

离聚体的化学物理功能研究

——稀土系离聚体的吸水性能研究*

王洪祚 宋桂珍

(武汉大学化学系, 武汉, 邮政编码: 430072)

摘 要

稀土系离聚体由于其独特的结构特征, 具有较一般离聚体大得多的吸水性能。本文系统地研究了离聚体中不同稀土金属离子、不同可离子化基团含量、不同中和度、不同反离子以及温度和时间变化对离聚体吸水性能的影响规律, 为离聚体的性能表征及使用提供了必要的应用参数。

关键词 稀土金属离聚体、吸水性能

离子聚合物又称离聚体 (Ionomer), 是近年来发展极为迅速的一类高分子材料, 由于高分子链上可离子化基团被金属离子中和形成了相应的配位结构单元及其相互聚集构成的离子聚集微区, 赋予离聚体许多独特性能, 充分利用这一特点并有目的地改变聚合物主链结构、可离子化基团及金属离子的类型, 控制可离子化基团的含量及中和度, 将可能在较广阔的范围内开发有良好综合性能的热塑性弹性体、坚韧塑料、粘合剂及涂料等新型高分子材料。因此对新型离聚体的合成、结构与性能的深入表征已愈益为人们所关注^[1]。

我们在原有 *d* 区过渡金属离聚体的合成、结构与性能表征工作基础上^[2-8], 进一步研制了稀土系羧酸型离聚体。在对其结构及荧光行为等进行表征的同时^[9], 研究了离聚体不同结构与组成和不同温度与时间等对吸水性能的影响规律。这不仅在离聚体性能表征上, 而且在获取直接的应用参数方面都是十分必要和有意义的。

实 验 部 分

1. 稀土系羧酸型离聚体的合成^[9]

在合成具有不同共聚物组成的丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物的基础上, 控制不同金属盐用量, 经溶液法制得相应的具有不同羧基含量及不同中和度的稀土系铈、钕、铽离聚体。

2. 离聚体吸水性能的测定

取 0.3mm 厚的样品切成条状, 在 60℃/5mmHg 下真空干燥至恒重后, 分别置于装有一定量去离子水的清洁试管内, 试管放入恒温水槽中, 分别于不同恒定温度下及不同时间取出吸水后试样, 迅速用滤纸吸除表面水份后称重, 并按下式计算:

$$\text{吸水率} = \frac{\text{吸水后试样重} - \text{吸水前试样重}}{\text{吸水前试样重}} \times 100$$

* 1991 年 9 月 13 日收到; 国家自然科学基金资助项目。

$$\text{最大吸水率} = (\text{饱和吸水后试样重} - \text{吸水前试样重} / \text{吸水前试样重}) \times 100$$

结 果 与 讨 论

稀土系羧酸型离聚体不溶于水,但由于盐基性链节的存在和它们所含有的金属离子以及大分子基体中不同含量的羧基和酯基,都在不同程度上赋予离聚体一定的吸水性,从而直接影响着其加工工艺和使用性能,因此必须认识其吸水性的规律。

1. 稀土系离聚体的等温吸水曲线

在一定温度下具有相同羧基含量及中和度的钠、锌、铽离聚体,随时间增加其吸水

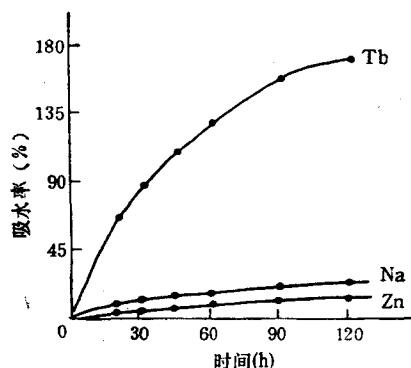


图1 不同金属离子离聚体随时间变化的吸水曲线

羧基含量: 15.3mol%, 中和度 100%,
温度 10℃.

