

聚氧乙烯-镧系金属盐(Ln^{3+})的络合对聚氧乙烯 形态结构的影响*

唐建国^{1,2**} 王 瑶¹ 黄兴溢¹ BELFIORE Laurence A.²

(¹ 青岛大学化工学院功能复合材料研究室 青岛 266071)

(² 美国克罗拉多州立大学化工系高分子物理与工程实验室 Fort Collins CO 80523)

摘 要 采用偏光显微镜(POM)、差示扫描量热(DSC)和X-射线衍射,对聚氧乙烯(PEO)的形态结构和热物行为随6种镧系盐对PEO的摩尔比变化的规律进行了系统的探讨.结果表明,随六水氯化镧系盐摩尔比的增加,PEO球晶行为、熔点和熔融热均逐渐减弱,当盐对PEO的摩尔比达到一定值时(如 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:PEO=20),则PEO完全不结晶.不同的镧系盐对PEO结晶的影响程度不同.X-射线衍射分析的结果也表明PEO晶面衍射峰随 Ln^{3+} 盐摩尔比的增加而下降,与POM和DSC结果一致的.结果还表明较高的干燥温度(60℃)对PEO与 Ln^{3+} 的相互作用有促进作用.对比二次降温的试样与原始试样的结晶行为,降温后结晶试样的特征表明络合在降温结晶后还存在.红外结果表明PEO与 Ln^{3+} 的相互作用是络合作用.

关键词 聚氧乙烯, 络合, 稀土, 镧

基于络合原理的金属与聚合物的相互作用可制备多种功能与智能材料,具有广泛的应用意义.代表性的应用有(1)促进高分子与无机盐相容的增容作用;(2)促进烯烃和烷烃的分离的络合易化作用;(3)改善高分子溶液粘度的增稠作用;(4)诱发溶液凝胶的拟凝胶化作用;(5)通过凝胶膨胀富集毒素的吸收吸附作用;(6)通过凝胶收缩作用实现药物输送和缓释的智能药物输运功能;(7)通过凝胶的循环膨胀与收缩模拟肌肉反应的人工智能肌肉;(8)重金属回收的环保应用.本文所探讨的PEO-镧系稀土金属盐的络合对PEO形态结构的影响,对设计大分子-金属络合物的功能和智能材料有着直接的意义^[1].

由于在固体电池领域的应用,聚氧乙烯(PEO)与锂盐的络合物有许多报道^[1,2],可是仅有有限的报道涉及PEO与镧系盐的络合体系^[3-11].基于镧系正离子对氧亲合和大部分稳定镧系络合物均含氧配体的事实,我们相信获得镧系盐与PEO的络合物是可能的.PEO的主链醚基团与 La^{3+} , Nd^{3+} 和 Eu^{3+} 通过取代结晶水生成无定型络合物^[6,10,11].相对于d区过渡金属络合物,镧系盐络合物拥有特殊的优点.例如,低分子量的镧系盐

是典型的水溶性化合物,无毒,价廉^[12].从应用的角度来说,由于4f电子与周围的配体分子(或基团)作用较弱而且发色团时间长, Ln 系元素呈现优秀的发光行为^[13,14].例如, Eu^{3+} 在618 nm呈现优异的发光性,是商业上优异的红色磷光体^[15-17].类似于无机-有机杂混发光二极管^[18],将这种发光性质引入高分子为载体的镧系稀土金属络合物中并建立高分子配体与发光性质的联系是富有意义的.三卤化镧特有的三棱柱结构使得它的配位数通常为9,以离子键合特性为主^[19,20].镧系元素从左至右的半径收缩^[21]可能会有利高分子配体的驻留^[22,24].

本文将继前报^[24]继续对PEO形态结构随镧系盐摩尔比和结晶条件变化的规律进行报道.

