

非水凝胶原位聚合法制备三异丙氧基钕/ PMMA 杂化材料的研究*

林美娟** 章文贡 王 文

(福建师范大学高分子研究所 福州 350007)

摘 要 通过三异丙氧基钕直接掺入 MMA 单体,迅速形成凝胶后进行原位聚合的方法制得三异丙氧基钕/PMMA 杂化材料,采用 IR、TG、WAXD、DMTA、SEM 等手段对其进行表征.结果表明,三异丙氧基钕与 MMA 中的羰基配位并导致交联形成了交联网状结构的杂化材料.与 PMMA 相比,这种杂化材料具有优良的耐热性、耐溶剂性,高储能模量,同时,该制备方法克服了稀土离子易缔合的缺点,获得了高稀土含量且均匀分布的三异丙氧基钕/PMMA 杂化材料.

关键词 非水凝胶原位聚合, 三异丙氧基钕, PMMA, 杂化材料

稀土金属有机高分子可作为荧光、激光和磁性材料及光学塑料^[1],但由于稀土离子含有较多的 d 或 f 空轨道,具有很强的自缔合倾向,尤其当稀土含量高时,在分子中因易离子聚集而产生猝灭效应,并影响其透明度,因此难以制得高稀土含量高透明的高分子材料.

汪联辉等^[2-5]曾合成了含双键的稀土金属有机单体,然后与 MMA 等单体共聚,并通过选择适当链长和空间位阻的烷氧基团,获得了高稀土含量高透光率的高分子材料.但含双键的稀土金属有机单体制备繁琐,单体需要纯化.而本研究直接将三异丙氧基钕掺到 MMA 单体中,由于钕原子与 MMA 中的羰基的配位作用并引起进一步交联,迅速形成了凝胶体,原位聚合后即制得掺稀土的杂化材料.我们将这种方法称为“非水凝胶原位聚合法(Non-water gel *in-situ* polymerization)”.它克服了稀土含量较高时的聚集析出,解决了高浓度稀土掺杂时材料的透明性及力学性能下降的问题,获得了具有高稀土含量高性能的稀土有机高分子,具有实际应用价值.本文报道部分研究结果.

1 实验部分

1.1 原料

三异丙氧基钕,按文献[6]制备,产率为 85.4%,纯度为 99.0%;甲基丙烯酸甲酯(MMA),

化学纯,经碱洗,干燥后重蒸;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,用乙醇重结晶;其余试剂均为化学纯.

1.2 三异丙氧基钕/PMMA 杂化材料的制备

在装有三异丙氧基钕的充高纯氮气的密闭容器中,加入计量的溶有 0.1% AIBN 的 MMA 单体,均匀混合后立即形成浅紫色的凝胶体,置于 55℃ 恒温水浴中聚合一周后取出,再置于 100℃ 烘箱中 2~3 h,使聚合完全.即制得透明的浅紫色的掺钕的 PMMA 固体块状材料,用 Nd(x)/PMMA 表示,其中 x 表示钕原子质量百分含量.作为对照的 PMMA 聚合条件与 Nd(x)/PMMA 相同.

1.3 测试方法

红外光谱采用美国 Perkin-Elmer2000 型傅利叶变换红外光谱仪测定,KBr 压片法;热分析采用日本岛津公司 DT-40 型热分析系统,升温速度为 10 K/min, N_2 气氛,流速为 45 mL/min;广角 X-射线衍射(WAXD)采用日本理学 D/max-3C X-射线多晶衍射仪测定;动态机械热分析(DMTA)采用美国 Rheometric Scientific Co. DMTA-IV 测定,试样规格 25 mm × 4 mm × 2 mm,弯曲方法测试,频率 1.0 Hz,升温速度 2 K/min;扫描电镜采用日本 S-570 型电扫描电镜测定,取样品自然断面,表面喷镀金;钕原子线扫描采用日本岛津公司 EPM-810Q 型电子探针显微分析仪,取样品自然断面,表面喷碳.

