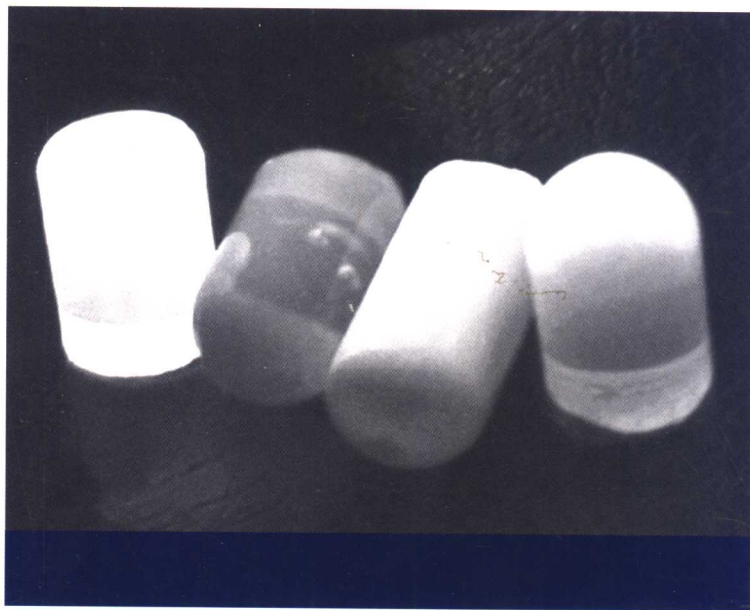


高分子新材料丛书

高性能聚合物光学材料

杨柏 吕长利 沈家骢 著



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

高分子新材料丛书

高性能聚合物光学材料

杨 柏 吕长利 沈家骢 著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

高性能聚合物光学材料/杨柏,吕长利,沈家骢著. —北京:
化学工业出版社, 2005.6
(高分子新材料丛书)
ISBN 7-5025-7289-9

I. 高… II. ①杨…②吕…③沈… III. 高聚物-集成光学
材料 IV. TN204

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 064236 号

高分子新材料丛书

高性能聚合物光学材料

杨 柏 吕长利 沈家骢 著

责任编辑: 丁尚林 宋向雁

文字编辑: 陈 雨

责任校对: 王素芹

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 18¼ 字数 316 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7289-9

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

随着科学技术的发展，聚合物光学材料的使用越来越广泛。如近年来光折变材料、光波导材料、非线性光学材料、塑料光学纤维、梯度折射率材料、光学涂料等都得到了迅速的发展。聚合物光学材料由于其质轻、抗冲击、易成型加工、可染色及优异的光学性能，正逐渐取代无机光学材料，在光盘、光纤、建材、树脂镜片、精密透镜和减反射涂层等材料上得到广泛的应用。但是由于高分子材料自身结构组成上的特点，聚合物光学材料存在着表面硬度差、折射率低、吸水率大、耐热性差等缺点，这些都限制了聚合物光学材料更广泛的应用。因此，研制和开发性能优异的聚合物光学材料无疑具有重要的意义和巨大的经济效益。同时，随着近年来信息科学与技术的迅猛发展，人们对材料提出了越来越高的要求，如要求器件的高性能化、微型化、多功能化、集成化、智能化等，这些又为材料科学的发展提供了机遇和挑战。

在过去的十多年里，我们在高性能聚合物光学材料的合成与研究方面做了大量的工作。特别是在高折射率聚合物光学材料、防射线光学树脂和含稀土发光功能树脂方面的研究取得了较大的研究成果，同时也积累了大量的资料和经验。我们的这些工作还得到许多同行和专家的一致肯定。虽然很多关于这方面的研究结果已经分别整理成研究论文在国内外学术期刊上发表，但总体上这些内容还相对零散。国内在高性能聚合物光学材料方面的研究较少，而国外的研究报道较多，特别是在高折射率聚合物光学材料方面，日本、美国、德国、法国等国家都进行了大量的研究与开发，其中绝大多数结果都以专利形式发表。鉴于当前高性能聚合物光学材料发展之迅速和其研究和开发的重要性，同时国内还没有关于系统介绍这方面研究内容的书籍，在国外也少见，我们决定写一本关于这方面的专著献给广大读者，主要介绍我们近些年来在这方面的研究成果，同时也总结国内外在这方面的主要研究进展情况。

