

多组份含金属盐透明树脂的合成*

贾春祥 杨柏** 林德厚 李英俊 沈家骥

(吉林大学化学系, 长春, 邮政编码: 130023)

摘 要

本文将双烯聚醚砜大分子单体(BPS-MA)引入含金属(Pb、Ba等)盐单体的苯乙烯体系中进行聚合,发现单体配比与树脂透明性密切相关.对于 $Pb(MA)_2/St/MA/BPS-MA$ 四元体系,欲获得透明树脂,BPS-MA用量大于20%时,摩尔比 $MA/[Pb(MA)_2]$ 可由原来的5.5降至2.2左右,并且可获得 $n_D > 1.60$ 的透明材料.光学性能测试结果表明, $Pb(MA)_2$ 、BPS-MA量增加, n_D 增大,阿贝数 ν_D 略降低;MA量增加, n_D 下降 ν_D 略增加.适当的配比可望制备出性能优异的多组份含金属盐透明聚合物材料.

关键词 含金属盐透明树脂、聚合物透明材料、双烯大分子单体

向透明树脂中引入金属,目的是为了提提高聚合物光学材料的折光指数(n_D),制备高折射率的透明材料^[1,2],以及用于研制聚合物防辐射透明材料^[3-6].能吸收和消散辐射能的金属有Ti、Al、Cr、Cd、Mg、Ba、Fe、Zn、Pb等,有些金属如Co、Cd、Sr则很少使用.金属吸收X-射线和 γ 射线的的能力随原子量的增加而增强,因此Pb和Ba最为常用^[4,5],含铅的有机玻璃已投入生产和实际应用,但强度低、硬度差、易擦伤使用上受到限制.由于单体结构、聚合活性等原因,含金属盐单体的苯乙烯体系在聚合时很易分相,使聚合产物不透明或透明度下降^[2],往往不能再作为透明材料使用.

本文就苯乙烯体系中加入BPS-MA及金属盐单体聚合时各组份配比条件对树脂透明性的制约关系及 $Pb(MA)_2$ 、BPS-MA、MA含量对树脂折射率、阿贝数的影响等问题作了系统研究,成功地合成出一类多组份含金属盐的新型透明树脂.

实 验 部 分

1. 原料

苯乙烯(St),甲基丙烯酸(MA)、过氧化苯甲酰(BPO)等用常规方法精制;黄色氧化铅、硝酸铅、氯化镉、氯化钡、甲醇、乙醇、肉桂酸等为化学纯,用前未经提纯.

2. 单体的合成

甲基丙烯酸铝 $[Pb(MA)_2]$:于三口瓶中加500ml乙醇、1.10mol甲基丙烯酸及

* 1991年7月10日收到;国家自然科学基金资助课题; ** 联系人,杨柏

0.50mol 黄色氧化铅,30—70℃条件下反应 1—2h,热滤于 1000ml 去离子水中,冷却过滤、真空干燥,得白色结晶产物,产率 90—95%,用红外光谱进行表征.

类似方法合成了甲基丙烯酸镧[La(MA)₃].

肉桂酸钡[Ba(CA)₂]:300ml 去离子水中加入 0.30mol 肉桂酸(CA)及 0.31 mol KOH,室温搅拌下加入 0.15mol BaCl₂ 水溶液,形成大量白色粉状颗粒.用去离子水充分洗涤、过滤、真空干燥得白色粉末 Ba(CA)₂,产率>90%.反应产物用红外光谱表征.

同样的方法合成了 Pb(CA)₂,La(CA)₃ 及 Cd(CA)₂.

双烯 S 单体(BPS-1-MA),聚醚砜双烯大分子单体 BPS-MA 均照文献[7]方法合成.

3. 树脂样品的合成及性能测试

按一定比例混合上述单体,溶解后过滤,加入 0.2%的 BPO(与单体的重量比)使之完全溶解,于 50—75℃预聚至一定粘度,浇入特定模具中,50—60℃固化 4—6h,80℃ 2h,100℃1h,110℃ 2h,降至室温即得供测试用的树脂样品.

透光性测定:固化后的树脂样品经抛光处理用日本岛津 UV-365 可见-紫外分光光度计在室温测试.

折射率(n_D)和阿贝数(ν_D)的测定:固化后树脂样品加工成直角、抛光,用 V-棱镜法测定样品在室温(23℃)不同波长下的折射率 n_D 、 n_F 及 n_C ,采用下式计算样品的阿贝数 ν_D :

$$\nu_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

其中 n_D 、 n_F 及 n_C 分别为样品于 589.3nm、486.1nm 及 656.3nm 的折射率.

