

# 聚全氟三嗪的合成研究

## II. 2-三氟甲基-4,6-二(4'-碘-2'-氧杂六氟丁基)-1,3,5-三嗪的聚合研究\*

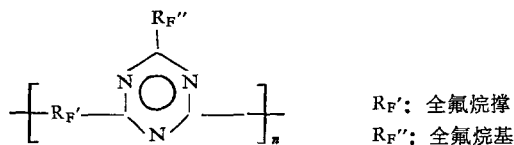
黄维垣 黄炳南 胡昌明

(中国科学院上海有机化学研究所)

### 摘 要

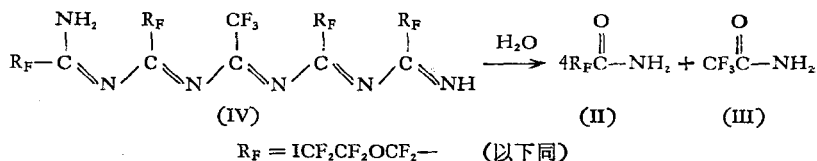
本文研究三嗪单体 I 的纯化和聚合,粗品单体含有化合物 II, III 和 IV 等杂质,可用低温结晶并经氧化铝短柱过滤的方法除去. I 在金属汞存在下,经紫外线照射,在溶剂中或无溶剂情况下聚合. 所得聚合物 V 具有较好的耐热性能,其主链上几乎不存在未成环的薄弱链节. V 的平均分子量为  $1.33-2.0 \times 10^4$  (聚合度为 27-42),在氮气中失重 10% 时的温度为  $340^\circ\text{C}$ .

聚全氟烷撑三嗪是一种特种橡胶,由全氟烷撑桥链连接三嗪环,并以全氟烷基为第三取代基组成<sup>[1]</sup>:



全氟三嗪聚合物具有优越的抗热及抗氧化性能,因而对它的研究兴趣至今十分浓厚<sup>[2-4]</sup>.

前文<sup>[5]</sup>指出三嗪单体 2-三氟甲基-4,6-二(4'-碘-2'-氧杂六氟丁基)-1,3,5-三嗪 (I) 中的微量杂质主要为 5-碘-3-氧杂八氟戊酰胺 (II), 三氟乙酰胺 (III) 及化合物 IV. 实验表明先水解化合物 IV 为 II 和 III 然后再进行分离.



II 和 III 的沸点与单体 I 的相近,不能用简单的分馏进行分离. 这些酰胺杂质在  $-10^\circ$  至  $-30^\circ\text{C}$  静置时大部分可从单体中析出并滤去,经这样低温结晶处理后的单体通过一根填

\* 1983年1月27日收到. 本文曾在第二十八届 IUPAC 高分子会议(美国 Amhers, Mass, 1982年7月17日)上报告.

