

新型聚(甲基)丙烯酸酯/盐透明材料的制备及其性能

曹艳霞, 李光吉^{*}, 刘慧民

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: 聚(甲基)丙烯酸酯具有优异的透光性、耐光性和耐候性, 广泛用作光学塑料。研制高折射率、高耐热性、低吸湿性的透明高分子材料是近年来光学塑料研究和开发的重点之一。本文介绍了新型聚(甲基)丙烯酸酯/盐透明高分子材料的主要制备方法, 即新型单体合成—聚合法、共聚法、共混—聚合法和有机—无机纳米杂化法, 并系统地总结了各方法的特点以及所制备的材料性能, 展示了目前应用最为广泛的新型单体合成—聚合法和有机—无机纳米杂化法的潜在的应用前景。

关键词: (甲基)丙烯酸酯/盐聚合物; 透明高分子; 折射率

引言

透明材料是指对可见光(波长 400~750 nm)无吸收或吸收可忽略(可见光的透光率 $\geq 80\%$)、并具有一定的光、热和机械稳定性的材料。它包括无机光学玻璃、有机聚合物透明材料和复合透明材料三类。传统有机聚合物透明材料^[1]有聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)、聚烯丙基二甘醇碳酸酯(CR-39)等。然而, 这些传统聚合物透明材料的种类和性能远远不能满足现代社会信息业、通讯业等领域对光学材料的要求, 研制高折射率、高耐热、低吸湿的新型有机聚合物透明材料是光学材料研究的重点。以材料的化学组成和结构划分, 近年来研究开发的新型有机聚合物透明材料主要包括(甲基)丙烯酸酯类^[2~8]、环氧/环硫类^[9~14]、聚氨酯类^[15~19]和硅氧烷类^[20~22]。

PMMA 在光学材料中应用最广, 使用量也最大。其优点是^[23]: (1) 优异的透光性(对可见光透过率为 92%~94%)、较低的色散(阿贝数为 57.8)和双折射; (2) 优异的耐候性; (3) 优异的抗冲击性(冲击强度为 2.0~3.0 kJ/m²); (4) 简单的制备工艺和优异的加工性能。正是这些优点使 PMMA 成为设计和制备新型有机聚合物透明材料最重要的基体。然而, PMMA 作为光学材料使用也有其不足之处, 主要有: (1) 折射率仅为 1.492, 与 PC、PS 等的 1.59 相比较低, 从而使得制作相同屈光度的镜片及透镜等光学元件时会较厚, 不适应光学器件小型化轻量化的发展要求; (2) 其玻璃化转变温度(T_g)仅 105℃, 热变形温度为 95℃, 故耐热性较差, 不能在较高温度下使用, 极大地限制了 PMMA 在光学领域的应用; (3) 20℃、24 h 的平均吸水率达 2.1%, 表现出较高的吸湿性, 使材料在使用过程中因吸湿而性能下降, 尺寸稳定性变差, 难以达到制备高精度光学仪器的要求; (4) 其布氏硬度为 15.3, 表面硬度低, 耐磨性差, 仅为 CR-39 透明材料的 1/40, 故不耐刮擦、易起毛。

因此, 新型聚(甲基)丙烯酸酯/盐类透明材料的设计和制备主要围绕着如何针对上述 PMMA 固有的不足之处, 改善其性能进行的。所采用的制备方法主要有新型单体合成—聚合法、共聚法、共混—聚合法和有机—无机纳米杂化法。本文将对这四种制备方法的原理、特点以及所得材料的性能进行系统地介绍和分析。

1 新型单体合成-聚合法

新型单体合成-聚合法是根据分子设计原理首先合成新型可聚合单体, 再使该单体通过均聚或共聚

作者简介: 曹艳霞(1973—), 材料学博士研究生, 从事功能高分子材料的设计、合成与制备;

^{*} 通讯联系人, E-mail: gjli@scut.edu.cn.

而制得透明聚合物材料的方法。这一方法是目前制备新型(甲基)丙烯酸酯类聚合物透明材料的最常用方法,其关键在于含有特定官能团的可聚合单体的设计与合成。

1.1 新型单体的设计与合成的分子设计原理

由透镜制造者(lens-maker's formula)公式^[24],材料的折射率越高,镜片越薄,重量越轻,由其构成的光学仪器的体积也会越小。同时,折射率越大,越易进行像差校正,适合制备高精度光学仪器。透明高分子材料的分子链组成和结构决定其折射率。Lorenz-Lorentz^[25]公式描述了光学树脂折射率与其组成单元结构的关系:

$$n = \sqrt{\frac{1 + \frac{2R_L}{V}}{1 - \frac{R_L}{V}}} \quad (1)$$

式中, R_L 是基团摩尔折光指数, V 是基团摩尔体积, n 是材料的折射率。

该公式表明,引入高基团摩尔折光指数、低摩尔体积的基团有利于提高材料的折射率。然而,设计新型大分子单体时不宜引入易吸收可见光的发色团和助色团,以免降低材料的透光率。同时,所引入的基团色散要低。色散越低,材料耐候性和耐光性越好。

