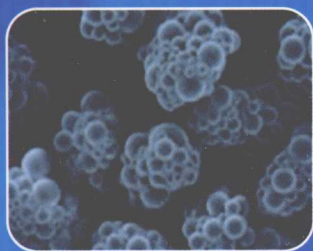


稀土在高分子工业中的应用

The **Rare Earth**
In High Polymer Industry
Application

黄 锐 冯嘉春 郑 德 主编



中国轻工业出版社

稀土在分子工业中的应用

黄 锐 冯嘉春 郑 德 主编

章节	名 称	作 者
1	绪 论	黄锐、何阳、郑德
2	稀土元素及其化合物	何阳、宋晓庆、黄锐
3	稀土在分子及某些助剂合成中的应用	陈俊、郑德、黄锐
4	聚合物成型加工中使用的稀土及其复合稳定剂	魏刚、黄锐
5	稀土类聚合物表面处理剂及加工助剂	冯嘉春、钱玉英、郑德
6	稀土助剂在降解塑料中的应用	陈庆华、陈荣国、肖荔人
7	稀土 β 晶型成核剂及其应用	冯嘉春、何阳、郑德
8	稀土化合物发光材料	洪广言
9	稀土光转换剂	冯嘉春、郑德、何阳
10	稀土助剂在橡胶中的应用	陈庆华、陈荣国、肖荔人
11	稀土在分子材料中的其他应用	陈俊、郑德、刘小梅

作者单位:

黄锐 四川大学

郑德、何阳、陈俊、钱玉英、刘小梅、宋晓庆 广东炜林纳功能材料公司

魏刚 西华大学

冯嘉春 复旦大学

陈庆华 陈荣国 肖荔人 福建师范大学

洪广言 中国科学院长春应用化学研究所

图书在版编目 (CIP) 数据

稀土在 高分子工业中的应用/黄锐, 冯嘉春, 郑德主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2009. 7

ISBN 978-7-5019-6958-6

I. 稀… II. ①黄…②冯…③郑… III. 稀土金属-应用-高分子材料 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 064270 号

责任编辑: 王 淳

策划编辑: 赵红玉 王 淳

责任终审: 滕炎福

封面设计: 锋尚设计

版式设计: 王培燕

责任校对: 杨 琳

责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 三河市世纪兴源印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2009 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 20

字 数: 462 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-6958-6

定价: 42.00 元

读者服务部邮购热线电话: 010-65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010-85119845 65128898 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

60363K4X101ZBW

第 1 章 绪论	1
1.1 稀土矿及稀土工业概况及在国民经济中的重要性	1
1.2 稀土元素（组成、重轻稀土）及化合物、结构性能 and 特点	2
1.3 稀土的应用	2
1.4 稀土在 高分子领域中的应用情况	6
1.5 稀土在 高分子领域中应用的进展	8
参考文献	10
第 2 章 稀土元素及其化合物	15
2.1 稀土元素定义及分类.....	15
2.2 稀土元素的发现.....	16
2.3 稀土资源的分布及我国稀土工业现状.....	16
2.4 稀土元素的物理化学性质.....	18
2.5 稀土元素的化合物.....	29
2.6 稀土元素的配位化合物.....	38
参考文献	43
第 3 章 稀土在 高分子及某些助剂合成中的应用	45
3.1 稀土催化在合成 高分子中的应用.....	46
3.2 稀土催化在增塑剂合成中的应用.....	68
3.3 结论.....	70
参考文献	70
第 4 章 聚合物成型加工中使用的稀土及其复合稳定剂	73
4.1 稀土及其复合稳定剂的分类.....	74
4.2 稀土及其复合稳定剂的合成.....	74
4.3 稀土及其复合稳定剂的作用机理.....	77
4.4 稀土及其复合热稳定剂的性能和应用.....	86
参考文献.....	102
第 5 章 稀土类聚合物表面处理剂及加工助剂	103
5.1 稀土表面处理剂对 不同无机粒子的表面改性作用	103

5.2 稀土偶联剂对 PP/碳酸钙复合体系形态结构及性能的影响	116
5.3 稀土复合物对线型低密度聚乙烯加工流变性能的影响	127
参考文献	131
第 6 章 稀土助剂在降解塑料中的应用	134
6.1 塑料废弃物污染及其治理	134
6.2 降解塑料的定义、分类与特征	137
6.3 稀土助剂在降解塑料中的应用	138
6.4 本章小结	162
参考文献	163
第 7 章 稀土 β 晶型成核剂及其应用	167
7.1 聚丙烯的 β 晶型及 β 成核剂	167
7.2 稀土表面处理剂与不同无机粒子对聚丙烯结晶形态的影响	180
7.3 稀土 β 成核剂及其对聚丙烯结晶行为的影响	186
7.4 稀土 β 晶型成核剂对聚丙烯性能的影响	196
参考文献	207
第 8 章 稀土配合物发光材料	213
8.1 稀土配合物	213
8.2 稀土配合物的光致发光材料及其应用	219
8.3 稀土配合物有机电子发光材料	232
8.4 稀土配合物复合材料	240
参考文献	244
第 9 章 稀土光转换剂	247
9.1 稀土光转换剂 (LCA) 及农用光转换膜	247
9.2 光转换剂的制备与应用	252
参考文献	263
第 10 章 稀土助剂在橡胶中的应用	265
10.1 橡胶及助剂工业的发展概述	265
10.2 稀土助剂在橡胶合成中的应用	267
10.3 稀土助剂在橡胶加工中的应用	275
10.4 稀土助剂在提高橡胶性能中的应用	280
10.5 稀土功能橡胶材料	285
10.6 稀土助剂与稀土橡胶功能材料的合成	287
10.7 本章小结	290

