

杂质对六氯环三聚磷腈热聚合的影响^{*}

陈大凯¹ 梁 煊¹ 陆 茵^{1**} 安全福²

(¹ 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)

(² 浙江大学高分子系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

摘 要 利用红外光谱、磷核磁共振谱、广角 X 射线衍射、差示扫描量热、凝胶色谱等分析手段,研究了六氯环三聚磷腈(HCCP)在存放过程中产生的杂质,以及不同纯化方法对这些杂质的去除效果,探讨了这些杂质对 HCCP 单体真空热开环聚合反应的影响. HCCP 在存放过程中接触空气中的水汽在环上氯基团处易被水解,产生 Trimer-1、Gem-2、Dimmer-3 等杂质,重结晶能去除 Gem-2、Dimmer-3 和少量的 Trimer-1,升华能较好地去除 Trimer-1. 杂质 Gem-2、Dimmer-3 中的羟基引发聚二氯磷腈交联,生成不可溶的交联态聚二氯磷腈,而 Trimer-1 则会降低聚合速度,并在聚合物中引入磷氧基和亚胺基杂链,从而影响后续聚磷腈取代产物的性质,表现为聚合物中晶态发生变异,结晶度降低,玻璃化温度、晶态转化温度和熔融温度出现差别. 用重结晶结合升华的方法对 HCCP 单体进行纯化后,应用 FTIR 或³¹P-NMR 分析来验证纯化效果,以确保能控制聚合速度和时间,使聚合顺利进行.

关键词 六氯环三聚磷腈, 热开环聚合, 杂质, 聚磷腈

聚磷腈是一类具有特殊性能的无机高分子材料

,其结构通式为 $\left[\text{N}=\text{P} \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R}' \end{array} \right]_n$, 磷氮单双键交替

排列构成主链,每个磷原子上可通过亲核取代反应连有两个侧基 R、R'. 由于侧基不同,这类高分子材料具有结构和性能的多样性,作为生物相容性材料^[1~5]、高分子电解质^[6,7]、分离膜材料^[8~10]、低温橡胶^[11~13] 等有着广阔的应用前景.

在磷腈类聚合物中,聚三氟乙氧基磷腈由于具有良好的化学稳定性,耐燃性,耐烃类溶剂溶胀性能, -66℃到 218℃的适用温度范围,特别是对 CO₂ 显示了较高的透气选择性,被认为是一种很好的用于天然气净化,脱除酸性气体的气体分离膜材料^[9,14,15]. 在众多的研究论文中,尽管合成方法相同,报道的材料性能却有一定的差别,玻璃化温度从 -82℃到 -66℃,晶相转变温度从 66℃到 90℃,熔点从 218℃到 245℃变化,在我们的研究过程中也发现类似的情况,制备出来的材料性能总有一定的变化.

分析原因,所得到的不同的取代聚磷腈都是由线性聚二氯磷腈亲核取代而来,聚合单体六氯环三聚磷腈(HCCP)的纯度对聚二氯磷腈的合成

有很大的影响^[16]. 鉴于 HCCP 环上氯原子容易与水反应产生各种衍生物^[17],所以我们考虑 HCCP 单体在储存过程中可能会与空气中的水汽反应,形成杂质,从而对聚合物性质产生影响.

关于杂质对聚磷腈合成和取代的影响,以往的研究侧重于 (NPCl₂)₄、(NPCl₂)₅ 等多聚体的影响^[16],目前文献上尚鲜见水解杂质对聚合的影响方面的研究,因此我们对原料的提存方法,纯化结果,制备出来的聚三氟乙氧基磷腈性能采用红外光谱、³¹P 核磁共振谱,差示扫描量热,X 射线衍射等手段进行了分析研究,结果发现不同提纯步骤得到的环三聚磷腈显示出某些杂质的存在和消失,表明原料三聚磷腈若与空气中的水汽接触会发生一定程度的水解,导致一些 -Cl 被羟基取代,并进一步发生变化,正是这种含有少量水解杂质的磷腈三聚物使目标聚合物的性能产生差异. 本文报道了上述研究过程.

