

乙氧基-苯氧基取代聚磷腈弹性体的合成及其热性能研究

张文豪 吴战鹏* 刘 伟 武德珍

(北京化工大学 材料科学与工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 以氨基磺酸为催化剂,五氯化磷和氯化铵为原料,“一步法”直接合成了聚二氯磷腈中间体。随后以乙醇钠、苯酚钠为亲核试剂进行取代反应,分别合成了乙氧基全取代聚磷腈、苯氧基全取代聚磷腈和乙氧基苯氧基混合取代聚磷腈。采用核磁磷谱和红外光谱表征了聚磷腈产物的结构,并通过热重分析仪和差示扫描量热法评价了产物的热性能,结果表明目标产物为乙氧基苯氧基混合取代聚磷腈,数均分子量可达 10^5 ,玻璃化转变温度为 $-11\text{ }^\circ\text{C}$,初始热分解分度为 $281\text{ }^\circ\text{C}$ 。

关键词: 聚磷腈; 弹性体; 热性能

中图分类号: TQ226.61

引言

通过双键连接的磷、氮原子无机主链是线型聚磷腈弹性体区别于其他聚合物的主要原因^[1],而其侧基又可以是有机和无机等基团单元,因此聚磷腈也被称为无机-有机大分子^[2]。不同种类的侧基赋予聚磷腈不同的性能,使聚磷腈在航空、航天、生物材料和光电材料等领域具有广阔的应用前景^[3-6]。具有不同性能的线型聚磷腈弹性体主要是由聚二氯磷腈(PDCP)弹性体经由一系列亲核取代反应得到,而 PDCP 的常用制备方法是通过“二步法”完成,即由五氯化磷、氯化铵制备环磷腈,环磷腈再开环聚合为聚二氯磷腈弹性体。后来出现的由五氯化磷、氯化铵在催化剂作用下的“一步法”直接制备 PDCP,因其操作简便引起国内外学者的关注^[7-8]。

在线型聚磷腈弹性体中,烷氧基取代侧基聚磷腈由于侧基柔性较大,因此具有良好的耐低温性能;而苯氧基聚磷腈由于有刚性基团苯环,因此具备很好的耐高温性能^[9-10]。本文以五氯化磷和氯化铵为原料,采用“一步法”合成技术直接得到聚二氯磷

腈,然后用乙醇钠、苯酚钠分别取代二氯磷腈的氯原子,得到乙氧基苯氧基混合取代聚磷腈,进而研究了烷氧基和苯氧基取代基对聚磷腈弹性体热性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

五氯化磷,1,2,4-三氯苯,化学纯,氯化铵,分析纯,研磨后抽真空干燥,北京化学试剂公司;氯代萘,分析纯,上海阿拉丁试剂公司;氨基磺酸,苯酚,钠,均为分析纯,天津市福晨化学试剂厂;正庚烷,乙醇,四氢呋喃,均为分析纯,经钠除水后加入分子筛密封保存,北京化工厂。

1.2 合成方法

图 1 是合成聚二氯磷腈及聚磷腈弹性体的路线。

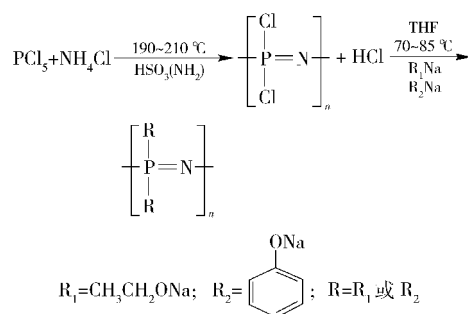


图 1 聚磷腈弹性体的合成路线

Fig. 1 Synthetic route for the polyphosphazene

收稿日期: 2012-09-03

基金项目: 国家自然科学基金(51273018)

第一作者: 女,1988 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: wuzp@mail.buct.edu.cn