参考文献.....	290
第 11 章 稀土在高分子材料中的其他应用	295
11.1 防辐射材料.....	295
11.2 抗菌高分子材料	300
11.3 磁性高分子材料	304
11.4 纤维和皮革	305
11.5 导电材料	308
参考文献.....	308

- 1.1 稀土矿及稀土工业概况及在国民经济中的重要性
- 1.2 稀土元素（组成、重轻稀土）及化合物、结构性能和特点
- 1.3 稀土的应用
- 1.4 稀土在分子领域中的应用情况
- 1.5 稀土在分子领域中应用的进展

第 1 章 绪 论

1.1 稀土矿及稀土工业概况及在国民经济中的重要性

材料是人类社会生存和发展的物质基础，人类的进步是与材料的进步相伴的。材料的研究、生产和应用水平往往代表着一个国家的整体实力。随着有限天然资源的日益枯竭，在化学材料领域，如何减少对自然资源的消耗，如何更充分有效地利用或二次利用珍贵的自然资源，如何使用“绿色”的物质替代传统的有毒有害原料减轻对环境的污染与破坏，如何使现有材料实现性能的提高等，都是人类社会在材料科学领域所面临的、急需解决的重大课题。

“稀土”（Rare Earth）一词是 18 世纪沿用下来的名称。当时用于提取这类元素的矿物较稀少，获得的氧化物难熔化，也难溶于水，很难分离，其外观酷似“土壤”，因而称之为稀土。自然界中含稀土的矿物有 200 多种（稀土重量含量 $>0.01\%$ ），多为离子型化合物。稀土含量为主的矿物有 70 多种，目前实际利用的约 10 种。轻稀土的原料矿物主要是氟碳铈矿和独居石；重稀土的原料矿物主要有磷钇矿、褐钇钽矿、铈铀矿和离子吸附性稀土矿等。

我国稀土资源储量、矿种和稀土元素齐全，稀土品位高，矿点分布合理^[2]。我国除了有丰富的氟碳铈矿、独居石和磷钇矿等常见稀土矿种外，还拥有两种世界罕见、类型特殊的稀土资源：一种是包头白云鄂博混合型矿，其轻稀土储量居世界第一，并与铁矿共生，可廉价随铁矿开采综合利用；另一种是我国特有的南方离子型稀土矿，其重稀土储量也居世界首位，易于开采提取。南北两大特殊类型的稀土资源构成了我国稀土产业的主要原料基础。四川、山东等地还拥有优质的单一氟碳铈矿。邓小平同志关于“中东有石油，中国有稀土，一定要把稀土的事情办好，把我国稀土优势发挥出来”和江泽民同志“搞好稀土开发利用，把资源优势转化为经济优势”等指示充分说明了我国稀土产业的重要战略地位。

稀土产业是我国独具特色的优势产业。经过几十年的发展，我国已经确立了在世界上生产量第一、出口量第一、用量第一的地位，是我国产业中能与工业发达国家和地区抗衡的少数产业之一。目前，我国在稀土选矿、采矿、冶炼和加工等方面保持世界领先水平，在稀土功能材料领域的研究与开发也取得了令人瞩目的成绩。我国稀土的产业结

构已形成了稀土原料向深加工方向发展、稀土材料应用向高科技领域发展的良好趋势，在稀土永磁、发光、催化、储氢、超导、磁致伸缩材料和电子陶瓷等方面获得了一批具有自主知识产权的创新成果。

稀土元素具有独特的性质，用途极为广泛，被看作是现代工业的“维生素”，并被称为 21 世纪的战略元素。美国国防部公布的 35 种高技术元素中包含除铀以外的全部 16 种稀土元素，日本科技厅也把 16 种稀土元素列入 26 种高技术元素的范围。美、俄、德、日、法、瑞士等许多国家都十分重视稀土元素的基础研究和应用研究。稀土对未来经济发展的影响将越来越明显。

从全球角度看，目前稀土还是一个正在发展中的产业，全球稀土消费量不足 10 万吨。在“稀土—新材料—终端用户”产业链的后两个环节，与当今世界上生产型支柱产业和各类高新产业有着密切的关联。电子、信息、通信、能源、环保、航空航天、汽车、医用等领域都用到各种各样的稀土新材料，稀土的开发和应用具有重大的战略意义和巨大的发展潜能。

我国稀土产品多为初级产品，长期依赖国际市场。目前我国稀土产品出口量占世界出口总量的 70% 以上。国际市场不景气，即出现国内大量稀土产品积压，导致出口价格一再下跌，影响了资源优势向经济优势的转化，企业 and 国家利益蒙受损失。稀土工业如此被动的局面，主要原因之一是我国稀土的基础研究水平低，与发达国家差距较大；一些新材料、新技术大多处于仿制阶段，很少有独创性的成果；特别是近十年来，稀土应用研发新领域未见重大发展。加大稀土材料的研究和应用对于中国稀土工业及相关产业的可持续发展具有非常重要的意义。

