

硅氮聚合物研究的进展

谢择民 李光亮

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

摘要 综述了硅氮聚合物近年来在作为硅氮陶瓷前体和硅橡胶改性加工剂以及其结构分析方面研究的进展。

关键词 陶瓷前体, 硅橡胶, 硅氮橡胶, 交联剂, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR, X-射线衍射分析

聚有机硅氧烷自 40 年代以来在合成研究和工业应用方面获得很大成功。硅氮烷的结构与硅氧烷近似, 引起许多研究者的兴趣。但是由于合成线型的、分子量大的硅氮聚合物很困难, 硅氮键水解稳定性又不好, 限制了它的发展。然而, 对这类化合物的研究仍在不断进行, 它的某些特性逐渐被认识并得到应用。中国科学院化学研究所十多年来在用它作为硅氮陶瓷前体、改进硅橡胶的性能及它的结构分析等方面都做了一些研究, 本文将介绍这方面的一些工作进展情况。

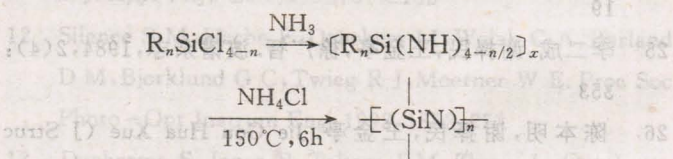
1 作为硅氮陶瓷前体

非氧陶瓷(如碳化硅、氮化硅等)是非常耐高温、耐腐蚀、高强度、高硬度的新型无机材料。它们通常是由含硅的聚合物高温裂解来制备。已知从聚硅碳烷高温裂解拉丝制成的连续硅氮纤维可在 1000°C 下使用^[1], 这促进了聚硅氮烷陶瓷前体的研究。用作陶瓷前体的高分子应该是: (1) 含碳氢量少, 裂解后陶瓷收率才高; (2) 分子量足够大而且是线型的, 才有希望拉成纤维; (3) 裂解时产生一定的交联点, 使成型性好; (4) 不含氧, 以免生成二氧化硅晶体; (5) 成本较低。它们的合成方法可分为两类, 一类是从氯硅烷和胺缩聚; 另一类是从环二硅氮烷开环聚合。

1.1 从氯硅烷和氨(胺)缩聚

Seyferth^[2] 使 MeHSiCl_2 与 NH_3 缩聚, Laine^[3] 使 H_2SiCl_2 与 MeNH_2 缩聚, Lipowitz^[4]

使 $\text{MeCl}_2\text{SiSiCl}_2\text{Me}$ 与 $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_3$ 缩聚, 将得到的硅氮聚合物在高温裂解均可得到 Si_3N_4 粉末。这些方法所需的原料氯氢硅烷、二聚硅烷等, 其来源有限或价格甚高, 均难于大量生产。谢择民等从甲基氯硅烷出发, 加少量乙烯基氯硅烷, 经氨解后以 NH_4Cl 催化聚合得如下聚合物:



此聚合物之核磁氢谱显示, NH 与 CH_3 上 H 之比值下降, 库仑分析 N 含量降低, 特性粘度及流动温度升高, 其热失重分析在 950°C 的失重 $< 20\%$ 。经上海交通大学材料系作裂解, 陶瓷粉末生成率可达 $70\% \sim 80\%$, 含氮量 $> 38\%$ (理论值为 40%), 含氧量 $< 2\%$ 。这些数据与美国道康宁公司、GE 公司报道的硅氮陶瓷的数据相近。这些公司的产品也是粉末, 连续纤维均尚未试验成功。

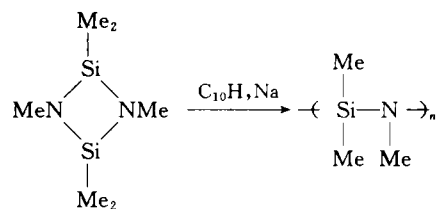
1.2 从全甲基环二硅氮烷开环聚合⁽⁵⁾



谢择民 1961年毕业于武汉大学化学系, 1981~1983年到美国(Texas Christian University)得克萨斯基督教大学进修。研究员, 有机硅研究室主任。研究方向是高性能、多功能含硅高分子。近年来在耐 350°C 硅橡胶和空间级硅橡胶方面取得了突破性的进展, 在国内外发表论文近 40 篇。

