

高折光指数聚合物研究进展

陈 爽, 杨晓明, 屠迎锋*

(苏州大学材料与化学化工学部, 苏州 215123)

摘要:高折光指数聚合物材料因为质量轻、柔韧性好、抗冲强度高、易于加工等优异的性能在光学和光电子领域实现了广泛的应用。聚合物的折光指数主要由其化学结构决定, 芳环、含硫基团、除氟元素以外的卤素、金属元素和富勒烯等具有较大的可极化程度, 能够有效提高聚合物的折光指数, 通过合理的分子设计可以实现对聚合物折光指数的调控。因此, 了解和熟悉化学结构与折光指数的关系对于合成高折光指数聚合物具有重要的指导意义。本文主要介绍设计合成高折光指数的聚合物的基础理论, 以及近些年来高折光指数聚合物的研究进展。

关键词:折光指数; 聚合物; 阿贝数

引言

进入 20 世纪以来, 光学在照明、通讯、信息存储、图像显示等领域的应用获得了飞速的发展和广泛的普及, 极大地影响和改变了人类的生产生活方式。要实现光学应用, 离不开光学材料的支持。不同的光学应用, 对材料的性能要求也各异, 其中材料的折光指数性能常常是光学设计及应用中最先要被考虑的因素之一。折光指数, 也被称作折光率, 是材料的基本属性之一, 决定了光在材料中的传播速度和方向。在相同的折光效果时, 折光指数更高的材料可以有效降低光学元件的厚度与曲率, 从而使光学仪器轻量化和小型化。高折光指数聚合物材料因为具有密度低、柔韧性好、抗冲强度高、易于加工成型、价格低廉等优点, 成为近些年来研究的热点。折光指数的高低是一个相对的概念, 没有明确的界限, 对于聚合物材料而言, 折光指数一般在 1.30~1.70 之间^[1], 所以折光指数高于 1.60 的聚合物常常被归类为高折光指数聚合物^[2]。材料的折光指数一般是随着光波长的增大而减小的, 如果没有特别的说明, 一般是指波长在 589nm 处的折光指数。高折光指数聚合物材料目前的主要应用有树脂镜片^[3]、感光元件微透镜^[4]、LED 封装材料^[5]、浸没式光刻胶^[6]、抗反射涂层^[7]等。本文主要介绍近些年来高折光指数聚合物材料 (intrinsic polymers) 的研究近况, 不包含以聚合物为基体、无机纳米粒子为填料的纳米复合材料 (nanocomposite), 主要内容包括高折光指数聚合物分子设计理论与具体的实例, 并且对其未来的发展趋势进行了展望。

1 高折光指数聚合物的设计

材料的折光指数跟它的堆积密度和可极化度有关, 一般来说, 高的密度和高的可极化程度使材料的折光指数增大^[8,9]。材料的可极化度与三种类型的极化有关, 分别是电子极化、原子极化、偶极矩极化, 其中电子极化最容易发生, 随外电场的响应时间最短, 原子极化和偶极矩极化因为原子核和偶极矩的质量很大, 随外电场响应时间很长。对于固体材料, 在光作用频率内只有电子极化发生, 因此电子可极化程度对于聚合物折光指数有着较大的影响^[10]。聚合物电子可极化程度越大, 如含有更多的 π 电子, 其折光指

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.10.012

收稿: 2015-06-15; 修回: 2015-07-01;

基金项目: 国家自然科学基金 (21074079, 21274099);

作者简介: 陈爽 (1989—), 男, 硕士, 研究方向为富勒烯聚合物;

* 通讯联系人, E-mail: tuyingfeng@suda.edu.cn.

数也就越大。芳族聚合物相比于脂肪族聚合物含有更大的堆积密度、更大的可极化程度,其折光指数相应就更高。共轭结构的引入能增加可极化度,增大折光指数;高原子序数元素的引入,能够增加聚合物密度,继而增大折光指数。

Lorentz-Lorenz 公式可以用来预测聚合物的折光指数^[11],如公式(1)所示:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\rho}=R_L=\sum_{j=1}^Jk_jR_j$$

(1)

公式(1)中, n 是聚合物的折光指数, M 是聚合物重复单元的摩尔分子质量, ρ 是聚合物的密度, R_L 是重复单元的摩尔折光指数,它由重复单元中各原子或者基团的摩尔折光指数相加求和得到。 R_j 为不同原子或基团对应的摩尔折光指数, J 为原子或基团的种类数目, k_j 为相同种类原子或基团的个数。摩尔折光指数是衡量物质可极化程度的一个物理参数,可极化程度越大,摩尔折光指数越高。不同原子或基团对应的摩尔折光指数如表 1 所示。

公式(2)可由公式(1)推演得到:

$$n=\sqrt{\frac{1+2(\rho R_L/M)}{1-(\rho R_L/M)}}=\sqrt{\frac{1+2(R_L/V_M)}{1-R_L/V_M}}$$

(2)

