

聚[(六氟异丙氧基)_{2-x}(三氟乙氧基)_x]磷腈合成和 气体分离性能研究*

严咪咪 韩 玉 金建波 陆 茵**

(宁波大学生命科学与生物工程学院 应用海洋生物技术教育部重点实验室 宁波 315211)

摘 要 合成制备了聚磷腈类高分子——聚[(六氟异丙氧基)_{2-x}(三氟乙氧基)_x]磷腈,并通过 NMR、FTIR、XRD、GPC、DSC 等测试手段对聚合物进行了结构表征和性能测试,通过压力法透气性能测定仪测定了聚合物膜对 N₂、O₂、CH₄、CO₂、He、H₂ 等气体的透过性能.结果表明,三氟乙氧基的竞争取代能力较六氟异丙氧基稍强;得到 x 值分别为 1.64、1.72 和 1.81 的 3 种聚合物;其玻璃化温度 T_g 为 -20.21℃、-42.83℃ 和 -43.41℃;重均分子量为 5.06×10^5 、 1.49×10^5 和 2.69×10^5 ;两种取代基比例适中时显示出较高的气体透过性能,渗透系数 $P_{N_2} = 20$ barrer, $P_{CO_2} = 124$ barrer, $P_{He} = 85$ barrer;CO₂/CH₄ 和 He/CH₄ 的选择系数达到 11.5 和 4.8,在天然气的净化 and 回收 He 中显示了潜力;H₂/N₂ 的选择系数达到 6,而 $P_{H_2} = 43$ barrer,在合成 NH₃ 尾气中回收 H₂ 存在发展前景.

关键词 聚磷腈, 聚[(六氟异丙氧基)_{2-x}(三氟乙氧基)_x]磷腈, 合成, 气体透过性能

聚磷腈是以磷、氮原子交替排列作为主链结构的一类新型聚合物,每个 P 原子上连有 2 个侧基.侧基的种类、性质和比例对聚磷腈的物理和化学性质有很大的影响,通过引入不同的基团可以制备具有特定功能的聚磷腈高分子.近年来聚磷腈化合物在液晶、聚合物电解质、生物医学材料、非线性光学材料^[1,2]等许多领域被广泛研究.

聚磷腈作为一种气体分离膜材料近年来引起了广泛的关注.关于聚磷腈透气性能的最早研究是关于聚三氟乙氧基磷腈的^[3],随后又有研究者选用苯氧基、短链聚醚、丁氧基、金刚烷胺基等^[4-9]基团作为侧链来取代合成各种不同的聚磷腈衍生物并研究其透气性能,结果显示这些材料的透气性能和分离性能相对于聚三氟乙氧基磷腈都较低.然而聚三氟乙氧基磷腈虽然具有很好的成膜性和很高的气体透过系数,但是其结晶度较高,达到 60%^[10],聚合物晶态部分一般会降低气体透过性能,所以我们考虑通过在聚磷腈主链上引入少量的第二侧链基团,希望通过降低侧链的规整性,从而降低材料的结晶度,提高其透气性能.在前期实验中,我们选用 2-氯二乙氧基与三氟乙氧基混取代聚磷腈,但可能由于两种基团都

是柔性侧链,降低了聚合物中的自由体积,聚[(2-氯二乙氧基)_x(三氟乙氧基)_{2-x}]磷腈的透气性能较聚三氟乙氧基磷腈透气性能并未大幅提高^[11].本文中,选取六氟异丙氧基作为第二取代基,与三氟乙氧基两种含氟基团,以不同的比例混取代聚二氯磷腈,以期通过六氟异丙氧基的特殊构型增大聚合物的自由体积,从而增大材料的透气性能和分离性能.

1 实验部分

1.1 试剂

六氯环三聚磷腈(HCCP,宁波博源新材料技术有限公司),经正庚烷二次重结晶,再减压升华(10 Pa,55℃)得到精制单体.六氟异丙醇(HFIP,化学纯,上海达瑞化学),MgSO₄ 干燥 48 h 后,蒸馏收集 180℃ 的馏分.三氟乙醇(TFE,化学纯,威海新元化工),MgSO₄ 干燥 1 星期后,蒸馏收集 73.6℃ 馏分.四氢呋喃(THF,分析纯,天津鑫铂特化工),CaH₂ 干燥 3 天后,蒸馏收集 66.0℃ 馏分.二乙二醇二甲醚(化学纯,国药集团化学试剂)、正庚烷(分析纯,永大化学试剂)、苯(分析纯,杭州大方化学试剂厂)、丙酮和乙醇(分析纯,屹达化工试剂有限公司)等试剂直接使用.

