

取代聚炔的合成及其分离性能

胡雁鸣*, 许 蕾

(大连理工大学化工学院高分子材料系, 高分子科学与工程辽宁省重点实验室, 大连 116012)

摘要:具有优异物理和化学性能的新聚合物开发推动了取代聚炔的设计与合成。聚炔中功能侧基的引入赋予其非线性光学、液晶、发光、螺旋手性和高气体渗透等性能。作为一种重要的分离膜材料, 与传统的玻璃态聚合物膜材料不同, 这种无定形、高刚性的聚合物的显著特点是具有非常高的气体渗透系数和蒸汽/气体分离系数。有关其气体分离、天然气净化和对映体拆分等方面的性能已得到深入的研究。本文介绍了取代聚炔的合成用聚合催化剂和聚合物反应及高渗透性聚炔的分离性能。

关键词: 取代聚炔; 过渡金属催化剂; 气体分离; 膜

引言

聚乙炔主链具有交替的单双键结构, 是最重要的 π -共轭聚合物之一。Shirakawa, MacDiarmid 和 Heeger 在上世纪 70 年代发现掺杂聚乙炔膜的导电性^[1], 从而开启了导电聚合物的研究, 并于 2000 年获得了诺贝尔化学奖, 由此引发了对聚炔化学的深入研究。但由于聚乙炔难溶、难熔及稳定性差的缺点, 限制了其实际应用。取代(单取代或双取代)聚炔是指其重复单元中的一个或两个氢原子被其它的基团所取代的一类聚合物(见图 1)。由于功能侧基与共轭主链之间的相互作用, 赋予取代聚炔独特的化学和物理性质。近年来, Tang、Masuda、Yashima 和 Percec 等研究组通过引入介晶、发色、光敏及氨基酸等基团, 合成了大量具有新结构的取代聚炔, 并对其性能进行了深入的研究。迄今, 已经发现的取代聚炔的功能包括非线性光学、液晶性、光致和电致发光、螺旋手性、循环充放电和气体分离等性能。取代聚乙炔的这些优异性能使其可作为功能性材料得到应用^[2~7]。

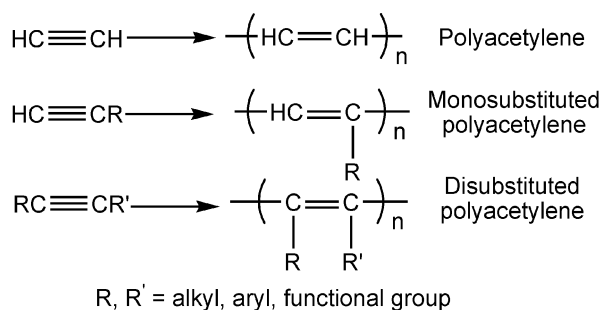


图 1 炔烃单体及其聚合物的结构

Figure 1 Structures of acetylenic monomers and their polymers

作为一种重要的膜分离材料, 自 Masuda 发现聚[1-(三甲基硅基)-1-丙炔](PTMSP)这一独特的聚合物^[8], 取代聚炔的分离性能已得到广泛的研究。膜分离是新型高效的分离技术, 与传统的分离技术相比, 具有能耗低、过程简单、操作方便、无污染及易与其它技术集成等优点^[9~11]。膜分离技术已应用于石

收稿: 2011-7-4; 修回: 2011-7-8;

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金[教外司留(2010)1174];

作者简介: 胡雁鸣(1971), 副教授, 博士, 主要从事取代聚炔的合成及其性能研究;

* 通讯联系人: E-mail: ymhu@dlut.edu.cn.

油化工、制药、环境、能源、海水淡化等领域。膜可以是固相和液相,但目前大多数为固体膜,由于聚合物可在分子水平上设计其结构,以制备出渗透性和选择性俱佳的膜材料,因此膜材料以聚合物为主。本文主要介绍取代聚乙炔,特别是双取代聚乙炔的合成及其作为膜分离材料的性能。

1 取代聚炔的合成

合成取代聚炔的催化体系有很多,某些炔烃单体可以不同催化体系进行聚合,如苯乙炔可以 Rh、W 及 Mo 等催化剂进行聚合,而其它类型的一些单体的聚合需采用特定的催化剂。某些聚炔的合成则需通过聚合物反应进行制备。

取代炔烃单体的聚合机理取决于所用催化体系,比较典型的有以下两种:其一是基于金属卡宾的易位机理(metathesis mechanism);其二是基于活性中心为烷基金属的插入机理(insertion mechanism)(见图 2)。

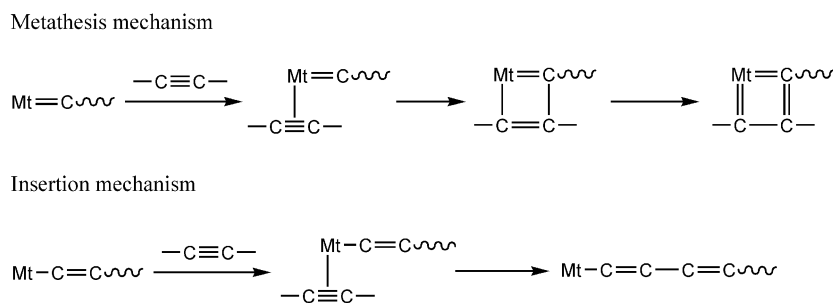


图 2 炔烃聚合机理

Figure 2 Polymerization mechanisms of acetylene-based monomers

1.1 聚合催化剂

1.1.1 Ziegler 催化剂 1958 年, Natta 等以 Ti 催化剂成功聚合乙炔, 并预测聚乙炔具有半导体性^[12]。Shirakawa 等以高浓度的 $\text{Ti}(\text{OBU})_4\text{-Et}_3\text{Al}$ 催化剂聚合得到聚乙炔膜, 并发现其金属导电性, 由此推动了聚乙炔及其衍生物的合成及性能研究。此后, 研究人员主要致力于以传统的 Ziegler 催化剂, 如 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Et}_3\text{Al}$ 等, 进行取代乙炔的聚合研究, 以期得到具有可加工性的聚合物。然而研究发现, Ziegler 催化剂仅能进行空间体积较小的单取代炔烃(如 1-丁炔、1-己炔)的聚合, 得到不溶的聚合物和/或低聚物, 而且对于双取代炔烃没有聚合活性。