胶方面取得了突破性的进展, 在国内外发表论文近 40 篇。

以萘钠引发在 -40°C 阴离子开环聚合,15分钟内 M_n 可达10万,这是迄今合成的唯一的

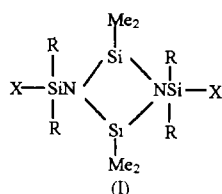


高分子量线型的硅氮聚合物。它可溶于THF, ^1H NMR 有两个峰, ^{29}Si NMR 只有一个峰,无小环体生成,说明为单一聚合物。由同一原料以 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ 引发作阳离子聚合亦可得高分子量聚合物。若硅氮环上的小部分甲基换成乙烯基,则聚合后还可用偶氮异丁腈或 $\text{HMe}_2\text{SiNHSiMe}_2\text{H}$ 使之交联,交联物在 1000°C 即可裂解,陶瓷收率为50%。

2 作为硅橡胶的共聚组分

硅氮烷和硅氧烷的共聚研究累有报道。例如 $(\text{MeSiNH})_3$ 与 $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ 用阴离子开环共聚,将6.1%的硅氮链节引入聚硅氧烷可使其10%的热失重温度提高 100°C 以上^[6]。使 $(\text{MeSiNH})_3$ 与 $\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{H}$ 在 150°C 以上

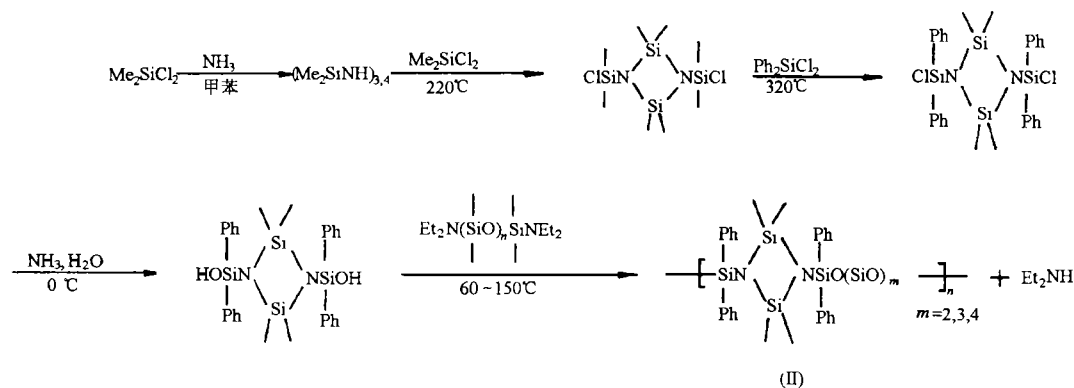
聚合,产生交联产物^[7]。Fink发现环二硅氮烷的热稳定性特别好,合成了一系列含此环体的化合物^[8],如通式(I):



R 为 Me 或 Ph; X 为 Cl, OH

Fink^[9]和 Andrianov^[10]等都曾企图将此硅氮环体与硅氧烷共聚,但也只得到交联产物。Breed^[11]强调环二硅氮烷与 $\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{H}$ 要在大量溶剂中反应, Lasocski^[12]则强调与 $\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{H}$ 反应要 $n > 100$,用 Et_3N 吸收生成的HCl才可避免交联的产生,可是他们得到的共聚物的力学性能不佳。

谢择民等^[13]改进了Fink的方法,通过高温重排把两个二苯氯硅基团引入硅氮环的两侧,水解硅上的氯转化为羟基而后与 α,ω -双二乙胺基低聚硅氧烷缩聚得到共聚物(II),其 M_n 可达 1.4×10^5 ,可溶于甲苯,称为苯基硅氮橡胶。其反应步骤如下(式中硅上部分甲基书写从略):



李其山等^[14]研究了此种苯基硅橡胶的热稳定性并与全甲基硅氮胶(也含环二硅氮烷)及普通二甲基、二苯基硅橡胶作比较。结果表明,在 N_2 中经过 350°C 24小时老化,苯基硅氮胶及全甲基硅氮胶之失重都较低($\sim 2\%$),而二甲

基、二苯基硅橡胶则是它们的20倍及15倍。在空气中于同样条件下老化,全甲基硅氮胶及二甲基胶、二苯基胶都已交联发脆而苯基硅氮胶则仍具弹性。这说明引入苯基于硅氮环能大幅度提高其耐热老化性能。苯基硅氮胶与二氧化

