

甲基丙烯酸镉的共聚合及其光学性能研究*

林 权 庄儒田 张先念 杨 柏**

(吉林大学化学系 长春 130023)

摘 要 合成了一种单体甲基丙烯酸镉($\text{Cd}(\text{MA})_2$), 并将 $\text{Cd}(\text{MA})_2$ /苯乙烯(St)/甲基丙烯酸(MA)进行三元共聚, 制备得到含 Cd^{2+} 的透明光学树脂, 绘制了共聚体系的单体溶解性相图和聚合物透明相图. 对聚合物的光学性能研究表明, 固定 MA 的含量, 随着单体中 $\text{Cd}(\text{MA})_2$ 比例的增加, 聚合物树脂的 n_D 值线性降低而 v_D 值线性增加. 根据测定的聚合物 n_D 值可以计算出组份的折光指数 $n_D(\text{P Cd}(\text{MA})_2) = 1.5788$, $n_D(\text{PMA}) = 1.4992$.

关键词 含 Cd^{2+} 光学树脂, 相图, 折光指数, 性能

光学树脂作为一类新型透明聚合物材料, 以其质量轻、耐冲击、加工成型方法简单等特点, 已经在许多领域代替光学玻璃而得到广泛应用^[1]. 向聚合物透明树脂中引入金属, 可以赋予它屏蔽放射线的功能, 用于制备聚合物的防辐射材料. 以往较多采用将重金属(如铅)以其氧化物小分子的形式填加入光学树脂中, 使其具有吸收和消散放射线辐射能的性质, 但这种材料强度低、硬度差、毒性大. 将金属以离子形式引入透明树脂的分子链中, 一方面可以改善填充型金属有机玻璃的缺点, 而且还可以提高聚合物光学材料的折光指数和玻璃化转变温度^[2], 以及用于研制聚合物防辐射透明材料^[3,4]和有机发光材料. 由于单体结构, 聚合活性等原因, 含金属离子的树脂在聚合时体系易产生分相而出现半透明或不透明现象, 影响材料的透光性, 限制了透明材料的使用.

在重金属中与铅相比, 镉具有能吸收和消散更高辐射能放射线的特点. 目前, 含镉透明树脂材料的研究较少, 将其引入到苯乙烯聚合体系制备防辐射透明材料的研究报道较少. 本文在含铅透明树脂材料^[5]研究的基础上, 合成了重金属镉的有机酸盐, 以它作为一种组分与苯乙烯、甲基丙烯酸、PES-MA 进行多元共聚, 成功地制备得到了一类新型多组份含 Cd^{2+} 透明光学树脂, 并系统地研究了该种树脂的透明区域以及各组分配比条件对树脂光学及其它一些性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验试剂

苯乙烯(St)、甲基丙烯酸(MA)、偶氮二异丁腈(AIBN)等用常规方法精制; 氧化镉为化学纯, 用前未经提纯; 聚醚砜双烯大分子单体(PES-MA)的合成参见文献[6].

1.2 单体的合成

甲基丙烯酸镉($\text{Cd}(\text{MA})_2$): 在 500mL 三口瓶中, 加入 1.05mol 甲基丙烯酸(MA)和

* 1998-02-19 收稿, 1998-04-16 修稿; ** 通讯联系人

90mL 水, 搅拌下分批加入 0.5mol CdO 粉末, 60℃ 反应至 CdO 全部溶解, 趁热抽滤, 结晶后真空干燥, 得白色晶体即为 $\text{Cd}(\text{MA})_2$.

1.3 光学树脂的制备及性能测试

按一定配比混合上述单体, 搅拌溶解后过滤, 加入 0.3wt% 的 AIBN 使之完全溶解, 于 50~60℃ 预聚至一定粘度, 浇入准备好的模具中, 50℃ 固化 6h, 60~100℃ 4h, 110℃ 1h, 降至室温开模即得供测试用的树脂样品.

透光性测定 使用日本岛津 UV-3100 可见-紫外分光光度计在 20℃ 下测试.

折射率(n_D)和阿贝数(v_D)的测定 选取两面平滑的透明树脂板, 使用 2WA-J 型阿贝折射仪在 20℃ 下测定样品的折射率 n_D , 采用下式计算样品的阿贝数:

$$v_D = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$$

其中 $n_F - n_C$ 可由阿贝折射仪色散表计算.

冲击性能测试 使用 XJ-40A 型冲击实验机, 于室温下进行无缺口耐冲击性能实验 (为非标准测试).

密度测定 采用排水体积法于 20℃ 下测试.