* 2009-06-15 收稿,2009-09-10 修稿;国家自然科学基金(基金号 20576056)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: luyin@nbu.edu.cn

1.2 测试与表征

³¹P-NMR, Bruker DMX 400M 超导核磁谱仪, 85 wt% H₃PO₄ 溶液为外标. ¹H-NMR, (CD₃)₂CO 为溶剂, TMS 为外标. FTIR, Bruker TENSOR27 型红外光谱仪, 四氢呋喃为溶剂, 室温测试, 差减四氢呋喃背景. GPC, Waters510 高效液相色谱仪, 氯仿为溶剂, 流速 1.0 mL/min, 温度 35℃, 以聚苯乙烯为标样. XRD, Bruker DSC D8 advance 型多晶 X 射线衍射, 扫描速度 8(°)/min, 扫描角度 5°~60°, 40 kV × 40 mA. DSC, Perkin Elmer Dimond DSC, 温度范围 -80℃ 到 +250℃, 升温速度 20 K/min, N₂ 流量 15 mL/min.

气体透气性能参照文献[11]方法渗透气体压力法进行测定.

1.3 聚[(六氟异丙氧基)_{2-x}(三氟乙氧基)_x]磷腈合成

经庚烷重结晶和二次升华纯化后的六氯环三聚磷腈单体置于细颈聚合管中, 抽真空 1 h 后真空熔融封管, 将其置于烘箱中控温 (250 ± 1)℃ 聚合, 至管内物质流动性变差, 黏度变高后降温取出, 得到聚二氯磷腈(PDCP). 将六氟异丙醇和三氟乙醇分别溶于四氢呋喃中, 与 NaH 反应回流 5 h, 得到六氟异丙醇钠溶液和三氟乙醇钠溶液. 然后将聚二氯磷腈溶于四氢呋喃和二乙二醇二甲醚混合溶液中, 在干燥氮气保护下缓慢滴加六氟异丙醇钠和三氟乙醇钠, 回流反应 96 h. 反应结束后, 真空蒸发法除去部分溶剂, 剩余溶液用浓盐酸中和至中性, 然后在正庚烷中沉淀, 收集沉淀

物, 多次水洗除去吸附的 NaCl, 干燥后溶于四氢呋喃, 离心取上清液 (3000 r/min, 5 min), 蒸发适量的四氢呋喃溶剂后加苯沉淀, 沉淀物再经四氢呋喃溶解后用苯沉淀, 重复此过程 3~4 次, 以除去低聚物, 最后将沉淀物干燥后, 用四氢呋喃溶解, 并通过离心分离除去悬浮物, 溶液干燥后, 最后得到的产物在 50℃ 真空烘箱中干燥 2 天. 上述纯化过程通过³¹P-NMR 进行监测, 目标聚合物³¹P-NMR 谱图见图 1, 在 δ = 20 附近没有出现明显的峰, 说明纯化已经完全^[12].

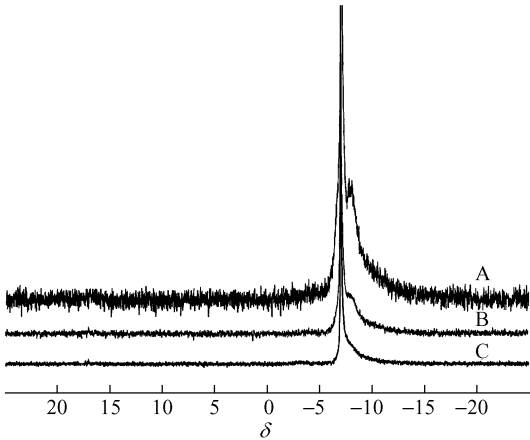


Fig. 1 ³¹P-NMR spectra of polymers A, B and C

合成聚[(六氟异丙氧基)_{2-x}(三氟乙氧基)_x]磷腈时各试剂用量见表 1. A, B, C 分别表示取代基原料六氟异丙醇与三氟乙醇摩尔比为 1:3, 1:5, 1:7 时所制备出的聚合物.