1.2 稀土元素（组成、重轻稀土）及化合物、结构性能和特点

稀土元素发现较晚，从 1787 年发现钇，到 1947 年由铀裂变找到钷，近两个世纪^[3]。稀土元素指元素周期表中ⅢB 族的钪（²¹Sc）和钇（³⁹Y）及原子序数从⁵⁷La~⁷¹Lu 的 15 个镧系元素：镧（La）、铈（Ce）、镨（Pr）、钕（Nd）、钷（Pm）、钐（Sm）、铕（Eu）、钆（Gd）、铽（Tb）、镝（Dy）、钬（Ho）、铒（Er）、铥（Tm）、镱（Yb）、镥（Lu）。钪的化学性质和其他稀土元素差别较大，镧系矿物中也很少发现钪，在一般的生产工艺中不把钪放在稀土元素中。根据稀土元素物理性质、化学性质和分离工艺的需要，稀土元素可分为轻稀土（镧、铈、镨、钕）、中稀土（钐、铕、钆）、重稀土（铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥、钇）^[4]。

稀土元素具有独特的 4f 电子结构；丰富的能级跃迁；大的原子磁矩，很强的自旋轨道耦合等特性。与其他元素形成稀土配合物时，配位数可在 3~12 间变化，使稀土化合物晶体结构多样化。这些特性赋予了稀土元素及其化合物独特的电、光、磁、热等性能。

1.3 稀土的应用

目前世界稀土消费总量约 70% 用于材料方面。稀土材料应用于冶金、机械、石油、

化工、轻工、纺织、电子、光学、磁学、生物、医学、原子能工业和农业等各大领域的30多个行业。

1.3.1 传统行业

1.3.1.1 冶金工业

稀土在冶金工业中用量很大,约占稀土总用量的 $1/3$ ^[5]。大多以混合稀土金属用作添加剂。稀土元素容易与氧和硫生成高熔点氧化物、硫化物及硫氧化物等。

钢水中加入稀土,可起脱硫脱氧、改变夹杂物形态的作用,改善钢的常、低温韧性、断裂性,减少某些钢的热脆性,并改善加工性和焊接件的牢固性。

稀土在铸铁中作为石墨球化剂和对有害元素的控制剂,能提高铸件质量和力学性能,主要用于钢锭模、轧辊、铸管和异型件等^[5,6]。

在有色冶金中,尤其是铝^[6]、镁^[7]、铜的合金中^[8],稀土元素的变价性、合金化、细化晶粒等作用,可改善合金的物理性能和力学性能^[9~11]。

1.3.1.2 农业

在一定条件下,适时适量施用稀土元素,可激发种子萌发,促进植物的发芽、生根及生长发育,促进对矿物质的吸收和叶绿素的合成,增强作物的光合作用和某些酶的活性,提高作物的抗逆性,提高产量,改善品质^[12~14]。稀土对人畜无害,对环境无污染。

20世纪90年代以来,我国应用于农业的稀土量日增。2005年农业消费稀土4300t,施用面积超过9000万亩^[15,16]。稀土农用产业已形成农用硝酸稀土、喷拌型稀土多元复合肥、稀土复混肥和稀土饲料添加剂四大系列。

稀土农业相关学科有稀土农学、稀土土壤学、稀土植物生理学、稀土卫生毒理学和稀土微量分析学等。目前稀土已经渗透到农用光转换薄膜、稀土植物生长灯等领域。稀土发光材料能有效吸收阳光中的紫外线并将其转换成对农作物生长十分有利的红橙光,提高植物光合作用效率,促进农作物生长^[17,18]。

1.3.1.3 石油化工

稀土化合物有着多方面的催化和助催化能力,目前占产量 $1/4$ 的稀土元素用于制备催化剂^[19]。稀土催化剂一般具有稳定性好、选择性高、加工周期短等优点。

石油化工中,稀土被广泛用作炼油催化剂、化肥催化剂、高分子的聚合反应催化剂、有机合成催化剂及环保催化剂^[20]。

石油精炼中使用稀土催化剂,可提高重油裂化速度、催化活性,延长使用寿命,有良好的选择性和热稳定性,抗金属污染能力强,汽油转化率高。

在橡胶合成中使用稀土催化剂,橡胶的质量好,伸长率大,成本低,产量大,加工性能好,动力消耗低。

稀土作为脱氢、氧化、聚合等反应催化剂,已在合成氨工业中产生显著经济效益^[21~23]。

稀土催化剂还可用于净化汽车尾气,有价格低、活性高、寿命长、净化效果好等优点^[24~30]。

1.3.1.4 玻璃工业

稀土元素掺入玻璃原料中,可制成各种彩色玻璃,且颜色纯净、透明美观^[31]。例如:加入氧化镨(Pr_2O_3),可制得绿色玻璃;加入氧化钕(Nd_2O_3),可得紫罗兰色玻璃;钕与硒调配,可得娇嫩的玫瑰色。添加量不同,玻璃会显示不同的颜色。如氧化铈(Ce_2O_3)含量增加,玻璃由无色变成黄色,再变成橙色,以至黑黄色。稀土氧化物着色剂已在玻璃工业中得到广泛应用^[32,33]。

稀土还是良好的脱色剂和澄清剂^[34]。在玻璃原料中加入二氧化铈,由于与氧化铁等杂质形成高熔点盐类,浮到熔融玻璃表面可方便除去,起澄清剂作用。或者使大部分铁变为三价铁,起到化学脱色剂的作用。稀土氧化物澄清剂使玻璃明亮晶莹、透明度高,还可改善强度和耐热性能。

在玻璃中加入单一的稀土元素还可制成一系列特种光学玻璃,如望远镜、照相机、潜望镜、夜视仪等的镜头,及防紫外线和激光防护玻璃。二氧化铈有良好的抛光性能,用稀土抛光玻璃制品,光洁度好、使用寿命长,常用于示波管、光学仪器、照相镜头等的抛光。这些产品在国防、科技领域起着重要的作用。