1.2.1 聚二氯磷腈

在装有球形冷凝管(接有 HCl 吸收尾管)的 100 mL 的三口烧瓶中一次投入 20.4 g PCl_5 , 5.2 g NH_4Cl , 60 mg 氨基磺酸以及 20 mL 1,2,4-三氯苯, 搅拌并充氮气保护, 缓慢升温至 205 $^{\circ}\text{C}$, 然后使温度控制在 190 $^{\circ}\text{C}$ 反应约 3 h 左右, 停止加热, 趁热过滤掉反应残渣, 再将滤液缓缓倒入正庚烷中, 搅拌片刻烧杯底部出现黏稠沉淀物, 倒去上层清液, 再用少量正庚烷洗涤产物, 倒去正庚烷, 用干燥的四氢呋喃溶解产物, 快速搅拌沉淀溶解, 密封保存待用, 产率约为 30%。

1.2.2 乙氧基全取代聚磷腈(PDEP)及苯氧基全取代聚磷腈(PDPP)

称取 3.68 g 钠置于三口瓶中, 并量取 10 g 已除水的无水乙醇于 20 mL 已除水的四氢呋喃溶液中, 充分搅拌后置于恒压漏斗中, 并将其缓慢滴入三口瓶中, 通入氮气保护, 室温搅拌 5 h 使醇与钠充分反应。

将油浴升温至 70 $^{\circ}\text{C}$, 然后将二氯磷腈的二甲苯溶液缓慢滴入醇钠溶液中, 氮气保护, 搅拌 24 h 使取代完全。最后, 取出溶液冷却至室温, 用正庚烷洗涤数次, 再用去离子水洗去未反应的醇钠, 抽滤得橘黄色黏稠物, 置于真空烘箱抽真空 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥, 即得乙氧基全取代产品。

苯氧基全取代合成过程与乙氧基全取代的合成过程相近。

1.2.3 乙氧基苯氧基混合取代聚磷腈(PEPP)

为了尽可能将二氯磷腈上的氯原子完全取代, 将两种亲核试剂乙醇钠和苯酚钠按物质的量比 2:1 与二氯磷腈反应。称取 1.84 g 钠置于三口瓶中, 并量取 10 g 已除水的无水乙醇于 20 mL 已除水的四氢呋喃溶液中, 充分搅拌后, 通入氮气保护, 室温搅拌 5 h, 使醇与钠充分反应。称取 3.68 g 钠置于三口瓶中, 并称取 9.6 g 苯酚于 20 mL 已除水的四氢呋喃溶液中。充分搅拌后, 通入氮气保护, 室温搅拌 5 h, 使酚与钠充分反应生成酚钠。

将油浴升温至 85 $^{\circ}\text{C}$, 然后将二氯磷腈的二甲苯溶液缓慢滴入含有两种亲核试剂的混合溶液中, 氮气保护, 搅拌 24 h 使取代完全。最后, 取出溶液冷却至室温, 用正庚烷洗涤数次, 用去离子水洗去未反应的醇钠和酚钠, 抽滤得棕褐色黏稠物, 置于真空烘箱抽真空 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥, 即得产品。

1.3 测试与表征

红外分析 采用美国 Nicolet 公司的 Nexus-670 红外分光光度计对样品进行结构表征, KBr 压片。

核磁共振谱分析 采用德国 Bruker 公司的 AV-400 核磁共振仪对样品进行结构表征, 以四氢呋喃为溶剂, 体积分数 85% 的 H_3PO_4 水溶液为外标。

热性能分析 采用美国 TA 公司的 Q50 热重分析仪对样品的热失重进行测试, 升温范围为室温至 800 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 气氛为氮气; 采用德国 Netzsch 公司的 DSC204F1 差示扫描量热仪对样品的玻璃化温度进行测试, 升温范围 -120 $^{\circ}\text{C}$ 至 100 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

GPC 测试 采用美国 Waters 公司的 515-2410 凝胶渗透色谱仪对样品的分子量进行测试, 以 THF 为溶剂, 流速为 1.0 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 PDCP 合成的影响因素