1.1.2 W 和 Mo 催化剂 1974 年, Masuda 等以过渡金属氯化物(WCl_6 和 MoCl_5)实现苯乙炔的高效聚合, 得到高分子量($M_w \sim 10^4$)的聚合物, 并发现加入 Ph_4Sn 、 Et_3SiH 和 $n\text{Bu}_4\text{Sn}$ 等助催化剂, 可加速聚合反应^[13]。此后, 研究人员致力于开发更高效的催化剂及控制聚合物的结构, 利用 WCl_6 和 MoCl_5 催化剂成功地合成了烷基单取代炔烃、线型烷基双取代炔烃及含杂原子的单取代/双取代炔烃的聚合物。研究发现, WCl_6 和 MoCl_5 可聚合单取代炔烃, 特别是含有较大体积取代基的单体, 得到高分子量的聚合物, 而聚合如 1-烷基炔烃和苯乙炔等空间体积较小的单体, 由于环三聚反应的发生, 通常聚合物收率较低, 且分子量较小($M_n < 10^4$)。Masuda 等在研究助催化剂有机锡的作用时, 发现炔烃聚合机理与环烯烃开环聚合相似, 由此推测 WCl_6 聚合炔烃按易位机理进行^[14]。Katz 等以 Fischer 卡宾(**1**)和 Casey 卡宾(**2**)聚合取代炔烃(见图 3), 并结合 ^{13}C NMR 技术分析氘代聚苯乙炔的结构, 对易位机理加以证明^[15, 16]。Masuda 等发现含有羰基的 W 和 Mo 化合物, 在 CCl_4 中, 经紫外光辐照预处理, 即 $\text{Mt}(\text{CO})_6\text{-CCl}_4\text{-}h\nu$ 催化体系可聚合含氯的双取代炔烃, 如 1-氯-2-苯乙炔^[17]。Tang 等合成了 $\text{Mt}(\text{CO})_x\text{L}_y$ 化合物, 发现其可在常规有机溶剂中, 无需紫外光照, 即可直接聚合取代炔烃^[18]。通常, W 和 Mo 催化剂对于空气和水较为敏感, 开发可聚合含有极性基团的催化体系对于合成功能性聚合物十分必要, Tang 等以 $\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 催化剂成功聚合得到双取代烷基(苯基)丙炔酯类聚合物, 并通过功能性基团的引入赋予其液晶、发光和非线性光学等性质^[19, 20]。

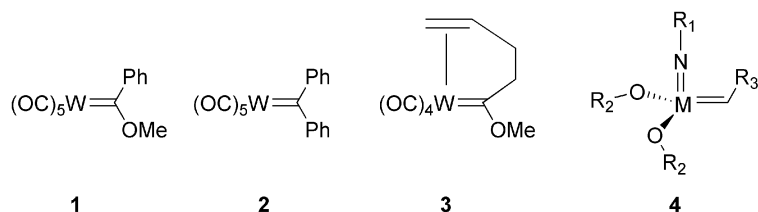


图 3 Mo 和 W 卡宾化合物的结构

Figure 3 The structures of Mo and W carbene complexes

具有明确结构的卡宾化合物的聚合炔烃活性较高,并可研究其聚合机理。首次合成并分离出的单组分卡宾催化剂是 Fischer 和 Casey 卡宾, Rudler 卡宾(3)比前二者具有更高的活性,可聚合 1-甲氧基-1-乙炔基环己烷,并可进行降冰片烯和叔丁炔的共聚合^[21]。Mo 和 W 的 Schrock 型卡宾(4)对单取代和双取代炔烃单体均具有高的聚合活性,并发现这类化合物可进行邻位取代的苯乙炔和 α, ω -二炔等单体的活性聚合^[22~24]。

1.1.3 Rh 催化剂 Rh 催化剂不仅可聚合得到高立构规整性(*cis-transoidal*)的炔烃聚合物,而且在空气中很稳定,可聚合含极性基团的单体得到功能性聚炔,因此得到广泛的研究和应用。1969 年 Kern 等以 $\text{RhCl}_3 \cdot \text{LiBH}_4$ 和 $(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhCl}$ 聚合苯乙炔^[25], 所得聚合物经 NMR 谱图分析具有 *cis-transoidal* 结构。Rh 催化剂引起普遍关注是在 1989 年 Furlani^[26]和 1991 年 Tabata^[27]发现一系列的 Rh 化合物,特别是在 Et_3N 作用下, $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ (5, 图 4)可高效聚合单取代炔烃单体。Masuda 等发现 PhLi 、 Et_2Zn 、 Et_3B 和 Et_3Al 等有机金属化合物作为助催化剂,可有效提高催化活性,如 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2 \cdot n\text{-BuLi}$ 聚合苯乙炔的转化率可达 100%, 得到 $M_n = 3 \times 10^5$ 的聚合物^[28]。Noyori 等开发了两性离子型 $\text{Rh}^+(\text{nbd})[\text{C}_6\text{H}_5\text{B}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (6) 催化剂,不需添加助催化剂,可单独聚合炔类单体。Tang 等合成了 $\text{Rh}(\text{diene})(\text{tos})(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{tos} = p\text{-toluenesulfonate}$), 在水和空气中即可聚合苯乙炔等单体,并得到高分子量

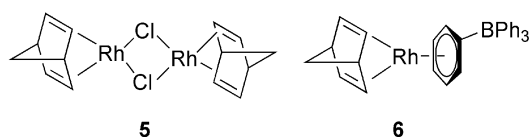


图 4 Rh 催化剂的结构

Figure 4 The structures of Rh-based catalysts

和高立构规整性的聚合物^[29]。Aoki 等报道了催化剂 7, 可进行炔烃的螺旋选择性聚合(见图 5)^[30], 即在手性胺作用下, $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 可聚合非手性取代炔烃得到螺旋手性聚合物。作者认为, 聚合物的螺旋构型是由羟基所形成的分子

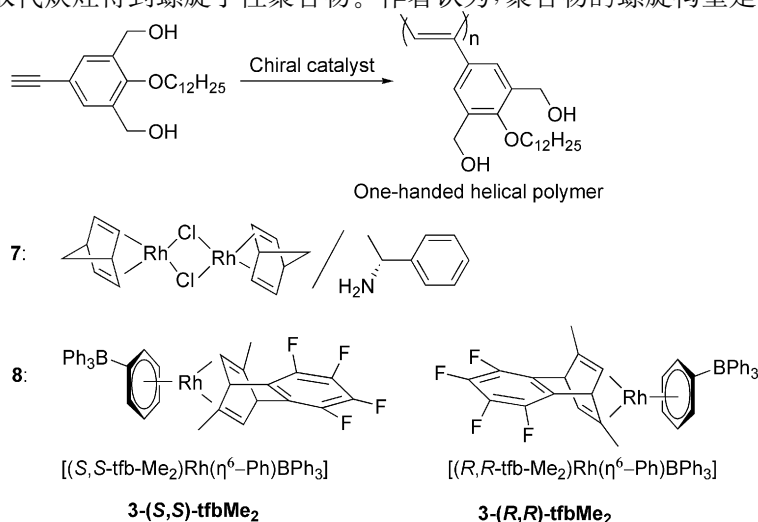


图 5 手性催化剂螺旋选择性聚合取代炔烃

Figure 5 Helix-sense-selective polymerization of substituted acetylene by the chiral catalysts

