

# 高折射率环氧和环硫型光学树脂的研究进展

吕长利 崔占臣 杨 柏\*  
(吉林大学化学系 长春 130023)

祝贺黄葆同教授、冯之榴教授 80寿辰论文

**摘 要** 光学树脂作为聚合物光学材料的重要组成部分,正逐步取代无机玻璃被广泛应用于光学领域.高折射率光学树脂仍然是光学树脂材料研究的主要方向.基于分子设计原理,总结了高折射率光学树脂的制备方法,综述了最近几年发展起来的两种新型高折射率光学树脂—环氧和环硫型光学树脂的研究概况.对环氧和环硫型光学树脂的制备方法、结构和性能之间的关系进行了评述.

**关键词** 光学树脂,高折射率,环氧树脂,环硫化合物  
中图分类号: O631 文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)05-0342-05

光学树脂作为聚合物光学材料的重要组成部分,由于其质轻、抗冲击、易加工成型、可染色及优异的光学性能,越来越受到人们的青睐,正逐步取代无机光学材料,在光盘、光纤、建材、树脂镜片、精密透镜等方面得到广泛的应用<sup>[1]</sup>.与光学玻璃相比,光学树脂存在品种少,折射率变化范围小等缺点.传统的光学树脂材料如:PG CR-39及 PMMA 等越来越难以满足人们对光学元件高性能、高精密度的要求,因此开发新型光学树脂,特别是高折射率光学树脂仍然是目前光学树脂材料研究的主要方向.

按照光学树脂的制备方法,可以将其大体分为 7 类:加聚型光学树脂、缩聚型聚醚、聚砜类光学树脂、聚加成类的聚氨基甲酸酯类光学树脂、含金属类光学树脂、氢转移聚合型光学树脂、环氧型和环硫型光学树脂.最后两类,特别是环硫型光学树脂是最近几年研究较为热门的新型光学树脂.它们可由含三元环结构的单体经离子开环聚合而得到,并且聚合过程的收缩率要比烯类单体的低,这对树脂加工成型过程是十分有利的.本文将近几年来高折射率环氧和环硫型光学树脂的发展状况加以介绍.

## 1 高折射率光学树脂的分子设计

高折射率的光学树脂可以进一步降低元件的曲率和厚度,减轻重量而不影响其折射能力,能够

使光学仪器小型化和轻量化.如表 1 列出了用不同折射率的光学树脂材料制造的球面透镜的边缘厚度及质量与材料的折射率之间的关系.由此可见如何提高光学树脂的折射率是十分关键的问题.

表 1 树脂折射率与球面透镜边缘厚度及质量的关系

Tab. 1 The relationships between the refractive index of resins and the edge thickness and mass of spherical lenses

Refractive index ( $n_d$ )	Edge thickness/nm	Lense mass/g
1.50	3.7	6.0
1.55	3.4	5.6
1.60	3.2	5.3
1.66	3.0	5.0

Set condition:  $S$  (degree of curve) = - 4.00 D,  $O$  (outer diameter) = 50 mm,  $t$  (center thickness) = 1 mm,  $R$  (curvature radius) = 250 mm;  $d$  (resin density) = 1.31 g/cm<sup>3</sup>.

根据经典电磁理论,折射率  $n_d$  可由 Lorentz-Lorentz 关系式给出<sup>[2]</sup>:

$$n_d = \left\{ \frac{1 + 2 \frac{R_{LL}}{V}}{1 - \frac{R_{LL}}{V}} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

其中  $n_d$  为折射率,  $R_{LL}$  为摩尔折射度,  $V$  为摩尔体积.