这本专著是我们科研组集体智慧的结晶，曾在本组学习和工作过的高长有博士、崔占臣博士、林权博士、薄志山博士、陆广博士、张皓博士、王冬梅博士等也参与了有关实验工作和相关章节的编著工作。我们希望此书的书

版会对相关工作领域的科研工作者有所帮助，这也是我们的最大愿望。

杨 柏

2005. 1 于吉林大学

内 容 提 要

本书是一本系统介绍高性能及功能性聚合物光学材料的专著，作者结合自己在该领域多年的研究工作，分别介绍聚合物光学材料基本知识，聚合物光学树脂的设计、合成与性能表征，高折射率聚合物纳米复合光学材料及含金属功能性聚合物光学材料、发光功能性聚合物光学材料等。

本书反映了该领域的最新研究成果，可供从事光学材料研究，特别是功能性聚合物光学材料研究的专业人员参考。

目 录

第一篇 聚合物光学材料概述

第 1 章 聚合物光学材料的发展历史及发展状况	3
1.1 光学塑料的发展历史	3
1.2 光学塑料的发展状况	4
1.2.1 传统光学塑料	5
1.2.2 新型光学塑料	8
1.3 聚合物纳米复合光学材料	9
1.3.1 硫族半导体纳米微粒/聚合物纳米复合材料	11
1.3.2 硅纳米微粒/聚合物纳米复合材料	12
1.3.3 TiO_2 /聚合物纳米杂化材料	13
1.4 含金属功能聚合物光学材料.....	14
1.4.1 屏蔽射线功能材料.....	15
1.4.2 提高聚合物的耐热性能.....	15
1.4.3 提高透明聚合物的折射率.....	15
1.5 发光功能聚合物光学材料.....	16
1.5.1 含稀土发光功能聚合物材料.....	16
1.5.2 发光半导体纳米晶复合聚合物光学材料.....	17
参考文献	20
第 2 章 聚合物光学材料分子设计的理论基础	25
2.1 聚合物光学材料的性能.....	25
2.1.1 光学性能.....	25
2.1.2 机械性能.....	28
2.1.3 吸湿性.....	29
2.1.4 温度性质.....	29
2.1.5 密度.....	31
2.2 光学树脂性能的均衡.....	31
2.2.1 折射率与其他性能的均衡.....	31

2.2.2 强度与其他性能的均衡	32
2.3 高折射率光学树脂分子设计的理论基础	33
2.4 含金属功能性光学树脂材料的分子设计基础	36
2.4.1 屏蔽射线功能材料与放射线的相互作用	36
2.4.2 稀土配合物的发光机理	39
参考文献	43
第3章 聚合物光学材料的制备	46
3.1 光学树脂的制备	46
3.1.1 加聚型聚合物光学塑料	47
3.1.2 聚氨酯型光学树脂	54
3.1.3 缩聚型光学树脂	56
3.1.4 环氧型光学树脂	56
3.1.5 环硫型光学树脂	59
3.1.6 其他类型的光学树脂	60
3.1.7 光学塑料的加工工艺	61
3.2 聚合物纳米复合材料	61
3.2.1 直接分散法	62
3.2.2 纳米微粒原位生成法 (in situ)	62
3.2.3 溶液-凝胶 (sol-gel) 技术	64
3.3 稀土聚合物材料的制备方法	67
3.3.1 掺杂型稀土聚合物	67
3.3.2 键合型稀土聚合物	68
参考文献	71
第4章 聚合物光学材料的表征方法	77
4.1 光学性能	77
4.1.1 折射率和阿贝数	77
4.1.2 透过率与黄色指数	79
4.2 机械性能	79
4.2.1 冲击强度 (IPS)	79
4.2.2 表面硬度	80
4.3 热性能	81
4.3.1 玻璃化转变温度	81
4.3.2 热稳定性	82
4.4 其他性能	82

