

綜 述

主鏈中含杂环結構的高分子化合物

王 葆 仁

(中国科学院化学研究所)

提高高分子化合物耐热性的途径之一,是在高分子主链中引入环状结构以增加高分子链的刚性。比如聚酯的研究早在1930年左右即由 Carothers 开始,但是他所合成的聚酯都是脂族的,它们是液体或低熔点的固体,不能作为材料使用。到1950年涤纶和1957年聚碳酸酯相继在工业上有了生产,聚酯才成为重要的合成纤维和塑料的原料。这两种高分子在主链中都含有苯环结构;它们都具有比较高的熔点。

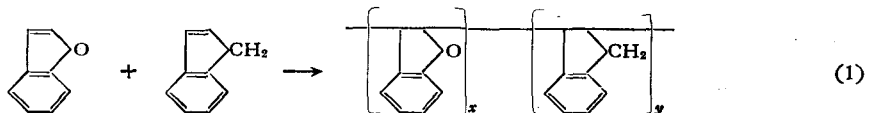
不仅把苯环引入主链可以提高高分子的耐热性,脂环和杂环的引入也可以有同样的效果。而在合成方面,主链中含有杂环结构的高分子的制备,除了可以从含有杂环的单体进行聚合以外,还可以从不含杂环的单体在聚合过程中形成杂环。而要在聚合过程中形成苯环,到现在还没有适当方法。利用双烯环化聚合虽然可以形成主链中含脂环的高分子,但是适宜的双烯单体本身就不易合成。

杂环化合物的另一特性,是它们一般比脂环及苯环化合物更为耐氧化和耐化学试剂,这必然也使含杂环的高分子具有这些特性。

因此,近年来对主链含杂环的高分子进行了大量的工作。现在按照杂环系统的先后次序,将文献上发表的比较重要的有关这方面的研究成果综合的予以介绍*。

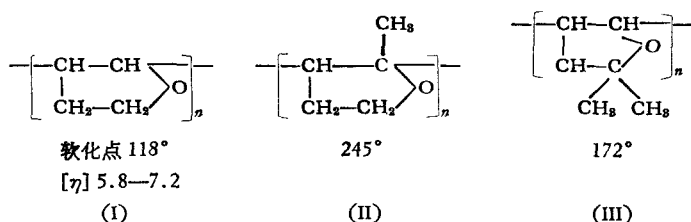
一、五元一杂体系

五元杂环含有一个杂原子的有三个体系——吡咯、呋喃和噻吩。高分子化合物主链中含有呋喃环结构的早已得到应用。从煤焦油馏分制得的“蒽-氧蒽树脂”,就是蒽和氧蒽的共聚物:



近年来, Barr, Rose^[1] 用三氟化硼在无水的情况下使一些二氢呋喃聚合,得到下列聚合物:

* 本文所列的高分子化合物,以主链中含有比较稳定的以 N, O, S 为杂原子的杂环结构的为限,含有内酯,内酰胺,内酐等,或是含有 Si, B, P 等原子的环,以及螯合型的环型高分子,均未列。搜集的文献截至1964年止,部分的也有1965年发表的。



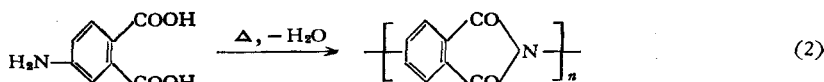
在噻吩系统中, Bruce 等^[2]以无水三氯化铁或四氯化锡使噻吩聚合, 得到浅棕色粉状聚合物。他们还使下列两种并噻吩在酸性催化剂下聚合, 从前者得浅绿色聚合物, 从后者得浅红色聚合物。它们的结构, 都没有肯定, 性能也没有叙述。



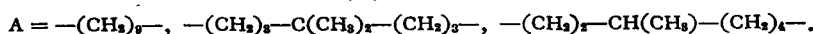
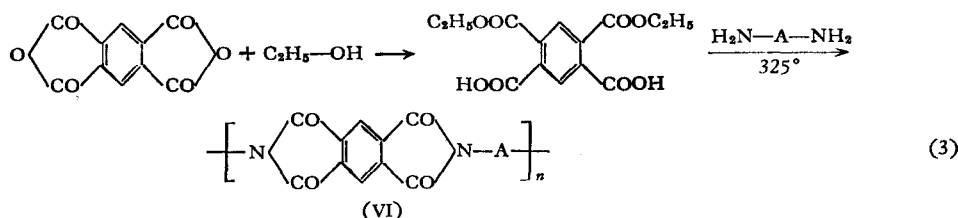
重要的是含有吡咯环的聚合物——聚酰亚胺。

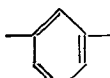
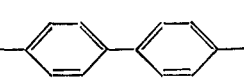
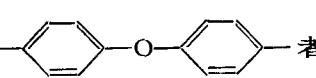
(一) 聚酰亚胺

第一个聚酰亚胺是 Bogert, Renshaw^[3]所发现的, 他们把 4-氨基苯二甲酸或其二甲酯加热, 就失去水或甲醇得到聚合物:



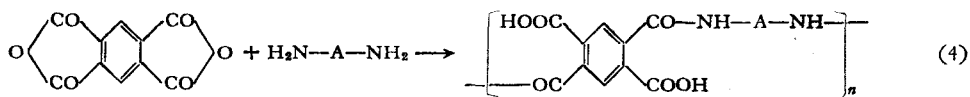
专利文献^[4]中, 首先报告应用均苯四甲酸二酐(简称均苯二酐)先行酯化, 再与脂族二胺反应, 得到可以挤注成型的聚合物, 它们耐热性能很好。



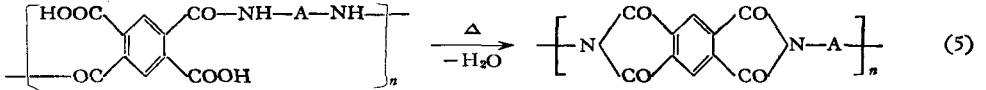
Jones 和同工作者^[5]改用芳族二胺与均苯二酐反应, 得到十二种性能良好的聚酰亚胺。作者等以 (VI) A = , ,  者

为例, 测定了它们的失重, 表明这些聚合物的耐热性能都很好。

Bower, Frost^[6]也研究了二十多种芳族二胺和均苯二酐的反应。作者等发现在把均苯二酐加到二胺的溶液中, 当这两种反应物达到等当量时, 溶液粘度达到最高值。此时发生第一步反应, 生成聚羧基酰胺:



所用溶剂,一般是二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砷(DMSO)、甲基四氢吡咯酮(NMP)等。此时如果所用二胺是脂族的,就可以继续脱水生成聚酰亚胺:

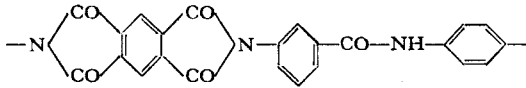
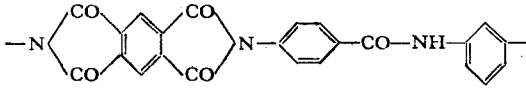
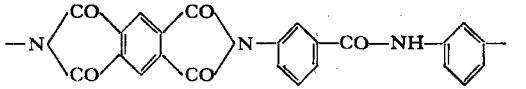
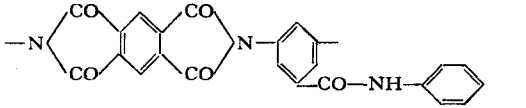
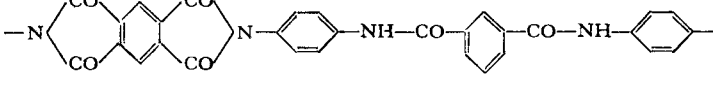
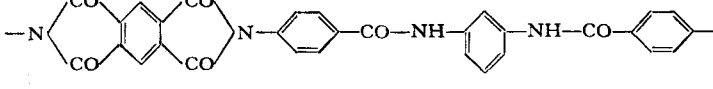
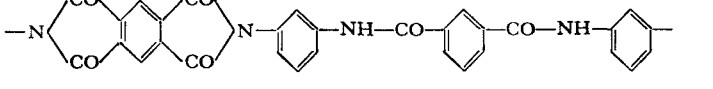
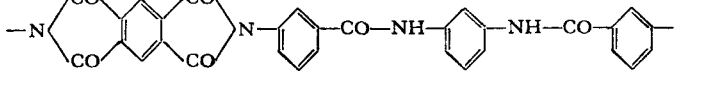
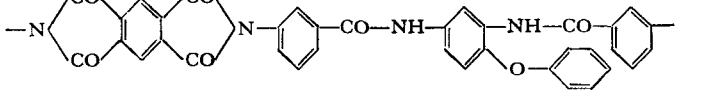
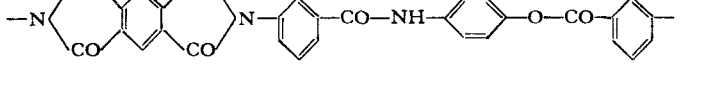
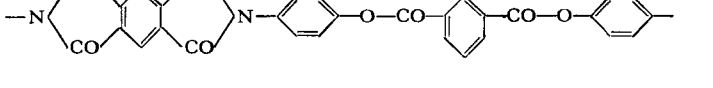
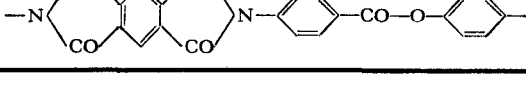


由于脂族聚酰亚胺溶解性较好,生成的聚酰亚胺可以用常法从它们的溶液制成薄膜。如果所用二胺是芳族的,在反应到聚羧基酰胺阶段,就要把它先行成膜,脱水反应要在成形后进行。因为芳族聚酰亚胺都是不溶不熔的;如果反应持续到(5)的阶段就无法加工成形。这些聚酰亚胺薄膜的热稳定性很好,不少的膜在空气中加热于325℃,400小时,失重只在10%以下,并具有很好的弹性韧性。它们的性能列于表1。