率的相应变化规律如图 1 所示。实验表明,铽离聚体的吸水性随时间增加而增大,开始吸水速率增加很快,继而变化趋慢,逐渐达一最大值。与相应钠、锌离聚体相比,其吸水性尤为显著,其吸水率: 铽离聚体 >> 钠离聚体 > 锌离聚体。

由于单价碱金属离聚体中,通过偶极—偶极的相互作用形成的离子聚集体,一般比较松散,水分子易于扩散和渗透;而二价金属离子的离聚体中,由于配位结构单元的形成及其在库仑力作用下相互聚集而构成的离子聚集体一般较为紧密,在一定程度上制约了水分子的扩散和渗透,因此其吸水性较单价碱金属离聚体为低。而稀土系离

聚体的吸水性远比前二类为高,这是由于稀土金属离子体积较大,有较大离子半径,且具有较易被电子填充的 4f, 6p, 5d 等空轨道,它易于在水等极性化合物的极化作用下杂化而形成稳定的络合键,最多时可络合十二个阴离子^[10],因此其单位重量吸水数量明显高于其它元素。从另一方面考虑,稀土金属离子作为硬酸^[11]有与属于硬碱的 O、F、N 等配位原子较强的配位能力,水对稀土金属离子而言正是一种配位能力较强的配体,它所占据的配位位置一般不易再为其它配体所置换。

由实验可见,稀土系离聚体的等温吸水过程包含着快慢两个方面。在水介质中,水分子首先被吸附在离聚体裸露于表面易于接触的离子聚集微区,破坏了其相对的有序结构,这是一个快过程,继而水分子逐渐扩散和渗透到离聚体基体中,进一步与原先不易于接触的分散于基体内部的离子聚集微区及酯基等相缔合,这是一个慢过程,因而呈现出开始时随时间延长吸水量迅速增大,继而逐步趋缓,饱和和吸附后达最大值。

2. 温度对吸水性的影响

铽离聚体在不同温度下的吸水曲线如图 2 所示。

实验表明,铽离聚体的吸水率随温度的上升而增大。当水分子与离聚体中离子聚集微区等作用破坏其相对的有序结构的同时,随着温度的升高更加剧了大分子链上各种运动单元的分子运动,从而更有利于小分子水的扩散和渗透,使离聚体的吸水率相应地逐步

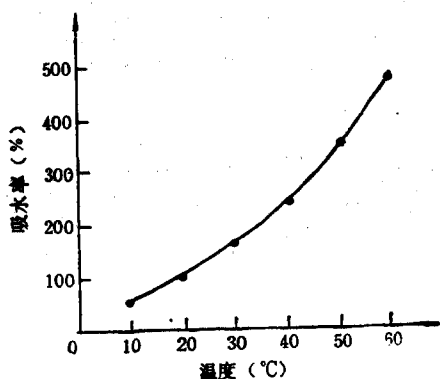


图2 铈离聚体在不同温度下的吸水曲线

羧基含量: 13.5mol%, 中和度100%, 时间: 20h.

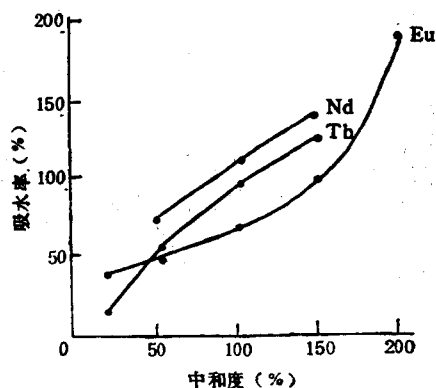


图3 不同中和度的稀土离聚体的吸水曲线

羧基含量13.5mol%, 温度20°C, 时间20h.

增大。

3. 离聚体不同中和度对吸水性影响

具有不同中和度的钕、铈、镧离聚体在 20°C, 20 小时的等温吸水曲线如图 3 所示。

实验表明, 随稀土系离聚体中和度的增大, 其吸水率均呈现相应上升的趋势。这是因为中和度的增大, 使离聚体中离子聚集微区增大, 也使稀土金属离子含量增大, 由于前述稀土金属离子的独特结构特征, 其很强的吸水性能克服了因中和度增大而使离子交联密度增大带来的不利因素, 呈现了不同于一般离聚体而能使吸水率相应上升的趋势。

4. 离聚体不同羧基含量对吸水性的影响

具有不同羧基含量的钕离聚体 (其中和度皆为 100%) 分别在 20°C、40°C、60°C, 20 小时的吸水曲线如图 4 所示。

由图可见, 随羧基含量的增大, 在不同温度下均呈现了吸水率持续增大的规律。随羧基含量增大, 当 100% 中和时, 其相应稀土金属离子含量增大, 因而基于前节所述原因, 其吸水率亦相应增大。

