

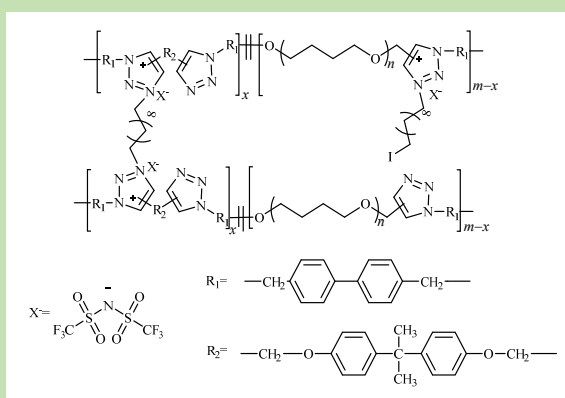
## Preparation and performance of the 1,2,3-triazolium-based membranes with high ionic conductivity and CO<sub>2</sub> permeability

Chao FU<sup>1</sup>, Xiuyun WANG<sup>2</sup>, Liqiang WAN<sup>1\*</sup>, Xinyue HAN<sup>1</sup>, Linxiao WANG<sup>1</sup>, Jianwei FANG<sup>1</sup>, Farong HUANG<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology (Ministry of Education), School of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China  
2. Xi'an Aerospace Composite Materials Institute, Xi'an, Shaanxi 710025, China

**Abstract:** The 1,2,3-triazole ring can be transformed into a 1,2,3-triazolium through the alkylation or protonation reaction. The research on the application of this novel poly(ionic liquid)s has only been valued recently even though 1,2,3-triazolium have been found long ago. 1,2,3-triazolium can be used in various fields. Compared with the linear triazolium cross-linked triazolium have rarely been reported. The special cross-linked structure makes the mechanical properties of cross-linked triazolium, better than linear triazolium. A series of novel cross-linked 1,2,3-triazolium-based membranes were prepared *via* 1,3-dipolar cycloaddition reaction between azides and alkynes along with *N*-alkylation and anion substitution reaction. Firstly, an alkynyl-terminated polytetramethylene ether glycol (DPPTMEG) was synthesized, and reacting with biphenyl dibenzyl azide (DAMDB) and bisphenol A dipropargyl ether (BADPE) along with alkylation and anion substitution reaction, the new kind of membranes were prepared. The structure of the cross-linked polytriazolium membranes were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR). The thermal properties and mechanical properties of the cross-linked polytriazolium membranes were studied by dynamic mechanical thermal analysis (DMA), thermogravimetric analysis (TGA), and electronic universal testing machine. While the ionic conductivity and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> permeability of the cross-linked polytriazolium membranes were measured by broadband dielectric spectroscopy (BDS) and isochoric gas permeation system. The results showed that the membranes had excellent ionic conductivity, the direct current conductivity at 30 °C up to  $2.94 \times 10^{-5}$  S/cm and CO<sub>2</sub> permeability of up to 550.4 barrer. The  $T_{d10}$  of the 1,2,3-triazolium-based membranes with different formulations did not change significantly while the glass transition temperature ( $T_g$ ) increased with the increase of the proportion of bisphenol A dipropargyl ether. The membranes showed great mechanical properties, the tensile strength would reach to 1.70 MPa and the elongation at break up to 136.8%.

**Key words:** DPPTMEG; anion substitution reaction; cross-linked 1,2,3-triazolium-based membranes; ionic conductivity; CO<sub>2</sub> permeability



收稿: 2020-02-20, 修回: 2020-03-29, 网络发表: 2020-05-13, Received: 2020-02-20, Revised: 2020-03-29, Published online: 2020-05-13  
基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(编号:50321042017001)

作者简介: 付超(1995-), 男, 安徽省合肥市人, 硕士研究生, 材料工程专业, E-mail: fc18217787306@163.com; 万里强, 通讯联系人, E-mail: wanliqiang@163.com.

**引用格式:** 付超, 王秀云, 万里强, 等. 高离子电导率及 CO<sub>2</sub> 渗透性聚三唑盐薄膜的制备及性能. 过程工程学报, 2021, 21(1): 100-107.

Fu C, Wang X Y, Wan L Q, et al. Preparation and performance of the 1,2,3-triazolium-based membranes with high ionic conductivity and CO<sub>2</sub> permeability. Chin. J. Process Eng., 2021, 21(1): 100-107, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220054.

# 高离子电导率及 CO<sub>2</sub> 渗透性聚三唑盐薄膜的制备及性能

付超<sup>1</sup>, 王秀云<sup>2</sup>, 万里强<sup>1\*</sup>, 韩心悦<sup>1</sup>, 王琳晓<sup>1</sup>, 方建维<sup>1</sup>, 黄发荣<sup>1</sup>