1 实验部分

1.1 原料

六氯环三聚磷腈(宁波博源新材料技术有限公司). 三氟乙醇(化学纯,威海新元化工厂),使用前用 MgSO₄ 干燥 48 h,蒸馏备用. 二乙二醇二甲醚

(化学纯, 国药集团化学试剂), 直接使用. 四氢呋喃(分析纯, 天津鑫铂特化工), 用 CaH_2 干燥 48 h 后, 蒸馏备用. 正庚烷、丙酮及其它试剂(化学纯, 国药集团化学试剂)都按照常规方法干燥纯化.

1.2 磷腈三聚体的纯化

HCCP 通过重结晶和/或升华等方式进行提纯. 将 HCCP 溶于温热状态下 ($< 75^\circ\text{C}$) 的正庚烷中, 经过滤后, 在室温下重结晶. 二次重结晶出来的晶体取出后在真空或空气环境下干燥. 减压升华时采用重结晶产物作为原料, 原料在升华装置中于绝对压力 10 Pa 和 55°C 恒温下加热升华, 在通室温循环冷却水的冷凝管表面凝结得到纯化产物.

1.3 线型聚二氯磷腈的合成

按 Alcock^[18] 真空热开环聚合法进行, 纯化的 HCCP(每次 10 g 左右不等) 装入收颈玻璃试管后在 10 Pa 的绝对压力下抽真空 60 min, 然后保持抽真空状态下用煤气喷灯在试管细颈处加热封管, 冷却至室温后, 放入电热恒温鼓风干燥箱内, 调节炉温至 250°C , 随时观察管内物质流动情况, 待流动性变差后停止加热, 冷却至室温, 管内聚合物是淡棕色半透明的橡胶状物质聚二氯磷腈, 冷却过程中慢慢出现白色针状晶态的未聚合的六氯环三聚磷腈和其它的低聚物晶体.

1.4 聚(2-三氟乙氧基)磷腈(PTFEP)的合成

将上述真空聚合管内的物质迅速加入蒸馏过的苯(100 mL)和二乙二醇二甲醚(50 mL)的混合液中, 搅拌溶解成粘稠的无色溶液. 事先在通氮保护下用钠和三氟乙醇(1:1 摩尔比)制得三氟乙醇钠溶液. 将溶解在苯中的聚二氯磷腈溶液按 1:3 摩尔比的量缓慢地在 3 h 以上的时间里加入搅拌状态下的含有三氟乙醇钠的带回流的三口蒸馏烧瓶中, 通氮保护. 此反应在 50°C 下进行 3 天. 将上述的混合溶液冷却至室温后, 用浓盐酸中和至 $\text{pH} = 7$, 过滤出固体组分. 用大量的水洗去吸附的 NaCl, 然后用 95% 的乙醇水溶液洗涤. 待所得的沉淀晾干后再溶于丙酮, 然后再连续数次用苯液从丙酮溶液中沉淀以除去低聚物, 得到聚(2-三氟乙氧基)磷腈.

1.5 测试与表征

FTIR, 岛津 IRPrestige-21 型红外光谱仪, 样品适量与研成粉末状的干燥的光谱级 KBr 混合压片, 并经红外灯烘烤干燥后检测. ^{31}P -NMR, Bruker DMX 400M 超导核磁谱仪, 四氢呋喃为溶剂溶解

样品, 浓度为 2 wt%, 85 wt% H_3PO_4 溶液为外标. GPC, Waters510 高效液相色谱仪, 样品用四氢呋喃为溶剂配成浓度 1 wt% 的溶液, 流动相为四氢呋喃, 流速 1.0 mL/min, 温度 35°C , 采用标准聚苯乙烯标定, 因此本实验中测定的分子量分布只具有相对比较价值. X 射线衍射, Rigaku, D/MAX-PC2550, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$, 扫描角度 $5 \sim 60^\circ$. DSC, 美国 TA 公司 DSC Q100, 温度范围 -120°C 到 $+250^\circ\text{C}$, 升温速度 10 K/min .