1 实验部分

1.1 材料

聚氧乙烯购于Scientific Polymer Products公司(美国纽约),相对数均分子质量为 2×10^5 .所有的镧系三氯六水合盐均购于Strem Chemicals公司(Newburyport, MA, 美国),使用前室内存放于真空干燥器内,未经任何预处理.用于制备PEO溶液

* 2004-02-16 收稿, 2004-08-13 修稿; 国家 973 前期专项(项目号 2004CCA04800)、国家自然科学基金(基金号 500830001)、教育部留学回国基金、青岛市自然科学基金(基金号 04-2-JZ-111)和美国国家自然科学基金(基金号 DMR-9902657)资助项目; ** 通讯联系人

的溶剂为无离子水, PEO 的浓度控制在 1.25 或 2.5 g/100 mL H_2O 。

1.2 样品

在无离子水为溶剂的条件下制备大分子-金属络合物. 100℃ 下 0.625 g PEO 溶解于 25 mL H_2O , 三口圆底烧瓶中回流 3 h. Ln^{3+} 盐室温下溶解于水中并缓慢加入到按前步骤已获得的 100℃ 下的 PEO 水溶液中. 两溶液混合后 100℃ 下继续回流 1 h. 将此溶液浇注在直径 150 mm 的表面皿上. 这样所获得的浇注膜分两步干燥, 23℃ 下在通风橱中干燥 24 h, 然后在设定的温度下(如 60℃)真空干燥至设定的时间. 每步干燥后, 试样都保存于真空干燥器中 23℃ 下至少 15 h, 再进行观察与分析. 通过我们的前期工作^[24]可以说明, 真空干燥器中 15 h 的存放时间可以基本消除时间因素带来的影响。

1.3 仪器与测试

PEO 与 Ln^{3+} 盐络合试样的熔融和结晶行为由差示热扫描量热法(DSC)测试, 该仪器是由 Perkin Elmer-7 对接于 TAC-7/DX 热分析控制器和台式计算机组成. 数据采集于第一次加热和第一次冷却, 并由此相应地分别获得试样的熔点和结晶温度。

PEO 与 Ln^{3+} 的络合数据测试是在 GalaxyTM 50520 型傅立叶转换红外光谱仪(美国 Mattson 仪器公司)上完成. 数据采集和控制过程是将光学系统对接于在 Mattson WinFirst v3.5 软件控制下的台式计算机完成。

形态结构的测试是在尼康公司生产的具热台 Optiphot-pol 研究级偏光显微镜上完成, 对制备于蒸发皿上的原始试样直接观察. 观察一次冷却的结果时, 升-降温速度采用 10 K/min, 最高至 80℃ 且降温前停留 5 min 以消除热历史。

广角 X-射线分析是用日本产 D/max-rB 型广角 X-射线衍射仪. 制样时将剥离的溶液浇铸膜固定于载玻片上进行测试。

2 结果与讨论

2.1 形态结构的变化

本文研究的络合体系包括 PEO 与 $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{EuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 以 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结构为例, 其结构式可表示为图 1. 每个钕正离子周围有 6 个配位负离子, 也就是说, 钕除了需要

3 个氯离子外, 还从周围的 6 个结晶水中争取到 3 个氧 O_w . 水与 PEO 形成竞争配体, 这正是水分存在对 PEO-Ln^{3+} 络合物结晶结构影响的原因. 另一方面, PEO 的结晶结构受 Ln^{3+} 盐的作用发生明显的变化. 以 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为例(图 2), 当 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对 PEO 结构单元的摩尔比为 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20, 0.25 时, 图 2(a) ~ (f) 照片中所表明的 PEO 形态结构经历了从典型的球晶(a)到透明(e). 所以, 从图片所示的形态结构变化来说, 随着 Yb^{3+} 盐对 PEO 摩尔比的增加, PEO 的球晶结构逐渐被破坏直至结晶消失. 这反映了 Yb^{3+} 盐与 PEO 大分子的结合干扰了 PEO 的结晶行为. 在临界 Yb^{3+} 盐摩尔比 20 下, PEO 呈光学透明, 此时, PEO 呈完全无定型而且 Yb^{3+} 没有大于可见光波长尺寸的晶粒. 照此摩尔比计算, PEO 结构单元对 $\text{Yb}^{3+}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的配位数是 5。