1. 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237

2. 西安航天复合材料研究所, 陕西 西安 710025

**摘 要:** 通过叠氮化合物和炔基化合物之间的 Huisgen 反应, 结合烷基化和离子置换反应, 制备了具有高离子电导率及高 CO<sub>2</sub> 渗透性能的新型交联型聚三唑盐薄膜。首先合成了端炔基聚四氢呋喃(DPPTMEG), 利用其与双酚 A 二炔丙基醚(BADPE)及联苯二苄叠氮(DAMDB)间的 Huisgen 反应及后续的烷基化和阴离子置换反应制得新型交联型聚三唑盐薄膜。通过核磁共振波谱(NMR)、宽频介电阻抗仪(BDS)、动态热机械分析(DMA)、气体渗透装置、热失重分析(TGA)、拉力机对制得的交联型聚三唑盐薄膜的结构、热性能、力学性能、离子导电性和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的渗透性进行研究。结果表明, 此交联型聚三唑盐薄膜有着优异的离子导电性能, 在 30℃ 的直流电导率最高可达  $2.94 \times 10^{-5}$  S/cm; 同时, CO<sub>2</sub> 渗透系数最高可达到 550.4 barrer; 不同配比的聚三唑盐薄膜的  $T_{d10}$  变化不明显, 而玻璃化转变温度  $T_g$  随双酚 A 二炔丙基醚含量的增加逐步上升。

**关键词:** 端炔基聚四氢呋喃; 阴离子置换反应; 交联型聚三唑盐薄膜; 离子导电; CO<sub>2</sub> 渗透性

中图分类号: TB324

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)01-0100-08

## 1 前 言

1,2,3- 三 唑 盐 [Poly(1,2,3-triazolium ionic liquid)s, TPILs] 是一类新型的聚离子液体, 虽然对 1,2,3-三唑盐的发现很早<sup>[1,2]</sup>, 但对其性能研究与应用探索直到前几年才被重视, 它是一类隐藏着极大应用价值的新型功能材料。相较于已有深入研究的咪唑盐类聚离子液体, 1,2,3-三唑盐有两个明显优势, 一是通过改变炔基单体、叠氮单体、烷基化试剂能更容易调控产物的性质, 二是 1,2,3-三唑离子在 N2 位置没有酸性质子, 在碱性环境下不会变性, 稳定性更好。

近些年对聚三唑盐应用的研究有着突飞猛进的发展, 文献指出, 高的离子电导率和宽的电化学窗口使聚三唑盐具有作为电解质的潜力<sup>[3-7]</sup>, 聚三唑盐在抗菌材料和气体渗透方面的应用也有报道。Obadina 等<sup>[8]</sup>用 1,6-二溴丙烷、1,8-二碘辛烷和三乙二醇二甲磺酸作烷基化试剂制备了多种交联型聚三唑盐, 其中一种具有最高的离子电导率(30℃,  $1.5 \times 10^{-8}$  S/cm)。Tan 等<sup>[9]</sup>制备了基于淀粉衍生物的聚三唑盐, 用作抗菌材料, 相较于聚三唑, 这种由溴化苄制备的聚三唑盐的抑菌指数提高了 45%(1 mg/mL)。Zhou 等<sup>[10]</sup>采用 I(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>I 作为烷基化试剂, LiTFSI 作为离子交换试剂, 制备了高交联度的聚醚-三唑盐薄膜, 用作气体分离, 发现该类薄膜在常温下离子电导率可达  $3.9 \times 10^{-6}$  S/cm, 对 CO<sub>2</sub> 的渗透率为 59~110 barrer, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的选择性为 25~48。而在后续的报道中,

聚三唑盐的电导率为  $8 \times 10^{-8} \sim 7.1 \times 10^{-4}$  S/cm<sup>[11-14]</sup>, 且线性聚三唑盐的离子电导率普遍较好, 而交联型聚三唑盐则有着良好的热稳定性和力学性能, 可用作于 CO<sub>2</sub> 气体渗透材料<sup>[15,16]</sup>。交联型聚三唑盐薄膜在气体分离上有着广阔的应用前景。

为了制备高离子电导率及 CO<sub>2</sub> 渗透的交联型聚三唑盐薄膜, 在分子结构设计中引入对 CO<sub>2</sub> 有强烈亲和性的聚四氢呋喃(PTMEG)结构, 其由四氢呋喃为原料制得的大分子聚合物, 与其他多元醇相比, 其柔韧性好、机械性能好、更耐老化。本工作先以 PTMEG 为原料制得端炔基单体, 再以 I(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>I 为交联剂, 与联苯二苄叠氮、双酚 A 二炔丙基醚共聚制取交联型聚三唑盐薄膜, 研究由不同配比制得的交联型聚三唑盐薄膜的热力学性能、直流离子电导率及 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气体渗透性。

## 2 实 验

### 2.1 原料与试剂

聚四氢呋喃(PTMEG, 分子量 1000, 分析纯, 麦克林试剂有限公司); 联苯二苄叠氮(DAMDB)、双酚 A 二炔丙基醚(BADPE, 实验室自制); 叔丁醇钾(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>KO)、苯乙炔(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>)、1,10-二碘癸烷(Decane)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)、甲醇(MeOH)、四氢呋喃(THF)、氯化钠(NaCl), 均为分析纯(上海泰坦科技股份有限公司)。

### 2.2 实验设备及分析仪器

恒压气体渗透测试装置(实验室自制), Z010 型电子万能试验机(德国 Zwick 公司), Concept 40 宽频介电阻抗仪(BDS, 德国 NOVOCONTROL 公司), Advance 400 MHz 型傅里叶变换核磁共振波谱仪( $^1\text{H}$  NMR, 美国 BRUKER 公司), DMA 1 型动态力学热分析仪(DMA, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司), TGA/DSC 1 型热失重分析仪(TGA, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司)。