表面硬度测试 使用不同硬度的铅笔进行表面划痕实验.

2 结果与讨论

在多组份含金属光学树脂的制备过程中, 单体的溶解性及聚合物的透明性直接影响到树脂能否作为透明材料来使用. 我们绘制了三元体系中单体溶解性相图和聚合产物的透明性相图, 为含金属盐透明树脂的制备积累了相关数据, 并讨论各组份配比对树脂的光学及其它性能的影响等问题, 为进一步优化树脂的光学及力学性能提供依据.

2.1 相图的绘制

将 $\text{Cd}(\text{MA})_2$ 加入到 St 和 MA 的混合液中, 绘制出不同配比下 $\text{Cd}(\text{MA})_2/\text{St}/\text{MA}$ 体系的单体溶解性相图 (如图 1 所示). 可见该三元体系有较好的单体互溶性, St 与 MA 可以任意比例互溶; $\text{Cd}(\text{MA})_2$ 在 MA 中的溶解性较好, 45℃ 时溶解度接近 50%, 而在 St 中几乎不溶解. $\text{Cd}(\text{MA})_2$ 在 St 和 MA 的混合液中的溶解度随 MA 含量近于线性增加. 这是由于 $\text{Cd}(\text{MA})_2$ 与 MA 结构相近所以互溶性较好.

在可溶解体系中加入适量的引发剂 AIBN, 选取适当的聚合升温程序, 进行多组分自由基共聚, 制备得到树脂板. 观察聚合过程中及聚合完全后产物的透明情况, 绘制出不同组份下聚合物透明性相图 (如图 2).

可见聚合物相图的透明区比单体溶解区小, 而且只是在 MA 和 St 两组分比例相当的区域聚合物呈现透明现象, 而在 MA 含量较高时, 聚合物为不透明. 产生这一现象的原因可以分析为 St 对 $\text{Cd}(\text{MA})_2$ 及 MA 的相容性及共聚活性起了很大的调节作用, St 含量低时, 由于 $\text{Cd}(\text{MA})_2$ 和 MA 单体的反应活性都很高, 致使在聚合物中有较多的均聚物生成, 而均聚物相区间的折射率相差很大, 导致聚合物不透明. 由图 2 还可看出, 在体系配比适当时, 聚合物中 $\text{Cd}(\text{MA})_2$ 的含量最高可达 36.5%. 所以可以获得较高 $\text{Cd}(\text{MA})_2$ 含量的透明树脂, 可实现对光学塑料的功能化.

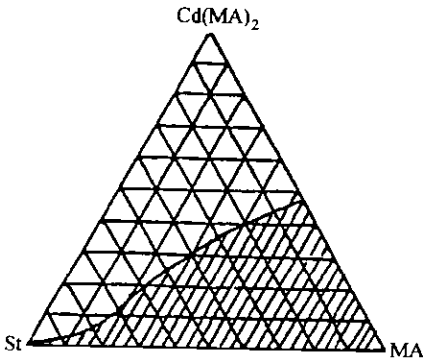


Fig. 1 The solubility phase picture of $\text{Cd}(\text{MA})_2$ in $\text{Cd}(\text{MA})_2/\text{St}/\text{MA}$ system at 45°C (XXX dissolved)

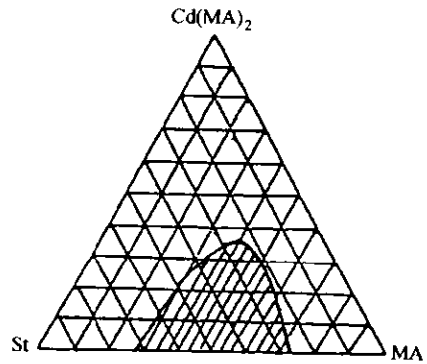


Fig. 2 The transparency phase picture of $\text{Cd}(\text{MA})_2/\text{St}/\text{MA}$ resin (XXX transparent)

2.2 单体比对聚合物透明性的影响

通过测试透明区域光学树脂的透过光谱(图 3),观察到可见区透光率 $T = 85\% \sim 89\%$,紫外截止波长 320nm ,可见树脂具有较好的透明性和一定的紫外吸收性能,这对该种材料在透明光学树脂中的应用提供了前提条件.

