

稀土在高分子材料领域的技术开发及应用现状

刘翔¹ 姜言彬² 韩悦¹ 郭颖¹ 郑鲲¹ 周恒^{1*}

(¹中国科学院化学研究所 北京 100190; ²中国科学院重大科技任务局 北京 100864)

摘要 稀土因其独特的原子结构、优良的光电磁性及易与其他元素组合等物化性质,广泛应用于轻工、冶金、机械和国防等传统和特种领域。本文根据稀土材料的功能划分,对稀土材料在高分子材料中的应用情况进行了系统阐述,并根据现有技术开发及应用现状,提出相应建议。

关键词 稀土 高分子材料 催化剂 助剂

Review on Technology Development and Application Status of Rare Earths in Polymeric Material Fields

Liu Xiang¹, Jiang Yanbin², Han Yue¹, Guo Ying¹, Zheng Kun¹, Zhou Heng^{1*}

(¹ Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190; ² Major Science and Technology Task Bureau, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100864)

Abstract Rare earth materials were widely applied in traditional and defense fields including light industry, metallurgy and machine manufacture, owing to their unique atomic structures, excellent optical, electric and magnetic properties, and feasible compositionality. In this paper, the application of rare earth in polymeric materials was systematically reviewed according to the functionalization of rare earth materials. Corresponding suggestions were then proposed based on the current technology development and application status.

Keywords Rare earth, Polymer, Catalyst, Additive

材料的发展与矿产资源密切相关,稀土因其独特的原子结构,与其他材料组合后可产生优良的光、电、磁、机械等特性^[1-5],并显著提高其他产品的质量和性能,从而享有“工业维生素”的美誉^[6]。稀土元素是化学元素周期表 IIIB 族中原子序数为 21、39 和 57~71 的 17 种金属元素的总称,如钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)等^[7-9]。稀土元素具有特殊的电子层结构,同时其还具备原子磁矩大、自旋轨道耦合强等特性,可以同其他类型材料复合改性形成种类繁多且性能各异的新型功能材料^[10-13],使得含稀土元素的化合物展现出独特的性质^[14-16],在工业、能源、国防、医疗和新材料等领域得到了广泛的应用(图 1)^[17-21]。

高分子材料也称为聚合物材料,是以高分子化合物为基体,再配有其他添加剂或助剂所构成的材料。高分子材料按特性可分为塑料、橡胶、纤维、高分子胶粘剂、高分子涂料和高分子基复合材

料等。稀土在高分子材料合成、工业加工及特殊功能化等领域均展现出特殊而显著的功效^[22-24]。近年来,利用稀土开发的稀土类橡胶催化剂^[25,26]、塑料助剂等得到广泛的应用。

1 稀土材料作为高分子催化剂的研究

稀土元素由于其特殊的价电子层结构使其在催化化学方面显示出特殊的作用^[27,28]。利用稀土催化剂可以合成立构规整、结构稳定的聚丁二烯^[29],催化体系的组分主要是稀土羧酸盐、烷基铝和氯化物等。稀土化合物还可以作为合成高分子材料的助剂,该领域的研究也广受关注^[30]。稀土催化剂可应用于橡胶合成,稀土催化剂的加入提高了橡胶的品质,其伸长率大、加工性能好、动力消耗低,并且使得制备成本低,产量高。稀土也在聚合物催化合成领域得到了应用,Sallick^[31]

* 联系人,周恒 男,博士,研究员。E-mail: zhouheng@iccas.ac.cn



图 1 稀土在各个领域的应用举例

Fig. 1 Application examples of rare earths in various fields

在 1956 年便使用铈盐引发丙烯腈聚合。在国内,中科院长春应化所开展了多项关于稀土催化双烯聚合反应的研究^[32],研究内容包括稀土催化剂的开发、催化剂的作用机理、催化剂对产物性能的影响、催化剂活性体分离及聚合特征和反应过程等。浙江大学在 90 年代使用稀土络合催化剂完成了乙炔、苯乙炔和烷基炔烃的聚合,并成功地使环氧乙烷、环氧丙烷和环氧氯丙烷等完成开环聚合^[33]。随后,国内广大的研究者对此方向开展了大量的研发工作^[34,35],使用稀土催化剂合成异戊橡胶和顺丁橡胶并实现大规模工业化制备是其中比较成功的例子^[36]。国外研究者也陆续开展了稀土催化双烯烃聚合研究,如德国 Bayer 公司的钕系顺丁橡胶也实现了工业化生产^[37,38]。以下分别就稀土催化剂在聚烯烃合成、橡胶/弹性体合成等领域的应用进行论述。