## 2.3 实验部分

### 2.3.1 端炔基聚四氢呋喃(DPPTMEG)的合成

端炔基聚四氢呋喃的合成反应方程式如图 1 所示, 将叔丁醇钾(20.70 g)溶解于  $0^\circ\text{C}$  的 THF 溶液(100 mL)中,

搅拌均匀后加入 PTMEG ( $M_n=1000$ , 61.60 g) 的 THF 溶液中, 在  $0^\circ\text{C}$  持续搅拌 1 h, 随后缓慢滴加溴丙炔(22.12 g) 的 THF 溶液(100 mL), 在冰水浴中反应 1 h 后在室温下反应 24 h。经过盐水水洗, 除水, 旋蒸获得棕色产物 DPPTMEG。

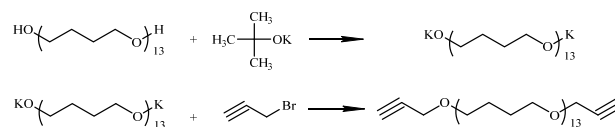


图 1 DPPTMEG 合成示意图

Fig.1 Schematic diagram of the DPPTMEG synthesis

表 1 [DPPTMEG] $^+\text{TFSI}^-$ 膜中炔基与叠氮的摩尔比

Table 1 Molar ratios of alkynyl groups to azide groups in cross-linked [DPPTMEG] $^+\text{TFSI}^-$ membranes				
Sample	Molar number of alkynyl group, $-\text{C}\equiv\text{C}-$		Molar number of azide group, $-\text{N}_3$	
	DPPTMEG	BADPE	DAMDB	1,10-DIIODODECANE
1	1.10	0.00	1.00	1.00
2	0.99	0.11	1.00	1.00
3	0.88	0.22	1.00	1.00
4	0.77	0.33	1.00	1.00
5	0.66	0.44	1.00	1.00

### 2.3.2 交联型聚三唑盐的制备

按表 1 所示官能团摩尔比称取 DPPTMEG, BADPE, DAMDB 放于 100 mL 三口烧瓶中, 开启搅拌桨, 油浴升温至  $80^\circ\text{C}$ , 在此温度下反应 1 h, 然后加入 1,10-二碘癸烷继续反应 2 h 得到棕色均匀透明液体。冷却到室温, 加入过量 LiTFSI, 于  $50^\circ\text{C}$  下反应 48 h, 经水洗后真空除水干燥, 将其浇在玻璃板上, 于  $110^\circ\text{C}$  固化 24 h, 冷却后将玻璃板置于质量浓度 50% 的甲醇溶液中, 溶胀后取下, 于  $100^\circ\text{C}$  干燥 0.5 h 后得到黄棕色透明薄膜, 反应过程如图 2 所示。

## 3 结果与讨论

### 3.1 DPPTMEG 的表征

通过  $^1\text{H}$ -NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )对 DPPTMEG 进行表征, 结果如图 3 所示。可以看出,  $4.13\times 10^{-6}$  处(a)为与炔基相连的亚甲基的质子峰(4 H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ),  $3.59\times 10^{-6}$  处(b)为与醚键相连的亚甲基的质子峰(4 H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ),  $3.52\times 10^{-6}$  处(e)为与醚键相连的第二个亚甲基的峰(4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ),  $3.42\times 10^{-6}$  处(c)为重复单元上醚键两侧的亚甲基的特征峰(48 H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ),  $2.42\times 10^{-6}$  处(d)为端炔基的质子峰(2 H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ),  $1.62\times 10^{-6}$  处(f)为重复单元中内部亚甲基的质子峰(48 H,

$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 且在  $1.70\times 10^{-6}$  附近并未出现活泼氢的质子峰, 故可认为端炔基氢已经完全被取代, 目标产物 DPPTMEG 已经成功制得。

### 3.2 交联型聚三唑盐的表征

交联型聚三唑盐的制备分三步: DPPTMEG, DAMDB 和 BADPE 进行共聚, 发生 Click 化学反应, 生成三唑环; 在 1,10-二碘癸烷的作用下生成交联体系; 用 LiTFSI 将 [DPPTMEG-DAMDB] $^+\text{I}^-$  中的  $\text{I}^-$  离子置换为  $\text{TFSI}^-$ 。采用  $^1\text{H}$  NMR 表征 DPPTMEG-DAMDB, [DPPTMEG-DAMDB] $^+\text{I}^-$ , [DPPTMEG-DAMDB] $^+\text{TFSI}^-$  的结构, 结果如图 4 所示。可以看出, DPPTMEG-DAMDB 的谱图中, 三唑环上氢的特征峰于  $6.81\times 10^{-6}$  和  $7.35\times 10^{-6}$  处(f, g)处出现, 表明 DPPTMEG 和 DAMDB 发生了 Click 反应, 生成了 1,2,3-三唑环; [DPPTMEG-DAMDB] $^+\text{I}^-$  图谱中  $1.85\times 10^{-6}$  处(m)和  $1.44\times 10^{-6}$  处(n)出现了 1,10-二碘癸烷的亚甲基氢的特征峰, 三唑环的氢的特征峰由于烷基化反应向低场移动至  $7.41\times 10^{-6}$  和  $7.51\times 10^{-6}$  处(f, g), 且与三唑环连接的亚甲基的特征峰也向低场移动至  $4.39\times 10^{-6}$  处(e), 这些均表明发生了烷基化反应, 体系实现了碘离子化; 在 [DPPTMEG-DAMDB] $^+\text{TFSI}^-$  谱图中三唑环上的氢位移至  $7.43\times 10^{-6}$  和  $7.60\times 10^{-6}$  处(f, g), 证明阴离子置换反应的完成,  $\text{I}^-$  被