* 2001-10-15 收稿,2001-12-12 修稿;福建省教育厅资助项目(项目号 JA01026);** 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 溶解性

将 PMMA 与不同钕含量的 Nd/PMMA 分别浸泡于有机溶剂一周后,用力振荡后,观察其溶解性能,结果见表 1.

Table 1 Solubility of PMMA and Nd/PMMA in organic solvents *

Organic solvent	PMMA	Nd(2) /PMMA	Nd(4) /PMMA	Nd(6) /PMMA	Nd(8) /PMMA
Tetrahydrofuran	so	ps0	ps0	sw	sw
Pyridine	so	ps0	ps0	sw	sw
Chloroform	so	so	so	ps0	ps0
Benzene	iso	sw	sw	sw	sw
Acetone	so	sw	sw	sw	sw
n-Butyl acetate	sw	sw	sw	sw	sw
N,N'-Dimethyl-formamide	so	sw	sw	sw	sw
Dimethyl benzene	iso	sw	sw	sw	sw

* so: soluble; sw: swollen; ps0: partially soluble; iso: insoluble

由表 1 可看出,PMMA 与 Nd/PMMA 在有机溶剂中溶解性能有较大差别.PMMA 除了在乙酸丁酯、苯、二甲苯中不溶外,在其它溶剂中均可溶;Nd/PMMA 除了在氯仿中可溶或部分溶解外,在其余溶剂中随 Nd 含量的提高,其溶解性能下降,只能溶胀或部分溶解,先前的研究已表明三异丙氧基钕中的钕原子与 PMMA 中的羰基之间存在配位作用^[2].因而,显然是钕原子与 PMMA 中的 C=O 配位导致交联,形成了交联网状聚合物使溶解性能下降.

2.2 红外光谱分析

PMMA 与 Nd/PMMA 红外光谱数据及其归属见表 2.从表 2 可看出,Nd/PMMA 的大多数吸收峰仍对应于 PMMA 的特征吸收峰,但由于掺杂了三异丙氧基钕,谱图中还出现了 1105.9 cm⁻¹处 Nd—O—C 的强的伸缩振动吸收峰以及 611.2 cm⁻¹、593.1 cm⁻¹、458.7 cm⁻¹、422.0 cm⁻¹处 Nd—O 一组弱的特征吸收峰.此外,由于钕原子与酯羰基的配位,使一些基团的电子云密度发生变化,导致其吸收峰的位置迁移.如酯羰基的倍频由 3448.9 cm⁻¹迁移到 3440.3 cm⁻¹;ν_s(CH₃—O) + ν_s(CH₂)的吸收峰由 2998.7 cm⁻¹迁移到 2990.9 cm⁻¹;α-CH₃ 的反对称与对称变形振动分别由 1484.3 cm⁻¹、1365.2 cm⁻¹迁移至 1486.8 cm⁻¹、1375.1 cm⁻¹;CH₂ 的变形振动由 1450.6 cm⁻¹迁移至 1452.6 cm⁻¹;

ν(C—C) + δ(C—H)的吸收峰由 1147.7 cm⁻¹迁移至 1150.6 cm⁻¹.

Nd/PMMA 与 PMMA 谱图均在 1452 cm⁻¹、1063 cm⁻¹、988 cm⁻¹等处存在红外特征吸收峰,根据文献[7],这是 PMMA 间规立构的特征吸收峰.因此推测,Nd/PMMA 与 PMMA 中的 MMA 链段均由间规立构为主组成.

Table 2 IR spectra data and their assignments for PMMA and Nd/PMMA

Assignments	PMMA	Nd/PMMA
2 × ν(C=O)	3448.9	3440.6
ν _s (CH ₃ —O) + ν _s (CH ₂)	2998.7	2990.9
ν _s (CH ₃ —O) + ν _s (CH ₂) + ν _s (α-CH ₃)	2953.4	2951.7
δ _a (α-CH ₃)	1484.3	1486.8
δ(CH ₂)	1450.6	1452.6
δ _s (α-CH ₃)	1365.2	1375.1
ν(C—C) + δ(C—H)	1147.7	1150.6
ν(Nd—O—C)	—	1105.9
ν(Nd—O)	—	611.2 593.1
		458.7 422.0

2.3 X-射线衍射分析

对 Nd(9)/PMMA 作 WAXD 分析,其衍射图见图 1.由图可见,Nd/PMMA 衍射图表现出非晶的漫散峰,而无晶体衍射峰出现,说明 Nd/PMMA 为无定型聚合物.