硅、氧化铁及过氧化物配合硫化后所得之硅氮橡胶的热老化后力学性能如表 1^[13]。

表 1 苯基硅氮橡胶的力学及热老化性能

样 品 处 理	拉伸强度 MPa	断裂伸长率 %	硬度 (邵氏)
硫化后	8.9	280	74
空气中 350℃, 36h	7.3	70	71
空气中 400℃, 4h	4.3	37	76
水煮 8h	7.3	300	—
水泡 520 d	5.0	325	—
95%湿度中 520 d	5.0	—	—

表 1 数据是已知耐高温弹性体的最佳结果之一,只有硼硅橡胶的性能与之接近。但硼硅橡胶须由剧毒的十硼烷来制备,其生产很受限制。苯基硅氮胶之所以具有如此高的热稳定

性和水解稳定性,作者认为是由于硅氮环两侧引入了 4 个苯基,苯基与硅原子、硅氮环形成一个大的共轭体系,体积庞大、刚性强,屏蔽了硅氮键使之不易水解,而且硅氧链节很短,链的柔性低,难于脱环或重排降解。有苯基其抗氧化性亦有提高。

为了表征苯基对硅氮胶水解稳定性的影响,王金亭等^[15]将一系列符合(Ⅰ)式之环二硅氮烷衍生物和苯基硅氮胶(Ⅱ)分别在甲苯中以水的二氧六环溶液于 77℃水解,从放出 NH₃ 的速度来比较其相对水解稳定性。表 2 表明不含苯基的小分子水解最快,引入苯基后水解速度减慢至十几分之一,与硅氧烷共聚后进一步减慢至 1/200 左右。这一研究表明可以得到高水解稳定性的含硅氮链的聚合物。

表 2 苯基对环二硅氮烷水解的影响

(Ⅰ)中	R	Me	Ph	Ph	Ph	苯基硅氮胶(Ⅱ)	
	X	OH	OH	OSiMe ₃	OSiMe ₂ OSiPh ₂ OSiMe ₃	n=5	n=3,4,7
相对速度	239	42.9	20.7	13.9	1	1.1~1.3	

3 作为提高硅橡胶热稳定性的
添加剂

苯基硅氮胶虽然性能优越,但在引入苯基一步时须经高温重排,产物还要在 66.7Pa 的真空下分离,条件要求较高。谢择民等后来发现^[16,17],在二甲基硅橡胶中加入一些聚硅氮烷(1%~10%)即可大幅度地提高它的热稳定性,聚硅氮烷以苯基硅氮胶最好,甲基硅氮胶和六苯基环三硅氮烷稍差。加入到二苯基硅橡胶中也有相似效应,例如在由二苯基生胶(含苯基 13%)、二氧化硅、Y 型氧化铁和过氧化物组成的配料中加入苯基硅氮胶 10%,硫化后在空气中高温老化,其力学性能如表 3。与表 3 之样品作对比,上述苯基硅橡胶配方若不加苯基硅氮胶则在 300℃老化 10 天后强度降低 50%,350℃老化 24 小时后强度降低 60%,48 小时后变脆。

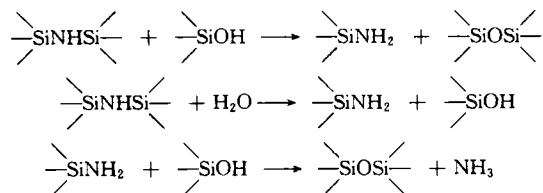
表 3 加入苯基硅氮胶 10%对苯基硅橡胶热老化影响

老化温度 ℃	老化时间 h	拉伸强度 MPa	断裂伸长率 %	硬度 (邵氏)	失重 %
300	老化前	8.4	570	40	—
	240	5.3	210	57	10
	1000	4.3	100	78	31
350	老化前	8.0	400	41	—
	24	5.7	280	42	12
	72	4.1	130	59	20

王金亭等^[18]研究了硅氮化合物对硅橡胶压缩变形的影响,出乎意料的是苯基硅氮胶对乙烯基硅橡胶压缩变形的降低并不十分有效,而小分子的六苯基环三硅氮烷却效果最好,它可使乙烯基硅橡胶 250℃22 小时后的压缩变形从 30%降至 12%。

