

稀土化合物填充高聚物的研究进展

叶春民

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

提要 总结了稀土化合物在高分子中的应用发展, 重点讲述稀土填充高聚物的研究成果, 并涉及了笔者在该领域的最新进展。

关键词 高聚物, 稀土化合物, 结晶

中国是稀土大国, 其矿藏及年产量均居世界前列。而百多年的稀土科学在相对新兴的高分子科学中的应用历史并不长久^[1]。自从1953年 Ziegler-Natta 催化剂问世以来, 高分子的定向聚合和高有规度产物的制备才有了压抑已久的活泼发展。人们运用金属有机化合物——过渡金属引发剂聚合得到高分子材料, 但 Ziegler-Natta 催化剂并未包括ⅢB族中的稀土化合物。最早见诸稀土用于高分子的报道是1956年 Saldick^[2]用铈盐引发聚合聚丙烯腈, 接着1958年 Venkatakrishnan 等^[3]以水溶液中的铈离子引发得到聚甲基丙烯酸, 同年 Mino 等^[4]采用铈离子氧化还原体系制备聚丙烯酰胺和聚乙烯醇的共聚物; 到了1960年 Finch^[5]用稀土催化剂来合成聚乙烯, 以及 Anderson 等^[6]、Merckling^[7]和 Stuart^[8]关于此项技术的专利, 开辟了稀土催化合成聚烯烃的新纪元。我国最早的报道是沈之荃、欧阳均等^[9]在1964年采用稀土催化剂合成聚丁二烯。从此, 中国科学院长春应用化学研究所、浙江大学、北京大学、中山大学、中国科学院化学研究所、吉林化学工业公司等单位几十年里做了大量的研究工作, 已把合成高分子的稀土催化技术发展到了相当巨大的规模和效益。

总体上讲, 稀土化合物在高分子领域中的应用可分为以下4大方面。

(1) 稀土化合物催化合成聚合物 除上面所提到的工作外, 异戊二烯^[10]、戊二烯 1,3^[11]、2,4-己二烯^[12]等二烯的合成, 丁二烯与异戊

二烯^[13]、丁二烯与 1,3-戊二烯^[14]共聚合, 乙烯和丙烯等单烯的聚合^[15,16], 乙炔^[17]和苯基乙炔^[18]的聚合, 环氧乙烷^[19]和环氧丙烷^[20]的开环聚合, 以及铈盐引发聚醚氨酯膜上接枝丙烯酰胺^[21]和 N-对甲基丙烯酰胺类接枝丙烯酰胺^[22]等很有意义的成果渐得报道。最近, 于广谦等^[23]在聚合物载体的钨系催化剂合成聚丁二烯方面做了深入细致的工作。

沈之荃^[1]和欧阳均^[24]以及 Yasuda 等^[25]分别有过总结。

(2) 在高聚物制品中作稳定剂 高聚物易在氧气和紫外线等环境因素侵蚀下发生老化、变脆和氧化破坏, 必须将一些金属盐或碱引入制品中, 以起到稳定高分子结构的作用, 故称稳定剂。一般应用 Al、Pb、Sn、Cd 等元素的离子化合物作稳定剂^[26], 但它们对环境及劳动条件均有严重的污染。新型钨系稳定剂的作用效果比前者要好, 最重要的是改善了污染问题, 成本亦下降。例如浇铸尼龙聚合过程中加入稀土的



叶春民 博士生。1968年9月生于长春。1989年7月毕业于吉林大学化学系高分子材料专业。1992年6月于吉林大学高分子化学与物理专业硕士毕业, 分配到中国科学院长春应用化学研究所, 1994年考取该所博士

