

•研究简报•

含铅透明树脂聚合分相及其光学特性研究*

杨 柏 李 君 林德厚 沈家骥

(吉林大学化学系, 长春, 邮政编码: 130023)

关键词 含铅透明树脂、聚合分相、光学特性

在分子链中引入金属离子^[1]可以提高聚合物材料的玻璃化转变温度^[2]和折光指数^[3,4], 研制防辐射材料^[5,6]及有机发光材料. 但含有重金属离子的树脂在聚合时体系易产生分相出现半透明或不透明^[7], 影响材料的透光性. 本文研究了甲基丙烯酸铅[Pb(MA)₂]与苯乙烯(St)、甲基丙烯酸(MA)及甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚过程分相及各组分对树脂光学特性的影响等问题.

原料和试剂: St、MA、MMA、偶氮二异丁腈(AIBN)等原料和试剂用前经常规方法精制; 其它试剂为分析纯用前未经纯化而直接使用. Pb(MA)₂的合成参考文献^[7]方法.

三元共聚透明相图的绘制: A, 按三元相图上1/10点(共66个)配比混合三种单体(准至0.1mg), 观察室温(25℃)及聚合温度(60℃)的溶解和分相情况, 记入溶解相图中; B, 在各单体混合物中加入0.1—0.2wt% AIBN, 于60℃引发聚合, 观察聚合过程及聚合完全后的分相及透明情况; C, 于透明/不透明边界1/10点间, 取1/50点配样重复进行A、B, 标出透明与不透明实验点的细边界, 最后在细边界点上作平滑曲线即得相图.

共聚物板材的制备: 按一定配比配制单体混合物, 加入引发剂、脱模剂, 经脱气、预聚注入模具内封好, 于52℃聚合12h, 60℃ 4h, 70℃ 4h, 再以5℃/30min速度升至95—100℃恒温3h后, 冷却、脱模即得板材样品.

三元共聚相容性及共聚产物透明性

PMMA及PS是最通用的透明塑料, 无论是透明塑料的改性还是功能化, 关于这两个品种的报道最多, 为此本文选择了Pb(MA)₂与MMA及St的共聚体系. 这里我们所谈及相的含义有两个: 其一是通常所指的分层与沉淀的分相; 其二是以共聚过程及产物的透明与不透明为分界, 透明则为均相, 不透明为分相.

Pb(MA)₂-MMA-St体系: 图1是上述三种单体的溶解相图, 可见St与MMA二单体可以任意比例互溶, Pb(MA)₂于室温下在MMA中溶解度不大, 溶解性与温度关系较大, 50℃时达10%, 60℃达20%以上; Pb(MA)₂在St中几乎不溶. 因此三种单体的互溶性较差, 只在St, MMA二元线及靠近MMA角上有互溶性. 在聚合过程中三种单体的相容性变化很小, 只在Pb(MA)₂-MMA二元线上共聚物的透明性范围由20%降至8%以下. 因

* 1992年5月4日收到; 国家自然科学基金资助

此单纯用 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ 对 St、MMA 及二者混合体进行改性及功能化是很难的。

$\text{Pb}(\text{MA})_2$ -MA-MMA 体系: 考虑到结构相近的酸可能增加相应盐单体在 MMA 中的溶解性, 我们首先选择了 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ -MMA-MA 体系, 其单体溶解性如图2所示, 可见该三元体系有相当好的单体互溶性. MMA 与 MA 可以任意互溶, $\text{Pb}(\text{MA})_2$ 与 MA 相容性也很好, 20℃时 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ 在 MA 中溶解度为50%, 50℃时为70%; $\text{Pb}(\text{MA})_2$ 在 MMA 及 MA 中溶解性随着 MA 线性增加. 然而, 在共聚合过程中透明区逐渐产生分相, 聚合固化后只在 MMA 含量较高时有一很小透明带, 因此该体系也不能合成 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ 含量高的透明材料。

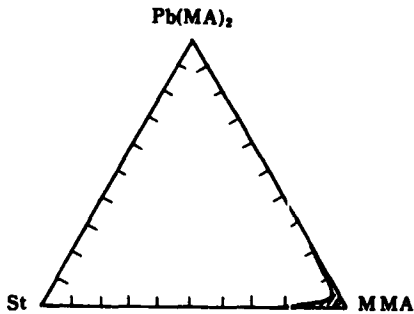


Fig. 1 The monomer-solubility phase diagram of tri-component system of $\text{Pb}(\text{MA})_2$ -MMA-St