PMMA 的单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)的分子结构如图 1 所示。A 位的甲基和 B 位的酯基是可进行分子设计的部位。由于改变 A 位甲基的合成步骤比较烦琐,还会影响其聚合性能。因此,一般通过改变 B 位的酯基而得到新型可聚合单体。

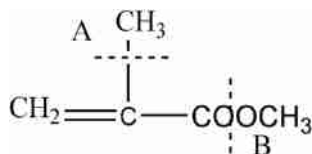


图 1 甲基丙烯酸甲酯的分子结构

Figure 1 The molecular structure of methyl methacrylate (MMA)

1.2 含硫的(甲基)丙烯酸酯单体分子的设计、合成及其聚合物透明材料的制备

硫元素有较高的基团摩尔折光指数和较低的色散,新型含硫(甲基)丙烯酸酯单体是制备高折射率光学树脂最常用的单体。含硫官能团的种类包括硫醚基(—S—)、硫酯基(—S—OC—)、砒基(—SO₂—)、环硫、异硫氰酸酯(—SCN)、硫代氨基甲酸酯基团等。在 MMA 的酯基部分引入含硫基团,就能够得到可聚合的含硫(甲基)丙烯酸酯单体。

1.2.1 含硫酯(—S—OC—)或硫醚(—S—)的单体的设计、合成及聚合物性能 硫醚(—S—)和醚(—O—)基团的摩尔折光指数分别为 7.92 和 1.587,以—S—替代—O—可望制得高折射率、低色散的透明材料^[26, 27]。通过甲基丙烯酰氯和硫醇或硫醇盐的亲核取代反应可制得含硫酯键的甲基丙烯酸酯类单体;含硫醚键的新型单体则可通过硫醇类单体和烯键的亲电加成而得到。将含硫酯键或硫醚键的甲基丙烯酸酯单体均聚或共聚即可制得光学树脂。例如,以三乙胺为催化剂,甲基丙烯酰氯和甲基硫醇钠反应,可制得新型可聚合单体甲基丙烯酸甲硫醇酯(MTMA)^[28]。反应原理如图 2 所示,反应产率达 85.6%;其均聚物折射率 1.582,透光率为 91%。

1.2.2 含砒基(—SO₂—)单体的设计、合成及其聚合物性能 单体中先引入低价态硫,再用强氧化剂氧化,即可得到含砒基的单体。含砒基的(甲基)丙烯酸酯聚合物的折射率可达到 1.59 左右,并具有较高的耐热性。不利之处是材料的吸湿性增大。用含硫脂肪烃和含硫芳烃合成含砒基单体的反应略有不同。在前者情形下,由于脂肪烃在氧化过程中易发生链断裂等副反应,故在进行氧化时必须采取一定的措施以避免这一副反应。例如,2, 2'-二巯基双乙基砒双甲基丙烯酸甲酯的合成,其反应原理^[28]如图 4 所示。而在后者情形下,氧化反应则相对简单。就采用这类单体制备的聚合物的性能而言,含芳环砒基者具有更高的折射率和耐热性,但会增加材料的色散,降低材料的透明性^[29]。

