

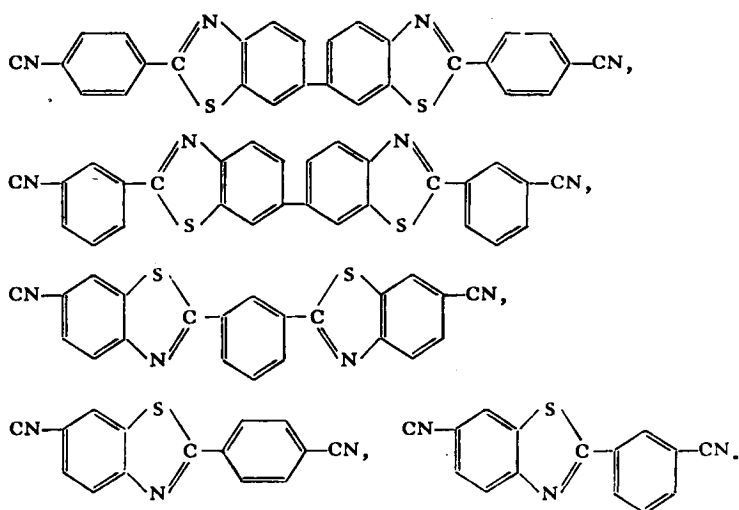
含苯并噻唑环的芳香族二腈的聚合*

黄志镗 王立本 王瑾珍 张淑英

(中国科学院化学研究所)

摘 要

研究了下列含苯并噻唑环的芳香族二腈的环化三聚反应:



通过聚合条件的选择,得到的聚合物在 371℃、在空气中 200 小时的失重约为 15%, 优于一般耐高温高分子, 形变温度可以达到 400℃ 以上。通过红外光谱分析,认为由氰基三聚环化生成了对称三噻环。

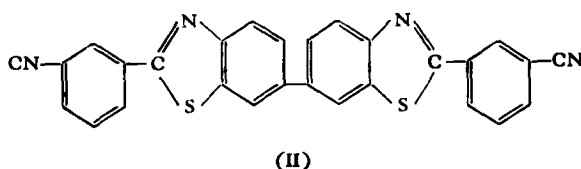
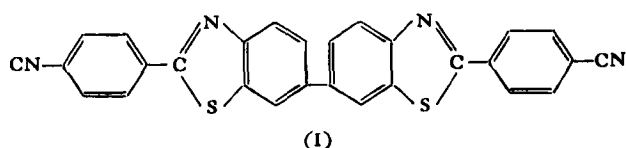
作为耐高温塑料用的高分子既要求有良好的热稳定性和高温下的力学性能,也要有良好的成型工艺性能,这包括:能溶于适当的溶剂,溶液固含量高,粘度低;成型固化的温度和压力尽量低,并要求有一个易于流动的阶段;在成型固化时不放出小分子,以降低制品的孔隙率。我们根据自己的工作实践以及国外的一些发展趋势,认为先合成一种具有耐高温结构并含有能进行加成聚合的基团的单体或低聚物,然后在成型过程中聚合成交联结构,这样得到的高分子有可能满足上述各项要求。

基于上述考虑,我们进行了下述结构设计:对耐温结构的选择,特别是在氧化气氛中的耐高温性能,我们从文献上发现,某些含有硫、氧为杂原子的杂环高分子,在空气中的热重分析表明仍有相当多量的残余物^[1-3],这说明它们具有较好的热氧化稳定性。因此,我

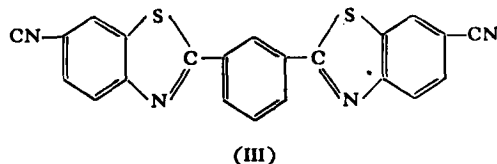
* 1978年10月19日收到。

们选择了苯并噻唑结构。对能进行加成聚合的基团,我们选择了氰基,希望通过氰基的三聚环化反应可得到耐热的对称三噻环^[4]。

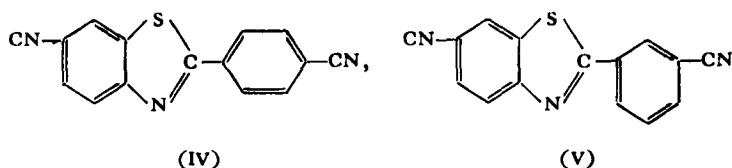
我们合成了若干含苯并噻唑环的芳香族二腈,其中一类是氰基接在取代于苯并噻唑环 2 位的苯基上,如:



另一类是氰基接在苯并噻唑环的苯基上,即在 6 位,如:



第三类是一个氰基接在 2 位的苯基上,另一个接在 6 位,如:



研究了它们的聚合反应及所得聚合物的耐温性能。有关这些工作,我们曾发表过一个简报^[5],本文系一详细报导。

实 验 部 分

二腈的合成: 有关化合物(I)~(V)合成的详细情况将另文报导^[6]。它们的熔点及元素分析列于表 1。

二腈的聚合: 将二腈与一定量的催化剂(如氯化锌)共研混,装入玻璃管中,将玻管封闭,或通氩气置换空气后封闭。置入一定温度的加热炉中,反应一定时间取出。

聚合物中二腈单体含量的测定: 方法见文献[8],但加热温度为 300℃。

聚合物热稳定性的测定: 用恒温下测定失重的方法,测定在空气中进行,因此所测定的结果表示聚合物的热氧化稳定性。测定的温度是 $371 \pm 2^\circ\text{C}$; 样品用量为 50 毫克;样品细度无注明时,皆为通过 160 目筛孔的细粉。在 3 小时称重一次,此时的失重认为是单体及低聚物的含量;然后每隔一昼夜称重一次,作图,比较 100 小时及 200 小时的失重百分率。

聚合物形变温度的测定: 方法同文献[8]。

表 1 二腈的熔点及元素分析

化合物	熔点(°C)	元 素 分 析 (%)							
		C		H		N		S	
		实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值
(I)	372—4	71.36 71.28	71.48	3.29 3.28	2.98	11.42 11.50	11.91	13.36 13.28	13.63
(II)	343—5	72.12 72.27	71.48	2.99 3.19	2.98	11.50 11.47	11.91	13.56 13.47	13.63
(III)	379—80	67.23 67.35	66.96	2.72 2.82	2.56	14.33 14.43	14.20	16.13 15.96	16.29
(IV)	288—9*	69.04	68.96	2.68	2.70	16.13	16.08	12.51 12.73	12.27
(V)	225—6**	69.38 69.60	68.96	2.68 2.87	2.70	15.85 16.28	16.08	12.30 12.35	12.27

* 文献报导^[7]熔点为 288—9°C.** 文献报导^[7]熔点为 226—7°C.

结 果 与 讨 论

我们参照过去芳香族二腈的聚合工作^[8],以 2.5% 氯化锌为催化剂,对含苯并噻唑环的芳香族二腈进行聚合试探工作。考虑到二腈 (I) 及 (III) 的熔点较高,聚合温度开始用 380°C。测定所得聚合物的热氧化稳定性,发现其热氧化稳定性相当差。改变聚合条件,如降低聚合温度、减少氯化锌用量,或者在测定热氧化稳定性时洗去其中的催化剂,则所得聚合物的热氧化稳定性皆有较大改善,如表 2 所示。在研究联苯二甲腈聚合时,曾同样改变上述条件,对热氧化稳定性的影响是不大的^[8]。这说明较多的氯化锌在较高温度时可能对苯并噻唑环有破坏作用。

表 2 改变聚合条件对二腈 (IV) 的聚合物的热氧化稳定性的影响

聚 合 条 件			371°C 的失重(%)		
氯化锌用量(%)	聚合温度(°C)	聚合时间(小时)	3 小时	100 小时	200 小时
2.5	380	8	9.5	40.7	79.0 (176 小时)
1.0	380	8	10.0	27.0	69.9
2.5	300	20	11.4	17.3	20.8
1.0	300	20	11.0	13.0	15.0
2.5	380	8	8.3*	19.0*	42.6*

* 将样品粉末先以稀酸处理,继以水洗漆除去催化剂。

基于上述结果,由于二腈 (I) 及 (III) 的熔点高,就未对这二种二腈的聚合做进一步工作,而集中于二腈 (II)、(IV) 及 (V)。

二腈 (IV) 的聚合:较详细的研究了聚合条件对所得聚合物热氧化稳定性的影响,聚合条件的改变包括催化剂氯化锌的用量、聚合温度、聚合时间、聚合气氛等,结果见表 3。从表中可以看出,在氩气气氛下聚合,氯化锌用量为 1.0% 时,聚合温度从 300—350°C,对