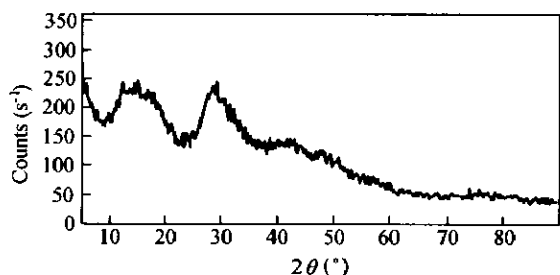


Fig.1 The WAXD of Nd(9)/PMMA

2.4 热分析

PMMA 与 Nd/PMMA 的 TG 数据见表 3.

Table 3 TG data of PMMA and Nd/PMMA

Polymer	T _{25%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{75%} (°C)	ΔW(%) (500°C)
PMMA	303.8	346.6	371.9	0.47
Nd(4)/PMMA	367.5	399.9	419.4	6.68
Nd(4)/PMMA	366.3	409.1	438.9	12.38

由表 3 可见,Nd/PMMA 失重 25%、50%、75% 时对应的温度 T_{25%}、T_{50%}、T_{75%} 均比相应的 PMMA

高许多,显然钕原子的引入使得聚合物的热稳定性提高,且随钕含量的增加,其热稳定性进一步提高.原因可能是钕原子与酯羰基形成某种程度的配位结构,使分子间作用力加强,致使 Nd/PMMA 热稳定性提高.

Nd(4)/PMMA、Nd(9)/PMMA 完全分解后,残留的 Nd_2O_3 理论重量百分数分别为 4.67%、11.66%,而温度 500℃ 时,PMMA、Nd(4)/PMMA、Nd(9)/PMMA 的残留物重量百分数分别为 0.47%、6.68%、12.38,说明 Nd/PMMA 最后的残留物基本是 Nd_2O_3 .

2.5 DMTA 分析

DMTA 可测定材料在应变(应力)作用下作出

的应变(应力)响应随温度或频率的变化,观察聚合物材料发出的松弛行为以及材料进一步交联时材料分子结构的变化,研究材料的性能^[8].从图 2 可见,纯 PMMA 的 T_g 为 122℃,而 Nd/PMMA 的 T_g 随 Nd 含量的提高而下降,当 Nd 含量为 9% 时,其 T_g 降为 71℃.造成 T_g 下降的主要原因是三异丙氧基钕与酯羰基配位形成体积较大的柔性侧基推开相邻的 PMMA 分子链,因而使分子链段易于运动,降低了 PMMA 大分子间作用力,导致 T_g 值降低;但另一方面,Nd 原子与羰基配位作用而导致分子间的交联,阻碍了分子链段运动,使 T_g 提高;当柔性侧基对 T_g 的影响大于交联的影响时,总的结果是使 T_g 下降.