1.2.3 含环硫单体的设计、合成及其聚合物性能 用环氧化合物与硫脲、硫氰酸盐等的反应可制得含三

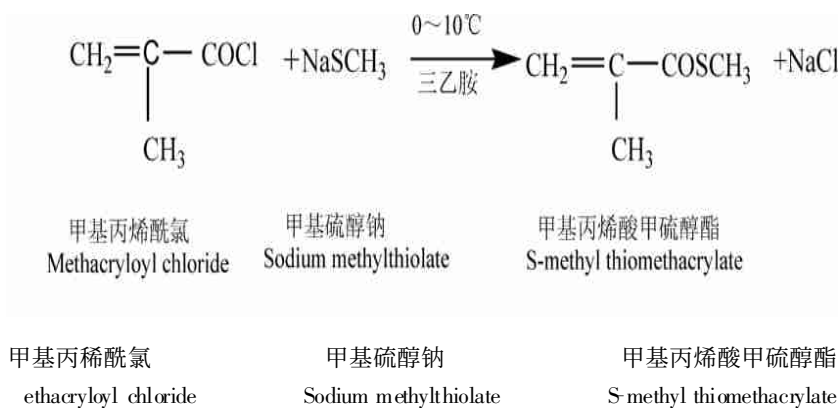
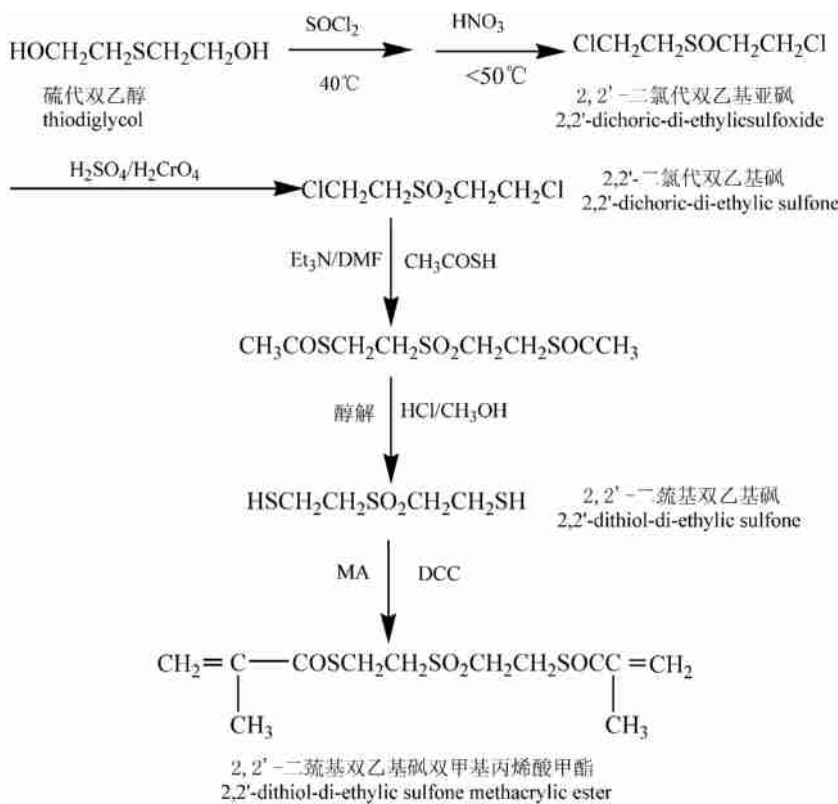


图 2 甲基丙烯酸甲硫醇酯的合成

Figure 2 The synthesis of S-methyl thiomethacrylate (MTMA)



其中：DCC是二环己基碳二亚胺，用作脱水剂，MA是甲基丙烯酸

图 3 2, 2'-二巯基双乙基砜双甲基丙烯酸甲酯的合成

Figure 3 The synthesis of 2, 2'-dithiol-di-ethylic sulfone methacrylic ester.

元环硫的化合物;通过不同含硫单体间的闭环反应则可制得含五、六、七元环硫的化合物。利用含环硫化合物的制备原理和方法能够制得甲基丙烯酰环硫单体,这一单体的均聚或与其它单体共聚即可制得透明高分子材料。例如^[30],2,3-二溴丙醇和乙二硫醇在碱性条件下发生闭环反应,生成较稳定的6-羟基-1,4-二硫杂环庚烷(HDC),HDC在盐酸催化下与硫脲反应制得六元环硫化合物2-巯基甲基-1,4-二硫杂环己烷(MMD);然后,利用反滴碱液的低温相转移催化技术使MMD与甲基丙烯酰氯反应生成2-甲基丙烯酰硫基甲基-1,4-二硫杂环己烷(MMDMA)。MMDMA的折射率可达1.6085(20℃),且与光学树脂常用单体如MMA、St的互溶性良好,与之共聚后可在不降低材料的透光率、不增加材料的色散的同时提高材料的折射率。当MMDMA与苯乙烯和双烯-A(4,4'-双甲基丙烯酰氧基二苯基丙烷)的重量比为4:8:2时,所得共聚物的折射率能够达到1.605,而相同比例的苯乙烯与双烯-A共聚树脂的折射率仅为1.588。

1.3 含脂环/杂环的(甲基)丙烯酸酯类单体的设计、合成及其聚合物性能

1.3.1 含多脂环的(甲基)丙烯酸酯类单体的合成及其聚合物性能 在聚合物大分子上引入多脂环有利于得到高性能透明材料^[31-33]。其理论依据在于:(1)多脂环的碳氢化合物对可见光透过率高,能保证材料透光率;(2)多脂环基团的摩尔折光指数高,如环己基的摩尔折光指数为 26.688,而甲基的基团摩尔折光指数仅为 5.644,故引入多脂环可望提高材料的折射率;(3)多脂环不含发色团和助色团,不会增加材料的色散;(4)引入环状结构可提高聚合物的刚性从而提高聚合物的耐热性、硬度和耐磨性;(5)多脂环的引入有利于降低聚合物的吸湿性。近年来工业化的 OZ-1000、ARTON 透明材料都是甲基丙烯酸多脂环酯和(甲基)丙烯酸甲酯的共聚物^[34]。

