

三异丁氧基混合稀土增韧聚苯乙烯的研究*

章文贡** 林美娟 王 文

(福建师范大学高分子研究所 福州 350007)

摘 要 通过原位本体聚合制备三异丁氧基混合稀土掺杂聚苯乙烯,采用 FT-IR、UV-Vis、FS 和 DMTA 等对其表征,并测定其冲击强度.表明改性聚苯乙烯中存在着稀土金属离子和苯环的配位作用,改性聚苯乙烯的玻璃化温度随稀土含量增加而下降,但其抗冲性能显著提高.说明三异丁氧基混合稀土对聚苯乙烯有明显的增韧改性作用.

关键词 三异丁氧基混合稀土,增韧,聚苯乙烯,原位本体聚合

稀土元素因其特殊的核外电子结构而具有光、电、磁等特性,将其掺杂或键合于高分子中得到的稀土金属有机高分子可能作为荧光材料、激光材料、磁性材料、催化剂等功能材料而备受重视^[1,2],此外,稀土化合物对高分子材料还具有一定的改性作用^[3,4].

聚苯乙烯是目前应用较广的大品种合成树脂,但存在质脆的致命弱点,对其进行增韧改性具有非常重要的意义.对聚苯乙烯的增韧大多是以橡胶类弹性体作为增韧剂达到增韧的目的^[5].章文贡等^[6,7]曾发现用三异丙氧基钕、三异丙氧基镨等单一稀土烷氧化合物掺杂聚苯乙烯,均有明显增韧作用.在此基础上,作者发现使用混合稀土烷氧化合物掺杂聚苯乙烯,与单一稀土烷氧化合物相比,稀土掺杂量更大,产物透明度更高,增韧效果更好,且混合稀土价格低,因而有更好的应用前景.本文报告有关研究结果.

1 实验

1.1 原料

苯乙烯,化学纯,中国医药(集团)上海试剂公司产,经碱洗、干燥后重蒸;混合稀土碳酸盐,工业级,福建师范大学化学系提供,主要组成为:La₂O₃ 33.73%,Nd₂O₃ 32.66%,Gd₂O₃ 9.78%,Sm₂O₃ 8.94%,Pr₆O₁₁ 8.91%,Dy₂O₃ 2.61%等;三异丁氧基混合稀土按醇钠法^[8]和醇解法^[9]制备,产率>83.0%,纯度>99.0%;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,用乙醇重结晶;异丙醇、异丁醇和其它有机

溶剂均为分析纯.

1.2 仪器与测试方法

红外光谱采用美国 Perkin elmer 2000 型傅利叶变换红外光谱仪测定;紫外与可见光吸收光谱采用日本岛津 1601PC 型紫外与可见光分光光度计,以氯仿作溶剂,溶液测定;荧光光谱采用日本岛津 RF-540 型荧光分光光度计,以氯仿作溶剂,溶液测定;动态机械热分析采用美国流变科学仪器公司的 DMTA-IV 型热分析仪,试样规格为 25 mm×6 mm×2 mm,频率 1.0 Hz,升温速率 2.0 K/min,应变 0.03%,初始静态力 5.0 g;冲击强度用 XTJ-50J 简支梁冲击试验机测定,试样尺寸为 50 mm×6 mm×4 mm,无缺口.

1.3 三异丁氧基混合稀土掺杂聚苯乙烯(PS/RE)的制备

在装有三异丁氧基混合稀土[RE(*i*-C₄H₉O)₃]的密闭容器中,加入计量的含 0.1% AIBN 的苯乙烯,混合均匀,脱气后,在 75℃左右预聚至适当粘度,再在 50℃下聚合至固化,最后升温至 100℃,保温 2 h 使聚合完全,制得 RE(*i*-C₄H₉O)₃ 掺杂的改性聚苯乙烯,以 PS/RE(X)表示,其中 X 表示稀土金属百分含量.

2 结果与讨论

2.1 透明性与溶解性

三异丁氧基混合稀土能完全溶解于苯乙烯中,但其聚合产物在稀土含量低于 1.0%时为透明固体,随着稀土含量的提高,材料的透明性逐渐

* 2001-06-05 收稿,2001-07-18 修稿;福建省自然科学基金资助项目(基金号 E9910016);** 通讯联系人

降低,当稀土含量高于 2.0 % 时,材料变为不透明.这可能是由于稀土原子存在较多的 *d* 或 *f* 空轨道,使配位未满足的烷氧金属表现出较大的自缔合倾向,结果在其浓度高时就出现聚集结构,致使掺杂聚苯乙烯的透明性下降.