1.1 聚烯烃

Ziegler-Natta 聚合是指采用 Ziegler-Natta 催化剂进行的聚合反应。其中,催化剂的研发得到了快速发展,首先发展出了适用于乙烯或丙烯聚合的高效催化剂;然后发现了稀土催化剂体系,可以制备性能优良的高顺式聚烯烃橡胶。当前采用 Ziegler-Natta 催化剂合成的各种聚烯烃树脂已成为当前世界上产量最大的高分子产品^[39,40],在日常生活中被广泛应用并发挥着重要作用。随着催化剂制备技术、催化剂性能和聚合工艺研究的不断深入和发展,每成功研制一类新型催化剂,都会有新的聚合工艺和聚烯烃产品出现,使聚烯烃行业得到了进一步发展。几十年来,烯烃配位聚合催化剂及其聚合机理的研究一直是高分子学科领域一个重要和活跃的分支。

稀土由于其独特电子结构,在聚烯烃合成领域获得了广泛应用^[41,42]。其主要以稀土络合物的形式应用,并显示出多种聚合特性,具体如下:(1)非常快速的链增长;(2)随着金属原子半径的

减小,反应活性发生变化,其顺序为:La>>Nd>>Lu;(3)稀土金属络合物催化乙烯聚合的活性普遍高于大多数均相或负载型的有机金属催化剂。

1.2 橡胶/弹性体

合成橡胶是由人工合成的高弹性聚合物,是重要的合成材料之一,其在农业、工业、交通、国防等领域均有广泛应用并有着不可替代的作用^[43,44]。合成橡胶的性能一般没有天然橡胶全面,但其高弹、绝缘、耐高低温等性能使其得到广泛应用,针对上述不同性能有多种橡胶产品实现了大规模生产合成,包括丁苯橡胶(SBR)、异戊橡胶(IR)、顺丁橡胶(BR)、氯丁橡胶(CR)、丁腈橡胶(NBR)、乙丙橡胶(EPR)和丁基橡胶(IIR)等。其中,丁苯橡胶和顺丁橡胶是最主要且产能最高的两种合成橡胶品种;异戊橡胶同天然橡胶性能最为相似。不同催化剂适用于不同橡胶合成,其中,低顺式聚丁二烯橡胶或丁苯橡胶采用锂系引发剂聚合制得^[45];钛系催化剂催化丁二烯聚合,可以得到顺式含量在 92%左右的聚合物^[46,47];高分子量高顺式聚丁二烯^[48]可以使用过渡金属钴系、镍系和稀土催化剂催化丁二烯配位聚合制得^[48]。高顺式聚丁二烯橡胶的微观顺式含量更高、链结构规整程度更好,应变诱导结晶作用更好,更适用于轮胎胎面。采用稀土催化剂制备的高顺式聚丁二烯橡胶具有更高的顺式结构含量和更加完美的链结构^[49],使其在拉伸强度、抗撕裂强度、耐磨性、低温性能、低生热性、应变结晶性等方面均优于镍系或钴系顺丁橡胶。

Ziegler-Natta 型稀土催化体系按照催化剂组分可以划分为以下几种:(1)二元体系,其主要构成为稀土配合物和烷基铝;(2)三元体系,其主要构成为稀土化合物、烷基铝和卤素化合物;(3)多元体系,其主要构成为稀土化合物、烷基铝、卤素化合物与活化剂和/或立构调节剂。Ziegler-Natta 型稀土催化体系对如丁二烯或异戊二烯一类的共

辄二烯烃的聚合具有优异的顺式选择性,聚合物材料的高顺式结构使其具有更加优异的耐温、耐曲挠龟裂、耐磨、抗撕裂、自粘及应变诱导结晶等性能^[50]。

1.3 开环聚合

稀土元素是一种新型的高效聚酯催化剂^[51],其高效性体现在稀土元素的核心多空轨道特性使其可以同羧基发生强配位作用,从而降低聚合反应的活化能。稀土聚酯催化剂的出现有效缓解了可降解聚酯缩聚反应过程中高温缩聚和产品热降解之间的矛盾,可以制得高品质的可降解聚酯产品。同时,少量稀土元素的引入也可以有效提高聚酯产品的物理性能^[52,53]。此外,稀土催化剂区别于其他催化剂的最大特点之一是其具有很强的化学选择性^[54],对功能性聚酯的合成及之后的化学改性提供了更多的思路,可以研究开发出更多不同用途、性能的可降解聚酯产品。

祝桂香等^[55]使用自制的稀土催化剂 RE 催化对苯二甲酸(PTA)和乙二醇(EG)聚合合成了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。通过中试和放大试验,研究了 RE 催化剂的催化效果,并与传统铈催化剂进行了比较。使用乌式粘度计和差示扫描量热仪(DSC)进行了表征分析,结果显示,自制的稀土催化剂 RE 可以显著加快反应过程,降低聚合温度,增加 PET 的分子量;此外,稀土催化剂不仅可以使聚合发生,还可以促进 PET 的结晶,产物 PET 的结晶度和结晶温度均高于采用传统铈催化剂制备的 PET。可见稀土催化剂的催化效果优于传统催化剂,稀土催化剂在聚酯中的使用为制备各种各样的功能性和高性能可降解聚酯提供了新的思路。