间氢键稳定的。Nishimura 等以 C_2 -symmetric tetrafluorobenzobarrelene 为手性配体合成了两性离子型 Rh 催化剂 **8**, 聚合相同单体也得到螺旋聚合物^[31], 而且分别以 3-(*S,S*)-tfbMe₂ 和 3-(*R,R*)-tfbMe₂ 为配体时, 所得聚合物具有相反的科顿效应(cotton effect), 表明聚合物的螺旋手性受催化剂配体手性的支配。

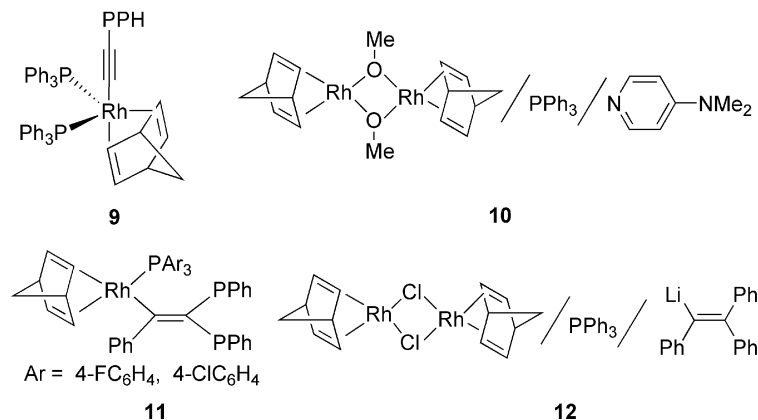


图 6 Rh 活性聚合催化剂的结构

Figure 6 The structures of Rh catalysts for the living polymerization of acetylenic monomers

Rh 催化剂进行取代炔烃的活性聚合得到了详细的研究。1994 年 Noyori 等首次报道在 4-二甲氨基吡啶的存在下, 催化剂 **9** 可实现苯乙炔的活性聚合^[32]。此后, **10**、**11** 和 **12** 等活性聚合催化剂被陆续报道^[33~35]。Rh 催化剂不仅可聚合非极性单体, 也可聚合含有极性官能团的单体。Tang 等以 [Rh(nbd)Cl]₂、[Rh(cod)Cl]₂ (cod: 1,5-环辛二烯) 和 Rh⁺(nbd)[C₆H₅B⁻(C₆H₅)₃] 催化剂聚合含有羧基、氨基和硝基等强极性基团的炔烃单体, 得到高分子量 ($M_w \sim 10^6$) 和窄分子量分布指数 ($M_w/M_n = 1.03 - 2.23$) 的聚合物^[36]。一般说来, Rh 催化剂对于空间拥挤的单取代炔烃, 如叔丁炔和邻位取代的苯乙炔的聚合活性较低, 并且不能聚合除环辛炔外的双取代单体。环辛炔由于有很大的环张力 (~ 38 kJ/mol), [(nbd)RhCl]₂ 可聚合其得到不溶性聚合物^[37]。

1.1.4 Nb 和 Ta 催化剂 早期研究表明第五副族过渡金属, Nb 和 Ta 的卤化物 (NbX₅ 和 TaX₅, X=Cl, Br, F) 聚合苯乙炔并不能得到高聚物, 产物为环状三聚体^[38]。Cotton 等合成了 M₂Cl₆(THT)₃ (M=Nb 和 Ta, THT 为四氢噻吩), 可引发 1-甲基-2-苯乙炔聚合, 得到分子量分别为 1×10^5 和 2×10^6 的聚合物^[39]。在此基础上, Masuda 等以 NbCl₅ 和 TaCl₅ 为催化剂,

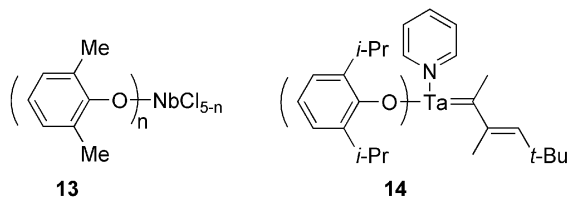


图 7 Nb 和 Ta 催化剂的结构

Figure 7 The structures of Nb and Ta catalysts

聚合双取代炔烃单体 ($R-C \equiv C-Ph$, $R=Me, Et$ 和 $n-Bu$), 得到高分子量 ($M_w = 5 \times 10^5 - 1 \times 10^6$) 的聚合物, 聚合物为白色固体, 在空气中有高的稳定性^[40]。此后的研究发现, $n-Bu_4Sn$ 、 Et_3SiH 和 Ph_3Bi 等有机金属作为助催化剂, 可加速聚合反应速率, 并可提高聚合产物的分子量。特别需要指出的是, 二芳基乙炔单体不能单独以 NbCl₅ 或 TaCl₅ 聚合, 当 TaCl₅ 和 $n-Bu_4Sn$ 在 1:1 (摩尔比) 的条件下, 可聚合得到高分子量 ($M_w \sim 10^6$) 的聚合物^[41]。Ta 和 Nb 催化剂不仅能聚合双取代炔烃, 而且可聚合单取代炔烃, 如图 7 中 Nb(dmp)_nCl_{5-n}(solvent) 配合物 (**13**, $n=1-2$) 在助催化剂 EtMgBr 或 Et₃Al 的作用下, 可聚合叔丁炔和苯乙炔^[42]。Ta 卡宾化合物 **14** 可引发 2-丁炔的活性聚合^[43]。与 Mo 和 W 催化剂相似, TaCl₅、NbCl₅ 和 Schrock 型 Ta-alkylidene 催化剂按易位机理进行双取代炔烃的聚合。

1.2 聚合物反应

由于极性基团会毒化催化剂使其失活, 对于双取代炔烃聚合用易位催化剂情况更为严重。通常, 含有

极性基团的双取代聚炔不能通过相应单体聚合得到,这样就需通过一些特殊的合成路线,如聚合物的反应进行制备。Masuda 等采用 SiMe_2tBu 保护单体中的羟基,单体聚合后,在三氟乙酸作用下首次得到含有极性基团(羟基)的聚二苯基乙炔(见图 8)^[44]。Tang 等合成了含有酰亚胺的聚合物,然后在 $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作用下形成氨基基团,再以氢溴酸进行离子化得到聚合物电解质(见图 9)^[45]。点击化学(Click chemistry)是近年来得到广泛研究和应用的合成反应^[46]。Tang 等将其引入到功能性聚炔的制备,可以方便地引入一系列的功能性基团^[47]。