从 Lorentz-Lorentz 关系式可见,折射率与分

子体积成反比,与摩尔折射度成正比,因此  $R_{LH}$  与  $V$  的比例关系可以表示原子或基团的折射能力,在聚合物中引入摩尔折射度与分子体积比值大的原子或基团可以提高聚合物的折射率。而基团或原子对分子摩尔折射度的贡献具有加和性,这就为我们进行高折射率光学树脂的分子设计提供了理论依据。

根据聚合物的折射率与原子或基团的摩尔折射度的关系,常采用引入一些基团和元素的方法来提高聚合物的折光指数。这些基团和元素的引入提高了光学树脂的折射率,同时带来了一些不足:(1)引入芳香族化合物或稠环化合物可提高折射率,但聚合物的色散较大, $\nu_d$  较低;(2)引入除 F 以外的卤族元素可提高折射率,但树脂的密度增大,耐候性差,易发黄;(3)引入重金属离子如铅、镧或铈等可提高折射率,树脂的密度增大,抗冲击性降低,且易发黄,实用困难;(4)引入脂肪族多环化合物,可提高折射率,且色散较低;(5)引入硫、氮、磷等杂元素可提高折射率。以上方法中,在聚合物里引入硫元素是提高折射率的最有效的方法,同时材料的色散小,环境稳定性好。近年来通过在聚合物中引入硫元素来提高光学树脂折射率的报道相对较多<sup>[3-9]</sup>。聚合物中硫元素通常是以硫醚键、硫酯键、硫代氨基甲酸酯和砜基等形式引入。以环硫的形式将硫元素引入聚合物单体,并以环硫基团为反应基团进行聚合是一种较新的合成光学树脂的方法。这种方法可在单体中同时引入硫醚和环硫醚,因此单体的含硫量较高,有的高达 50% 以上,从而有效地提高了树脂的折射率,并且阿贝数较高。

## 2 高折射率环氧型光学树脂

环氧树脂是热固性树脂,具有耐热性和耐溶剂性好,蠕变小,双折射和透湿性小等优点,适合于作光学材料使用。作为光学级的环氧树脂要求其无色、透明、粘度低和易于加工成型,一些通用型环氧树脂都难以满足以上要求。随着合成工艺的不断进步,目前日本等国家生产的环氧树脂如双酚-A型环氧的纯度已非常高,其  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  的含量已达到  $10^{-6}$  数量级,足以满足光学级环氧的要求。除了双酚-A型环氧树脂外,四溴双酚-A型环氧树脂和六氢苯二甲酸酐型环氧树脂也常被用于制备光学树脂。近几年硫元素被引入环氧树脂中来提高光学树脂折射率的报道较多。这类环氧树

脂主要是在催化剂的作用下,由多元硫醇或硫酚与环氧氯丙烷 (ECH) 反应来合成,其结构可通过二者的比例来控制,极端情况就是 1 mol 巯基和 1 mol 的 ECH 反应,形成以环氧基团封端的环氧单体。环氧树脂的固化剂可以是胺类、酸酐类和无机类固化剂,也可以是多元硫醇类化合物,其中以脂环类酸酐固化剂固化环氧树脂得到的材料透明性好,不变色;但缺点是脂环类酸酐用量大,光学树脂折射率低。以下为近几年来开发的一些新型高折射率环氧型光学树脂的研究进展。

### 2.1 复合型环氧光学树脂

复合型环氧光学树脂是由两种或两种以上的环氧树脂混合固化而成,目的是为了改善树脂的综合性能,如折射率、耐热性和耐黄变性等。以光学用双酚-A环氧 (DGEBA) 和六氢邻苯二甲酸酐双缩水甘油酯混合固化,制备复合环氧光学树脂国内曾有报道,但折光指数 ( $n_d = 1.53 \sim 1.57$ ) 较低<sup>[10]</sup>。我们课题组合成了一种高折射率含硫脂肪族环氧树脂 DGEMES,并将其与 DGEBA 复合固化,制备了一系列高折射率的光学树脂<sup>[11]</sup>。研究表明,DGEMES 是一种理想的共固化单体,可以同时提高树脂的折光指数和阿贝数。如图 1 所示,随着 DGEMES 含量的增加,DGEMES/DGEBA/乙二胺复合树脂的折射率和阿贝数均呈线性增加。当 DGEMES 的含量为 20% 以上时,

