

当前光学塑料的研究方向及综合性能的均衡

高长有^a 杨 柏^b 沈家骢^b 益小苏^a

(a: 浙江大学高分子系, 杭州, 310027)

(b: 吉林大学化学系, 长春, 130023)

提要 根据结构与性能的关系对当前光学塑料的主要研究方向进行了归纳和总结, 介绍了具有高折光指数、高耐热性及其它功能性的新型光学材料, 指出了性能之间均衡对实用化的意义。

关键词 光学塑料, 研究方向, 性能均衡

Arthur Kingston 最早将塑料用于光学领域, 他于1934年取得了注射成型塑料透镜的专利, 并将其用在了照相机中^[1]。1937年, R. F. Hunter 公司制造出了全塑料透镜的照相机^[1]。在二战期间, 光学塑料被广泛用来制作望远镜、瞄准镜、放大镜及照相机上的透镜。由于受材料的品种少、质量差、加工工艺落后等条件的限制, 战后在光学领域中的应用曾一度下降。60年代后, 随着合成技术的发展, 光学塑料的品种不断增加, 加工工艺也得到了改善, 同时出现了表面改性技术, 这些因素促成了光学塑料的迅速发展, 并形成了独立的光学塑料市场^[2]。

迄今为止, 聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚双烯丙基二甘醇碳酸酯(CR-39)作为传统光学塑料仍占据着光学塑料市场的主导地位。然而随着经济和高新技术的不断发展, 不同应用场合对光学塑料具体性能的要求差异越来越大, 传统光学塑料在许多领域的应用已受到了限制。典型的情况如光学透镜(包括最常用的眼镜片)一般要求具有较高的折光指数和较低的色散、软接触透镜(隐形眼镜)要求具有高度吸水性和透氧性、X射线和 γ 射线防护视窗要求具有防射线能力等, 因此光学塑料的研究开发正向具有特殊性能及功能化方向发展。

众所周知, 聚合物是由单体聚合得到的, 对不同性能的材料设计最终归结为对不同结构单体的设计。本文以单体设计的基本原理及结构

为出发点, 对当前光学塑料的一些主要发展方向进行了归纳总结, 并对光学塑料主要性能之间的均衡进行了简要讨论, 以期引起我国该领域研究工作者的重视, 并最终创建出具有我国特色的光学塑料产业。

1 当前光学塑料的重要研究方向

1.1 高折光指数光学塑料

当前光学玻璃有240余种, 其折光指数 $n_d = 1.437 \sim 1.9352$, 色散 $\nu = 90.70 \sim 20.36$, 密度 $\rho = 2.27 \sim 6.26 \text{ g/cm}^3$; $n_d = 1.80$ 的重铋火石超薄型镜片已实现商品化^[3,4]。相比之下, 光学塑料无论是品种、数量还是性能($n_d = 1.33 \sim 1.80$), 都远远赶不上光学玻璃。因而增加塑料品种, 尤其是高折光指数型树脂, 是目前光学塑料研究中的最主要方向。芳香聚酰胺折光指数可达2.05, 而聚噻吩则可达2.12, 是目前聚合物中折光指数最高的材料, 然而却难以用作光学塑料^[5]。

光的本质是一种电磁波, 因而在介质中的传播可用经典电磁理论来描述。根据 Lorentz-Lorenz 方程, 介质的折射率 n 和介质的摩尔体积 V 及摩尔折射度 R_{LL} 有如下关系^[6,7]:

$$n = \frac{1 + 2R_{LL}/V}{1 - R_{LL}/V} \quad (1)$$

可见折射率和分子体积成反比, 和摩尔折射度成正比; 而摩尔折射度又和介质极化率成

正比,故可以说折射率和单位体积内的极化率成正比。据此,人们对各类官能团进行了归纳总结,并认为如下基团对提高折射率有明显作用^[4]:卤族元素(除氟)、重金属离子、苯环和稠环、硫、磷原子。

