

研究简报

聚氯代苯基喹噁啉和苯基喹噁啉共聚物的研究*

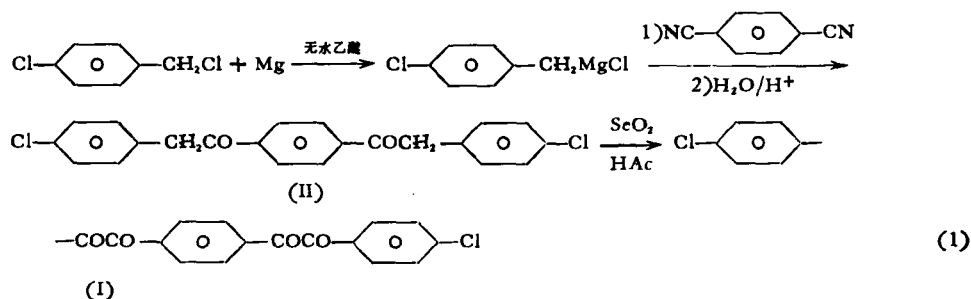
孙 猛 陈文基 金瑚珍 杨玉良

(复旦大学化学系)

聚苯基喹噁啉(PPQ)是一类线型的热塑性耐高温芳杂环高分子化合物^[1]。为了提高它们的使用温度,首先要提高 T_g 。通常分子中引入一个氯原子,每克分子的内能约增加3—4 kcal。我们用格氏反应,合成了含氯四羰基单体的中间体1,4-双(对氯苯乙酰基)苯,再经氧化得到含氯四羰基单体1,4-双(对氯苯乙二酮)苯^[2],将它与3,3'-二氨基联苯胺,3,3',4,4'-四氨基二苯醚在间-甲酚中进行缩聚,得到了含氯非醚及含氯单醚的PPQ。其 T_g 分别比粘度相近的相应不含氯的PPQ高20℃和50℃以上。达到了在侧苯基对位引进极性基团来增加大分子间极性以提高 T_g 的目的。研制共聚物也是为了调整 T_g ^[3]。

1. 单体合成

(1) 1,4-双(对氯苯乙二酮)苯(I)参照文献[4]合成,其反应式:



(I)m.p. 273—274℃,文献[2]271.5—275.5℃;元素分析:计算值C 64.25(%),H 2.94(%),实验值:C 64.60(%),H 2.69(%);质谱分析分子量:计算值:411.24,实验值:410。
(II)元素分析:计算值:C 68.94(%),H 4.21(%),Cl 18.50(%),实验值:C 68.97(%),H 4.25(%),Cl 18.32(%)

(2) 1,4-双(苯乙二酮)苯(III) $\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCO}-\text{C}_6\text{H}_4$ 我们按文献[5]方法在氧化时采用了DMSO/HBr代替 SeO_2 ^[6]合成, m. p. 126—127℃,文献值[5]: 125—126℃。

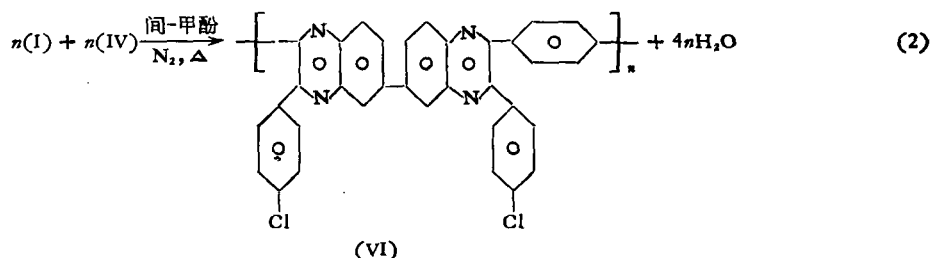
(3) 3,3'-二氨基联苯胺(IV) m. p. 174—176℃,文献值^[7] 179—180℃。按文献[4]法提纯。

(4) 3,3',4,4'-四氨基二苯醚(V)m. p. 151—152℃ 文献值^[8]: 149.5—151.0℃,用蒸馏水重结晶。

* 曾在1980年全国高分子学术论报告会上宣读;1980年9月16日收到;胡凤英、杨兴海、贺增贵、唐成法等同志参加部分工作。

2 聚合物的合成

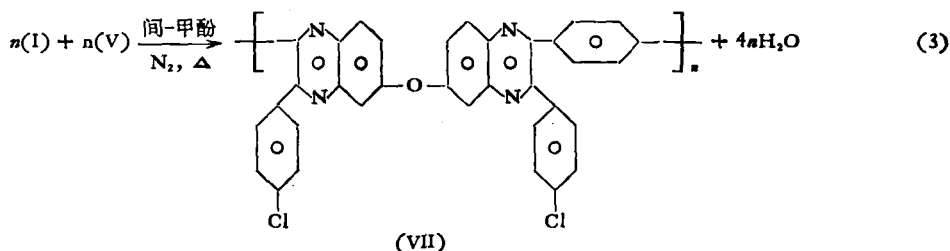
用间-甲酚为溶剂,在温和的条件下一步合成^[9],含氯非醚 PPQ 反应式:



(VI) 为三种异构体的混合物,聚合时因为单体 (I) 在室温溶解度极低,反应温度较高时才能得到粘度比较高的聚合物。

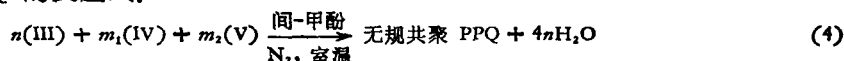
称取 10.00 mmol(I) 和 10.20 mmol(IV) 放入 50ml 三颈瓶中,加入 30ml 间-甲酚,在 N_2 保护下,预热到 160°C 左右(油浴加热),并在此温度下搅拌 4—6 小时,得到棕色粘稠的聚合物溶液, $\eta_{sp}/c = 1.4\text{dl/g}$ (25°C , 0.5% 间-甲酚)

含氯单醚 PPQ 反应式:



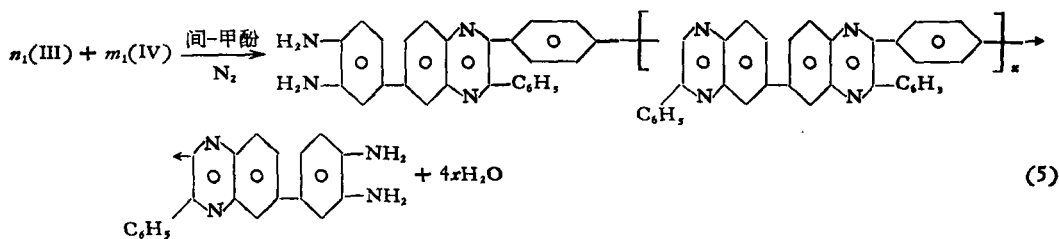
(VII) 也是三种异构体的混合物,聚合方法同(2)

无规共聚 PPQ 的反应式:

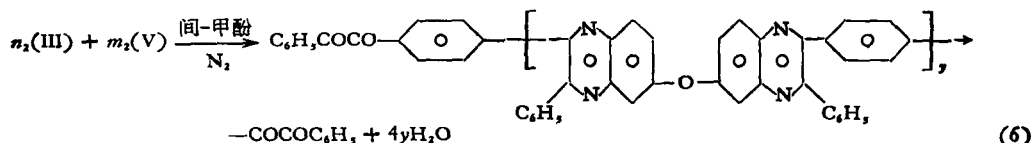


n, m_1, m_2 为克分子数, $n = m_1 + m_2$, m_1 和 m_2 可以用任意比例,本文的比例为 $m_1:m_2 = 4:1$,聚合方法与一般的 PPQ 法相同。

嵌段共聚 PPQ 反应式:



胺端基非醚苯基喹啉齐聚物 ($m_1 > n_1$)



酮端基单醚苯基喹啉齐聚物 ($n_2 > m_2$)



n_1, n_2, m_1, m_2 为克分子数, 若 $n_1 > m_1$, (5) 式就得到酮端基齐聚物; $n_2 < m_2$, (6) 式只生成胺端基齐聚物。本文配比为: 嵌段共聚物中非醚重复单元和单醚重复单元约 4:1, 聚合方法按文献[3], 得棕色粘稠的嵌段聚合物溶液, $\eta_{sp}/c = 1.4 \text{ dl/g}$ 25°C, 0.5% 间-甲酚。共聚物的 T_g 比单醚 PPQ 的 T_g 高得多, 见表 1。