作者对硅氮化合物能提高硅橡胶耐温性的原因作了探讨。通常认为硅橡胶中和填料的表面含有微量的硅羟基和水,它们在高温时会把硅氧链打断,以至降解为小环体,这是硅橡胶老

化后强度等性能下降的主要原因之一。若体系中有硅氮链节存在,它们能在一定温度下与羟基和水作用生成硅胺,硅胺活性大,又很快与羟基缩合生成硅氧键和氨,如下式:



为此就可消去羟基和水,再生成高分子链而不致降解。为证明此观点,作者在硅橡胶体系中加了 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 或水,高温老化后,硅橡胶失重加大,分子量降低,但加了硅氮聚合物之后,失重大为降低,分子量反而增加了^[19]。王一等^[20a]用恒温热失重法比较了聚二甲基硅氧烷和含苯基环二硅氮烷的聚二甲基硅氧烷的热降解动力学,求出其活化能分别为 152 kJ/mol 和 344 kJ/mol。后一数值特高,与 Zeldin^[20b]用精制过的不含羟基和杂质的聚二甲基硅氧烷的活化能 348 kJ/mol 很近似。这个数值 Zeldin 认为是代表硅氧链自己重排而降解的活化能。这也说明有了硅氮链节,聚二甲基硅氧烷只有通过自身重排才会降解,所以耐温性能显著提高。王一等^[20a]还证明用 KOH 催化聚合的硅橡胶加了硅氮聚合物也可大幅度地提高它的热稳定

性,其失重和降解反应速度常数大为降低,降解活化能从 61 kJ/mol 升至 144 kJ/mol,而分子量的变化不大。这原因似也可用硅氮除去了羟基和水,钾离子失去溶剂化的条件而与硅氧阴离子结合成紧密的离子对而不易打断硅氧键来解释。此外,作者还指出硅氮还有提高用锡催化剂交联的室温硫化硅橡胶的热稳定性的效果。至于因侧甲基氧化交联而使硅橡胶的弹性减低则仍需用加抗氧剂等方法来克服。

4 作为室温硫化胶的交联剂

室温硫化硅橡胶是成型方便、应用广泛的材料。它通常是羟基聚硅氧烷 $\text{HO}(\text{SiOMe}_2\text{O})_n\text{H}$ 以 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 为交联剂、有机锡盐为催化剂脱乙醇制备,或者以 MeSiX_3 (X 为 $-\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{ON}=\text{CMe}_2$ 等)为交联剂脱丙酮或脱肟来制备。因有机锡盐残留在其中将影响其热稳定性,王清正等^[21]报道了一种含有硅氮键的聚合物 KH-CL 为交联剂,它可与硅氧链上的羟基脱 NH_3 而产生交联,在室温固化完全。这种交联剂之优点是不用金属盐催化,同时它比计算量过量使用。过量的 KH-CL 还能消除体系中残存羟基和水,故这种室温胶的热稳定性得到大幅度提高。KH-CL 和 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 两种交联剂比较的结果见表 4。

表 4 两种交联剂做的室温胶热老化性能的比较(N_2 中)

交联剂	热老化条件	失重 ^① , %	交联度, mol/cm ³	活化能, kJ/mol	拉伸强度, MPa	伸长, %
KH-CL	350℃, 24h	3	4.5×10^{-5} (3.2×10^{-5}) ^②	330	2.0 (2.0) ^②	370 (370) ^②
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	250℃, 24h	60	4.1×10^{-5} (11.1×10^{-5}) ^②	70	1.1 (1.8) ^②	200 (200) ^②

① 热老化 48h 的数据。② () 内为老化前的数值。

从表 4 可见,用 KH-CL 交联的胶的热稳定性大大优于 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 。日本报道^[22]脱丙酮型交联剂硫化的室温胶在 300℃ 失重很小,但 350℃、30 小时后失重即达 78%。KH-CL 交联的胶的热降解活化能为 330 kJ/mol,与已知硅氧链通过重排降解的活化能 348 kJ/mol 一致。使用 KH-CL 交联在室温时需 4 至 5 天才能完

成固化;但在 40~50℃ 2 至 3 天内即可完成;若再加入 0.05% 的有机锡盐(通常用百分之几)其固化时间即可缩短至 24 小时而其热稳定性并无显著影响。