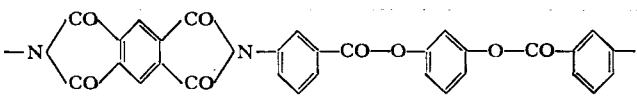
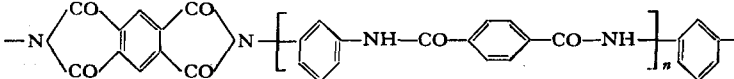
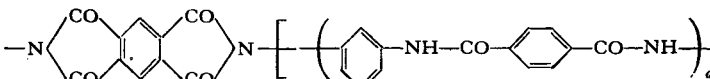
表1 聚均苯四甲酰亚胺薄膜的耐热性能^[6]

聚 合 物 (重 复 链 节)	膜 的 性 质	在 325℃ 时失重%			
		100 小时	200 小时	300 小时	400 小时
	脆	3.3	4.3	5.0	5.6
	柔	2.2	3.6	5.1	6.5
	柔	3.3	4.0	5.2	6.6
	柔	3.4	3.8	5.1	7.2
	柔	4.8	5.8	6.8	7.9
	脆	9.4	12.9	14.7	16.8
	脆	5.7	8.4	11.9	12.1
	柔	16.1	26.2	31.0	36.0

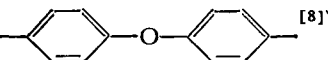
续 表 1

聚 合 物 (重 复 链 节)	膜 的 性 质	在 325°C 时失重%			
		100 小时	200 小时	300 小时	400 小时
	柔	4.3	7.8	10.8	11.9
	柔	2.0	4.2	6.9	9.8
	柔	3.2	6.5	9.8	11.2
	不成膜	—	—	—	—
	柔	6.9	9.4	14.4	20.4
	柔	6.0	9.2	12.5	15.6
	柔	6.8	8.1	10.5	13.2
	柔	6.2	8.3	14.0	20.3
	柔	24.1	31.5	38.6	44.3
	柔	12	17	21	27
	柔(收缩)	3.6	6.7	10.9	15.0
	脆	3.3	5.5	7.6	9.7

续表 1

聚 合 物 (重 复 链 节)	膜 的 性 质	在 325°C 时失重%			
		100 小时	200 小时	300 小时	400 小时
	脆	9.5	13.3	17.3	22.7
	柔	6.7	16.5	29.8	—
	柔	8.5	22.4	44.4	—

作者等还用低分子量的含有两个氨基为端基的聚酰胺或聚胺酯作为二胺, 再与均苯二酐合成聚酰亚胺; 表 1 中最后两个高分子就是这一类聚酰胺——酰亚胺。

Amborski^[7] 研究 du Pont 公司的 H-薄膜 (即 VI, R = ^[8]) 的耐辐照性能。1—5 mil (1/1000 英寸) 的薄膜在经受 19 r (伦) 辐照后无显著变化。膜的性质如下:

比 重	抗张强度 PSI × 10 ⁸			弹性模量 PSI × 10 ⁸		延 伸 %	
	23°	200°	500°	23°	200°	23°	200°
1.4	25	15	5	400	250	70	90
熔 点	零 强 温 度	玻 璃 化 温 度	收 缩 %, 300°	抗 有 机 溶 剂			
无	815°	>500°	0.5	无 溶 剂			

体电阻, log 电阻, 25°, 50% RH 欧姆-厘米

18

200°

13—14

表面电阻, log 电阻欧姆, 500 伏

量不出

1000 伏

17

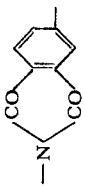
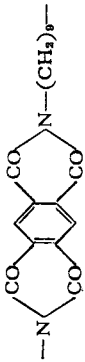
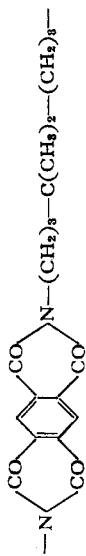


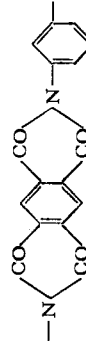
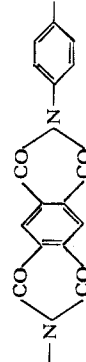
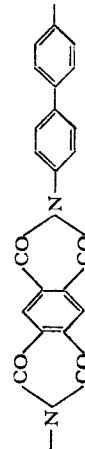
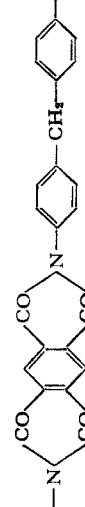
击穿电压 1 mil 厚, 20°, 60 周, 伏/mil