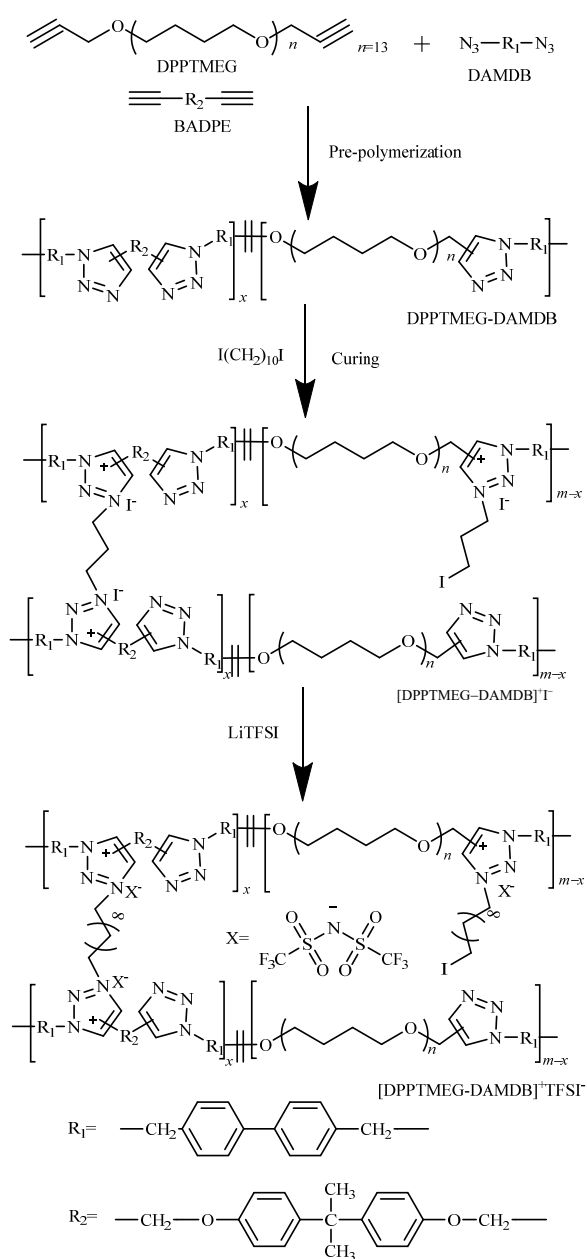
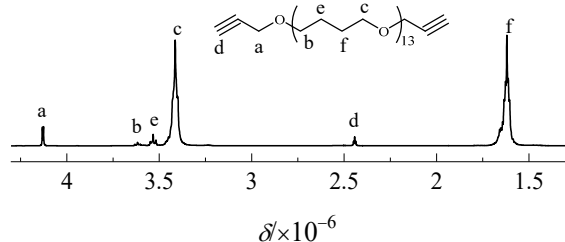
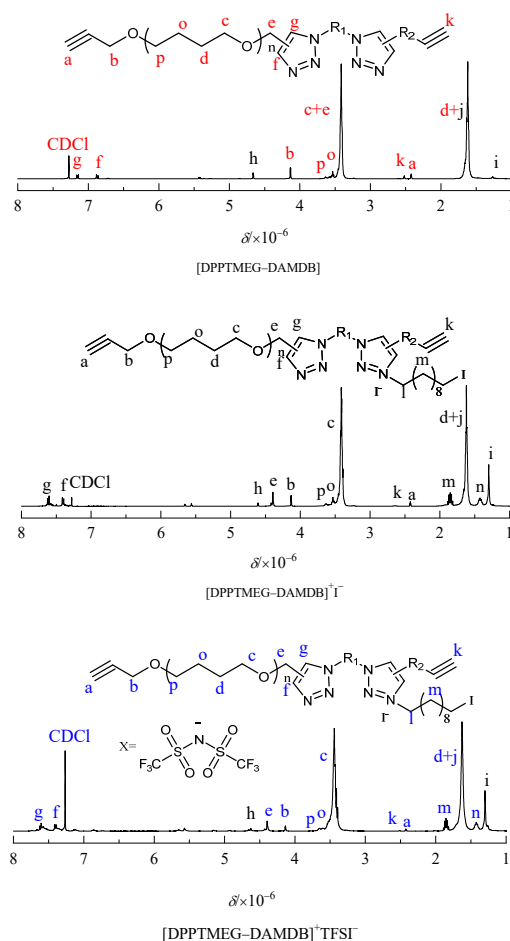
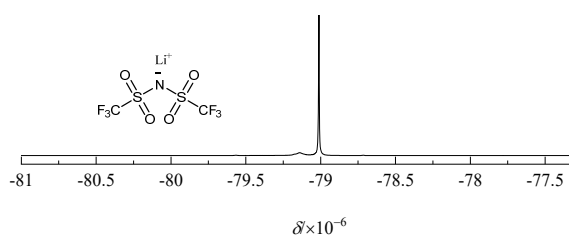


