

光学树脂镜片老化问题初议

光学树脂镜片
老化 眼镜

黎新章

TS959.6

(西安亚西光电仪器厂 西安 710025)

【摘要】 本文浅析光学树脂镜片老化的内外因素，简述测定老化的方法和评定指标以及防老化的措施。

光学树脂镜片俗称塑胶镜片，由其单体聚合或缩聚成型。从其分子结构来看，有两种基本结构：一种为线型结构——分子中的原子以共价键相互结合成一条很长的弯曲分子链；另一种为体型结构——分子链与分子链之间还有许多化学键交联，形成网络结构。两种不同结构，其性能有很大差异。例如弹性，塑性，硬度，溶剂中溶解，受热熔融等性能截然相反。按其受热后出现的特性，可分为热塑性 (Thermoplastic) 和热固性 (Thermosetting) 两大类。前者注射 (Molding Injection) 加工成型后，具有链状线型结构，受热软化 (熔化)、可反复塑制，后者浇铸 (Moulded Casting) 成型，具有网状体型结构，受热不再软化，强热则分解破坏，在溶剂中也不溶解。由于光学树脂镜片具有直径大、重量轻、抗冲击、不易碎、透明度高、防护性好、易成型、可染色等特点，且可镀膜层提高其表面耐擦划性，故其用途日愈广泛，受到广大用户青睐。当前，市售的塑胶镜片有 CR39 硬树脂片，亚克力 (Acrylic) 片和聚碳酸酯 (PC - Polycarbonate) 片等。普通太阳镜、处方 (度数) 镜及各种防护镜的镜片成系列，品种规格齐全配成套。而且还在不断创新中，故市场竞争激烈，颇有发展前景。据统计，国内已建有 (含引进与合资) 塑胶镜片大批量生产线 28 条 (其中 CR39 镜片 15 条)，分布在上

海、北京、天津、广州、厦门、福州、东莞和西安等 16 个城市。镜片产销对路，经济和社会效益显著，正在持续快速发展。与此同时，美国 Sola (苏拿)、法国 Essilor (依期路)、日本 Hoya (豪雅) 和 Nikon (尼康) 公司亦相继在北京、上海、广州等城市设代销或加盟店，推销其名牌商品。除惯用型系列塑胶镜片外，还有高折射率超薄型非球面视力矫正镜片，光致变色超薄片，渐进多焦点 (渐变光) 树脂片以及防水抗磨划和减反射的多层镀膜片等。不仅满足了用户需要，活跃了市场，而且对镜片制造业的技术交流与发展亦有一定促进作用。根据近几年每年一届在北京举办的国际眼镜业展览会展出的光学树脂镜片的品种规格、销售金额以及技术交流、咨询服务等情况，结合国内制镜业的现状，认真进行对比分析，即可预知国内塑胶镜片的发展前景，市场竞争将会愈来愈激烈，许多关键问题亟待解决。

如前所述，光学树脂镜片是由其单体在一定条件下经过聚合或缩聚反应成型的高聚物。具有许多特点，但在制造贮存和使用过程中，由于内外因素的影响，会出现按一定规律变化的老化现象。因此，耐老化性是这类镜片的特殊技术性能指标之一，也是重要的研究课题。

老化 (Ageing) 是一种不可逆的化学反应。光学树脂镜片的耐老化性 (Ageing Re-

istance) 是镜片抗老化的能力。研究塑胶镜片耐老化性能的目的在于分析了解老化的因素和机理, 以及采取防老化的措施, 延缓老化速度, 延长使用寿命。增强竞争能力。高聚物(塑胶镜片)发生老化是由于成型加工、贮存和使用过程中受到内外因素的综合作用, 使其产生降解和交联两种不可逆化学反应, 从而引起化学结构破坏, 使原有优良性能下降, 以致最后丧失使用价值。熟知, 降解反应有主链断裂和链分解两种变化, 可使高聚物变成低分子量化合物或其他化合物(有的可解聚成单体)。交联反应就是大分子与大分子相联, 产生网状结构或体型结构, 最后引起质的变化。降解和交联反应往往可在同一高聚物老化过程中发生, 但有主次之分。由于高聚物的品种甚多, 所受外界因素的作用又各种各样, 故其老化机理不完全相同。这里述及的两种变化(反应)只是主要的两大类。曾对 PMMA(亚克力)片作过试验, 样品经光热等大气因素作用老化后, 其平均分子量大幅度下降, 说明该试验样片产生严重的断链变化, 形成小分子(解聚成 MMA)。另外, 测试大气老化的 PC 试样, 其机械性能严重变坏, 分子量显著下降。这表明在老化过程中产生降解反应。高分子材料的理论分析和实验研究表明, 高聚物的耐老化性取决于它的结构状况及其各组分的性质, 以及外界的环境因素和成型加工条件等。即影响高聚物耐老化性能的因素主要是: 它本身的分子结构, 分子量, 物料配方, 杂质含量, 成型工艺以及光、热、氧、水分、微生物, 有害气体, 机械应力和高能辐射等。现分别浅析于后。