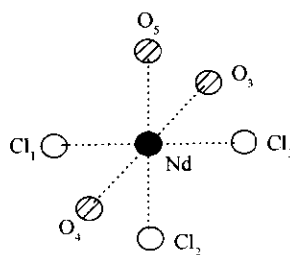


Fig. 1 Structure of Nd^{3+} with 6 ligands^[25]

对于其它 Ln^{3+} 盐来说, 如 $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 PEO 的络合亦可获得类似的结果. 当 $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对 PEO 的摩尔比达到 0.40, PEO 变得清澈透明, 此时的 PEO 结构单元对 $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的配位数为 2.5. 说明不同的 Ln^{3+} 盐使 PEO 结晶完全受到破坏时接受 PEO 结构单元配体的数目是不同的。

广角 X-射线衍射(WAXD)的结果可以证明 PEO 结晶特征随 Eu^{3+} 摩尔比增加而变化的趋势(图 3). 随着 Eu^{3+} 摩尔比的增加, PEO 在 $2\theta = 19.2$ 和 23.4 度的衍射强度迅速衰减, 它们对应于面间距 0.461 和 0.379 nm 的 PEO 主晶面衍射. Eu^{3+} 摩尔比为 0.04 时, 该两晶面的衍射变得小而秃平, 到 Eu^{3+} 摩尔比达到 0.08 时, 所剩的仅为极小的峰形. 除此之外, 在 2θ 等于 15.2、22.2、26.4、27.8、29.5、36.0、39.8 所对应的面间距为 5.84、4.01、3.38、3.19、3.03、2.47、2.26 的晶面衍射, 在 Eu^{3+} 摩尔比为 0.04 时就已经消失. 这里的 X-射线衍射证