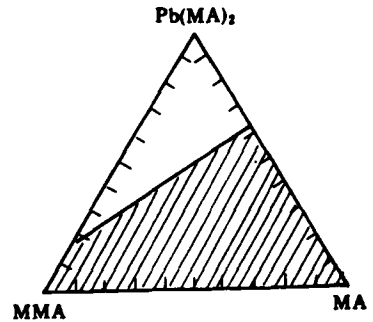


Fig. 2 The monomer-solubility phase diagram of tri-component system of $\text{Pb}(\text{MA})_2$ -MMA-MA at polymerizing temperature (50℃)

$\text{Pb}(\text{MA})_2$ -MA-St 体系: 在 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ -MMA-MA 三种单体中 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ 聚合后产物的折射率很高, 而 MMA 及 MA 均聚物的折射率又很低, 对共聚物的透光性不利. 根据 Q 值相近的单体易于共聚合的原理, 为调节 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ 及 MA 均聚物折射率差及二单体的共聚合活性, 加入 St 是可行的. 如图3是 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ -St-MA 三元体系的溶解相图, 可见溶解性很好, 并且随着温度的增加, $\text{Pb}(\text{MA})_2$ 在 St 及 MA 中的溶解性也增加. 这与 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ -MMA-MA 三元体系的情况相似, 但 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ 在 St 中的溶解性无变化. 当该三元体系开始聚合后, 靠近 St% = 0 线的区域逐渐分相变为不透明, 最后固化产物的透明情况如图4所示. 可见在单体相溶性允许的前提下, St 对 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ 及 MA 的相溶性及共聚合活性起了很大的调节作用, St 含量少时调节能力差产物最后也分相. 这里我们还可以看到 St-MA 二元共聚体系, 二单体可以任意比例地混合, 但共聚物只在 St、MA 含量相当的区域 (20/80—80/20) 才透明. 从结构上看 MMA 与 MA 更相似, St 与 MA 共聚物透明区的产生应该说主要是反应活性上的原因, 可以说 MA 与 St 比 MA 与 MMA 更易共聚, 文献^[9]上竞聚率数据证明了这一点, St 与 MA 共聚的竞聚率 $r_1=0.22, r_2=0.66$, MMA 与 MA 共聚的竞聚率为 $r_1=0.55, r_2=1.55$. 上述分析说明 St 代替 MMA 加入 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ 及 MA 中的确是在共聚合活性和折射率方面起了调节作用。

三元共聚物组成与光学特性

为研究共聚体系中各单体组分对共聚物折射率及阿贝数的影响, 了解 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ -

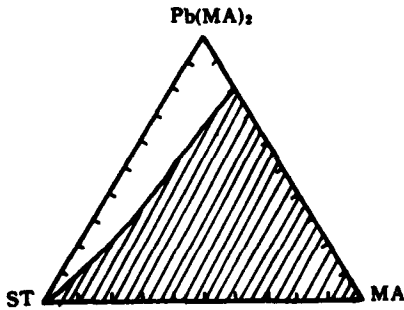


Fig. 3 The monomer-solubility phase diagram of tri-component system of $Pb(MA)_2$ -St-MA at polymerizing temperature ($60^\circ C$)

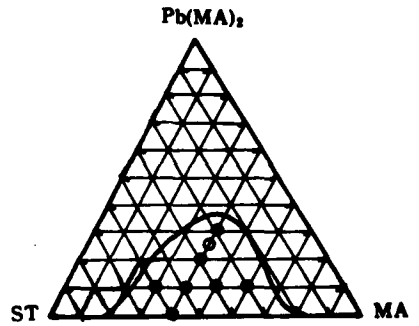


Fig. 4 The polymer-transparency phase diagram of tri-component system of $Pb(MA)_2$ -MA-St and the chosen experimenting point in the transparent region

MA-St 三元系透明相区内光学特性的情况,在三元相图透明区选取等 $Pb(MA)_2$ 及等 MA 线上各点如图4所示.用各点之配比合成样品测其光学特性如表1所示,已知聚苯乙烯折射率 $n_D 1.59$,当 MA 含量为40%或 $Pb(MA)_2$ 含量为10 %时,根据加合性关系求得 $Pb(MA)_2$ 及 MA 聚合物组分折射率的平均值为 $n_D(PMA) = 1.499$, $n_D[PPb(MA)_2] = 1.626$.