从公式(2)中可以发现重复单元的摩尔折光指数越大,密度越大,摩尔体积越小,聚合物的折光指数就越大。结合表 1 中的数据,芳环、除氟元素以外的卤素、硫元素的引入可以有效地提高摩尔折光指数,因此在分子结构中引入上述原子或基团可以增加聚合物的折光指数。分子结构相似时,结晶聚合物比非晶聚合物有更大的密度,堆砌更加紧密,摩尔体积更小,因此前者的折光指数要比后者大。

表 1 不同原子或基团在 589 nm 处的摩尔折光指数 R_j ^a
Table 1 Molar refraction increments R_j of different polymer substructures at sodium D line (589nm)^a

原子或基团	摩尔折光指数 R_j (cm ³ /mol)	原子或基团	摩尔折光指数 R_j (cm ³ /mol)
H	1.100	OH	2.551
C	2.418	CO ₂	6.289
O(ether)	1.625	NO ₂	6.662
S	8.07	NH ₂	4.355
Br	8.897	CN	5.528
Cl	6.045	C ₆ H ₅ (arom)	25.824
I	13.90	<i>p</i> -C ₆ H ₄ (arom)	25.235
F	0.898	C ₆ H ₃ (arom)	24.785
C ₆₀ ^b	228.76	C ₁₀ H ₈ (Naphthalene) ^b	44.09

注:a.如果没有特别说明,数据来自于参考文献[12];b.数据来自于网站: <http://www.lookchem.com>。

材料的光学色散性能也是材料被用作光学元件时需要被考虑的因素之一,如果光学色散较大,则会影响光的聚焦与偏振。光学色散可以通过阿贝数(ν_D)来衡量。公式(3)是阿贝数(ν_D)的计算公式:

$$\nu_D=\frac{n_D-1}{n_F-n_C}$$

(3)

式中, n_D 、 n_F 、 n_C 分别是 589.3nm、486.1nm 和 656.3nm 处的折光指数。阿贝数越大,光学色散越小。一般而言,聚合物折光指数越高,阿贝数越小,光学色散越大($n>1.70$ 时, $\nu_D<20.0$)^[13]。所以常常需要在折光指数与光学色散之间寻找平衡点。

以上是设计合成高折光指数的聚合物的理论基础,可以通过 Lorentz-Lorenz 公式为指导,在聚合物中引入高摩尔折光指数的原子或基团,从而制备得到高折光指数的聚合物。下面对近些年来常见的高折光指数聚合物进行介绍。

2 高折光指数聚合物的制备

合成高折光指数聚合物最主要的方法是在聚合物的化学结构中引入可极化程度较大(高摩尔折光指数)的原子或基团,可以在聚合物分子的主链结构中引入,也可以在侧链结构中引入。因此,更基础的是需要设计选择具有高摩尔折光指数结构的单体,如含有芳环或其它不饱和结构的单体,富含可极化程度很大的硫、溴等元素的单体等;然后选择合适的聚合反应,合成制备高折光指数的聚合物。高折光指数的聚合物一般有共轭聚合物、含硫聚合物、含除氟元素以外的卤素聚合物、含磷聚合物、金属有机聚合物以及富勒烯聚合物。

2.1 共轭聚合物

共轭聚合物有很多容易发生离域的 π 电子,整个分子链形成一个庞大的共轭体系,具有很大的可极化度,因此共轭聚合物都有很高的折光指数。Jenekhe 等^[14,15]地研究了共轭聚合物的折光指数,特别是聚亚胺,如图 1 所示。它们在 589nm 处的折光指数在 1.80~2.30 之间,远远高于非共轭聚合物的折光指数。共轭结构的破坏会降低可极化程度,从而使得折光指数减小。

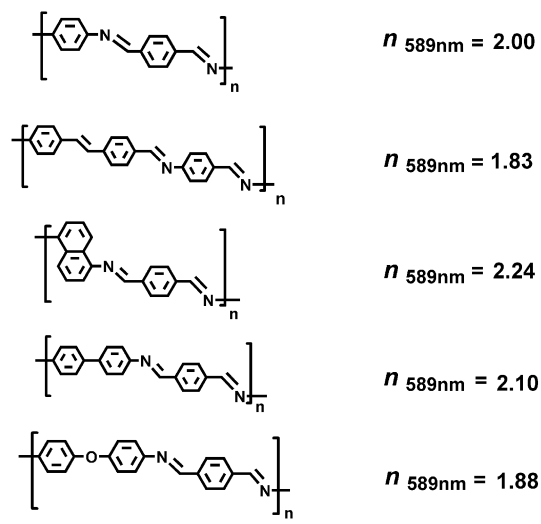


图 1 不同结构的共轭聚亚胺及其折光指数
Figure 1 Conjugated polyimines and their corresponding refractive indices

共轭聚合物在普通有机溶剂中的溶解性差,在可见光范围内有很大的吸收,以及光学色散较大($\nu_D < 10$),这些特点限制了它们的应用,特别是光学透镜领域的应用。虽然存在以上一些缺点,但是共轭聚合物在非线性光学^[16]、光波导器件^[17]、有机太阳能电池^[18]和传感器^[19]等领域有着非常重要的应用,合成高折光指数的共轭聚合物仍然具有广泛的研究意义。