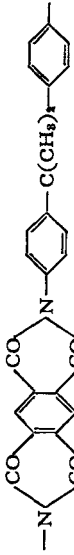
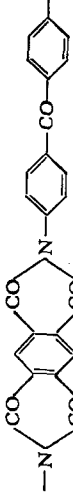
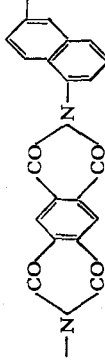
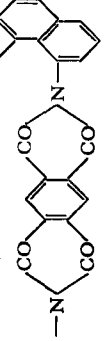
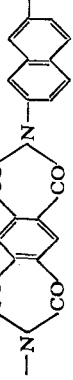
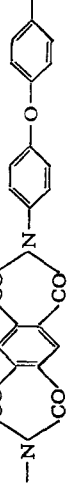
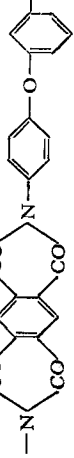
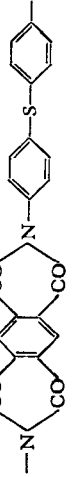
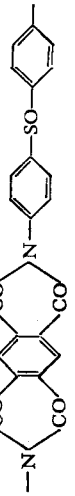
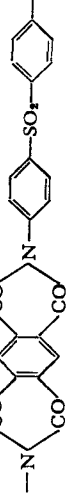
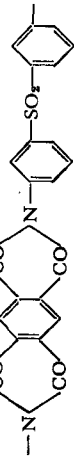
7000

从上面可以看出聚酰亚胺是一类很有发展前途的材料, 它们的耐热性能、抗氧化性能、耐辐照性能、介电性能和力学性能都很好。可能使用的途径包括薄膜、纤维、绝缘漆、胶粘剂等方面*。最近 Sroog 等^[9] 总结了他们在这方面的工作。

* 本文付印前, 看到 S. D. Bruck, Polymer (London) 6, 319 (1965), 文中报告将 H-薄膜经真空热处理, 可得比电导为 10⁸ 欧姆⁻¹ 厘米⁻¹ 的半导体。

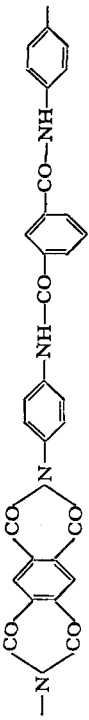
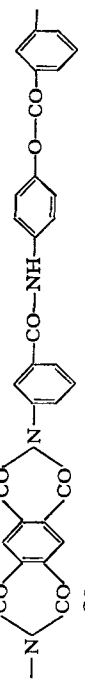
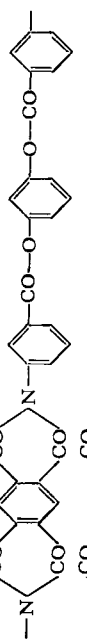
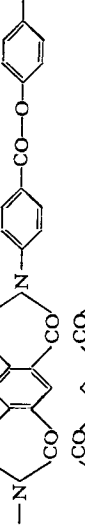
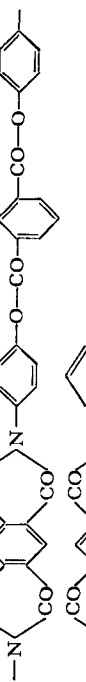
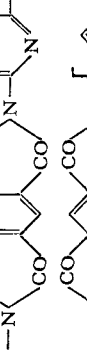
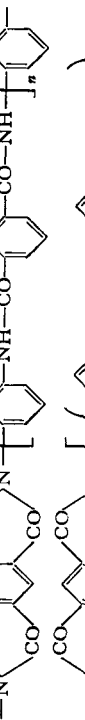
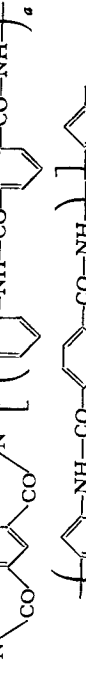
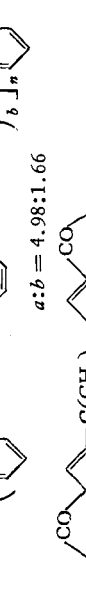
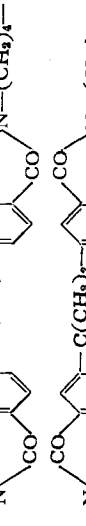
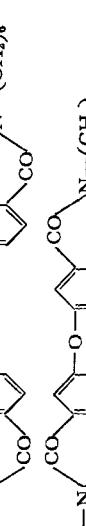
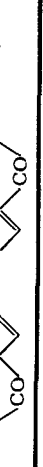
表 2 聚酰亚胺的性能

聚 合 物 (重 复 链 节)	合 成 反 应	η_{inh}	溶 剂	文 献
	(2)			[3]
	(3)			[4]
	(3)			[4]
	(3)			[4]
	(5)	1.5—1.8	甲酚	[4]
	(5)	1.19	DMAC, 硫酸	[5][6][9]
	(5)	0.5	硫酸	[5][9]
	(5)	3.22	DMAC, 发烟硝酸	[5][6][9]
	(5)	1.86	DMAC, 硫酸	[5][6][9]

	(5)	1.48	DMAC, 硫酸	[6][9]
	(5)			[5]
	(5)			[5]
	(5)			[5]
	(5)			[5]
	(5)	2.45	DMAC, 发烟硝酸	[5][6][9]
	(5)	1.31	DMAC	[6]
	(5)	1.83	DMAC, 发烟硝酸	[6][9]
	(5)			[5]
	(5)	>0.3	硫酸	[5][9]
	(5)	0.5	硫酸	[9]