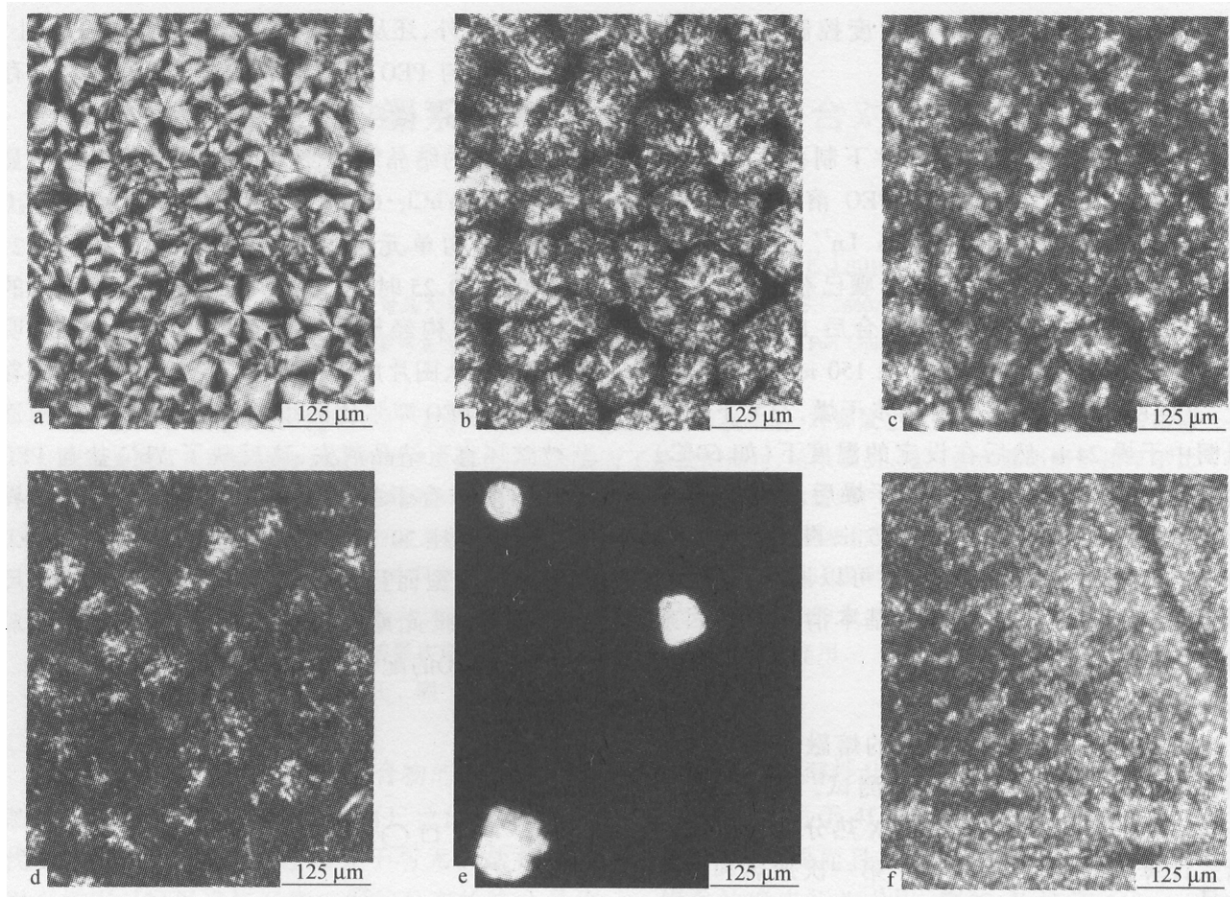


Fig. 2 Polarized optical micrographs for binary mixtures

The molar ratios of $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to PEO: a) 0.04; b) 0.08; c) 0.12; d) 0.16; e) 0.20; f) 0.25

实的 Eu^{3+} 盐对 PEO 结晶破坏的结果与 DSC 数据 (表 1) 和偏光显微镜 (图 2) 的结果都完全吻合。

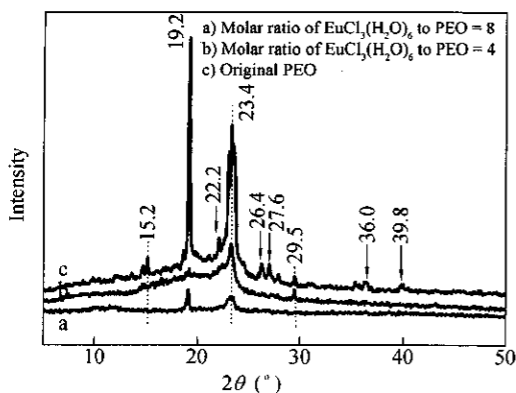


Fig. 3 X-ray diffraction of Eu^{3+} -PEO mixtures at the ratios of 0, 0.04 and 0.08

本论文中,试样的结晶条件对形态结构的影响也做了探讨.由于干燥条件决定着溶剂的蒸发速率和残留溶剂的量,而这两者都对 PEO 晶体的生成产生重要的影响,所以干燥条件就是试样的结晶条件.对试样的干燥分两步,通风下 23°C 对

试样干燥 24 h,接下来 60°C 下真空干燥 60 h.对应于这两阶段干燥,形态结构有明显差异.图 4 所示的是第一阶段干燥的试样形态结构(结晶)随 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比的变化.与图 2(b)相比,在同样的 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对 PEO 的摩尔比(0.08)下,不经真空干燥的试样(图 4a)所示的形态结构具有较丰富的球晶特征.提高 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比,如 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对 PEO 摩尔比 0.16,未经真空干燥的试样则仍有可辨的球晶,但经真空 60°C 干燥的试样(图 2d)呈现完全的暗场,即完全无定型.究其原因,可以从两个方面分析,(1)水分残留量,虽然 23°C 通风干燥后的试样已是固体,但 60°C 真空干燥是试样中水分减少的过程.水的存在占用稀土离子的配位空间^[26].干燥过程是使水分子热运动脱离静电场,同时稀土离子周围腾出配位空间给 PEO 中的 C—O—C 的氧原子. 60°C 真空干燥的试样球晶特征明显下降的事实恰好证明这种配位空间变更.(2)干燥温度,在两阶段的干燥中采用了不同的干燥温度, 23°C 和 60°C ,而 60°C 又是接近试样 PEO 晶体的熔点,所以温度对球晶行为