2 结果和讨论

2.1 HCCP 的纯化效果

购买来的原料六氯环三聚磷腈单体已经多次重结晶, 置于密封容器中储存(储存时间在 1 年以上). 实验时取适量单体(样品 1), 经正庚烷二次重结晶, 得样品 2, 取其中一部分, 置于密封容器中, 室温下抽真空至 10 Pa(绝压), 然后于 55°C 水浴中升华, 残余物为样品 3, 升华产物经第二次升华后得样品 4, 这些样品的红外谱图见图 1, ^{31}P -NMR 谱图见图 2.

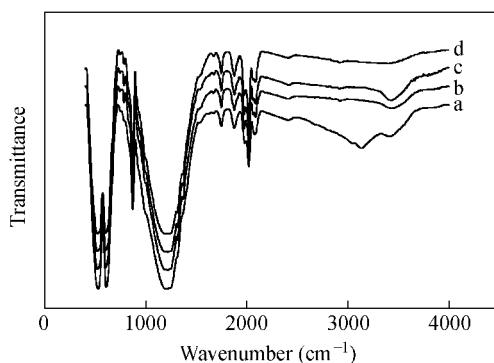


Fig. 1 FTIR spectra of HCCP

a) Unpurified; b) Purified by recrystallization; c) Residue after sublimation; d) Purified by recrystallization and then sublimation

图 1 的红外光谱显示, 长期存放后未经再次纯化的单体在 3135 cm^{-1} 和 3415 cm^{-1} 的波数下出现两个宽峰, 经重结晶纯化后波数 3135 cm^{-1} 处的宽峰消失, 波数 3415 cm^{-1} 处的峰移至 3436 cm^{-1} 处, 再经升华提纯后该峰也消失. ^{31}P 谱显示长期存放后未经再次纯化的单体在化学位移 $\delta = 20.99, 6.29, 1.86$ 处出现谱峰, 而重结晶纯化的单体在 $\delta = 2.24$ 和 19.53 处出现谱峰, 重结晶加升华纯化的单体仅在 $\delta = 19.53$ 处出现谱峰.

Gabler 等^[17] 曾研究了三聚磷腈的水解现象,

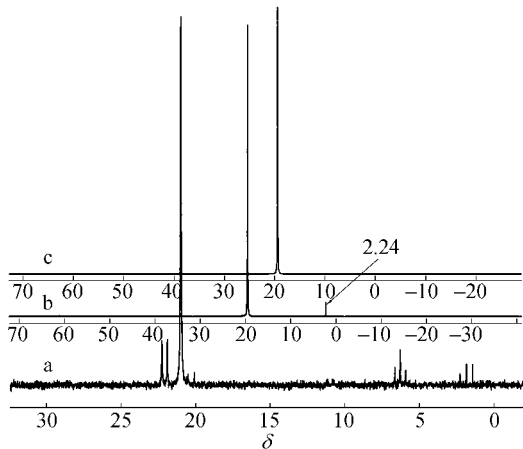
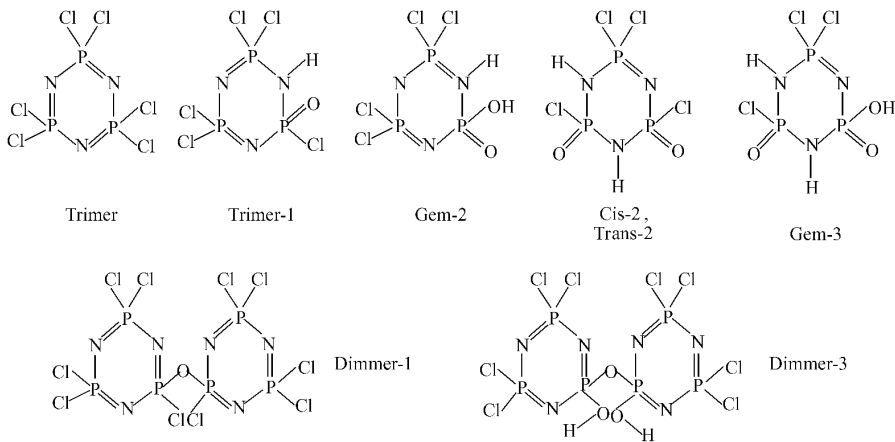