图 2 交联型聚三唑盐的合成流程图

Fig.2 Synthesis flow diagram of the cross-linked polytriazolium membrane

图 3 DPPTMEG 的  $^1H$  核磁谱Fig.3  $^1H$  NMR spectra of DPPTMEG

置换成  $TFSI^-$ 。另外, 在  $[DPPTMEG]^+TFSI^-$  的核磁共振谱中(图 5), 仅于  $-79.08 \times 10^{-6}$  处出现了单一的氟的特征峰, 进一步表明了  $TFSI^-$  阴离子的成功引入。

图 4 DPPTMEG-DAMDB,  $[DPPTMEG-DAMDB]^+I^-$  和  $[DPPTMEG-DAMDB]^+TFSI^-$  的  $^1H$  NMR 图谱Fig.4  $^1H$  NMR spectra of DPPTMEG-DAMDB,  $[DPPTMEG-DAMDB]^+I^-$  and  $[DPPTMEG-DAMDB]^+TFSI^-$ 图 5  $[DPPTMEG]^+TFSI^-$  的  $^{19}F$  NMR 图谱Fig.5  $^{19}F$  NMR spectra of  $[DPPTMEG]^+TFSI^-$ 

### 3.3 交联型聚三唑盐的力学性能

薄膜的拉伸强度及断裂伸长率列于表 2。可以看出, 薄膜的拉伸强度由最低的 0.43 MPa 升高至 1.70 MPa, 这是因为仅由 DPPTMEG 和 DAMDB 合成的薄膜, 大

量的醚键结构使薄膜的力学性能较差。随 BADPE 添加比例增加,分子链中苯环增加,拉伸强度也呈上升趋势,均处于较高的水平。但 DPPTMEG 含量高的产物成膜性差,无法受力,因此随 DPPTMEG 添加比例降低,伸长率逐渐增大。

表 2 交联型聚三唑盐薄膜的力学性能  
Table 2 Mechanical properties of the cross-linked polytriazolium membranes

Sample	Elongation at break/%	Tensile strength/MPa
1	46	0.43
2	106	0.57
3	120	0.87
4	128.6	1.11
5	136.8	1.70

3.4 交联型聚三唑盐的热性能

通过 TGA 测定了交联型聚三唑盐薄膜的热稳定性。图 6 为 5 种薄膜的 TGA 曲线,可以看出制得的交联型聚三唑盐薄膜的热失重 10% 的温度 ( $T_{d10}$ ) 在 275~290℃ 之间,随 BADPE 添加比例增加,薄膜的  $T_{d10}$  并没有明显的变化。这是因为加入交联剂的体系中,交联剂仅靠离子作用和主链连接,烷基化的三唑环并不是十分稳定,起始的质量损失由交联剂分解造成,所以不同配比的聚三唑盐薄膜的  $T_{d10}$  无明显的差异,而在约 350℃ 发生的变化则是由三唑环的分解产生的。

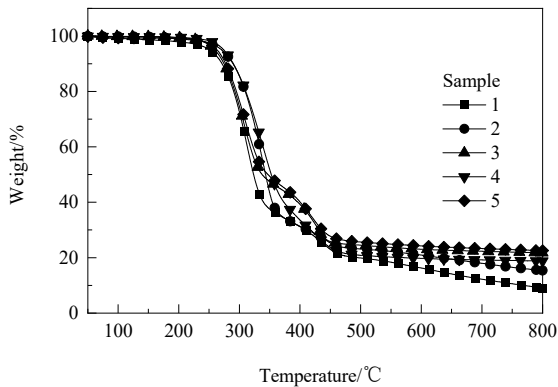


图 6 交联型聚三唑盐薄膜的 TGA 曲线  
Fig.6 TGA curves of the cross-linked polytriazolium membranes

通过 DMA 测定了交联型聚三唑盐薄膜的玻璃化转变温度  $T_g$ , 其 DMA 曲线如图 7 所示,结果列于表 3。可以看出,随 BADPE 添加比例增加,聚三唑盐薄膜的  $T_g$  由 -42℃ 逐渐升高至 -13℃。仅由 DPPTMEG 和 DAMDB 制得的交联型聚三唑盐薄膜(试样 1)的储能模量仅为 1.01 MPa,相较于高比例 BADPE 的试样,处于

较低的水平,这是由于 DPPTMEG 含大量的醚键和柔性长链,而随 BADPE 添加比例的增加,体系中大量刚性的苯环使链段的运动阻力进一步提高,进而获得了高的储能模量,玻璃化转变温度  $T_g$  也有所提升。本研究中与文献[3-16]报道的以 TFSI<sup>-</sup>为阴离子的交联型聚三唑盐 ( $T_{d10}$ =145~371℃,  $T_g$ =-52~-65℃) 相比,  $T_{d10}$ (高于 270℃)和  $T_g$  均处于较高的水平,热稳定性良好,这与该聚三唑盐薄膜的交联结构及刚性的苯环、1,2,3-三唑环有关。