该类单体的合成通常有四条途径:(1)在多脂环化合物上引入羟基,通过该羟基与甲基丙烯酰氯发生亲核取代反应,得到含多脂环的可聚合单体;(2)通过甲基丙烯酸甲酯与多脂环醇的酯交换反应而制得含多脂环的可聚合单体;(3)甲基丙烯酸和含双键的多脂环在超强酸催化作用下发生亲电加成反应而得到含多脂环的可聚合单体;(4)通过卤代多脂环与甲基丙烯酸的钾盐或钠盐的相转移催化反应而制得含多脂环的可聚合单体。其中,途径(3)和途径(4)所涉及的化学反应的温度较低,产率和产物纯度都较高。引入的多脂环多为冰片、异冰片、双环戊二烯、降冰片烯及其衍生物等。例如,先将巯基乙醇与双环戊二烯加成,生成的双环戊二烯硫代乙醇与甲基丙烯酰氯反应,即可生成 2-(三环[5,2,1,0]-含硫)二茂甲基丙烯酸酯(DTEMA)^[26,27]。反应原理如图 3 所示。该单体的均聚物的折射率为 1.557,透光率为 91%。

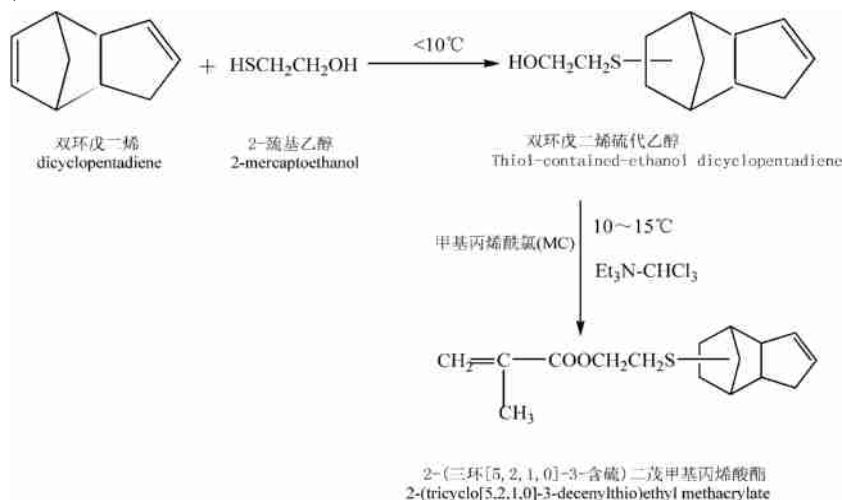


图 4 2-(三环[5,2,1,0]-含硫)二茂甲基丙烯酸酯的合成

Figure 4 The synthesis of 2-(tricyclo[5,2,1,0]-3-decenylthio)ethyl methacrylate (DTEMA).

对比 DTEMA 均聚物和 MTMA 均聚物的结构特点和折射率可以发现,虽然 DTEMA 同时含有硫和多脂环,其均聚物的折射率反而比 MTMA 均聚物略为降低。这是因为根据 Lorenz-Lorentz 公式,聚合物的折射率不仅与基团的摩尔折光指数有关,还与聚合物的摩尔体积有关。多脂环虽然具有较高的基团摩尔折光指数,但环状结构使聚合物的摩尔体积增大,部分抵消了高基团摩尔折光指数对聚合物折射率的贡献。与 MTMA 均聚物相比,DTEMA 均聚物的色散较低,具有更好的耐光性和耐候性。

就自然资源而言,多脂环及其衍生物的种类繁多,如从天然植物中提取的 α -蒎烯、 β -蒎烯、冰片、异冰片,以及从石油、煤焦油副产品中得到的双环戊二烯、降冰片烯及其衍生物等,来源丰富、价廉易得。研制含多脂环的光学树脂具有较强的应用价值和发展前景。