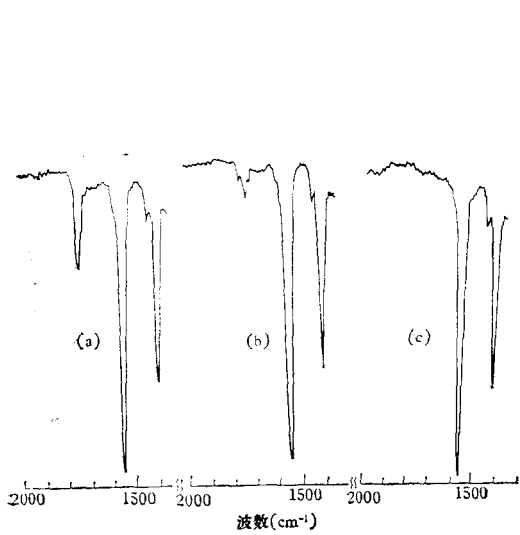


图1 三种不同方法纯化的单体 I 的 IR 图

- a. 分馏提纯 b. 分馏及低温过滤纯化;  
c. 分馏、低温过滤及氧化铝短柱吸附纯化

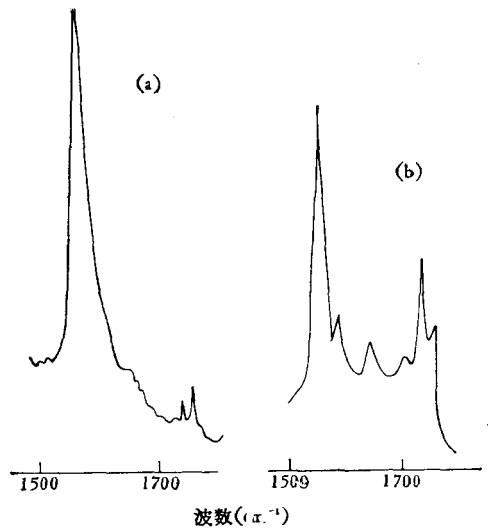
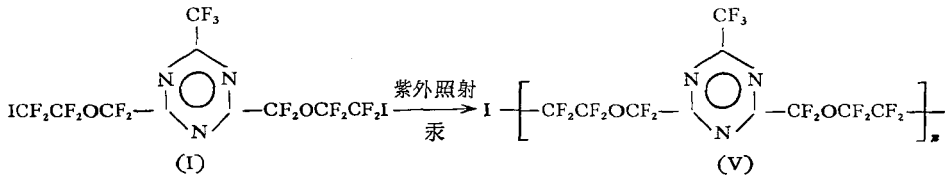


图2 聚合物 V(a) 与先聚合后成环法合成的聚合物样品 (b) 的 IR 图

充氧化铝的短柱可获得高纯度的化合物 I (见图 1)。

单体 I 的聚合是在石英容器中,金属汞存在下经紫外线照射进行的,聚合后有碘化汞生成。在聚合物 V 的  $^{19}\text{F}$ -NMR 中出现  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$  新吸收峰,且端基  $-\text{CF}_2\text{I}$  的吸收强度大幅度降低,测量这两组峰的面积比可估算出聚合物 V 的平均分子量为  $1.33-2.0 \times 10^4$  (D. P. = 27-42),这与用碘的端基分析结果颇为一致,而另一样品用 VPO 法测量其平均分子量为  $1.33 \times 10^4$  (D. P. = 27)。



氟碳溶剂如 2-三氟甲基-4,6-二(2'-氧杂-1'-三氟甲基七氟戊基)-1,3,5-三嗪, FC-75 及全氟三丁胺都能作为 I 的聚合溶剂。用此法制备的聚合物的 IR (见图 2a),与先聚合后成环法<sup>[6]</sup>合成的聚合物样品的 IR (图 2b),相比,在聚合物 V 中未成环链节所显示的吸收( $1600-1700\text{cm}^{-1}$ 附近)强度要低得多。

纯的聚合物 V 为浅黄色橡胶状固体,不溶于苯、乙醇、氯仿、冰乙酸和 2,2,3,3-四氟丙醇,而溶于许多有机溶剂如六氟苯,乙酸乙酯、乙酸异戊酯和丙酮等。它具有较好的耐热性能,在氮气中,当升温速度为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  时,起始失重温度为  $290^\circ\text{C}$ ,而 5% 失重温度为  $315^\circ\text{C}$ ,10% 失重温度为  $340^\circ\text{C}$ 。

## 实 验

沸点值均未经校正,红外光谱在 Carl Zeiss Specord 75IR 型仪上测定。 $^{19}\text{F}$  核磁共振

波谱是用 Varian XL-200 型, 200 兆赫及 EM-360 型, 60 兆赫仪器测定. 热失重用 Shimadzu Seisokosho TGA-30 热天平测定. 色谱仪为上海 102-G, 氢火焰鉴定器, 固定液为 Apiezon grease M (15%). X-光荧光光谱用 Rigaku-Denki KG-3 仪器测定. VPO 分析在 Knauer New Model 型蒸气压渗透仪上进行.