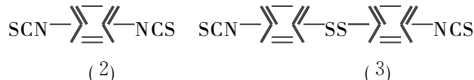
卤族元素中 Cl 对提高折射率作用较小, I 的引入较为困难,成本也高,因而最常用到的是 Br。1990 年日本推出的 TS 系列交联型光学树脂,其主要单体是含卤素的化合物^[3]。尽管在一段时间内聚甲基丙烯酸五溴苯酯是文献报道中折光指数最高的树脂($n_d = 1.72$)^[8],但这种含卤素树脂的其它性能往往较差,如易着色和变色、质脆、密度较大,且真正具有实用价值的树脂(一般是共聚)的折光指数较难做得很高,因而在当今高折光指数树脂的研究中意义不大。

虽然含重金属元素(如 Pb、La)的火石系列玻璃是光学玻璃中折光指数最高的品种,但将这些元素引入有机聚合物中以期同样制得高折光指数的光学塑料却较难实现。与以金属氧化物的形式引入光学玻璃中不同,重金属离子基本以金属有机化合物或有机不饱和酸盐的形式引入到单体中。尽管金属离子的摩尔折射度较高,但与之配位的有机基团的摩尔折射度较低,所以单体总的摩尔折射度难以提高。此外,这些单体大多不能均聚制备光学塑料,而要采取和其它摩尔折射度较低的现有单体(如 St)进行共聚。这样所得树脂的折光指数不可能很高,而且密度较大。文献报道中性能较好的树脂是由 35% 的甲基丙烯酸镧 $[La(MA)_3]$ 和 65% 的氯代苯乙烯($CH_2=CHPhCl$, $\rho = 3.5$)共聚得到的^[9], n_d 可达到 1.653;若再加入 10% 的肉桂酸烯丙酯($p\text{-}PhCH=CHCOOCH_2CH=CH_2$)^[10], 则 n_d 降低,为 1.633。

含苯环的光学塑料一般具有相对较高的折射率,如 PS 和 PC,制备上也比较容易。与含卤素和重金属元素的光学塑料不同,苯环对折射率的提高主要是其易极化性(而前者在很大程度上是因为密度大、摩尔体积小;这是因为对已知结构化合物, $V = M/\rho M$ 为摩尔质量),这

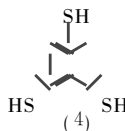
样,含苯环树脂的色散必然变大。此外,苯环对折射率的提高有限,必须和其它基团结合才能得到更高折光指数的树脂。

含磷单体和树脂只是在近年文献中才有报道,基本以硫代磷酸酯的形式引入^[11,12],折光指数在 1.60~1.65 之间,加上制备复杂,所以单体所占比例不高。但其结构新颖,发展的潜力较大。含硫单体和树脂的研究,是当今高折光指数光学塑料的最大热点。这类树脂不仅折光指数较高,制备方便,而且色散较小,密度较低^[13,14]。其中尤以多元硫醇和多异氰酸酯或多异硫代氰酸酯进行聚加成反应得到的聚氨酯型光学塑料的综合性能最好。为进一步提高折光指数,单体中常同时引进苯环^[15,16]。如 $(HSCH_2CH_2SCH_2)_4S$ 和 4-氯-1,3-苯二甲撑二异氰酸酯(4Cl-*m*-XDI)所得树脂的 $n_d = 1.68$,同时色散较小,阿贝值 $v_d = 33$ ^[17]。若以式(2)所示硫代异氰酸酯代替 4Cl-*m*-XDI,则 n_d 可进一步提高至 1.75^[18]。而 $(HSCH_2)_4C$ 和式(3)所示硫代异氰酸酯,以及式(4)的均苯三硫酚和式(5)所示硫代异氰酸酯聚合后,树脂的 n_d 高达 1.80^[18],这是目前文献报道中折光指数

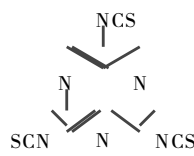


(2)

(3)



(4)



(5)

最高的光学塑料。作者以自制的多硫醇和 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)也得到了 $n_d = 1.685$, $v_d = 24$ 的聚硫代氨基甲酸酯型光学塑料,其冲击强度比 PS 高 5 倍,其它性能也非常优良,极具实用化前景。