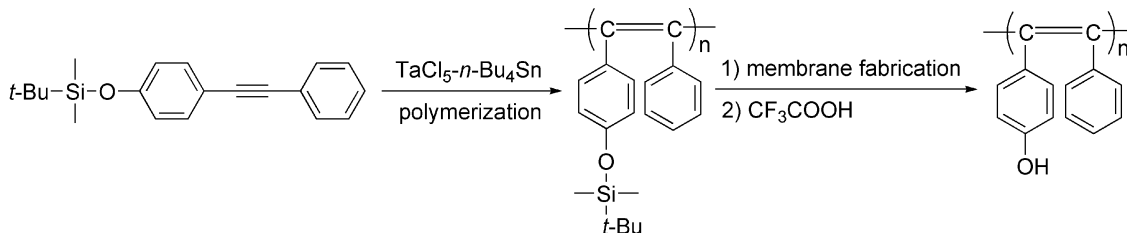


图 8 含有羟基基团聚二苯基乙炔的合成路线

Figure 8 Synthesis of poly(diphenylacetylene) containing hydroxyl groups

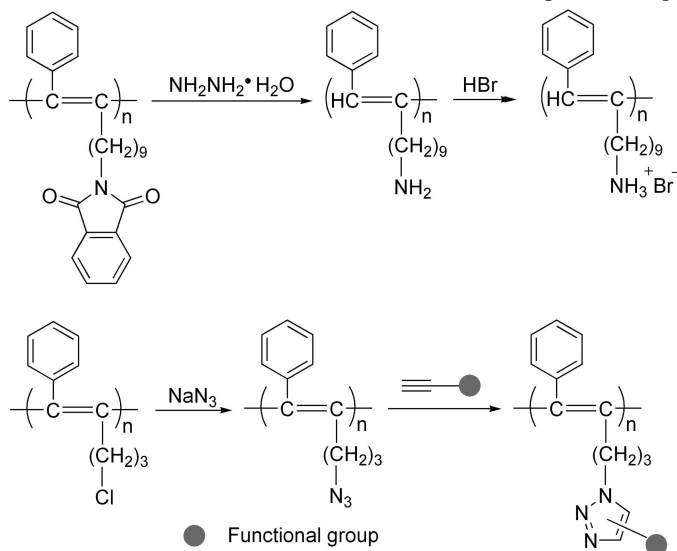


图 9 聚合物反应合成功能化聚炔

Figure 9 Synthesis of functional polyacetylenes by polymer reaction

2 取代聚炔的分离性能

2.1 气体渗透性能

取代聚炔是无定形、高刚性的聚合物,与传统的玻璃态聚合物膜材料不同,其显著特点是具有非常高的气体渗透系数和蒸汽/气体分离系数,这得益于取代聚炔的刚性主链、大取代基和低内聚能结构,使其具有很大的自由体积^[6]。

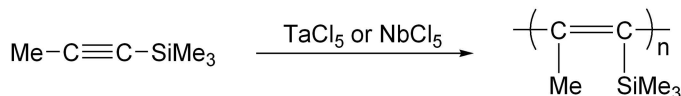


图 10 PTMSP 的合成

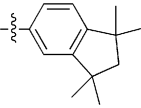
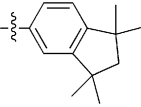
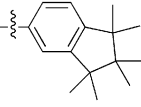
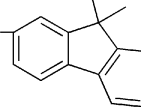
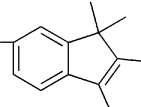
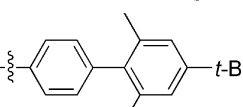
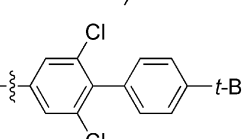
Figure 10 Synthesis of PTMSP

聚二甲基硅氧烷一直被认为是所有聚合物中气体渗透系数最高的,直到 1983 年 Masuda 以 TaCl_5 或 NbCl_5 催化剂聚合得到聚[1-(三甲基硅基)-1-丙炔](PTMSP, 图 10),并发现其具有极高的气体渗透系数,PTMSP 的氧气渗透系数 ($\text{PO}_2 = 4000 \sim 9000$ barrers)较聚二甲基硅氧烷提高近十倍^[8,48]。同时其

对于轻气体的分离系数较小,如氧气和氮气的分离系数(PO_2/PN_2)为1.8。作为得到研究最多的炔烃聚合物,PT MSP 具有独特的气体渗透特点:(1)聚合物膜有很多分子级空隙;(2)气体在其中的渗透规律满足双重吸附机理;(3)由于吸附低挥发性蒸汽和/或聚合物链的松弛,聚合物膜的气体渗透系数逐渐减小。诸如 PT MSP 纳米复合膜的制备和气体渗透性能、交联对其物理稳定性的影响、膜表面改性、液-液分离及以超临界 CO_2 处理对其自由体积的影响等研究一直在进行。

表1 取代聚炔的氧气渗透系数及氧气/氮气分离系数

Table 1 Oxygen permeability coefficients (PO_2) and PO_2/PN_2 of substituted polyacetylenes

聚合物	$\begin{array}{c} \text{---} \text{C}=\text{C} \text{---} \\ \quad \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array}$		PO_2 (barrer ^a)	PO_2/PN_2	参考文献
	R ₁	R ₂			
1	Me	SiMe ₃	$4 \times 10^3 - 9 \times 10^3$	1.8	8
2	Me	SiEt ₃	860	2.0	6
3	Me	SiMe ₂ Et	500	2.2	6
4	Me	SiMe ₂ <i>i</i> -Pr	460	2.7	6
5	Me	GeMe ₃	7800		6
6	Ph	C ₆ H ₄ - <i>p</i> -SiMe ₃	1100~1550	2.1	55
7 ^b	Ph	Ph	910	2.2	57
8	Ph	C ₆ H ₄ - <i>m</i> -SiMe ₃	1200	2.0	63
9	Ph	C ₆ H ₄ - <i>m</i> -GeMe ₃	1100	2.0	6
10	Ph	C ₆ H ₄ - <i>p</i> - <i>t</i> -Bu	1100	2.2	6
11	β-Naphthyl	C ₆ H ₄ - <i>p</i> -SiMe ₃	3500	1.8	60
12 ^b	β-Naphthyl	Ph	4300	1.6	60
13	C ₆ H ₄ - <i>p</i> -F	C ₆ H ₄ - <i>p</i> -SiMe ₃	2900	1.5	63
14	C ₆ H ₃ - <i>m</i> , <i>p</i> -F ₂	C ₆ H ₄ - <i>p</i> -SiMe ₃	3600	1.5	63
15	Ph	C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OSiMe ₂ <i>t</i> -Bu	160	3.2	68
16 ^b	Ph	C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OH	8.0	3.3	68
17	Ph		14400	1.2	64
18	C ₆ H ₃ - <i>m</i> , <i>p</i> -F ₂		18700	1.1	65
19	Ph		12900	1.2	65
20	Ph		4800	1.5	66
21	C ₆ H ₃ - <i>m</i> , <i>p</i> -F ₂		6600	1.3	66
22	Ph		1100	2.1	67
23	Ph		1400	1.9	67

