝公司生产出光学塑料纤维,损耗下降到300dB/km。塑料光纤一般在紫外和可见光范围有较好的透光性能。为了发展能与近年来长寿命化最成功的砷化镓系列红外光源相匹配的红外纤维,1977年,杜邦公司用重氢置换PMMA中的氢,改变了这种材料的吸收峰位置,制成了衰减较低的红外塑料光纤。

滤光片是重要光学元件,玻璃滤光片虽然可以满足常规光学要求,有着良好的稳定性。但光谱范围有一定限制,有时也不能适应某些特殊的要求,如无法消除荧光,而光学塑料在光谱问题上几乎不受限制,还可引入玻璃无法引入的一些吸收材料,通过这种办法,制成一系列吸边极陡峭的紫外截止滤光片,而只有很低的本征荧光。

光学塑料制成的球面、非球面透镜、反射镜、棱镜、分光镜以及组合式光学部件,在经济和产品设计方面都带来许多好处。目前美国每年用注射成型方法制造的光学零部件可达几千万件以上,单从经济方面考虑,每年可节约几百万美元,据各种资料报道,塑料光学零件在军事、医学、摄影和工业等方面都有很好的应用前景。

目前,光学塑料的应用大致分为三大类:塑料透镜(包括工业、仪器用透镜、眼镜、接触眼镜、非球面透镜、棱镜和菲涅耳透镜等);光盘及光学纤维;其它功能性光学塑料元件。其应用范围,越来越广。

在世界范围内,光学塑料品种已有上百种,但真正用到工业开发,应用面广的品种并不多,据统计约十多种,如PMMA、PS、PC、SAN、CR-39、TPX等。各种文献中报道的新品种非常多,日本就有TS-16、KT-153、TS-26等。最近日本开发出了一种聚烯烃树脂,是用作光盘的新材料,它的相对密度小,仅1.01,耐热性好(T_g 为140℃),透光率为90%,可见光学塑料的发展日新月异。

综合起来,光学塑料的发展有下述特点:

1. 用塑料元件代替玻璃零件和结构零件的比例呈上升趋势,在光电子学仪器中,有的已占零件总数百分之三十还多,在照相机、摄影仪器和投影仪器中已大量采用光学塑料零件或者光学塑料—玻璃零件的组合系统。

2. 近几年来,塑料加工成形技术发展很快,可以作成透镜阵列和多个透镜阵列,它是通过一个多模腔的模具,每次生产 32 个甚至 48 个零件,作为一个整体,从模具中取下来。这种阵列,用玻璃成型很难达到光学要求,而且用注射成型方法,加工周期短,有的仅用 30 秒钟就能加工出所要求的光学表面,这在空间技术的应用有重要价值。

3. 塑料元件构形范围广,一个成型零件能起到透镜、护圈、隔圈和镜框组件的作用,金属定位销之类的非塑料材料也可置于模具内,构成元件的镶件,从而减少了装配工序,节省了工时和成本。

4. 应用光学塑料,成本可大大降低,据报道,美国司威格照相机光学系统,用塑料比用同样的玻璃光学系统,成本降低百分之九十四。一个塑料非球面校正板,与同样的玻璃零件相比,价格只有玻璃零件的十分之一,一般来说,单个光学塑料零件比磨削和抛光同样的玻璃光学零件便宜,其价格是玻璃的 $1/20 \sim 1/30$ 。

5. 设计的灵活性 生产光学零件,关键在于模具,由于精加工模子嵌入的部分费用只占塑料零件费用的一小部分,因此,大曲率的塑料零件比小曲率的塑料零件的费用不会增加。在注射成形中,只要作好一个钢模,根据要求,变换钢模中嵌入部分的型芯模具,就能大量生产所需的各种光学零件,非球面玻璃光学零件加工周期长,成本高,改用塑料件,可以一分钟左右加工一块,大大减轻工人的劳动强度,提高生产效率。

由于光学塑料是一种新型的光学材料,它的品种、性质、制造方法、零件加工以及检测方法,虽然有与玻璃零件相同之处,但又不完全相同,它仍有固有的特点,多年来的发展,导致它形成一门学科分支—塑料光学。它给从事光学行业的人员带来许多新的问题,诸如塑料光学零件的光学设计、制造、检测、镀膜等等。由于它是高分子有机化合物,还带来一个新的问题,即是光学塑料的老化和防护,所有这些,构成了塑料光学的主要内容,这也是本书要论述的问题。在今后的工业发展中,随着光学行业的发展,塑料光学会越来越显示其重要性。有人曾预言,21 世纪,将是一个高分子加电子的时代,这话不无道理。让历史来证实吧。

参 考 文 献

- 1 J. A. 布赖德森 著,张玉昆等 译. 塑料材料. 北京:化学工业出版社,1970.
- 2 U. S. P. L. The hand book of plastic optics. 1973.
- 3 李徐春,林德厚. 光学塑料开发的历史与现状. 光学技术,1993,4(102).