1.3.2 含杂环的(甲基)丙烯酸酯类单体的合成及其聚合物性能 在聚合物大分子上引入杂环是制备新型聚合物透明材料的另一可行的途径^[35-36]。环氧、环硫基团是最常引入的杂环官能团。如 EA 环氧光学树脂^[37]是用丙烯酸与双酚 A 环氧树脂反应得到的一种以环氧丙烯酸双酯树脂为基础制备的光学塑料,其折射率可达到 1.5836,远高于 PMMA 的 1.492,透光率>90%,表面硬度比 CR-39 高,收缩率小,吸湿性也较小,是较理想的热固性透明塑料。

关于含氮杂环(如三聚氰酸、三聚氰胺等)的(甲基)丙烯酸酯类单体的设计、合成及其聚合物的光学性能的研究和报道还很少, 对这类透明光学树脂的结构对其性能的影响还不清楚。

1.4 含金属元素的(甲基)丙烯酸盐类单体的合成及其聚合物的性能

某些金属元素如铅(Pb)、钡(Ba)、锆(Ge)、铁(Fe)等具有高摩尔基团折光指数和低色散, 有利于制备高折射率透明材料^[38-39]。这类聚合物的制备方法简单, 先用甲基丙烯酸与金属氧化物反应得到(甲基)丙烯酸盐, 再将(甲基)丙烯酸盐与苯乙烯、甲基丙烯酸等共聚, 即可制得高折射率、低色散的透明聚合物光学材料。含铅聚合物折射率可达到 1.63^[38]。除了提高材料的折射率外, 某些金属元素还可增加材料的防辐射、防紫外线的功能。共聚单体的摩尔比对共聚物透明性的影响很大。这类共聚物的不足之处是由于甲基丙烯酸盐与甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等单体的相容性不好, 容易发生相分离; 同时金属的引入会导致材料的抗冲击性能下降。因此, 这类透明材料制备的关键之一是金属化合物的选择。

茂金属结构可以同时引入金属和多脂环, 所得材料有可能综合金属元素和多脂环二者的优点, 是一条研制新型高性能透明材料的新途径。该途径需要解决的难点是如何在提高产物折射率的同时保持聚合物的透明性。金属元素的筛选也是此类大单体分子设计的关键。

例如, 通过甲基丙烯酸羟乙酯与二茂铁对苯氧基苯甲酸的酯化反应可一步合成可聚合单体甲基丙烯酸乙二醇二茂铁对氧基苯甲酸酯, 该单体可通过自由基聚合而得到聚合物^[4]。单体合成及其聚合如图 5 所示。

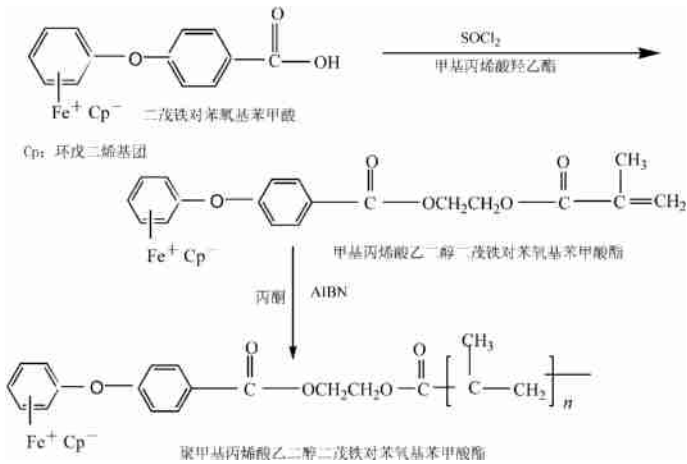


图 5 甲基丙烯酸乙二醇二茂铁对氧基苯甲酸酯的合成与聚合

Figure 5 The synthesis and polymerization of methacrylic glycol p-phenoxy benzoic ester.

利用新型单体合成-聚合法可以设计和制备新型聚合物透明材料, 是研究和开发不同结构的高性能透明材料的主要方法之一; 它对材料设计和制备者在化学、结构与性能、高分子合成、光学等学科的知识水平和综合能力要求较高。迄今为止, 新型单体合成-聚合法的研究与应用还处于起步阶段, 有待于进一步的深入研究。

2 共聚法

共聚法作为一种设计和制备聚合物的最常用的方法之一, 也同样能够用于制备(甲基)丙烯酸酯类透明高分子材料。例如, 将 70% 的苯乙烯和 30% 的甲基丙烯酸甲酯共聚而得到的苯乙烯-丙烯酸酯光学树脂的透光率可达 90%, 折射率为 1.564, 韧性优于 PS, 热变形温度与 PMMA 相当, 流动性好, 成型加工方便, 使用性能优于 PMMA^[1]。