1.2 特低折光指数光学塑料

在追求高折光指数的同时,人们也一直在寻求折光指数较低的光学材料,如光纤鞘部的涂层。低折光指数材料无一例外地使用氟代化合物,全氟代聚合物有着最低的折光指数,同时

具有优良的热稳定性和耐腐蚀性。聚四氟乙烯 $n_d = 1.35$, 聚丙烯酸十五氟代辛酯 $n_d = 1.339$, 聚四氟乙烯-六氟丙烯共聚物是传统文献中报道的折光指数最低的塑料^[19], $n_d = 1.338$ 。最近的一篇文献中报道了 $n_d = 1.33$ 的光学塑料^[20], 是由全氟代2, 2-二甲基-1, 3-二唑与全氟代丁烯基乙烯基醚聚合得到的, 其浇铸膜在250~700nm 时具有很好的透光性, 透光率为95%。

氟代聚合物只有在很薄时才是透明的, 一般不能用来制作独立的光学元件。

1.3 高耐热性光学塑料

光学塑料的一个最大缺点就是耐热性较差, 高温时易变形, 因而其应用在很多领域中受到了限制。玻璃化转变温度(T_g)可直接反映出聚合物耐热性的高低。对于已知链结构的聚合物, Van Krevelen^[21]利用一个简单的摩尔玻璃化转变方程很容易地得到 T_g :

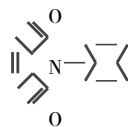
$$T_g = \frac{Y_g}{M} \quad (6)$$

他们计算了各种官能团在不同键接方式下的 Y_g (表征官能团刚性大小的一种参数) 值, 并列成了表, 这样就可根据重复单元的结构来预测聚合物的 T_g 。研究表明, 提高树脂耐热性主要有以下几种方法。

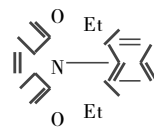
(1) 在分子中引进耐热结构 如含有刚性 N -取代马来酰亚胺结构的式(7)单体和异辛烯共聚所得光学塑料^[22], $T_g = 201^\circ\text{C}$, 热分解温度为 402°C 。此外, 主链上含有苯环结构的聚合物(如PC)也具有较好的耐热性;

(2) 增加庞大侧基限制旋转 如式(8)所示分子中, 苯环上的两个乙基限制了苯环的自由旋转, 其和异丁烯的共聚物^[22] $T_g = 204^\circ\text{C}$ 。但从性能均衡角度看并不是较好的方法;

(3) 使树脂高度交联 如(HSCH_2)₄C 和 m -XDI 聚合得到的聚硫代氨基甲酸酯型光学塑料^[23], 热变形温度为 176°C , $n_d = 1.66$, $\mu = 33$ 。



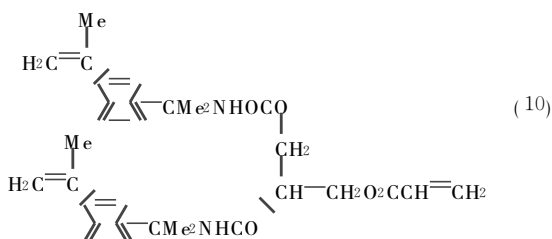
(7)



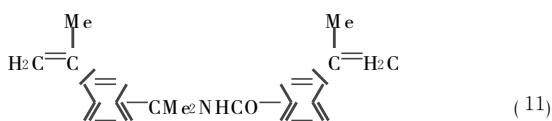
(8)

1.4 高表面硬度光学塑料

光学塑料的另外一个较大缺点是表面硬度较低, 耐擦伤性能较差, 表面磨损后影响元件的精度和透光率。因而高表面硬度光学树脂近年来也得到了发展, 其结构多含有氨基甲酸酯官能团, 且是高度交联的。式(10)和式(9)所示的两种单体聚合后, 树脂的硬度为5H, 与一般的耐擦伤膜相当^[25]。式(11)和式(12)所示的两种单体分别与式(9)单体共聚后, 树脂的表面硬度为9H, 这个数值已大得有些令人怀疑^[26]。



(10)



(11)



(12)

在上述的例子中, 除了是交联型含氨基甲酸酯树脂外, 不对称的分子结构及甲基的位阻作用使得链段和基团难以旋转, 分子链呈现刚性。从性能的均衡角度看, 上述树脂的其它性能不会很好, 因而片面追求高硬度也不见得合适。