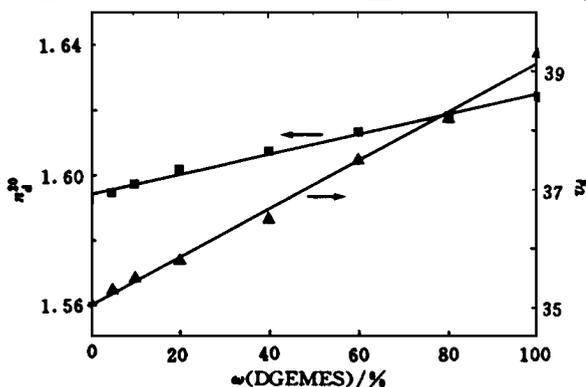


图 1 DGEMES/DGEBA/乙二胺共聚树脂的折射率 ( $n_d^{20}$ ) 和阿贝数 ( $\nu_d$ ) 随 DGEMES 含量的变化

Fig. 1 Dependence of refractive index ( $n_d^{20}$ ) and Abbe's number ( $\nu_d$ ) of DGEMES/DGEBA/ethylenediamine copolymer resins vs the DGEMES content

DGEMES: a sulfur containing alkyl epoxy resin  
DGEBA: optical bisphenol A epoxy resin

固化树脂的折射率达到 1.60 以上,色散较低,且其它性能较均衡.

### 2.2 丙烯酸化环氧树脂型光学树脂

这类树脂是以丙烯酸化的环氧树脂为原料,通过与其它单体共聚而成.北京理工大学等单位用丙烯酸改性的双酚-A型环氧树脂合成了  $n_d = 1.583, \nu_d = 32$  的 EA 系列光学树脂<sup>[12]</sup>. Teruyki 等<sup>[13]</sup>以甲基丙烯酸缩水甘油酯和三溴苯酚为原料,在  $\text{SnCl}_2$  的作用下制备了折射率达 1.607 的光学树脂,其中溴原子对折射率的提高起到了主要的作用.

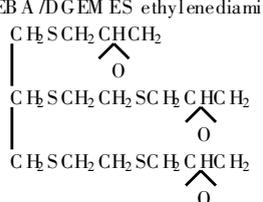
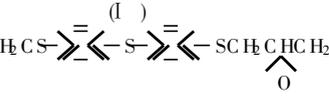
### 2.3 含硫高折射率环氧光学树脂

双官能度脂肪族环氧树脂的耐热性较差. Harumichi 等<sup>[14]</sup>合成了三官能度含硫脂肪族环氧树脂 (I) (表 1),用三乙胺固化后得到  $n_d = 1.63, \nu_d = 39$  的高折光指数,低色散,抗冲击的光学树脂.高折射率芳香族含硫环氧树脂也有报道. Katsumasa 等<sup>[15]</sup>合成了一种二苯硫醚型光学粘合级环氧树脂 (II),其折射率 ( $n_d = 1.698$ ) 是目前所见报道的环氧树脂单体中最高的.

除了在环氧树脂中引入硫元素来提高树脂的折射率外,采用多元硫醇化合物固化环氧树脂也可得到高折射率的光学树脂.金村芳信等<sup>[16]</sup>以  $(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2)_4\text{C}$  和三乙胺混合固化四溴双酚-A二缩水甘油醚得到  $n_d = 1.66, \nu_d = 33$  的光学树脂,这是目前已报道的折射率较高的一类环氧型光学树脂.表 2 是上面一些环氧型光学树脂