4.4.1 密度	82
4.4.2 饱和吸水率	83
参考文献	83
第5章 聚合物光学材料的应用	84
5.1 光学塑料的应用	84
5.1.1 光学塑料的一般应用	84
5.1.2 光学塑料的特殊应用	86
5.2 纳米复合聚合物光学材料的应用	87
5.3 稀土高分子材料在光学中的应用	88
5.3.1 荧光材料	88
5.3.2 激光材料	89
5.3.3 选择吸收光材料	89
5.3.4 防护材料	89
5.3.5 光学树脂	90
参考文献	90
第6章 聚合物光学材料的发展趋势	93
6.1 高折射率光学树脂	93
6.2 特低折射率光学树脂	93
6.3 耐热型光学树脂	94
6.4 防射线光学树脂	94
6.5 高表面硬度光学塑料	95
6.6 高吸水性光学树脂	95
6.7 低双折射光学塑料	96
6.8 光致变色光学树脂	96
6.9 含稀土发光功能聚合物光学材料	96
参考文献	97

第二篇 聚合物光学树脂材料

第7章 加聚型光学树脂的设计、合成与性能表征	101
7.1 含溴烯类光学树脂	101
7.1.1 设计思想	101
7.1.2 含Br烯类单体的合成	102
7.1.3 含溴烯类光学树脂的性能研究	104
7.1.4 含溴烯类光学树脂的性能评价	109

7.2 含硫烯类光学树脂	110
7.2.1 羟基型含硫烯类单体的设计合成	110
7.2.2 巯基型烯类单体的设计合成	111
7.2.3 含硫烯类光学树脂的性能研究	116
7.2.4 含硫烯类树脂的性能评价	127
7.3 含氨基甲酸酯键烯类光学树脂	127
7.3.1 设计思想	127
7.3.2 均聚含氨基甲酸酯键烯类树脂的性能	128
7.3.3 B-thiol 改性的含氨基甲酸酯键烯类树脂	131
7.4 JD 系列高折射率光学塑料	133
7.4.1 JD 系列光学树脂的合成工艺	134
7.4.2 JD 系列光学树脂的性能	136
参考文献	138
第 8 章 聚硫代氨基甲酸酯类光学树脂的设计、合成与性能表征	141
8.1 设计思想	141
8.2 聚硫代氨基甲酸酯树脂的制备	142
8.2.1 制备方法	142
8.2.2 树脂制备中的问题	142
8.3 聚硫代氨基甲酸酯树脂的性能	143
8.3.1 B-thiol 均聚树脂的性能	143
8.3.2 —SH/—NCO 的比值对树脂性能的影响	147
8.3.3 B-thiol/TDI-IPDI 共聚树脂的性能研究	150
8.3.4 B-thiol/MDI-HDIT 共聚树脂的性能研究	151
8.3.5 B-thiol/MDI-IPDI 共聚树脂的性能研究	152
8.3.6 多元硫醇共聚树脂	153
8.3.7 T-thiol 均聚树脂	154
8.4 聚硫代氨基甲酸酯型光学塑料的性能评价	155
参考文献	155
第 9 章 环氧和环硫系光学树脂的设计、合成与性能表征	156
9.1 设计思想	156
9.2 新型环氧系光学树脂	157
9.2.1 环氧树脂的分类及制备方法	157
9.2.2 环氧树脂及三乙硫醇胺的合成	159
9.2.3 环氧树脂的固化	161

9.2.4	环氧树脂固化光学树脂的性能	163
9.3	新型环硫系光学树脂	172
9.3.1	环硫化合物的制备方法	172
9.3.2	环硫化合物的合成	173
9.3.3	透明光学树脂的制备	174
9.3.4	环硫系光学树脂的性能	174
	参考文献	177