目前, 用共聚法制备新型聚合物透明材料的发展趋势是共聚组分多样化, 以便对共聚物的性能进行设计和“裁剪”。共聚单体种类多为三种以上, 且其中有 1~2 种单体需要专门设计及合成。此外, 参与共聚的各种单体之间性能差异较大, 以综合不同单体的性能优点而制得高性能聚合物透明材料。例如, 将重量百分比为 10%~60% 的乙缩醛二乙醇、氯化苯乙烯、共轭二烯与 40%~90% 的甲基丙烯酸甲酯共聚

可使聚合物材料获得优异的抗冲性、耐候性和较低的摩擦系数^[2, 8]; 将含砜烯结构的单体与甲基丙烯酸甲酯共聚可得到高耐磨低吸湿的透明树脂^[41]。甲基丙烯酸(酯)与其它单体的共聚也有报道^[42]。由共聚法制备的材料性能如折射率、耐热性等基本符合加和率定律。共聚单体的选择要符合 Q-e 定律或电荷转移定律。

3 共混-聚合法

共混-聚合法是通过聚合物或预聚物与适宜的单体共混, 然后引发单体聚合, 从而制得目标聚合物的方法。用共混-聚合法制备甲基丙烯酸酯类透明材料时, 关键是选择适宜的聚合物或预聚物, 将甲基丙烯酸酯单体与之共混, 再引发聚合从而得到透明的聚合物材料。参与共混的聚合物或预聚物, 不管是交联的还是未交联的, 都必须无色透明, 且与甲基丙烯酸甲酯类单体及其聚合物有良好的相容性, 以使聚合产物不发生相分离。常用于共混-聚合法制备透明高分子的聚合物包括聚碳酸酯、聚氨酯、聚硅氧烷等。

聚氨酯的耐磨性好、折射率高, 常用于与甲基丙烯酸酯单体进行共混-聚合。在这一聚合体系中, 引入不同分子量和不同结构聚氨酯预聚物, 可以在保证材料的透光性的同时, 改善材料的硬度、耐磨性和耐热性^[43, 44]。聚硅氧烷的低聚物与甲基丙烯酸甲酯的共混-聚合也有报道^[45, 46], 所得产物的吸水性和耐热性与 PMMA 相比, 都得到了一定程度的改善。

要特别说明的是, 共混-聚合法的制备过程类似于制备互穿网络聚合物(IPN)的同步法或分步法。然而, 所得到的聚合物并不是 IPN。IPN 所特有的微观相分离是保证光学材料的高透光率所必须避免的。

4 有机-无机纳米杂化法

4.1 有机-无机纳米杂化法简介

有机-无机纳米杂化法是近年来制备新材料的一个重要方法。纳米杂化材料^[47]是指材料的分散相至少有一相的一维尺度在 100nm 以下的材料。由于纳米微粒的表面存在原子台阶, 表面原子最近邻数低于体内, 非键电子的斥力减小, 导致原子间距减小及表面层晶格的畸变, 产生纳米效应, 如小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应, 使得纳米复合材料表现出不同于一般宏观材料的性能。纳米粒子不仅能使聚合物的强度、刚性、韧性得到明显的改善, 而且由于尺寸小, 不会影响聚合物的透光性, 从而使聚合物适于用作光学材料。

制备透明的有机-无机纳米杂化材料时, 除了有机聚合物基体要采用透明树脂外, 掺杂的无机纳米微粒的尺寸必须小于 100nm。这样聚合物和无机粒子的折射率差造成的瑞利散射和微粒本身对光的散射效应才会变得很小而可忽略。常引入聚合物基体的无机纳米粒子有 SiO₂、TiO₂、ZnS、PbS 等, 甲基丙烯酸酯树脂则是透明聚合物基纳米杂化材料最常用的聚合物基体。为了增强聚合物和无机纳米粒子之间的相容性, 增加材料的透明性, 一般通过溶胶-凝胶(Sol-Gel)法制备透明有机-无机纳米杂化材料。

4.2 聚合物基的透明有机-无机纳米杂化材料的制备

在以聚合物为基体的透明有机-无机纳米杂化材料中, 以聚(甲基)丙烯酸酯类聚合物为基体的有机-无机纳米杂化透明材料是研究得最多的。因此, 以这类透明材料为例来说明聚合物基的透明有机-无机纳米杂化材料的制备方法。