Tab. 1 The experiment results of n_D and v_D of copolymer at different ratios in the tri-component system of $Pb(MA)_2$ -MA-St

parts by weight (%) $Pb(MA)_2$ -MA-St	n_D	v_D	parts by weight (%) $Pb(MA)_2$ -MA-St	n_D	v_D
30-40-30	1.5630	40.4	0-40-60	1.5545	34.5
25-40-35	1.5590	39.7	10-60-30	1.355	39.2
20-40-40	1.5600	38.7	10-50-40	1.5455	37.6
10-40-50	1.5574	36.2	10-30-60	1.5670	34.4

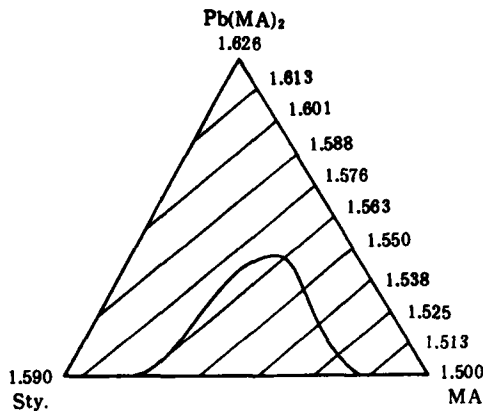


Fig. 5 The polymer-transparency phase diagram and the equal n_D line (straight line) in the system of $Pb(MA)_2$ -MA-St

三元共聚体系透明区内的折射率:根据折射率的基团加合性^[4,9],计算出 $Pb(MA)_2$ -MA-St 体系内 n_D 情况如图5所示,可见在透明相区内, $Pb(MA)_2$ -MA-St 体系所能得到的最高折射率为1.570,最低为1.518.并且由图可以预算透明相区内所有配比共聚样品的 n_D .

参 考 文 献

- [1] Mark, H. F., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons Inc. New York, 1985, 8, 393
- [2] 于同隄、何曼君、卜海山、胡家穗、张 炜, 高聚物的粘弹性, 上海, 上海科学技术出版社 1986, 240
- [3] 美马精一, 大工试季报(E), 1976, 27(3), 127
- [4] 江口州志、小山 澈、浅野 秀澍、和崎 元世, 光学(日), 1986, 15(1), 50
- [5] 高 南, 特种涂料, 上海, 上海科技出版社, 1984, 182
- [6] 徐文英、裴中华、汪月生, 功能高分子学报, 1990, 3(2), 155
- [7] 贾春祥、杨 柏、林德厚、李英俊、沈家骥, 高分子学报, 1993, 3
- [8] Lewis, J. Y., "Polymer Handbook" 2nd Ed. Brandrup J. and Immergut E. H., Ed., Wiley-Interscience, New York, 1975, I-105
- [9] Beeves, R. B., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1974, 12, 1407

THE STUDIES OF POLYMERIZATION PHASE SPLITTING AND OPTICAL PROPERTIES OF THE Pb CONTAINING TRANSPARENT RESIN

YANG Bai, LI Jun, LIN Dehou, SHEN Jiacong

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, Post code: 130023)

ABSTRACT

The monomer-solubility and polymer-transparency phase diagram of the three tri-component system were determined. It was found that in system of $Pb(MA)_2$ -MA-St, monomer solubility is good and the copolymer has a large transparent region; In system of $Pb(MA)_2$ -MA-MMA, monomer solubility is good but the transparent region is very small; In system of $Pb(MA)_2$ -MMA-St, monomer solubility is bad and the copolymer is also opaque. In the transparent region, the n_D and v_D of the copolymer was determined, the refractive index of polymer component $n_{DP(\text{PbMA})} = 1.626$, $n_{D(\text{PMA})} = 1.499$ was obtained indirectly and the refractive index in whole transparent region was estimated.

Key words Pb containing transparent resin, Polymerizing phase splitting, Optical property