

二(顺丁烯二酸异丙酯酰氧基)-异丙氧基铈 及其与甲基丙烯酸甲酯共聚物的研究*

汪联辉 章文贡

(福建师范大学高分子研究所 福州 350007)

摘 要 用三异丙氧基铈与顺丁烯二酸酐反应合成含铈单体二(顺丁烯二酸异丙酯酰氧基)-异丙氧基铈,并与甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚而制得含铈共聚物.用元素分析、IR、XPS 和 SEM 对其结构进行表征,并研究了其热性能、光学性能和磁性.表明含铈共聚物是一种具有优异热稳定性、高透光率和大折光率,以及具有光选择吸收性和顺磁性的高分子材料.

关键词 稀土金属,含稀土聚合物,二(顺丁烯二酸异丙酯酰氧基)-异丙氧基铈

含稀土聚合物的研究始于八十年代初^[1].近年来,由于它们可望作为荧光、激光和磁性材料、光学塑料等而引起了人们的兴趣,并取得许多成果^[2].但迄今报道的含稀土聚合物因难以满足高稀土含量、高透光率的材料要求而使其在实际应用中仍有一定距离.

从 1992 年起,我们本着制备高稀土金属含量、高透光率以及有优异性质的含稀土聚合物材料的目的,开始对含稀土聚合物的合成、性质等方面开展研究.本文报道了这方面部分研究结果.

1 实验部分

1.1 试剂

三异丙氧基铈,按文献[3]方法制备,产率为 85.4%,纯度为 99.0%.顺丁烯二酸酐、MMA 和偶氮二异丁腈(AIBN)均为化学纯,经纯化后使用.异丙醇、苯和其它有机溶剂均为分析纯,并经脱水后重蒸.

1.2 含铈单体的合成

将计量的三异丙氧基铈的苯溶液加入隔绝水蒸气和氧的密闭容器中,在氮气保护和不断搅拌下按 1:2 摩尔比滴加 10% 顺丁烯二酸酐的异丙醇溶液,加热回流反应 1h 后减压蒸出苯和异丙醇,得到淡红色针状粉末固体.产率为 97.3%,纯度为 98.5%.

1.3 含铈共聚物的制备

在装有含铈单体的密闭容器中,按一定比例加入溶有 0.1% AIBN 的 MMA,混合均匀,在 80~90℃ 下将溶液预聚至适当粘度,脱气后将预聚体铸入模具中封闭聚合.先在 40℃ 烘箱中聚合至聚合物固化,后逐步升温至 105℃,保温 1h 使聚合完全,冷却脱模后得到透明硬质聚合物板.通过改变含铈单体的加入量,可制得不同铈含量的含铈共聚物.

* 1995-05-16 收稿;1996-02-13 修稿;福建省自然科学基金资助课题

将含铈共聚物溶解在三氯甲烷中,用甲醇作沉淀剂,得到的纯净共聚物供测试用.

1.4 测试方法

C、H 和 Nd 含量使用 Carlo-Erball06 型元素分析仪和 EDTA 容量法测试.红外光谱用 Perkin-Elmer557 型红外光谱仪测定.聚合物断面表貌用 KYKY-AMRAY-1000B 型扫描电镜观察.热稳定性用 Shimadzu DT-40 热分析系统测定,气氛为 N₂,升温速度为 10℃/min.透光率用 Shimadzu UV-2201 紫外与可见光分光光度计测定.折光率用 ATAGO NAR-3T 型阿贝折光仪测定.磁化率用英国 N.I 公司出品的 C225 磁铁装配的磁天平测定.

2 结果与讨论

2.1 含铈单体的结构表征与溶解性

从元素分析和红外光谱分析可推断含铈单体的分子结构式为:



含铈单体的元素组成分析:实测值(理论值)(%)C:38.84(39.46);H:4.63(4.84);Nd:28.46(27.85).从图 1 含铈单体的红外光谱可看出,未发现顺丁烯二酸酐或游离羧酸的 C=O 特征吸收峰;出现羧酸盐式 COO⁻¹特征的对称和反对称伸缩振动吸收峰 1575cm⁻¹和 1432cm⁻¹,酯类 C=O 伸缩振动吸收峰 1730cm⁻¹,酯类 C—O—C 的对称和反对称伸缩振动吸收峰 1172cm⁻¹和 1240cm⁻¹,C=C 伸缩振动峰 1638cm⁻¹,CH(CH₃)₂ 对称变形振动峰 1370cm⁻¹和 1385cm⁻¹,Nd—O—C 伸缩振动峰 1100cm⁻¹以及 Nd—O 一组特征吸收峰 570~720cm⁻¹[4].