结 果 与 讨 论

1. 单体比对透明性的影响

影响树脂透明性因素很多,诸如单体种类,各组分配比,聚合条件等,因此在考虑某一因素影响时应固定其它条件不变.

(1)MA 含量的影响

对于 Pb(MA)₂/St/MA/BPS-MA 四元体系,固定 Pb(MA)₂ 含量为 30%,当单体 BPS-MA 含量少于 15%时,MA 相对金属盐单体的量将对树脂的透明性起决定性作用.对含 Pb(MA)₂ 体系,只有摩尔比 $k=MA/Pb(MA)_2$ 于 3.4—6.5 时方能得到透明树脂. k 在 3.4—5.4 时聚合先经过乳白色的不透明阶段,经固化后逐渐趋于透明.但这样得到的树脂光学均一性较差,而 k 为 6.0 ± 0.5 时整个反应过程无乳白或分相聚合现象,可望能获得均一性较好的树脂.几种 k 值的树脂透光性情况如图 1 所示,当 k 值在 3.65—6.13 范围内增大时,其可见透光率有增加趋势.

为解释这一现象,我们作了如下实验,结果发现:①当其它聚合条件相同时,含 Pb(MA)₂ 体系较纯的苯乙烯易于引发聚合,这与文献[8]报道一致,说明 Pb(MA)₂ 反应活性较高;②通过控制聚合条件产生沉淀聚合,沉淀为白色,上层液体粘度变化很小,分析两相成份发现,白色沉淀物中含铅量较高.因而,可以确认产生不透明或分相是由于 Pb(MA)₂ 的聚合活性高,在先生成的聚合物分子链中所占比例较大,不溶于单体混合物而

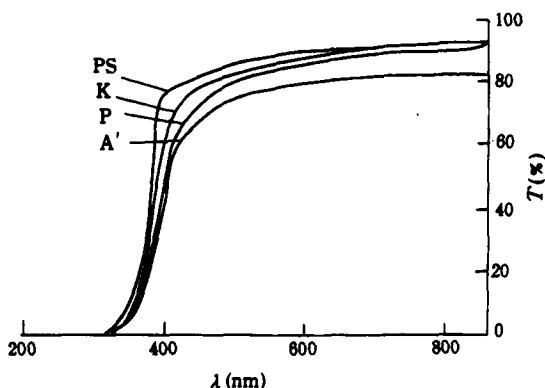


Fig. 1 The transmittance of resins with various mole ratio of $k = \text{MA}/\text{Pb}(\text{MA})_2$

PS: Pure polystyrene K, $k = 6.13$

P, $k = 5.86$ A, $k = 3.65$

产生沉淀所致。

适量的 MA 可以使树脂透明,这主要有两个作用:其一增加金属盐聚合链段在单体混合液中的溶解度;其二由于 MA 单体共聚活性较高可与 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ 一起参与共聚,形成易溶于单体混合液的聚合键,发生均相共聚得到透明树脂。但 MA 量过高会使树脂中 MA、苯乙烯组份占大多数,由于二者折光指数相差很大($\Delta n_D \approx 0.1$),聚合物链段分相将导致半透明或不透明。

(2) BPS-MA 的影响

为改变 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ 均聚链段的长度,同时增加其在单体混合液中的溶解性,实现均相聚合,我们选择了 BPS-MA 单体进行共聚。因为 BPS-MA 单体聚合活性较高^[7],在苯乙烯中溶解度较大($>50\%$)。实验结果表明当 BPS-MA 含量 $>20\%$ 时体系可以均相聚合,且 BPS-MA 含量越高所需 MA 量越少, k 可降至 2.2 左右。

(3) 肉桂酸盐单体的共聚

$\text{La}(\text{CA})_3$ 、 $\text{Cd}(\text{CA})_2$ 在 $(\text{St} + \text{MA})$ 体系中的溶解度不高($<5\%$), $\text{Pb}(\text{CA})_2$ 在 $[\text{MA} + \text{Pb}(\text{MA})_2 + \text{St}]$ 体系中溶解度可达 10% ,但聚合为非均相反应,对透明性没有改善。