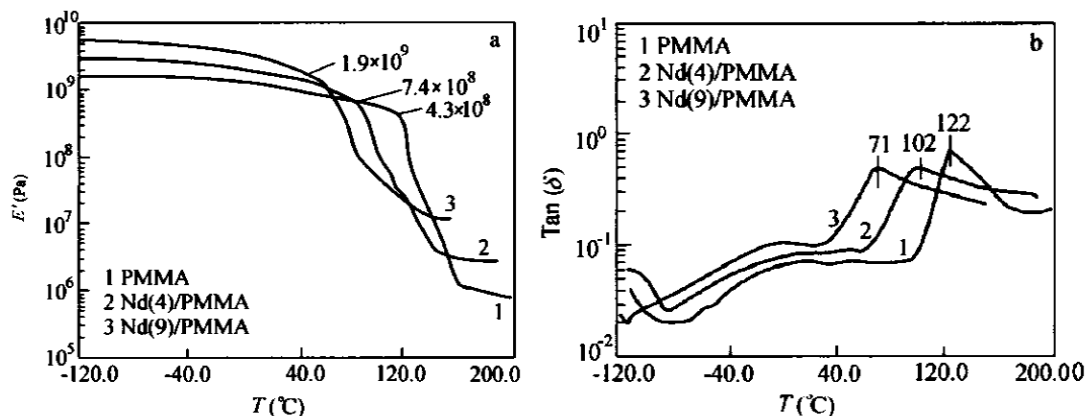


Fig.2 The DMTA curves of PMMA and Nd/PMMA

a) $E'-T$; b) $\tan \delta-T$

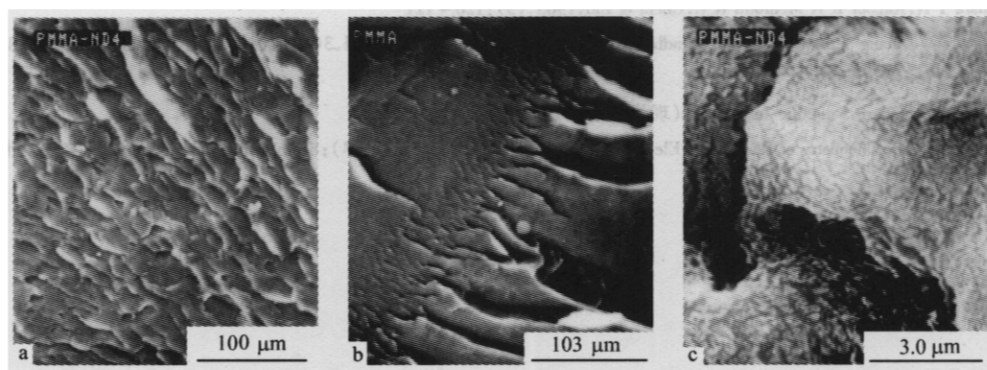


Fig.3 The SEM photos of PMMA and Nd(4)/PMMA

a) PMMA; b, c) Nd(4)/PMMA

贮能模量的大小与聚合物的结构有关.随着温度逐渐升高,聚合物在向高弹态过渡时,链段运动受到摩擦阻力逐渐增大,内耗也逐渐增大,贮能模量也就逐渐下降.比较玻璃态时的贮能模量 E' ,可见 PMMA 的 E' 最小, Nd/PMMA 的 E' 随 Nd 含量的提高而增大.原因是随 Nd 含量提高,形成的交联点密度大,因此使 E' 提高.而 E' 的大小是

反映材料的刚性或强度,由此推测 Nd/PMMA 的强度比纯 PMMA 的大,且随 Nd 含量的增加而提高.

2.6 扫描电镜分析

图 3 为纯 PMMA 与 Nd(4)/PMMA 的 SEM 照片.从图 3 可见,PMMA 的断面形貌呈典型的脆性断裂特征,Nd/PMMA 的断面形貌显示一定韧性断裂特征,表明三异丙氧基钕的加入,使 Nd/PMMA

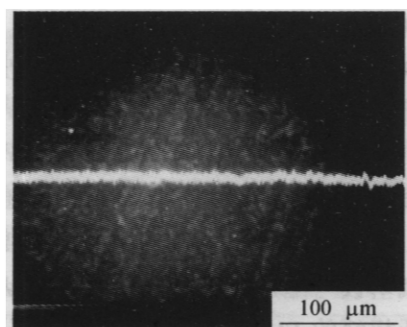


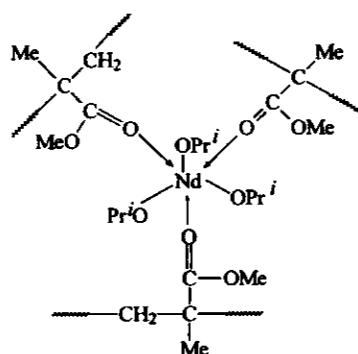
Fig.4 The linear scan photo of Nd atom for Nd(9)/PMMA

的韧性有一定的改善.同时,Nd(4)/PMMA 中未见聚集颗粒存在,呈均相分布状态,说明 Nd 原子在体系中是均匀分布的.