Fig. 2 ³¹P-NMR spectrum of HCCP
a) Unpurified ; b) Purified by recrystallization ; c) Purified by recrystallization and sublimation



Scheme. 1 Molecular structure of hydrolylate of HCCP

腈水解物 Dimmer-3 和 Gem-2 被除去,因此 3135 cm⁻¹处的宽峰消失.经升华进一步提纯后,单体中三聚磷腈水解物 Trimer-1 也被除去,因此高波数处的谱峰消失.

2.2 HCCP 纯化方法对热聚合的影响

对于上述未经提纯的三聚磷腈单体、只经重结晶提纯的单体,以及经重结晶加升华双重提纯的单体,按 Allock 真空热开环聚合法在 250℃ 聚合,聚合产物经干燥处理的苯溶解,若未见不可溶物质,证明所得聚合物为非交联态聚二氯磷腈,该聚合物溶液再经干燥处理过的石油醚沉淀,沉淀物即为聚二氯磷腈,以此计算聚合转化率,见表 2. 未经纯化处理的单体在聚合 8 h 左右能得到可溶性聚合物,转化率仅为 6.8%,聚合时间超出这个界限则出现不溶性交联聚合物.而经重结晶或重结晶加升华双重提纯的单体可以长时间反应并得到较高的转化率.三次重结晶的单体在 78 h 和

将水加到三聚磷腈的四氢呋喃溶液中,三聚磷腈会发生水解,首先出现 Trimer-1,进一步水解后会出现诸如 Gem-2、Cis-2、Trans-2 和 Gem-3 等一系列水解产物,各类水解产物的结构式见示意式 1. 文献[17]中例举了各类水解产物的³¹P-NMR 谱的化学位移.其中 Trimer-1 中 PClO 的化学位移在其实实验范围内随后续水解物的出现由最初的 $\delta = 2.5$ 移至约 $\delta = 8.0$.

借助这个研究结果,我们推测长期存放后未经再次纯化的单体出现了 Trimer-1、Gem-2、Dimmer-3 等水解产物,波数 3135 cm⁻¹处的宽峰是由 Gem-2 和 Dimmer-3 中的羟基形成氢键引起的,而 3415 cm⁻¹处的峰则是由 Trimer-1 和 Gem-2 环中亚胺基引起的.经重结晶处理后,单体中三聚磷

Table 1 The yield of soluble polydichlorophosphazene from HCCP purified with different methods

HCCP (recrystallization: sublimation)	Reactive time (h)	Monomer (g)	Soluble polymer (g)	Yield (%)
2:0	78	10.079	3.289	32.6
3:0		8.647	3.788	43.8
1:1		10.107	7.938	70.6
1:2		5.782	4.526	78.3
2:0	64	10.095	2.157	21.4
3:0		10.109	3.100	30.7
1:1		10.143	6.088	60.0
1:2		6.749	4.887	72.4
0:0	8	9.849	0.678	6.8

64 h 聚合后,转化率分别为 43.8% 和 30.7%,高于二次重结晶的单体 78 h 聚合转化率 32.6% 和 64 h 聚合转化率 21.4%,但与一次重结晶加一次升华提纯单体 70.6% (78 h) 和 60.0% (64 h) 的聚合转化率,一次重结晶加二次升华提纯单体

78.3% (78 h) 和 72.4% (64 h) 的聚合转化率有较大的差距. 由此可见重结晶提纯和重结晶加升华提纯都能抑制交联反应, 提高聚合转化率, 但在相同的聚合时间重结晶加升华双重提纯的单体比只经重结晶提纯的单体有较高的转化率.