Table 1 The reactant quantity used to synthesize poly[(hexafluoroisopropoxy)_{2-x}(trifluoroethoxy)_x]phosphazene

Polymer		A (18.33 g)	B (17.29 g)	C (15.86 g)
Sodium hexafluoroisopropylate	HFIP	34.28 g (0.20 mol)	22.85 g (0.14 mol)	17.14 g (0.10 mol)
	NaH	4.90 g (0.20 mol)	3.26 g (0.14 mol)	2.45 g (0.10 mol)
	THF	100 mL	60 mL	50 mL
	TFE	99.14 g (0.61 mol)	110.16 g (0.68 mol)	115.67 g (0.71 mol)
Sodium thifluoroethylate	NaH	14.69 g (0.61 mol)	16.32 g (0.68 mol)	17.14 g (0.71 mol)
	THF	100 mL	140 mL	150 mL
	PDCP	23.66 g (0.20 mol)	23.66 g (0.20 mol)	23.66 g (0.20 mol)
PDCP		THF	200 mL	200 mL

1.4 膜的制备

将聚[(六氟异丙氧基)_{2-x}(三氟乙氧基)_x]

磷腈配成 10% 的四氢呋喃溶液离心取上清液, 倒在干燥洁净的聚四氟乙烯板上, 室温下在干燥的

环境中挥发成膜,最后存于真空干燥皿中。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的表征

图 2 是 A、B、C 3 种不同聚合物的¹H-NMR 谱图。其中 $\delta=5.56$ 处的谱峰归属于六氟异丙氧基上的一CH—基团,由于受磷和氟的异核耦合效应而裂分; $\delta=4.54$ 处的谱峰则为三氟乙氧基中的亚甲基基团。根据峰面积可以测算制备的聚合物中两种基团的取代率,即聚[(六氟异丙氧基)_{2-x}(三氟乙氧基)_x]磷腈中的 x 值与 $2-x$ 值。A、B、C 3 种聚合物的 x 值分别为 1.64、1.72 和 1.81,也就是说聚合物中三氟乙氧基与六氟异丙氧基的取代比例分别为 4.6、6.1 和 9.7,对照表 1 中 2 种取代基团反应物的投入量的比例(3.0、5.0 和 7.0),我们发现混取代时三氟乙氧基的竞争取代能力还是要比六氟异丙氧基稍强。

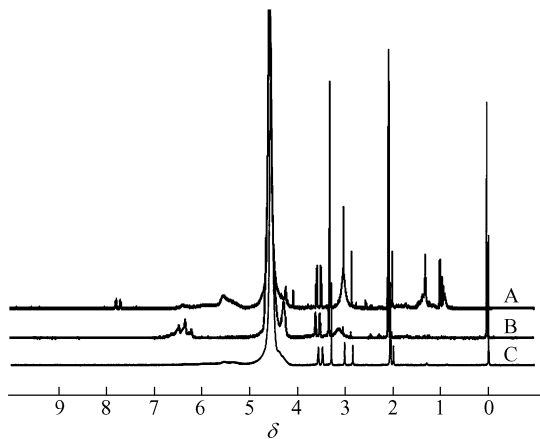


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of polymers A, B and C

图 3 是 A、B、C 3 种不同取代基比例的聚[(六氟异丙氧基)_{2-x}(三氟乙氧基)_x]磷腈的红外吸收光谱,其吸收峰位置与基团对应关系为 P=N(1161 cm⁻¹), P—N(876 cm⁻¹),—CF₃—(1243、735、688 cm⁻¹), PO—(1070、960、843 cm⁻¹),—CH₂—(1456、1419 cm⁻¹)。

图 4 为聚合物的 DSC 分析结果,3 种聚合物 A、B、C 的玻璃化温度分别是 -20.21℃, -42.83℃, -43.41℃, 较聚三氟乙氧基磷腈 -66℃^[13] 的玻璃化温度有所上升。在常温下这些材料表现为橡胶态。