### 化合物 IV 的水解

在 50 毫升三颈瓶中放入 16.4 克由分馏法得到的粗品三嗪 I<sup>[5]</sup> (b. p. 95—96°C/1.0 毫米), 10 毫升四氢呋喃及 10 毫升蒸馏水. 此混合物在激烈搅拌下回流 1 小时, 逐除溶剂后加入 20 毫升苯, 残留的水通过苯的共沸蒸馏除去, 然后在少量五氧化二磷存在下蒸馏余下的液体得到 15.2 克无色馏液, 沸点 95—96°C/1.0 毫米, 此馏液用薄板层析 (Merck Kieselgel 60G 作为吸附剂, 正己烷与氯仿体积之比为 2:1 的混合溶剂为展开剂) 证明已无化合物 IV 存在<sup>[5]</sup>.

### II 和 III 从 I 中的低温结晶

15.2 克上述单体 I 于锥形瓶中保持 -20°C 过夜, 即析出针状结晶并尽快滤去. 重复操作 3—4 次, 滤液经 IR 证明在 1740cm<sup>-1</sup> 处仅显示很弱的吸收峰, 表明大部分酰胺杂质 II 和 III 已去除 (见图 1a 和 b).

### I 的氧化铝短柱纯化

在长度为 200 毫米、内径为 8 毫米的玻璃管中填以 2.4 克活化的酸性氧化铝. 将上述滤液直接通过柱子而不用洗脱剂, 当液体大部分通过柱子后, 为了收集残留在柱子中的少量液体, 可用水泵适当抽吸. 所得滤液经真空分馏得到 11.8 克无色液体, 沸点为 95—96°C/1.0 毫米. 经纯化的单体 I, 气相色谱分析为单峰, IR 中 1740cm<sup>-1</sup> 处无吸收峰 (见图 1c), 可用于聚合.

### 有溶剂时单体 I 的聚合

单体 I 和溶剂在使用前经氮气气氛中蒸馏, 汞系经稀硝酸、丙酮洗涤后真空升华提纯. 在长度为 150 毫米, 内径为 15 毫米的石英管中装入 7.3 克单体 I, 10 毫升汞以及 18 毫升 2-三氟甲基-4,6-二(2'-氧杂-1'-三氟甲基七氟戊基)-1,3,5-三嗪. 石英管通过一根软管接到外冷凝器, 管子水平放在振荡器上并扎牢. 500 瓦高压汞灯 (上海 GGZ-500) 平行距离反应器 6 厘米. 聚合在紫外光照射, 氮气保护, 石英管不断摇动下进行. 聚合过程中应将石英管转动方向, 以免管壁粘上太多的固体而影响光线射入. 80 小时左右聚合完全, 此时管内混合物变为黑色. 回收溶剂并分离出余下的金属汞, 得到 9.2 克深灰色固体粗聚合物 V.

上述方法同样适用于以 FC-75 或全氟三丁胺为溶剂的聚合反应.

### 无溶剂时 I 的聚合

采用与上述类似的方法, 3.5 克单体 I 和 5 毫升汞, 聚合 72 小时后, 分离得到 5.1 克粗聚合物.

### 在玻璃管中 I 的聚合尝试

在长度为 200 毫米, 内径为 12 毫米的 Pyrex 玻璃管中, 减压封入 3.5 克单体 I 及 5 毫升汞, 采用上述条件, 反应 80 小时, 启封后向管中加入 30 毫升乙酸异戊酯并搅拌回流 8 小时, 趁热滤去不溶解的固体粉末, 滤液除溶剂后减压蒸馏得 1.76 克无色液体, 沸点为