^a 1 barrer = 1×10^{-10} cm³(STP) cm/(cm² s cmHg); ^b 通过去硅化反应制备。

PTMSP 的发现推动了作为分离膜材料的取代聚炔的合成及研究工作,陆续合成了一系列具有高气体渗透系数的取代聚炔。表 1 中给出了一些典型取代聚炔的结构及其气体渗透性能,如聚[1-(三甲基锆基)-1-丙炔]^[49]和聚(4-甲基-2-戊炔)^[50]的氧气渗透系数分别为 7800 和 2700 barrers。一些单取代聚炔,如聚[2,4,5-三(三氟甲基)苯乙炔]、聚[2,4-二(三甲基硅基)苯乙炔]和聚[2,5-二(三氟甲基)苯乙炔]也具有较高气体渗透系数^[51,52]。从实际应用的角度出发,强度和稳定性是膜材料的重要因素。单取代聚炔及双取代脂肪族聚炔的稳定性虽较聚乙炔有极大的提高,但是在热和空气氧化的条件下并不是很稳定^[53]。

Masuda 等合成了聚二苯基乙炔,这种聚合物具有优异的热稳定性和抗氧化稳定性,在空气气氛中其热失重起始温度(T_0)高达 400℃ 以上^[54]。但由于其不溶于有机溶剂,无法深入研究其性能。一般说来,聚炔重复单元中有两个相同或相似的基团,其溶解性均较差。聚二苯基乙炔中侧基苯环的存在,使得在其上引入取代基来调控其溶解性、二级构型和气体渗透性成为可能。Tsuchihara 等合成了聚[1-(三甲基硅基)苯基-2-苯乙炔](PTMSDPA),在甲苯、氯仿和四氢呋喃等有机溶剂中均具有好的溶解性。特别是该聚合物不仅具有高的气体渗透系数($PO_2 = 1500$ barrers),而且有高的热稳定性($T_0 = 420^\circ\text{C}$)^[55]。

此后,许多可溶且具有高分子量的聚二芳基乙炔衍生物相继被合成。研究发现取代基的空间体积、形状和可动性(mobility)对聚合物的气体渗透性有极大的影响。如前所述,取代聚炔不仅可通过相应的单体聚合得到,而且可以通过对聚合物化学改性得到。Teraguchi 等对 PTMSDPA 进行去硅化反应(desilylation),制备了不溶于有机溶剂的聚二苯基乙炔膜^[56]。聚合物膜的不溶性赋予其优异的耐溶剂性能,可大幅提高膜材料的稳定性。通常不溶性聚合物膜是通过聚合物交联反应得到,去硅化反应为制备不溶性聚炔膜提供了新的方法。对含有不同 Si 取代基的聚合物进行去硅化,制备了聚二苯基乙炔膜(见图 11)^[57],虽然去硅化后的聚合物具相同的结构,但其气体渗透系数不同($PO_2 = 120 \sim 3300$ barrers),空间体积较大的含 Si 基团的去除,会在聚合物膜中产生大的分子级微孔,从而其去硅化膜的气体渗透系数更高,由此可以通过调整含 Si 基团的空间体积来调控去硅化后膜的分离性能。

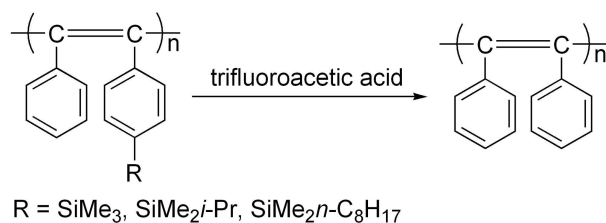


图 11 去硅化反应制备聚二苯基乙炔

Figure 11 Synthesis of poly(diphenylacetylene) by desilylation reaction

正电子湮灭光谱和分子模型的研究表明,在高气体渗透性的聚炔中,不仅存在传统玻璃态聚合物中小的微孔(microvoid)结构,而且有大的相连的微孔,此结构特点使得气体在聚炔膜中具有高的溶解系数和扩散系数,从而具有高的气体渗透系数^[58,59]。

Masuda 研究组一直在致力于开发具有比 PTMSP 更高气体渗透系数的聚合物,研究表明三甲基硅基(SiMe_3)和叔丁基($t\text{-Bu}$)等大体积的半球状基团的引入,可阻碍聚合物链间的堆砌,在聚合物膜中形成较大的自由体积,同时 SiMe_3 和 $t\text{-Bu}$ 的旋转,可提高气体的扩散系数,从而有利于提高聚合物的气体渗透系数。聚[1-芳基-2-(4-三甲基硅基)苯乙炔](芳基为奈、苐和菲基)具有良好的溶解性和成膜性,这些含 SiMe_3 的聚合物经去硅化,可制备不溶性聚合物膜。去硅化前后的聚合物均具有高的热稳定性和气体渗透性^[60,61]。如聚[1-(2-萘基)-2-(4-三甲基硅基)苯乙炔]的 PO_2 为 3500 barrers,高于 PTMSDPA, T_0 高达 450℃;其去硅化后膜的 PO_2 和 T_0 更分别提高至 4300 barrers 和 470℃。通常气体在含 F 的化合物具有高的溶解性^[62],由此合成了含有 F 和 SiMe_3 的聚二苯基乙炔。正如所预料的,此类聚合物具有高的气体渗透系数,如聚[1-(4-氟)苯基-2-(4-三甲基硅基)苯乙炔]的 PO_2 为 2900 barrers,是 PTMSDPA 的 2 倍^[63]。