2 稀土助剂在高分子材料性能改进方面的研究

稀土金属的特有电子结构为新型高端高分子助剂提供了良好机遇。稀土元素未充满的 4f 电子层结构可产生出多种多样的电子能级,使其具有优异的配位性能,其金属活泼性仅次于碱金属和碱土金属,能形成稳定的氧化物、卤化物、硫化物,可以与氮、氢、碳、氧等发生反应。稀土离子的空 4f 轨道与多种高分子基团之间存在相互作用,为以稀土离子为主体的助剂改性高分子材料提供了理论基础,因此以稀土为主要成分开发的助剂对高分子材料结构与性能的影响研究具有重要的

理论和实际意义。稀土化合物用作塑料助剂时具有无毒或低毒、高效、多功能等优点。稀土化合物助剂的功能多样性对助剂行业的多元化发展起到积极作用。稀土化合物助剂可应用于不同场景,具体使用情况如下:(1)PVC 热稳定剂^[56],稀土助剂可以调整稳定剂的产品结构,对稳定剂的无毒、高效、环保等起到正向作用;(2)聚烯烃的新型改性剂,稀土助剂可有效改善聚烯烃的加工性能并提高其使用性能,为通用树脂的高性能化、工程化提供一条新的道路;(3)无机粉体新型表面处理剂^[58],其主要用于塑料填充改性的无机粉体原料,塑料助剂可以改善无机粉体同基础树脂之间的相容性,使无机粉体对树脂性能的提高更为明显,提升产品附加值,对无机刚性粒子增韧改性高分子材料的发展有着显著的贡献;(4)加工助剂和高效润滑剂^[59],稀土助剂可改善树脂间的流变性能,对塑料加工业高速挤塑技术的发展起到积极作用;(5)催化剂^[60],稀土助剂可以在树脂合成、塑料增塑剂的合成过程中作为催化剂使用,稀土助剂的加入可以有效提高产品质量、降低生产成本、推动合成工业化的发展;(6)添加剂,稀土助剂的加入可以制备特殊工程塑料和多种功能材料。

稀土元素特殊的外电子层结构使其具备独特且多样的物理化学特性,这也是开发丰富多样的稀土助剂的基础。现阶段,虽然高分子材料稀土助剂应用效果优异且显著,但对该领域的作用原理研究并不充分,导致在研究开发过程中存在明显的经验主义色彩,鉴于此,为了更进一步促进稀土高分子材料助剂的开发和应用,应加强对该领域作用机理的研究。稀土助剂的发展拓宽了塑料助剂高技术化发展的道路。加强稀土助剂的研发,能有效拓宽塑料助剂产业发展之路。

2.1 热稳定剂

稀土类稳定剂是一种无毒环保类型的热稳定剂^[61]。随着技术的发展,此类稳定剂的研究与应用发展也较为迅速,目前已经可以达到批量生产的程度。稀土类稳定剂主要是指以镧系、铈、铈等元素形成的氧化物、有机酸盐、氯化物为主要组分,通过与 Cl 原子结合形成原子结构趋近稳定的配合物,通过元素的化合价变化产生稳定作用,起到了热稳定的作用。

稀土可显著改善 PVC 的热稳定性,Liu 等^[62]以氨基苯甲酸、硝酸镧、硝酸铈为原料合成了氨基

苯甲酸镧 (LAB)、氨基苯甲酸铈 (CAB)、氨基苯甲酸镧 (LCAB) 三种稀土化合物,考察了上述三种稀土稳定剂对 PVC 热稳定性的影响。通过刚果红试验和热老化试验结果表明,三种稀土稳定剂独立作用时,热稳定效果如下:LAB> CAB > LCAB。如果使用 LAB、CAB、LCAB 作为主稳定剂,使用硬脂酸锌、硬脂酸钙或季戊四醇 (PE) 的一种或多种作为辅助稳定剂,按比例进行适当的配比,复合热稳定剂赋予 PVC 样品更好的抗变色性能和更长的热稳定时间。

热稳定剂的重要用途是提升材料的阻燃性能,Jia 等^[63]对稀土改善聚烯烃材料阻燃性进行研究,并研发出 $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

三种锡酸盐型稀土阻燃剂。制备成聚烯烃复合材料后其阻燃机理如图 2 所示,它可以概括为:(1)在燃烧过程中,磷酸铁锂会形成多孔泡沫焦炭层,充当物理屏障以防止传热和氧气扩散,并保护底层材料不受燃烧的影响,从而防止材料加热分解成挥发性易燃化合物;(2)在早期降解过程中, Si-聚磷酸铵 (APP) 热氧化降解形成的硅陶瓷层作为质量屏障,抑制烟雾和有毒气体的渗透;(3) Si-APP 分解的偏磷酸导致大量含磷特征的炭残体产生,稀土锡酸盐的热损失有效降低了系统温度和烟气浓度,分解产生的稀土锡酸盐与磷相互作用形成磷酸盐化合物,捕获磷后形成焦炭。