2.2.1 MA 含量的影响 在聚合物的透明区域中,MA 相对金属盐单体的摩尔比例将对树脂的透明性有很大影响.当 MA 相对金属盐单体的比例较低时,体系聚合过程中先经过乳白色不透明阶段,进一步固化后逐渐转为透明,但最终得到的树脂光学均一性较差;而在 MA 含量较高时,可以得到光学均一性较好的树脂.这是因为 MA 可以增加金属盐聚合链段在单体混合液中的溶解度,而且由于其较高的共聚活性可与金属盐单体进行共聚,形成易溶于单体混合液的聚合物链,发生均相共聚得到透明树脂.

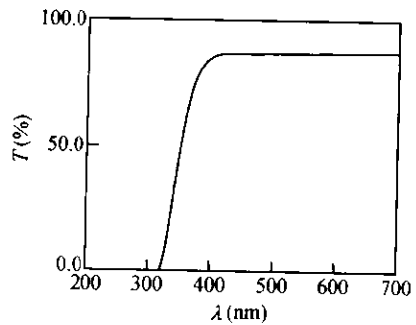


Fig. 3 Visible-UN spectra of $\text{Cd}(\text{MA})_2/\text{St}/\text{MA}$ resin

2.2.2 PES-MA 的影响 由于 PES-MA 含有两个双键,它的加入可以增加聚合物的交联度,使树脂的力学性能增强.由图 4 可见,随 PES-MA 含量的增加,聚合物树脂的冲击强度增大,当达到一定数值后,随 PES-MA 含量的进一步增加,冲击强度逐渐降低.所以适度交联有助于树脂强度的提高.

另外由于 PES-MA 的端基与甲基丙烯酸盐的结构相近,中间链段与苯乙烯结构相近,所以易于与金属盐单体共聚,增加聚合物链在单体混合物中的溶解度,发生均相共聚合,增加聚合物的透明性.

2.3 共聚物组成对光学性能的影响

2.3.1 St 含量的影响 选取适当配比的透明树脂,测试得到样品的折光指数 n_D 和阿贝数 v_D .在固定 $\text{Cd}(\text{MA})_2$ 含量为 10% 时,St~MA 含量变化对 n_D 、 v_D 的影响如图 5 所示,

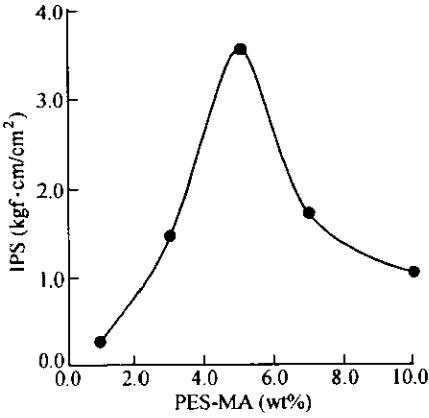


Fig. 4 Relationship between IPS and the ratio of PES-MA

可见随着 St 含量的增加,树脂的折光指数呈线性增加,且增加幅度较大,而阿贝数呈线性降低,这与大多数材料的变化规律一致.根据光学理论^[7],树脂的折射率是各组分的摩尔贡献加和,由于苯乙烯的折射率较高($n_D = 1.59$),因此树脂的折射率随着 St 含量的增加而增加.根据加和性规律由图 5 的直线可计算出其它组份的折光指数 $n_D(\text{PCd}(\text{MA})_2) = 1.5801$ 、 $n_D(\text{PMA}) = 1.4986$.

2.3.2 $\text{Cd}(\text{MA})_2$ 含量的影响 固定 MA 的含量(40%), $\text{Cd}(\text{MA})_2 \sim \text{St}$ 含量变化对 n_D 、 v_D 的影响见图 6,随着 $\text{Cd}(\text{MA})_2$ 含量的增加,树脂的 n_D 呈线性减小, v_D 线性增加.这说明 $\text{Cd}(\text{MA})_2$ 链段中基团对摩尔折射率的贡献比 St 小,根据

加和性规律由图 6 的直线可计算出折光指数 $n_D(\text{P Cd}(\text{MA})_2) = 1.5765$ 、 $n_D(\text{PMA}) = 1.4997$,与前面结果相近,计算得平均值为 $n_D(\text{P Cd}(\text{MA})_2) = 1.5788$ 、 $n_D(\text{PMA}) = 1.4992$.