用 KH-CL 交联的胶曾用作人造卫星太阳能电池方阵与其聚酰亚胺底板的粘接剂^[23]。经萃取除去低分子后在 1.33×10^{-6} Pa 真空下 125℃、24 小时胶的热真空失重仅为 0.2% (与

美国道康宁公司的空间级硅橡胶 DC-93500 在同样条件下的失重相同), 在 300℃、24 小时失重也只有 1.2%, 硬度几乎无变化。此胶与聚酰亚胺粘结后其剪切强度可达 2~3MPa, 经航天部门粘结了 3816 片太阳能电池作模拟振动试验, 结果能满足使用要求。

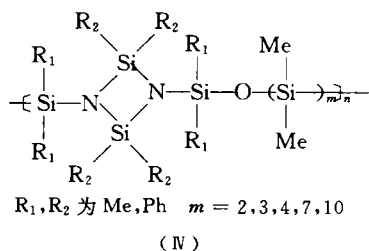
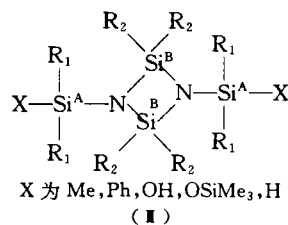
5 分析表征

表 5 硅氮环、硅氧环的化学位移差值

硅氮环和硅氧环	$\Delta\delta_{\text{si}}$	说 明
$(\text{Me}_2\text{SiNH})_3$ 和 $(\text{Me}_2\text{SiNH})_4$	-4.43	环体加大, 屏蔽加大
$(\text{Me}_2\text{SiNH})_3$ 和 $(\text{Ph}_2\text{SiNH})_4$	+15.43	Ph 与 Si 间有 $(p-d)\pi$ 作用而屏蔽加大
$(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ 和 $(\text{Me}_2\text{SiNH})_3$	+5.26	SiO 之间比 SiN 之间成键作用强
$(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$ 和 $(\text{Ph}_2\text{SiNH})_3$	+14.80	SiO 之间比 SiN 之间成键作用强

SiN 键作用强, 与 SiO 键能 (451kJ/mol) 大于 SiN 键能 (342kJ/mol) 之事实一致。

(2) 李二成等^[25]又测定了环二硅氮烷的 10 种衍生物(Ⅲ)和硅氮烷与短链硅氧烷的 9 种共聚物(Ⅳ)的²⁹Si NMR、¹³C NMR 的位移, 比较了 Si 和 C 在不同的化合物的不同位置上的位移差 $\Delta\delta_{\text{si}}$ 和 $\Delta\delta_{\text{c}}$ 。



在系列化合物(Ⅲ)中, 使 X 分别为 Me、OH 及 Cl, 改变 Si^A 上之 R₁, 从 CH₃ 变为 Ph, 从 Si^A 和 CH₃ 之位移计算其位移差 [$\Delta\delta' = \delta(\text{Ph}) - \delta(\text{Me})$], 结果见表 6。从表 6 可见, 无论 X 为 Me、OH 或 Cl, 当 Me 变为 Ph 后 $\Delta\delta_{\text{si}}^{\text{A}}$ 均向高

为了明确所合成的硅氮化合物的结构以进一步了解其化学性质, 中国科学院化学研究所的科技人员应用²⁹Si NMR、¹³C NMR、X 射线衍射以及库仑分析等方法对这些化合物进行了表征研究。

5.1 核磁共振光谱

(1) 李二成等^[24]测定了几种环硅氮烷的²⁹Si NMR 的化学位移 δ , 比较了不同环体上的位移差值 $\Delta\delta_{\text{si}}$, 结果见表 5。SiO 间键的作用比

场移动, 差值在 -13.74~17.91 间。 $\Delta\delta_{\text{si}}^{\text{B}}$ 均向低场移动, 在 +3.3~8.63 之间。作者认为 $\Delta\delta_{\text{si}}^{\text{A}}$ 移向高场是由于苯环上 p 电子、N 上孤电

表 6 侧基 R₁ 从 Me 变为 Ph 之位移差

X	$\Delta\delta_{\text{si}}^{\text{A}}$	$\Delta\delta_{\text{si}}^{\text{B}}$	$\Delta\delta_{\text{c}}$
Me	-13.74	+3.31	0.2
OH	-17.91	+4.40	0.3
Cl	-14.90	+8.63	0.3