第二章 光学塑料材料

第一节 光学塑料的分类和结构

塑料是以合成树脂或天然树脂,一般以高分子物质为基本成分,在加工过程中可塑制成型,而产品最后能保持形状不变的材料。光学塑料乃是一种可以和光学玻璃媲美的塑料,因此,它是一种具有光学性能的透明材料。

据受热后的性能变化,光学塑料可分为两大类:① 热塑性光学塑料;② 热固性光学塑料。

热塑性塑料是指可以多次反复加热仍有可塑性的塑料,也就是说,当用光学塑料单体塑制成一定形状的制品后,如再加热,又可变软,塑制成另一形状。目前,光学塑料大部分为热塑性塑料,常用的有聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)均属热塑性塑料。

热固性塑料是由加热固化的合成树脂制成的塑料,也就是说,所有用合成树脂在加热初期,树脂软化具有可塑性,可制成各种形状的制品,继续加热,则伴随化学反应的发生而变硬,使形状固定下来,不再变化,如再加热也不再软化,不再具有可塑性。如常见的 CR—39 树脂镜片,环氧光学塑料均属热固性光学塑料。

光学塑料之所以分成热塑性和热固性两大类,是它们各具不同的性质,主要是合成树脂本身分子结构所引起的。从树脂的一般结构来说,可分为三类:第一类是线型的;第二类是支链型的;第三类是网状形结构,如图 2—1 所示。如果合成树脂分子结构是线型或支链型的,就属热塑性塑料,如果是网状的,就属于热固性塑料。

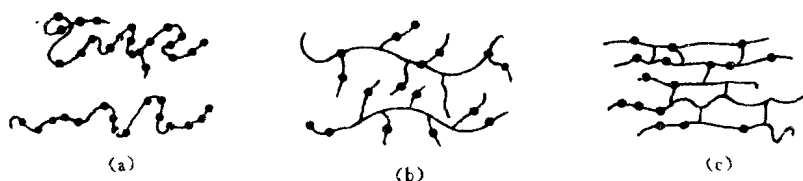
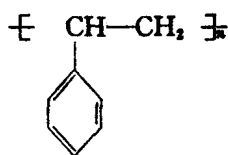


图 2—1 合成树脂结构示意图

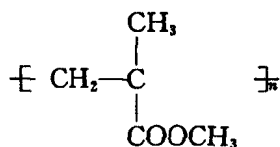
(a) 线型分子链; (b) 支链型分子链; (c) 网状结构分子链; (d) 代表一个分子

合成树脂又称合成高分子,也称聚合物。它表示由较小的重复单元(同一种单体或几种单体反应而成)组成的大分子。聚合物的分子量一般都大于 5000。表示聚合物摩尔大小有关的参数是聚合度,也就是在聚合链中重复的化学单元数。

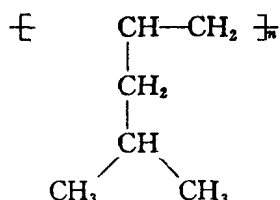
线形聚合物是其中每个重复单元仅仅和另外两个单元相连接的聚合物。聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚 4-甲基戊烯-1 等均属线形聚合物,尽管它们包含有短的分枝,但那是单体结构的一部分。单体是相同或不同类型的分子结合以形成聚合物的一种分子。如苯乙烯  $\text{CH}=\text{CH}_2$ 是聚苯乙烯的单体,在单体前面加一个聚字是表示已是聚合物了。聚苯乙烯的分子式表示为



聚甲基丙烯酸甲酯的分子式为



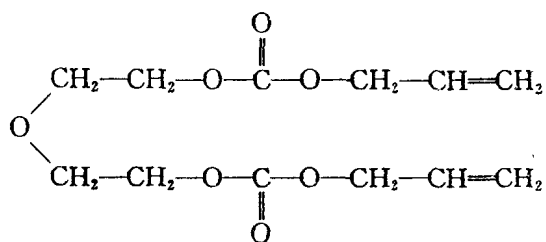
聚 4-甲基戊烯-1 的分子式为



它们都是由同一成分单体聚合而成,呈线形排列。

支链型聚合物是那些在分子的重复单元并非都是呈线形排列的聚合物,或者是因为至少有一个单体具有大于 2 的官能度,或者是因为聚合过程本身只用双官能单体构成的聚合物中产生了支化点。单体分子中反应点的数目称为官能度。为了形成支链型分子,单体分子必须有双官能团。