2.1.1 溶剂

溶剂的选择对一步法合成聚磷腈有重要影响, 1-氯代萘和 1,2,4-三氯苯是一步法合成聚磷腈常选用的反应溶剂。1-氯代萘沸点高(259 $^{\circ}\text{C}$), 毒性低; 1,2,4-三氯苯沸点较高(214 $^{\circ}\text{C}$), 极性较强, 有毒性。不同溶剂在不同反应温度和时间所得产物如表 1 所示。

表 1 通过不同溶剂在不同反应温度和时间所得到的产物
Table 1 Products synthesized with different solvents and different reaction temperatures and times

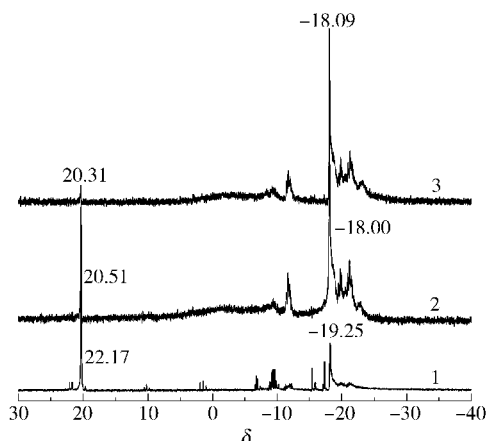
| 溶剂 | 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 时间/h | 产物 |
|-----------|------------------------|------|----------|
| 1-氯代萘 | 190 | 3 | 白色, 絮状物 |
| 1-氯代萘 | 195 | 3.5 | 棕色, 弹性体 |
| 1-氯代萘 | 210 | 3.5 | 黑色, 交联物 |
| 1,2,4-三氯苯 | 190 | 3 | 灰白色, 弹性体 |

由表 1 可知, 以 1-氯代萘为溶剂, 反应温度较低时得到的产物为白色絮状物, 黏度较低, 分析其组成主要是线环型磷腈^[2]; 反应温度升高, 时间延长, 产物为黑色交联物, 产物性状不稳定。尝试将五氯化磷溶解在 1-氯代萘中, 结果发现五氯化磷在 1-氯代萘中溶解度较差, 温度升高只发生五氯化磷的升华而溶解量不增加。采用极性较强的 1,2,4-三氯苯, 五氯化磷在三氯苯中溶解性较好, 且随温度的升高三氯苯汽化, 可将升华附于反应器壁上的五氯化磷

冲洗回反应器内,减少了原料损失,因此在后续的实验均采用1,2,4-三氯苯为反应溶剂。

2.1.2 反应时间及催化剂用量

不同反应时间及催化剂用量下得到的二氯磷腈核磁谱图如图2所示。



1—催化剂 60 mg, 反应 3 h; 2—催化剂 60 mg, 反应 3.5 h; 3—催化剂 75 mg, 反应 3 h

图2 PDCP的 ^{31}P -NMR图

Fig. 2 ^{31}P -NMR spectra of PDCP

图2中, $\delta = 20.31, 20.51, 22.17$ 处分别是五氯化磷和氯化铵合成先得到的六氯环三磷腈中磷的氯原子的吸收峰, $\delta = -18.09, -18.00, -19.25$ 处分别是六氯环三磷腈经开环后得到的二氯磷腈的上磷原子的吸收峰。对比3组数据,对其积分可知,随催化剂用量增加,反应时间的延长,六氯环三磷腈转化为二氯磷腈的转化率提高。当催化剂用量低于60 mg,得到的产物主要为白色絮状物且黏度较低,说明产物主要是聚合度较低的低聚物;或是反应时间多于4 h,产物趋向交联为不溶不熔的黑色交联物。