虽然二芳基乙炔类聚合物具有高的稳定性,但是由于位于主链与 SiMe_3 基团间苯环的存在,使得分

子链间的相互作用增加,导致气体渗透系数下降。2007年 Masuda 等设计并合成了含有多甲基取代茛基的聚炔(表1, 聚合物 17), 尽管不含有半球状 SiMe_3 和 $t\text{-Bu}$ 基团, 此类聚合物具有极高的气体渗透系数, 与 PTMSP 在相同条件下测得的数值相当^[64]。这是因为多甲基取代茛基的非平面结构和大的空间体积阻碍了聚合物链之间的紧密堆砌, 形成较大的自由体积; 同时由于多个甲基的旋转作用, 形成大的局部可动性(Local mobility), 有利于气体的扩散。进一步在此聚合物引入 F 基团, 成功地合成了气体渗透系数较 PTMSP 更高的聚合物 18^[65]。

基于此设计思路, Masuda 等合成了含有 9,9-二甲基茛和 SiMe_3 , $t\text{-Bu}$ 和 Br 等取代基的二芳基乙炔聚合物^[66], 此类聚合物在常规有机溶剂中也具有良好的溶解性和高气体渗透系数。其中聚合物 20 的 PO_2 为 4800 barrers, 在侧基苯环的间位和对位含有两个 F 取代基的聚合物 21 的气体渗透系数为 6600 barrers, 虽低于 PTMSP, 但可达 PTMSDPA 的 4 倍。含有取代联苯基团的聚二芳基乙炔与其非取代的同系物相比, 由于具有扭曲的非平面结构, 使得聚合物链间的 $\pi-\pi$ 堆砌减弱, 提高了溶解性, 可溶于环己烷、甲苯和氯仿等有机溶剂中, 并具有优异的热稳定性($T_0 > 400^\circ\text{C}$)^[67]。同样, 由于其非平面结构在聚合物膜中形成分子级微孔, 因而具有高的气体渗透性。含有二甲基或二氯取代联苯基聚合物 22 和 23 的 PO_2 分别为 1100 和 1400 barrers。

近年来, 为控制温室效应, 有效减少 CO_2 的排放, 天然气中 CO_2 的去除及强化采油过程中 CO_2 的回收利用, 使得 CO_2 分离膜材料的开发日益得到重视。 CO_2 分子较大, 因而扩散系数较小, 同时它的极性较强, 与聚合物中的羟基等极性基团有较强的亲和性, 因此含有极性基团的聚合物膜对于 CO_2 具有高的溶解性和溶解选择性。含有羟基的聚二苯基乙炔的 PCO_2 为 110 barrers, PCO_2/PC_{H_4} 和 PCO_2/PN_2 分别为 47.8 和 45.8, 其分离性能超越了 Robeson 上限, 表明该聚合物为优异的 CO_2 的分离膜材料^[68]。

Sakaguchi 等制备了每一重复单元的磺化度为 0.5~1.5 的聚二苯基乙炔^[69]。与起始聚合物不同, 磺化后聚合物不溶于甲苯、氯仿和四氢呋喃等有机溶剂, 而溶于甲醇和 DMF 等极性有机溶剂中。其聚合物均质膜对 CO_2 具有高的分离系数, PCO_2/PN_2 超过 31。

2.2 烷烃分离性能

取代聚炔, 如 PTMSP、聚(4-甲基-2-戊炔)和 PTMSDPA 已用于烷烃分离的研究^[70]。通常, 由于尺寸筛分效应(size-sieving), 体积较大的透过物在聚合物膜中扩散系数较小, 因此传统玻璃态聚合物的气体和蒸汽渗透系数随其体积的增加而减小。Pinnau 等研究了轻质气体和有机蒸汽在 PTMSP 中的渗透行为, 发现 PTMSP 对可凝性相对较大分子的蒸汽(丙烷和丁烷等)有较轻质气体更高的渗透系数, 特别是以混合气体测得的分离系数比从纯气体渗透系数得到的更高^[71]。如以正丁烷(2 mol%)/甲烷的混合气中测得的甲烷渗透系数仅为纯甲烷的 10%, 而正丁烷对甲烷的分离系数为 30, 是以纯气体测得的 6 倍, 这是目前所有聚合物中最高的(见表2)。这是由于低沸点组分在其中的溶解系数大, 在使用混合气体时, 溶于膜中的低沸点组分阻碍了高沸点组分在膜中的扩散所致, 因此聚炔不同于传统的玻璃态聚合物, 对分子量较大的组分反而有更高的选择透过性。这种反向选择(reverse-selective)聚合物膜在工业分离中有其独特的实用性^[72], 因为相对更大的分子更容易渗透到分离膜低压的一侧, 同时使小分子(如 H_2 和 CH_4)保持高压, 从而避免了再压缩过程, 降低成本。

表2 PTMSP、聚砜和聚二甲基硅氧烷的混合气体渗透性能

Table 2 Mixed gas permeation properties of PTMSP, Polysulfone, and Poly(dimethylsiloxane)

聚合物	聚合物种类	渗透系数 (barrer ^a)		选择性	渗透系数比例
		$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	CH_4	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$	$\text{CH}_4(\text{mixed gas})/\text{CH}_4(\text{pure gas})$
PTMSP	大自由体积, 玻璃态	53000 (78000) ^b	1800 (15400) ^b	30 (5) ^b	0.1
Polysulfone	小自由体积, 玻璃态	0.13	0.21	0.6	1
Poly(dimethylsiloxane)	橡胶态	7200	1200	6	1

^a 1 barrer = $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cm Hg})$; ^b 纯气体渗透系数; ^c 正丁烷分压 (P/P_{sat}) = 0.62。

2.3 外消旋体的光学拆分

对映体分离是目前分离技术极具挑战性的领域,膜分离不同于传统的重结晶和色谱法,可进行较大规模的分离。Aoki 等制备了含硅的双取代螺旋手性聚炔 **24**, 其均质膜可用于色氨酸和 1,3-丁二醇等多种外消旋体的拆分^[73]。在浓度驱动下,起始阶段可以达到较高的光学拆分能力(81%~100%ee),并可持续 600h 对映选择性为 12%~54%ee 的渗透。

Teraguchi 等制备了含硅的螺旋手性聚二苯基乙炔 **25**, 并通过去硅化反应得到聚二苯基乙炔膜 **26**^[74]。圆二色谱(CD)分析表明尽管不存在手性侧基,去硅化后的聚合物 **26** 仍具有螺旋手性,这种现象可以用手性记忆(chiral memory)效应来解释,是由于其聚合物主链保持螺旋手性的结果,与手性基团的存在无关。利用这两种膜进行了外消旋色氨酸和 2-叔丁醇的渗透和扩散研究,当渗透物为(±)色氨酸(5%(wt)水溶液)时,聚合物膜 **25** 拆分能力为 54.3%ee,去硅化后膜 **26** 为 48.5%ee;二者对 2-叔丁醇的拆分能力分别为 80.5%ee 和 58.5%ee。由于膜 **26** 不溶于有机溶剂,因而对于有机化合物的分离更具优势。