网状聚合物是一种相互连接起来的支化聚合物。这种聚合物的摩尔量是无限大的。如果单体混合物的平均官能度大于 2,反应至足够高的转化率时,就可产生网状结构。网状聚合物也能够由线形或支化聚合物通过化学连接制得。这种预聚物转变成网状结构的过程叫做交联。CR-39 光学塑料就是一种极为复杂的网状结构。它是由烯丙基二甘醇碳酸酯以过氧化物作引发剂进行交联反应而制得的。烯丙基二甘醇碳酸酯有四个官能度,因此极易产生网状结构。分子式如下:



聚合物的摩尔大小(即摩尔量)对聚合物的性能有很大影响。一般聚合物总是含有各种大小不一的摩尔。换言之,聚合物是同一化学组成、聚合度不等(链长不同,摩尔量不同)的同系混合物。这一现象通称为聚合物摩尔量的多分散性。

高聚物的摩尔量将决定高聚物的性能,如强度、熔化温度、溶液及熔体粘度等,摩尔量分布当然也反映到这些性能上。在某些应用中,摩尔量最小或最大的级分可能对高聚物性能有重大影响,不应忽视。如在要求高耐热性能时,即使夹杂少量的低摩尔级分也往往危害甚大。另一方面,若流动性

要求很高时,对高摩尔量级分无疑应尽量避免。同系混合物的摩尔,将以各自的结构、性能对产物的性能产生影响。

一切物质间存在着相互作用力,并决定着物体的性能,如强度、熔点、沸点、溶解性等。分子间力以内聚能密度表示,内聚能密度表示将单位体积的物体蒸发或升华,使它们分离所需的能量。表2—1列出一些聚合物的内聚能密度数据供参考。聚乙烯、聚异丁烯、聚异戊二烯等都是极性较小的碳氢化合物,分子间力较小,它们的链上没有大的侧基,运动比较自由,因此显出橡胶弹性。聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯带有极性基团,分子间引力较大,此外,取代基也较大,影响了链的运动,因而是强度稍大的硬性塑料。聚酯、聚酰胺、聚丙烯腈等,分子链上有强极性基团,造成强的分子间力(如氢键),加上分子结构比较规则,易于结晶,使聚合物获得高的强度和力学性能。

聚合物按其质点的排列是否有序可分为晶体和非晶体(或无定形体)。凡是大分子链的列具有化学规则性和几何规则性而又柔顺易于运动的,都是典型的结晶高聚物;反之,则为无定形高聚物。但是聚合物结晶一般并不完全,典型的结晶聚合物,如聚乙烯,通常也只有50~80%的结晶度,所以实际上为部分结晶物。

表 2—1 一些聚合物的内聚能密度

高聚物	结构单元	内聚能密度 J/ml
聚乙烯	$-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2-$	259
聚苯乙烯	$-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	310
聚甲基丙烯酸甲酯	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$	347
聚氯乙烯	$-\text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}-$	381
聚丙烯腈	$-\text{CH}_2 \cdot \text{CHCN}-$	992
聚对苯二甲酸乙二醇酯	$-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO}-$	477

结晶聚合物的结构大致为:大分子链的某些区段与其它分子链的某些区段整齐排列在一起形成晶区。另一些区段是无规则的,形成无定形区。一个大分子链可能穿越几个晶区和无定形区,晶相和无定形相就是这样交织在一起。也就是说,各种大小不等的球晶或其它微晶悬浮分散于无定形相基中。各结构与金属等多晶物质的结构相似,其微晶的大小,取向及性质对材料的性能影响甚大。

无定形聚合物的结构是大距离范围内无序,小距离范围内有序,即远程无序,近程有序。无定形聚合物是从熔融状态冷却所得的过冷液体。

结晶造成了分子的紧密集聚,增强了分子间的作用力,所以使聚合物的密度、折射率、强度、刚度、硬度、熔点、耐热性及抗溶剂、耐化学性、抗液体和气体透过性等性能有所提高,而依赖链运动的有关性能,如高弹性、断裂、断裂伸长率、冲击强度等则降低。