一、分子结构和分子量的影响

1、化学结构 高聚物的链节结构(基本结构单元)影响其稳定性。这是化学结构

相似的高聚物耐老化性能悬殊的根本原因(链节结构不同)。其链结构中的支链, 不稳定端基(例如 PMMA 的端基双键, PC 的端羟基)对老化的影响较大。因为高聚物分子链中的支链愈多, 链结构上的弱点愈多, 其稳定性也愈差; 不稳定端基也是分子结构的弱点, 它是聚合物老化的内因。

2、物理结构 高聚物的聚集态, 即分子间的相互关系, 对其热稳定性, 耐老化性和机械强度等影响较大。由于聚集态(包括结晶度, 结晶构型, 晶粒大小和定向度等)不同, 即使是同一种高聚物, 性能亦会有很大差别。从结晶状态来看, 晶态高聚物的内部分子排列很有规律, 分子间的作用力较大, 故其机械性能优于非晶态的; 而且结晶度(结晶性高聚物中结晶部分所占的比例)高的又优于结晶度低的。高聚物的结晶度和结晶形态与其老化的关系极大。控制结晶度的高低和晶粒大小的关键是成型加工和最后热处理的温度, 时间和冷却速度。适当的热处理可使非晶态转为晶态, 不稳定的晶形结构转为稳定的晶形结构, 微小的晶粒转为较大的晶粒等。从而提高聚合物的性能。但其变化对老化的影响较复杂, 并非是高聚物的结晶度越高, 就越耐老化。

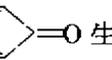
高分子排列的单向有序性称为定向或取向。定向程度的物理量用定向度或取向度表示。在高聚物的成型加工中, 聚合物分子在颇大程度上, 都会顺着熔体流动方向作平行排列, 故几乎都有分子定向问题。对于制品整体则在某些方向上机械强度提高, 而在另一些方向上机械强度降低, 甚至发生翘曲或裂纹。故在加工厚度较大的制品时, 力图消除这种现象, 改善制品的性能。至于拉伸定向提高制品的抗张强度, 则是利用定向处理的有利特点, 延长其使用寿命和提高安全性。例如双轴拉伸的 PMMA 的风档等。

3、分子量 一般来说,同一品种的高聚物,平均分子量较大的,其拉伸强度,弹性模量和冲击强度以及耐油和耐水性等都较好。但在热老化过程中,某些高聚物由于分子间存在交联反应,其分子量明显增大,出现变硬发脆现象;某些高聚物则因明显的氧化降解,其分子量迅速下降,机械性能变坏。在许多情况下高聚物的分子量增大,其稳定性随之提高。例如带端基双键的 PMMA,分子量增大,则端基双键的含量相对减少,故分子量大的比分子量小的稳定。试验验证:分子量为 90 万的 PMMA,其降解速度只是分子量为 6 万的几百分之一。但某些碳链高聚物的热稳定性,随其分子量增大而急剧下降。也有某些高聚物的稳定性与其分子量大小关系不大。由此看来,高聚物的分子量对其老化的影响极复杂,不能一概而论。此外,分子量分布宽度不宜过宽。因为低分子部分常常易遭受外界因素的作用而引起老化。试验指出:高聚物老化过程中,会发生分子量及其分布曲线的变化。随着时间延长,曲线移向低分子量一侧,拉伸强度等随之下降。

二、物料配方和杂质含量的影响

1、物料配方 按称量的光学树脂单体加入适量的引发剂和助剂(添加剂)(如增塑剂、润滑剂、稳定剂和防静电剂等),以满足成型加工工艺,制品性能指标和加工成本等要求,这是物料配制的目的。虽然添加剂用量甚微,但其作用甚大。例如增塑剂影响熔体的流动性和制品的柔顺性;润滑剂可使制品容易脱模和改善表面光洁度;至于稳定剂则可阻止或抑制外界因素(热、光、氧等)所引起的破坏作用。即物料配方中加入热(光)稳定剂或抗氧剂,排除或延缓高聚物降解(老化)因素的影响。在 CR39 单

