

聚-1, 3, 5-三嗪的合成及性能*

王玉兰 卢凤才

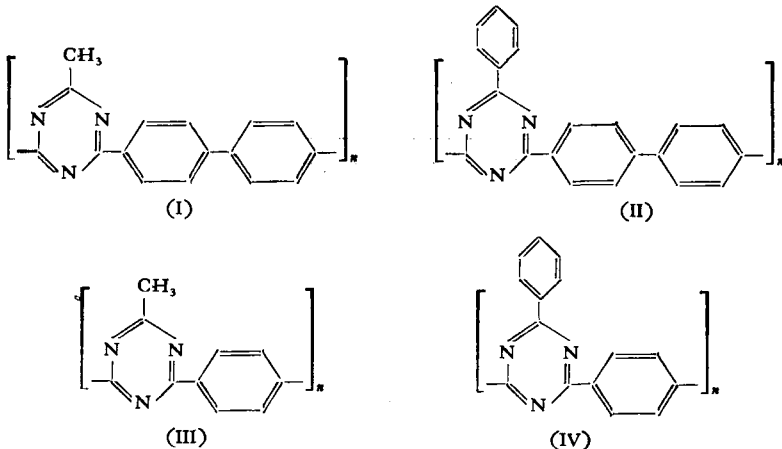
(中国科学院化学研究所)

摘 要

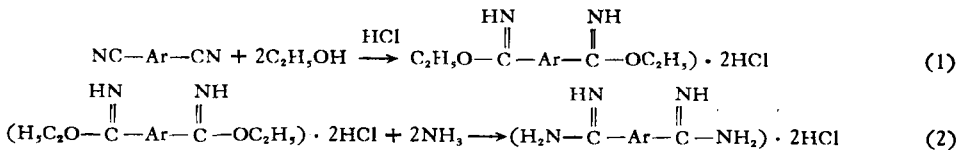
将联苯二脒与苯甲醛或其盐酸盐与乙酸酐进行缩聚反应, 合成了两种新的聚-1, 3, 5-三嗪, 用元素分析、红外光谱、差热分析及热重分析进行了表征, 聚合物的 $\eta_{\text{比粘}}$ 为 0.46—0.56 分升/克 (1% 硫酸, 25°C), 具有良好的耐温性和耐水解性, 也有一定的溶解性, 利用这种聚-1, 3, 5-三嗪和二氯化钼反应, 可以制成新的高分子络合物。

聚-1, 3, 5-三嗪是一种耐高温高分子, 文献报道较多的是不溶不熔的交联聚合物。本文着重合成线型的聚-1, 3, 5-三嗪 (I) 和 (II)。以联苯二脒或盐酸盐为单体, 分别与苯甲醛或乙酸酐缩聚, 得到两种新的聚-1, 3, 5-三嗪。

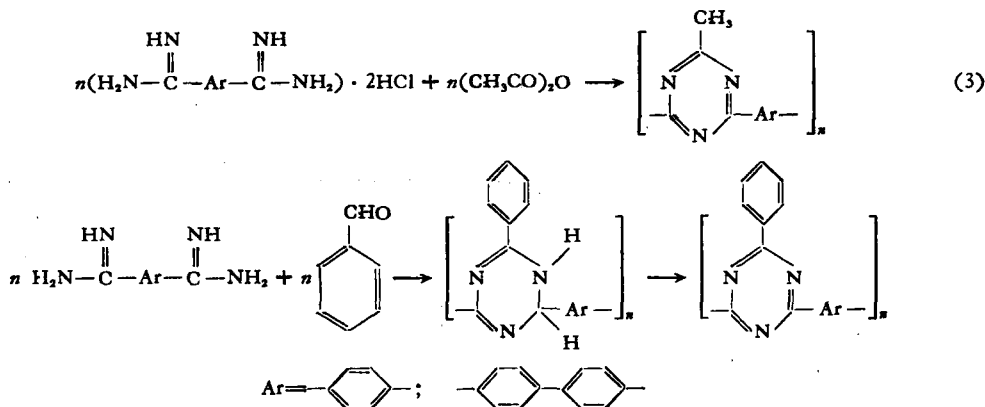
早在 1969 年 Greth 和 Elias^[1] 合成了聚-1, 3, 5-三嗪 (III), 1975 年 Wohl 和 Wöhrle^[2] 也合成过聚 1, 3, 5-三嗪 (IV), 但未对聚合物进行表征, 而且元素分析相差在 5% 以上^[1]。本文也合成了这二个聚合物。



(I)–(IV) 的合成路线如下表示:



* 1982年8月13日收到。



对四种聚合物表征的结果,元素分析的实验值与计算值近似, $\eta_{\text{比黏}}$ 在 0.20—0.56 分升/克范围内, T_g 在 300℃ 左右,空气中的热分解温度 (PDT) 分别在 400、500℃ 以上,恒温老化时, (II) 和 (IV) 的失重较小,而且耐水解性能优良. 聚合物能与二氯化铯生成络合物.