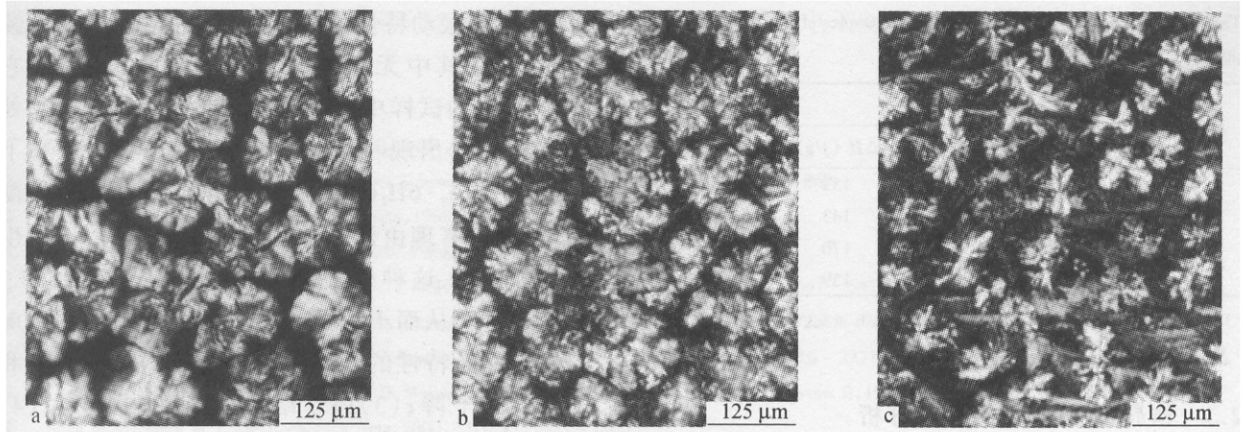


Fig. 4 Polarized optical micrographs for binary mixtures
The molar ratios of YbCl₃·6H₂O to PEO: a) 0.08; b) 0.16; c) 0.25

的影响须加以讨论.按报道^[27,28],接近 PEO 熔点的退火引起片晶从 20 nm 迅速增厚至 40~60 nm,并使片晶结构完善.在这一过程中,片晶碎片堆积生成更复杂的带状结构.据此看来,如果没有其他因素干扰,偏光显微镜下观察的 PEO 球晶的特征或球晶中的“花瓣”应更明显.但是,从图 2 中的结果看来情况是相反的.所以说,第二阶段的 60℃ 下真空干燥是促进了 PEO 中的 C—O—C 氧替代水占据 Ln³⁺ 配位空间的过程.

2.2 结晶下降和熔点降低

PEO 的熔融同样受络合的影响(表 1).PEO 的熔点和熔融热随 Ln³⁺ 盐摩尔比变化而变化.如 LaCl₃·6H₂O, CeCl₃·xH₂O (x=5)、NdCl₃·6H₂O、EuCl₃·6H₂O、TbCl₃·6H₂O 和 YbCl₃·6H₂O 表现出相似的倾向,既 PEO 的熔点和熔融热随 Ln³⁺ 盐摩尔比的增加而下降,且当每种 Ln³⁺ 盐摩尔比达到一定值时,熔点到达最低值直至 PEO 的熔融峰消失.熔点下降现象表明 PEO 结晶完善程度受到

Table 1 Thermophysical properties of PEO-lanthanide trichloride hexahydrates^{a,b}

Molar ratio of salts	LaCl ₃ (H ₂ O) ₆		CeCl ₃ (H ₂ O) _x		NdCl ₃ (H ₂ O) ₆		EuCl ₃ (H ₂ O) ₆		TbCl ₃ (H ₂ O) ₆		YbCl ₃ (H ₂ O) ₆	
	Fusion heat of PEO(J/g)	T _{peak}	Fusion heat of PEO(J/g)	T _{peak}	Fusion heat of PEO(J/g)	T _{peak}	Fusion heat of PEO(J/g)	T _{peak}	Fusion heat of PEO(J/g)	T _{peak}	Fusion heat of PEO(J/g)	T _{peak}
0							178	70				
0.02	103	62					146	65				
0.04	85	61	115	61	115	62	122	61	130	59	96	59
0.06	82	61					112	62				
0.08	97	65	85	61	108	62	81	61	159	59	103	63
0.10	81	62					66	60				
0.12	55	60	70	61			12	58			98	59
0.14							28	61				
0.16	12	60	40	60			5	59	118	59	142	59
0.18							0	-				
0.20	5	60					0	-			3	58
0.25	0	-	0	-			15	64	56	58	4	56
0.30	0	-	0	-			18	57	0	-	0	-

^a Each short dash indicates that the related sample does not have endotherm at this concentration;

^b The empty positions have no data there.