表 2 一些高折射率环氧型光学树脂单体的结构及固化树脂性能

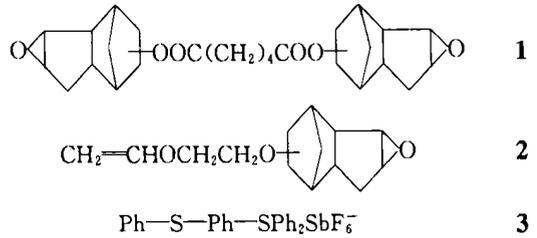
Tab. 2 The monomer structure and property of some epoxy-type optical resins with high refractive index

Monomer	Resin property	
	$n_d$	$\nu_d$
DGEBA / DGEMES ethylenediamine*	1.60	35.8
 (I)	1.63	39.0
 (II)	1.698 (monomer)	
$(\text{HSC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SCH}_2)_4\text{C}$ DGEBA	1.66	35.8

\*  $k(\text{DGEBA}) = 80\%, k(\text{DGEMES}) = 20\%$ .

的单体结构及固化树脂的性能 (折射率  $n_d$  和阿贝数  $\nu_d$ ).

采用辐射固化方式既节省时间又降低成本,所以近年来人们越来越重视聚合物辐射固化方面的研究.用于光盘基材的紫外光固化环氧光学树脂也有报道<sup>[17]</sup>



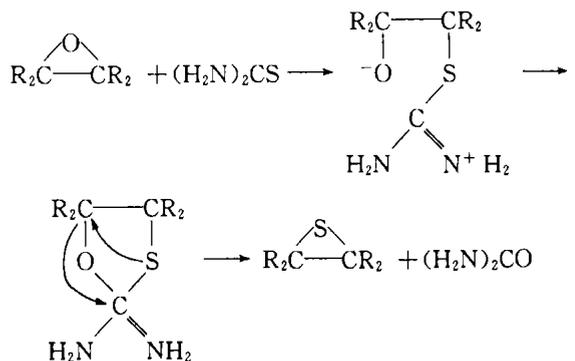
单体 1 在 3 的存在下,用 UV 固化,树脂的热变形温度  $T_d$  为  $174^\circ\text{C}$ ,表面硬度 3H,双折射 5 nm,透过率为 9%. 单体 2 式同样以 3 式固化,所得交联树脂的双折射仅为 2 nm.

### 3 高折射率环硫型光学树脂

环硫型光学树脂是日本新近开发的用于光学材料的新型高折射率光学树脂,也是最近几年研究较为热门的一类光学树脂.它是目前具有实用价值的光学树脂中折射率最高的,其中 HOYA 公司开发的一种脂肪族环硫类光学树脂即将工业化.日本专利 (81 320, 1991) 提出了通过将脂肪族环氧、芳香族环氧和氨基环氧化物转化为带环硫基团的化合物来制备高折射率树脂镜片材料;由于这类环硫单体的含硫量都较高,有的达到 50% 以上,从而使折光指数突破了 1.70.

#### 3.1 环硫化合物的制备方法

环硫化合物的合成方法较多<sup>[18]</sup>,最常用的一种方法是由硫脲与环氧化物来制备,环硫乙烷和环硫氯丙烷等都可由这种方法合成.其反应机理为:



#### 3.2 环硫化合物的稳定性

环硫化合物的三元环结构张力较大,聚合能

力很强,可进行阳离子、阴离子和配位聚合。碱金属氢氧化物、硫醇盐、胺、氨等都能引发其聚合<sup>[19]</sup>。因此,若所合成的环硫化合物中含有这些杂质以及环硫化合物的 pH 值过高或过低,都将引发聚合,使环硫化合物不易储存;无论在溶液中还是本体,即使在较低的温度下存放也容易聚合,这也是人们对环硫化合物研究和制备较少的原因之一。最近 Hiroyuki 等<sup>[20]</sup>报道了单官能度的有机酸或酸酐 ( $pK_a \leq 3.5$ ) 可稳定环硫化合物,克服其自聚合。