第三篇 高折射率聚合物纳米复合光学材料

第 10 章	溶胶-凝胶法制备高折射率 TiO_2 /聚合物杂化材料	181
10.1	高折射率 TiO_2 /聚硫代氨基甲酸酯杂化光学薄膜	182
10.1.1	聚合物及杂化材料的合成	182
10.1.2	TiO_2 /聚硫代氨基甲酸酯杂化光学薄膜的表征	183
10.2	高折射率 TiO_2 /环氧树脂杂化光学薄膜	188
10.2.1	TiO_2 /环氧树脂杂化光学薄膜的制备	188
10.2.2	TiO_2 /环氧树脂杂化光学薄膜的表征	188
	参考文献	190
第 11 章	原位纳米复合制备高折射率 ZnS /聚合物复合材料	193
11.1	设计思想	194
11.2	ZnS /聚硫代氨基甲酸酯 (PTU) 纳米复合薄膜材料	195
11.2.1	聚氨酯低聚物及 ZnS 纳米微粒的合成与结构表征	195
11.2.2	ZnS /PTU 聚合物纳米复合薄膜的制备与表征	197
11.3	ZnS /聚氨酯甲基丙烯酸酯聚合物 (PUMM) 纳米复合薄膜材料	201
11.3.1	聚氨酯甲基丙烯酸酯大单体和 PhSH/TMS 包覆的 ZnS 微粒的制备及表征	201
11.3.2	ZnS /PUMM 纳米复合薄膜材料的表征	204
	参考文献	209

第四篇 含金属功能性聚合物光学材料

第 12 章	含金属防射线功能性聚合物光学树脂	213
12.1	含 Cd^{2+} 防射线功能光学树脂	214
12.1.1	共聚单体及含 Cd^{2+} 光学树脂的制备	214
12.1.2	聚合工艺的选择	215

12.1.3	树脂屏蔽射线性能测试和模拟计算	216
12.1.4	相图	216
12.1.5	含 Cd^{2+} 共聚树脂的性能	217
12.2	含 Ba^{2+} 防射线功能光学树脂	224
12.3	含 Pb^{2+} 防射线功能光学树脂	228
12.3.1	含 Pb^{2+} 共聚树脂的光学性能	228
12.3.2	含 Pb^{2+} 光学树脂的物理性能	231
12.4	含 Gd^{3+} 、 Dy^{3+} 及多种金属光学树脂	234
12.4.1	含 Gd^{3+} 、 Dy^{3+} 光学树脂	234
12.4.2	含单种金属光学树脂的多层复合	237
	参考文献	237
第 13 章 发光功能性聚合物光学材料		239
13.1	含稀土配合物聚合物透明材料	239
13.1.1	直接掺杂法制备含稀土配合物聚合物光学材料	240
13.1.2	原位复合法制备含稀土配合物的光学树脂	248
13.1.3	稀土配合物纳米微晶复合光学树脂	259
13.2	CdTe 纳米晶-聚合物体相材料	262
13.2.1	荧光 CdTe -聚合物复合树脂材料的制备	263
13.2.2	CdTe 纳米晶光学性质的控制	264
13.2.3	可聚合表面活性剂包覆 CdTe 纳米晶的表征	265
13.2.4	CdTe 纳米晶-聚合物体相复合材料的性质表征	267
13.2.5	可聚合表面活性剂对材料透明性的重要贡献	268
13.2.6	CdTe 纳米晶表面稳定剂对复合材料性能的影响	270
13.3	适合微加工的 CdTe 纳米晶-聚合物复合材料	271
13.3.1	纳米晶-聚合物复合物的光谱性质	272
13.3.2	复合物的易加工性	274
	参考文献	275

第一篇

聚合物光学材料概述

进入 20 世纪以来,随着材料科学技术的发展,尤其是近年来信息科学与技术迅猛发展,人们对材料提出了越来越高的要求,如器件的微型化、多功能化、集成化、智能化等。这些都为材料科学的发展提供了机遇和挑战^[1]。

光学材料的合成与研究作为材料科学中的重要组成部分,近年来得到了飞速的发展。传统光学材料包括无机材料和有机(聚合物)材料两大类。无机材料具有优异的机械性能(如高强度、高硬度、高刚性)、较高的折射率、较大的阿贝(Abbe)数和良好的透明性,且性能稳定,但加工成型较困难;聚合物光学材料则具有质轻、抗冲击、易加工成型、可染色、光学性质优异等特点,正逐渐取代无机光学材料,在光盘、光纤、建材、树脂镜片、精密透镜、减反射涂层等材料上得到广泛的应用^[2~5]。但高分子材料也存在着表面硬度差、折射率变化范围小、吸水率大、耐热性差等缺点,因此,克服聚合物光学材料的上述缺点,研制性能更优异的材料来满足人们对材料高性能化高精密化的要求仍然是目前聚合物光学材料发展的主要方向之一。