最近,唐本忠等^[20]合成了一类以三苯胺为中心的聚对苯撑乙炔类超支化共轭聚合物,如图 2 所示。因为具有较多的苯环,并且形成了大的共轭体系,使得这三种超支化聚合物都有很高的可极化度。同时共轭聚合物分子间较强的 π - π 相互作用使材料具有较高的堆积密度。两种因素共同作用使得聚合物具有很高的折光指数,三种超支化聚合物的折光指数在 633nm 处的折光指数都要高于 1.70, *hb-P1/4* 在 589nm 处折光指数能达到 1.86。此外, *hb-P1/2* 和 *hb-P1/3* 经过紫外照射后,1550nm 处的折光指数在分别减少 0.0883 和 0.0322,主要原因是共轭结构的破坏使得可极化程度降低。

2.2 含硫高折光指数聚合物

硫原子具有很大的摩尔折光指数,可极化程度比较大,因此聚合物中引入含硫元素的化学基团可以提高其折光指数。常见的含硫取代基有线性的硫醚和砜,以及环状的噻吩、噻蒎等。日本化学家 Ueda

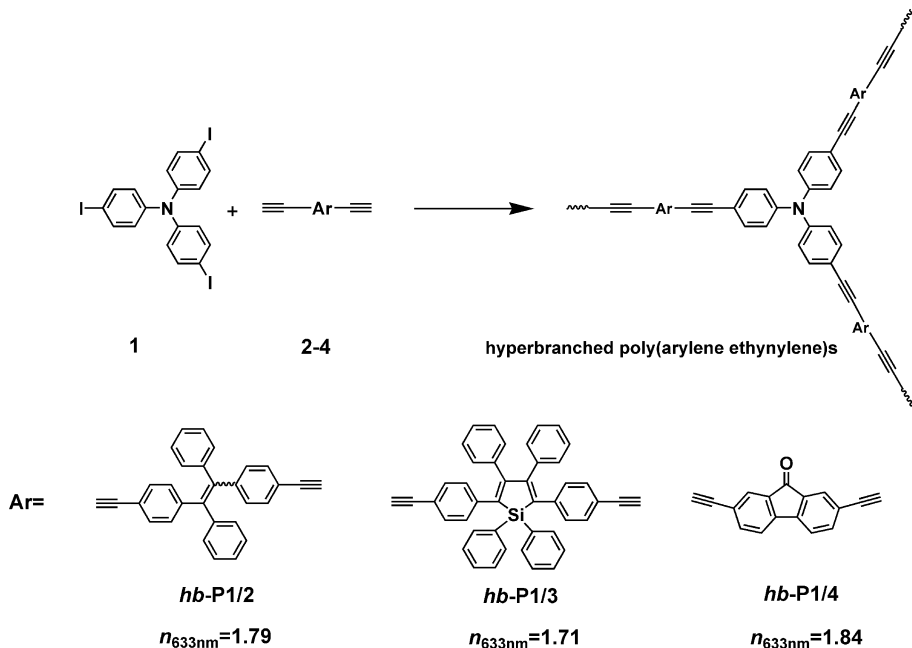


图 2 聚对苯撑乙炔类超支化共轭聚合物及其折光指数

Figure 2 Conjugated hyperbranched poly(arylene ethynylene)s and their corresponding refractive indices

等^[21~26]对含硫高折光指数聚合物进行了全面深入的研究,特别是系统地研究了含硫聚酰亚胺。他们考察了不同的含硫量、含硫基团对于聚酰亚胺折光指数的影响,如图 3 和表 2 所示。

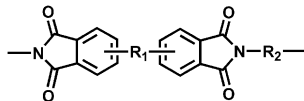


图 3 表 2 中不同化学结构的聚酰亚胺的结构通式

Figure 3 General structure of sulfur-rich polyimides presented in table 2

这类含硫聚酰亚胺折光指数一般在 1.70~1.80 之间,而且总体规律是随着含硫量的增加,聚合物的折光指数增加,但含硫量也不是唯一的影响因素,分子的堆砌密度、其它基团的摩尔折光指数也影响着折光指数。此外,大部分的含硫聚酰亚胺在 500nm 以后有着较大的透光性,10 μ m 厚度的薄膜能有 80% 以上的光透过率,这使其在光学透镜方面有较大的应用价值。

最近,Pyun 等^[27,28]利用反向硫化的方法,合成了含硫量极高的聚合物。硫单质在常温下以环状 S₈ 的形式存在,当升温至 159℃ 以上开环形成双自由基链。在 185℃ 硫的熔融本体中加入 1,3-二异丙基苯 (DIB) 进行共聚,自由基聚合得到不同含硫量的共聚物,如图 4 所示。这些不同含硫量的聚合物具有很高的折光指数,当含硫量在 80% 时,其折光指数高达 1.86。这类聚合物在近红外和远红外具有很好的透明性,在红外照相、光纤通讯方面具有潜在应用。