溶解性实验表明:改性聚苯乙烯可溶于二甲苯、苯、氯仿、四氢呋喃、乙酸丁酯等聚苯乙烯良溶剂中,不溶于甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮等溶剂.

2.2 红外光谱分析

PS 与 PS/RE 的红外光谱图见图 1,从图 1 可见,PS 与 PS/RE 的红外吸收峰大致相同,只是 PS/RE 在 434.3 cm^{-1} 处出现一个弱的吸收峰,这是掺杂剂 RE (*i*-C₄H₉O)₃ 中的 RE-O 的特征吸收峰.

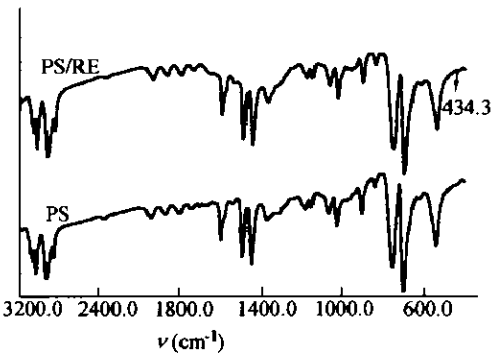


Fig. 1 IR spectra of PS and PS/RE

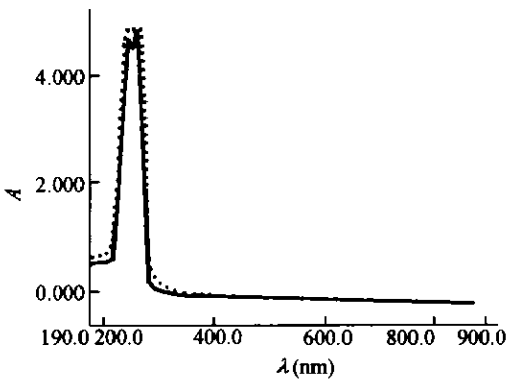


Fig. 2 UV-Vis spectra of PS and PS/RE
——PS; PS/RE

2.3 紫外与可见光吸收光谱

将 PS/RE(1.0)与 PS 溶于 CHCl₃,测其紫外与可见光吸收光谱,结果见图 2.从图 2 可见,PS/RE 与 PS 在紫外区 230 ~ 300 nm 范围内有一个强吸收峰,这是苯环的 π - π^* 跃迁而引起的吸收. PS/RE 吸收峰的强度与宽度与 PS 相比略有增大,这可能是由于烷氧化合物中的稀土原子与苯环产生

一定程度的配位,使其共轭程度增大引起的.

2.4 荧光光谱

在 CHCl₃ 溶液中,PS/RE 与 PS 的浓度均为 16 mg/mL,在最佳激发波长 368 nm 的激发下,PS 与 PS/RE 的荧光发射光谱数据见表 1.

Table 1 Fluorescence spectra data of PS and PS/RE excited by 368 nm light

Polymer	Emission wavelength (nm)	Relative fluorescence intensity (%)
PS	424	31.3
PS/RE (0.5)	447	37
PS/RE (1.0)	435	35.5
PS/RE (2.0)	443	34
PS/RE (4.0)	443	47.5

PS 与 PS/RE 均存在有共轭 π 键结构,离域的 π 电子容易激发,产生 π - π^* 跃迁,第一电子激发态 S₁ 回到基态,能产生荧光.从表 1 数据可看出,与 PS 相比,PS/RE 的发射波长朝长波方向移动,相对强度均比 PS 的大,表明在 PS/RE 中 π 电子离域程度增大,荧光强度增大.但 PS/RE 发射波长红移值和相对荧光强度增加随稀土含量的变化未见明显规律,有待进一步研究.

2.5 动态机械热分析(DMTA)

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,对高聚物玻璃化转变、次级转变、结晶、交联、相分离以及高分子链的近程结构的许多特征和材料本体的聚集态结构都是十分敏感的,是研究固体高聚物分子运动的有力工具^[10].