子对与 Si^A 之空轨道生成 $(p \rightarrow d)\pi$ 大共轭, 电子云密度加大而屏蔽加强所致。 $\Delta\delta_{\text{si}}^{\text{B}}$ 向低场移动是由于 N 上孤电子对参加了与 Si^A 的大共轭, 与 Si^B 的作用就相对减弱故使屏蔽降低。Si^B 上 C 之位移 $\Delta\delta_{\text{c}}^{\text{B}}$ 也稍向低场 0.2~0.3, 这可能是 Si^B 上电荷密度下降之结果。

在(Ⅲ)系列中分别使 Si^A 上之 R₁ 为 Me 或 Ph, 改变末端 X, 使从 Me 变为 OH、Cl、OSiMe₃、Ph、H 等, 计算出位移差, $\Delta\delta^2 = \delta(X) - \delta(\text{Me})$, 结果如表 7。从表 7 可见, 当 R₁ 为 Me 时, X 从 Me 变为 OH, $\Delta\delta_{\text{si}}^{\text{A}}$ 向高场移 -6.61, 变为 Cl 时向低场移 +3.58。这因为 OH 是给电子、Cl 是吸电子基团使屏蔽不同所致。

表7 端基从Me变为X之位差

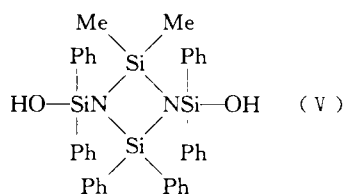
R_1	X	$\Delta\delta_{Si}^A$	$\Delta\delta_{Si}^B$	$\Delta\delta_c$
Me	Me	0.00	0.00	
Me	OH	-6.61	-0.71	
Me	Cl	+3.58	-3.03	
Ph	Me	0.00	0.00	
Ph	H	-8.95	+1.88	从略
Ph	OH	-11.78	+0.56	
Ph	OSiMe ₃	-20.11	+1.02	
Ph	Ph	+1.10	+2.12	
Ph	Cl	+1.42	+2.47	

当 R_1 为 Ph 时, X 由 Me 变为 OH 或 Cl, δ_{Si}^A 向高场移动之规律与 R_1 为 Me 时一致。X 变为 H, δ_{Si}^A 向高场移 -8.95 是由于 H 的电负性比 Me 小; X 变为 OSiMe₃, δ_{Si}^A 向高场移 -21.11 是由于 O 上孤电子与 Si^A 共轭; X 变为 Ph, δ_{Si}^A 向低场移 +1.10 是因 Si^A 上有 3 个苯基, 彼此相斥导致屏蔽减弱而非增强。另外 C 上的位移差 $\Delta\delta_c$ 大多数都移向高场, 数值不大故未列出。 δ_{Si}^B 之位差尚待研究。

系列共聚物(IV)的 9 种图谱表明, 无论 $(-Me_2SiO-)_n$ 组分的长短($n=2\sim10$)如何, 它们对 $\Delta\delta_{Si}$ 和 $\Delta\delta_c$ (环上)的影响都甚微, 主要由硅氮环附近之 R_1 、 R_2 、 R_3 的性质决定, 和在小分子中一样。

5.2 X 射线结构分析

陈本明等^[26]用 X 光衍射研究了 1,3-双(二苯基羟基硅)-2,2-二甲基-4,4-二苯基环二硅氮烷(V)的晶体结构。



此化合物自乙醚-己烷中结晶出来, 为良好的单斜型单晶。作者测定了每个原子的坐标位置, 给出了每个键的键长和键角, 得出此分子的立体结构的图形(见图 1)。数据表明环二硅氮烷的环是一个近乎平面的四边体。N(1)和 N(2)两上 N 上的 3 个键都在同一平面上。C(1)-Si(1)-C(2)角的平面与硅氮环的平面几乎互相垂直。环上 N-Si 键的键长 0.1744 nm 比环外 N-Si 键的键长 0.1711nm 稍长, 显得环稍受张力。Si-C(Ph)键长 0.1847 nm 比 Si-C(CH₃)之 0.1839 nm 稍长, Si-O 键长为 0.1636 nm