含硫脂肪族环状结构的引入可以有效地减小材料的光学色散,同时仍然可以使聚合物材料保持较高的折光指数。Ueda 等^[29~32]对于高阿贝数的含硫聚合物也有深入的研究,他们把脂肪环、砒基引入聚合物中,合成了一系列的高阿贝数的含硫聚合物,如表 3 所示。常见的被用于镜片的聚合物材料主要有聚甲基丙烯酸酯($n_{589\text{nm}}=1.491$, $\nu_D=59.2$)、聚苯乙烯($n_{589\text{nm}}=1.592$, $\nu_D=30.5$)和聚碳酸酯($n_{589\text{nm}}=1.585$, $\nu_D=29.1$)等^[33]。聚甲基丙烯酸甲酯虽然阿贝数很高,即光学色散小,但是折光指数低,制作成镜片时需要很大的厚度;聚苯乙烯和聚碳酸酯虽然折光指数要高了 0.1,但是光学色散变大较多。高阿贝数的含硫聚合物如果能够解决热稳定性、半结晶性等问题,有望在镜片领域实现较大的应用。

表 2 高折光指数的含硫聚酰亚胺

Table 2 Structures and refractive indices of sulfur-rich polyimides

R ₁	R ₂	S/%	n _{633nm}	数据来源
		19.8	1.731	21
		19.2	1.716	21
		19.9	1.741	21
		22.4	1.743	21
		19.3	1.746	22
		20.5	1.748	22
		28.5	1.769	23
		15.0	1.726	24
		20.5	1.758	25
		23.0	1.752	26
		30.1	1.768	26

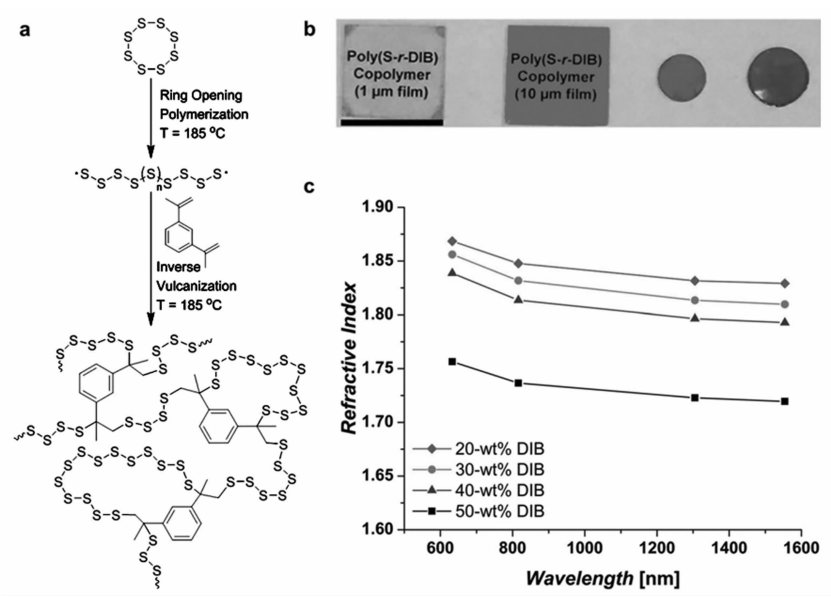


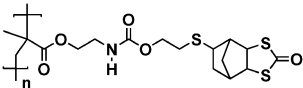
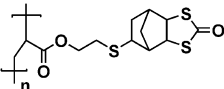
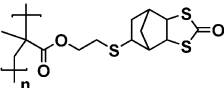
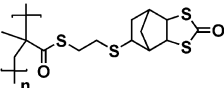
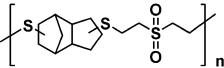
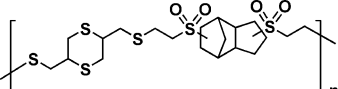
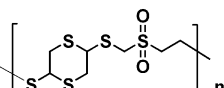
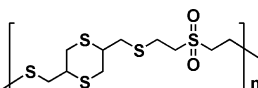
图 4 硫单质(S₈)与 1,3-二异丙基苯(DIB)共聚制备高折光指数聚合物

Figure 4 The copolymerization of S₈ with 1,3-diisopropenylbenzene (DIB) to form poly(sulfur-random-1,3-diisopropenylbenzene) copolymer

(Reprinted with permission from reference [28], Copyright 2014, *Advanced Materials*)

表 3 高阿贝数的含硫聚合物

Table 3 Surfur-containing high refractive index polymers with high Abbe number

含硫聚合物	$n_{589\text{nm}}$	ν_D	数据来源
	1. 59	42. 9	29
	1. 62	40. 2	29
	1. 61	44. 5	29
	1. 64	42. 1	29
	1. 61	48. 0	30
	1. 63	45. 8	30
	1. 69	48. 6	31
	1. 65	42. 6	32

2.3 含卤素高折光指数聚合物

除氟元素外的卤族元素加入可以有效地提高聚合物的折光指数,主要原因是卤族元素电子云密度较大,可极化程度变大。这里值得一提的是,如果化学结构中引入氟原子,将会降低聚合物的折光指数,原因是氟原子电负性较大,C—F 键相比于 C—H 键其电子可极化程度更小,且相互之间会有斥力,使得堆砌更疏松,堆积密度减小,因此绝大部分的低折光指数聚合物都是含氟聚合物^[10,11]。