通过有机-无机纳米杂化法制备(甲基)丙烯酸酯聚合物基体的透明杂化材料时, 所引入的无机纳米粒子多为晶态硅(Si)和纳米 SiO₂。晶态硅的折射率很高, 在 500 nm 为 4.298^[48], 较小的掺杂率即可得到高折射率的光学材料。提高晶态硅表面的极性(如: 对晶态硅预先进行研磨)更有利于晶态硅与聚合物基体的杂化, 从而得到透明材料。纳米 SiO₂ 一般是将有机硅化合物如硅烷二醇、烷氧基硅烷通过溶胶-凝胶法引入聚(甲基)丙烯酸酯聚合物基体^[49]。晶态硅和 SiO₂ 纳米粒子不仅可以提高材料的折射率, 也可提高材料的耐磨性, 降低材料的吸湿性, 具有广泛的应用前景。ZnS 和 TiO₂ 纳米粒子也因其高折射率而被用于制备高折射率的有机-无机纳米杂化光学材料^[50, 51]。有机-无机纳米杂化法所制得的材料折射率

与引入的无机纳米粒子的重量分数成正比。然而,由于无机纳米粒子和有机物基体之间的相容性必然会直接影响材料的透明性,能够引入的无机纳米粒子的重量比是有限的,故限制了材料的折射率的提高。例如,引入 TiO_2 时得到的透明材料的折射率最高为 1.80。

用有机-无机纳米杂化法还可以引入的其它的纳米粒子,如铝(Al)^[52]、锆(Zr)、钽(Ta)^[53]等的氧化物的纳米粒子。以含锆 Zr 、 Ta 的聚合物基有机-无机纳米杂化材料为例,其制备过程如下:先将 Zr 、 Ta 的氧化物功能化,使之生成能与所选择的聚合物基体反应的官能团如羟基、羧基、胺基等,利用这些官能团与聚合物基体的大分子之间的化学反应,便可制备以化学键结合的聚合物基有机-无机纳米杂化材料。这种化学键的结合方式非常稳定,制得的透明材料综合性能较好。

有机-无机纳米杂化法将无机纳米粒子和聚合物二者的优点有机地结合起来,而聚合物基体和无机纳米粒子的种类繁多,选择的范围很广,所制备的聚合物基纳米材料的“可裁剪组合性”较强,具有较大的发展空间和广阔的应用前景。这一方法的难点在于如何解决无机粒子和聚合物基体的相容性问题。这一关键问题的解决不仅有利于得到高透明、高折射率的新型光学材料,还有助于解决目前有机-无机纳米杂化材料普遍存在的耐候性差的问题。

5 展望

在上述四种制备新型聚(甲基)丙烯酸酯/盐类透明材料的方法中,新型单体合成-聚合法和有机-无机纳米杂化法因其在材料设计方面的选择较多,材料结构与性能上的“可裁剪性”较强,从而展示出极大的发展空间和广阔的应用前景。随着光信息技术的深入发展,计算机技术、网络技术的普及和应用,聚合物透明材料的应用范围将越来越广。研制新型的聚合物透明材料,并不断改善其性能,是信息社会的迫切需要。聚(甲基)丙烯酸酯/盐聚合物透明材料的应用范围最广,使用量最大。因此,研制具有优良的透光性、耐候性,同时又具有高折射率、高耐热、低吸湿性的新型聚(甲基)丙烯酸酯/盐类透明材料仍然是一个十分重要的研究领域。

参考文献:

- [1] 郑武城,安连生,韩娅娟,等. 光学塑料及其应用. 北京:地质出版社,1993,8
- [2] Tanaka W, Maruya T. JP 2006045407-A. 2005.
- [3] Kakitani H, Shinozaki N. JP 2006024917-A. 2005.
- [4] Schmitt B, Hartmann P. DE WO 2005100422-A1 2005
- [5] Tamura Y, Hayakawa S. JP 2005314661-A. 2005.
- [6] Kawasaki S, Murase H, Ogata K, et al. JP WO 2005033061-A1. 2005.
- [7] Sugano Y, Abe T. JP. WO 2005023748-A1. 2005.
- [8] Miyake K, Kitamura K, Hoshiba T. JP 2005247949-A. 2005.
- [9] Isahaya Y, Koshishi E, Tanaka H. JP, WO 2006001341-A1 2006
- [10] Morishiri H, Kobayashi S. JP 2005272418-A. 2005.
- [11] Shigemori K, Hatano N. JP 2005239925-A. 2005
- [12] Pae Y, Kim Y, Choi S, et al. KR, WO 2005057285-A1 2005
- [13] Morishiri H, Kobayashi S, Fukatsu N. JP 2005239553-A. 2005
- [14] Yoshimura Y, Takeuchi M, Nimi N, et al. JP 2005232464-A. 2005
- [15] Kosaka M, Yanagida T, Kitahara Y, et al. JP, US 2005062932-A1 2005.
- [16] Meikei O, Masahiro H, Takeshi T. JP 2004354959-A. 2004
- [17] Kitahara Y. JP, WO 2004108787-A1 2004.
- [18] Takeshi O, Takeshi T. JP 2003160631-A. 2003
- [19] Takeshi O, Takeshi T. JP 2003233036-A. 2003
- [20] Lowery M D. US 2005070626-A1 2005
- [21] Lai Y, Quinn E T, Liu X M, et al. AU, US 2004116593-A1 2004.
- [22] Verbruggen M A L, Van der Flier E C B, Flipsen T A C, et al. US, WO 2003066707-A. 2003.
- [23] 马占鵬. 甲基丙烯酸酯树脂及其应用. 北京:化学工业出版社,2002,1~2