5.3 库仑分析

硅氮化合物中氮的含量对它的性质有重要影响, 用元素分析法分析结果经常比计算值低 10% 以上, 且重复性差。这因为样品在高温处理时部分氮转化为氮化硅所致。鉴于 Si-N 键易被酸溶液水解产生 NH₃, NH₃ 以库仑方法分析甚为方便^[27,28]。谢泽民等^[29]将硅氮化合物以硫酸分解数小时即可将氮转化为 (NH₄)₂SO₄, 溶液 pH 调整至 7 后, 以库仑法测定氮含量。一些化合物的分析结果如表 8。

表8 硅氮化合物中氮含量的库仑分析

样 品	计算值, %	库仑分析值, %	元素分析值, %
(Me ₂ SiNH) ₃	19.18	19.10	18.73
[(Me ₂ SiO) ₂ (Me ₂ SiNH) ₂]	5.32	6.26	6.16
[(Me ₂ SiO) ₃ (Me ₂ SiNH)]	1.75	4.71	4.62
[(Me ₂ SiNH)[(Me ₂ SiNH) _{3/2}] _{3.8}] _n	29.12	28.90	15.6→23.3
KH-Cl 交联之硅橡胶	—	0.29	<0.3
上述胶经 350℃N ₂ 中 24 h	—	0.19	<0.3