Mins 和 Guadiana^[34]系统地研究了分子结构中溴和碘的含量对于甲基丙烯酸酯接枝聚合物折光指数的影响,如图 5 所示。他们发现含碘的比含溴的折光指数更大;溴或碘的相对含量越高,折光指数也越大。

卤素聚合物具有好的阻燃性,但是其光稳定性差,而且还有潜在的环境污染问题,因此高折光指数的卤素聚合物研究与应用较少。

2.4 含磷高折光指数聚合物

磷元素具有较高的电子极化度,含磷聚合物也因此具有较高的折光指数。此外,含磷聚合物往往有较高的透明度、耐燃性,在树脂镜片方面有商业应用。

如图 6 所示,Allcock 等^[35]通过先开环聚合,再进行高分子侧链取代的方法合成了线性的聚磷腈,聚磷腈主链为无机的磷氮键,使得聚合物分子间排列紧密,而且聚合物侧链引入高摩尔折光指数的苯基或萘基,最终使得聚合物的折光指数高于 1. 70。他们还发现聚磷腈薄膜在可见光范围内具有很好的光透明性。

Allcock 对于聚磷腈材料有着较为深入的研究^[36],无机的磷氮键骨架相比于碳碳键可极化程度更

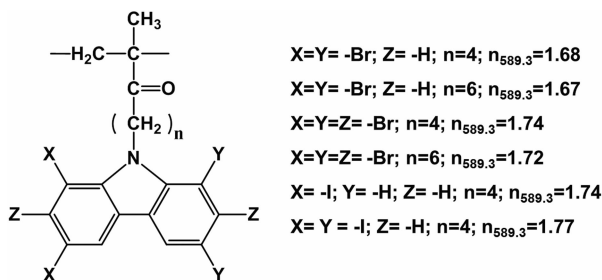


图 5 卤素取代的聚甲基丙烯酸酯类接枝聚合物

Figure 5 Structures of halogen-substituted polymethacrylates

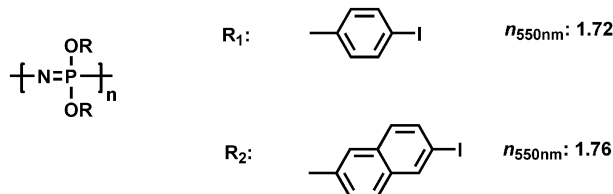


图 6 含磷高折光指数聚合物:聚磷腈

Figure 6 Phosphorus-containing HRIPs: polyphosphazenes

高,因此聚磷腈有较高的折光指数。2010 年他们合成了一类同时含有硫和磷腈结构的聚合物^[37],如图 7 所示。因为具有大量的磷氮键和硫原子,合物在 589nm 处的折光指数能达到 1.65,同时分子内含有很多环状结构,其具有较小的光学色散,阿贝数为 39。

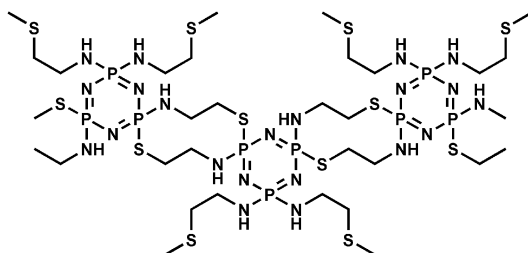


图 7 高折光指数的环状磷腈聚合物

Figure 7 Structure of cyclomatrixpolyphosphazene

McGrath 等^[38]通过缩合聚合合成了芳族聚磷酸酯,如图 8 所示,聚磷酸酯与聚碳酸酯有相似的化学结构,但折光指数高了 0.02,如果双酚 A 结构换成联苯结构后,折光指数能增加 0.04。聚磷酸酯的光透明性比聚碳酸酯更好,同时又具有耐燃性,使其具有较大的商业应用价值。

2.5 有机金属高折光指数聚合物

金属元素一般含有较大的比重,在有机溶剂中溶解性差和带有颜色,这些性质限制了其在高折光指数聚合物材料中的应用。但最近研究发现有机金属聚合物除了折光指数高之外,还具有成膜性好、光学色散小等优点。

Manners 等^[39]合成了一系列具有高折光指数的聚合物——聚二茂铁和聚二茂铁硅烷,如图 9 所示。他们通过改变取代基以及主链中的元素获得了不同折光指数的聚二茂铁聚合物,折光指数范围为 1.60~1.74。他们还发现此类聚合物具有很小的光学色散($\nu_D=23\sim30$),为分子设计合成高折光指数聚合物提供了新的思路。