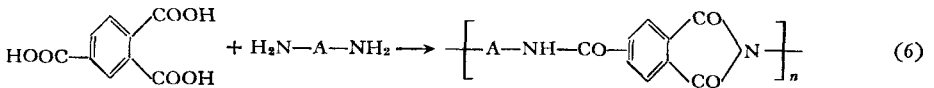
续表 2

聚合物 (重复链节)	合成反应	η_{inh}	溶剂	文献
	(5)	1.55	DMAc	[6]
	(5)	2.20	DMAc	[6]
	(5)	1.18	DMAc	[6]
	(5)	2.19	DMAc	[6]
	(5)	1.29	DMAc	[6]
	(5)	1.07	DMAc	[6]
	(5)	0.54	DMAc	[6]
	(5)	1.48	DMAc	[6]
	(5)	1.48	DMAc	[6]

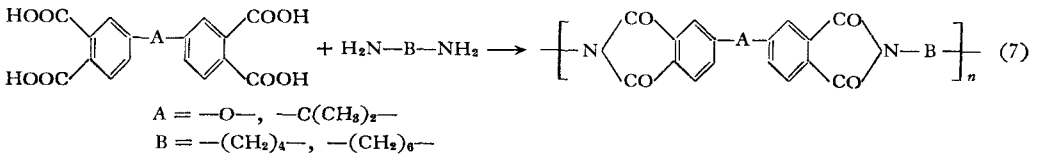
	(5)	1.46	DMAC	[6]
	(5)	1.22	DMAC	[6]
	(5)	0.78	DMAC	[6]
	(5)	1.21	DMAC	[6]
	(5)	0.93	DMAC	[6]
	(5)			[5]
	(5)	1.16	DMAC	[6]
	(5)			[6]
	(5)	1.21	DMAC	[6]
	(7)			[10]
	(7)			[10]
	(7)			[10]

$a:b = 4.98:1.66$

Jones 等^[5]利用相似的反应以苯三甲酸与二胺缩合,得到聚酰胺——酰亚胺:

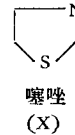
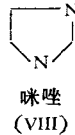
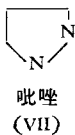


除了均苯二酐以外专利文献上^[10]还报告了用在两个苯环上具有四元酸的聚酰亚胺的合成:



二、五元二杂体系

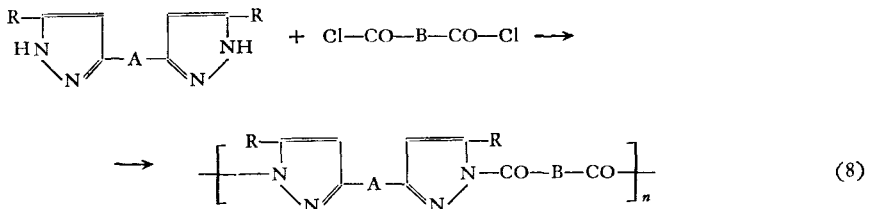
五元杂环含有两个杂原子的体系分为 1:2 及 1:3 两类。目前研究得比较多的高分子化合物主链中含有 1:2 体系的杂环有吡唑系 (VII); 含有 1:3 体系的有咪唑 (VIII)、噁唑 (IX) 及噻唑 (X) 三个体系:



(一) 聚 吡 唑*

合成聚吡唑*有两种方法: 第一种方法是以含有吡唑结构的单体进行缩聚反应, 第二种方法是在缩聚过程中形成吡唑环。

在第一种方法中, Коршаков 和同工作者^[11]用二吡唑作为二元胺, 与二元酰氯在吡啶存在下进行溶液缩聚, 得到 1,1'-位聚吡唑:



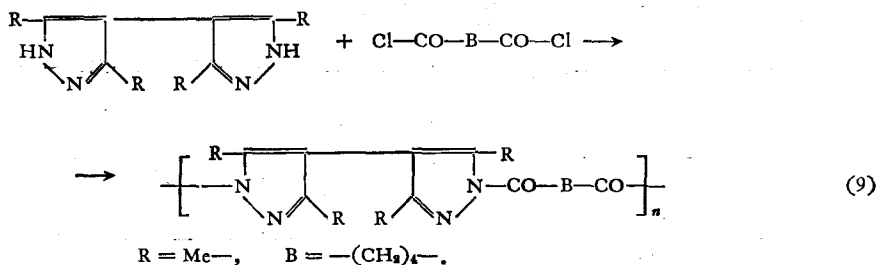
R = Me-, Ph-.

A = $-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$.