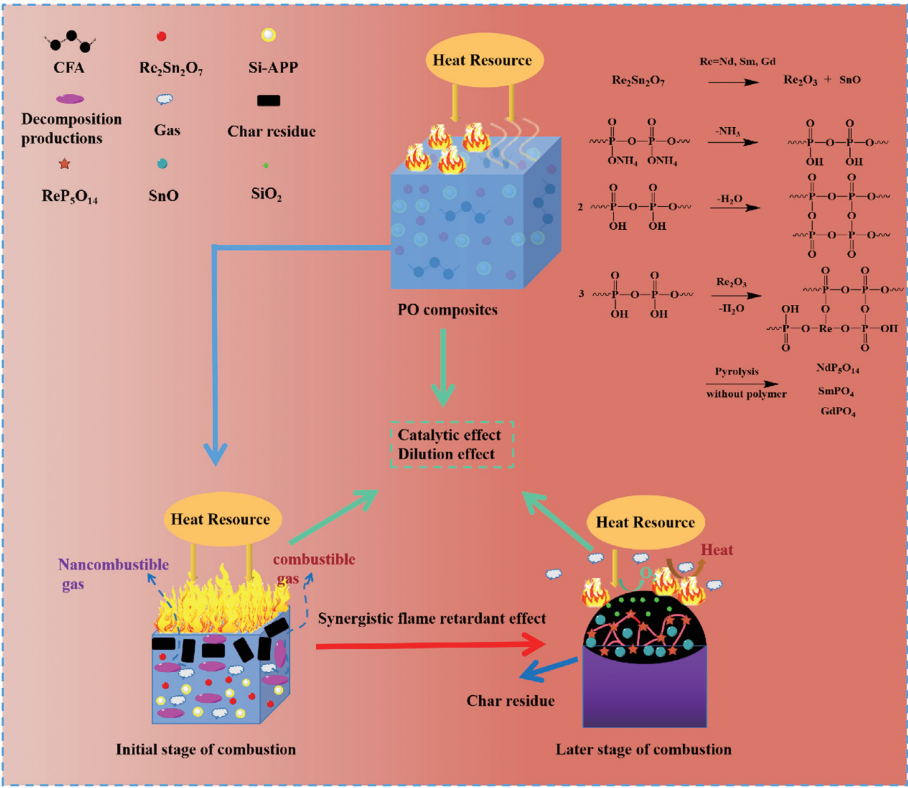


图 2 锡酸盐型稀土-聚烯烃复合物的阻燃机理^[63]

Fig. 2 Flame retardant mechanism of PO-rare earth stannates composites^[63]

稀土稳定剂的作用机理与稀土元素特殊的电子层结构息息相关,以研究最多的 PVC 为例,对稀土稳定剂的作用机理研究表明^[64,65]:(1)稀土镧系元素具有最外层 2 个电子、次外层 8 个电子,存在许多空轨道的特殊电子结构,其空轨道能级差较小,当受到外界热、氧或极性基团作用时,外层或次外层电子易被激发,同 PVC 链上不稳定的 Cl 配位,还可以与 PVC 加工过程中分解出来的 HCl 形成配位络合物,稀土元素与氯元素之间有

较强的吸引力,可以降低游离氯元子的含量,从而延缓或阻止 HCl 的自动氧化连锁反应,起到热稳定作用。(2)稀土稳定剂可以通过物理吸附的方式降低 PVC 加工过程中氧和 PVC 本身含有的离子型杂质的含量,将其吸附于晶格穴中,减少它们对母体 C-Cl 键的冲击振动。因此,稀土稳定剂可以提高 PVC 脱 HCl 的活化能,从而延缓 PVC 塑料的热降解。(3)稀土稳定剂中存在多种阴离子基团,部分合适的阴离子基团可以置换掉 PVC 大

分子上的烯丙基氯原子,使 PVC 稳定性得到提高。

稀土稳定剂可分为有机、无机化合物两类。稀土类稳定剂具有分散均匀、无毒环保、力学性能优良等优越性,和一些辅助稳定剂复配,也能够得到良好的协同效果。目前研究较多的为稀土盐和铅盐复合型,属于低毒、高效型;另外一种为硬脂酸稀土型,属于无毒环保型。现阶段稀土类稳定剂在各类 PVC 产品中得到广泛应用。

聚酰胺是五大工程塑料中用途最广、品种最多的高分子材料之一,具有耐磨、强韧、质坚、耐寒、无毒、耐腐蚀、易成型、易染色、自润滑等优点,在经济、军事、国防等方面发挥了重要的作用。其中高端聚酰胺材料,如特种尼龙,具有更为特殊的作用和地位。制备高端聚酰胺材料,最为关键的是高端助剂。因为聚酰胺结构中含有酰胺基团,因此其极性较强,容易受到光照、湿、热等环境因素影响,导致材料性能下降,影响材料使用过程的安全性和寿命。开展聚酰胺稳定性的研究不仅丰富了对高分子材料稳定化的理论体系,而且具有重要的实际应用价值。刘宁宁^[66]合成了一种稀土型聚酰胺热稳定剂,可有效提高聚酰胺的阻燃性能。在高温下,经特殊设计的稀土助剂与酰胺基团相互作用形成独特的网络结构,减少了聚酰胺中的自由体积,能够对热和氧起到一定的阻隔作用;并且,稀土离子与酰胺官能团作用降低了酰胺键邻近亚甲基的活性,从而延缓聚酰胺的降解。