唐本忠等^[40]在 2007 年报道了一类含钴超支化聚合物,如图 10 所示。这类聚合物在 600~1700nm

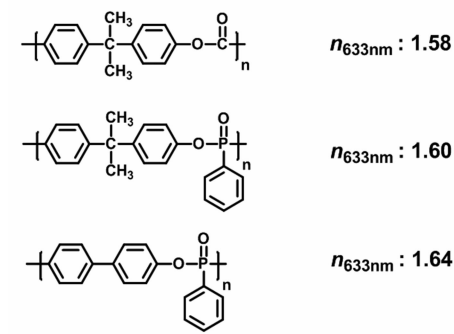


图 8 含磷高折光指数聚合物:聚磷酸酯
Figure 8 Phosphorus-containing HRIPs: polyphosphonates

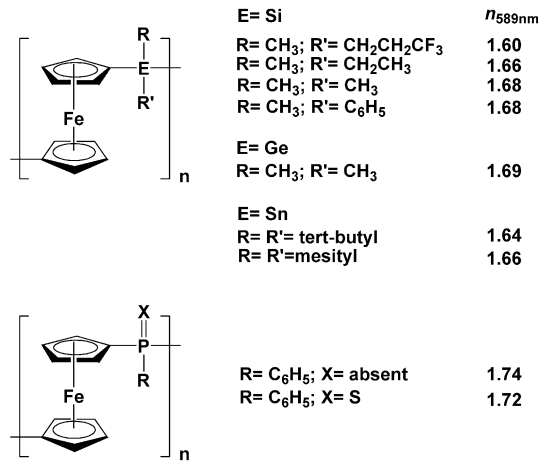


图 9 有机金属聚合物:聚二茂铁及其折光指数
Figure 9 Organometallic HRIPs: polyferrocenes and their corresponding refractive indices

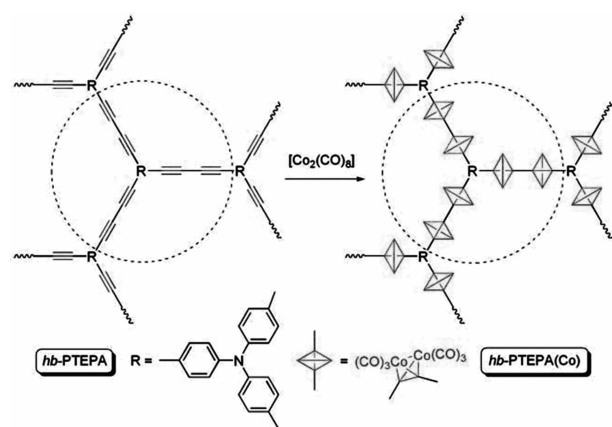


图 10 高折光指数的含钴超支化聚合物
Figure 10 High refractive index cobalt-containing polymer
Reprinted with permission from reference[40], Copyright 2007, *Chemical Communications*.

波段内折光指数为 1.813~1.713,且在长波范围内有较好的透明度和较小的光学色散。

最近,Stiegman 等^[41]利用硫醇-烯烃偶联反应将金属元素锗、锡引入聚合物中,如图 11 所示。多官能团结构的单体以及高效的硫醇-烯烃偶联反应使得材料具有很高的交联度,从而具备较高的硬度和强

度。聚合物化学结构中较多的 S、Si、Ge 和 Sn 元素使得材料具有较高的折光指数($n=1.590\sim1.703$),同时其光学色散也较小($\nu_D=24.3\sim45.0$)。这类材料还具有较高的透明度和均一性,能制作成透镜。

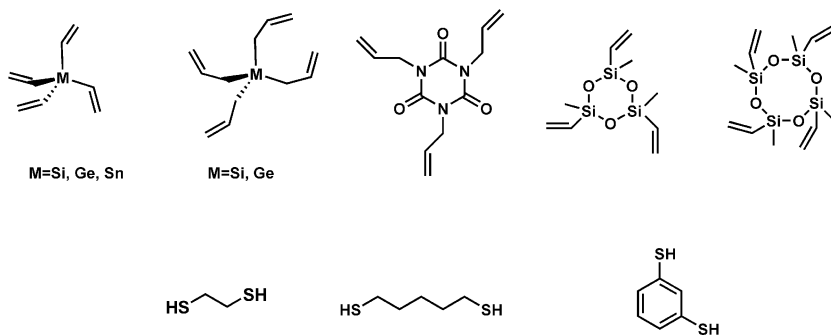


图 11 多烯类单体和双硫醇的化学结构

Figure 11 Vinyl, allyl and dithiol monomers used in thiol-ene coupling reactions

2.6 C₆₀富勒烯聚合物

C₆₀富勒烯是由 60 个碳原子所构成的球形 32 面体的空心笼状结构,分子内外表面有 60 个 π 电子, C₆₀富勒烯独特的化学结构赋予其特殊的光、电、磁等物理性质,已被广泛应用在有机太阳能电池^[42,43]、催化剂^[44]、信息存储^[45]等领域。最近,作者课题组^[46]合成了一类新型的高折光指数聚合物——C₆₀富勒烯聚酯,如图 12 所示。相比于普通聚酯,其折光指数有很大的提高,在 589nm 处三种富勒烯聚合物的折光指数在 1.75~1.79 之间,而普通聚酯的折光指数只有 1.52。这是由于 C₆₀富勒烯具有大的共轭 π 电子体系,引入聚合物后可极化度增加,提高了聚酯的折光指数。此外,长柔性侧链的引入保证了聚合物在有机溶剂中有较好的溶解性能,加工性能变好。