生, 从事多组分聚酰胺体系、导电高分子研究。1992年以来在稀土填充高聚物等方面有较好的研究成果。在国内外刊物共发表10余篇学术论文。

环烷酸盐,可提高其耐磨性、拉伸强度和耐热性,色泽更为美观,呈玫瑰紫,从而改变了传统加入色母料的方法,提高了制品的耐候性^[27]。

(3) 稀土离聚物作为荧光、激光、磁性和光学材料 汪联辉等^[28]曾作过总结,笔者不再赘述。

(4) 高分子的结晶促进剂(成核剂) 由 1989 年起,中国科学院长春应用化学研究所稀土氧化物(rare earth oxide,缩写 REO)微粉、超微粉填充聚合物方面做了许多工作^[29~36](此方面现无其他报道)。最早研究的对象是全聚丙烯(*i*PP),最早应用的稀土化合物为 La_2O_3 和 Y_2O_3 。刘景江等^[29]发现,一般的无机填料作为增强剂加入到聚丙烯中,可起到提高刚度和降低成本的作用,若加入少量(大多数为(wt) 1%) 稀土氧化物超微粉(即粒径小于 100nm),可大幅度提高 *i*PP 的力学性能。从此,包括笔者在内的课题组研究了不同粒径的多种稀土化合物对高聚物的结晶行为、力学性能、动态力学及形态结构的影响,开拓了稀土应用于高分子的新天地。本文将详细介绍其研究进展。

1 REO(稀土元素氧化物)填充 *i*PP 的等温结晶动力学

1.1 La_2O_3 超微粉^[26]填充聚丙烯

图 1 是 *i*PP 和 La_2O_3 填充 *i*PP(PPLa)的等温结晶曲线。

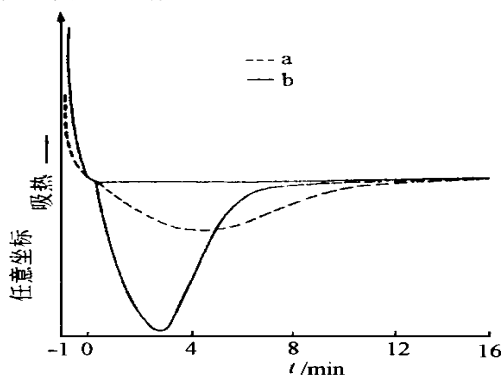


图 1 *i*PP 和 PPLa 的等温结晶曲线(129°C)

a—*i*PP;b—PPLa

由图 1 明显看出,加入 La_2O_3 超微粉可显著增大 *i*PP 的结晶速率,提高 *i*PP 的结晶热焓。

高聚物的等温结晶动力学的现象学可用 Avrami 方程近似地描述。

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

$$\text{或} \quad \lg[-\ln(1-\alpha)] = n \lg t + \lg k \quad (2)$$

式中 α ——相对结晶度;

n ——Avrami 指数;

t ——时间, min;

k ——结晶速率常数, s^{-n} 。

由这些方程所得到的结晶参数如表 1。

表 1 恒温结晶的 *i*PP 和 PPLa 的 $t_{\max}$ 、 $t_{1/2}$ 、 n 和 k

试样	$T_c, ^\circ\text{C}$	$t_{\max}$	$t_{1/2}$	n	k, s^{-n}
<i>i</i> PP	133	13.7	13.5	2.3	1.7×10^{-3}
	131	8.3	8.8	2.4	3.6×10^{-2}
	129	4.7	5.0	2.3	1.9×10^{-2}
	125	1.7	1.8	2.2	1.9×10^{-1}
PPLa	135	13.9	13.7	2.7	5.9×10^{-4}
	131	5.6	5.6	2.4	1.1×10^{-2}
	129	2.8	2.9	2.3	6.3×10^{-2}
	125	1.1	1.2	2.1	5.1×10^{-1}

T_c ——结晶温度; $t_{1/2}$ ——半结晶期; $t_{\max}$ ——结晶速率最大时的时间。

结果表明, *i*PP 和 PPLa 的平均 n 值为 2.3 和 2.4,说明两者成核方式和生长体的几何形状基本相同, n 值与结晶温度和试样热史有关,常常不能满足 Avrami 方程的假设,呈非整数值。加入氧化镧可增加晶核数目,使 *i*PP 的结晶速度变快,热焓增大,结晶度增加。

1.2 Y_2O_3 和混合稀土氧化物微粉(粒径为 100~1000nm)填充 *i*PP 的球晶径向生长速率^[30,31]

高聚物结晶动力学理论以折叠链结晶、成核及沿着径向生长成为球晶的理论为基础,球晶径向生长速率 G 与结晶温度 T_c 以及过冷度 ΔT 的关系为:

$$G = G^0 \cdot \exp[-U^*/R(T_c - T_\infty)] \cdot \exp[-K_g/T_c \cdot f \cdot \Delta T] \quad (3)$$

式中 G^0 ——常数;