从上述实验结果结合前面分析结果我们推测, 未经纯化的 HCCP 中由于存在水解杂质 Gem-2 和 Dimmer-3, 其上的羟基基团容易导致聚二氯磷腈产生交联, 因此表现出很短的反应时间和很低的转化率下即产生了不溶性的交联态聚二氯磷腈.

前面的红外和核磁共振谱分析中我们发现经重结晶纯化后的单体中还残存着杂质 Trimer-1, 这种物质再经升华提纯后去除, 重结晶能部分去除 Trimer-1, 但升华能较好地去除 Trimer-1. Allock^[18] 在其文章中曾提到过, 有时在重结晶后的单体中存在未知的阻聚剂影响反应速度. 这与我们实验中发现的现象相吻合, 也就是说仅由重结晶纯化的单体与重结晶加升华二重纯化的单体相比, 聚合反应速度较慢, 多次重结晶能提高聚合速度, 但升华对提高聚合速度有明显的影响. 由上述实验和分析, 我们推论影响聚合的这种物质就是环三聚磷腈单体的水解物质 Trimer-1.

2.3 PTFEP 聚合物的结构与物性

图 3 ~ 图 6 是用两种纯化方式得到的 HCCP 作为聚合单体制备的 PTFEP 的傅利叶红外谱图、³¹P-NMR 谱图、广角 X 射线衍射谱图和 DSC 谱图. 测定的聚合物性能数据见表 2.

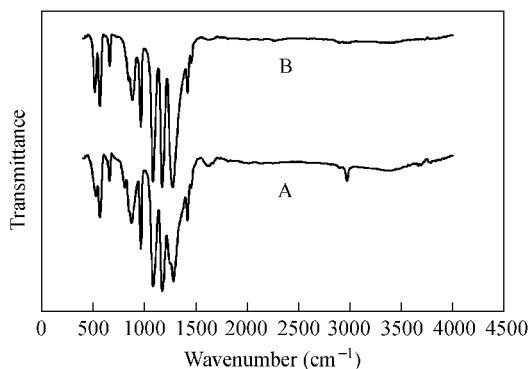


Fig. 3 FTIR spectra of PTFEPs

A) Made from the HCCP purified by recrystallization; B) Made from the HCCP purified by recrystallization and sublimation

从 FTIR 的分析结果看来, 重结晶纯化单体制备的聚合物 A 较之重结晶加升华双重纯化单体

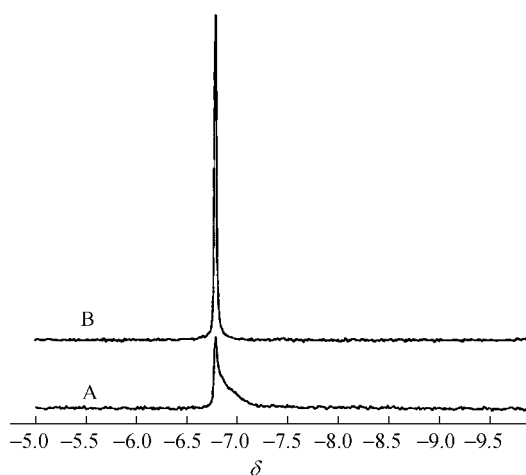


Fig. 4 ³¹P-NMR spectra of PTFEPs

A) Made from the HCCP purified by recrystallization; B) Made from the HCCP purified by recrystallization and sublimation