1.3.1.5 陶瓷工业

稀土加入陶瓷和瓷釉中,可减少釉的破裂并增加其光泽。稀土更主要用作陶瓷颜料。由于稀土元素有未充满的4f电子,可以吸收或发射紫外、可见到红外光区不同波长的光,发射每种光区的范围小,使陶瓷的颜色更柔和、纯正,色调新颖,光洁度好^[34,35]。

1.3.2 高新技术产业

高技术领域中,稀土新材料发挥着重要的作用。主要包括稀土永磁材料、稀土发光材料、稀土储氢材料、稀土催化剂材料、稀土功能和结构陶瓷材料等。

1.3.2.1 磁性材料

稀土在磁学性能上具有“四高一低”的特点,即原子磁矩高,磁晶各向异性高,磁致伸缩系数高,磁光效应高和磁有序转变效率低^[36]。这些特点在稀土永磁材料中广泛应用。

钕、钐、镨、镱等是制造现代超级永磁材料^[37,38]的主要原料,其磁性高出普通永磁材料4~10倍,广泛用于电视机、电声、医疗设备、磁悬浮列车及军事工业等高新技术领域^[39]。

其他磁性稀土新材料,如稀土超磁致伸缩材料、巨磁阻材料、磁制冷材料、光制冷材料、磁光存储材料,也都有巨大的应用价值。磁致伸缩材料广泛应用于声呐系统、飞机燃料系统、液压系统、地震探测系统、有源振动控制系统等;磁制冷材料代替传统制冷剂,不仅可以减少环境污染,还可以节约电能,且制冷材料可以重复使用;磁光存储材料被用作磁光盘MO,可随机读写信息,容量极大(可达2.6GB),读写速度快;巨磁阻材料在被外施磁场后其电阻率发生改变,与传统磁阻材料比,电阻率的改变要大于10%^[40~43]。

1.3.2.2 发光及激光材料

稀土发光材料的优点是吸收能力强,转换率高,可发射从紫外到红外光谱,在可见光区域有很强的发射能力,且物理化学性质稳定^[44]。稀土发光材料因其激发方式不同,可分为稀土阴极射线发光材料、稀土光致发光材料、X射线稀土发光材料、稀土闪烁体、稀土上转换发光材料等。目前,稀土发光材料主要用于彩电显像管、计算机显示器、照明、医疗设备等方面。稀土发光材料用量最大的是彩电显像管、计算机显示器、稀土三基色节能灯、PDP等离子显示屏。

稀土是激光工作物质中重要的元素,90%的激光材料都与稀土有关。激光材料可分为固体、液体和气体三类,以稀土固体激光材料应用最广。稀土固体激光材料又可分为晶体、玻璃、光纤及化学计量激光材料。稀土激光材料广泛用于通讯、医疗、信息储存、切割和焊接等方面^[45,46]。

1.3.2.3 储氢材料^[47~49]

储氢材料的开发使氢作为能源实用化成为可能。在能源短缺和环境污染日益严重的今天,储氢材料的开发与应用已成为研究的热点。

稀土与过渡族元素的金属间化合物 MMNi_5 (MM 为混合稀土金属) 及 LaNi_5 是优良的吸氢材料^[50~55],可用作氢的提纯、分离和回收。稀土金属与氢起反应生成的稀土氢化物加热到 1000°C 以上才会分解,而在稀土金属中加入某些第二种金属形成合金后,在较低的温度下也可吸放氢气,因此是最佳储氢材料。稀土储氢材料能够很好地解决氢的储存和运输问题,其应用领域已扩大到能源、化工、电子、宇航、军事及民用各个方面。

稀土储氢材料的另一项重要应用是被用作 Ni/MH 电池的阴极材料。镍氢电池与传统的镍镉电池相比,其能量密度提高两倍,且无污染,被称为绿色能源。Ni/MH 电池应用广泛,如笔记本电脑、计算机、摄像机、收录机、数码相机、通讯器材等。^[56,57]

1.3.2.4 稀土功能陶瓷和高温结构陶瓷

稀土高温结构陶瓷,主要指掺杂稀土的 Si_3N_4 ^[58,59]、 SiC ^[60~64]、 ZrO_2 ^[65~67] 等耐高温、高强度、高韧性陶瓷,是工程陶瓷。掺杂稀土 (La、Y) 的 Si_3N_4 陶瓷及其复合材料可用于高温燃气轮机、陶瓷发动机、高温轴承等高技术领域,工作温度可达 1650°C 。氮化硅陶瓷轴承可用于一些特殊环境如有电磁场的环境,温度适应范围 $-40^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$,并可在无法润滑的环境中使用。而掺杂稀土的 ZrO_2 增韧陶瓷可用作耐磨材料,如内燃机零部件、刀片、模具镶嵌件、计算机驱动元件、密封件及陶瓷轴承等。

稀土功能陶瓷^[68]包括绝缘材料(电、热)、电容器介电材料、铁电和压电材料、半导体材料、超导材料、电光陶瓷材料、热陶瓷材料、化学吸附材料、固体电解质材料等。传统压电陶瓷材料如 PbTiO_3 、 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) 中掺杂微量稀土氧化物如 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Sm_2O_3 、 CeO_2 、 Nd_2O_3 等可大大改善这些材料的介电性和压电性,使其更适应实际需要。稀土压电陶瓷已广用于电声、水声、超声器件,信号处理,红外技术,引燃引爆,微型马达等方面。