由图还可以看到具有相同羧基含量及中和度的钕离聚体, 其吸水率随温度升高而增大, 而且随羧基含量的增大, 其吸水率随温度升高有更快速率的增值。这都是与大分子链的各种运动单元的运动随温度的上升而逐渐加剧相吻合的。

5. 不同稀土金属离子对吸水性的影响

具有相同羧基含量及 100% 中和度的钕、铈、镧离聚体在不同温度下, 20 小时的吸水曲线如图 5 所示。

实验表明, 随温度升高, 每种离聚体皆呈现了其吸水率相应上升的规律。吸水率大小次序为: 钕离聚体 > 铈离聚体 > 镧离聚体 > 相应的起始共聚物。这与

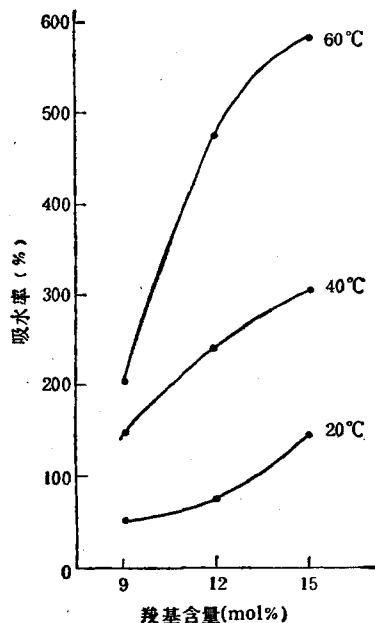


图4 不同羧基含量的钕离聚体在不同温度下的吸水曲线
中和度100%, 时间20h.

镧系收缩现象有着直接关系,因为三价镧系金属离子的半径随其原子序数的增大而减小,有 $\text{Nd}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Tb}^{3+}$ 的次序。它将会引起一些络合物,主要是一些单齿配体络合物的配位数减小。对一定几何构型来说,三价稀土金属离子体积的减小,将使配体间的斥力增加,当这种斥力随离子体积减小变得足够大时,则会导致络合物的构型变得不稳定,而趋于减少配体以降低它们间的斥力来达到新的平衡,生成新的具有稳定结构的络合物。所以随着稀土金属离子半径的减小,配位数有降低的倾向,而铈离子因有较大的体积,因此其离聚体吸水率较大。镧离子的体积虽较铈离子为大,但可能由于镧的密度较铈为小,有着不同晶体结构这一异常现象,而使铈离聚体比镧离聚体有较大的吸水率。而相应的不含稀土金属离子的超始共聚物,虽含有酯基和羧基,但由于烃链的疏水性,使线型聚合物很易在水介质中卷曲,尽管随温度升高,大分子各种运动单元的运动加剧,使吸水率增大,但即使在 60°C 时,实验表明,其吸水率也仅为 4% 左右。

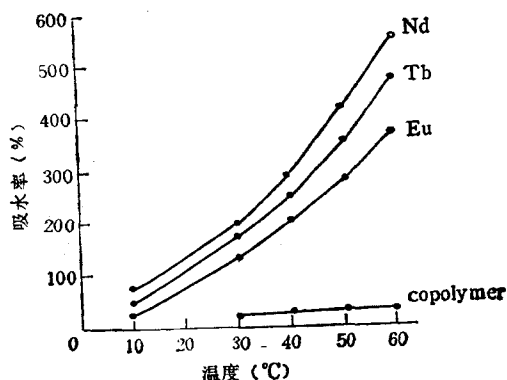


图 5 不同稀土金属离子离聚体及相应共聚物随温度变化的吸水曲线

羧基含量 13.5mol%, 中和度 100%, 时间 20h.