所得聚合物的热氧化稳定性影响较小。仅是将聚合温度提高到 380℃ 时, 其热氧化稳定性才明显下降。氯化锌用量为 1.5%, 聚合温度为 300—320℃ 时, 所得聚合物的热氧化稳定性亦是较好的。但将氯化锌用量提高至 2.5%, 即使在 300℃ 聚合, 所得聚合物的热氧化稳定性亦明显下降。在相同氯化锌用量及聚合温度时, 则随着聚合时间的增加, 单体及低聚物的含量(3 小时的失重) 逐渐减少, 但除去单体及低聚物后的聚合物的失重速率反而略有增加。

表 3 聚合条件对热氧化稳定性的影响

聚 合 条 件				371℃ 的失重(%)				
氯化锌用量(%)	聚合温度(℃)	聚合时间(小时)	聚合气氛	3 小 时	100 小时	200 小时	聚合物第一个 100 小时的失重	聚合物第二个 100 小时的失重
1.0	300	20	氮气	11.3	13.2	14.3	1.9	1.1
1.0	300	40	氮气	7.5	9.9	11.9	2.4	2.0
1.0	300	80	氮气	6.4	9.3	14.0	2.9	4.7
1.0	320	10	氮气	13.2	15.6	17.7	2.4	2.1
1.0	320	20	氮气	9.5	11.6	13.9	2.1	2.3
1.0	320	40	氮气	8.0	11.4	15.3	3.4	3.9
1.0	320	80	氮气	5.2	10.7	16.4	5.5	5.7
1.0	350	10	氮气	12.2	15.2	17.7	3.0	2.5
1.0	350	20	氮气	7.4	11.9	14.7	4.5	2.8
1.0	380	8	氮气	14.2	20.4	29.3	6.2	8.9
1.5	300	20	氮气	8.2	11.3	15.2	3.1	3.9
1.5	320	20	氮气	7.4	10.9	14.7	3.5	3.8
2.5	300	20	氮气	8.0	13.6	22.9	5.6	9.3
1.0	300	20	空气	11.0	13.0	15.0	2.0	2.0
1.0	300	40	空气	7.8	10.8	13.3	3.0	2.5
1.5	320	20	空气	7.5	13.2	24.5	5.7	11.3
2.5	300	20	空气	11.4	17.3	22.8	5.9	5.5
1.0	380	8	空气	10.0	27.0	69.9	17.0	42.9

在空气存在时聚合, 氯化锌用量为 1.0%, 聚合温度为 300℃ 时, 则对所得聚合物的热氧化稳定性没有影响。但随着氯化锌用量的增加及聚合温度的提高, 空气的存在对聚合物热氧化稳定性的影响愈来愈显著, 这说明氯化锌在较高温度时, 对苯并噻唑环的破坏作用与聚合时空气的存在很有关系。

上面这些事实皆进一步说明了含苯并噻唑环的芳香族二腈用氯化锌为催化剂聚合时, 催化剂用量应少, 聚合温度不宜太高。

测定了所得聚合物的形变温度, 所用的样品可直接是铸塑料再经加工的; 或予聚合至一定程度, 研成细粉, 在 320℃ 模压成型, 再热处理而得, 测得的结果如表 4 所示。从表中可以看出无论是铸塑料还是模压塑料, 它们的形变温度皆随着聚合或热处理温度的提高及时间的增加而有所提高, 这主要是由于进一步交联所致, 而单体及低聚物的减少亦有部分贡献。从这里还可看出, 尽管这二种样品的形成方法不同, 但只要聚合或热处理的条件相似, 它们的形变温度亦是接近的。

此外也测定了二腈(IV)的聚合反应速度, 结果如图 1 所示。图中并与联苯二甲腈的

聚合反应速度作比较。从图 1 可以看出二腈 (IV) 的聚合反应速度要比联苯二甲腈快。

表 4 二腈 (IV) 的聚合物的形变温度

样品形式	聚合或热处理温度(℃)	聚合或热处理时间(小时)	形变温度(℃)
铸 塑 料	300	20	363
	320	20	
	300	80	370
	300	20	399
	320	40	
	300	20	419
	320	20	
	350	20	
模压塑料	320	20	387
	350	20	394
	320	20	421
	350	20	

催化剂除用氯化锌外,也曾用氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。虽然它易催化聚合,但所得聚合物的热氧化稳定性很差(见图 2)。这与联苯二甲腈聚合时所得的结果是一致的,其原因已进行了讨论^[8]。