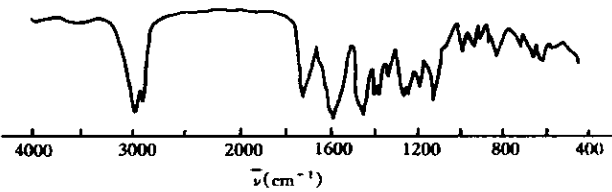


Fig. 1 IR Spectrum of Nd-containing monomer

含铈单体能溶于苯、甲苯、三氯甲烷、四氯甲烷、环己烷和四氢呋喃,而不溶于水、乙醇、丙酮、二甲亚砜和 N,N-二甲基甲酰胺等溶剂.

2.2 含铈共聚物的结构表征

2.2.1 铈含量分析 为了判断含铈单体是参与共聚还是掺杂在 PMMA 中,我们还将含铈单体分散于 PMMA 中制得掺铈 PMMA(PMMA/Nd),再按共聚物提纯方法,提纯 PMMA/Nd.含铈共聚物和 PMMA/Nd 用灰分法分别测定其铈含量,结果列于表 1.可见,经提纯后,PMMA/Nd 中含铈单体已基本洗脱,其铈含量趋于零;而共聚物中铈含量仍与加入量相吻合,表明含铈单体已完全参与共聚.

Table 1 Nd content of Nd-containing copolymer and PMMA/Nd

Polymer	Nd-containing copolymer					PMMA/Nd		
Additive value(%)	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0	1.0	4.0	8.0
Measured value(%)	0.51	1.03	2.02	3.97	8.06	0.07	0.08	0.19

2.2.2 红外光谱分析 从钕含量为 2.0% 的含钕共聚物的红外光谱图知道,除了存在 1570cm^{-1} 存在一个弱的 COO^{-1} 反对称伸缩振动吸收峰外,共聚物的其余谱峰与 PMMA 的一致. 谱图中出现 PMMA 间规结构的特征吸收峰 1064cm^{-1} [5], 因此可认为含钕共聚物是由 MMA 间规序列为主组成的嵌段共聚物.

2.2.3 X-射线光电电子能谱分析 钕原子具有较多的 d 或 f 空轨道,且原子半径大,因而具有较强的配位能力和高的配位数. 为了证实含钕共聚物可能存在 $\text{O} \rightarrow \text{Nd}$ 配位结构,我们对含钕共聚物、三异丙氧基钕和 PMMA 进行了 XPS 测试,其结果列于表 2. 可知,含钕共聚物的羰基 O_{1s} 结合能比 PMMA 的 O_{1s} 高 0.8 eV, $\text{C}-\text{O}$ 键 O_{1s} 结合能也比 PMMA 的高 0.3 eV, 而其 $\text{Nd}3d_{5/2}$ 结合能比三异丙氧基钕低 1.1 eV, 显然这是由于羧基中氧原子的孤对电子部分插入钕原子的 d 空轨道的结果. 表明含钕共聚物中存在 Nd 配位结构.

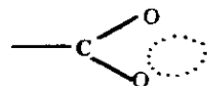
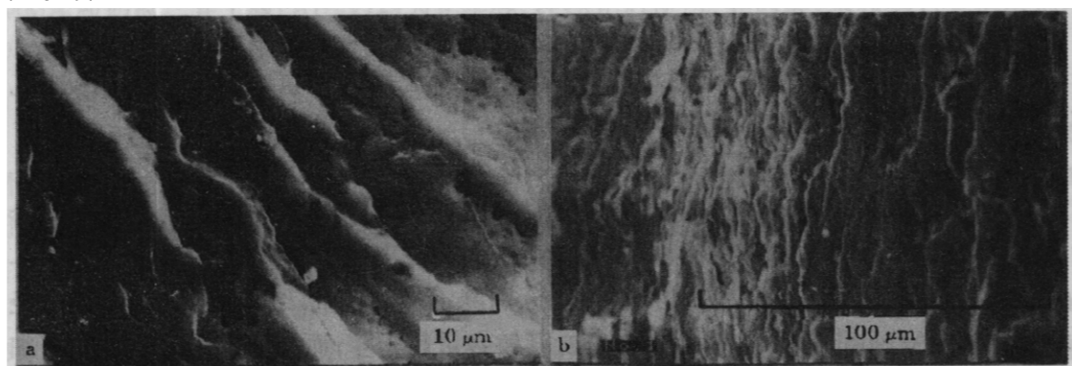