Ln³⁺ 盐的作用而受损.

表 2 所列的是 PEO-EuCl₃·6H₂O 试样经 23℃ 通风干燥结晶得到的试样熔点数据,可以看出,在 EuCl₃·6H₂O 的摩尔比为 0.14 时,PEO 的熔点和熔

融热分别为 63℃ 和 153 J/g,表明只经低温 23℃ 干燥的试样比再经较高温度 60℃ 干燥过的试样(熔点 61℃,熔融热 28 J/g(见表 1))具有较高的熔点和熔融热.

Table 2 Melting behavior of some complex samples of $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with PEO

Lanthanides	Molar ratio of salts to PEO	23 °C	
		ΔH (J/g)	T_{peak}
Eu	0.14	153	63
	0.16	143	62
	0.18	170	62
	0.20	159	61

^a In fume hood, 24 h plus vacuum oven for 48 h at 23 °C;

^b ΔH values only based on PEO

2.3 结晶-熔融变化的综合分析

我们^[29]曾经研究过在 $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 存在下 PEO-间苯二酚共晶熔融转变依然存在,这是由于在 PEO 和间苯二酚间的氢键相互作用强于在 PEO 和 $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之间的离子-偶极作用。

络合试样的熔融-冷却的二次结晶有别于溶液浇铸膜.偏光显微镜下观察的结果看来,同一试样($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对 PEO 摩尔比为 0.08 的原始试样(溶液干燥所得的膜)的球晶“花瓣”小而均匀,但经熔融后再降温结晶所得球晶不够均匀,且大部分“花瓣”偏大(图 5).但是无论如何可以肯定在经历了冷却结晶后,PEO 与 Eu^{3+} 的络合作用仍然保留着。

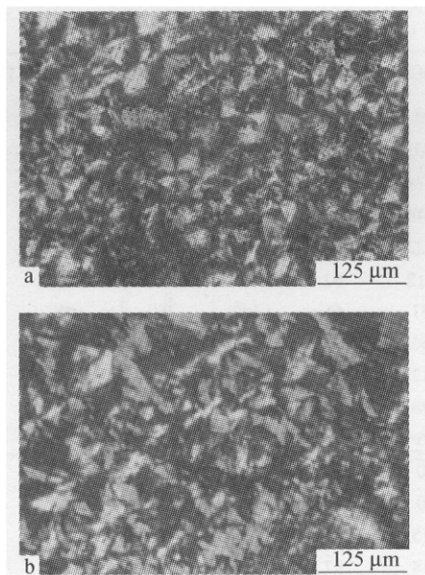


Fig. 5 The morphological structures before and after the 1st cooling

The molar ratio of $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to PEO was 0.08 in the sample. The picture (a) for original cast-drying sample; and (b) for cooled-down sample.

本文中的核心问题是 Ln^{3+} 与 PEO 作用的性质.图 6 中,波数为 1063 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—

O—C 伸缩振动特性.图中最底部的谱图对应于纯 PEO 试样,其中无 1036 cm^{-1} 处的吸收.图中其它的含 Eu^{3+} 的试样中,C—O—C 伸缩振动峰近邻处(1036 cm^{-1})出现明显的振动吸收,且在图中自下而上随 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比的增加该吸收峰强度渐增.显然有理由认为 PEO 中氧原子与 Eu^{3+} 发生了络合作用.这种络合使 Ln^{3+} 稳定地存在于 PEO 大分子链间从而干扰了 PEO 结晶,表现为(1)POM 图象中球晶特性的削弱以致消失;(2)PEO 熔点和熔融热的下降;(3)PEO 结晶温度的下降^[24];(4)FT-IR 谱图中基团特征结晶峰的拓宽削弱以至消失。