2.2 流变调控剂

高分子的流变行为对高分子材料的工艺性和最终产品的性能有着决定性的作用。高分子材料流变行为的优化,可降低加工能耗,满足绿色发展要求。传统方法是对高分子进行接枝、共聚和微交联来改善高分子的流变行为,有较大的局限性,如研发周期长、研发费用高等。因此可满足绿色、环保、节能要求的新型“高分子流变调控剂”应运而生,并受到广泛关注。

Sang 等^[67]发现稀土纳米复合助剂乙酸镧可以有效改善 PA66 的加工性能。镧与酰胺基团配位,重组尼龙分子链间氢键,起到增塑剂的效果,加入微量的稀土流变调控剂就能明显改善尼龙加工性能,而且可控性好。金属离子可以与来自同一分子链或不同分子链的 PA66 的羰基氧基团配位,起到交联点的作用,形成交联的网络结构,从而使共混物的表观粘度和储能模量的增加,防止

低频剪切下的熔体流动,并可在挤出时防止管材的垂伸和变形;在高频剪切下,熔体粘度和储能模量明显低于纯聚合物,节省能耗,提高加工效率,从而显著降低加工成本。

2.3 特种性能调控剂

稀土元素的特征价态是+3 价,但在镧系元素中还存在+2 和+4 价的元素。稀土元素具有特殊的电子层结构,其外层电子结构相同,内层 4f 电子能级相近,因此稀土化合物表现出独特的物理和化学性质,其在光、电、磁等领域得到了广泛的应用^[68,69]。稀土元素具有未充满且受到外界屏蔽的 4f5d 电子组态的原子结构,使其具有丰富的电子能级并能保持长久的激发态,稀土元素存在 20 余万个能级跃迁通道,使其能产生出多种多样的辐射吸收和发射,其电磁辐射的波长范围包括了从紫外光、可见光到红外光区,同时也构成了广泛的发光和激光材料。稀土发光材料因而受到极大关注。

Weng 等^[70]测量了纯钇配位聚合物 $[\text{H}_2\text{NMe}_2]_3[\text{Y}(\text{DPA})_3]$ 的发射光谱和激发光谱(图 3),在可见区域,观察到一些弱而窄的峰(这是 Ln^{3+} f-f 拉波特禁阻跃迁的特征)。 $[\text{H}_2\text{NMe}_2]_3[\text{Y}(\text{DPA})_3]$ 具有游离 2,6-吡啶二羧酸(DPA)配体的发射特征,在 313nm 处激发,发射位于 414nm 处,这主要是由于嘧啶基团 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁引起的,而 Y^{3+} 对于 DPA 配体的发射只会产生较小的干扰。

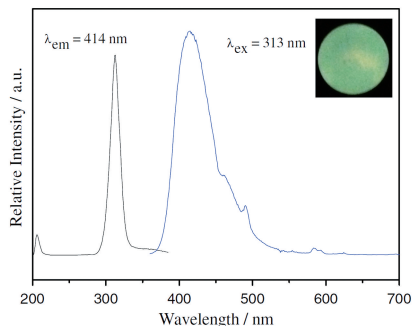


图 3 $[\text{H}_2\text{NMe}_2]_3[\text{Y}(\text{DPA})_3]$ 型稀土-聚合物的激发和发光光谱及相应氙灯下荧光照片(内嵌图)^[70]

Fig. 3 The excitation and emission spectra of $[\text{H}_2\text{NMe}_2]_3[\text{Y}(\text{DPA})_3]$ and the corresponding luminescent pictures under xenon lamp (inset)^[70]

在调控尼龙透明性方面,稀土助剂通过调控尼龙球晶生长行为,控制尼龙球晶尺寸在纳米级,从而达到光学级透明。此外,针对特种尼龙结构

与性能特性,设计特定的稀土离子纳米复合助剂,结合聚酰胺分子水平酰胺键构筑,调控其与链酰胺基团间的动态相互作用,实现加工性能、力学性能、光学性能方面的调控。在低含量下稀土助剂可以提高尼龙酰胺共混物的拉伸强度和弯曲强度升高,并且随着含量的增加,还能够提高尼龙的冲击强度,起到增韧的效果。特殊设计的稀土助剂在特种尼龙牌号系列化、功能化方面具有不可替代的作用。

3 稀土助剂/高分子材料制备方法

稀土/高分子材料的制备原则是保证高分子材料的强韧性、弹性、常规物理机械性能,并附加上特异发光等性能,这就需要保证稀土助剂与高分子材料之间具有强的界面粘合,并且具有理想的分散结构,尤其在分散相含量较高的情况下,更要注意稀土助剂的尺度和分散情况。