第二节 光学塑料的优缺点

一、光学塑料的优点

1. 成形方便,产品成本低

光学塑料能制造一般用玻璃不能制造或很难制造的元件。如菲涅耳透镜、非球面透镜等,它还可以把透镜、垫圈和镜框制成一个整体部件,从而使成本大为降低。一般来说,单个光学零件的成本是光学玻璃零件的1/10~1/30。

2. 耐冲击强度高

光学塑料的冲击强度可达 $25 \times 10^3 \text{N} \cdot \text{m}/\text{m}^2$,比光学玻璃大10倍,经得起撞击和跌落,不易破

碎。

3. 相对密度小

光学塑料的相对密度为 0.83~1.46,而玻璃的相对密度为 2.5~3.0 即塑料比玻璃轻一倍,这对军用光学仪器有特殊意义。

4. 透光率好

在可见光波段,光学塑料的透过率为 92%,与光学玻璃相近,在近紫外和红外区比光学玻璃好,截止波长约为 $0.3\sim 2\mu\text{m}$ 。主要光学塑料的透射特性如图 2—2 所示。

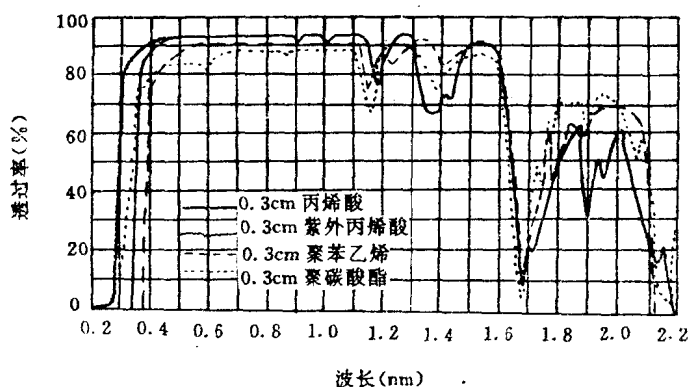


图 2—2 主要光学塑料的透射特性

5. 折射率和色散系数的范围

光学塑料的折射率与色散系数的范围虽不及玻璃宽,但基本能满足光学的要求。图 2—3 表示了光学塑料与玻璃的 n_D-u_D 的曲线图,可比较参考。

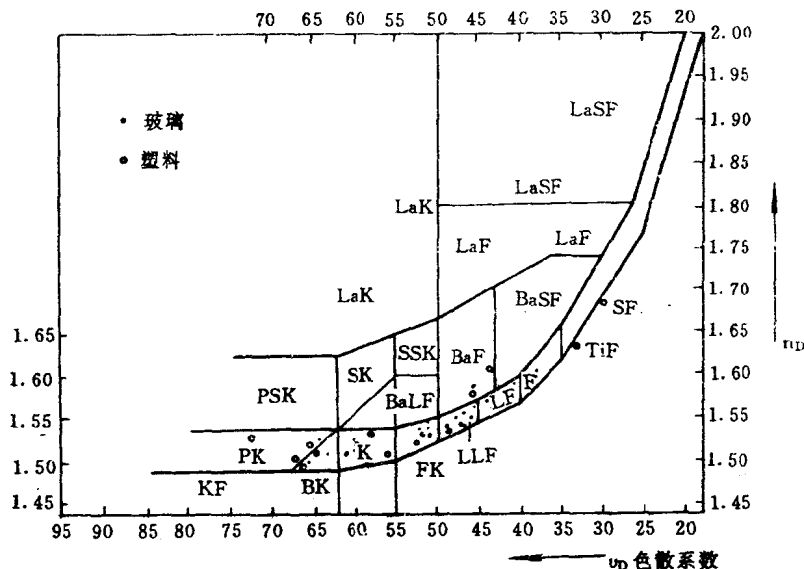


图 2—3 以玻璃 n_D-u_D 曲线图表示的一般用于模塑塑料的光学常数

二、光学塑料的缺点

①折射率温度梯度大,约为 $2\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$,对于光学系统来说是特别不利的;②热膨胀系数比玻璃大 10 倍左右;③导热性和耐热性差,软化温度低,易变形,加热时会变形和分解;④不耐有机溶

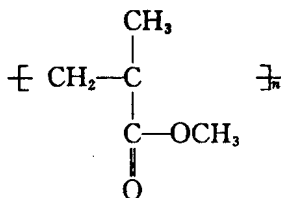
剂；⑤耐磨性差；⑥吸湿性严重；⑦光学塑料的折射率和色散系数没有玻璃宽，因此，选用的余地受限制。