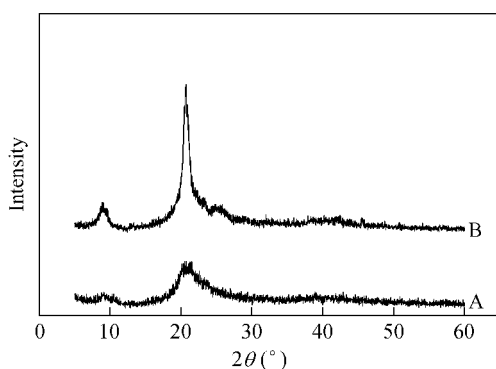


Fig. 5 WAXR spectra of PTFEPs

A) Made from the HCCP purified by recrystallization; B) Made from the HCCP purified by recrystallization and sublimation

制备的聚合物 B 在波数 1621 cm^{-1} 和 2971 cm^{-1} 处出现两个明显的小峰, 对应于 $\text{P}=\text{O}$ 基团和 NH —基团, 这是少量的环三聚磷腈水解产物 Trimer-1 参与聚合后, 引入聚合物的两个基团.

聚合物 A 和 B 的 ³¹P 核磁共振谱图显示, 聚合物 B 只在化学位移 $\delta = -6.78$ 处出现窄谱峰, 表明聚合物 B 中 P —上只链接了单一侧链基团 $\text{—OCH}_2\text{CF}_3$, 而在聚合物 A 中, 在 $\delta = -6.78 \sim -7.3$ 处则出现了较宽的化学位移峰, 表明此时主链 P —上除了链接侧链基团 $\text{—OCH}_2\text{CF}_3$ 外, 还链接了少量 =O 基团, 这也印证了红外分析结果.

图 5 是两种 PTFEP 的广角 X 射线衍射谱图. 在两种聚合物的 X 射线谱图上, 聚合物 B 在 $2\theta = 20.6^\circ$ ($d = 0.43\text{ nm}$) 和 $2\theta = 8.8^\circ$ ($d = 0.96\text{ nm}$) 处

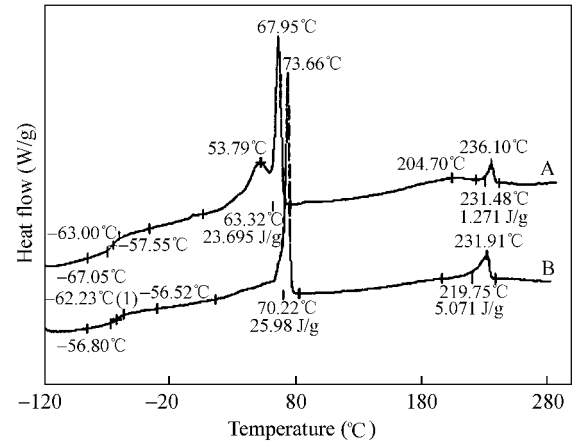


Fig. 6 DSC data of PTfEP
A) Made from the HCCP purified by recrystallization ; B) Made from the HCCP purified by recrystallization and sublimation

Table 2 Characteristic data of PTfEPs

Polymer	Time (h)	T _g (°C)	T(1) (°C)	T(2) (°C)	T(m) (°C)	Crystallinity	M _w
A	48	-67.05	53.79	67.95	236.10	11	1.17 × 10 ⁶
B	44	-66.80	73.66		231.91	33	1.66 × 10 ⁶

出现衍射峰,而聚合物 A 在 $2\theta = 21.5^\circ$ ($d = 0.4$ nm)、 $2\theta = 20.7^\circ$ ($d = 0.43$ nm) 和 $2\theta = 8.8^\circ$ ($d = 0.96$ nm) 处出现衍射峰,聚合物 A 的结晶度为 11%,小于聚合物 B 的结晶度 33%。表明在聚合物 B 中有 2 种晶态,而聚合物 A 中有 3 种晶态,其中 $2\theta = 8.8^\circ$ 显示的晶态在两种聚合物中均出现,而聚合物 B 中 $2\theta = 20.6^\circ$ 的晶态在聚合物 A 中则演变成 $2\theta = 21.5^\circ$ 和 $2\theta = 20.7^\circ$ 两种晶态,显然这是由于聚合物 A 中有少量的环三聚磷腈水解产物 Trimer-1 参与聚合,在重复的 $-NP(OCH_2CF_3)_2$ 链段间引入 $-NHPO-$ 基团,从而降低了聚三氟乙