由图 3 可看出,在所测定的温度范围内,纯 PS 主要出现一个松弛转变,即玻璃化转变,其 *T_g* 为 106.5 ℃. PS/RE 出现 3 个松弛转变:a) 低温 -70 ℃ 左右的次级转变,这可能是掺杂的三异丁氧基稀土的柔性链段运动的结果,这一低温次级转变的出现,正是反映烷氧稀土提高 PS 冲击韧性的本质所在^[11];b) 在 90 ℃ 左右出现的第 2 个转变峰,此时对应的损耗模量也出现一个峰,储能模量开始急剧下降,链段开始运动,因此,此峰为玻璃化转变,其 *T_g* 为 90 ℃ 左右,随着稀土含量的提高,*T_g* 又略有下降,说明改性 PS 的 *T_g* 比纯 PS 的低原因可能是与苯环配位形成的侧基是柔性的,侧基柔性的增加远足以补偿由侧基增大所产生的影响,反而使玻璃化温度下降^[10];c) 在 115 ℃ 附

近出现第3个转变峰,此转变峰的温度随稀土含量的增加又略有增大.这可能是苯乙烯与烷氧稀土配位形成的大分子侧链运动的结果.

聚合物材料韧性的高低,在很大程度上取决于其耗散外界冲击能的能力,即材料的损耗模量越高,其韧性越好,其中低温 E'' 对韧性具有更大的意义^[12]. PS/RE 在低温出现一个损耗模量峰, PS/RE 0.5、1.0、2.0 的低温损耗峰的模量分别为 5.545×10^8 Pa、 5.78×10^8 Pa、 3.429×10^8 Pa,均比纯 PS 的低温模量高,说明改性 PS 的抗冲性能比 PS 的好.

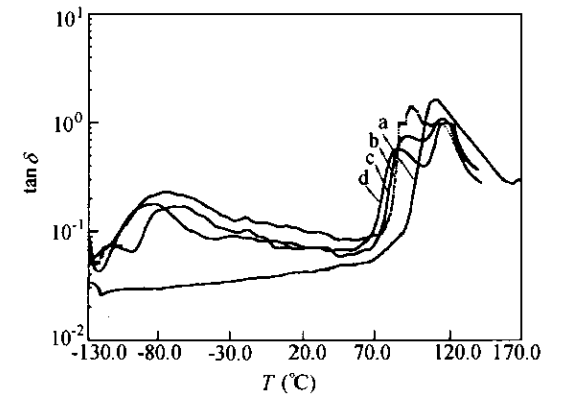


Fig. 3 The comparison of the $\text{Tan}\delta$ - T curves of PS and PS/RE
a) PS; b) PS/RE(0.5); c) PS/RE (1.0); d) PS/RE(2.0)

贮能模量 E' 是对材料刚性的表征^[11]. 从图 4 可看出,在玻璃化转变前,贮能模量随温度的上升是非常缓慢的下降.比较玻璃化转变时的贮能模量可看出,改性 PS 的贮能模量高于 PS,随稀土含量的增加又略有降低.原因可能是稀土离子与苯环间的配位作用而引起进一步交联,使分子间的作用力增大,因此贮能模量提高,但与苯环配位形成的侧基是柔性的,柔性侧基推开相邻的分子链,从而加大了链段的活动性,使贮能模量又有所降低.

2.6 冲击性能

测定 PS 与 PS/RE 的冲击强度,结果见表 2.
从表 2 可见,纯 PS 冲击强度较低,这是由于聚苯乙烯的主链上带有体积庞大的苯基,增加了

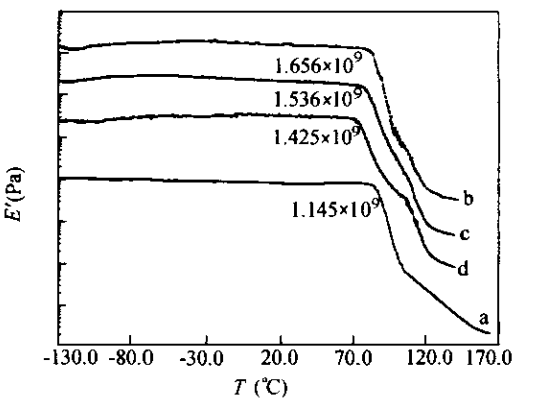


Fig. 4 The comparison of the E' - T curves of PS and PS/RE
a) PS; b) PS/RE(0.5); c) PS/RE(1.0); d) PS/RE(2.0)

主链内旋转的困难,不能实现了强迫高弹形态,表现为脆性,因此抗冲性能较差.稀土掺杂改性 PS 的抗冲性能显著提高,尤其以稀土含量为 3.0% 时,其冲击强度最大,提高了 152.9%,继续增大稀土含量,其冲击强度又有所下降.原因是由于稀土与苯环间的配位作用,使得聚苯乙烯分子之间可能形成某种交联网络结构,有利于冲击应力的分散,此外,在聚苯乙烯大分子上由于配位而引入柔性的异丁氧基,均使抗冲击性能提高.但当稀土含量进一步提高时,由于烷氧稀土离子之间距离变小,易产生缔合,而使网络结构应力增大,反而使材料中空穴、缺口等缺陷成为进一步增长的薄弱环节.因此使其冲击性能又有所下降.

