

Prospect Analysis of Development of Optical Resin Materials

Yi Yuan, Genting Cao*

Institute of Marine Science and Technology, Zhejiang Ocean University, Zhoushan Zhejiang
Email: [*cgt@zjou.edu.cn](mailto:cgt@zjou.edu.cn)

Received: Jan. 29th, 2015; accepted: Feb. 10th, 2015; published: Feb. 16th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

This article has reviewed the main materials used for optical resin lens produced in China, and the synthetic methods. Those monomers synthesized the optical lens with excellent optical property, refractive index of 1.50, 1.56, 1.60, 1.67, covering the whole optical resin lens market all over the world. Especially with the development of Polyurethane, it has a hopeful future which could bring us great benefits in both economy and social aspects.

Keywords

Resin Lens, Refractive Index, Polyurethane

光学树脂材料的开发前景分析

袁 翼, 曹根庭*

浙江海洋学院, 海科学院, 浙江 舟山
Email: [*cgt@zjou.edu.cn](mailto:cgt@zjou.edu.cn)

收稿日期: 2015年1月29日; 录用日期: 2015年2月10日; 发布日期: 2015年2月16日

摘 要

本文主要阐述了目前国内生产光学树脂镜片的主要原材料及其合成方法, 这些不同的化学单体合成了有
*通讯作者。

优异光学性能的树脂镜片，其折射率分别为1.50、1.56、1.60、1.67，覆盖了整个国内外树脂镜片的市
场。尤其是聚氨酯材料的发展，更充满着诱人的前景，有着巨大的经济效益与社会效益。

关键词

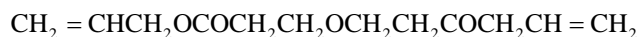
树脂镜片，折射率，聚氨酯

1. 引言

近年来，作为光学树脂镜片的材料开发日新月异，成型后的镜片其以质量轻，易加工成型，光学性能好，防紫外，抗冲击性强，安全、舒适等优势，受到广大用户的青睐。目前国际上使用的主要材料有热固性的烯丙基二甘醇二碳酸酯(商品名 CR-39) [1]、不饱和聚酯、聚氨酯类，热塑性的有甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)。从发展的现状和趋势看，热固性的折射率为 1.50 的 CR-39、折射率为 1.56、1.60、1.67 的聚氨酯尤为重要。

2. 烯丙基二甘醇碳酸酯(CR-39)

烯丙基二甘醇碳酸酯是目前国内外光学树脂镜片制造公司主要使用的一种光学树脂材料[2]。其是一种热固性塑料，单体呈液态，在加热和引发剂的条件下聚合固化。成镜后的折射率为 1.499，密度 1.32，阿贝数为 58~59，有较强的抗冲击、透光率高，可以进行染色、加硬和镀膜处理。通过加硬和镀膜处理，使得镜片表面更具有耐划伤性，可见光的透过率可以达到 99%以上。结构式为



3. CR-39 合成路线

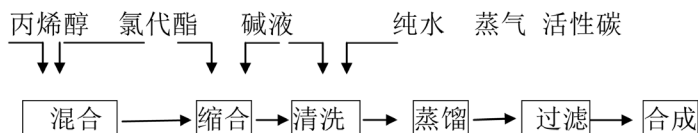
CR-39 合成方法可分为三大类：光气法、CO₂羰基化法、酯交换法。

3.1. 光气法

反应式：

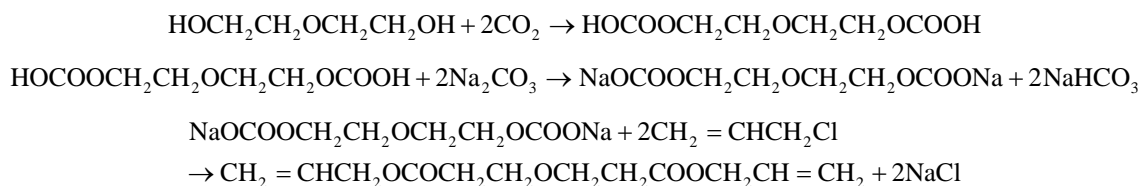


生产工艺流程：



将氯代酯和丙烯醇按比率分别用真空泵一次性吸入反应釜内，开启搅拌，待反应釜内物料通过夹套冷却至 5℃后，将高位槽内的碱液缓慢滴入，控制反应温度。滴加完成，加水、活性炭，静止分层。将反应釜内上层料液分出吸入清洗锅，分 4 次清洗。将清洗后的料液吸入蒸馏釜内，开蒸汽阀门通入蒸汽，进行减压蒸馏，蒸馏完毕，关闭蒸汽阀，通入氮气，最后将蒸毕的料液在 95℃下过滤，待滤液滤清冷却后转入成品罐。

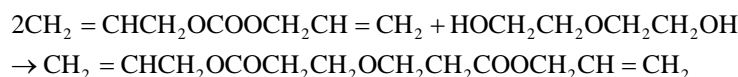
3.2. 高压法



在反应釜中加入二甘醇、CO₂、和氯丙烯，在一定高压下进行反应，由于该生成物纯度高，没有游离的有机氯，成镜后镜片不发黄，且对环境污染少，但由于该生产工艺对设备要求比较高，目前很少被采用。

3.3. 酯交换法

此工艺路线的基本反应式如下：



此工艺线路的优点是合成的单体产品中没有氯离子，对环境污染少，单体聚合成镜后，长时间不会发黄，是目前生产 CR-39 单体的首选工艺，目前美国的 PPG 公司，意大利的 ACOMON 公司都采用此方法生产。