稀土高温超导材料也是国际上的热门研究课题^[68]。某些单一稀土氧化物及混合稀

土氧化物是高温超导材料的重要原料。由于稀土氧化物 La-Ba-Cu-O 系超导体的发现及其后的研究,超导材料的居里温度 (T_c) 有了很大提高。我国在高温超导研究方面处于国际领先地位, Y-Ba-Cu-O 体系的制备技术、应用技术及应用基础研究取得了不同程度的进展。RE-Ba-Cu-O 超导体的 T_c 为 80~90K。我国还合成了碱金属系稀土掺杂超导体,如 (Sr, Nd)CuO₂ 和 Sr_{1-x}Y_xCuO₂。超导材料应用广泛,作为超导电磁体用于磁悬浮列车、发电机、发动机、动力传输、微波等方面。

稀土新材料种类繁多,用途宽广,随着研发的深入,新的稀土新材料会不断涌现。国内外已形成的稀土产业链有如下几项。

(1) 以稀土产品为线索 ①混合稀土;②单一稀土。

(2) 以各种材料为线索 ①永磁材料;②其他永磁材料;③发光材料;④储氢材料;⑤玻璃材料;⑥精细陶瓷;⑦催化材料;⑧冶金材料;⑨晶体激光材料;⑩超导材料;⑪人工宝石;⑫轻工、纺织材料;⑬化工材料;⑭医药材料;⑮农用材料。

(3) 以终端应用为线索 ①个人计算机;②笔记本电脑;③手机;④光纤通信;⑤数码相机;⑥彩电;⑦汽车;⑧固体氧化物燃料电池。

1.4 稀土在分子领域中的应用情况

稀土在分子材料中的应用是稀土应用研究的一个重要方面,涉及有机合成、精细化工、分子材料和稀土功能材料等领域。已有的研究和应用结果表明,稀土化合物在分子材料合成、加工及功能化方面均具有独特而显著的功效。

稀土在分子中的应用主要分为两大类型:一是稀土化合物作为掺杂剂均匀地分散到单体或聚合物中,制成以掺杂方式存在的掺杂型稀土高分子;二是稀土化合物以单体形式参与聚合或缩合,或稀土化合物配位在聚合物侧链上,获得以键合方式存在的含稀土聚合物,称为键合型稀土高分子。20 世纪 60 年代,在分子材料中掺杂稀土化合物出现的特殊功效引起了科学界和工业界的高度关注。20 世纪 70 年代,日本学者发现轻稀土化合物可作为 PVC 热稳定剂,不仅有明显的稳定效果,还无毒无害、性价比高。法、俄等国在这方面也做了大量的研究。由于稀土资源主要集中在我国,稀土的应用研究和产业化在我国率先获得突破。20 世纪 80 年代,化工部涂料研究所、兰州大学等开展了稀土催干剂的研究,形成了稀土催干剂产业。1989 年,中科院长春应用化学研究所发现稀土氧化物微粉对多种分子材料结晶行为有明显影响。1991 年,中科院长春物理所率先报道了稀土转光剂制备技术并在国内多家企业获得应用。20 世纪 90 年代中后期,四川大学、汕头大学、中南大学、广东工业大学、福州大学等,对稀土化合物用作 PVC 稳定剂开展了深入研究,合成了多种基于稀土的热稳定剂,推动了我国稀土热稳定剂的大规模工业化应用。21 世纪以来,广东炜林纳功能材料有限公司等,在多家单位协作下,研发并产业化了稀土无铅 PVC 热稳定剂、稀土表面处理剂、加工助剂、聚丙烯 β 晶型成核剂等产品。

1.4.1 塑料工业

分子材料中塑料占总产量的 80% 左右。2006 年世界塑料产量约 2.4 亿吨,在体

积产量上早已超过了钢铁。塑料工业是我国重要支柱产业之一,2006 年我国塑料制品总产量已超过 4000 万吨。稀土新材料在塑料制品工业中主要被用作助剂。塑料助剂是塑料工业不可缺少的添加剂,是塑料制品高性能化、功能化的重要原料。稀土化合物用作塑料助剂,具有传统助剂难以比拟的优越性能^[69,70],它无毒(低毒)、高效、多功能。发展稀土助剂对发展具有中国特色的助剂产业,推动中国塑料工业的发展,具有明显的后发优势。

1.4.1.1 热稳定剂

聚氯乙烯(PVC)以其良好的综合性能,在国民经济中得到广泛应用(2005 年我国 PVC 树脂表观消费量 800 万吨)。但在热、光、氧及力的作用下易发生降解和交联反应,致使加工困难、使用性能差。需加入稳定剂等,以改善加工性能,提高制品质量。我国 PVC 稳定剂目前依然以铅盐为主要产品。许多国家对 PVC 制品铅、镉含量提出严格的限制,并要求逐年达到全面禁用。根据我国的多项法规及欧盟 RoHS、WEEE 等有关指令,铅、镉、汞、六价铬等物质的含量受到严格的限定。在减少环境污染、拓展国际市场、突破绿色壁垒等方面,大力发展无铅无害化 PVC 热稳定剂已势在必行。