图 5 为聚合物的 X 射线衍射测试结果,测试数据见表 2,由于缺少标准样品,聚合物的结晶度按峰面积计算,A、B、C 3 种不同比例聚合物结晶

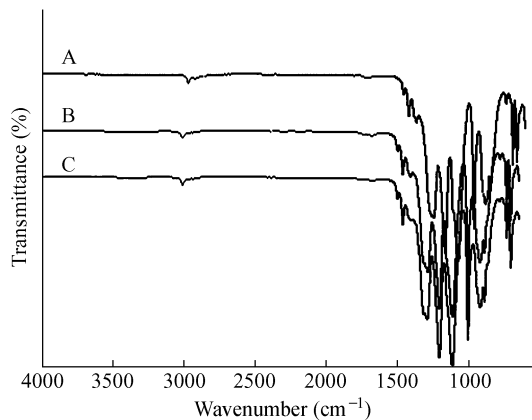


Fig. 3 FTIR spectra of polymers A, B and C

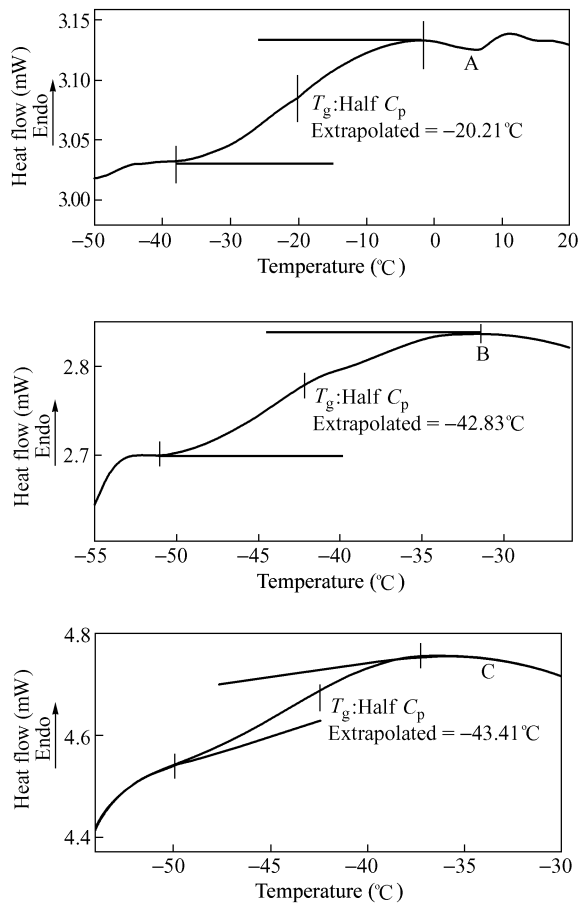


Fig. 4 DSC measurement result of polymers A, B and C

度分别为 29%、25% 和 33%, 相对于聚三氟乙氧基磷腈 60% 的结晶度而言,混取代聚合物的结晶度降低,这说明六氟异丙氧基的介入,在一定程度上打破了侧链的规整性,降低了聚合物的结晶度,但同时也发现,聚合物的结晶度不完全与两种取代基的比例成正比,只有当两种取代基的比例适当时,混取代聚合物才有低的结晶度,如聚合物 B 中所表现的 25% 的结晶度。

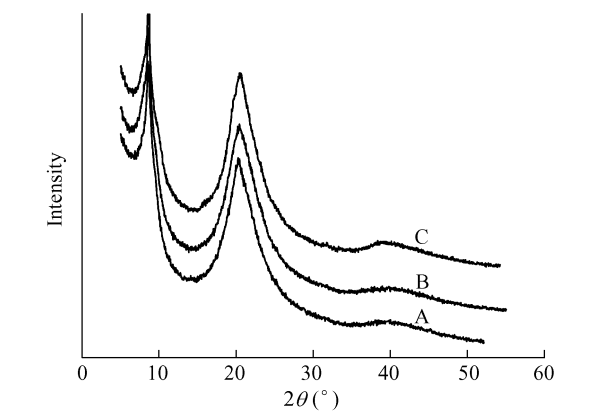


Fig. 5 X-ray spectra of polymers A, B and C

Table 2 Characteristic property of poly[(hexafluoroisopropoxy)_{2-x}(trifluoroethoxy)_x] phosphazene A, B and C

Polymer	A	B	C
2 - x	0.36	0.28	0.19
T _g (°C)	-20.21	-42.83	-43.41
Crystallinity	29%	25%	33%
M _w	5.07 × 10 ⁵	1.49 × 10 ⁵	2.69 × 10 ⁵