2.2 聚磷腈弹性体的化学结构

合成的全取代聚磷腈及混合取代聚磷腈的核磁谱图如图3所示。 $\delta = -8.38$ 处单峰,是乙氧基全取代的吸收峰,这是由于醇钠的亲核性较强,可以将二氯磷腈上的两个氯全部取代。 $\delta = -16.88$ 和 -20.65 是双峰,这是由于苯环的位阻较大,酚钠不能将二氯磷腈上的氯原子全部取代因此形成双峰。其中, $\delta = -16.88$ 处为苯氧基全取代的吸收峰, $\delta = -20.65$ 是二氯磷腈的一个氯原子被苯氧基取代,而另一个未被取代。在图3中,PEPP与PDEP和PDPP相比较, $\delta = -12.44$ 处为乙氧基苯氧基双取代的吸收峰, $\delta = -17.85$ 处为苯氧基全取代的吸收峰,

$\delta = -19.43$ 处是二氯磷腈的一个氯原子被苯氧基取代,而另一个未被取代;两种亲核试剂同时滴加,两者在体系中为竞争关系,因此表现为混合取代的峰,但由于苯环位阻较大,所以仍存在一定的氯原子未能被取代。

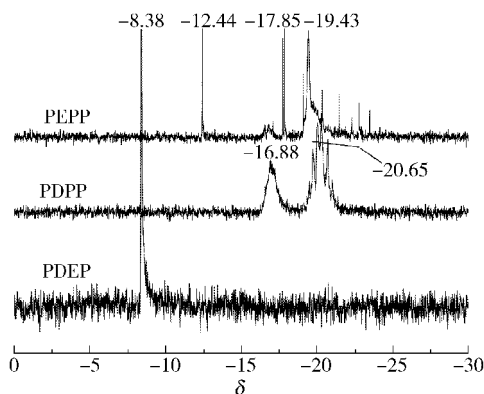


图3 聚磷腈弹性体的 ^{31}P -NMR图

Fig. 3 ^{31}P -NMR spectrum of the polyphosphazene

合成的全取代聚磷腈及混合取代聚磷腈的红外谱图如图4所示。

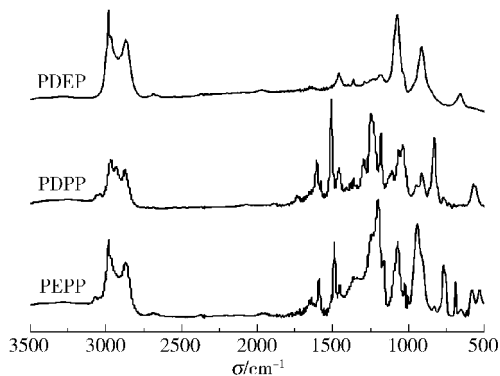


图4 聚磷腈弹性体的FT-IR图

Fig. 4 FT-IR spectra of the polyphosphazene

在图4的PDEP中, $2982\text{ cm}^{-1}, 2858\text{ cm}^{-1}$ 处为乙氧基上甲基和亚甲基的伸缩振动峰, 1071 cm^{-1} 处为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 振动吸收峰, 913 cm^{-1} 处为 $\text{P}=\text{N}$ 伸缩振动峰;在PDPP中, $1596\text{ cm}^{-1}, 1506\text{ cm}^{-1}$ 处为芳烃 $\text{C}=\text{C}$ 振动吸收峰, 1459 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰, $1244\text{ cm}^{-1}, 829\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{P}=\text{N}$ 伸缩振动吸收峰, 1044 cm^{-1} 为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 振动吸收峰。对比PDEP和PDPP,PEPP中出现 $2982\text{ cm}^{-1}, 2858\text{ cm}^{-1}$ 处为乙氧基上甲基和亚甲基的伸缩振动峰, 1589 cm^{-1} 处为芳烃 $\text{C}=\text{C}$ 振动吸收峰, 1492 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰, 1064 cm^{-1} 为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 振动吸收峰。此外,PEPP中在 684 cm^{-1} 还出现了 $\text{P}-\text{Cl}$

的特征吸收峰,说明磷原子上存在未被取代的氯原子。

2.3 聚磷腈弹性体的 GPC 分析

对聚磷腈弹性体的 GPC 分析结果如表 2 所示。

表 2 聚磷腈弹性体的分子量及分子量分布
Table 2 GPC results for the polyphosphazene

| 产物 | M_n | M_w | M_w/M_n |
|------|--------|--------|-----------|
| PDEP | 79291 | 88350 | 1.11 |
| PDPP | 167551 | 198838 | 1.18 |
| PEPP | 148289 | 230313 | 1.55 |