Nd(9)/PMMA 表面的钕原子线扫描照片(图4)进一步说明了 Nd 原子在体系中是均匀分布的,即使 Nd 含量高达 9%,也没有聚集结构形态.

2.7 聚合物的结构

聚合物的可能结构为:



因 Nd^{3+} 离子存在 f 空轨道,有较强的配位能力,且它的键型特点(以离子键为主)和较大的离子半径,决定其有较高的配位数^[9],因此配位未满足的 $\text{Nd}(\text{OPri})_3$ 掺入 MMA 后,即与 MMA 中的 $\text{C}=\text{O}$ 的氧原子发生配位.前面分析进一步证实了 $\text{Nd}(\text{OPri})_3$ 中的 Nd^{3+} 离子与 PMMA 中的 $\text{C}=\text{O}$ 发生配位,并引起进一步交联,形成了交联网状结构的聚合物,从而导致了材料性能的变化.

REFERENCES

- 1 Wang Lianhui(汪联辉),Zhang Wengong(章文贡).Polymer Bulletin(高分子通报),1995,(2):104~108
- 2 Wang Lianhui(汪联辉),Zhang Wengong(章文贡).Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报),1996,17(5):808~811
- 3 Wang Lianhui(汪联辉),Zhang Wengong(章文贡).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1997,(2):152~157
- 4 Wang Lianhui(汪联辉),Ling Qidan(凌启淡),Zhang Wengong(章文贡),Wang Wen(王文),Yang Mujie(杨慕杰),Shen Zhiquan(沈之荃).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2000,(1):19~26
- 5 Wang Lianhui(汪联辉),Liu Wenming(刘文敏),Wang Jiafang(王家芳),Zhang Wengong(章文贡).Journal of Fujian Teachers University(福建师范大学学报),1999,15(1):77~80
- 6 Misra S N,Misra T N,Kapoor R N Mehrotra R C.Chem & Ind,1963,(3):120~121
- 7 Yan Jiabin(闫家宾),Zhang Yukun(张玉崑).Handbook of Polymer Physical Chemistry.Vol.3(聚合物物理化学手册·第三卷).Beijing(北京):Petrochemistry Press(石化出版社),1995.143
- 8 Guo Meili(过梅丽).Modern Scientific Instruments(现代科学仪器),1996,(4):57~59
- 9 Zhang Ruohua(张若桦).Chemistry of Rare Earth Element(稀土元素化学).Tianjing(天津):Science Technology Press(科学技术出版社),1987.

TRISOPROPOXYL NEODYMIUM/PMMA HYBRID MATERIALS PREPARED BY THE NON-WATER GEL *in-situ* POLYMERIZATION

LIN Meijuan, ZHANG Wengong, WANG Wen

(*Institute of Polymer Science, Fujian Teachers University, Fuzhou 350007*)

Abstract It is firstly reported that after the rapid formation of a gel by mixing of the MMA and neodymium triisopropoxide, the PMMA hybrid materials containing neodymium Nd(x)/PMMA were prepared by the *in-situ* polymerization. It has been characterized by FT-IR, TG, XWAD, DMTA, SEM *etc*, which indicated that there is coordination interaction between neodymium (III) ion and carboxide (C=O) in the PMMA and the resulting crosslink network structure in the PMMA hybrid materials. The Nd/PMMA materials couldn't dissolve but only could swell in most good solvents of PMMA. The introduction of triisopropoxyl neodymium could improve the heat resistance and toughness of PMMA. Dynamical mechanical thermal analysis shown that storage modulus (E') of Nd/PMMA materials increased and glass transition temperature (T_g) decreased with increasing Nd content. Moreover, the preparation method of the non-water gel *in-situ* polymerization overcome the association of rare earth ions in the materials, and results in formation of the triisopropoxyl neodymium/PMMA hybrid materials with high rare earth content and uniform distribution.

Key words Non-water gel *in-situ* polymerization, Triisopropoxyl neodymium, PMMA, Hybrid material