Table 2 XPS data of Nd-containing copolymer, Neodymium isopropoxide, and PMMA

Compound	Electronic binding energy (eV)	Nd $3d_{5/2}$	O_{1s}		C_{1s}	
			$\text{C}-\text{O}$	$\text{C}-\text{O}$	$\text{C}-\text{O}$	C
Nd-containing copolymer		981.6	533.9	531.9	288.4	284.6
Neodymium isopropoxide		982.7	/	532.1	288.6	284.6
PMMA		/	533.1	531.6	288.4	284.6

2.2.4 扫描电镜分析 从图 2 钕含量为 1.0% 的含钕共聚物和 PMMA 断裂面的 SEM 照片可以看出,纯 PMMA 的断面形貌具有明显脆性断裂特征,而含钕共聚物的断面形貌却呈现典型的韧性断裂特征. 这可能是共聚物的长链侧基和存在着的 $\text{O} \rightarrow \text{Nd}$ 配位键改善了材料韧性,此外共聚物可能存在的部分交联,对材料韧性也有贡献.



a. Nd-containing copolymer

b. PMMA

Fig. 2 SEM photographs of the breaking surfaces of Nd-containing copolymer and PMMA

2.3 含钕共聚物的光学性能

2.3.1 透光率 用厚度约为 2.30 mm 的板材测试,在 200~900 nm 波长范围内测得钕含

量为 1.0% 的含钕共聚物和 PMMA 的透过特性曲线见图 3. 从图 3 发现, 含钕共聚物除了在可见光谱区出现三价钕离子的一组特征吸收峰(523nm、580nm、742nm 和 800nm)^[6] 外, 其余透光率均不低于 PMMA. 此外从图 4 透光率(在波长 700nm 处)与钕含量的关系曲线可见, 钕含量在 0~4.0% 范围内, 含钕共聚物的透光率基本保持恒定, 只有当钕含量大于 4.0% 时, 其透光率才开始随钕含量增加而下降. 含钕共聚物的透明性高, 远高于文献报道的丙烯酸钕盐与 MMA 共聚物^[7]. 原因在于含钕共聚物中烷氧基钕较盐式钕离子极性小, 加上烷氧基的位阻作用和采取部分满足钕离子配位程度的方法, 从而防止了钕离子的聚集, 使含钕共聚物透明性较高.

实验还发现, 当钕含量达到 8.0% 时, 含钕共聚物表现出强烈的钕离子特征吸收. 因此这种具有光选择吸收性的共聚物, 可望能作为滤光材料.

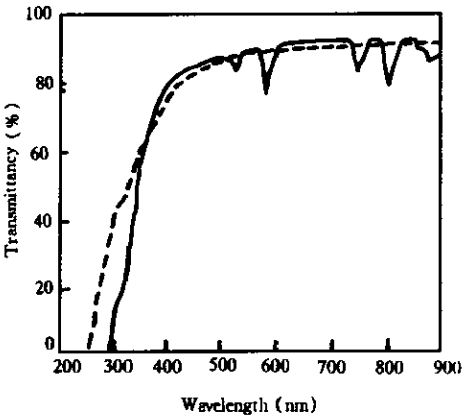


Fig. 3 Transmissive characteristic curves of Nd-containing copolymer and PMMA
——Nd-containing copolymer; - - - - PMMA

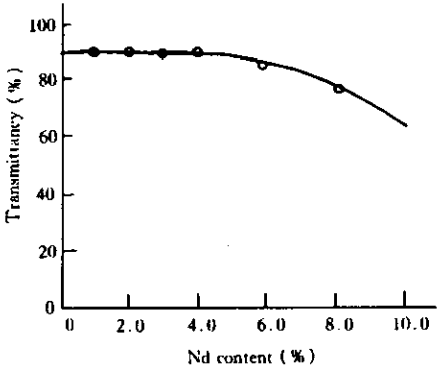


Fig. 4 The relationship between transmittancy and Nd content for Nd-containing copolymer

2.3.2 折光率 不同钕含量的含钕共聚物折光率列于表 3. 从表 3 可知, 含钕共聚物的折光率明显高于对照的 PMMA, 且随着钕含量的增大, 其折光率也随之增大. 表明通过引入稀土金属钕, 可提高和调节聚合物材料的折光率.