3.1 掺杂型稀土高分子材料的制备

掺杂型稀土高分子材料^[71]是将稀土化合物通过机械、熔融共混、溶剂、溶媒溶解等物理方法均匀分散到高分子单体或聚合物中,制成掺杂型的稀土高分子材料。稀土的掺杂形式包括:稀土合金、稀土无机化合物、稀土有机化合物等。其中稀土无机化合物的种类包括稀土氧化物、稀土氯化物、稀土硫化物等;稀土有机化合物的种类包括稀土醇盐、稀土脂肪酸盐、稀土不饱和脂肪酸盐等。

稀土的加入可以提高配合物的荧光强度,但达到某一个最大值后,则会呈现明显的减弱趋势,即出现浓度猝灭现象,广大学者对此也进行了深入研究。Katyayan 等^[72]采用传统固态反应技术合成了纯的二氧化钙-氧化锆(CaZrO_3)的荧光粉。通过掺杂方式引入稀土元素 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} ,粒径分析表明,随着掺杂浓度的增加,合成的荧光粉的粒径也随之增大。荧光光谱研究表明,在 275nm 紫外激发下, Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 离子在 578、595、615 和 624nm 处有明显的发射峰,对应其紫外激发下的超敏感跃迁。随着掺杂浓度的增加,量子产率随掺杂量的增加而降低,证实了所合成的荧光粉中存在浓度猝灭现象。

掺杂法是一种简便、实用性强且适用性广的方法^[73],其优点显著的同时存在较为明显的缺点,该混合方法主要为物理混合,由于常见的无机物与高分子材料间相容性较差,随着稀土化合物

含量的增加,复合材料两相界面间的亲和度变差,导致材料性能下降,因此限制了稀土化合物的掺加量。稀土配合物用于荧光材料方面时,由于稀土配合物无法有效均匀地分散在高分子材料中,导致荧光分子间发生猝灭作用,使得有效荧光分子比例减少,荧光强度降低,荧光寿命下降。虽然可以通过添加稀土有机化合物的方法改善,但不能从根本上解决这一难题。

3.2 键合型稀土高分子材料的制备

稀土离子直接键合在高分子链上从而得到键合型稀土高分子材料,该材料可以在一定程度上改善掺杂型稀土高分子材料中稀土配合物与高分子之间相容性差、材料透明性差等缺点。其主要合成方式有以下几种:一是稀土离子与含有配位基团的高分子反应,该类方法的原料选择范围广,首先制得含有如羧基、磺酸基等特定官能团的高分子,然后同稀土化合物反应。由于稀土离子的配位数较高,此方法制备的稀土聚合物中稀土离子的配位数并未饱和,因此当该类材料中稀土离子含量高时,容易形成离子簇,易发生荧光猝灭现象。二是稀土离子同时与高分子配体和小分子配体作用,此种方法小分子第二配位可使稀土离子的配位数趋于满足,不会出现浓度猝灭现象,但反应过程中稀土离子更易优先与小分子配体发生反应形成二元配合物,导致最终产物比例构成不易控制。三是小分子稀土配合物单体与其他单体聚合,先合成小分子稀土配合物单体,再与其他单体均聚或共聚制得稀土高分子配合物,该方法制备的稀土高分子配合物可以进一步制得稳定、高效的荧光材料,但是对于稀土配合物单体要求较高,可选择种类较少、成本较高。

Mezdrogina 等^[74]将稀土元素 Er、Eu 通过键合的形式引入到硅结构当中,形成 p-Si:Er/p-Si 、 n-Si:Er/n-Si 和 $\text{n-Si:(Er, Eu)/p-Si}$ 等结构。结果显示,将稀土元素 Er 和 Eu 掺杂到 n-Si/p-Si 结构中,可以在发光测量中获得可见光和红外光谱范围的信号。Sheng 等^[75]分别合成了二元稀土配合物 Eu(AA)_3 ($\text{AA}=\text{acrylic acid}$) 和三元稀土配合物 $\text{Eu(AA)}_3\text{Phen}$,通过傅里叶变换红外光谱和元素分析仪对配合物结构和组成进行了表征,结果显示,两种配合物均具有良好的单色荧光,并发出 Eu^{3+} 的特征荧光。三元配合物中菲咯啉(Phen)可以有效地将能量传递给 Eu^{3+} ,增强 Eu^{3+} 的发光,因此三元稀土配合物的荧光强度优于二元稀

土配合物,同时,共聚物荧光强度随稀土配合物浓度的增加而增加。Gao 等^[76]通过分子设计和聚合物反应制备了两种新的席夫碱基型高分子配体聚砜-苯甲醛/邻氨基苯酚 (PSF-BAOA) 和聚砜-苯甲醛/谷氨酸 (PSF-BAGL)。然后通过配位反应制备出不同化学结构的可发光的稀土-聚合物配合物。其中,PSF-(BAOA)₃-Eu(Ⅲ)具有较强的红色发光,PSF-(BAGL)₃-Tb(Ⅲ)具有较强的绿色发光。

上述通过不同方式制备的稀土高分子配合物各有利弊,可通过对原材料筛选、工艺优化等途径进行选择。总体而言,让对发光有贡献的配体占用更多的稀土离子配位数,能进一步提高稀土高分子材料的发光强度。