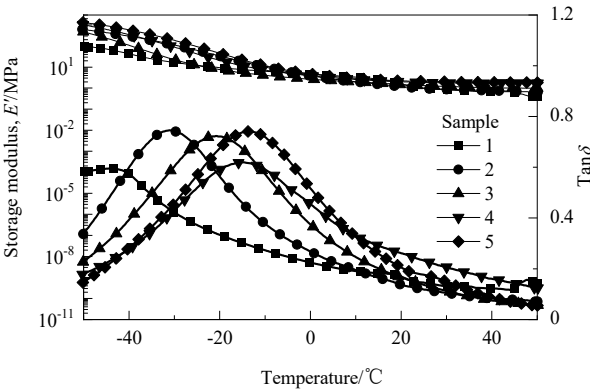


图 7 交联型聚三唑盐薄膜的 DMA 曲线  
Fig.7 DMA curves of the cross-linked polytriazolium membranes

表 3 交联型聚三唑盐薄膜的热力学性能  
Table 3 Thermal and mechanical properties of the cross-linked polytriazolium membranes

Sample	Glass transition temperature, $T_g$ /°C	Temperature at 10% weight loss, $T_{d10}$ /°C	Storage modulus, $E'$ /MPa
1	-42	271	1.01
2	-31	289	0.95
3	-21	275	1.30
4	-15	290	1.85
5	-13	277	2.10

3.5 交联型聚三唑盐的导电性能

为研究交联型聚三唑盐的导电性能,用宽频介电阻抗仪(BDS)在氮气气氛下测定不同配比的交联型聚三唑盐薄膜的直流电导率随电场频率(0.1~10×10<sup>7</sup> Hz)的变化情况,结果如图 8 所示。可以看出,电场频率升高,直流电导率增大,对应着载流子从扩散到次级扩散的转变,在图谱上对应着一个特征频率( $f_E$ )。当电场频率高于  $f_E$  时,测试时间小于电荷载流子的跳跃时间,使离子没有足够时间越过能垒,此时介电响应由电荷载流子的局部波动决定,获得位移电流;当电场频率介于  $f_E$  和  $f_{EP}$  之间时,导电行为由离子的长程扩散决定,可以得到一个平台值,此值即对应着材料的直流电导率( $\sigma_{DC}$ )。

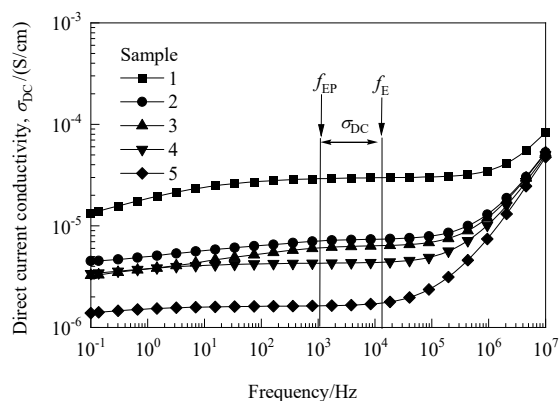


图 8 交联型聚三唑盐薄膜的直流电导率与频率的关系  
Fig.8 Direct current conductivity versus frequency for the cross-linked polytriazolium membranes

交联型聚三唑盐的直流电导率最高可达  $2.94 \times 10^{-5}$  S/cm, 且随 BADPE 添加比例增加, 直流电导率逐渐下降至  $1.64 \times 10^{-6}$  S/cm。这是因为随 BADPE 添加比增加, 离子运动因为体系中增加的刚性苯环而受阻, 导致薄膜的直流电导率逐渐下降, 但均高于文献[3~16]报道中的交联型聚三唑盐( $\sigma_{DC}=2.2 \times 10^{-11} \sim 2.0 \times 10^{-7}$  S/cm)的直流电导率。其原因在于首先是在主链上引入了 PTMEG 链, 该链上含大量的醚键, 增加的醚键降低了库仑力的作用, 减小了阴-阳离子间的相互作用, 使其更容易解离, 进而加快了离子运动, 其次更多的 TFSI-即更高的离子浓度也有效地增加了电导率。

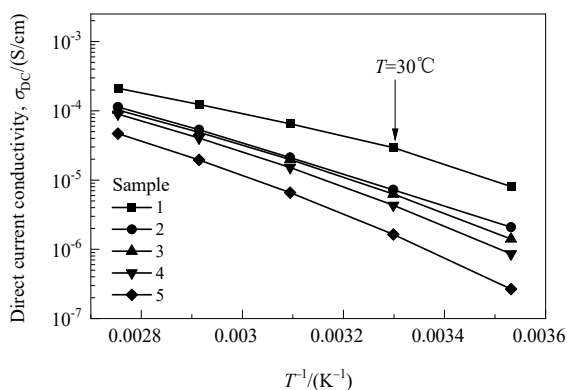


图 9 交联型聚三唑盐薄膜的直流电导率与绝对温度倒数的关系  
Fig.9 Direct current conductivity versus inverse temperature for the cross-linked polytriazolium membranes

据文献[17]报道, 由于聚合物的分子迁移作用对离子的电荷传输有影响, 所以高于玻璃化转变温度时离子电导率将不再遵循 Arrhenius 方程, 而遵循 Vogel-Fulcher-Tamman(VFT)方程, 即:

$$\sigma_{DC} = \sigma_{\infty} \times \exp\left(\frac{-B}{T-T_0}\right) \quad (1)$$