1.5 高吸水性光学塑料

这类树脂的最大用途是接触透镜, 因而要求材料具有高度的吸水性。MMA、HEMA、乙烯基吡咯烷酮, 以及含 Si、含 F 的化合物是常用的共聚单体^[27]。文献报道中吸水率可达 87%, 是由 N -乙烯基吡咯烷酮-MMA-醋酸乙

烯酯-甲基丙烯酸乙二醇双酯(54:26:20:0.3)共聚制备的,其机械性能也限好^[28]。

1.6 低双折射光学塑料

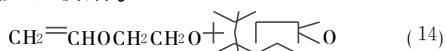
一般的光学元件都要求具有低的双折射,尤其作为光盘的基盘。双折射产生的本质是基团或链段的取向,因而其大小和应力存在一定关系^[21]: $\Delta n = C \sigma$ 。其中 Δn 是折光指数在平行和垂直于取向方向间的差异, σ 为应力, C 为应力光学系数。

Askadaskii 等发现对玻璃态无定型聚合物, C 和分子结构间有如下关系^[21]:

$$C \sigma = \frac{\sum C_i}{V_w} + \bullet \quad (13)$$

V_w 为结构单元的范德华体积, $\bullet$ 为通用参数(=0.354), C_i 表示原子或键(分子间作用力的各种类型)对应应力光学系数的贡献,此值有表可查。采用式(13)对 PC 的计算结果与实测值基本一致。

研究表明,易极化的基团一般也易于取向,如苯环^[29],含苯环的 PS 和 PC 具有较大的双折射;而脂族聚合物的双折射则较小,如 PMMA 和 OZ-1000(一种具有特殊脂环基的树脂,单体结构为 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$, R 为特殊脂环基)。从结构的观点看,一方面可以通过单体设计来尽量减小固有双折射,如式(14)所示单体聚合后双折射仅为 2nm,非常适于做盘基材料。另一方面也可以通过共混、共聚不同取向材料的方法来消除表观双折射,如 PMMA/PVC 为 82/18 时共混物^[31]双折射为 0。PhMA-MA-MMA-TBPMA(甲基丙烯酸三溴苯酯)四元共聚物^[32]不仅具有 0 双折射,同时具有很好的透光率(92%)和较高的耐热性(维卡软化点 118℃)。此外,改善热塑性材料加工时的流动性,或成型后采取适当的工艺退火,也可在较大程度上减少双折射。



1.7 防射线光学塑料

这种光学塑料主要用于吸收对人体有害的

各种射线,如 UV、IR、X 射线、γ 射线、激光等。一般采用在树脂中引入相应吸收剂的方法,吸收剂将射线吸收后再以热等形式将能量释放出来。

波长在 280~350nm 的紫外光及 400~500nm 的蓝光都对人的眼睛有较大损害^[33]。通常在树脂中填加紫外吸收剂来消除这种危害,文献报道很多^[34,35]。

防 X 射线和 γ 射线树脂在军事和日常生活中都有重要用途,如坦克的防辐射潜望镜、X 光机、电视机、计算机的视保屏等。将 Pb、Ba、Cd、Ga 等金属的不饱和有机酸盐聚合在树脂中是最常采用的方法^[36]。制备这类树脂的关键是怎样在提高金属离子含量的同时,树脂的透光、强度等性能仍可满足使用要求。合成烷基金属化合物型单体或许是一种有效的途径。

红外线的能量较低,一般不会对人体构成危害,但在长期辐照下,会引起眼部的红内外障。树脂中填加红外吸收剂则可消除这种危害,但因红外吸收剂易分解,因而目前文献报道的较少^[3]。

激光具有高能量特性,可在短时间内使人或仪器致盲。防护的方法主要是在树脂中掺入可吸收激光的离子或染料。因为当今激光的波长变化较多,开发一种具有全波段防护能力的材料是不可能的。对于最常见的 1.06 μm 的激光,参考无机玻璃,树脂中引入 Er^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ce^{2+} 离子是比较有效的方法^[37]。

1.8 光致变色光学塑料

玻璃变色镜片是以卤化银的光分解与还原而实现的,这种方法直接用于光学塑料至今未见有成功的报道。变色光学塑料的研究重点目前在于合成有机的光致变色剂,主要是螺吡喃(Spiral Pyran)和螺 噻(Spiral Oxazine)系化合物,多采取聚合过程中混入的方法^[38,39]。