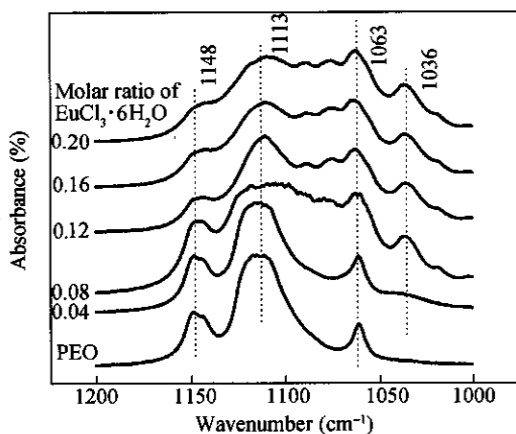


Fig. 6 The infrared spectra between 1000 cm^{-1} and 1200 cm^{-1} for PEO and several binary mixtures that contain $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

综上所述,通过用 DSC、FT-IR 和 POM 对 PEO 和 6 种 Ln^{3+} 盐的二元混合物进行形态结构以及影响因素的研究,发现试样的形态结构随 Ln^{3+} 对 PEO 的摩尔比的增加呈现明显地变化并表现为 3 个阶段,低 Ln^{3+} 盐摩尔比下的球晶可辨、超过临界 Ln^{3+} 盐摩尔比的 PEO 完全非晶、以及高 Ln^{3+} 盐摩尔比下生成富盐结晶相.试样的干燥(结晶条件)对其球晶结构有明显影响,经过近熔点的温度(60°C)下真空干燥的试样球晶受损程度明显加大,这意味着此温度下处理的试样使 PEO 与 Ln^{3+} 的络合反应要充分. DSC 分析的结果表明,含 Ln^{3+} 盐的 PEO 试样的熔点和熔融热均随 Ln^{3+} 摩尔比的增加而发生明显下降,即出现熔融干扰现象.另一方面,PEO 结晶温度随盐摩尔比的提高而下降,既出现结晶温度干扰现象,例如,不高的 Eu^{3+} 对 PEO 的摩尔比时,PEO 的结晶温度下降 16°C . FT-IR 分析的结果表明 Ln^{3+} 与 PEO 之间的