伴随着社会的发展及科学技术的进步,人们对材料的要求已不再局限于传统的结构型材料。有限的单一组成材料已不能满足材料在高、精、尖领域的全方位应用的要求。因此在这一背景下,集有机、无机材料性能于一体的新型光学材料——有机/无机复合与杂化光学材料应运而生。目前这类材料的研究已经拓展为一个包括化学、物理学、生物学、材料学、电子学等诸多学科的交叉领域,并在传感器、可调激光器、电发光器件、非线性光学器件、减反射涂层及各种功能膜材料等方面显示出了诱人的应用前景^[6]。

第 1 章 聚合物光学材料的发展历史及发展状况

1.1 光学塑料的发展历史

光学塑料是聚合物光学材料的重要组成部分，Arthur Kingston 最早将透明塑料应用于光学领域，并于 1934 年取得了注射成型塑料透镜的专利，在照相机中得到了应用^[7]，从此揭开了光学塑料应用的新篇章。1937 年，R. F. Hurter 公司制造出了全塑照相机^[7]。在第二次世界大战中，光学塑料被广泛用来制造望远镜、瞄准镜、放大镜及照相机上的透镜。战后受塑料品种少、质量差、加工工艺落后等条件的限制，光学塑料在光学领域的应用一度下降。20 世纪 60 年代后，随着聚合物合成技术和加工工艺的发展，以及表面改性技术的日趋成熟，光学塑料的研制与应用开始得到迅速发展，并已形成独自的光学塑料市场。

纵观光学塑料的发展历史，我们可将其分为三个阶段。

①随着高分子工业的发展，人们发现有些工程塑料在适当的聚合与加工条件下具有很好的透明性，于是，人们就开始用其代替无机玻璃和部分光学材料制作眼镜片，飞机、汽车上的风挡、窗玻璃以及低档光学仪器的透镜、棱镜等光学元件。随着应用领域的开拓，人们逐渐发现聚合物光学材料具有某些特殊应用价值，如塑料非球面透镜、菲涅耳 (Fresnel) 透镜、塑料光栅及聚合物接触透镜等，这是其他光学材料无法替代的。可见光学塑料的应用已逐渐由低档制品向中、高档光学元件方面发展了。②随着光学塑料中高精度制品的开发和应用，现有聚合物光学材料的性能已不能满足技术的需要。因此，人们开始借鉴一般高分子材料改性研究的

成果对光学塑料进行改性,其主要内容是提高折射率、耐磨性、抗吸湿性和光学均一性等,并取得了一定的成绩。③随着高分子科学研究的不断发展,应用与性能、性能与结构、结构与合成的关系逐渐建立起来。于是人们将聚合物分子设计原理应用于光学塑料研究中,从而使光学塑料的研究由单纯的改性研究进入到分子设计合成阶段。这种设计合成的光学塑料的应用是有针对性的。

为了迎合人们对材料性能的多方面需求,当前功能性聚合物光学材料又成为材料发展和研究的新热点之一。这些功能性聚合物光学材料除了具有传统透明光学材料的一般性质外,还具有一些新的光、电、磁等特殊功能,如防射线、发光、变色、磁性及导电等。虽然这些材料的应用范围和用量并不大,但其所具有的这些特殊性质决定了它的高科技含量和在一些特殊应用领域中的重要地位。

1.2 光学塑料的发展状况

由于光学塑料应用的日趋广泛,以及对其性能要求越来越高,引起了国内外对其研究和开发的极大兴趣。近年来树脂镜片与无机玻璃镜片相比,由于其具有质轻和耐冲击等特点而备受人们的青睐。从树脂镜片的普及率来看,1988年光学树脂镜片在美国约占65%,日本约占55%^[8];最近在日本配戴眼镜^[9]的3200万人中约有85%~90%选用树脂镜片。因此从长远角度来看,普及树脂镜片将是必然的趋势。

从开发与应用的角度来看,国外从20世纪60年代开始,每年都有大量专利发表,其中日本最多,发表的专利占文献总数的一半以上。日本三井东压化学株式会社(Mitsui Toatsu Chemicals, Inc)每年有近百件专利申请,内容涉及烯类树脂、聚硫代氨基甲酸酯树脂中的各种新型单体。其他公司如Hoya Co, Ltd; Nippon Kayaku Co, Ltd等也有较多的专利发表。此外,美国、德国、法国、比利时等国家的公司也都致力于对光学树脂材料进行研究与开发。