用以上三种方法生产的烯丙基二甘醇碳酸酯单体，在引发剂二碳酸二异丙酯过氧化物的作用下，可以聚合成折射率为 1.499 的光学树脂镜片。

4. 不饱和聚酯材料

其主要是以苯二甲酸二烯丙酯和丙二醇酯交换得到的烯丙基低聚物，然后按一定比例加入二烯丙基二碳酸酯进行配方，得到树脂单体材料，此单体在过氧化二碳酸二异丙酯引发剂作用下可以形成折射率为 1.56 的光学树脂镜片。

其生产工艺为：将苯二甲酸、多元醇、丁烯二酸，按照一定质量比加入反应釜中熔融，并通入氮气，于 150℃~230℃ 环境下反应，生成水、不饱和聚酯、低分子聚酯、醛及酮，其中低分子聚酯、醛及酮随同水的蒸发一起被排出，得到不饱和聚酯，然后用苯乙烯稀释成 70% 的溶液。

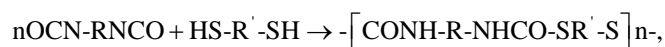
目前折射率为 1.56 的镜片在国内受到青睐，由于性能较好，价格适中，很受国内用户的欢迎。但由于镜片阿贝数低，大约在 30~32 之间，且容易发黄。为掩盖其色，必须用蓝色剂进行补色，但这又会影响到其光学性能，估计此类产品逐渐会被淘汰。

5. 聚氨酯

1937 年，德国化学家 Otto Bayer 及其同事用二或多异氰酸酯和多羟基化合物通过聚加成反应合成了线形、支化或交联型聚合物，即聚氨酯。近年来，透明聚氨酯材料由于其优异的光学性能及加工性能^{[3] [4]}，引起了眼镜行业的极大兴趣^[5]尽管聚氨酯应用十分广泛，然而在国内，其很少有在光学材料中的应用报导，尤其是在国内树脂镜片市场以惊人的速度快速发展时，在国内有关聚氨酯在光学材料领域中的应用仍然是一片空白！目前国内风靡的高折射光学树脂镜片所用材料基本上都是依赖国外进口。聚氨酯树脂能以其特有的特性，可以制备出折射率为 1.56~1.74 的聚氨酯光学树脂材料及镜片。由于其光学性能好，弹性好，抗冲击强度高，且有较高的阿贝数，大约在 39~43 之间，是目前生产高端树脂镜片的最佳材料。

其主要成型工艺为：选定几种二异氰酸酯(NBDI、HDI、IPDI、XDI、HMDI、HDIT、TDI)，与巯基

化合物(BES、DEPS、TEMP)、多硫醚、多硫醇、巯基二噻烷等,在有机锡催化下,利用计算机程序温控技术进行化学聚合反应:



形成折射率为 1.56~1.74 的聚氨酯树脂镜片。

6. 结论

总之,光学树脂作为聚合物光学材料的重要组成部分,已取代无机光学材料,尤其是近年来,在眼镜行业中得到了淋漓尽致的发挥。光学树脂镜片由于其质量轻、抗冲击、易加工成型、可染色、透光性能好等优异的性能越来越受到人们的青睐,欧美、日本的使用率已达 95%以上,国内树脂镜片市场也以惊人的速度快速发展。上述三种材料就是目前国内外光学树脂镜片制造公司主要使用的一种光学树脂材料。尽管中国已成为世界生产树脂镜片的基地,也是世界最大的消费国,尤其是江浙一带的有关树脂镜片制造公司更是星罗棋布,然而遗憾的是国内生产树脂镜片所需的材料几乎全部都是向欧美、日本等发达国家进口的,从而在源头上还是被国外企业所垄断,限制了国内树脂镜片行业的总体发展,这无疑对国内功能高分子技术领域以及光学树脂镜片制造业提出了一个崭新的、诱人的挑战,同时也为开发、研制光学树脂材料提供了广阔的空间、充沛而又持久的市场。树脂镜片原材料的开发不但有着巨大的经济效益,且有着深远的社会意义。

参考文献 (References)

- [1] 曹根庭,贺建友,俞群娣 (2007) 烯丙基二甘醇碳酸酯单体合成技术及应用研究. *塑料工业*, **11**, 11-14.
- [2] 刁春霞,吴和融 (1996) 塑料镜片材料的发展动向. *功能高分子学报*, **1**, 148-156.
- [3] 张军瑞,戴之林,涂伟平,李桂英 (2013) 高性能透明聚氨酯的研究进展. *材料导报*, **17**, 91-94.
- [4] 周礼攀,张军瑞,戴子林,涂伟萍 (2012) 透明聚氨酯的研究及应用. *化工新型材料*, **11**, 139-141.
- [5] 张永春,李爱元 (2010) 透明聚氨酯材料的研究进展及其应用. *广东化学*, **3**, 47-48.

汉斯出版社为全球科研工作者搭建开放的网络学术中文交流平台。自2011年创办以来，汉斯一直保持着稳健快速发展。随着国内外知名高校学者的陆续加入，汉斯电子期刊已被450多所大中华地区高校图书馆的电子资源采用，并被中国知网全文收录，被学术界广为认同。

汉斯出版社是国内开源（Open Access）电子期刊模式的先行者，其创办的所有期刊全部开放阅读，即读者可以通过互联网免费获取期刊内容，在非商业性使用的前提下，读者不支付任何费用就可引用、复制、传播期刊的部分或全部内容。