U^* ——高聚物分子链段运动到生长着

的结晶体前方的迁移活化能：

R ——气体常数；

$T_{\infty}=T_g-30^{\circ}\text{C}$ 是高聚物分子链段运动完全冻结的温度；

T_g ——高聚物的玻璃化温度；

$f=2T_c/(T_m^0+T_c)$ 为温度纠正因子；

T_m^0 ——高分子的平衡熔点；

K_g ——与能量及结晶生长区域有关的常数。

$$K_g=(Z\cdot b_0\cdot\sigma\cdot\sigma_e\cdot T_m^0)/(k_b\Delta H)\quad(4)$$

式中 k_b ——Boltzman 常数；

b_0 ——结晶表面层厚度；

ΔH ——单位质量高分子的理论熔融热；

σ 和 σ_e ——分别为平行与垂直于分子链方向单位面积的界面自由能；

Z ——与结晶生长区域有关的系数,对于 iPP 的 I 区和 III 区 $Z=4$, II 区 $Z=2$ 。

试样球晶径向生长速率与 Avrami 指数 n 及速率常数 k 的关系如下：

$$G=Ck^{1/n}\quad(5)$$

式中 C 为常数,由(1)和(3)式可得 $\{(1/n)\ln k+U^*/[R(T_c-T_{\infty})]\}$ 对 $(fT_c\Delta T)^{-1}$ 作图得一直线,其斜率为 K_g ,根据(2)式进而算出 σ_e 。结果列入表 2。

表 2 iPP 、PPY 和 PPM 的 n 、 k 、 K_g 和 σ_e

试样	$T_c,^{\circ}\text{C}$	n	k, s^{-n}	K_g, K^{-2}	$\sigma_e, \text{J/m}^2$
iPP	133	2.3	1.7×10^{-3}	1.22×10^6	0.203
	131	2.4	3.6×10^{-3}		
	129	2.3	1.9×10^{-3}		
	125	2.2	1.9×10^{-1}		
PPY	135	2.7	3.2×10^{-3}	7.8×10^5	0.130
	131	2.5	7.0×10^{-2}		
	129	2.4	2.9×10^{-1}		
	125	2.3	1.7		
PPM	135	2.6	4.5×10^{-3}	7.8×10^5	0.130
	131	2.4	7.1×10^{-2}		
	129	2.2	2.9×10^{-1}		
	125	2.3	1.7		

PPY— Y_2O_3 填充聚丙烯;PPM—混合稀土氧化物超微粉填充聚丙烯。在此, $Z=4$, $T_m^0=208^{\circ}\text{C}$, $T_g=-10^{\circ}\text{C}$, $\Delta H=150\text{J/g}$, $U^*=6270\text{J/mol}$, $\sigma=8.79\times10^{-3}\text{J/m}^2$, $b_0=0.656\text{nm}$ 。

这些结果表明,稀土氧化物使 iPP 的结晶自由能降低,结晶速度加快,对于 PP 的工业化具有重要的意义。

1.3 Nd_2O_3 填充 iPP (PPNd)^[32]

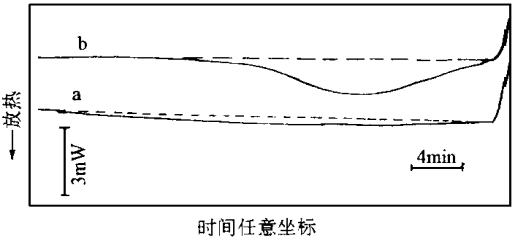


图 2 iPP 和 PPNd 的 132°C 下等温结晶曲线
a— iPP ; b—PPNd

图 2 是 PPNd 的 132°C 等温结晶 DSC 曲线。可见 PPNd 比 iPP 结晶诱导期缩短,完成结晶的周期变小;DSC 放热峰面积增加 1 倍,表明了 Nd_2O_3 使 iPP 结晶速度增加,结晶度变大。此可归于氧化钕微粉的成核作用。计算结果, iPP 和 PPNd 的 K_g 分别为 4.7×10^5 和 4.2×10^5 ,说明垂直于分子链方向的界面自由能被降低。

2 等速降温 DSC 研究

2.1 REO 对 iPP 等速降温结晶的影响^[33]

图 3 是稀土成核剂对 iPP 熔体等速降温结晶过程的影响。同 iPP 相比, PPLa 的结晶放热峰温度 T_c 升高大约 5°C ,而 PPY 和 PPM 升高大约 8°C ,表明 REO 微粉对 iPP 的成核