而国内光学树脂的研究与开发工作起步较晚,开始于20世纪80年代末。1985年吉林大学以双烯-A为基础开发出JD系列光学树脂^[10],折射率在1.576~1.590之间可调,之后又将聚醚砜引入到光学树脂中,折射率提高到1.61;同时北京理工大学开发了EA系列光学树脂,折射率在1.58左右^[11]。最近几年,吉林大学在光学塑料的研究与开发方面也取得了一些成果。其中以多硫醇类化合物与异氰酸酯反应制备出了高折射率聚硫代氨基甲酸酯型光学树脂,折射率达到1.675~1.685,而色散较小, $\nu_D = 24 \sim$

26^[12]。鉴于我国在光学树脂的研究、开发与加工方面明显落后于发达国家，我国必须加大力度开发新型高性能光学树脂，使我国的光学树脂行业在世界上占有一席之地。

1.2.1 传统光学塑料

当前光学玻璃镜片的品种繁多，在市场上约有 2400 多种，而树脂镜片材料的品种却不多，目前使用的主要品种有烯丙基二甘醇二碳酸酯（商品名 CR-39）等几种热固性树脂和聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚苯乙烯（PS）、聚碳酸酯（PC）、聚 4-甲基戊烯-1（TPX）、苯乙烯-丙烯腈共聚物（SAN）等热塑性光学树脂。但实际上用于镜片的光学树脂主要是 CR-39、PMMA 和 PC，其中尤以 CR-39 盛行。表 1-1 列出了一些典型光学树脂的性能，并列出了两种光学玻璃的性能进行对比。一些典型光学树脂的结构见图 1-1。

表 1-1 一些典型光学树脂的性能与光学玻璃的比较

性能	光学玻璃		光学树脂									
	BK-7	SF-2	PMMA	PC	PS	CR-39	SAN	TPX	J.D	OZ-1000	PCHMA	MS
n_D	1.516	1.64	1.492	1.584	1.592	1.50	1.567	1.466	1.50~ 1.62	1.50	1.507	1.564
v_D	64	34	58	30	31	58	34~ 35	61	27	57~ 58	56	40
$\beta/10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	0.3	0.4	-12	-14	-15	(-14)	-14	—	—	-12	—	-14
$T/\%$	92	89	93	90	90	91	90	90	90	92	90~92	89~90
$T/(\text{UV})$	—	—	91~92	70~80	60~70	—	70~80	—	—	91~92	—	—
IPS/(kJ/cm ²)	—	—	2~3	80~ 100	2~3	2~3	2~3	—	—	1~2	<1	2~3
LH(M)	—	—	80~ 100	70	70~90	100	90	—	138~ 332	90~ 100	—	70~95
$T_d/^\circ\text{C}$	565	428	90	130	94	140	90	90	90	103	60~80	90
$R/\%$	—	—	2.0	0.4	0.2	1.0	0.8	0.1	0.06	1.0	0.4	0.8
$\alpha/10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	0.0074	0.88	6.9	7.0	8	12	8.0	12	8.8	12	—	8
$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	2.53	3.85	1.19	1.20	1.06	1.32	1.07	0.87	1.19	1.16	1.10	1.09
SR/%	—	—	0.5~ 0.7	0.5~ 0.8	0.1~ 0.5	~14	0.2~ 0.6	1.5~ 3.0	—	0.2~ 0.61	—	0.1~ 0.5
b/nm	—	—	<20	20~ 100	>100	—	20~ 100	—	—	<20	—	20~ 100

注： n_D —折射率； v_D —阿贝数； β —折射率的温度系数 $dn/dT(^\circ\text{C}^{-1})$ ； T —透过率； $T(\text{UV})$ —UV 照射 2000h 后的透过率；IPS—冲击强度；LH—洛氏硬度； T_d —热变形温度； R —饱和吸水率； $\alpha(\times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$ —线膨胀系数；SR—成型品收缩率； b —双折射。