20 世纪 70 年代,国外已开始了无毒热稳定剂的研发,在稀土稳定剂的机理研究上取得了突出成就。由于稀土资源贫乏,国外对稀土热稳定剂的深入研究及应用一直受到限制。国内到 20 世纪 80 年代初才开始将稀土化合物用于 PVC 热稳定剂的研究工作,但进展迅速。20 世纪 90 年代以来,我国已研制出了一系列稀土热稳定剂,可取代通用热稳定剂及有机锡稳定剂。国外至今未见商业化报道。大量研究表明,稀土化合物不仅具有优异的热稳定作用,而且还表现出偶联剂、加工助剂、增亮增艳等功能,具有较高的性价比。采用稀土钙锌、稀土水滑石等稳定剂全面取代铅盐稳定剂将成为实现化学建材环境友好化的重要手段^[71~73]。

1.4.1.2 结晶成核剂

1989 年以来,中国科学院长春应用化学研究所在稀土氧化物微粉、超微粉填充聚合物方面做了许多工作,深入研究了多种稀土化合物对高聚物结晶行为、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^[74]。随后,广东炜林纳功能材料有限公司和中国科学院广州化学所合作开发了一类已商业应用的稀土类 β 成核剂,具有用量少、成核效率高,对均聚聚丙烯、嵌段共聚聚丙烯和无规共聚聚丙烯都有很好的成核作用,能在保持材料刚性的同时显著提高均聚、共聚聚丙烯的韧性和热变形温度,断裂强度及弯曲模量也稍有改善^[75~77]。

1.4.1.3 光转化剂

含铈和铽的稀土有机配合物具有较强的紫外光致发光性能,可作为光转化剂掺杂到高聚物中,制成紫外光致荧光塑料。

例如,用含铈(Ⅲ)的塑料制成的稀土耐候光转换无滴农膜,可用作农业温室大棚的覆盖膜。这种农膜能吸收日光中的紫外光,将其转换成红光发射出来,可使大棚内的温度提高 $2^{\circ}\text{C}\sim 3^{\circ}\text{C}$,更有利于促进植物的光合作用,增加作物的光照量,缩短果实成熟时间,降低作物的发病率,提高作物产量和体内叶绿素含量,增加果实中维生素 C、

胡萝卜素、可溶性糖和氨基酸的含量，大大改善作物产量及品质^[78~81]。

1.4.1.4 其他

稀土应用于塑料中还具有增韧、增刚、提高热变形温度等作用。烷氧基稀土对聚合物有较好的增韧作用。稀土表面改性剂处理过的玻璃纤维填充塑料，制得的多层复合材料具有优良的摩擦性能和冲击性能，拉伸性能也得到明显提高。在铸型尼龙（MC 尼龙）聚合过程中加入适量环烷酸稀土或异辛酸稀土化合物，产物的主要力学性能及物理性能也均有提高。醋酸铜、碘化钾和硬脂酸稀土（镧、铈、镨、钕混合稀土）制成的抗氧剂，能提高尼龙 66 纤维的耐高温、抗氧化性，在 240℃ 下仍能保持良好的物理性能^[82~85]。

1.4.2 橡胶工业

橡胶的优异性能在许多领域得到广泛应用，生产和应用所需的投资比其他材料低，经济效益显著，因而橡胶工业发展迅速。目前橡胶材料正向高性能化、高功能化、复合化、精细化、智能化方向发展。利用高新技术改造传统橡胶工业已成为历史必然。稀土新材料可用作橡胶的合成催化剂、硫化促进剂、防老剂、补强剂以及橡胶填料的表面处理剂^[86,87]。稀土功能助剂的使用可以延长橡胶的使用寿命，提高橡胶的力学性能、耐热性和耐磨性，使橡胶的多种性能发生质的飞跃，大幅提升橡胶制品的附加值。

1.4.3 涂料工业

我国从 20 世纪 70 年代始，先后研制了代替铅、锌、锰、钙、钴的稀土催干剂，解决了传统催干剂效果单一、污染严重及价格高的问题。近年来，国内研制的异辛酸稀土盐涂料高效催干剂，成本低、催干性及综合效果佳而备受青睐。稀土磷酸盐、硫酸盐作为一类新型的高效建筑涂料固化剂，用于水玻璃无机复配系列建筑涂料中效果极佳^[88]。

船舶水线以下的壳体长期与海水接触，不但受到海水腐蚀，而且表面常附着海洋生物，使船舶的航速下降，燃料消耗增加（最高能达 30%），船壳腐蚀速度加快。海洋生物的附着严重影响船舶的航行。海洋生物附着还危害水中的平台设施和水产养殖，引起电厂冷却水管道阻塞。利用稀土材料或改性稀土材料制成的防污漆可有效的防止藤类、藻类、贝类等的附着，有效地避免或降低了生物污损对船舶和水中平台及设施的影响。

1.5 稀土在分子领域中应用的进展

1.5.1 高分子用稀土助剂

高分子用新型功能助剂，属精细化学品。助剂作为高分子材料工业不可缺少的重要成分，可显著改善其加工和使用性能。助剂水平一定程度上代表了一个国家高分子材料工业的发展水平。

2006 年我国塑料制品消耗助剂约 235 万吨，2007 年将超过 250 万吨，需求以较快

速度增长。但迄今为止,我国高分子材料助剂尚以仿制国外产品为主,原创产品少,生产工艺落后,污染大,产品效能低,有毒有害助剂仍然较大量生产使用。改善长期仿制、产品结构陈旧、工艺落后的局面,向无毒无害、高效多功能助剂发展,是我们面临的巨大挑战。利用我国丰富的稀土资源和稀土元素配位能力强、配位数多以及有机配体结构上的多样性,合成新型稀土化合物,是制备无毒无害、高效、多功能高分子助剂的重要发展方向^[89]。