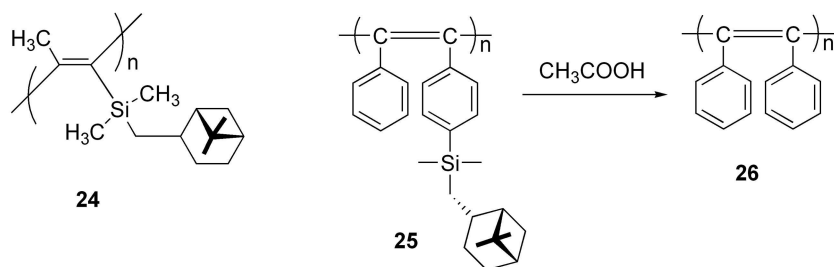


图 12 聚合物的结构和去硅化反应

Figure 12 Polymer structures and depinanylsilylation reaction

3 结束语

本文主要介绍了取代炔烃的聚合催化剂以及通过聚合物反应制备功能性取代聚炔。尽管开展有关炔烃聚合物的合成及性能研究时间较短,但这一领域已经得到显著的进展,大量具有新型结构及独特功能的聚炔已经合成并得到研究。基于取代炔烃聚合物仍有很大的研究空间,比如开发新型催化剂,实现取代炔烃的精确聚合,特别是耐极性基团的双取代炔烃聚合催化剂的开发,如 Grubs 催化剂已进行炔烃聚合的初步探索,但在催化活性及聚合物的立构规整性控制方面仍有待提高。开发具有新功能和空间结构的炔烃聚合物,如聚合物有机电池、有机薄膜晶体管、聚合物刷及树枝状大分子等方面已取得初步成果,但仍需进行深入的研究。此外,利用去硅化反应制备耐溶剂聚合物膜及其纳米复合膜,进行有机物及手性分离具有潜在的应用前景。作为一种具有分子级微孔的材料,通过单体设计并结合膜制备技术,调控取代炔烃聚合物膜的孔径及分布,从而形成聚合物分子筛(polymeric molecular sieve),有望达到更为优异的分性能。综上所述,聚炔的研究不仅可为功能性聚合物的合成提供有益的信息,而且具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, Chiang C K, Heeger A J. J Chem Soc Chem Commun, 1977, 578.
- [2] Liu J, Lam J W Y, Tang B Z. Chem Rev, 2009, 100, 1645.
- [3] Yashima E, Maeda K. Macromolecules, 2008, 41, 3.
- [4] Rudick J G, Percec V. Macromol Chem Phys, 2008, 209, 1759.
- [5] Masuda T. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2007, 45, 165.
- [6] Nagai K, Masuda T, Nakagawa T, Freeman B D, Pinnau I. Prog Polym Sci, 2001, 26, 721.
- [7] Choi S K, Gal Y S, Jin S H, Kim H K. Chem Rev, 2000, 100, 1645.
- [8] Masuda T, Isobe E, Higashimura T, Takada K. J Am Chem Soc, 1983, 105, 7473.

- [9] Freeman B D, Yampolskii Y, Pinnau I. *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*; Wiley: Chichester, 2006.
- [10] Baker R W. Ed., *Membrane Technology and Application*; Wiley: Chichester, 2004.
- [11] Pinnau I, Freeman B D. *Advanced Materials for Membrane Separation*, ACS Symposium Series 876; American Chemical Society: Washington, DC, 2004.
- [12] Natta G, Mazzanti G, Corradini P. *Atti Accad Naz Lincei Rend Classe Sci Fis Mat Nat*, 1958, 25; 3.
- [13] Masuda T, Hasegawa K, Higashimura T. *Macromolecules*, 1974, 45; 695.
- [14] Masuda T, Sasaki N, Higashimura T. *Macromolecules*, 1975, 8; 717.
- [15] Katz T J, Lee S J. *J Am Chem Soc*, 1980, 102; 423.
- [16] Katz T J, Hacker S M, Kendrick R D, Yannoni C S. *J Am Chem Soc*, 1985, 107; 2182.
- [17] Masuda T, Yamagata M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1984, 17; 126.
- [18] Xu K, Peng H, Lam J W Y, Poon T W H, Dong Y, Xu H, Sun Q, Cheuk K K L, Salhi F, Lee P P S, Tang B Z. *Macromolecules*, 2000, 33; 6918.
- [19] Lam J W Y, Dong Y, Cheuk K K L, Tang B Z. *Macromolecules*, 2003, 36; 7927.
- [20] Lam J W Y, Dong Y, Luo J, Cheuk K K L, Tang B Z. *Macromolecules*, 2002, 35; 8288.
- [21] Liaw D J, Soum A, Fontanille M, Parlier A, Rudler H. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1985, 6; 309.
- [22] Schrock R R, Luo S, Zanetti N C, Fox H H. *Organometallics*, 1994, 13; 3396.
- [23] Schrock R R, Luo S, Lee J C, Zanetti N C, Davis W M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118; 3883.
- [24] Mayershofer M G, Nuyken O. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43; 5723.
- [25] Kern R J. *J Polym Sci Part A-1; Polym Chem*, 1969, 7; 621.
- [26] Furlani A, Napoletano C, Russo M V. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1989, 27; 75.
- [27] Yang W, Tabata M, Kobayashi S, Yokota K, Shimizu A. *Polym J*, 1991, 23; 1135.
- [28] Kanki K, Misumi Y, Masuda T. *Macromolecules*, 1999, 32; 2384.
- [29] Tang B Z, Poon W H, Leung S M, Leung W H, Peng H. *Macromolecules*, 1997, 30; 2209.
- [30] Aoki T, Kaneko T, Maruyama N, Sumi A, Takahashi M, Sato T, Teraguchi M. *J Am Chem Soc*, 2003, 125; 6346.
- [31] Nishimura T, Ichikawa Y, Hayashi T, Onishi N, Shiotsuki M, Masuda T. *Organometallics*, 2009, 28; 4890.
- [32] Kishimoto Y, Eckerle P, Miyatake T, Ikariya T, Noyori R. *J Am Chem Soc*, 1994, 116; 12131.
- [33] Kishimoto Y, Eckerle P, Miyatake T, Kainosho M, Ono A, Ikariya T, Noyori R. *J Am Chem Soc*, 1999, 121; 12035.
- [34] Misumi Y, Masuda T. *Macromolecules*, 1998, 31; 7572.
- [35] Misumi Y, Kanki K, Miyake M, Masuda T. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201; 2239.
- [36] Yuan W, Tang L, Zhao H, Jin J, Sun J, Qin A, Xu H, Liu J, Yang F, Zheng Q, Chen E, Tang B Z. *Macromolecules*, 2009, 42; 9400.
- [37] Yamada K, Nomura R, Masuda T. *Macromolecules*, 2000, 33; 9179.
- [38] Masuda T, Mouri T, Higashimura T. *Bull Chem Soc Jpn*, 1980, 53; 1152.
- [39] Cotton F A, Hall W T, Cann K J, Karol F J. *Macromolecules*, 1981, 14; 233.
- [40] Masuda T, Takahashi T, Higashimura T. *Macromolecules*, 1985, 18; 311.
- [41] Masuda T, Niki A, Isobe E, Higashimura T. *Macromolecules*, 1985, 18; 2109.
- [42] Nakayama Y, Mashima K, Nakamura A. *Macromolecules*, 1993, 26; 6267.
- [43] Wallace K C, Liu A H, Davis W M, Schrock R R. *Organometallics*, 1989, 8; 644.
- [44] Shida Y, Sakaguchi T, Shiotsuki M, Wagenar K B, Masuda T. *Polymer*, 2005, 46; 1.
- [45] Li Z, Dong Y, Qin A, Lam J W Y, Dong Y, Yuan W, Sun J, Hua J, Wong K S, Tang B Z. *Macromolecules*, 2006, 39; 467.
- [46] Binder W H, Sachsenhofer R. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28; 15.
- [47] Zeng Q, Li Z-A, Li Z, Ye C, Qin J, Tang B Z. *Macromolecules*, 2007, 40; 5634.
- [48] Masuda T, Isobe E, Higashimura T. *Macromolecules*, 1985, 18; 841.
- [49] Nagai K, Toy L G, Freeman B D, Teraguchi M, Kwak G, Masuda T, Pinnau I. *J Polym Sci Part A: Polym Phys*, 2002, 40; 2228.
- [50] Morisato A, Pinnau I. *J Membr Sci*, 1996, 121; 243.
- [51] Hayakawa Y, Nishida M, Aoki T, Muramatsu H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1992, 30; 873.
- [52] Aoki T, Nakahara H, Hayakawa Y, Kokai M, Oikawa E. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1994, 32; 849.
- [53] Masuda T, Tang B Z, Higashimura T, Yamaoka H. *Macromolecules*, 1985, 18; 2369.
- [54] Niki A, Masuda T, Higashimura T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1987, 25; 1553.
- [55] Tsuchihara K, Masuda T, Higashimura T. *J Am Chem Soc*, 1991, 113; 8548.
- [56] Teraguchi M, Masuda T. *Macromolecules*, 2002, 35; 1149.
- [57] Sakaguchi T, Yumoto K, Shiotsuki M, Sanda F, Yoshikawa M, Masuda T. *Macromolecules*, 2005, 38; 2704.