羧基含量 13.5mol%, 中和度 100%, 时间 20h. 具有相同羧基含量, 100% 中和度分别用铈的硝酸盐、盐酸盐以及碳酸盐制得的铈离聚体, 在 30°C 时随时间变化的等温吸水曲线如图 6 所示。

6. 不同反离子的存在对吸水性的影响

具有相同羧基含量, 100% 中和度分别用铈的硝酸盐、盐酸盐以及碳酸盐制得的铈离聚体, 在 30°C 时随时间变化的等温吸水曲线如图 6 所示。

由图可见, 具有不同的反离子的铈离聚体的吸水率皆分别随时间的延长而增大, 其吸水率: 含 $\text{NO}_3^- > \text{含 Cl}^- > \text{含 CO}_3^{2-}$ 。这一规律反映了两种结构因素相互影响的结果。

当空间因素对稀土金属离子配位数起着主要作用时, 配体的体积显然直接影响着稀土金属离子的配位数。上述反离子的相对离子半径为: $\text{CO}_3^{2-} = \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$ [1], 当配体体积的增大使中心离子周围容纳不下过多配体时, 则会使给定中心金属离子的配位数变小 [1]。但是配体的电荷对中心金属离子的配位数亦有直接影响, 随着配体电荷的增大, 中心金属离子的配位数有降低的倾向。当 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 参与中心金属离子的配位络合时, 可见随含氧阴离子电荷的增大, 而使其配位数显著降低 [1]。正是这两种因素的综合作用使含反离子的铈离聚体具有上述吸水规律。

7. 稀土离聚体的“乳化”现象

当稀土离聚体进行吸水性能实验时, 一个明显的表现现象是试样表面在水介质中

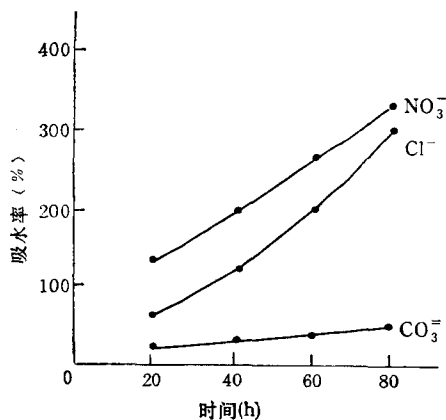


图 6 不同反离子的铈离聚体的吸水曲线

羧基含量 13.5mol%, 中和度 100%, 温度 30°C 。

图中从上往下数第三条曲线为 CO_3^{2-}

迅速变为乳白色,失去原有透明状态,与相应的起始共聚物及一般离聚体相比,稀土系离聚体的“乳化”速度最快。随着温度的增高,“乳化”现象愈益明显,这一表现现象正是前述吸水过程的直观反映和表现。当将经饱和吸水的稀土系离聚体试样,再经 60℃/666.4Pa 真空干燥至恒重后,则乳白色消失,又恢复试样原有透明状态,但仔细观察,试样尺寸大小有一定程度变化,初步表明该吸水过程既属于物理过程,也可能存在着物理化学变化。

参 考 文 献

- [1] Otookka, E.P., *J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.*, **1971**, C5(2), 275.
- [2] 王洪祚、杨延武,功能高分子学报, **1989**, 2(3), 211—216.
- [3] 王洪祚、杨延武,高分子学报, **1990**, (6), 667—674.
- [4] 王洪祚、杨延武,功能高分子学报, **1990**, 3(3), 174—179.
- [5] 王洪祚、杨延武,功能高分子学报, **1990**, 3(3), 180—184.
- [6] 王洪祚、廖冬生、王颖、杨延武,粘接, **1990**, 11(4), 1—4.
- [7] 王洪祚、杨延武,全国多相聚合物学术论文报告会论文集,长春, **1988**, 30.
- [8] 王洪祚、杨延武,全国高分子反应与机理学术讨论会论文集,南京, **1988**, 93.
- [9] 王洪祚、宋桂珍,功能高分子学报, **1991**, 即将发表.
- [10] 徐光宪、袁承业,稀土的溶液萃取,科学出版社, **1987**.
- [11] Pearson, R.G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.
- [12] Wells, A.F., “Structural Inorganic Chemistry”, 3rd. Ed., **1962**, 81.
- [13] Thompson, L.C., “Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths”, **1979**, 3, 209.
- [14] Ланкюшин, В. Т. *Успехи химии Том*, **1977**, 48(12), 2105—2138.

STUDIES ON THE WATER ABSORPTION OF RARE EARTH METAL IONOMERS

WANG Hongzuo and SONG Guizhen

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, Post code: 430072)

ABSTRACT

Due to the distinctive structure characters, the rare earth metal ionomers have mech greater water absorption than some others. The effects of carboxylic content, degree of neutralization, metal ionic species, contra-ionic species, temperature and time on the water absorption of ionomers were studied in detail.

Key words Rare earth metal ionomer, Water absorption