由于聚二氯磷腈较活泼,无法直接用 GPC 来表征其分子量,因此只有经取代后才能表征其分子量。由表 2 可知,一步法制备的聚磷腈弹性体数均分子量可以达到 10^4 以上,且全取代的聚磷腈弹性体分子量分布较窄,混合取代后达到的产物的分子量分布较宽。

2.4 聚磷腈弹性体的热性能

图 5 和表 3 分别为聚磷腈弹性体的热失重曲线和热性能分析表。

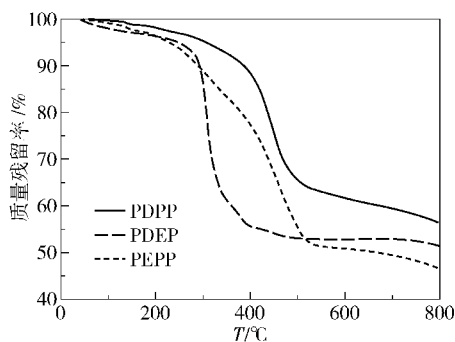


图 5 聚磷腈弹性体 TGA 曲线图

Fig. 5 TGA curves for the polyphosphazene

表 3 聚磷腈弹性体热性能分析

Table 3 Thermal properties of the polyphosphazene elastomers

| 产物 | 初始分解温度/°C | 最大失重速率温度/°C | 质量残留率/% | $T_g/^\circ\text{C}$ |
|------|-----------|-------------|---------|----------------------|
| PDEP | 291 | 312 | 51 | -85 |
| PDPP | 278 | 444 | 56 | -2 |
| PEPP | 281 | 448 | 46 | -11 |

如图 5 和表 3 所示,PDEP 和 PDPP 的初始分解温度分别为 291 °C 和 278 °C,最大失重速率温度分别为 312 °C 和 444 °C,质量残留率分别为 51% 和 56%。PDEP 和 PDPP 的热失重主要分为两个阶段,

第一阶段为乙氧基和苯氧基热分解,且分别在 312 °C 和 444 °C 分解速率达到最大;第二阶段为磷氮主链的热分解,主要分解为线环型低聚物。从 TG 曲线可知 PDPP 中由于含有苯氧基的热稳定性比 PDEP 较好。与 PDEP 和 PDPP 相比,PEPP 初始分解温度处于二者之间,这是由于混合取代所致。最大分解温度相对于 PDEP 有所提高,而较 PDPP 的最大分解温度有所下降。3 种产物的质量残留率相差不大。

从表 3 可知,全取代的乙氧基由于主链上只存在乙氧基这一种链段,因此柔顺性较好, T_g 低至 -85 °C,该数据与文献报道符合^[1]。全取代的苯氧基由于含有刚性较大的苯氧基,链段的柔性较差;此外,由于苯氧基空间位阻的作用,聚磷腈主链中含有部分氯原子未被取代,活泼的氯原子可产生部分交联,也增加了链段的刚性, T_g 仅为 -2 °C。显然,通过调整乙氧基苯氧基混合取代的量可以调整聚磷腈弹性体的 T_g ,本文中当苯氧基与乙氧基物质的量比为 2:1 时,其 T_g 为 -11 °C,赋予了苯氧基全取代聚磷腈不具备的良好的低温性能。

3 结论

(1) 以 1,2,4-三氯苯为溶剂,氨基磺酸为催化剂,在 190 °C 反应 3.5 h,可一步法得到二氯磷腈,产率达 30%。

(2) 在苯氧基与乙氧基物质的量比为 2:1 时,取代得到的混合取代聚磷腈,数均分子量可达 10^5 。

(3) 所得乙氧基苯氧基混合取代聚磷腈的玻璃化转变温度为 -11 °C,初始热分解温度为 281 °C。

参考文献:

- [1] Gleria M, de Jaeger R. Polyphosphazenes: A Review [J]. Top Curr Chem, 2005, 250: 165-251.
- [2] Allcock H R. Chemistry and applications of polyphosphazenes [M]. New Jersey, US: John Wiley & Sons, 2003: 4-26.
- [3] 张宏伟, 李爱元, 沈培康. 聚磷腈的研究进展 [J]. 材料导报, 2010, 24(7): 133-140.
Zhang H W, Li A Y, Shen P K. Research progress in polyphosphazenes [J]. Materials Review, 2010, 24(7): 133-140. (in Chinese)
- [4] 续通, 毛庆辉, 毛志平. 聚磷腈的研究及应用 [J]. 化工新型材料, 2010, 38(3): 22-25.
Xu T, Mao Q H, Mao Z P. Research and application of

- polyphosphazenes [J]. *New Chemical Materials*, 2010, 38(3): 22–25. (in Chinese)
- [5] 冯亚彬, 郭耀, 吴战鹏, 等. 室温交联型氟代烷氧基取代聚磷腈的研究 [J]. *化工新型材料*, 2010, 38(2): 72–75.
- Feng Y B, Guo Y, Wu Z P, et al. Study on poly(fluoro-alkoxyphosphazene) curable at room temperature [J]. *New Chemical Materials*, 2010, 38(2): 72–75. (in Chinese)
- [6] 洪挺, 蔡晴, 张腾, 等. 侧基带有氨基的可交联聚磷腈的合成和表征 [C] // 中国化工学会 2006 年年会, 北京, 2006: 459–463.
- Hong T, Cai Q, Zhang T, et al. Synthesis and characterization of the cross-linked polyphosphazene with amino side group [C] // The Anniversary of Society of Chemical Engineering of China 2006, Beijing, 2006: 459–463. (in Chinese)
- [7] Carriedo G A, García Alonso F J, Gómez-Elipe P, et al. A simplified and convenient laboratory-scale preparation of ^{14}N or ^{15}N high molecular weight poly(dichlorophosphazene) directly from PCl_5 [J]. *Chem Eur J*, 2003, 9(16): 3833–3836.
- [8] Huang X B, Chen K Y, Li J, et al. Synthesis of biodegradable poly(methylparaben/glycine ethyl ester) phosphazene and further research of its degradation in vitro [J]. *Science China Chemistry*, 2011, 54(3): 426–430.
- [9] Allcock H R, Kugel R L, Valan K J. Phosphonitrilic compounds. VI. High Molecular Weight Poly(alkoxy-and aryloxyphosphazenes) [J]. *Phosphonitrilic Compounds*, 1966, 5(10): 1709–1715.
- [10] 刘建伟, 杨明山, 王莉. 聚苯氧基磷腈的合成表征及热裂解机理研究 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2011, 24(2): 14–17.
- Liu J W, Yang M S, Wang L. Characterization and pyrolysis mechanism of polyphenoxyphosphazene [J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2011, 24(2): 14–17. (in Chinese)

Synthesis of poly(ethoxy-phenoxyphosphazene) and its thermal performance

ZHANG WenHao WU ZhanPeng LIU Wei WU DeZhen

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Polydichlorophosphazene (PDCP) has been directly synthesized from PCl_5 and NH_4Cl by a one-pot reaction catalyzed by sulfamic acid. Poly(diethoxyphosphazene), poly(diphenoxyphosphazene) and the mixed-substituent poly(ethoxy-phenoxyphosphazene) were prepared by substitution reactions of PDCP with sodium ethoxide and/or sodium phenoxide as nucleophilic reagents. Their structures were characterized by ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy and infrared spectroscopy. Their thermal properties were investigated by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The results indicated that the optimum product was a mixed-substituent polyphosphazene with number-average molecular weight of 10^5 , which had a glass transition temperature of $-11\text{ }^\circ\text{C}$ and initial decomposition temperature of $281\text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: polyphosphazene; elastomers; thermal performance