第三节 光学塑料的品种及发展

世界范围光学塑料品种已有上百种，真正工业化开发，而且应用面广的品种并不多，据统计约十多种，如 PMMA、PC、PS、CR-39 等。有关文献报道的新研制的品种非常多，日本就有 TS-16、TS-26、KT-153、02-1000 等等。现在，我们就应用面广的光学塑料分述如下。

一、王冕光学塑料

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)，它有优良的光学性能，可以与光学玻璃媲美，折射率与冕牌玻璃相近，故被人们称为王冕光学塑料。分子式为



摩尔量约为 50~100 万。

PMMA 的红外线吸收光谱如图 2—4 所示。

由图 2—4 可知，PMMA 的透过率为 91~92%，透明度比玻璃还好，折射率 $n_D^{20} = 1.491$ ，机械稳定性好，虽然线胀系数是玻璃的 8~10 倍，但不影响使用，温度下降后，还原能力良好，在成型时，易于模压成型。

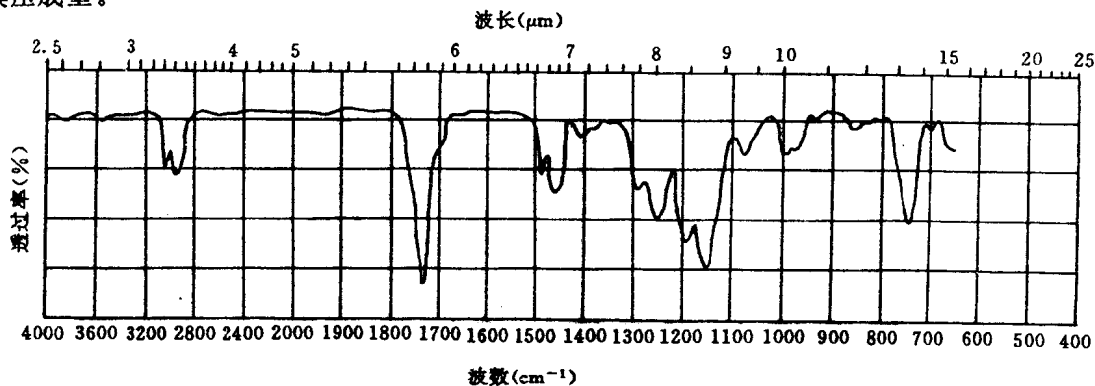
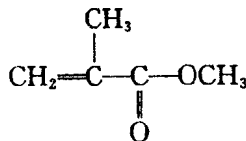


图 2—4 PMMA 红外光谱图

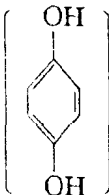
(一) PMMA 单体

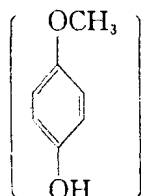
PMMA 的单体是甲基丙烯酸甲酯(MMA)，分子式为



甲基丙烯酸甲酯单体通常采用丙酮氰醇法合成而得,亦即用丙酮与氰化氢反应得到丙酮氰醇,再与 98% 的浓硫酸反应,得甲基丙烯酰胺的硫酸盐,再用甲醇酯化,得甲基丙烯酸甲酯单体。

甲基内烯酸甲酯是很容易聚合的单体,在室温下放置数天即会聚合而发热以致固结,因此,未加阻聚剂的单体,应保存在 10℃ 以下的阴冷场所,必须避免长期大量贮存这种单体。市售的甲基丙

烯酸甲酯单体为了贮运,加入 $(5 \sim 500) \times 10^{-6}$ 的阻聚剂——对苯二酚  或对甲氧基苯酚



。在聚合前则必须用洗涤法、蒸馏法或离子交换法去净这些阻聚剂。

聚甲基丙烯酸甲酯着火点低,极为易燃,其物化性能见表 2—2。

表 2—2 甲基丙烯酸甲酯的物化性能

性 能	数 值	性 能	数 值
摩尔量	100.12	MMA 在水中溶解度(%/20℃)	1.59±0.06
沸点(℃)	100.8	水在 MMA 中溶解度(%/20℃)	1.15±0.02
熔点(℃)	-48.2	蒸汽压(Pa)	在 10℃ 时 2153
相对密度(25℃/25℃)	0.940		在 30℃ 时 6666
折射率 n_D^{25}	1.492		在 60℃ 时 25198
			在 90℃ 时 72927
粘度(Pa·s/25℃)	5.69	着火点 (℃)	29.4
比热(J/g·℃)	1.88	爆炸极限	
蒸发热(J/mol)	35982	体积%(空气中上限)	12.5
聚合热(J/mol)	54392	(空气中下限)	2.12
		毒性试验 LD ₅₀ (mg/kg)	7900