1.5.2 功能和特种功能高分子材料

稀土元素在军工领域有重要的应用。如美国国家中子截面中心采用高分子材料为基材,添加稀土元素制成的稀土高分子板材,热中子屏蔽效果优于无稀土高分子材料 5~6 倍。其中添加钐、铈、钆、镨等元素的稀土材料的中子吸收截面最大,具有良好的俘获中子的作用。

稀土防辐射高分子材料在军事技术中主要应用于核辐射屏蔽、坦克热辐射屏蔽,以及将稀土防辐射涂料涂覆在坦克、舰艇、掩蔽部和其他军事装备上,起到防辐射作用^[90~92]。

1.5.3 高分子分离膜

在水资源净化及海水淡化中,都应用到价格昂贵的分离膜或反渗透膜材料进行过滤。在这些过程中会沉积钙质,堵塞分离膜,使分离效率下降,缩短使用寿命。用稀土材料或改性稀土材料制成的膜材料可有效抑制钙离子沉积,提高分离膜的使用寿命^[93~99]。

1.5.4 医用高分子领域

医疗器械和医用材料是我国重点发展的战略性新兴产业之一。利用稀土新材料制备的医用防辐射屏蔽材料,具有更安全、环保、轻便的特点。稀土化合物涂层可有效防止流体中阳离子在管道或容器壁的表面沉淀、附着,利用这种特性可制造人造心血管、生物心脏瓣膜、人工心脏瓣膜等医用材料。

还可利用稀土离子作为荧光探针研究生物大分子的结构,作荧光标记应用免疫分析等。例如,用 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 离子作为生物大分子中碱金属或碱土金属结合位置的探针,已对酶、蛋白质、多糖、DNA 和 RNA 等生物大分子的结构、对称性、金属离子位置之间的距离等进行了研究。还可用某些产生荧光的高分子稀土配合物作荧光标记物,采用时间分辨免疫荧光分析技术,对激素、抗原、抗体等的分析以及核酸中核苷酸序列结构的测定等^[100~104]。

1.5.5 发光高分子

稀土有机小分子配合物存在难以加工、价格高及稳定性差的问题。与无机材料相比,高分子材料具有原料丰富、合成方便、成型加工容易、冲击强度高、重量轻及成本低等优点。若能把稀土引入高分子介质中,可获得一类稀土新型荧光材料,其应用前景

将更为广阔^[105,106]。利用它们可研发出三基色荧光照明灯或彩色显示器件、发光涂料、光记录材料和光电池等。发光塑料因具有成本低、抗冲击能力强、重量轻、易成型加工、透光率较高和安全性好等优点,已成为重要的光学材料。

有机电致发光,是近年来国际上平板显示领域的一个研究热点。目前有机电致发光材料的主要发展趋势,就是基于有机小分子和聚合物的有机发光二极管技术。使用质轻柔软的有机材料来制作任意形状的柔软设备,可用于 MP4、手机、PDA、汽车影音设备、折叠式电视和电脑等数码显示领域,生活照明领域,国防领域,如背景光源、伪装涂层、安全识别等,还可制作类似条形码标签的智能标签。开发稀土有机电致发光材料,使之结合低聚苯撑乙炔类物质和稀土类配合物的发光优势,来实现发光效率高、色调纯正、稳定性好、可加工性好等目标。这类发光材料制得的器件质轻柔软、涂布方便、稳定性和持久性好,可用于民用和国防,有显著的社会、经济效益。无机固体激光器成本高、加工困难、冲击性能差,今后,如果高分子材料的耐热性、导热性、光稳定性等得到提高,稀土高分子可望能作为固体激光材料^[107~116]。

1.5.6 磁性高分子材料

大多数稀土金属是顺磁性,具有较高的磁矩,它们和过渡金属的合金具有优良的磁性性质。超强磁体钕铁硼合金和钕钴合金就是目前最重要的永磁材料。最早人们使用的磁性材料大多由天然磁石制成,以后用磁铁矿烧结而成,但其密度大、脆硬、变形大,难以制成精密制品。发展高分子磁性材料成为一大热门。

将稀土磁粉(通常是钕钴金属互化物)添加到合成树脂中,获得的掺杂型稀土高分子是一类优良的磁性材料^[117,118]。它们良好的加工性能和力学性能已广泛应用于转动机械、电子仪器、自动装置、家用电器、医疗磁体等领域。可以预料,随着材料磁性、耐热性的改善和提高,这种掺杂型磁性材料的应用将日益普及和扩大。

某些键合型稀土高分子也具有优良磁性,是一类潜在的磁性材料。如含钆丙烯酸类共聚物具有强顺磁性,含钆的稀土卟啉聚合物在低温下呈铁磁性行为^[119~122]。

1.5.7 其他

稀土在化学纤维、胶黏剂、生物高分子、纳米高分子等领域也有重要的应用。随着稀土基础理论的深入研究和各种稀土新材料的开发,将会引发一场新的技术革命。

本章概略介绍了稀土化合物及其在国民经济各个领域中的应用和重要战略意义。以下将分章做较详细的介绍与讨论,力争将国内外最新的研究进展与技术成果奉献给读者。

参考文献

- [1] 侯宗林. 我国稀土资源利用现状及存在的问题 [J]. 稀土信息, 2005, 253 (4): 6~7
- [2] 黄小卫, 李红卫, 王彩凤等. 我国稀土工业发展现状及进展. 稀有金属, 2007, 13 (3): 279~288
- [3] 苏峰. 稀土化学. 郑州: 河南科学技术出版社, 1993
- [4] 吴炳乾主编. 稀土冶金学. 湖南: 中南工业大学出版社, 1997
- [5] 徐光宪主编. 稀土 (上册). 第 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 1995