### 3.3 高折射率环硫型光学树脂

与环氧化合物类似,环硫化合物既可以通过离子开环聚合也可以与异氰酸酯或异硫氰酸酯反应来制备光学树脂。

3.3.1 通过环硫化合物的离子开环聚合制备光学树脂 由于离子开环聚合时,除环硫单体外,不引入其它种类的低折射率单体,所以聚合所得树脂的折射率非常高。最近即将工业化的一类环硫单体 BES(III),因为该单体为脂肪族化合物,且含硫量高达 54%,所以在三正丁胺的催化下聚合,得到树脂的折射率达 1.71,而色散较低仅为

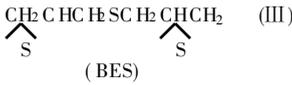
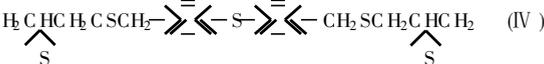
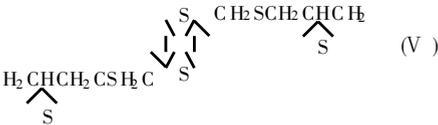
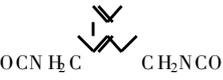
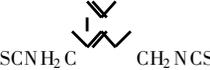
35<sup>[21]</sup>。虽然含芳环的环硫化合物含硫量较脂肪族低,但芳环的存在也可提高折射率<sup>[22,23]</sup>。一种含芳环结构的环硫化合物(IV)经三氟化硼络合物阳离子开环聚合后得到折射率为 1.698 的均聚树脂。

最近 Akikazu 等<sup>[24]</sup>还合成了一系列含硫杂环的环硫化合物,可以预见这类光学树脂的耐热性要好于直链型环硫化合物聚合所得到的树脂。在三级胺的催化下,环硫化合物(V)固化后的树脂  $n_d = 1.70, \nu_d = 36$ , 具有较好的耐热性。

3.3.2 环硫化合物与异氰酸酯或异硫氰酸酯反应制备光学树脂 离子开环聚合所得到的环硫型光学树脂的抗冲击性和耐热性较差,将环硫化合物与异氰酸酯或异硫氰酸酯反应可得到性能均衡的光学树脂,而树脂的折射率仍较高<sup>[25]</sup>。BES(III)与 XDI(VI)反应可得到  $n_d = 1.68, \nu_d = 36$ , 冲击强度  $IPS = 3.7 J$  的光学树脂。BES(III)与异硫氰酸酯 XDTI(VII)反应,树脂的折射率可提高到 1.70,  $\nu_d = 35$ , 且冲击强度仍较高  $IPS = 2.9 J$ 。表 3 列出了上面一些环硫型光学树脂的单体结构及其树脂性能(折射率  $n_d$  和阿贝数  $\nu_d$ )。

表 3 一些环硫型光学树脂的单体结构及树脂性能

Tab. 3 The monomer structure and property of some episulfide-type optical resins

Monomer	Resin properties	
	$n_d$	$\nu_d$
 (III) (BES)	1.71	35
 (IV)	1.698	
 (V)	1.70	36
* BES(III) / BTG  (VI)	1.68	36
** BES(III) / BTG  (VII)	1.70	35

\*  $k(III) : k(BTG) : k(VI) = 75 : 5 : 20$ ; \*\*  $k(III) : k(BTG) : k(VII) = 75 : 5 : 20$ ; BTG *n*-butyl thioglycolate.