表 8 中一些化合物分析的标准偏差为 0.47%~0.49%, 橡胶中少量氮含量亦可分析

得出, 可认为是一简便而准确的方法。

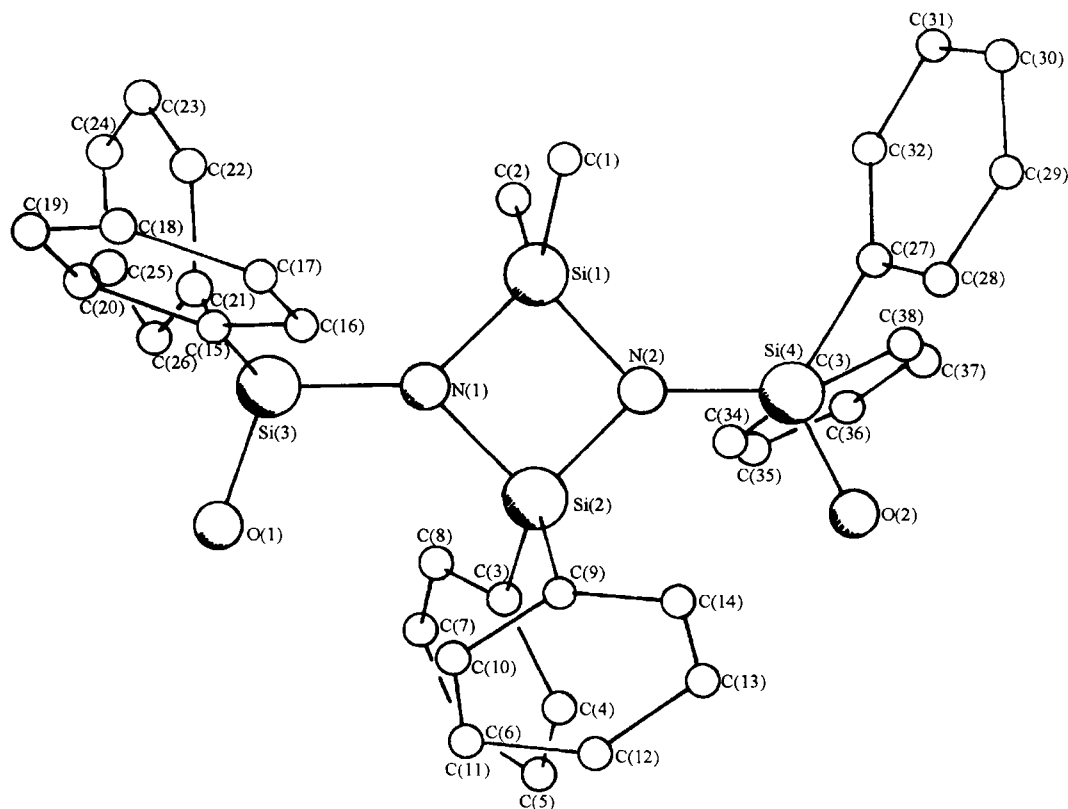


图 1 N,N' -双(二苯基羟基硅烷基)二苯基二甲基环二硅氮烷的 X 光衍射图

括号中的数字表示 C、N 和 Si 原子在晶体结构中的排列顺序

6 参考文献

- 1 Yajima S. J Material Sci, 1978, 13: 2567
- 2 Seyferth D. (a) J Am. Ceram Soc, 1984, 67, C132; (b) L' Actualite, 1986(3): 7
- 3 Laine R M. (a) Am Chem Soc Symp Ser, 1988, 360: 124; (b) J Polym Sci Lett, 1988, 26: 103
- 4 Lipowitz J. Polym Preprint, 1987, 28(1): 411
- 5 Soum A. Macrom. 1992, 25(19): 4835
- 6 Баурина В А. 全苏第五次有机硅会议文集. 1984, 127
- 7 Chananavili L M. Plaste Kaut, 1986(6): 201
- 8 Fink W. Helv Chem Act, 1969, 52: 1841
- 9 Fink W. J Paint Technol, 1970, 42: 220
- 10 Андрианов К А. Усп хим, 1977, 66: 2066
- 11 Breed L W. US. 3803086. 1974
- 12 Lasocski Z. Am Chem Soc Symp Ser, 1988, 360: 166
- 13 谢择民, 李其山, 王金亭, 谢祖寿. 高分子通讯, 1979(4): 215
- 14 李其山, 谢择民. 高分子通讯, 1986(3): 208
- 15 王金亭, 谢择民. 高分子通讯, 1986(1): 62
- 16 谢择民, 王金亭. 特种橡胶制品, 1984(4): 1
- 17 谢择民, 李其山, 王金亭. 特种橡胶制品, 1981(2): 1
- 18 王金亭, 谢择民. 特种橡胶制品, 1981(6): 17
- 19 谢择民, 王金亭, 李其山. 高分子学报, 1989(1): 46
- 20 (a) 王一, 谢择民, 王清正, 陈宗翰. 高分子学报, 即将发表
(b) Zeldin M. J Polym Scripta Polym Chem, 1986, 24(6): 1085
- 21 (a) 王清正, 师彤, 谢择民, 孙羨, 王金亭, 李光亮. 高分子学报, 1994(5): 573
(b) 王清正, 谢择民, 王金亭, 李光亮. 合成橡胶工业, 1993, 16(4): 230
- 22 井上凯夫. 日本ゴム协会 誌, 1989, 62(12): 803
- 23 谢择民, 王金亭, 施增模. 弹性体, 1991, 1(3): 16

(下转第 137 页)

- 24 Sandalphon B K, Tamura K, Peyghambarian N, Padias A B, Hall H K Jr. *J Appl Phys*, 1993, 74: 3617
- 25 Sansone M J, Teng C C, East A J, Kawiitek M S. *Opt Lett*, 1993, 18: 1400

Photorefractive Polymer

Chen Houquan, Zhan Shuang, Ye Cheng

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Summary Photorefractive polymer is a novel functional polymer reported at beginning of 1990'. In this paper the principle of photorefractive effect is introduced briefly and the current status of doped and full - functionalized photorefractive polymers are presented, along with the works for future research.

Key words Photorefractive polymer, Doped system, Full - functionalized (single component) system

(上接第 144 页)

- 24 李二成, 朴爱植, 谢择民, 徐广智. 波谱杂志, 1984, 3(1): 19
- 25 李二成, 谢择民, 王金亭, 徐广智. 波谱杂志, 1984, 2(4): 353
- 26 陈本明, 谢择民, 王金亭. *Jie Gou Hua Xue (J Struct Chem)* 1984, 3(2): 113
- 27 Бондареская Б А, Журн Анал хим. 1980, 35(4): 755
- 28 郑春荣, 张连弟, 朱韵芬. 土壤, 1978(3): 109
- 29 谢择民, 王清正, 彭立兵, 郑军, 姚燕斌, 李光亮. 分析化学, 1993, 21(2): 206

Progress on the Study of Polysilazanes

Xie Zemin, Li Guangliang

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080*)

Summary The recent progress on the study of polysilazanes used as ceramic precursor and silicone rubber modification agent as well as some analytical aspects of these compounds was reviewed.

Key words Ceramic precursor, Silicone rubber, Silazane - silicone rubber, Cross - linking agent, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR, X ray diffraction