体配制时,则加引发剂(IPP-过氧化碳酸异丙酯),紫外吸收剂(UV-9),增塑剂(DOP)和气溶胶(AOT)等。并严格按照配制工艺规程测试含水量,粘度和色泽值等,以保证制品的性能指标。这里引发剂用量会影响制品的硬度和染色工艺等,必须进行工艺试验来确定。至于 UV-9 紫外吸收剂除防止光降解以外,还因 UV 护目镜特殊性能的要求(波长 360 或 400 nm 以下的 UV 辐射全部滤除)之故。PC 中加入邻苯二甲酸酯(如 DOP 等),不仅可避免成型加工中发生降解(因熔融粘度被降低),而且能起稳定作用,它既是增塑剂,又是防老剂。

2、杂质含量 物料中的微量杂质对高聚物制品的稳定性和耐老化性的影响,与物料的品种及其所含的杂质有关。而杂质及其含量又随物料品种而异,故其影响亦不同。例如 PC 中含有未反应的双酚 A 和反应的副产物 NaCl,可加速 PC 老化。由于 NaCl 与双酚 A 作用产生 HCl,催化 PC 的酯键水解;且因 HCl 酸性催化剂的存在,双酚 A 会分解,产生醌型化合物(=O 生色团)和苯酚,引起 PC 发黄和酯键醇解。从而加速 PC 老化过程,尤其是成型加工高温情况下更为突出,为此必须进行净化处理。CR39 中含有二聚物、三聚物和多聚物(Dimer, Trimer&Polymer)影响制品的稳定性。据测试分析报道:另有一种与 CR39 同类型的单体 TS16(商品牌号)中的二、三聚物极少,几乎没有。故具有其特点,可供选用。又如 PS 聚合残留有苯乙烯单体,严重影响其耐热性,且使制品易老化开裂。如上所述,这里的杂质是指对聚合物的稳定性和耐老化性有影响的残留物或副产物。随物料单体不同而异,故清除或减少有影响的主要杂质是物料配制过程中极复杂的问题。必须根据单体、反应物等分析情况,“对症下药”

药”，才能见到显著效果。

三、光、热、氧和水分的影响

1、UV 辐射 UV 辐射（波长 200 ~ 400 nm 时为 142 ~ 71 千卡/克分子）可切断许多高聚物的分子链或者引发光化学反应，对高聚物破坏性很大。因为高聚物分子结合的键能多数在 60 ~ 100 千卡/克分子的范围内，而波长 300 nm 的 UV 辐射能为 94.8 千卡/克分子（< 300 nm 的短波辐射能更大）。根据光化学的法则知：物质只有吸收光，才能发生光化学反应。因此应了解高聚物最敏感的波长及其吸收情况等，才有助于采取防老化措施。已知：PMMA 能吸收 290 ~ 315 nm 的 UV 辐射，PC 吸收 285 ~ 305 nm 和 330 ~ 360 nm 的 UV；PS 则对 318.5 nm 最敏感。另外，对光化学反应物的识别亦很重要。因为它们找出防老化方法的基础。红外辐射对高聚物老化亦有影响，这是由于红外辐射的热能加速其老化的缘故。就 CR39 镜片（白片）而言，波长 350 nm 以下的 UV 全不透过，可见光透过 92%，红外吸收率（波长 780 nm 时）8% ~ 10%。这对防 UV 辐射颇有利，但防红外辐射尚感不足。至于光老化现象的特点则是：一般在高聚物的表层引起光化学反应，然后随着老化时间的推移而逐步向内发展；其受光面和光强度大小对老化速度有很大影响；UV 辐射是引起老化的最主要因素。试验表明：在大气环境中高聚物光老化的原因，是它们在贮存或加工时生成的对太阳光具有吸收作用的微量不纯物，如氢过氧化物，含羰基的、羟基的或不饱和键的化合物。为此，在制品中加 UV 吸收剂，猝灭剂或氢过氧化物分解剂，从而提高户外使用制品的光稳定性。

2、热 会使分子热运动加速，引起某些高聚物降解与交联。高聚物的热降解与其

分子结构密切相关。热降解首先从分子中最弱的化学键开始。含有苯环主链和等同立构的高聚物其热降解的倾向比较小。高聚物中的杂质本身就是降解的催化剂，不同杂质降解亦不同。许多高聚物（如聚烯烃类，聚酯类等）的热老化主要是热氧化，按游离基链式反应进行，热起着加速反应的作用。例如 TPX（聚-4 甲基戊烯-1）（聚烯烃类，立体规正聚合物）在成型加工时会发生热氧老化，并以降解过程为主。另外 2 mm 厚的 TPX 试片在 150℃ 热空气中老化，经 15 小时发黄龟裂。若在 200℃ 下，破坏时间则缩短到 1 小时。故在物料配制时需加挥发性低和抗氧化性好的抗氧剂（例如 1010 酚类抗氧剂和 A 型或 B 型亚磷酸酯并用），从而在成型加工和使用过程中获得良好的稳定效果。由于热的作用还会引起某些高聚物热分解或者极度降解产生低分子化合物，因而亦采取热稳定措施。例如在某些情况下添加含硫化合物，抑制 PMMA 的热解聚和提高软化点。已知：晶相高聚物的耐热性比非晶相的高。例如 PS 是非晶相线型高聚物，其极性小，大分子间作用力不大。在热的作用下，分子链易相对滑动，故其耐热性较低。但对热氧化作用则比较稳定（90℃ 下热空气作用 1000 小时，物理机械性能变化不大）。故一般情况下，不进行热稳定化。另外，体型结构热固性树脂片的耐热性（热变形温度）优于线型结构热塑性镜片。前者可达 100℃ 以上（如 CR39 和新型材料，JD 镜片）；而后者在 90℃ 以下（如亚克力镜片）。因此，前者一般不加热稳定剂，而后者则加抑制热降解药物。