日本三菱等公司从 1997 年以来相继发表了大量有关高折射率环硫类单体及其光学树脂的专利,从而为光学塑料家族又增添了新的一员;环硫

型光学树脂成为继聚硫代氨基甲酸酯类(PTU)光学树脂后的又一类极具发展潜力的高折射率光学树脂。

## 参 考 文 献

- 1 ZENG Han-Min (曾汉民) Chief-Ed (主编). Essentials of Advanced Materials for High Technology (高技术新材料要览). Beijing (北京): Science and Technology Press (科学技术出版社), 1993 401
- 2 Van Krevelen D W. Properties of Polymer, 3rd Edn. New York Elsevier Science, 1990 290
- 3 Gao C, Yang B, Shen J. *J Appl Polym Sci*, 2000, **75** 1474
- 4 GAO Chang-You (高长有), YANG Bai (杨柏), SHEN Jia-Cong (沈家骢). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (高等学校化学学报), 1998, **19** (11): 1840
- 5 Ren H, Gao C, Cui Z, *et al.* *SPIE Proceeding Series*, 1998, **89** (3429): 19 San Diego, California
- 6 GAO Chang-You (高长有), YANG Bai (杨柏), YIN Zuo-Wei (尹作为), *et al.* *Yingyong Huaxue* (应用化学), 1997, **14** (5): 101
- 7 YANG Bai (杨柏), YUAN Nian-Wu (袁年武), GAO Chang-You (高长有), *et al.* *Gaofenzi Xuebao* (高分子学报), 1994, (6): 659
- 8 LIN Quan (林权), REN Hui (任卉), SUN Kai (孙凯), *et al.* *Gaofenzi Xuebao* (高分子学报), 1999, (3): 368
- 9 GAO Chang-You (高长有), YI Xiao-Su (益小苏), LIN Quan (林权), *et al.* *Cailiao Yanjiu Xuebao* (材料研究学报) Supplement (增刊), 1997, **11**: 128
- 10 ZHENG Wu-Cheng (郑武城), LI Zong-Yu (李宗禹), LI Yong-Feng (李永锋). *Guangxue Jishu* (光学技术), 1988, **14** (2): 34
- 11 LU Chang-Li (吕长利). Master Dissertation [硕士学位论文]. Changchun (长春): Jilin University (吉林大学), 2000
- 12 ZHENG Wu-Cheng (郑武城), HAN Ya-Juan (韩亚娟). *Guangxue Jishu* (光学技术), 1992, **18** (5): 36
- 13 Teruyuki N. JP 01 213 602, 1989
- 14 Harumichi A, Yoshinobu K. JP 10 130 250, 1998
- 15 Katsumasa Y, Michio S, Koji S, *et al.* JP 09 316 421, 1997
- 16 Kinmura Hoosin (金村芳信). CN 1 046 741A, 1990
- 17 Oshima Kensho. JP 0 381 319, 1991
- 18 Sander M. *Chem Rev*, 1966, **66** 297
- 19 LING Long (凌珑). *HuaGong Xinxing Cailiao* (化工新型材料), 1994, **12** 1
- 20 Hiroyuki M, Koki O, Masao I, *et al.* JP 11 256 038, 1999
- 21 Akikazu A, Motoharu T, Kenichi T. EP 761 665, 1997
- 22 Katsumasa Y, Mika K, Masahito N, *et al.* JP 0 903 058, 1997
- 23 Katsumasa Y, Kenichi W, Naoko S, *et al.* JP 1 112 273, 1999
- 24 Akikazu A, Nobuyuki U, Motoharu T, *et al.* EP 785 194, 1997
- 25 Akikazu A, Motoharu T, Katsuyuki M. EP 936 233, 1999

## Developments of Epoxy and Episulfide-type Optical Resins with High Refractive Index

LU Chang-Li, Cui Zhan-Chen, Yang Bai\*

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

**Abstract** Optical resins as important members of polymeric optical materials have been widely used in optical fields as substitutes for inorganic glasses. The research on the optical resins with high refractive index is still the main trend of resin lens development. In this paper, the preparation methods of high refractive index optical resins are summarized based on the molecule design principle. The research developments of two-type novel optical resins materials—epoxy and episulfide-type optical resins including preparation methods, relations between structure and properties are reviewed.

**Keywords** optical resins, high refractive index, epoxy resin, episulfide