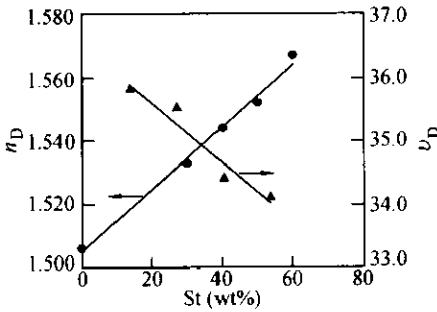


Fig. 5 Relationship between n_D 、 v_D and St content ($\text{Cd}(\text{MA})_2$ content 10%)

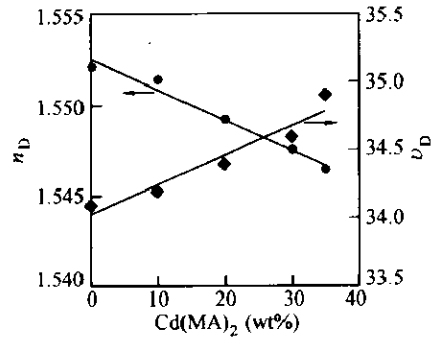


Fig. 6 Relationship between n_D 、 v_D and $\text{Cd}(\text{MA})_2$ content (MA content 40%)

Table 1 The properties of $\text{Cd}(\text{MA})_2/\text{St}/\text{MA}$ copolymer resins

$\text{Cd}(\text{MA})_2/\text{St}/\text{MA}$ (wt%)	T (%)	n_D	Strength (kgf·cm)	IPS (kgf·cm/cm²)	ρ (g/cm³)	Hard
10/71/15	89	1.574	1.01	3.56	1.16	2H
15/66/15	87	1.573	0.71	2.63	1.20	2H
20/56/20	87	1.569	0.48	1.76	1.25	3H
25/51/20	85	1.568	0.35	1.26	1.29	3H

2.4 树脂的一些物理性能

表 1 列出不同 $\text{Cd}(\text{MA})_2$ 含量的聚合物透明树脂的物理性能, 结果显示随着 $\text{Cd}(\text{MA})_2$ 单体比例的增加, 树脂的可见光透过率和折光指数有所降低, 密度基本呈线性增加. 树脂的冲击强度随 $\text{Cd}(\text{MA})_2$ 单体含量的增加而降低, 这是由于将金属键引入到聚合物链段中, 使分子链的柔性降低, 分子链伸展和相对运动受到抑制所致. 另外, 随着 $\text{Cd}(\text{MA})_2$ 单体含量的增加, 聚合物分子链的刚性增加, 显示为聚合物树脂的表面硬度有所增加.

REFERENCES

- 1 Wolpert H D. *Photonics Spectra*, Feb 1983, 68~70; Mar 1983, 63~64
- 2 Yu Tongyin (于同隐), He Manjun (何曼君), Pu Haishan (卜海山), Hu Jiacong (胡家骥), Zhang Wei (张炜). *Viscoelasticity of Polymer (共聚物的粘弹性)*. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 1986. 240~252
- 3 Gao Nan (高南). *Special Paint (特种涂料)*. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 1984. 182~187
- 4 Xu Wenying (徐文英), Pei Zhonghua (裴中华), Wang Yuesheng (汪月生). *J Functional Polymer (功能高分子学报)*, 1990, 3(2): 155~158
- 5 Yang Bai (杨柏), Li Jun (李君), Lin Dehou (林德厚), Shen Jiacong (沈家骥). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1993, (5): 605~608
- 6 Yang Bai (杨柏), Li Yingjun (李英俊), Shen Jiacong (沈家骥). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1989, (3): 280~283
- 7 Elias Hans-Gerg. *Macromolecules, Structure-Property Relationships in Polymers*, Chapter 4: 1984, 232~237

COPOLYMERIZATION OF $\text{Cd}(\text{MA})_2$ AND THE STUDIES OPTICAL PROPERTIES

LIN Quan, ZHUANG Rutian, ZHANG Xiannian, YANG Bai

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

Abstract $\text{Cd}(\text{MA})_2$ was synthesized. Through the copolymerization of $\text{Cd}(\text{MA})_2$ /Styrene/Methylacrylic acid, transparent optical resins containing Cd^{2+} were obtained. The monomer-solubility and polymer-transparency phase diagram of this kind of copolymer were determined and discussed. The study of optical properties indicated that fix the content of MA, with the ratio of $\text{Cd}(\text{MA})_2$ increasing, the refractive index (n_D) of the resin decreased but Abbe number (v_D) increased linearly. In the transparent region, the n_D and v_D of the copolymer were determined, and the refractive index of polymer component $n_D(\text{P Cd}(\text{MA})_2) = 1.5788$, $n_D(\text{PMA}) = 1.4992$ were obtained indirectly.

Key words Cd^{2+} containing optical resin, Phase picture, Refractive index, Properties