93—96°C/1.0 毫米,其 IR 图及  $^{19}\text{F}$ -NMR 图均证明为未反应的单体 I,在蒸馏残余物中经检测无聚合物。

### 聚合物 V 的真空升华纯化

在 100 毫升圆底烧瓶中放入 3.9 克粗聚合物 V,烧瓶在减压至 0.5 毫米汞柱的同时,加热到 200—250°C 并维持 4 小时。瓶底留下 1.5 克黄色橡胶状固体,可溶于全氟苯、丙酮和乙酸乙酯,其 IR 在 1550 及 1420 $\text{cm}^{-1}$  处出现两个三嗪环的特征吸收峰。产物经 X 光荧光光谱测定无汞及汞盐存在,并经  $^{19}\text{F}$ -NMR 分析和端基碘的元素分析具有平均分子量  $1.9-2.0 \times 10^4$  (D. P. = 40—42)。元素分析: 实测值: 碘: 1.01, 1.47%。

### 聚合物 V 的溶剂提取纯化

粗聚合物 V 5.1 克溶于 25 毫升丙酮,此混合物迴流 4 小时后过滤。滤液除丙酮,残余物在减压至 1 毫米汞柱的同时加热到 180°C 并维持 4 小时,得到 2.1 克黄色橡胶状固体, $^{19}\text{F}$ -NMR 分析和端基元素分析发现其平均分子量为  $1.7 \times 10^4$  左右 (D. P. = 35)。元素分析: 实测值: 碘: 1.37, 1.61%。

### 聚合物 V 的溶剂沉析纯化

0.1977 克粗聚合物 V 溶于无水丙酮,极少量不溶解的固体用细孔砂芯漏斗滤除,当干苯慢慢滴入此滤液时,聚合物 V 成为暗黄色泥浆状物析出,经离心分去上层液体,此泥浆状物减压并维持 60°C 过夜以驱除其中微量溶剂,得到 0.0753 克橡胶状固体,用 VPO 法测定产物的平均分子量为  $1.33 \times 10^4$  (D. P. = 27)。

**致谢** 史观一教授在本工作过程中作了有益的讨论,胡明慧、陈敏霞、傅克洪、乐俊士协助进行 TGA 及 VPO 测定,一并致谢。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Young, J. A., in "Fluoropolymers" Edited by L. A. Wall John Wiley and Sons New York 1972, p 267—289.
- [ 2 ] Rosser, R. W., Korus, R. A., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1980, 18, 136.
- [ 3 ] Cheng, C. H., Rosser, R. W., "Synthesis of Fluoro-Carbonether Triazine Polymers" 183rd ACS National Meeting March 28-April 2, 1982, Las Vegas, Nevada.
- [ 4 ] Rosser, R. W., Psarras, T., *U. S. Pat. Appl.*, 1979, 37, 066., *Chem. Abst.* 92, 95, 419e.
- [ 5 ] 黄维垣,黄炳南,胡昌明,高分子通讯, 1985, (1),
- [ 6 ] Щелгаев, В. Н., *Высокомолек. Соед.*, 1978, B10, 814.

## STUDY ON THE SYNTHESIS OF POLYPERFLUOROTRIAZINE

### II. Study on the Polymerization of 2-Trifluoromethyl-4,6-bis (4'-iodo-2'-oxa-hexafluorobutyl)-1, 3, 5-triazine

Huang Weiyuan, Huang Bingnan and Hu Changming  
(*Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica*)

#### ABSTRACT

The purification and polymerization of the monomer I were studied. Crude I contained compounds II, III and IV as impurities, which were removed by low temperature crystallization followed by filtration through a short alumina column. The monomer I was polymerized by UV-irradiation in the presence of Hg with or without solvent. Polyperfluorooxaalkyl triazine V thus obtained showed good thermal stability. In the main chain of the polymer there was no weak unit of uncyclized ring. polymer V had an average molecular weight of *ca.*  $1.33-2.0 \times 10^4$  (D. P.=27-42) and the temperature of 10% weight loss in nitrogen was 340°C.