2.2 聚合物的透气性能

表征高分子膜对气体透过性能的参数有 2 个,即膜对气体的透过系数 P 及膜对混合气体的选择分离系数 α . 对于指定的透过气体而言, P 值的大小取决于膜材质的结构. 用渗透气体压力法测定膜对混合气体的选择分离性能时,由于 P 值是通过纯气体分别测定的,因而其选择分离性用 P_1/P_2 的比值,即气体透过系数比来表征. 用上述三种不同比例取代基的聚合物制成致密膜后测定了多种气体 20℃ 时的渗透系数,测试结果见表 3. 表 3 还列举了文献中聚三氟乙氧基磷腈 30℃ 时的气体渗透系数以作一定的比较. 表 3 中的各气体透过系数均为 3 次相同条件下独立测定后取得的平均值,3 次测定数据误差不超过 10%.

从表中,我们发现聚[(六氟异丙氧基)_{2-x}(三氟乙氧基)_x]磷腈虽然结晶度下降,但其透气性能较聚三氟乙氧基磷腈似乎并没有较大的改变,都在同一个数量级,特别是 CO₂ 的透气性能还有一定程度的减少,这可能是由于六氟异丙氧基较之三氟乙氧基对 CO₂ 的溶解吸附性能下降的原因. 另外从表中也可以发现两种取代基的取

代率会在一定程度上影响气体的渗透系数. 在聚合物 C 中,当三氟乙氧基与六氟异丙氧基的取代比例为 9.7 时, O₂/N₂ 的分离系数为 2.6, 根据文献显示^[14],一般氧氮的分离系数需 2~3, 渗透率 P 要求达 10², 因此是一种很有希望的富氧材料. 另外聚合物 C 的 H₂/N₂ 的选择系数达到 5.8, 也可应用于合成氨尾气中回收 H₂. 聚合物 B 的 CO₂/CH₄ 选择系数达到 11.5, He/CH₄ 选择系数达到 4.7, 在天然气净化和从天然气中回收氮气方面也展示出很好的应用前景. 聚合物 A 的氮透气系数可达到 85, 同时, He/CH₄ 选择系数达到 4.0, 也是一种很有前途的从天然气中回收氮气的气体分离膜材料.

Table 3 Gas permeability coefficient of polymers A, B and C (20℃)

Polymer	A	B	C	PTFEP ^[13] (30℃)
P _{N₂} (barrer)	20	9	7	15
P _{O₂} (barrer)	27	21	19	35
P _{CH₄} (barrer)	21	10	26	19
P _{CO₂} (barrer)	100	114	124	200
P _{He} (barrer)	85	47	41	—
P _{H₂} (barrer)	49	44	43	63
α _{O₂/N₂}	1.3	2.3	2.6	2.3
α _{CO₂/CH₄}	4.8	11.5	4.8	10.5
α _{He/CH₄}	4.0	4.7	1.6	—
α _{H₂/N₂}	2.4	4.9	5.8	4.2

* 1 barrer = 3.35 × 10⁻¹⁶ mol · m · m⁻² · Pa⁻¹ · s⁻¹

3 结论

采用真空热开环聚合法通过不同摩尔比的六氟异丙醇与三氟乙醇(1:3;1:5;1:7)进行亲核取代反应,分别得到 x 值为 1.64、1.72 和 1.81 的 3 种聚[(六氟异丙氧基)_{2-x}(三氟乙氧基)_x]磷腈. 其玻璃化温度分别为 -20.21℃、-42.83℃ 和 -43.41℃, 重均分子量为 5.07 × 10⁵, 1.49 × 10⁵ 和 2.69 × 10⁵. 这种混取代聚磷腈较单一取代基的聚三氟乙氧基磷腈结晶度低, 气体渗透系数在同一数量级, 也是目前气体渗透系数较大的聚合材料, O₂/N₂、H₂/N₂、CO₂/CH₄、He/CH₄ 的选择系数相对较大, 在膜法富氧, 合成氨及天然气等行业显露出良好的应用潜力.