MMA 单体的聚合可以采用自由基和阴离子的聚合机理,但目前,工业生产的仅限于自由基聚合,它可受到引发剂、辐射、光、热等激发而聚合,其聚合的方式可以分本体、悬浮、溶液、乳液聚合法等。大多数本体聚合的 PMMA 平均摩尔量很高,适合于作板材和棒料;而悬浮聚合可以得到颗粒料,适于挤出、注射成型工艺;溶液聚合得到粉状料;而浮液聚合物主要用来制造胶乳,用于皮革和织物处理。因此,我们常用的 PMMA 大多是本体聚合和悬浮聚合所得的聚合物。

(二) PMMA 的性能

PMMA 就是甲基丙烯酸的聚合物。相对密度 1.19,在 20℃ 时,平均吸水率为 2.1%。

在钠光下折射率为 1.491,色散系数为 57,透光率为 92%,加速老化 240 小时后透光率仍达 92%,在室外使用十年后,仅降至 89%。不加紫外线吸收剂时,它能透过波长 270nm 以上的紫外线,能透过的紫外线波段随厚度而异。它还有一个优异的光学性能是,表面光滑的片或杆在一定的弯折度内,能将从一端射入的光线在树脂内部全反射,最后从另一端射出,好象在管子中流过的一样。利

用这一特性,可以用它作近距离的光导纤维使用。

PMMA 能透过 X 射线和 γ 射线,其薄片能透过 α 射线和 β 射线,但是能吸收中子线。

PMMA 的机械性能中等,最大的不足是表面硬度低,容易被硬物擦伤引起划痕。其机械性能如表 2—3 所示。与 K9 玻璃相比,有机玻璃抗拉强度相当,碰撞强度比玻璃高 10 倍,因此,它不易破碎。

表 2—3 PMMA 与 K9 玻璃机械性能比较

项 性 能 指 标 目	PMMA	K9 玻璃
相对密度、	1.19	2.51
弹性模量(Pa)	3.16×10^9	8.15×10^{10}
泊松比	0.32	0.208
体积弹性模量(Pa)	2.9×10^9	4.6×10^{10}
极限抗张强度(Pa)	$462 \sim 703 \times 10^5$	$281 \sim 703 \times 10^5$
碰撞强度(kJ/m ²)	15.7	1.34
硬度	105ROCK Wellm	~500knoop508
热导率	0.1926	1.11
线胀系数(1/°C)	8.3×10^{-5}	8.3×10^{-6}
dn_D/dT	-8.5×10^{-5}	$1 \sim 5 \times 10^{-6}$
比热(J/kg·K)	1465	858

PMMA 的某些电性能是独特的,在很高的频率范围内,它的功率因数随频率升高而降低。它有良好的耐电弧性和不漏电性。

PMMA 耐烯无机酸去污液、油脂和弱碱的性能优良,耐浓无机酸中等,不耐醇、酮,而溶于芳烃、氯化烃有机溶剂,为强碱及温热的 NaOH、KOH 所侵蚀,与显影液不起反应。

PMMA 有优良的耐气候性,在热带气候下曝晒多年,它的透明度和色泽变化很小。

但 PMMA 热变形温度较低,一般只有 65°C;同时,机械强度不高,折射率偏低,有较大的色差。因此,近年来,出现了许多改性树脂。例如,近年来采用甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯共聚的产物,国内牌号称 373[#],使用温度比有机玻璃高,它已广泛用于仪器仪表零件、汽车车灯、光学镜片、手表表盘、透明管道等。还有采用苯乙烯改性的有机玻璃,折射率有所提高等等。这都是今后发展的方向。

(三) PMMA 的应用

PMMA 具有质轻、价廉等优点,易于成型,成型方法即可浇铸,又可机械加工,即可热压成型,又可注射成型。尤其是注射成型,现已大量采用,它可以大批量生产,工艺简单,成本低廉。从目前光学塑料的应用来看,主要是 PMMA 的应用。例如:

1. 在新型国产照相机中,有几种型号的取景器是用 PMMA 注射成型制造的。如对焦屏、光学