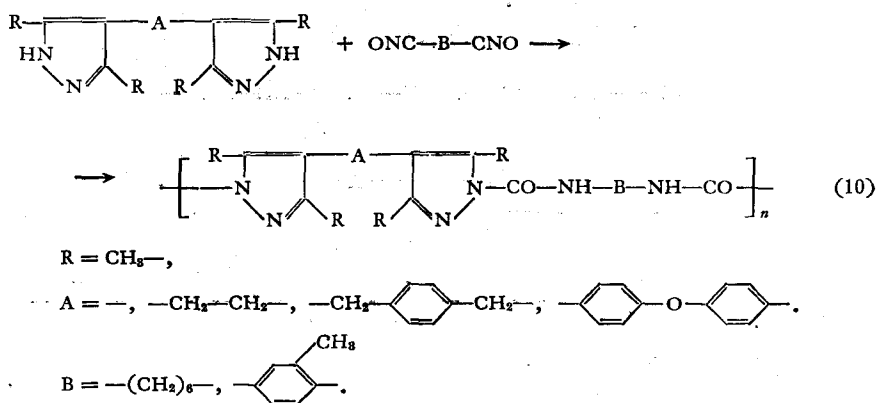
B = $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$.

* 本文中“聚吡唑”为“主链含有吡唑环的聚合物”的简称, 以下各章的简称均仿此。作为系统命名并不妥当。

或

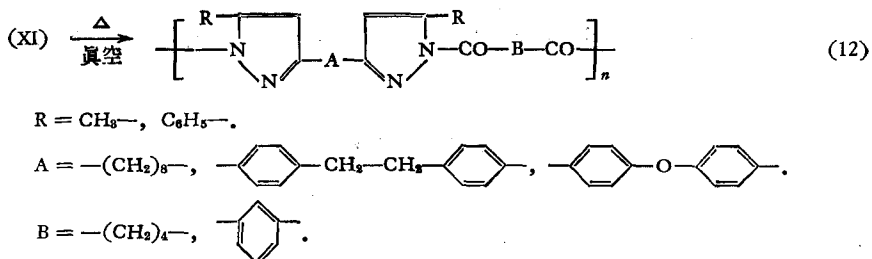
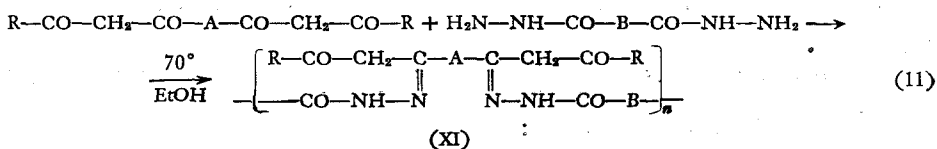


作者等还用二异氰酸酯与二吡啶进行反应, 得到含吡啶环的聚脲^[12]:



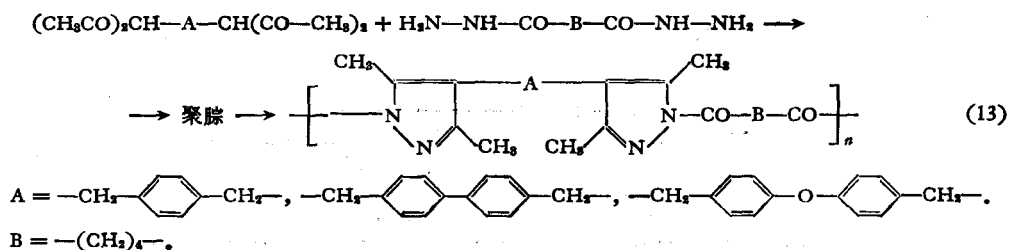
反应(10)可在溶剂中或在熔融态进行。从甲苯二异氰酸酯所得聚合物, 其熔点并不比从己二异氰酸酯制得的有显著提高。产物的耐热性不高, 在 200° 时失重达 40%。

在第二种方法中, Коршак 等^[13,14] 用四酮与二元酰肼先在水乙醇中反应生成聚脲(XI)。聚脲在真空中加热, 即进一步脱水, 形成含有吡啶环在 3, 3'-位相连而在 1, 1'-位酰胺化的聚酰胺:



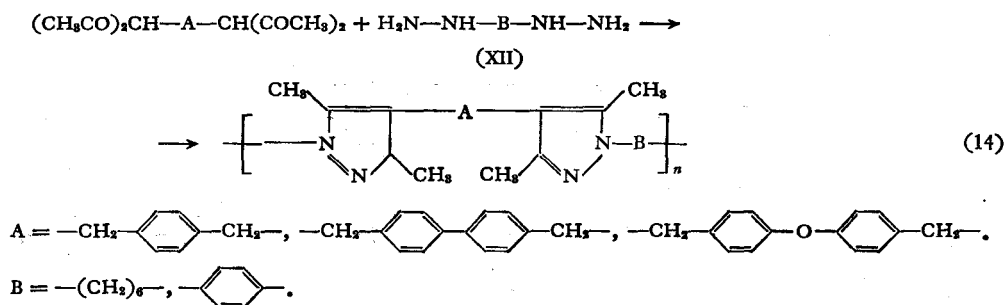
所得产物均为粉末状, 分子量约在 4000 左右。它们与硫酸作用, 在半小时内不发生变化, 时间较长则发生磺化; 以 25% 氢氧化钾煮沸 12 小时后, 主链遭到破坏。