3、氧 一种活泼的气体，能对许多物质发生氧化反应。高聚物在成型加工，贮存和使用过程中，不可避免地要与空气接触，故其老化主要是氧化。在常温下绝大多数聚

合物都能与氧发生极为缓慢的作用。在热和UV辐射的共同作用下，氧化作用加快。作用难易程度和反应的性质取决于聚合物的种类和分子结构。在大多数情况下，氧化是以链式反应进行的。氧化形成的结构物（如氧化物等），容易光降解，引起断链，交联和支化等作用，从而降低或增高分子量。例如PS经氧化而成过氧化物，引起降解，分子量减小，脆性加大，同时显色老化。高聚物氧化并不一定是其老化唯一的反应。在户外使用的高聚物制品受光热氧等的综合作用，既有热氧老化，又有光氧老化或其他反应，不过光氧老化是主要的。如PC等在热氧老化过程中，还同时发生水解反应。由是可知：氧是引起高聚物老化的外因，而热与光则起加速老化的作用。任何降解作用有氧存在，其速率总是加快，而且反应类型增多。凡受过氧化作用的聚合物，必会变色变脆，抗张强度和延伸率下降，熔体的粘度发生变化，甚至发出气味。

臭氧老化作用与氧相同，主要是氧化反应。其破坏性比氧更大，老化更为强烈。

4、水 能渗入高聚物内部，使某些水溶性物质，增塑剂和含亲水性基团的物质被溶解，抽取或吸收，逐步改变物料组成和比例，从而使之加速老化。其加速程度随高聚物的品种而异。分子结构中含有水解基团

(如酯基 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—} \end{array}$ 等) 的高聚物，在水或潮湿作用下，一定时间后会发生水解反应，

导致断链，分子量下降；含有亲水性基团（如羟基-OH，羧基-COOH等）的高聚物，易吸水受潮，引起物理机械性能变坏。如果经干燥处理不能排除吸人的水分，则会引起聚合物老化。例如PC对水十分敏感（由于链节中有酯键），水解倾向性极大。只要有微量水分存在，成型加工时也会引起水解，使分子量迅速下降，制品机械性能严重变坏。另外，经过氧化具有可水解基团的高聚物，亦可被水降解。

相对湿度对高聚物的性能亦有影响。试验表明：相对湿度高，聚合物的性能变化快。例如PMMA在温度 $22 \pm 5^\circ\text{C}$ ，相对湿度 $60 \pm 2\%$ 下，经历1年物理机械性能变化不大；在同样温度而相对湿度97%下，则其性能变化显著。另外，湿热因素的作用对某些高聚物的耐老化性能影响甚大，容易使之变质或长霉。如PC在 $70 \pm 3^\circ\text{C}$ ，相对湿度93%的环境条件下，经20天试验后，其冲击强度下降50%以上。这主要是在热的作用下，水分子（水汽）向高聚物内部扩散的能力加大，加速受潮速度；同时分子链的热运动加剧，分子间的作用力减弱，加速形成分子间隙，有利于水分进入。据知，湿热因素对高聚物老化的影响及老化过程的机理，随其品种不同而异；且与使用环境条件密切相关。再从热固性树脂交联反应来看，有时反应系统中含有水汽（反应生成物），则会阻止反应进行，使交联反应不完全，从而影响制品性能。

(未完待续)

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

1. [光学树脂镜片老化问题初议（续一）](#)
2. [光学树脂镜片老化问题初议（续二）](#)
3. [视博光学推出乐观上网护眼专用镜片](#)
4. [硬光学树脂镜片](#)
5. [光学在验光配镜中的作用](#)
6. [Oakley玩转时尚](#)
7. [华明光学山西太原城市营销会议召开](#)
8. [光学树脂镜片老化问题初议](#)
9. [2013凯米新品巡回培训会走进郑州](#)
10. [华明光学全视线镜片陕西技术交流会在西安召开](#)