此外,作者认为对具有颜色滤光、荧光、磁性等特殊功能性的光学塑料也是十分值得开发的新型研究领域。

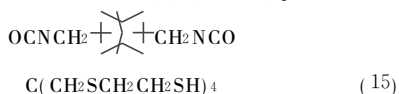
2 光学塑料性能的均衡

普通光学塑料的主要性能包括折射率、色散、双折射、透光率、冲击强度、表面硬度、密度、耐热性、吸湿性等,这些性能全面优良的光学塑料迄今为止还没有一种,也不可能,因为上述的许多性能之间是矛盾的,如折射率和阿贝数或密度、冲击强度和表面硬度或耐热性等,即使现在人们认为性能非常优良的 OZ-1000 光学树脂,也至少存在折光指数较低的缺点。因此在材料的分子设计过程中,首先必须考虑材料的使用范围和场合,针对具体的应用对象来设计材料的结构,以使应用对象要求的某些主要性能达到最好。这样,在材料的设计和制备时就应考虑到性能的均衡。

2.1 折射率与其它性能的均衡

折射率是光学材料最重要的性能,高折光指数光学材料也是当今人们日益追求的目标。为使制件在超薄及减轻质量的同时而不影响其折射能力,提高光学材料的折光指数是最根本的途径。从式(1)可见,为提高折射率,就必须引进极化率较大的基团,或者增加密度。介质的极化率增大,则色散必然变大,影响元件的成像质量。折射率与色散之间的矛盾是材料本身存在的性质,不同材料的差异只是程度的大小,而不能从根本上消除这个矛盾。

然而这并不等于失去了希望。在这个矛盾体的内部总是可以找到极值点,使得到的树脂在具有高折光指数的同时,具有相对最小的色散,人们经过大量的实验发现含有脂环、S、Br 等基团的树脂即具有这种特性。如式(15)所示的两种单体聚合得到的含脂环聚硫代氨基甲酸酯型光学树脂^[15],其 n_d 为 1.62, ν 为 42,热变形温度 120℃,无色透明,且耐候性良好。



近来文献中报道了大量的色散相对较小的,高折光指数光学塑料,几乎在所有的单体中,都

离不开上述 3 种官能团,其中又以含 S 树脂最多,可以说,含 S 光学塑料已成为当今高折光指数、低色散型树脂的代表。

对于光学元件,人们总是希望在性能相同的情况下有较轻的质量,这就要求制备元件的树脂有较小的密度,即轻质材料。然而高折光指数光学塑料,因为引进了大量的杂原子,密度的增加是不可避免的,这就与人们的期望多少有些相背。好在光学塑料比光学玻璃的优点之一就是具有较小的密度,即使折射率很高的树脂其密度也比玻璃小 1 倍以上,况且折射率增加可使元件的厚度变薄,总的效果元件的质量一般还是减轻。因而折光指数与密度之间的矛盾比较容易解决。

由光在介质表面的 Fresnel 反射定率可知^[40],树脂的折光指数越高,被表面反射掉的光线也越多,因而透过光线必然下降,这也是树脂本身固有的性质。当然这个问题已经可以通过表面增透处理比较圆满地解决,所以现在高折光指数光学元件表面一般都有增透膜^[40]。

2.2 强度与其它性能的均衡

可以说,树脂的强度是决定其是否有用的先决条件,不管这种树脂的其它性能多么优良,如果没有一定的强度,则这种树脂也是无法应用的。由前述讨论可知,树脂中含有比较容易旋转的柔性基团(如醚键、酯键)时,树脂的冲击强度较好,然而这些基团却会使树脂的耐热性和硬度下降;交联树脂的耐热性和硬度明显提高,同时也因为交联限制了链段的自由旋转,使链的柔顺性降低,其结果则是树脂的强度下降。

上述矛盾的解决还是要通过设计合理的分子结构,相互均衡这些性能,从而使树脂的强度和耐热性都达到使用标准的要求。经验表明,对于热塑性树脂,应尽量避免主链上含有较大的侧基,同时对称的分子结构比不对称的好,这样的树脂既可以有较好的冲击强度,耐热性也可让人满意;对于交联型树脂,应控制好交联度,给交联点间的链段留有足够的长度以利于基团的旋转,这样,既可以保证树脂有足够的耐热性