$\text{Ba}(\text{CA})_2$ 在 $(\text{MA} + \text{St})$ 中溶解性较好和 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ 易于共聚,很易进行均相反应得到透明性很好的树脂如表 1。由于 $\text{Ba}(\text{CA})_2$ 的引入,BPS-MA 量在 $10-15\%$, k 值较低也能形成均相聚合使产物透明。此外,含 $\text{Ba}(\text{CA})_2$ 体系可用 BPS-1-MA 代替 BPS-MA 亦能获得透明树脂,而不含 $\text{Ba}(\text{CA})_2$ 体系,用 BPS-1-MA 则得不到透明树脂。

含 $\text{Ba}(\text{CA})_2$ 体系容易进行均相共聚是由于 $\text{Ba}(\text{CA})_2$ 中含有苯环,在结构上和苯乙烯相似,使聚合物链在单体混合液中相容性较好。表 1 列出了一些单体组合对树脂透明性影响的实验结果。

Tab. 1 The transparence of resins for some monomer groups

No.	Ba(CA) ₂	Pb(MA) ₂	MA	St	BPS-MA	BPS-1-MA	Transparence
1	-	+	+	+	+	-	Transparent
2	-	+	+	+	-	+	Opaque
3	-	+	+	+	-	-	Opaque
4	+	-	-	+	-	-	Subtransparent
5	+	-	-	+	+	-	Transparent
6	+	-	-	+	-	+	Transparent
7	+	+	+	+	+	-	Transparent
8	+	+	+	+	-	+	Transparent

1, +; There is this monomer; -, There is no this monomer;

2, Monomers must be in adequete ratio

2. 共聚单体对树脂光学性能的影响

(1) Pb(MA)₂ 的影响

由于 Pb(MA)₂ 具有较大的极性, 当其含量增加时, 树脂的极性增加, 折射率相应增加. 如图 2 所示线 A、B 分别是 30% BPS-MA 和 8—10% MA 的实验结果, 随着 Pb(MA)₂ 的增加 n_D 值线性增加. 含 30% BPS-MA 的体系比含 8—10% 的 MA 体系 n_D 高出 0.01 左右. 图 2 中线 C 为含 8—10% MA 体系的阿贝数 ν_D , 随着 Pb(MA)₂ 的增加 ν_D 略有下降.

(2) MA 含量的影响

如图 3 线 A 和线 B 的条件分别是 Pb(MA)₂ 10.6%、BPS-MA 10.6% 和 Pb(MA)₂ 7.5%、BPS-MA 14.7%. 可见树脂的 n_D 值随 MA 量增加而下降很快, 这是由于 MA 的分子折射小, 而树脂的折光指数为树脂中各组分摩尔贡献的加和, 所以提高 MA 含量必将导致树脂折射率的下降. MA 的增加对 ν_D 的影响不大如图 3C 线所示, 仅有一个较小的增加.

(3) BPS-MA 的影响

如图 4, 线 A 是苯乙烯加入 BPS-MA 的折射率变化情况, 与 Pb(MA)₂ 类似 BPS-MA 含量增加 n_D 随之增大, 这是 BPS-MA 双烯大单体中苯环、氧硫键等极性集团对 n_D 的贡献. 与 n_D 的增加相反, BPS-MA 的增加 ν_D 略有下降, 如图线 B 所示.

因此, 要想得到折射率高、防辐射能力强的树脂, 必须加入一定量的双烯聚醚砜大单体. 双烯聚醚砜大分子单体本身具有较高的折射率, 端基与甲基丙烯酸铅的结构相近, 中间链段与苯乙烯结构相似, 因而易于与甲基丙烯酸铅共聚, 增加聚合链在单体混合物中的溶解度, 使之形成均相共聚合, 增加聚合产物的透明性. 为增加聚合链在单体混合物中的溶解性, 在体系中加入 MA 往往是有效的, 但 MA 的加入对提高聚合产物的折射率不利.

表 2 列出了一些树脂单体配比及其光学性质. 有关其他性能测试及结构与性能的关系将另文报道.