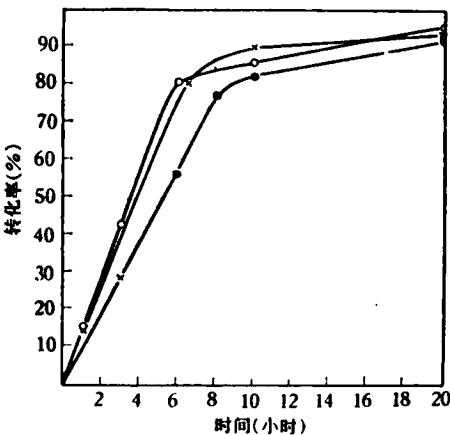


图 1 二腈 (IV) 及 (V) 的聚合反应速度
氯化锌用量: 1%; 聚合温度: 300℃。
—○—(IV); —×—(V);
—●—联苯二甲腈

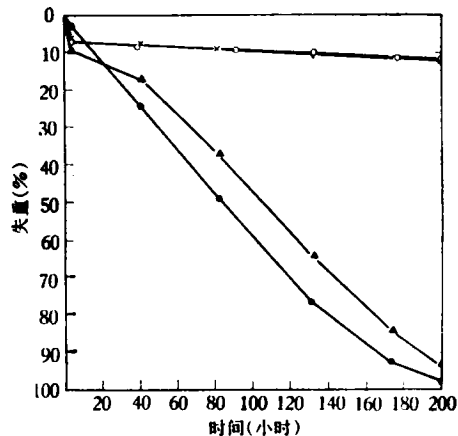


图 2 二腈 (IV) 及 (V) 的聚合物的失重 (371℃)
催化剂用量: 1%; 聚合温度: 300℃; 在氮气氛下聚合。
—○—: (IV), 氯化锌为催化剂, 聚合时间 40 小时;
—●—: (IV), 氯化钴为催化剂, 聚合时间 40 小时;
—×—: (V), 氯化锌为催化剂, 聚合时间 20 小时;
—▲—: (V), 氯化钴为催化剂, 聚合时间 20 小时

二腈 (V) 的聚合: 在二腈 (IV) 聚合工作的基础上,进行了二腈 (V) 的聚合,所得聚合物的热氧化稳定性结果见表 5。从表 5 的结果可以看出,与二腈 (IV) 相比,在同样的聚合条件下,二腈 (V) 的聚合物中单体及低聚物的含量较少,热氧化稳定性亦稍好。

表 5 二腈(V)的聚合物的热氧化稳定性

聚 合 条 件				371℃的失重 (%)		
氯化锌用量(%)	聚合温度(℃)	聚合时间(小时)	聚合气氛	3 小时	100 小时	200 小时
1.0	300	20	氩气	6.9	10.0	12.6
1.0	300	40	氩气	4.6	7.2	10.2
1.0	320	20	氩气	5.0	7.2	9.2
1.0	350	20	氩气	4.1	7.6	9.4

测定了二腈(V)聚合所得铸塑料的形变温度,结果见表6。从表6的结果说明:在相似条件下,二腈(V)聚合物的形变温度比二腈(IV)聚合物的要低。这显然是由二腈(IV)与(V)结构的差异所致,前者一个氰基对位取代,而后者则为间位取代。

以1.0%的氯化锌为催化剂时,二腈(V)在300℃的聚合反应速度亦见图1。由此可以看出二腈(V)的聚合反应速度与二腈(IV)相似,同样的亦要比联苯二甲腈快些。

表 6 二腈(V)的聚合物的形变温度

聚合温度(℃)	聚合时间(小时)	形变温度(℃)
300	40	329
350	20	294
300	20	376
320	20	
350	20	

氯化锌用量: 1%; 在氩气气氛下聚合

二腈(V)用氯化钴为催化剂所得的聚合物的热氧化稳定性亦很差(见图2)。

二腈(II)的聚合: 根据上述二腈(IV)聚合的结果,聚合温度不宜超过350℃,氯化锌用量要少。二腈(II)的熔点为345℃,故我们以1.0%氯化锌为催化剂,在氩气气氛下将二腈(II)在350℃聚合20小时,所得聚合物的热氧化稳定性是较好的。它在371℃、3小时、100小时及200小时的失重分别为0.9、5.6及12.2%。从这个结果也可看出二腈(II)的聚合物中单体及低聚物含量很少。测定所得聚合物的形变温度为300℃。