氧基的规整性,造成聚合物结晶度降低和晶态变异。DSC 分析表明聚合物 A 在 53.79°C 和 67.95°C 均出现晶态变化,而聚合物 B 仅在 73.66°C 出现晶态变化,验证了 X 射线衍射的分析结果。可见由于聚合单体的纯化效果不同,两种聚合物的玻璃化温度、晶态转化温度和熔融温度显示出了差别。

3 结论

聚磷腈类材料由于结构的特殊性,侧链上取代不同的基团可表现出从亲水到疏水,从绝缘到导电,以及生物相容性等不同的性质,从而引起广泛的研究兴趣。制备聚磷腈类材料通常以六氯环三聚磷腈为单体,按 Allcock 真空热开环聚合法得到线型聚二氯磷腈高分子,然后通过亲核取代制备不同结构和性能的聚磷腈类材料。

然而聚合单体六氯环三聚磷腈在储存过程中遇空气中的水汽容易水解,生成 Trimer-1、Gem-2、Dimmer-3 等水解杂质,通过重结晶可除去 Gem-2、Dimmer-3 和部分 Trimer-1,升华能较好地去除 Trimer-1。杂质 Gem-2、Dimmer-3 中的羟基能引发聚二氯磷腈交联,使可溶的线性聚二氯磷腈的产率大大降低;Trimer-1 则会降低聚合速度,并在聚合物中引入磷氧基和亚胺基杂链,进而影响聚合物的性质。在用 Allcock 真空热开环法制备聚磷腈类材料时,必须首先通过重结晶结合升华的方式对聚合单体六氯环三聚磷腈进行纯化;可用 FTIR 或 ³¹P-NMR 验证纯化效果,以确保聚合顺利进行。

致谢 感谢应用海洋生物技术教育部重点实验室赵燕老师在核磁共振等仪器测试上的帮助。

REFERENCES

1 Lora S, Carenza M, Palma G, Pezzin G, Caliceti P, Battaglia P, Lora A. Biomaterials, 1991, 12 :275 ~ 280
2 Allcock H R. Science, 1976, 193 :1214 ~ 1215
3 Andrianov A K, Marin A, Peterson P. Macromolecules, 2005, 38 :7972 ~ 7976
4 Lora S, Palma G, Bozio R, Caliceti P, Pezzin G. Biomaterials, 1993, 14 :430 ~ 436
5 Cai Qing(蔡晴), Zhang Teng(张腾), Bei Jianzhong(贝建中), Wang Shenguo(王身国), Jin Riguang(金日光). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (2) :236 ~ 239
6 Allcock H R, Chang Y, Welna D T. Solid State Ionics, 2006, 177 :569 ~ 572
7 Allcock H R, Wood R M. J Polym Sci Part B Polym Phys, 2006, 44 :2358 ~ 2368
8 Peterson E S, Stone M L, Orme C J, Stewart F F, Cowan R L. Technol, 1997, 32 :541 ~ 556
9 Nagai K, Freeman B D, Cannon A, Allcock H R. J Membr Sci, 2000, 172 :167 ~ 176
10 Orme C J, Klaehn J R, Harrup M K, Luther T A, Peterson E S, Stewart F F. J Membr Sci, 2006, 280 :175 ~ 184
11 Antipov E M, Kulichikhin V G, Plate F N A. Polym Eng Sci, 1992, 32 :1188 ~ 1203