及表面硬度,又可以保证树脂的耐冲击强度达到使用要求。

对于交联型树脂,在强度、耐热性以及吸水性都可达到令人满意的情况下,树脂仍然存在着一个较大的缺点,即加工成型工艺较为繁琐。因为是热固性树脂,只能采用一次性模塑加工,不利于大规模工业化生产,制品也不能二次加工,同时需要大量的模具,如 CR-39 树脂。这一缺点是热固性树脂本身固有的性质,改进的方法除设计高性能热塑性树脂外,开发新型成型工艺也许是解决问题的根本途径。

总之,折射率、阿贝数、冲击强度、耐热性是所有光学塑料的最重要性质,因而在设计新型树脂时,这几个因素是首要考虑的性能。

3 结束语

光学塑料发展至今,除了高折光指数是永恒的追求目标外,也逐渐向具有特殊性能及多功能性方向发展,品种和性能的多样化以满足不同领域的应用要求仍是光学塑料未来一段时间内的发展方向。鉴于国外的基础研究及应用开发工作已经远远地走在了我们前头,日本和美国已在我国申请了较多的专利^[17,18,26],因而应引起我国科技工作者的足够重视。为此,研究工作不能停留在 80 年代研究初期仅是对材料的简单合成或改性上,而应该进行更深层次的分子设计合成,这样才能取得具有新颖性、实用性和竞争性的研究成果。

4 参考文献

- 1 Wolpert H D·Photronics Spectra, 1983, (2): 68
- 2 杨淑丽, 阎恒梅·应用光学, 1991, 12(4): 59
- 3 黎新章·光学技术, 1992, (3): 21
- 4 黎新章, 李一龙·光学技术, 1991, (3): 16
- 5 Lorenz Zimmermann, et al·J Mater Res, 1993, 8(7): 1742
- 6 安智珠·聚合物分子设计原理·湖南: 湖南科学技术出版社, 1985

- 7 干福熹等·光学玻璃·第二版·北京: 科学出版社, 1982
- 8 杨淑丽, 阎恒梅·光学技术, 1990, (1): 34
- 9 Suwa Seikosh Co, Ltd·JP, 8228116. 1982
- 10 Suwa Seikosh Co, Ltd·JP, 8228115. 1982
- 11 Yoshinari, Kani, et al·JP, 04300886. 1992
- 12 Hara, Tadashi, et al·JP, 05279479. 1993
- 13 Tanaka, Keiji, et al·JP, 03, 265613. 1991
- 14 Kayanoki, Hisayuki, et al·EP, 524477. 1993
- 15 Kanemura, Yoshinobu, et al·EP, 422836. 1991
- 16 Yagi, Takashi, et al·JP, 0258001. 1990
- 17 永田辉幸等·CN, 89101861(CN, 1020129C) . 1993
- 18 永田辉幸等·CN, 1039429A(EP, 351073) . 1990
- 19 Weast RC, Ed· Handbook of Chemistry and Physics· Cleveland: The Chemical Rubber Co, 1971
- 20 Sugiyama, Tokuhide, et al·JP, 04255716. 1992
- 21 Van Krevelen D W· Properties of Polymers· 3rd Ed, Elsevier Science Publishers B V, 1990
- 22 Doi, Toru, et al·JP, 0450210. 1992
- 23 Yukioka, Satoshi et al·JP, 05117334. 1993
- 24 Sasagawa, Katsuyoshi, et al·JP, 05320301. 1993
- 25 Suzuki, Yoriyuki, et al·JP, 03141249. 1991
- 26 铃木顺行等·CN, 1048392A. 1991
- 27 文森特·麦布赖尔蒂等·CN, 1055069A. 1991
- 28 Makabe, Takashi et al·JP, 05277173. 1993
- 29 郑武成等·光学塑料及其应用·北京: 地质出版社, 1993. 32
- 30 Oshima, Kensho, et al·JP, 0381319. 1991
- 31 Shigematsu, Kazuyoshi, et al·JP, 60188426. 1985
- 32 Hasegawa, Teruo, et al·JP, 0386712. 1991
- 33 黎新章·应用光学, 1990, 11(4): 49
- 34 Sasagawa, Katsuyoshi, et al·JP, 0196208. 1989
- 35 Hirose, Yoshiro, et al·DE, 3832111. 1989
- 36 Suwa Seikosh Co, Ltd·JP, 81145910. 1981
- 37 曹志峰编著·特种光学玻璃·北京: 兵器工业出版社, 1993. 179
- 38 Effer, Erhard, et al·DE, 4127810. 1993
- 39 Machida, Katsuichi, et al·JP, 03200792. 1991
- 40 Musikant Solomon·Optical materials: An Introduction to Selection and Application· New York: MARCEL DEKKER, INC, 1985
- 41 高长有等·高分子通报, 1996, (2): 120