二腈(IV)及(V)与联苯二甲腈的共聚合: 联苯二甲腈的聚合物的形变温度很高(>450℃),因此若某些芳香族二腈的聚合物的形变温度较低,可与联苯二甲腈共聚以提高形变温度。将二腈(IV)及(V)分别与联苯二甲腈共聚,测定所得共聚物的形变温度,结果如表7。从表中可看出共聚物的形变温度皆有提高,而以(V)所得的共聚物更为显

表 7 共聚物的形变温度

二 腈	聚合温度(℃)	聚合时间(小时)	形变温度(℃)
(IV):联苯二甲腈=2:1	300 320	20 20	397
(IV)	300 320	20 20	363
(V):联苯二甲腈=2:1	300 320 350	20 20 20	460
(V)	300 320 350	20 20 20	376

氯化锌用量: 1.0%; 在氩气气氛下聚合

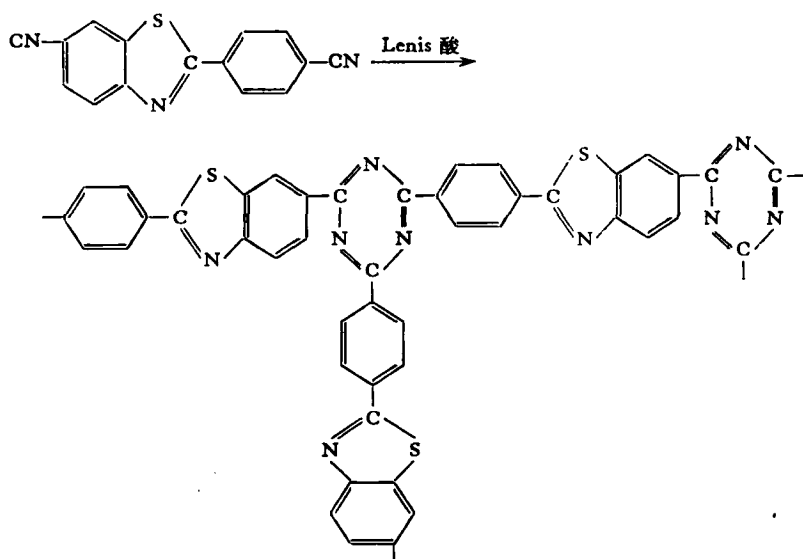
著。

聚合物的结构: 在用红外光谱研究芳香族二腈的聚合物结构时, 我们根据氰基伸缩振动的吸收峰消失, 而在 1510、1360 及 820 厘米⁻¹三个区域出现新的吸收峰, 从而推定在聚合物中形成了对称三嗪环^[6]。测定含苯并噻唑环的芳香族二腈的聚合物的红外光谱, 亦得到同样结果。有关数据见表 8。在这里需要提出的是二腈 (I)、(II)、(III) 及 (V) 分别在 818、831、817 及 830 厘米⁻¹ 皆有强吸收峰, 故聚合物中在 820 厘米⁻¹ 这个区域光谱的解释是值得留意的。

表 8 二腈及其聚合物的有关的红外光谱数据 (厘米⁻¹)

化 合 物	-CN 的 伸 缩 振 动	聚 合 物 中 三 嗪 环 的 特 征 吸 收
(I)	2232	1518, 1373, 823
(II)	2232	1512, 1367, 822
(III)	2233	1518, 1360, 822
(IV)	2232, 2238 (肩峰)	1505, 1354, 823
(V)	2233	1518, 1364, 832

根据以上结果, 我们认为由二腈聚合可以得到含有对称三嗪环的聚合物。而二腈的聚合反应可以下式表示(以 (IV) 为例):



与其它耐高温高分子热氧化稳定性的比较: 二腈 (II)、(IV) 及 (V), 通过聚合条件的选择, 可以得到热氧化稳定性较好的聚合物, 它们在 371°C (700°F) 时在空气中 200 小时的失重约为 10%, 连同单体等的失重约为 15%。为了比较起见, 也测定了其它耐高温高分子及其它耐热材料的热氧化稳定性, 结果见图 3。从图中可以看出含苯并噻唑环的芳香族二腈的聚合物的热氧化稳定性要比联苯二甲腈的聚合物好, 而比聚酰亚胺(制自均苯四酸二酐与二氨基二苯醚)更要好得多。它的热氧化稳定性也比某些碳质材料如碳纤维要好, 而仅次于石墨。