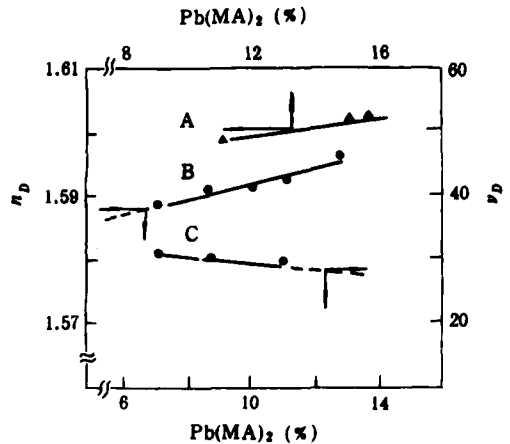
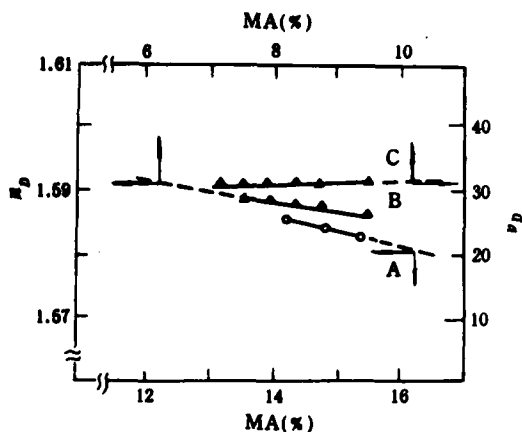
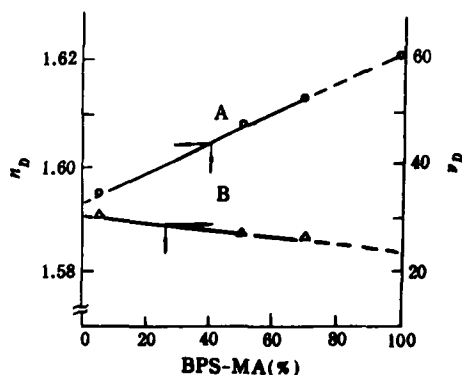


Fig. 2 The relation of n_D , ν_D and the content of Pb(MA)₂: -●- MA 8—10%; -▲- BPS-MA 30%

Fig. 3 The relation of the n_D, v_D and the content of MA- - - Pb(MA)₂ 10.6%, BPS-MA 10.6%-▲- Pb(MA)₂ 7.5%, BPS-MA 14.7%Fig. 4 The relation of n_D, v_D and the content of

BPS-MA

A, n_D, B, v_D

Tab. 2 The relations of optical properties and the ratio of monomer of some resins

No.	St	BPS-MA	Pb(MA) ₂	MA	k	n_D	v_D	T(%)
1	70.7	14.7	7.5	7.1	4.12	1.5935	30.6	87.0
2	58.4	19.2	12.8	9.6	3.29	1.5954	30.1	88.0
3	45.7	31.0	15.5	7.8	2.20	1.6018	29.0	86.0
4	40.6	21.6	27.0	10.8	1.75	1.6004	29.5	
5	50.0	50.0	0	0		1.6073	27.5	

参 考 文 献

- [1] 美马 精一, 大工试季报, 1976, 27(3), 127
- [2] 江口 州志·小山 敏·浅野 秀树·和嶋 元吉光学, 1986, 15(1), 50
- [3] 马占鏞, 化工新型材料, 1986, 14(11), 1
- [4] 高 南, 特种涂料, 上海科技出版社, 1984, p182.
- [5] 高 南, 特种涂料, 上海科技出版社, 1984, p185.
- [6] 徐文英、崔景荣、汪月生, 工程塑料应用, 1988, (1), 1
- [7] 杨 柏、李英俊、沈家骥, 高分子学报, 1989, (3), 280,
- [8] Котон, М. М. Киселева Т. М., Флоринский, Ф. С., Высокомолк. соед. 1960(11), 1639—1644

SYNTHESIS OF MULTICOMPONENT METAL CONTAINING TRANSPARENT RESIN

JIA Chunxiang, YANG Bai,

LIN Dehou, LI Yingjun, SHEN Jiacong

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

ABSTRACT

High reactive bisvinyl macromonomer (BPS-MA) introduced into the system of styrene, methacrylic acid and metal salts of monomers, the reactivity of the system can be regulated by adjusting the content of BPS-MA. The study of relationship between monomer ratio and resin transparency shows that without BPS-MA in the system, at the ratio of methacrylic acid vs Pb monomer $MA/Pb(MA)_2 > 6.0$, transparent resin can be obtained; BPS-MA 20%, $MA/Pb(MA)_2 = 2.2$, transparent resin with high refractive index ($n_D > 1.60$), can be obtained. The study of optical properties indicates that with the ratio of $Pb(MA)_2$, BPS-MA increases, n_D of the resin will increase but Abbe number v_D will decrease; the ratio of MA increases, n_D decrease, v_D decreases a little. At certain ratio of the monomers, multicomponent metal-containing transparent polymer materials can be reached, which has excellent properties.

Key words Metal-containing transparent resin, Transparent polymer materials, Bisvinyl macromonomer