3. 聚合物性质的测定

表 1 列出了含氯 PPQ 和共聚 PPQ 的 T_g 、 T_D 以及抗张强度。

表 1 PPQ 的热和力学性质

名 称	$\eta_{sp}/c(\text{dl/g})^a)$	$T_g(^{\circ}\text{C})^b)$	$T_D(^{\circ}\text{C})^c)$	抗张强度 (kg/cm^2)	伸长(%)
含氯非醚 PPQ	1.4	380	523	1017	11.5
含氯单醚 PPQ	1.4	361	510	831	11.8
无规共聚 PPQ	1.3	336	536	1150	7
嵌段共聚 PPQ	1.4	358	550	1223	9
非醚 PPQ	3.1	372 ^{b)}	550	1320	
单醚 PPQ	1.7	290	500	1121	

a) 25°C, 0.5% 间-甲酚; b) $\eta_{sp}/c = 1.2-1.4 \text{ dl/g}$ (25°C, 间-甲酚) 的非醚 PPQ T_g 约为 350°C 左右; c) 非醚和单醚 PPQ 试样为薄膜碎片, 以失重 1% 时的温度为 T_D , 其余试样为粉状物, 以失重为 4% 时的温度为 T_D 。

表 2 是三类芳杂环高聚物耐水解性能的研究结果。

表 2 三类芳杂环高聚物耐水解性能

名 称	试 验 条 件			结 果
	50% KOH 溶液 煮沸(h)	36% 盐酸溶液 煮沸(h)	335°C 高压水 中(h)	
含氯非醚 PPQ	40	24	48	薄膜仍有耐 折, 但颜色加深, 尤其是酸煮后。 涂层完好。
含氯单醚 PPQ	40	24	48	
无规共聚 PPQ	40	24		
嵌段共聚 PPQ	40	24		
非醚 PPQ	40	24	48	
聚均苯四甲酰亚胺 聚苯并咪唑	< 10 min 分解 1h 薄膜变碎片	1h 薄膜成碎片		

a) 试样为薄膜; b) 试样为不锈钢片上的 PPQ 涂层。

用无规共聚 PPQ 制成的复合漆包线在 100°C 水中浸泡 90 天以上, 100°C 时测得的绝缘电阻仍大于 $10^9 \Omega/\text{m}$ 。表 3 是共聚 PPQ 的电性能。

表 3 共聚 PPQ 的电性能^{a)}

名 称	$\eta_{sp}/c^c)$ (dl/g)	表面电阻 (Ω/cm^2)	体积电阻 (Ω/cm^3)	介电常数 (10^6 Hz)	介电损耗 (10^6 Hz)
无规共聚 PPQ ^{b)}	1.3	$2.4 \times 10^{16-17}$	$3 \times 10^{13-16}$	2.9	8.3×10^{-3}
嵌段共聚 PPQ ^{b)}	1.4	$1.9 \times 10^{16-17}$	$2.8 \times 10^{13-16}$	2.9	8.5×10^{-3}

a) 25°C 测定; b) 均为 4:1 (非醚和单醚比); c) 25°C, 0.5% 间-甲酚。

参 考 文 献

- [1] Mergenrother, P. M., *Polym. Eng. Sci.*, **16** 303(1976).
- [2] AD-A039083(1976).
- [3] Hergenrother, P. M., *Applied Polymer Symposia*, **22**, 57(1973).
- [4] 复旦大学化学系高分子教研组耐高温合成材料研究小组等, 复旦学报, **2**, 39 (1976).
- [5] Ogliaruso, M. A., Soholoff, L. A. and Becker, E. I., *J. Org. Chem.*, **28**, 2725(1963).
- [6] 芦凤才等, 高分子通讯, 1980 (8), 146.
- [7] Vogel, H. and Marvel, L. S., *J. Polym. Sci.*, **50**, 529(1961).
- [8] Foster, R. and Marvel, C. S., *J. Polym. Sci.*, **A3**, 419(1965).
- [9] Hagnaner, G. L. and Mulligon, G. D., *Macromolecules*, **6**(4), 477(1973).

STUDY ON CHLORINATED POLYPHENYLQUINOXALINES AND COPOLYMERS OF PHENYLQUINOXALINES

Sun Meng, Chen Wenji, Jin Huzhen and Yang Yuliang

(Department of Chemistry, Fudan University)

ABSTRACT

This paper describes a new series of polyphenylquinoxaline (PPQ). The starting material, para-bis(p-chlorophenylglyoxaloyl)benzene(CPGB) was prepared via Grignard reaction. Chlorinated polyphenylquinoxaline was then obtained through cyclocondensation reaction of 3,3'-diaminotenzidine(DAB) and 3,3', 4,4'-tetramino-diphenyl ether (TAPE) with CPGB. They have higher T_g than that of PPQ itself. Block and random copolymers of PPQ were prepared by the reaction of DAB and TAPE with 1,4-bis(phenylglyoxaloyl)benzene(PGB) in m-cresol at room temperature. These polymers and copolymers exhibit higher thermoxidative stability, and excellent high-temperature resistance even in the presence of water.