通过上述工作, 我们认为含苯并噻唑环的芳香族二腈的聚合物, 它在 371°C 时空气下

长期的热失重是较小的, 形变温度可高达 400°C 以上, 因此它有可能作耐温 350°C 以上的高分子材料。

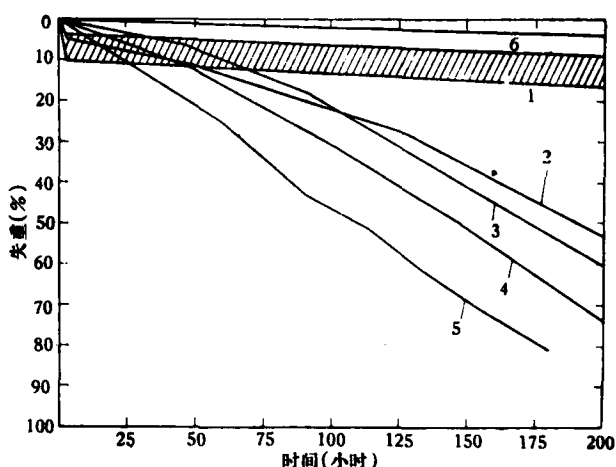


图3 各种材料在 371°C 恒温下的失重

1. 二腈(II)、(IV)及(V)的聚合物(通过160目的粉末)。
2. 联苯二甲腈的聚合物(通过160目的粉末)。
3. 聚酰亚胺薄膜。
4. 聚酰亚胺(80~100目)。
5. 碳纤维。
6. 石墨(细粉)

致谢: 热氧化稳定性由李人力同志测定; 形变温度由章其忠、白婉荣同志测定; 由吴瑶曼同志作红外光谱分析, 谨此致谢。

参 考 文 献

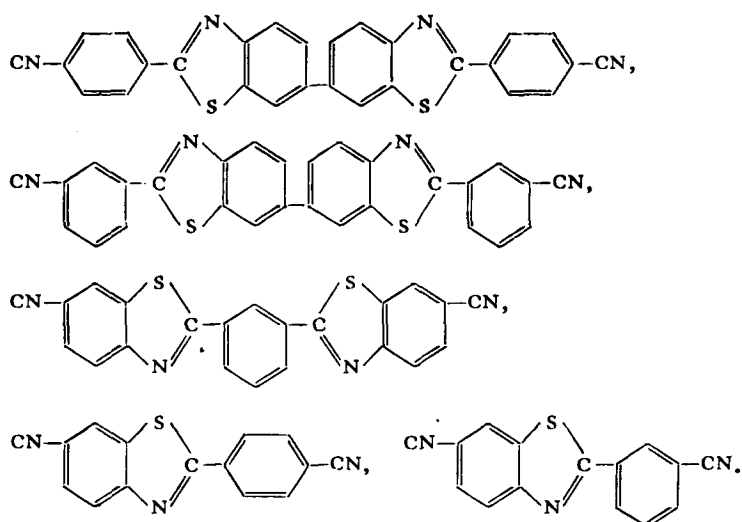
- [1] Kubota, T. and Nakanishi, R., *J. Polym. Sci., Part B*, 2, 655 (1964).
- [2] Hergenrother, P. M., Wrasidlo, W. and Levine, H. H., *J. Polym. Sci., Part A*, 3, 1665 (1965).
- [3] Yoda, N., Kurihara, M., et al., *J. Polym. Sci., Part B*, 4, 551 (1966).
- [4] Anderson, D. R. and Holovka, J. M., *J. Polym. Sci., Part A-1*, 4, 1689 (1966).
- [5] 黄志镗、王立本、王瑾珍、张淑英, 化学通报, 1978 (2) 13.
- [6] 黄志镗、王立本、王瑾珍、张淑英, (待发表).
- [7] Stephens, F. F. and Wibberley, D. G., *J. Chem. Soc.* 3336 (1950).
- [8] 黄志镗、欧玉春, 高分子通讯 1978 (1), 1.

THE POLYMERIZATION OF AROMATIC DINITRILES WITH BENZOTHAIAZOLE RING

Huang Zhi-tang, Wang Li-ben,
Wang Jin-zhen and Zhang Shu-ying
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The cyclotrimerization of following aromatic dinitriles with benzothiazole ring were investigated:



The weight loss of polymers obtained under optimum conditions at 371°C (700°F) in air during 200 hours was about 15%. It was superior than ordinary heat-resistant polymers. Its deformation temperature was above 400°C. The formation of 1,3,5-triazine ring by cyclotrimerization of cyano group was verified by infra-red spectroscopy.