- [6] 郭旭涛, 李培杰, 熊玉华等. 稀土在铝、镁合金中的应用 [J]. 材料工程, 2004, (8): 60~64
- [7] 范才河, 陈刚, 严红革等. 稀土在镁及镁合金中的作用 [J]. 材料导报, 2005, 19 (7): 61~63
- [8] 李娜, 刘建睿, 王栓强等. 稀土在镁及镁合金中的应用 [J]. 铸造技术, 2006, 27 (10): 1133~1136
- [9] 蓬维茨基 E M, 等著, 白德忠译. 稀土金属合金. 北京: 国防工业出版社, 1965
- [10] 吕松涛. 稀土冶金学. 北京: 冶金工业出版社, 1981
- [11] 白秀丽, 于鹤. 长春师范学院学报 (自然科学版), 2006, 25 (2): 37~39
- [12] 倪嘉绩. 稀土生物无机化学. 北京: 科学出版社, 2000, 180
- [13] 汤锡珂. 稀土元素与植物生长. 北京: 中国农业科技出版社, 1989, 360
- [14] 郭伯生, 竺伟民, 熊炳昆等. 农业中的稀土. 北京: 中国农业出版社, 1988, 234
- [15] 汪燕鸣, 王飞, 王跃. 稀土元素在农业应用的研究进展 [J]. 化工时刊, 2007, 21 (2): 47~49
- [16] 彭安, 朱建国, 主编. 稀土元素的环境化学及生态效应. 北京: 中国环境科学出版社, 2005
- [17] Lepaev A F, Leplyanin G V, Murinov J I, et al. SU 8300041, 1985
- [18] Golodkava L N, Lepaev A F, Nikitin J E, et al. SU 1381128, 1988
- [19] Ghosh S. Fluid catalytic cracking: an overview & future scenario [J]. Indian Chem Engin, 2002, 1: 27
- [20] 郭耘, 卢冠忠. 稀土催化材料的应用及研究进展 [J], 中国稀土学报, 2007, 25 (1): 1~15
- [21] Puente G, Souza Aguiar E F, Zotin F M Z, et al. Appl Catalys A: General, 2000, 197: 41
- [22] Zhao R, Wang Y Q, Guo Y L, et al. A novel Ce/AlPO-5 catalyst for solvent-free liquid phase oxidation of cyclohexane by oxygen [J]. Green Chem, 2006, 8: 459
- [23] Hung W T. Taxation on vehicle fuels: its impacts on switching to cleaner fuels [J]. Energy Policy, 2006, 34 (16): 2566
- [24] Winebrake J J, Wang M Q, He D Q. Toxic emissions from mobile sources: a total fuel cycle analysis for conventional and alternative fuel vehicles [J]. J Air Wast Manage Assoc, 2001, 51 (7): 1073
- [25] Huai T, Durbin T D, Rhee S H, et al. Investigation of emission rates of ammonia, nitrous oxide and other exhaust compounds from alternative fuel vehicles using a chassis dynamometer [J]. Inter J Auto Tech, 2003, 4 (1): 9
- [26] 郝郑平. 我国机动车排放污染控制稀土催化剂的应用 [J]. 稀土, 2000, 21 (3): 74~77
- [27] 李凤仪, 罗来涛, 旷成秀等. 铈、镧对贵金属尾气净化催化剂性能的影响 [J]. 中国稀土学报, 2002, 20 (专辑 1): 31~34
- [28] 余林, 宋一兵, 郝志峰等. 稀土基汽车尾气催化剂的研究 I: 催化剂老化和 SO₂ 添加对催化活性的影响 [J]. 精细化工, 2002, 19 (11): 640~643
- [29] 陈耀强, 张怀红, 龚茂初等. 含新型稀土储氧材料的高性能天然气汽车尾气净化 Pd 催化剂 [J]. 中国稀土学报, 2003, 21 (专辑 2): 98~100
- [30] 刘素琴, 王红霞, 桂客等. Cu-Mn-CePy-Al₂O₃ 汽车尾气净化催化材料的合成及性能的研究 [J]. 中国稀土学报, 2003, 21 (6): 639~642
- [31] 蔡作乾, 王琰, 杨根. 陶瓷材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001
- [32] 耿谦. 稀土元素在玻璃陶瓷中的应用. 陶瓷, 2004, (1): 40~43
- [33] 吴晓, 施其祥. 稀土金属氧化物在玻璃生产中的应用 [J]. 玻璃, 2005, (2): 41~43
- [34] 邵庄, 余炳锋, 江平汉. 浅谈稀土在玻璃和陶瓷工业中的应用 [J]. 景德镇高专学报, 2007, 22 (2): 52~53
- [35] 李家驹. 陶瓷工艺学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005
- [36] 刘润红. 稀土磁性材料的应用及前景 [J]. 有色金属工业, 2002, (1): 60~61
- [37] Coey J M D. J Allys & Compounds, 2001, 326: 2
- [38] Schrefl T, Fischei R, Fidler T, et al. J Appl Phys, 1994, 76: 7053
- [39] 周寿增. 稀土永磁材料及其应用. 北京: 冶金工业出版社, 1998, 440~485
- [40] 赵增祺. 快速发展的中国稀土功能材料 [J]. 稀土信息, 2006, (3): 12~15
- [41] Osaka T, Asahi T, Kawaji J, et al. ElectrochimicaActa, 2005, 50: 4576