(下转第 47 页)

36

Mazolyasni K S, West R, David L D·J Am Ceram Soc, 1978, 61:504

37

Daniel A F, Ruth Petersen, Ben-zhong Tang, et al· 1993, 34(1) :328

38

Robert J P, Devglder Nathalie, Guerin Christian, et al· Organometallics, 1994, 13:3194

39

Ralkers Ron, Lough A J, Manners I, et al· J Am Chem Soc, 1994, 116(2) :797

40

Kita Hidenor 日本公开特许, 04, 342, 487 .1992

41

Orchinnikov A A, Spektor V N, Kamariskii B A, et al· Dokl Akad Nouk·SSSR, 1991, 317(1) :157

42

West R·J Organomet Chem, 1986, 300:327

43

Brefart J L, Corriu J P, Guerin G C, et al· Organometallics, 1992, 11:2500

44

Usuki A, Murase M· 日本公开特许, 62, 59, 632. 1987

45

Nishida Ryoichi, Kawasaki Shinnichi· 日本公开特许, 05, 275, 695 .1993

46

Mori Shigeru· 日本公开特许, 06, 128, 488. 1994

47

Nashizawa Hideyuki· Eur Pat Appl· E P, 528, 662. 1993

48

Kepler R G· Applied Physics Lett, 1993, 63(11) :1552

49

Fujino M· Chem Phys Lett, 1987, 136:452

50

Tsukamoto Koji· 日本公开特许, 04, 289, 867. 1992

51

Yokoyama Masaaki· 日本公开特许, 06, 19, 169. 1994

52

Miller R D· Polym News, 1987, 12(11) :330

53

李高全· 高分子材料科学与工程, 1993, 3:1

54

Miller R D, et al· Chemical Review, 1989, 89(6) :1400

55

Calert J· Vac Sci Technol, B1993 11(6) :2155

56

Kajizar K· J App Phys, 1986, 60(9) 11:3040

57

Sato Ryuji· 日本公开特许, 04, 311, 728. 1992

58

Nakano· 日本公开特许, 06, 73, 183. 1993

59

Jan K, Herrema, Jarjen Wildeman, Reinie H, Wieringa, et al· Polym Prepr, 1993, 34, 1:282

60

Kin Ishi· 日本公开特许, 05, 343, 184. 1993

61

Trommsdorff H P, Zeigler J M, Hochstrasser R M· J Chem Phys, 1988, 89:4440

Recent Progress in Study of Polysilane(1)

——Synthesis and Application of Polysilane

Cao Qing, Lu Yun, Xue Qi

(*Department of polymer Science and Engineering College of Chemistry and Chemical Engineering ,Nanjing University, Nanjing 210093*)

Summary Since the synthesis of soluble polysilane, the research of polysilanes has been a hot subject· The recent development of synthesis and application of polysilanes is summarized in this paper·

Key words Polysilane, Synthesis, Application, Ring-open polymerization, Dehydrogenative coupling

(上接第64页)

The Research Developments of Optical Plastics

Gao Changyou^a, Yang Bai^b, Shen Jiacong^b, Yi Xiaosu^a

(*a:Department of Polymers, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

(*b:Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023*)

Summary The main research direction of optical plastics at present is summarized according to the relationship between structure and properties· The new kinds materials which have the properties of high refractive index, high heat-resisting or other function are introduced in detail· The significance of balance on properties to application is pointed out·

Key words Optical plastics, Research direction, Balance on properties