Table 2 Impact strength of PS and PS/RE		
Polymer	Impact strength (kJ/m ²)	Improvement of impact strength (%)
PS	4.35	—
PS/RE (0.5)	5.54	27.3
PS/RE (1.0)	8.4	93.1
PS/RE (3.0)	11.0	152.9
PS/RE (4.0)	9.2	111.5

综上所述,三异丁氧基混合稀土掺杂的改性聚苯乙烯结构中存在着稀土金属离子与苯环的配位作用;改性后的聚苯乙烯的玻璃化温度随稀土含量增加而下降,但其抗冲性能却显著提高,表明三异丁氧基混合稀土对聚苯乙烯有较好的增韧作用.

REFERENCES

- 1 Xu Wenying(徐文英), Zheng Dagang(郑大刚), Wang Yuesheng(汪月生), Zhao Guiwen(赵贵文). Materials Science Progress (材料科学进展), 1989, 3(3): 269 ~ 273
- 2 Okamoto Y. J. Macromol Sci Chem, 1987, A24(3&4): 455 ~ 477
- 3 Liu Yuejin(刘跃进), Shen Jingwei(沈经纬), Zhang Chengqi(张承琦). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1994, 10(4): 111 ~ 115
- 4 Sheng Yu(生瑜), Zhang Wengong(章文贡). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1998, 14(3): 100 ~ 102
- 5 Sun Zaijian(孙载坚). Toughened Plastics(塑料增韧). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1982. 1 ~ 5
- 6 Zhang Wengong(章文贡), Tang Jieyuan(唐洁渊). Journal of Fujian Teachers University(福建师范大学学报), 1997, 13(1): 60 ~ 65
- 7 Zhang Wengong(章文贡), Wang Wen(王文), Wang Lianhui(汪联辉). Journal of Fujian Teachers University(福建师范大学学报), 1996, 12(4): 70 ~ 74
- 8 Misra S N, Misra T N, Kapoor R N et al. Chem & Ind, 1963, (3): 120 ~ 121
- 9 Misra S N, Misra T N, Mehrotra R C. Aust J Chem, 1968, 21(3): 797 ~ 800
- 10 He Pingsheng(何平笙). Mechanical Property of Polymer(高聚物的力学性能). Hefei(合肥): China Science and Technology University Press(中国科学技术大学出版社), 1997. 130 ~ 131
- 11 Wu Wei(吴唯), Xu Zhongde(徐钟德). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (1): 99 ~ 104
- 12 Gao Jiawu(高家武). Modern Test Technologies of Macromolecular Material(高分子材料近代测试技术). Beijing(北京): Beijing University of Aviation and Space Press(北京航空航天大学出版社), 1994. 93 ~ 125

STUDY ON TOUGHENED POLYSTYRENE WITH MIXED RARE EARTH TRIISOBUTOXIDE

ZHANG Wengong, LIN Meijuan, WANG Wen

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

Abstract Polystyrene doped with mixed rare earth triisobutoxide has been prepared by *in-situ* bulk polymerization. The modified polystyrene (PS) has been characterized by FT-IR, UV-Vis, fluorescence spectra (FS), dynamical mechanical thermal analysis (DMTA) and the impact strength of PS materials was determined before and after the modification. The results showed that coordination interaction exists between rare earth ion with phenyl in the modified PS. The modified PS materials are soluble in common organic solvents, such as benzene, chloroform, tetrahydrofuran and *N, N*-dimethylformamide, which make them useful for forming films. Indicated by FS, the fluorescence strength of the modified PS is higher than that of pure PS. By the DMTA curves of PS materials, it is indicated that the glass transition temperature (T_g) of the modified PS decreases with increasing rare earth content and there is a broad β -transition peak at -70°C . Moreover, the peak of loss modulus at low temperature and the impact strength are enhanced considerably. Therefore it can be concluded that the mixing of rare earth triisobutoxide has good toughening effect for polystyrene.

Key words Polystyrene, Rare earth triisobutoxide, Toughening, *in-situ* bulk polymerization