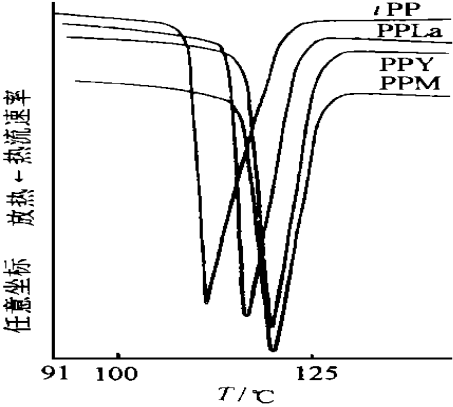


图 3 降温结晶 DSC 曲线

(速率为 10°C/min , 氮气保护)

作用。

2.2 Y₂O₃ 填充 iPP 的降温结晶行为^[34]

表 3 是不同降温速率的影响,PPY 和 T₁、T₂ 均明显大于 iPP, T_{max} 增大了 7~9℃,可使聚丙烯在较高温度结晶。

表 3 iPP 和 PPY 的结晶温度

样品	r, °C/min	T ₁ , °C	T ₂ , °C	ΔT, °C	T _{max} , °C
iPP	5	129.8	103.3	26.5	114.3
	10	127.6	92.1	35.5	110.0
	20	123.3	86.5	36.8	106.6
PPY	5	133.5	110.0	23.5	123.0
	10	130.3	98.3	32.0	118.4
	20	126.9	89.8	37.1	113.0

T₁、T₂一起始和终了的结晶温度;ΔT—结晶温程;
T_{max}—结晶放热峰值;r—降温速率。

2.3 稀土及无机粉末对尼龙-12 的影响

用 1%(稀土及无机)不同粒径的粉末填充尼龙-12 后,作等速降温 DSC 研究,数据列入表 4。

表 4 Nylon-12 的等速降温结晶参数
(速率为 10℃/min)

样品	T ₁ , °C	Peak, °C	T ₂ , °C	ΔH, J/g
N12	159.4	152.2	99.7	-62.7
N12FY	162.2	152.3	87.3	-67.9
N12GY	160.8	151.9	102.5	-61.0
N12FNd	161.1	152.3	85.0	-66.6
N12GNd	159.7	152.5	87.3	-64.7
N12FM	159.4	152.9	104.8	-60.6
N12UAl	162.3	152.3	97.1	-61.3
N12UCa	162.0	152.2	89.7	-64.6

Peak—结晶峰值;ΔH—放热热焓;N—Nylon;F—微粉;
U—超微粉;G—普通;Y—氧化钇;Nd—氧化钕;M—马来酸
钕;Al—氧化铝;Ca—碳酸钙。

上表说明,不同元素化合物粉末,对 Nylon-12 的结晶放热峰值影响不大,但对结晶度有一定影响,总体上稀土氧化物微粉比普通的要好,其中氧化钇微粉最好,但稀土的有机盐不如氧化物;氧化铝和碳酸钙的超微粉虽粒径显著小于 REO 微粉,可效果不如后者,而碳酸钙超微粉比氧化铝超微粉稍好;该机制尚不十分清楚,可能粒径、元素及化合物形式均为成核效果

的影响因素,稀土元素氧化物要明显好于其他。进一步的工作正在进行中。

3 REO 填充 PP 的结晶熔融行为^[33]

图 4 是 iPP、PPLa、PPY 和 PPM 的结晶熔融曲线,观察到 β、α 和 α' 3 个 T_m 值。试样 iPP 和 PPLa 的 β 晶含量很低,而 PPY 和 PPM 有较高的 β 晶含量。表明氧化钕和混合稀土同时是 iPP 的 α 晶和 β 晶成核剂。

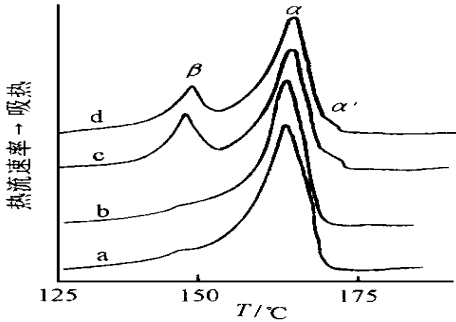


图 4 结晶熔化 DSC 曲线
(速率 10℃/min, 氮气保护)

a—iPP;b—PPLa;c—PPY;d—PPM

4 WAXD 研究^[35]

由热学研究结果得知,REO 对 PP 有明显的成核作用并使之产生多种晶型。为了进一步研究其作用机理,进行了 Y₂O₃、Nd₂O₃、Ho₂O₃ 微粉填充 iPP(PPY、PPNd、PPHo)的广角 X 射线衍射(WAXD)研究,结果如图 5。