- [58] Hofmann D, Entrialgo-Castano M, Lerbret A, Heuchel M, Yampolskii Y. *Macromolecules*, 2003, 36, 8528.
- [59] Wang X-Y, Raharjo R D, Lee H J, Lu Y, Freeman B D, Sanchez I C. *J Phys Chem B*, 2006, 110, 12666.
- [60] Sakaguchi T, Kwak G, Masuda T. *Polymer*, 2002, 43, 3937.
- [61] Sakaguchi T, Shiotsuki M, Masuda T. *Macromolecules*, 2004, 37, 4104.
- [62] Gomes M F C, Deschamps J, Menz D H. *J Fluorine Chem*, 2004, 125, 1325.
- [63] Sakaguchi T, Shiotsuki M, Sanda F, Freeman B D, Masuda T. *Macromolecules*, 2005, 38, 8327.
- [64] Hu Y, Shiotsuki M, Sanda F, Masuda T. *Chem Commun*, 2007, 4269.
- [65] Hu Y, Shiotsuki M, Sanda F, Freeman B D, Masuda T. *Macromolecules*, 2008, 41, 8525~8532.
- [66] Fukui A, Hattori K, Hu Y, Shiotsuki M, Sanda F, Masuda T. *Polymer*, 2009, 50, 4159.
- [67] Hu Y, Shimizu T, Hattori K, Shiotsuki M, Sanda F, Masuda T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 41, 861.
- [68] Shida Y, Sakaguchi T, Shiotsuki M, Sanda F, Freeman B D, Masuda T. *Macromolecules*, 2005, 38, 4096.
- [69] Sakaguchi T, Kameoka K, Hashimoto T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47, 6463.
- [70] Toy L G, Freeman B D, Morisato A, Pinnau I, Masuda T, Teraguchi M. *Polym Mater Sci Eng*, 1997, 77, 256.
- [71] Pinnau I, Toy L G. *J Membr Sci*, 1996, 116, 199.
- [72] Freeman B D, Pinnau I. *Trends Polym Sci*, 1997, 5, 167.
- [73] Aoki T, Shinohara K, Kaneko T, Oikawa E. *Macromolecules*, 1996, 29, 4192.
- [74] Teraguchi M, Suzuki J, Kaneko T, Aoki T, Masuda T. *Macromolecules*, 2003, 36, 9694.

Synthesis and separation properties of substituted polyacetylenes

HU Yan-ming^{*}, XU Qiang

(*Department of Polymer Science and Materials, Dalian University of Technology, Key Laboratory of Polymer Science and Engineering of Liaoning Province, Dalian 116012, China*)

Abstract: The design and synthesis of substituted polyacetylenes are motivated by the development of new materials that display interesting physical and chemical properties. Attachment of functional pendants to the polyacetylene backbone endows such polymers with various unique properties, such as optical nonlinearity, liquid crystallinity, light emission, helical chirality, high gas permeability, and so forth. As an important category of separation membrane materials, these amorphous, highly stiff, glassy polymers are characterized by high gas permeability and high vapor/gas selectivity, which is strikingly different from conventional glassy polymers. Much work is being progressed in the aspects of gas separation, natural gas purification, and enantioselective permeation of substituted polyacetylenes. This review concerns polymerization catalysts and polymer reaction for the synthesis of substituted polyacetylenes, especially separation properties of the highly permeable polyacetylenes.

Key words: Substituted polyacetylene; Transition metal catalyst; Gas separation; Membrane