Table 3 Refractive index of Nd-containing copolymer

Nd content (%)	0 (PMMA)	0.5	1.0	2.0	4.0
n_D^{20}	1.4843	1.4926	1.4987	1.5191	1.5406

2.4 含钕共聚物的热性能

测得不同钕含量的含钕共聚物的 DTA、TG 有关数据列于表 4. 从表 4 可知, 只要引入 0.25% 的钕原子, 除了最大吸热峰对应的温度 T_{max} 变化不大外, 含钕共聚物的玻璃化转变温度 T_g 、起始分解温度 T_d 、失重 25% 对应的温度 $T_{25\%}$ 和失重 50% 对应的温度 $T_{50\%}$ 等热稳定性指标都有明显提高, 且随钕含量从 0.25% 增到 4.0% 时, 它们也随之提高, 不过提高幅度趋缓. 我们推测含钕共聚物中存在 O→Nd 配位结构, 钕离子起物理交联作用,

从而使聚合物分子内或分子间作用力加强,是导致聚合物热稳定性提高的主要原因.

Table 4 DTA and TG data of Nd-containing copolymer

Nd content(%)	DTA data		TG data		
	$T_g(^\circ\text{C})$	$T_{\max}(^\circ\text{C})$	$T_d(^\circ\text{C})$	$T_{25\%}(^\circ\text{C})$	$T_{50\%}(^\circ\text{C})$
0	103.6	366.7	212.4	308.8	356.0
0.25	118.3	367.6	216.4	336.0	363.7
1.0	121.9	366.6	247.6	354.1	368.4
2.0	120.7	365.5	247.8	354.8	370.2
4.0	122.4	370.4	248.4	357.6	372.0

2.5 含钕共聚物的磁性

在 286K 不同钕含量的含钕共聚物磁化率测定结果列于表 5, 从表 5 知道, 钕含量仅

Table 5 Magnetic susceptibility of Nd-containing copolymer

Nd content(%)	Magnetic susceptibility (C. G. S)
0	-6.24×10^{-7}
1.0	-1.85×10^{-7}
2.0	1.76×10^{-7}
4.0	7.29×10^{-7}

为 1.0% 的共聚物呈现抗磁性, 但随着钕含量增大, 共聚物转变为顺磁性, 且钕含量越高, 呈现的顺磁性越强.

REFERENCES

- 1 Banks E, Okamoto Y, Ueba Y. J Appl Polym Sci, 1980, (25): 359~368
- 2 WANG Lianhui(汪联辉), ZHANG Wengong(章文贡). Polymer Bulletin(高分子通报), 1995, (2): 104~108
- 3 Misra S N, Misra T N, Kapoor R N, et al. Chem & Ind, 1963, 120~121
- 4 Brown L M, Mazadiyasni K S. Inorg Chem, 1970, (9): 2783~2788
- 5 WANG Zhengxi(王正熙). Infrared Identification and Analysis of Polymer(聚合物红外光谱分析与鉴定), Chengdu: Sichuan University Press, 1987: 131~132
- 6 Carnall W T. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Amsterdam, Neth: North-Holland Publishing Company, 1979, (3): 171~173
- 7 Shirakawa H, Noguchi S, Uehara H, et al. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP60, 149615, 1985, 1~9

STUDY ON DI(ISOPROPYL MALEATE-OYLOXYL)- ISOPROPOXYL NEODYMIUM AND ITS COPOLYMER WITH METHYL METHACRYLATE

WANG Lianhui, ZHANG Wengong

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

Abstract Nd-containing monomer, di(isopropyl maleate-oyloxyl)-isopropoxyl neodymium, is synthesized by the reaction of neodymium isopropoxide with maleic anhydride. Then Nd-containing copolymer is prepared by the copolymerization of Nd-containing monomer with MMA using AIBN as an initiator. Their structure are characterized by elemental analysis, IR, XPS, and SEM. Studies on the properties of Nd-containing copolymer indicate that, in comparison with PMMA, it has excellent heat-stability, higher transmittance, larger refractive index, characteristic selective light absorbability, and paramagnetism.

Key words Rare earth metal, Rare earth metal-containing polymer, Di (isoproxyl maleate-oyloxyl)-isopropoxyl neodymium