应用另一类四酮——支链四酮，Korshak 等^[15] 按照上述同样方法，得到二个吡唑环在 4,4'-位相连而在 1,1'-位酰胺化的聚酰胺：



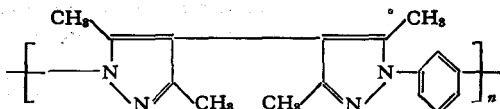
产物的熔点都比前一类为低。

Korshak 等^[12] 还用炔二肼 (XII) 代替二元酰肼合成了聚吡唑：



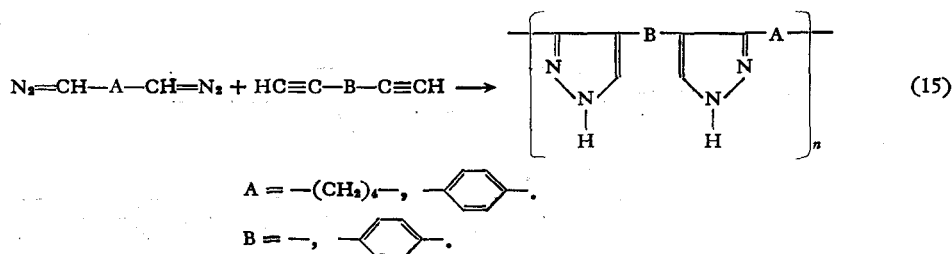
反应时所用溶剂不同，产物的性质有些差异，以在六氢吡啶中产物的熔点和分子量最高*。

Schaefer, Bertram^[16] 利用相同方法，制得下列聚吡唑：



为黑色粉末，在硫酸、DMF、DMSO 中均不溶解，只微溶于甲酸 (2%)。到 400° 不失重，450° 分解。

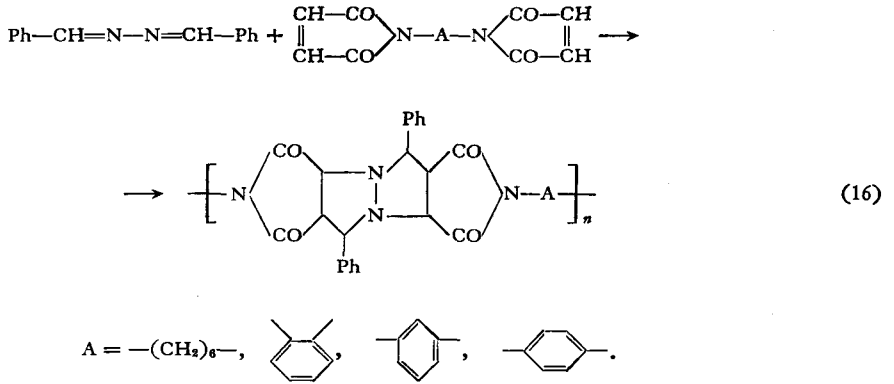
合成吡唑环的另一途径是以重氮烷与炔类加成，Korshak 等^[17] 用二重氮烷与二炔在乙醚中室温放置，得到下列聚吡唑：



它们都是粉末状，分子量可达 10000 左右*。

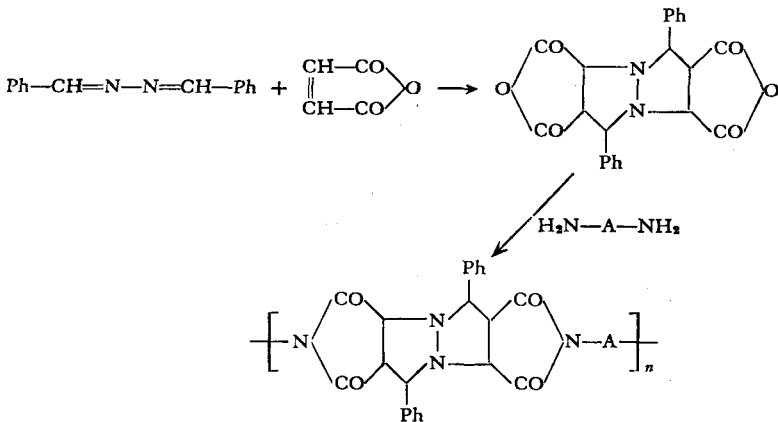
* 本文付印时，看到 V. V. Korshak, E. S. Krongauz, A. Berlin, J. Polymer Sci. A3, 2425 (1965) 一文，内容与参考文献 [11—15, 17] 中所述基本上相同。

Still, Anyos^[18] 研究下列加成反应, 得到一系列具有吡唑环复杂体系的高分子化合物, 它们同时也是聚酰亚胺:



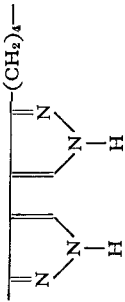
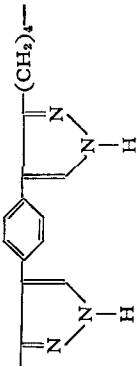
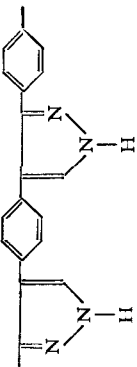