4 稀土改性高分子材料的发展建议

稀土化合物用作塑料助剂,具有无毒或低毒、高效、多功能等优点。高分子稀土助剂的发展可有效推动中国塑料工业的发展,从而发展出具有中国特色的助剂行业,实现弯道超车。目前,稀土化合物已经较成功地用作聚氯乙烯塑料的热稳定剂,而在其他塑料体系中商品化的产品很少。我国高端高分子助剂技术长期以来沿着消化-吸收-仿制国外先进品种和技术的轨迹发展,自主开发新型结构的高端高分子助剂品种少、综合性能差,关键助剂完全依靠进口,限制了我国高端高分子材料行业的发展。开发稀土型高性能助剂将为我

参 考 文 献

[1] Gutfleisch O, Willard M A, Bruck E, et al. Adv. Mater. , 2011, 23(7): 821~842.

[2] Arunachalam S, Kirubasankar B, Pan D, et al. Green Energy Environ. , 2020, 5(3): 259~273.

[3] Zheng X Q, Shen J, Hu F X, et al. Acta Phys. Sin. , 2016, 65(21): 217502.

[4] Chen Y H, Liu S C, Zhou N, et al. Prog. Mater. Sci. , 2021, 120: 100737.

[5] 郭金秋, 杜亚平, 张洪波. 化学学报, 2020, 78(7): 625~633.

[6] Chi R, Li Z J, Peng C, et al. Rare Metals, 2005, 24(3): 205~209.

[7] Tyler G. Plant Soil, 2004, 267(1-2): 191~206.

[8] Jordens A, Cheng Y P, Waters K E. Miner. Eng. , 2013, 41: 97~114.

[9] Cheisson T, Schelter E J. Science, 2019, 363(6426): 489~493.

[10] Zhang Y X, Chen S Y. RSC Adv. , 2018, 8(65): 37348~37355.

[11] Liu Z, Liu Y, Gong A J. Des. Monomers Polym. , 2019, 22(1): 1~7.

[12] 钱长涛, 王春红, 陈耀峰. 化学学报, 2014, 72(8): 883~905.

[13] Castro L, Blazquez M L, Gonzalez F, et al. Molecules, 2021, 26(20): 6200.

[14] Estler F, Eickerling G, Herdtweck E, et al. Organometallics, 2003, 22(6): 1212~1222.

[15] Ehrlich G V, Lisichkin G V. Russ. J. General Chem. , 2017, 87(6): 1220~1245.

[16] Makida H, Abe H, Inouye M. Org. Biomol. Chem. , 2015, 13(6): 1700~1707.

[17] Massari S, Ruberti M. Resour. Policy, 2013, 38(1): 36~43.

[18] Richard A R, Fan M H. J. Rare Earths, 2018, 36(11): 1127~1135.

[19] Duan L L, Li Y, Hu J X, et al. Ecotox. Environ. Safety, 2021, 218: 112275.

[20] Jiang Y P, Yan C P, Zhang H, et al. Coatings, 2021, 11(2): 139.

[21] Chen Y X, Chen Y J, Lu D D, et al. Polymers, 2022, 14(3): 419.

[22] Cai Y B, Chen B B, He M, et al. Spectrochim. Acta B, 2017, 127: 56~63.

[23] Cheng X H, Wu J, Xie C Y. J. Appl. Polym. Sci. , 2004, 92(2): 1037~1041.

[24] Kanbur U, Sadow A D. Chem. Eur. J. , 2020, 26(24): 5479~5493.

[25] Xi Z X, Bazzi H S, Gladysz J A. J. Am. Chem. Soc. , 2015, 137(34): 10930~10933.

[26] Wang C X, Luo G, Nishiura M, et al. Sci. Adv. , 2017, 3(7): e1701011.

[27] Zhou X C, Huang Y J, Liu C P, Et al. ChemSusChem, 2010, 3(12): 1379~1382.

[28] Meng Z L, Zhu C, Wang J, et al. Polish J. Chem. Technol. , 2020, 22(3): 70~78.

[29] Hollfelder C O, Jende L N, Diether D, et al. Catalysts, 2018, 8(2): 61.

[30] Ventura A, Chenal T, Bria M, et al. Eur. Polym. J. , 2013, 49(12): 4130~4140.

[31] Saldick J. J. Polym. Sci. , 1956, 19(91): 73~75.

[32] 王佛松. 科技开发动态, 1995, 4: 47.

[33] 沈之荃. 高分子通报, 1992(1): 41~45.

[34] Pan Y, Jiang X X, So Y M, et al. Catalysts, 2020, 10(1): 71.

[35] Guo G, Wu X L, Yan X Q, et al. Polymers, 2019, 11(5): 836.

[36] 李波, 董为民, 石路颖, 等. 合成橡胶工业, 2008, 31(1): 1~4.

[37] 钱伯章. 合成橡胶工业, 2012, 35(5): 377.