REFERENCES

- 1 Cai Qing(蔡晴), Zhang Teng(张腾), Bei Jianzhong(贝建中). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2005, (2): 236 ~ 239
- 2 Liu Chengmei(刘承美), Hu Fuzhen(胡富贞), Qiu Jinjun(邱进俊). *Polymer Materials Science & Engineering*(高分子材料科学与工程), 2004, 20(2): 89 ~ 92
- 3 Allock H R, Kugel R L. *J Am Chem Soc*, 1965, 87: 4216 ~ 4217
- 4 Hirose T, Kamiya Y, Mizoguchi K. *J Appl Polym Sci*, 1989, 38: 809 ~ 820
- 5 Christopher J O, Mason K H, Thomas A L, Robert P L, Kelly S H, Donald H W, Frederick F S. *J Membr Sci*, 2001, 186: 249 ~ 256
- 6 Christopher J O, John R K, Frederick F S. *J Membr Sci*, 2004, 238: 47 ~ 55
- 7 Christopher J O, John R K, Mason K H, Thomas A L, Eric S P, Frederick F S. *J Membr Sci*, 2006, 280: 175 ~ 184
- 8 Kazukiyo N, Freeman B D, Cannon A, Allcock H R. *J Membr Sci*, 2000, 172: 167 ~ 176
- 9 Alain B, Christine D, Christian G. *J Membr Sci*, 2006, 281: 548 ~ 559
- 10 Hirose T, Kamiya Y, Mizoguchi K. *J Appl Polym Sci*, 1989, 38: 809 ~ 820
- 11 Zhou Qiuli(周秋丽), Han Yu(韩玉), Lu Yin(陆茵). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2009, (7): 642 ~ 647
- 12 Zhou Qiuli(周秋丽), Liang Huan(梁焕), Zhao Yan(赵燕), Lu Yin(陆茵). *Analytical Chemistry*(分析化学), 2008, 36(4): 509 ~ 513
- 13 Hirose T, Kamiya Y, Mizoguchi K. *J Appl Polym Sci*, 1989, 38: 809 ~ 820
- 14 Zhu Changle(朱长乐). *Zhejiang Chemical Industry*(浙江化工), 1995, 26(3): 3 ~ 9

SYNTHESIS AND GAS PERMEATION CHARACTERIZATION OF POLY[(HEXAFLUOROISOPROPYLOXY)_{2-x} (TRIFLUOROETHOXY)_x] - PHOSPHAZENE

YAN Mimi, HAN Yu, JIN Jianbo, LU Yin

(Faculty of Life Science & Biological Engineering, Key Laboratory of Applied Marine Biotechnology of Ministry of Education,
Ningbo University, Ningbo 315211)

Abstract Poly[(hexafluoroisopropoxy)_{2-x} (trifluoroethoxy)_x] phosphazene with different substituent ratios was synthesized. The final substituted polyphosphazene products were purified through the THF-benzene precipitation to remove impurity. ³¹P-NMR was used to assure the purification. The structure of this polymer was characterized by ¹H-NMR, FTIR, XRD, GPC and DSC. Gas permeability coefficients of N₂, O₂, CH₄, CO₂, He, H₂ in these polymers at 20°C were measured by the permeate gas pressure method. The trifluoroethoxy group showed more competitive substitution than hexafluoroisopropoxy under same nucleophilic substituted reaction condition. The *x*-value of three different poly[(hexafluoroisopropoxy)_{2-x} (trifluoroethoxy)_x] phosphazene products were 1.64, 1.72 and 1.81 respectively. The glass transition temperature of these polymers were -20.21°C, -42.83°C and -43.41°C, and the weight-average molecular weight were 5.07 × 10⁵, 1.49 × 10⁵ and 2.69 × 10⁵, respectively. These polymers showed higher gas permeability. Its permeability coefficient of N₂, CO₂ and He were 20 barrer, 124 barrer and 85 barrer respectively, and the selectivity coefficient of CO₂/CH₄ and He/CH₄ were 11.5 and 4.8, which showed great potentiality to be applied in natural gas industry. In addition, the selectivity coefficient of H₂/N₂ was 5.8, the permeability coefficient of H₂ was 43 barrer, which also showed special potentiality in ammonia synthesis industry.

Keywords Polyphosphazene, Poly[(hexafluoroisopropoxy)_{2-x} (trifluoroethoxy)_x] phosphazene, Synthesis, Gas permeability