相互作用为发生在 Ln^{3+} 中心原子与 PEO 中氧原子上所带孤电子对之间的络合作用。

REFERENCES

- 1 Minter M, Berthier C, Gorek W. *J Physique*, 1984, 45: 739 ~ 745
- 2 Twomey C J, Chen S H. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1991, 29: 859 ~ 869
- 3 Silva C R J, Smith M J. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(13-14): 2389 ~ 2392
- 4 Bekiari V, Lianos P, Judeinstein P. *Chemical Physical Letters*, 1999, 307(5-6): 310 ~ 316
- 5 Cruzpinto J J, Silva M M, Smith M J, Silva C R J. *Journal of Thermal Analysis*, 1993, 40(2): 641 ~ 647
- 6 Puga M M S, Carlos L D, Abrantes T M A, Alcacer L. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(13-14): 2383 ~ 2387
- 7 Puga M M S, Carlos L D, Abrantes T M A, Alcacer L. *Chemistry of Materials*, 1995, 7(12): 2316 ~ 2321
- 8 Carlos L D, Ferreira R A S, Bermudez V D, Molina C, Bueno L A, Ribeiro S J L. *Physical Review B*, 1999, 60(14): 10042 ~ 10053
- 9 Silva M M, Smith M J. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(8-9): 1463 ~ 1466
- 10 Bermudez V D, Carlos L, Silva M M, Smith M J. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(7): 3293 ~ 3313
- 11 Cotton F A, Wilkinson G, Murillo C A, Bochmann M. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: Wiley, 1999. 1110 ~ 1111, 1115 ~ 1117, 1132
- 12 Petersen G, Brodin A, Torell L M. *Solid State Ionics*, 1994, 72: 165 ~ 172
- 13 Shriver D F, Atkins P W, Langford C H. *Inorganic Chemistry*. New York: W. H. Freeman, 1990. 7, 14, 15, 150, 258, 452
- 14 Cotton, S. *Lanthanides and Actinides*. New York: Oxford University Press, 1991. 21, 29, 31, 36, 37
- 15 Kelly D F. *Chemical & Engineering News*, 1998, 76(1): 27 ~ 28
- 16 Parsapour F, Kelley D F. *Journal of Physical Chemistry*, 1998, B102: 7971 ~ 7980
- 17 Fraser C L, Bender J L, Corbin P S, Metcalf D H, Richardson F S, Thomas E L, Urbas A. *Polymer Preprints*, 2002, 43(1): 132 ~ 133
- 18 Wells A F. *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edition. New York: Oxford University Press, 1984. 420 ~ 423, 675, 683, 686
- 19 Anwander R. *Principles in organolanthanide chemistry*. In: Kobayashi S, ed. *Lanthanides: Chemistry & Uses in Organic Synthesis, Topics in Organometallic Chemistry*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. 4 ~ 7, 36 ~ 37
- 20 Ashcroft S J, Mortimer C T. *Thermochemistry of Transition Metal Complex*. New York: Academic Press, 1970. 398 ~ 402, 404 ~ 406, 412 ~ 414
- 21 Kumar D S, Alexander V. *Inorganica Chimica Acta*, 1995, 238(1-2): 63 ~ 71
- 22 Das P K, Ruzmaikina I Y, Belfiore L A. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 2000, 38(14): 1931 ~ 38
- 23 Mingos D M P. *Essential Trends in Inorganic Chemistry*. New York: Oxford University Press, 1998. 379 ~ 380, 383 ~ 384
- 24 Tang J, Lee C K S, Belfiore L A. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 2003, 41: 2200 ~ 2213
- 25 Lin Yonghua(林永华), Xing Yan(邢彦). *Proceedings of Rare Earth Chemistry(稀土化学论文集)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1982. 122 ~ 129
- 26 Xu Guangxian(徐光宪), Yuan Chengye(袁承业). *Solvent Extraction of Rare Earth(稀土的溶剂萃取)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1987. 25 ~ 26
- 27 Lee C C, Wright P V. *Polymer*, 1982, 23: 681 ~ 690
- 28 Gray F M. *Solid Polymer Electrolytes*. New York: VCH Publishers Inc, 1991. 57, 69 ~ 75
- 29 Belfiore L A, Lee C K S, Tang J. *Polymer*, 2003, 44: 3333 ~ 3346

THE INFLUENCE OF COMPLEX OF PEO-LANTHANIDE(Ln^{3+}) SALTS ON THE MORPHOLOGY OF PEO

TANG Jianguo^{1,2}, WANG Yao¹, HUANG Xingyi¹, BELFIORE Laurence A.²

(¹ College of Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071)

(² Polymer Physics and Engineering Laboratory, Department of Chemical Engineering, Colorado State University, Fort Collins, CO 80526)

Abstract The morphological structures and the related thermophysical properties of the complex differential of polyethylene oxide and lanthanide salts (Ln^{3+}) were investigated by polarized optical microscope (POM) and differential scanning calorimeter (DSC). The results showed that with the increase of molar ratio of Ln^{3+} salts to PEO, PEO spherulites were gradually demolished. When the molar ratio reached a critical value, for example, 20, PEO spherulites completely disappeared. Different Ln^{3+} salts have different effect on PEO spherulites. The results of X-ray diffraction indicated the decrease of main peaks at $2\theta = 19.2^\circ$ and 23.4° with the increase of Eu^{3+} salt concentration, which coincided with the data of DSC and POM. The characteristic of spherulites of complex samples was much weaker after vacuum drying at 60°C than that at 23°C in fume hood. Comparing the spherical structure of the original cast-drying sample, we found that the complex between PEO and Eu^{3+} remained after the first cooling. The melting point and heat of fusion of PEO decrease with the increase of Ln^{3+} concentration. When the concentration reached the related critical values, melting endotherms disappeared and melting points of PEO were down to the lowest values. The change of FT-IR band at 1036 cm^{-1} confirmed the complex characteristic of the interaction between PEO and Ln^{3+} salts.

Key words Polyethylene oxide, Complex, Lanthanide chloride hydrate