式中,  $T_0$  为 Vogel 温度(通常认为  $T_0 = T_g - 50$  K, 但考虑到聚合物中的去耦效应, 这个关系式不再成立),  $\sigma_{\infty} = 1$ , 为高温极限下的离子电导率(S/cm),  $B$  为离子传导活化能相关的拟合参数。对  $\sigma_{DC}$  与温度的倒数作拟合曲线, 如图 9 所示, 从拟合结果中获得  $\sigma_{\infty}$ ,  $B$  和  $T_0$  三个参数的值, 结果列于表 4 中。

表 4 交联型聚三唑盐薄膜的离子导电性能  
Table 4 Ion-conducting properties of the cross-linked polytriazolium membranes

Sample	$\sigma_{DC}$ at 30°C / (S/cm)	$B/K$	$T_0/K$	$\sigma_{\infty}/(S/cm)$
1	$2.94 \times 10^{-5}$	1549	125	0.176
2	$7.21 \times 10^{-6}$	1615	139	0.135
3	$6.27 \times 10^{-6}$	1529	149	0.127
4	$4.31 \times 10^{-6}$	1519	150	0.087
5	$1.64 \times 10^{-6}$	1610	151	0.102

### 3.6 交联型聚三唑盐的气体渗透能力

采用恒压变体积法研究该交联型聚三唑盐薄膜对于 CO<sub>2</sub> 的渗透能力, 气体的渗透性  $P$  通过下式计算:

$$P = \frac{qL}{At\Delta p} \quad (2)$$

式中,  $A$  为气体透过的有效面积( $\text{cm}^2$ ),  $L$  为膜厚( $\text{cm}$ ),  $\Delta p$  为膜两边气压差(Pa),  $t$  为渗透时间(s),  $q$  为气体组分渗透量( $\text{cm}^3$ )。1 barrer =  $10^{-10} \text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ 。

二氧化碳和氮气的选择性  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$  通过下式计算:

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{O}_2} = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{O}_2} \quad (3)$$

式中,  $P_{\text{CO}_2}$  和  $P_{\text{N}_2}$  分别为膜对 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的渗透性。

表 5 交联型聚三唑盐薄膜的 CO<sub>2</sub> 渗透性和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择透过性  
Table 5 CO<sub>2</sub> permeability and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of the cross-linked polytriazolium membranes

Sample	$P_{\text{CO}_2}/\text{barrer}$	$P_{\text{N}_2}/\text{barrer}$	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> selectivity, $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$
1	550.4	28.5	19.3
2	445.1	23.7	18.8
3	469.3	26.8	17.5
4	426.8	18.3	23.3
5	314.4	18.0	28.6

交联型聚三唑盐薄膜的 CO<sub>2</sub> 渗透性和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择透过性结果列于表 5。可以看出, 五种薄膜对 CO<sub>2</sub> 的渗透性为 314.4~550.4 barrer, 随 BADPE 添加比例增加, CO<sub>2</sub> 渗透性逐渐下降, 这是因为相对于苯环, 醚键对 CO<sub>2</sub> 的亲合力更强, 但对 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的选择性逐渐上升, 这是

因为烷基链对其产生影响<sup>[18]</sup>, 随 DPPTMEG 添加比例上升, 更多的由烷基和醚键组成的长链结构会降低  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择性, 这也遵循典型的交换定律。与文献[9,19]中的数据比较, 结果如图 10 所示。本研究制备的由端炔基聚四氢呋喃单体制备的薄膜对  $\text{CO}_2$  的渗透能力处于较高的水平, 一是由于醚键对  $\text{CO}_2$  的亲合力很高, 二是因为主链中含有的苯环结构能够增强  $\text{CO}_2$  的吸收, 三是因为独特的 TFSI<sup>-</sup> 阴离子对  $\text{CO}_2$  的渗透性较好<sup>[20]</sup>。尽管本研究制备的聚三唑盐薄膜的渗透性能没有达到 Robeson's 上界, 但揭示了聚三唑盐薄膜在气体分离领域的潜在应用前景, 通过 1,3-偶极环加成反应和后续的烷基化及阴离子置换反应, 可引入更多样的链结构和阴离子, 有望制得性能更好的聚三唑盐薄膜。

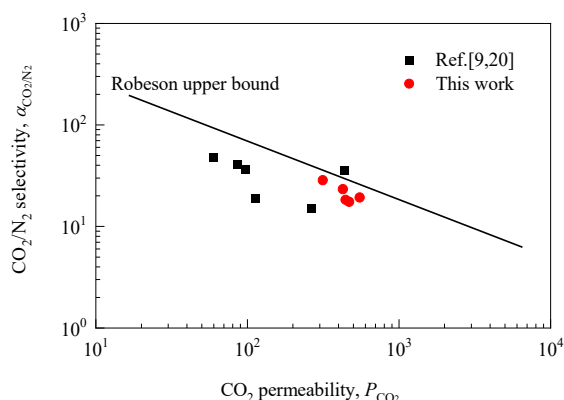


图 10 交联型聚三唑盐薄膜气体渗透能力与文献数据的对比  
Fig.10 Comparison of the gas transport properties of the cross-linked polytriazolium membranes with the literature data

## 4 结 论

本研究首先合成了端炔基聚四氢呋喃(DPPTMEG), 并与联苯二苄叠氮(BAMDB)、交联剂和双酚 A 二炔丙基醚(BADPE)合成了高离子电导率及  $\text{CO}_2$  渗透性的交联型聚三唑盐薄膜, 得到以下结论:

(1) 薄膜的拉伸强度逐渐增加, 最高为 1.70 MPa, 断裂伸长率随 DPPTMEG 添加比例降低而逐渐提高, 最高可达 136.8%, 常温储能模量也有明显的提升, 30 °C 的储能模量最高可达到 2.10 MPa。

(2) 该交联型聚三唑盐薄膜的玻璃化转变温度  $T_g$  在 -42~13 °C 之间, 随 DPPTMEG 添加比例降低而逐渐提高。  $T_{d10}$  均高于 270 °C, 有着良好的热稳定性。

(3) 30 °C 下该薄膜直流电导率高达  $2.94 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ , 随 BADPE 添加比例提升而下降。

(4) 该交联型聚三唑盐薄膜具有优良的  $\text{CO}_2$  渗透能

力, 随 BADPE 含量增加,  $\text{CO}_2$  渗透能力由 550.4 barrer 下降到 314.4 barrer, 而  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  的选择性由 19.3 上升至 28.6。

## 参考文献

- [1] Moderhack D. Cleavage of 1,2,3-triazolium ions with nucleophiles [J]. Liebigs Annalen der Chemie, 1989, (12): 1271–1274.
- [2] Moderhack D, Daoud A. 1,2,3- and 1,2,4-triazolium salts, pyrazoles, and quinoxalines from diarylnitrilimines and isocyanides: a study of the scope [J]. Journal of Heterocyclic Chemistry, 2003, 40(4): 625–637.
- [3] Mudraboyina B P, Obadia M M, Sood R, et al. 1,2,3-triazolium based poly(ionic liquid)s with enhanced ion conducting properties obtained through a click chemistry polyaddition strategy [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(4): 1720–1726.
- [4] Flachard D, Serghei A, Fumagalli M, et al. Main-chain poly(1,2,3-triazolium hydroxide)s obtained through AA+BB click polyaddition as anion exchange membranes [J]. Polymer International, 2019, 9: 1591–1598.
- [5] Obadia M M, ColliatDangus G, Debuigne A, et al. Poly(vinyl ester 1, 2, 3-triazolium)s: a new member of the poly(ionic liquid)s family [J]. Chemical Communications, 2015, 51(16): 3332–3335.
- [6] Hou X, Wang Z Y, Zheng Z Q, et al. Poly(ionic liquid) electrolytes for a switchable silver mirror [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(22): 20417–20424.
- [7] Abdelhedi-Miladi I, Montarnal D, Obadia M M, et al. UV-patterning of ion conducting negative tone photoresists using azide-functionalized poly(ionic liquid)s [J]. ACS Macro Letters, 2014, 3(11): 1187–1190.
- [8] Obadina M M, Mudraboyina B P, Serghei A, et al. Reprocessing and recycling of highly cross-linked ion-conducting networks through transalkylation exchanges of C–N bonds [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(18): 6078–6083.
- [9] Tan W Q, Zhang J J, Luan F, et al. Synthesis, characterization and antifungal evaluation of novel 1,2,3-triazolium-functionalized starch derivative [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 101: 845–851.
- [10] Zhou X, Obadia M M, Venna S R, et al. Highly cross-linked polyether-based 1,2,3-triazolium ion conducting membranes with enhanced gas separation properties [J]. European Polymer Journal, 2016, 84: 65–76.
- [11] Dimitrov-Raytchev P, Beghdadi S, Serghei A, et al. Main-chain 1,2,3-triazolium-based poly(ionic liquid)s issued from AB+AB click chemistry polyaddition [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013, 51(1): 34–38.
- [12] Wu J H, Chen J, Wang J F, et al. Synthesis and conductivity of hyperbranched poly(triazolium)s with various end-capping groups [J]. Polymer Chemistry, 2016, 7(3): 633–642.
- [13] Wu J H, Chen J, Wang J F, et al. Branched 1,2,3-triazolium-functionalized polyacetylene with enhanced conductivity [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2016, 37(24): 2017–2022.
- [14] Li H F, Wang C F, Liao X J, et al. Hybrid triazolium and ammonium ions-contained hyperbranched polymer with enhanced ionic conductivity [J]. Polymer, 2017, 112: 297–305.
- [15] Antoniu I, Serghei A, Espuche E, et al. 1,2,3-triazolium-based linear

- ionic polyurethanes [J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8: 5148–5156.
- [16] Robeson L M. The upper bound revisited [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320(1/2): 390–400.
- [17] Rault J. Ageing of glass: role of the Vogel–Fulcher–Tamman law [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, 15(11): S1193–S1213.
- [18] Sun X J, Zhang M, Guo R Q, et al. CO<sub>2</sub> facilitated transport performance of poly(ionic liquid)s in supported liquid membranes [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(1): 104–111.
- [19] Zhang C, Zhang W, Gao H, et al. Synthesis and gas transport properties of poly(ionic liquid) based semi-interpenetrating polymer network membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 528: 72–81.
- [20] Matthew G C, Miyuki Masuda, William M, et al. Phosphonium-based poly(ionic liquid)s membranes: the effect of cation alkyl chain length on light gas separation properties and ionic conductivity [J]. *Journal of Membranes Science*, 2016, 498: 408–413.