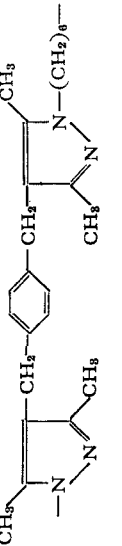
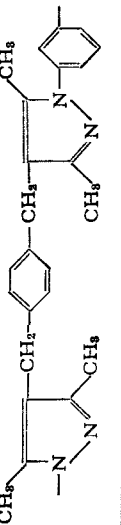
产物分子量约在 3500 左右, 对酸稳定, 以 10% 氢氧化钾回流十小时, 即完全水解*。

* 本文付印前, 看到 J. K. Still, R. A. Morgan, J. Polymer Sci. **A3**, 2397 (1965) 一文。他们用下列方法制得 $\text{A} = -(\text{CH}_2)_6-$, $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$, 两种高分子:



缩聚反应可直接进行, 也可以通过二甲酯法[见反应(3)]。

表 3 聚吡唑的性能

聚 合 物 (重 复 链 节)	合 成 反 应	熔 点, °C	η_{inh}	溶 剂	文 献
	(15)	350—370	0.2	甲酚, DMF	[17]
	(15)	440	0.3	甲酚	[17]
	(15)	>550	0.24	甲酚	[17]
	(14)	—	2.0	甲酸	[16]
	(14)	156—174	0.25	甲酚	[12]
	(14)	262—5	0.148	甲酚	[12]

	(14)	141—6	0.076	甲酚	[12]
	(14)	118—124	0.12	甲酚	[12]
	(14)	122—140	0.086	甲酚	[12]
	(9)	65—66	0.6	甲酚	[11]
	(8)(12)	62—92, 100—120	0.11	甲酚, DMF, 硫酸, 甲酸	[9][11][12]
	(8)(12)	198—210, 180—200, 230—300	0.12, 0.14	甲酚, DMF, 硫酸	[11][15]
	(8)(12)	218—225, 233—243	0.12, 0.14	甲酚, DMF, 硫酸, 甲酸	[13][14]
	(8)(12)	214—240, 260—280	0.08, 0.12	甲酚, DMF	[11][14]

续表 3

聚合物 (重复链节)	合成反应	熔点, °C	η_{inh}	溶剂	文献
	(8)	250—290	0.09	甲酚	[11]
	(12)	150—6, 228—230	0.08, 0.1	硫酸, 甲酚, CHCl_3 — CHCl_3	[15]
	(8)(12)	210—220, 240—250	0.08, 0.1	甲酚, DMF, 硫酸, 甲酚	[11][13][14]
	(12)	130—144, 245—256	0.15, 0.18	硫酸, 甲酚	[15]
	(10)	230—246	0.258	甲酚, DMF	[12]
	(10)	230—276	0.16	甲酚, DMF	[12]
	(10)	208—215	0.144	甲酚, DMF	[12]
	(10)	260—272	0.128	甲酚, DMF	[12]

	(10)	220—235	0.16	甲酚, DMF	[12]
	(10)	210—254	0.148	甲酚, DMF	[12]
	(16)*	315	0.24, 0.91*	DMF	[18]*
	(16)	310	0.195	DMF	[18]
	(16)*	450d.	0.13, 0.10*	DMF	[18]*
	(16)	360d.	0.30	DMF	[18]

* 本文付印时看到 J. K. Stille, R. A. Morgan, J. Polymer Sci. A3, 2397 (1965) 一文, 用不同方法制得这两种高分子。

参 考 文 献

- [1] D. A. Barr, J. B. Ross, J. Chem. Soc. 3766 (1954).
- [2] J. Bruce, F. Challenger, H. B. Gibson, W. E. Allenby, J. Inst. Petroleum 34, 226 (1948).
- [3] M. T. Bogert, R. R. Renshaw, J. Am. Chem. Soc. 30, 1140 (1908).
- [4] B. P., 570,858; 627,205; 762,152; U.S.P., 2,710,853; 2,900,369. Fr. P., 1,239,491.
- [5] J. I. Jones, F. W. Ochynski, F. A. Rackley, "Report of the National Chemical Laboratory, D.S.I.R.", H. M. Stationary Office, London, 1961; Chem. & Ind. 38, 1686 (1962).
- [6] G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci. A1, 3135 (1963).
- [7] L. E. Amborski, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 2, 189 (1963).
- [8] Chem. Week, June 17, 46 (1961).
- [9] C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Olivier, J. Polymer Sci. A3, 1373 (1965).
- [10] U. S. P., 2,731,447.
- [11] В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, А. П. Грабникова, Высокомол. соед. 6, 1087 (1964).
- [12] В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Т. Я. Смирнова, Высокомол. соед. 6, 1195 (1964).
- [13] В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, В. Е. Шеина, Изв. АН, ОХН, 1281 (1964).
- [14] В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, ДАН 149, 602 (1963).
- [15] В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Высокомол. соед. 6, 1078 (1964).
- [16] J. P. Schaefer, J. L. Bertram, J. Polymer Sci. B3, 95 (1965).
- [17] В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, ДАН 152, 1108 (1963).
- [18] J. K. Stille, T. Anyos, J. Polymer Sci. A2, 1487 (1964).

(全文未完, 待續)