由图 5 可见 Y₂O₃ 和 Nd₂O₃ 可使 iPP 有(300)的 β 晶特征峰,而 Ho₂O₃ 则无此作用。

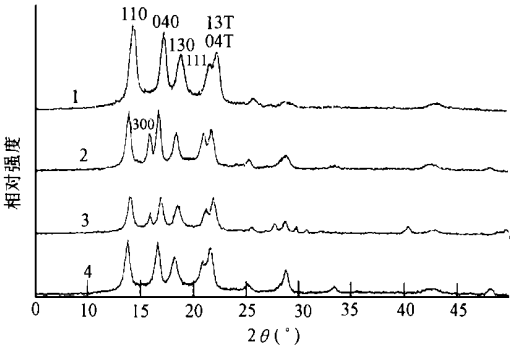


图 5 样品的 WAXD 曲线

1—iPP;2—PPY;3—PPNd;4—PPHo

其次,REO 使 *i*PP 的 α 晶特征峰向低角度区略移动,根据 Scherrer 方程计算各晶面的微晶尺寸:

$$L_{hkl} = (k\lambda)/(\beta_a \cos \theta) \tag{6}$$

式中 λ ——X 射线波长, nm ;

θ ——布拉格半角;

β_a ——纯衍射线强度(弧度);

K 常数为晶体形状因子。

用下式可得各样品的结晶度 ($W_{c,x}$)。

$$W_{c,x} = [I_c/(I_c + 1.25 I_a)] \times 100\% \tag{7}$$

式中 $I_c = I_{110} + I_{300} + 1.63 I_{040} + 2.14 I_{130} + 3.51 I_{04T}$,

I_{110} 、 I_{300} 、 I_{040} 、 I_{130} 、 I_{04T} 为各结晶峰的积分强度,结果列于表 5。

表 5 样品的结晶度(%)和微晶尺寸(nm)

样品	$W_{c,x}$	L_{110}	L_{040}	L_{130}	L_{04T}
<i>i</i> PP	73.3	7.08	7.73	6.94	7.79
PPY	83.7	7.70	9.37	7.98	9.11
PPNd	76.0	7.93	8.47	7.32	8.53
PPHo	81.1	7.48	7.96	7.32	8.26

由表 5 可见,REO 使 *i*PP 的结晶度增加, α -PP(*i*PP 的 α 晶)的微晶尺寸增大。

通过式(8)可得单斜晶系 α -PP 的晶胞参数(a , b , c)。

$$d_{hkl}^{-2} = [(h/a)^2 + (k\sin \beta_a/b)^2 + (1/c)^2 - (2h\cos \beta_a/ac)]/\sin^2 \beta_a \tag{8}$$

式中 d_{hkl} ——(hkl)晶面间距, $\beta_a = 99.3^\circ$

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$$

可见,REO 微粉可使 α -PP 的晶胞参数增大,晶胞尺寸略膨胀,表明 REO 微粉可能部分进入晶胞。此条件下,氧化钛只对 α -PP 有促进作用,氧化钪和氧化钕对 α -PP 和 β -PP 均

表 6 样品的晶胞参数(nm)和晶胞体积 $V(\text{nm}^3)$

样品	a	b	c	V
<i>i</i> PP	0.662	2.080	0.658	0.894
PPY	0.672	2.137	0.671	0.951
PPNd	0.671	2.102	0.651	0.906
PPHo	0.684	2.134	0.638	0.919

有促进作用,既是 *i*PP 的 α 晶成核剂也是 β 晶成核剂与 DSC 结果相符。

5 球晶形态研究

图 6 是 *i*PP 和 PPY 130℃等温结晶 1h 后的偏光照相。*i*PP 只有 α 球晶存在,而 PPY 中有明显的单个分散存在的 β 球晶(橙色球晶)^[34]。