- 12 Bano M C, Cohen S, Visscher K B, Allcock H R, Langer R. *Biotechnol*, 1991, 6: 469 ~ 471
- 13 Koros W J, Paul D R. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1976, 14: 1903 ~ 1912
- 14 Gleria M, Bertani R, De Jaeger R, Lora S. *J Fluorine Chem*, 2004, 125: 329 ~ 337
- 15 Takuji H, Yoshinori K, Keishin M. *J Appl Polym Sci*, 1989, 38: 809 ~ 820
- 16 Sulkowski W, Sulkowka A, Makarucha B, Kireev V. *Eur Polym J*, 2000, 36: 1519 ~ 1524
- 17 Gabler D G, James F H. *Inorg Chem*, 1990, 29: 4018 ~ 4021
- 18 Allcock H R, Best R J. *Can J Chem*, 1964, 42: 447 ~ 455

EFFECTS OF IMPURITIES ON THE THERMAL VACUUM POLYMERIZATION OF HEXACHLOROCYCLOTRIPHOSPHAZENE

CHEN Dakai¹, LIANG Huan¹, LU Yin¹, AN Quanfu²

(¹ Faculty of Life Science & Biological Engineering, Key Laboratory of Applied Marine Biotechnology of Ministry of Education, Ningbo University, Ningbo 315211)

(² Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The effect of hydrolysis derivatives of hexachlorocyclotriphosphazene (HCCP) on its thermal vacuum polymerization was investigated. FTIR and ³¹P-NMR spectra were used to analyze the impurities in HCCP. The impurity removing effectiveness of different purification methods and the influence of residual impurities on thermal vacuum ring-open polymerization reaction of HCCP were studied. Poly(bistrifluoroethoxy)phosphazene (PTFEP) was synthesized according to Allcock's method by using HCCP which was purified with different methods. FTIR, ³¹P-NMR, WAXR, DSC and GPC were used to analyze the characteristic properties of PTFEP. The results showed that HCCP with chloro-attached rings could be hydrolyzed by water vapor in the atmosphere and generated impurities such as Trimer-1, Gem-2, Dimmer-3, *et al.* Recrystallization can remove Gem-2, Dimmer-3 and some Trimer-1. There were still some Trimer-1 remaining in HCCP purified only by recrystallization. Sublimation can remove trimer-1 well. In the process of thermal vacuum ring-open polymerization of unpurified HCCP (250°C, 10 Pa), with unpurified monomers, which contained impurities of Trimer-1, Gem-2 and Dimmer-3, the soluble polydichlorophosphazene (PDCP) could be got only when the polymerization time was within range of 8 h and the monomer conversion was 6.8%. When the polymerization time exceeded 10 h crosslinking polymer appeared. When HCCP purified by twice recrystallization or by one recrystallization plus one sublimation was used as polymerization monomer, the conversion of the former were 21.4% (64 h) and 32.6% (78 h), that of the latter were 60.0% (64 h) and 70.6% (78 h), and no crosslinking polymer appeared. For the polymer PTFEP made from HCCP purified by recrystallization or by recrystallization plus sublimation, its crystalline state, crystallinity, glass temperature, crystalline state conversion temperature and the melting temperature also changed. The FTIR spectra showed that there were phosphinyl (1621 cm⁻¹) and imino (2971 cm⁻¹) groups existed in PTFEP synthesized with HCCP purified only by recrystallization. It was considered that the hydroxy groups in Gem-2 and Dimmer-3 resulted in crosslinking of PDCP and unsoluble polymerization. The impurity of Trimer-1 reduced the polymerization rate, brought in the phosphinyl and imino groups in the polymer and then influences its characteristic properties. It's the reason that the yield of soluble polydichlorophosphazene produced from HCCP purified just by recrystallization was smaller than that from HCCP purified by recrystallization and sublimation. FTIR or ³¹P-NMR analysis were advised to validate the purified effect of HCCP and assure the polymerization.

Keywords Hexachlorocyclotriphosphazene, Thermal ring-opening polymerization, Impurity, Polyphosphazene