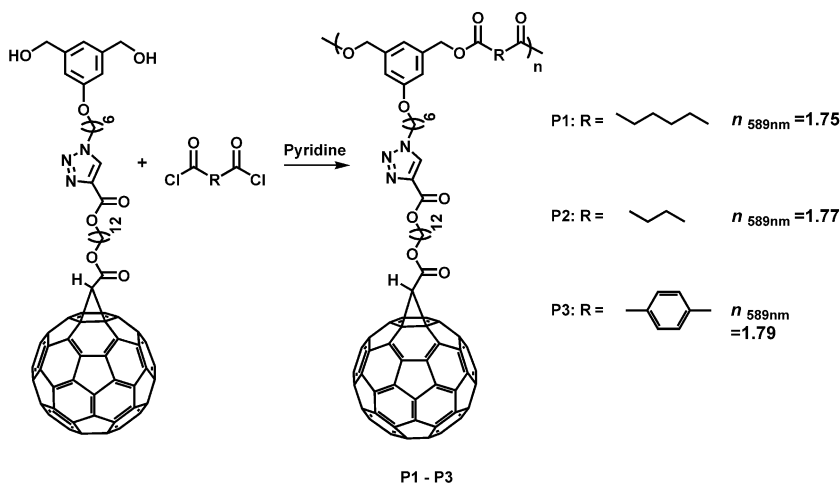


图 12 侧链型 C₆₀富勒烯聚酯的化学结构及其折光指数

Figure 12 Side-chain fullerene polyesters and their corresponding refractive indices

C₆₀富勒烯小分子固体的折光指数为 2.20,富勒烯含量的提高能够增加聚合物的折光指数,但是会使聚合物的溶解性能、加工性能变差,因而不能任意增加 C₆₀富勒烯含量来提高聚合物的折光指数。最近,我们正在研究改变聚酯主链的化学结构来获得折光指数更高的聚合物,并且得到了折光指数达到 1.86 的富勒烯聚酯,相关的研究工作正在进行中。

3 总结与展望

本文对近年来合成的高折光指数的聚合物进行了介绍和归纳总结,合成的主要途径是在聚合物的化

学结构中引入可极化程度较大的原子或基团,主要包括富含 π 电子的芳环、芳杂环或 C_{60} 富勒烯,磷、硫、溴、碘等可极化程度较大的杂原子,以及具有很大电子云密度的金属元素,并且可以通过其含量的改变调节聚合物的折光指数。但是从以上的介绍中可以发现:除了共轭聚合物以外,其它聚合物的折光指数一般都要小于 1.80,而共轭聚合物对可见光有很大的吸收、溶解性差等限制了其在光学透镜领域的应用。因此,在今后的高折光指数聚合物研究中,制备折光指数更高、光学色散较小、透明度较高的非共轭聚合物仍然是研究的热点与难点。

虽然高折光指数的聚合物已经在树脂镜片、感光元件微透镜、LED 封装材料、浸没式光刻胶、抗反射涂层、光波导器件等方面得到了广泛的应用,但是随着光学和光电子器件的精密化和微型化,对于聚合物材料的性能要求也越来越高,除了更高的折光指数与更小的光学色散等光学性能外,对其热稳定性、光稳定性、抗氧化性和机械性能等都有苛刻的要求。通过分子设计研究结构与光学性能以及其它性能的关系依然是最基础最重要的研究手段。我们相信越来越多的高折光指数聚合物将会通过分子设计的方法被合成出来,特定的结构带来特定的性能,从而实现不同的光学或光电子应用。

参考文献:

- [1] Seferis J C, In *Polymer Handbook*, 4th ed.; Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A, Abe A, Bloch D R, Eds.; John Wiley & Sons, Inc.; New York, 1999.
- [2] Liu J G, Ueda M. *J Mater Chem*, 2009, 19, 8907.
- [3] Sultanova N, Kasarova S, Nikolov I. *Acta Phys Pol A*, 2009, 116, 585.
- [4] 刘金刚, 李卓, 杨海霞, 杨士勇. *高分子学报*, 2008, 1, 460.
- [5] Mosley D W, Auld K, Conner D, Gregory J, Liu X Q, Pedicini A, Simon E S. *Proc SPIE*, 2008, 6910, 691017.
- [6] Matsumoto K, Costner E A, Nishimura I, Ueda M, Willson C G. *Macromolecules*, 2008, 41, 5674.
- [7] Krogman K C, Druffel T, Sunkara M K. *Nanotechnology*, 2005, 16, S338.
- [8] Hougham G, Tesoro G, Viehbeck A, Chapple-Sokol J D. *Macromolecules*, 1994, 27, 5964.
- [9] Hougham G, Tesoro G, Viehbeck A. *Macromolecules*, 1996, 29, 3453.
- [10] Ma H, Jen A K Y, Dalton L R. *Adv Mater*, 2002, 14, 1339.
- [11] Groh W, Zimmermann A. *Macromolecules*, 1991, 24, 6660.
- [12] van Krevelen D W. In *Properties of Polymers*, 4th ed.; Elsevier: Amsterdam, 2009.
- [13] Dislich H. *Angew Chem*, 1979, 91, 52.
- [14] Yang C J, Jenekhe S A. *Chem Mater*, 1994, 6, 196.
- [15] Yang C J, Jenekhe S A. *Chem Mater*, 1995, 7, 1276.
- [16] Chen G, Mukamel S. *J Am Chem Soc*, 1995, 117, 4945.
- [17] Campoy-Quiles M, Heliotis G, Xia R D, Ariu M, Pintani M, Etchegoin P, Bradley D D C. *Adv Funct Mater*, 2005, 15, 925.
- [18] Cheng Y J, Yang S H, Hsu C S. *Chem Rev*, 2009, 109, 5868.
- [19] Samuel W, Thomas III, Guy D J, Timothy M S. *Chem Rev*, 2007, 107, 1339.
- [20] Yuan W Z, Hu R, Lam J W Y, Xie N, Jim C K W, Tang B Z. *Chem Eur J*, 2012, 18, 2847.
- [21] Liu J G, Nakamura Y, Suzuki Y, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M. *Macromolecules*, 2007, 40, 7902.
- [22] Liu J G, Nakamura Y, Suzuki Y, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45, 5606.
- [23] You N H, Suzuki Y, Yorifuji D, Ando S, Ueda M. *Macromolecules* 2008, 41, 6361.
- [24] Terraza C A, Liu J G, Nakamura Y, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46, 1510.
- [25] Liu J G, Nakamura Y, Terraza C A, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209, 195.
- [26] Fukuzaki N, Higashihara T, Ando S, Ueda M. *Macromolecules* 2010, 43, 1836.
- [27] Chung W J, Griebel J J, Kim E T, Yoon H, Simmonds A G, Ji H J, Dirlam P T, Glass R S, Wie J J, Nguyen N A, Guralnick B W, Park J, Somogyi A, Theato P, Mackay M, Sung Y E, Char K, Pyun J. *Nat Chem*, 2013, 5, 518.
- [28] Griebel J J, Namnabat S, Kim E T, Himmelhuber R, Moronta D H, Chung W J, Pyun J. *Adv Mater*, 2014, 26, 3014.
- [29] Okutsu R, Ando S, Ueda M. *Chem Mater*, 2008, 20, 4017.
- [30] Suzuki Y, Higashihara T, Ando S, Ueda M. *Macromolecules*, 2012, 45, 3402.
- [31] Okutsu R, Suzuki Y, Ando S, Ueda M. *Macromolecules*, 2008, 41, 6165.

[32] Suzuki Y, Higashihara T, Ando S, Ueda M. Polym J, 2009, 41, 860.

[33] Sultanova N, Kasarova S, Nikolov I. Acta Phys Pol A, 2009, 19, 585.

[34] Minns R A, Gaudiana R A. J Macromol Sci Pure Appl Chem, 1992, 29, 19.

[35] Olshavsky M A, Allcock H R. Macromolecules, 1995, 28, 6188.

[36] Allcock H R. Curr Opin Solid State Mater Sci, 2006, 10, 231.

[37] Fushimi T, Allcock H R. Dalton Trans, 2010, 39, 5349.

[38] Shobha H K, Johnson H, Sankarapandian M, Kim Y S, Rangarajan P, Baird D G, McGrath J E. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39, 2904.

[39] Paquet C, Cyr P W, Kumacheva E, Manners I. Chem Commun, 2004, 234.

[40] Häubler M, Lam J W Y, Qin A, Tse K K C, Li M K S, Liu J, Tang B Z. Chem Commun, 2007, 2584.

[41] Bhagat S D, Chatterjee J, Chen B, Stiegman A E. Macromolecules, 2012, 45, 1174.

[42] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, Wudl F. Science, 1992, 258, 1474.

[43] He Z, Zhong C, Su S, Xu M, Wu H, Cao Y. Nat Photon, 2012, 6, 591.

[44] Braun T, Wohlers M, Belz T, Nowitzke G, Wortmann G, Uchida Y, Schlögl R. Catal Lett, 1997, 43, 167.

[45] Xia A D, Wada S, Tashiro H. Appl Phys Lett, 1998, 73, 1323.

[46] Yan H, Chen S, Lu M, Zhu X, Li Y, Wu D, Tu Y, Zhu X. Mater Horiz, 2014, 1, 247.

Recent Developments in High Refractive Index Polymers

CHEN Shuang, YANG Xiao-ming, TU Ying-feng*

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: High refractive index polymers (HRIPs) have been widely utilized in optical and optoelectronic devices due to their advantages of light weight, flexibility, high impact strength and easy processing. The refractive indices of polymers mainly depend on their chemical structures. Introducing highly polarizable atoms or groups such as aromatic rings, sulfur-containing groups, halogens (except fluorine), organometallic moieties, and fullerenes into the polymers can efficiently enhance their refractive indices. Therefore, the refractive index value of a polymer can be tuned in the way of molecular tailoring, which provides good insight in developing new high refractive index polymers. This mini-review summarizes principles in molecular designing and recent progresses in high refractive index polymers.

Key words: Refractive index; Polymers; Abbe number