图 6 *i*PP 和 PPY 的等温结晶后的偏光照相(130℃)
a—*i*PP;b—PPY

图 7 是 LLDPE 及加入粒径相仿的氧化钇和碳酸钙超微粉后(LLDPEY 和 LLDPECa)的 124℃结晶后的偏光照相。可见加入 1%氧化钇后,PE 的球晶尺寸减小 3~5 倍,而加入同样的 CaCO_3 却只减少 1~2 倍。说明 Y_2O_3 比 CaCO_3 有更明显的成核效应。

6 Y_2O_3 和 La_2O_3 超微粉填充 *i*PP (PPY、PPLa) 的动态力学研究^[33]

REO 对 *i*PP 动态力学性能的影响为 50℃前 *i*PP 的松弛强度大于 PPY 的相应值,说明 *i*PP 的非晶组分的体积分数较大,结晶度较低。在结晶预熔温区则相反,PPY 的 $\tan \delta$ (阻尼系数)大于 *i*PP,这个松弛过程的分子运动机理是分子链沿着晶轴旋转与平移,丰富的 β 晶型使

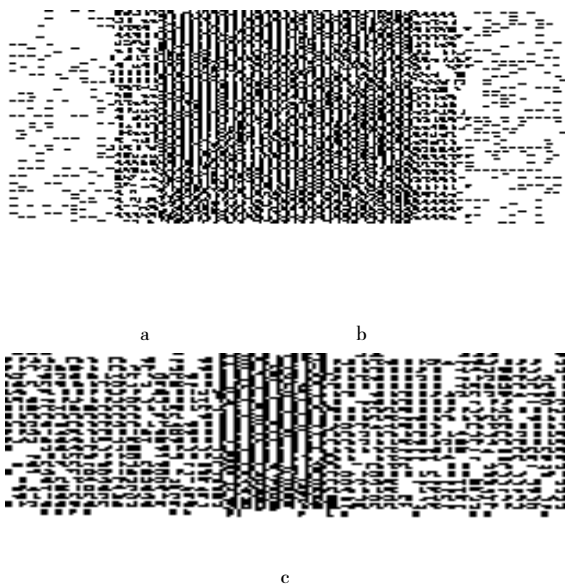


图7 LLDPE和LLDPEY及LLDPECa
的偏光照相(124℃)
a—LLDPE;b—LLDPEY;c—LLDPECa

得PPY的预熔松弛强度增大。PPY的松弛峰温度比*i*PP约低20℃,说明*i*PP中有丰富的 α 晶,而PPY中有较多的 β 晶,且 β 晶的预熔温度比 α 晶低得多。从-50℃至50℃PPY的动态杨氏模量(E')比PPLa大,但50℃至150℃间则相反,而150℃以上即接近 α 晶的熔点时,两者的 E' 值相近。PPLa的非晶含量大于PPY造成了50℃以下PPY的 E' 大于PPLa。50℃PPY中 β 晶预熔开始, E' 值随温度升高而迅速降低,而PPLa中主要是 α 晶,有较高的预熔温度。PPY的结晶相体积分数在75~145℃间降低且非晶体积分数增加,则造成PPY的 E' 值在此温区低于PPLa。

7 REO对高聚物性能影响的几个问题

(1) REO微粉可使球晶尺寸减至1/4,即体积缩小至1/64,有广泛的晶相/非晶相界面。大的球晶是材料的应力集中点,破坏往往发生于结晶/非晶的界面。所以REO会对结晶高聚物的性能有显著影响。