- [38] 张学全, 董为民, 姜连升. 中国科技成果, 2007(5): 26~27.
- [39] Valente A, Zinck P, Mortreux A, et al. J. Polym. Sci. A, 2011, 49(7): 1615~1620.
- [40] Friebe L, Nuyken O, Obrecht W. Neodymium-based Ziegler/Natta catalysts and their application in diene polymerization// Nuyken O. Neodymium Based Ziegler Catalysts-Fundamental Chemistry, 2006.
- [41] Cui D M. Acta Polyme. Sin. , 2020, 51(1): 12~29.
- [42] Jothieswaran J, Fadlallah S, Bonnet F, et al. Catalysts, 2017, 7(12): 378.
- [43] 王江涛. 石化技术, 2016, 23(6): 8~9.
- [44] 崔小明. 聚合物与助剂, 2018(1): 1~4.
- [45] 蒋遥明, 徐建波, 熊华富, 等. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 184~187.
- [46] Niu Q T, Li W T, Liu X Y, et al. Polymer, 2018, 143:173~183.
- [47] 朱寒, 白志欣, 赵姜维, 等. 高分子学报, 2012(5): 571~579.
- [48] Xu Q, Li L, Guo F, et al. Polym. Eng. Sci. , 2014, 54(8): 1858~1863.
- [49] Zheng W, Liu L, Zhao X, et al. Data Brief, 2015, 5: 789~795.
- [50] Hu Y M, Jia Z M, Li Y, et al. Mater. Sci. Eng. A, 2011, 528(22-23): 6667~6672.
- [51] Takasu A, Makino T, Yamada S. Macromolecules, 2010, 43(1): 144~149.
- [52] Tomuta A M, Fernandez-Francos X, Ferrando F, et al. Polym. Adv. Technol. , 2013, 24(11): 962~970.
- [53] Jin Y, Shi M Y, Zhu Y N, et al. Mater. Res. Exp. , 2021, 8(2): 025701.
- [54] Zhao W, Li C Y, Wu C J, et al. Chin. J. Polym. Sci. , 2018, 36(2): 202~206.
- [55] 祝桂香, 唐毓婧, 张伟, 等. 石油化工, 2021, 50(6): 554~559.
- [56] 李晶, 吴晓东, 翁端. 稀土, 2004, 25(2): 54~58.
- [57] Usak E, Usakova M, Dosoudil R, et al. AIP Adv. , 2018, 8(4): 047805.
- [58] Lin Y, Zhang A, Wang L. J. Appl. Polym. Sci. , 2008, 108(3): 1393~1401.
- [59] Uflyand I E, Zhinzilo V A, Burlakova V E. Friction, 2019, 7(2): 93~116.
- [60] Escudero A, Becerro A I, Carrillo-Carrion C, et al. Nanophotonics, 2017, 6(5): 881~921.
- [61] Colussi S, De Leitenburg C, Dolcetti G, et al. J. Alloys Compd. , 2004, 374(1-2): 387~392.
- [62] Liu Z G, Fan J W, Feng J M, et al. J. Vinyl Addit. Technol. , 2020, 26(4): 536~547.
- [63] Jia P F, Yu X L, Lu J Y, et al. J. Colloid Interf. Sci. , 2022, 608: 1652~1661.
- [64] 赵金钢, 柳召刚, 卢郝伟, 等. 中国塑料, 2021, 35(2): 14~21.
- [65] 郑德, 黄玉松, 卢振亮, 等. 塑料, 2012, 41(5): 89~91.
- [66] 刘宁宁. 稀土热稳定剂的制备及其在聚酰胺纺丝过程中的应用研究. 苏州大学硕士学位论文, 2019.
- [67] Sang X X, Zhang J N, Ke Y C, et al. Chin. J. Polym. Sci. , 2015, 33(10): 1453~1461.
- [68] Bao D H. Acta Phys. Sin. , 2020, 69(12): 127712.
- [69] Maouche R, Belaid S, Benmerad B, et al. Inorg. Chim. Acta, 2020, 501: 119309.
- [70] Weng H, Yan B. J. Fluoresc. , 2016, 26(4): 1497~1504.
- [71] Xia W R, Pei Z P, Leng K, et al. Nanoscale Res. Lett. , 2020, 15(1): 1~55.
- [72] Katyayan S, Agrawal S. J. Mater. Sci-Mater El. , 2018, 29(3): 2373~2383.
- [73] 钟淑琳, 仇家豪, 罗文崑, 等. 物理学报, 2021, 70(15): 301~310.
- [74] Mezdrogina M M, Kostina L S, Beliakova E I, et al. Semiconductors, 2013, 47(9): 1193~1197.
- [75] Sheng W C, Wei W, Tan J, et al. Studies on the Solubility of Bonded-Rare Earth Complexes and Fluorescence Properties of their Copolymers. In Advanced Materials Research (Vols. 284 - 286, 1890~1893). Trans Tech Publications, Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.284-286.1890>.
- [76] Gao B J, Zhang L Q, Zhang D D, et al. J. Polym. Res. , 2018, 25(2): 41.