- [24] 易明. 光学. 北京: 高等教育出版社, 1998. 28.
- [25] 安智珠. 聚合物分子设计原理. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1985, 79.
- [26] Tatsuhiro M, Yasuaki F, Masahiro Y, et al. J. Appl. Polym. Sci., 2000, 76: 45 ~ 49.
- [27] Tatsuhiro M, Yasuaki F, Masahiro Y, et al. J. Appl. Polym. Sci., 2000, 76: 50 ~ 54.
- [28] 崔占臣. 新型高折光率光学树脂的制备与性能研究: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2001.
- [29] 高长有, 杨柏, 尹作为, 等. 应用化学, 1997, 14 (5): 101 ~ 103.
- [30] 高长有, 杨柏, 沈家聪. 高等学校化学学报. 1998, 19(11): 1840 ~ 1843.
- [31] Hatanada K. JP, WO 2006095516-A1, 2006.
- [32] Morishiri H, Kobayashi S, Yamamoto H. JP 2005239554-A, 2005.
- [33] Nishikubo T, Kudo H. JP 2005281241-A, 2005.
- [34] 刘承俊. 现代塑料加工应用, 1994, 6(5): 59 ~ 62.
- [35] Takahashi M, Ikeda S. JP 2006011225-A. 2006.
- [36] Sasaki H. JP 2005148300-A. 2005.
- [37] 任芊, 郑武城. 光学技术, 1996, (2): 27 ~ 47.
- [38] Lin, Q, Yang, B, Li J, et al. Polymer, 2000, 41: 8305 ~ 8309.
- [39] Paquet C, Cyr P W, Kumacheva E, Chem Mater, 2004, 16: 5205(5211).
- [40] 侯彩英. 科技情报开发与经济, 2004, 14 (7): 158(159).
- [41] Kamron Y, Nodono M, Tokimitsu T. JP 2005126676-A. 2005.
- [42] Amekawa C. JP 2006028236-A. 2006.
- [43] 台会文, 潘明旺, 张留成. 塑料科技, 1994, (1): 10(13).
- [44] 孙雁, 余胜全. 聚氨酯工业, 1995, (2): 8(11).
- [45] Kim E, Park J Y, US 20050101687-A1. 2005.
- [46] Sasaki Y, Ando N, Hirauchi T, Ikeda H, et al. US 20060167191-A1. 2006.
- [47] 赵文元, 王亦军. 功能高分子材料化学(第二版), 北京: 化学工业出版社, 2003, 362 ~ 366.
- [48] Fotios P, Peter W, Dorab E B. Chem. Rev., 1997, 9 (12): 2928 ~ 2933.
- [49] Bae B, EO Y, Lee T, et al. JP 2005298800-A. 2005.
- [50] Lu C L, Cui Z C, Guan C, et al. Macromol. Mater. Eng., 2003, 288 (9): 717 ~ 723.
- [51] Lu C L, Cui Z C, Wang Y, et al. J. Mater. Chem., 2003, 13 (9): 2189 ~ 2195.
- [52] Kuroki T, Hosonuma N. JP 2005181632-A. 2005.
- [53] Fuman B L, Wellinghoff S T, Rawls H R, et al. US 2002013382-A1. 2002.

The Preparation of New-Type Poly(meth) acrylates Used for Transparent Materials and Their Performances

CAO Yan-Xia, LI Guang-Ji^{*}, LIU Hui-Min

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The poly(meth) acrylates possess excellent transparency, light resistance and weatherability and they are widely used as optical plastics. In recent years the research and development of optical plastics has been focused on transparent polymer materials with high refractive index, excellent heat resistance and low hydroscopicity. The main ways to prepare new-type transparent polymer materials poly(meth) acrylates, including the methods of novel monomer synthesis polymerization, copolymerization, blend-copolymerization and organic-inorganic nano-hybridization, were reviewed in this paper. The characteristics of each method and the performances of transparent polymer materials prepared via each method were systematically summarized, showing potential application prospects of the methods of novel monomer synthesis polymerization and organic-inorganic nano-hybridization.

Key words: Poly(meth) acrylates; Transparent polymers; Refractive index