(2) REO不同于一般的无机填料,它们可以影响*i*PP的晶胞,物理及化学作用均可能

发生。近20年来,离子聚合物(Ionomer)被广泛用于高聚物共混的增容剂,有理由推测REO与*i*PP之间可能存在着类似的作用。因此,会使其性能大幅度提高。

(3) 稀土化合物种类繁多,REO、盐类,不同的稀土元素的作用会千差万别。因此,应该进一步深入系统地开展稀土化合物填充高聚物的研究工作。

致谢 承蒙本所刘景江研究员提出宝贵意见、于广谦副研究员提供部分资料,在此表示衷心感谢。

8 参考文献

- Shen Z Q, Ouyang J. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 1987. 395
- Saldick J. J Polym Sci, 1956, 19, 73
- Venkatakrishnan S and Santappa. Makromol Chem, 1958, 27, 51
- Mino G. J Polym Sci, 1958, 31, 242
- Finch C A. Int Symp on Macromolecular Chemistry. Mosow, 1960, 11, 364
- Anderson A W, Merckling N A. US, 2953531. 1960
- Merckling N G. US, 2907157. 1960
- Stuart A P. US, 2921060. 1960
- 沈之荃, 龚仲元, 仲崇祺, 欧阳均. 中国科学, 1964, 13, 1339
- 庞德仁. 稀土催化合成橡胶文集. 北京: 科学出版社, 1980. 70
- 谢德民. 稀土催化合成橡胶文集. 北京: 科学出版社, 1980. 202
- Wang F, Bolognesi H, Zannizai A, Porri L. Makromol Chem, 1981, 182, 3617
- 沈之荃, 宋襄玉, 肖淑秀, 杨吉坡, 阚秀兰. 中国科学, 1981, 1340
- 谢德民, 仲崇祺, 阮埃乃, 孙玉芳, 肖淑秀, 欧阳均. 高分子通讯, 1979, 4, 233
- 赵小江, 欧阳均. 石油化工, 1980, 9(1), 6
- 蔡士锦, 肖士镜, 刘焕勤. 催化学报, 1984, 5(3), 287
- Shen Z, Yang M, Shi N, Cai Y. J Polym Sci, Letter Ed, 1982, 20, 411
- Shen Z, Farona M F. Polym Bulle, 1983, 10, 298
- 沈之荃, 张一峰, 彭建德. 浙江大学学报, 1985, 19, 5, 172
- 沈之荃, 张一峰, 王国平. 浙江大学学报, 1987, 21, 5, 114
- 丘坤元, 杨福良, 黄祖秀, 冯晓军, 冯新德. 高分子通讯, 1982, 2, 31

(下转第189页)

New Developments of Polymer—supported Porphyrins and Their Metallic Complexes

Zhang Lin

(*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Chengdu 610003*)

Xie Rugang

(*Department of Chemistry, Sichuan Union University, Chengdu 610064*)

Summary Porphyrins and their metallic complexes have many particular properties, and they have been widely used as models of cytochrome P—450, oxidation catalysts, chemical electrodes and special functional materials etc.. When supported with SiO₂ or montmorillonite or organic polymers, the porphyrins or their metallic complexes are compartmentalized, and exhibit better oxidation resistance. This paper reviews the new developments of synthesis and properties of polymer—supported porphyrins and their metallic complexes, especially as models of cytochrome P—450, photobactericidal materials, anion carriers, sensitization and electron transfer materials and so on.

Key words Polymer—supported porphyrin, Model of cytochrome P—450, Photobacteridal material, Anion carrier, Sensitization and electron transfer material

(上接第 178 页)

22 丘坤元,宋叶.高分子学报,1987,5;321

23 Yu G Q, Li Y. To be published

27 欧阳均编著,稀土催化剂与聚合,吉林科技出版社,1991

25 Yasuda H and Tamai H. Prog Polym Sci, 1993, 18; 1097

26 Danzig M H. Appl Polym. 1969, 11; 19

27 张永祥.稀土,1981,2;61

28 汪联辉,章文贡.高分子通报,1995,2;104

29 刘景江,唐功本,周华荣,王增林,郭其鹏,倪嘉瓚.应用化学,1991,8(3);1

30 刘景江,唐功本,曲桂杰,周华荣,郭其鹏.应用化学,1992,9

(6);26

31 Liu J, Tang G, Qu G, Zhou H and Guo Q. J Appl Polym Sci, 1993, 47; 2111

32 叶春民,唐功本,刘景江.高分子学报,1996,2;178

33 刘景江,唐功本,周华荣.应用化学,1993,10(3);20

34 叶春民,刘景江,唐功本.塑料工业,1994,5;45

35 Ye C, Liu J, Mo Z, Tang G and Jing X. J Appl Polym Sci, 1996, 60; 1877

36 曲桂杰,刘景江,唐功本,孙万明,郭其鹏.高分子材料科学与工程,1991,6;102

Development of the Study on Polymer Filled with Rare Earth Compounds

Ye Chunmin

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022*)

Summary Developments of the application of rare earth compounds on polymer were summarized, and results of the study on polymer filled with rare earth oxides were given emphatically in this review, including some recent progress of the author.

Key words Polymer, Rare earth compound, Crystallization