结果与讨论

模型化合物 2-甲基-4,6-双联苯基-1,3,5-三嗪由联苯脒盐酸盐和乙酸酐反应制得,红外光谱测定结果,在 1520、1450、1370 及 820 厘米⁻¹ 处出现 1,3,5-三嗪的特征吸收峰^[1]. 经质谱分析,分子离子峰 $M^+ = 399$.

聚合物 (I) 和 (III) 由芳族脒盐酸盐与乙酸酐反应制备, (II) 和 (IV) 由相应的脒与苯甲醛反应,首先脱去水分子和氨分子形成中间体,再用四乙酸铅脱去氢分子制得. 聚合物经红外光谱分析证明在 1520、1450、1360 及 820 厘米⁻¹ 处都有 1,3,5-三嗪环的特征吸收峰. 例如(II)的红外光谱,见图 1.

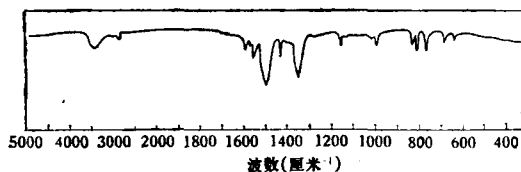


图 1 聚合物(II)的红外光谱

对四种聚合物的表征见表 1,从热重分析 (TGA) 的结果看来,1,3,5-三嗪环上含甲基的 (I) 和 (III),其热分解温度均比含苯基的 (II) 和 (IV) 低;聚合物在空气中 300℃ 及 371℃ 的恒温热老化结果列于表 2 中,也表明 (II) 和 (IV) 具有优良的热氧化稳定性. (II) 或 (IV) 与聚苯基-1,2,4-三嗪^[3] 比较,其热分解温度高 150℃ 以上,见图 2. 恒温热老化时,失重也小,反映在含三氮的六元环中,1,3,5-三嗪较 1,2,4-三嗪的热稳定性好.

线型的聚-1,3,5-三嗪 (I)—(IV) 均易溶于浓硫酸, (I) 和 (III) 易溶于磷酸和三氟醋酸中,而 (II) 和 (IV) 只能部分溶解于其中. 见表 3,但交联聚-1,3,5-三嗪却是不

表 1 聚 1, 3, 5-三嗪的表征

聚 合 物		I	II	III	IV
$\eta_{\text{比粘}}$ (分升/克)* ¹		0.56	0.46	0.20	0.20
T_g (°C)* ²		300	342	285	335
PDT (°C)* ³	空 气	405	583	480	573
	氮 气		590		

*¹ $\eta_{\text{比粘}}$ (1% 浓硫酸, 25°C); *² 差热分析 (DTA), 升温速度: 10°C/分; *³ PDT 为聚合物分解温度, 用 TGA 分析, 升温速度: 10°C/分.

表 2 聚-1, 3, 5-三嗪在空气中的恒温热老化

聚 合 物*	300°C 失重 (%)				371°C 失重 (%)		
	50 小时	100 小时	150 小时	200 小时	3 小时	50 小时	100 小时
I	1.9	3.4	3.9	5.4	4.1	42.5	55.8
II	1.4	2.3	2.3	2.4	3.2	16.6	21.2
III	7.3	16.3	20.0	28.4	15.6	96.8	
IV	1.6	2.5	2.6	2.6	3.5	28.0	34.7

* 60 目固体粉末作样品。

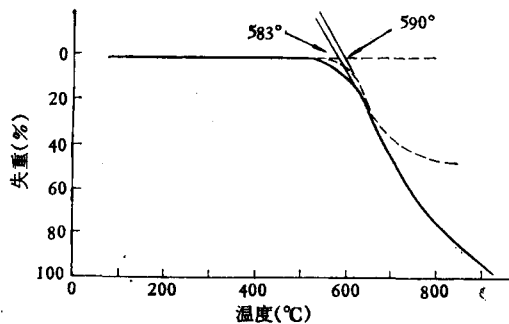


图 2 聚合物 (II) 的热重分析 (TGA)

— 空气; ---- 氮气 升温速度 6°C/分

表 3 聚-1, 3, 5-三嗪的溶解性

聚合物	溶剂	浓 硫 酸	磷 酸	甲 酚	三 氟 醋 酸	N-甲基吡咯酮	二甲基亚砷	六甲基磷酰胺
I		++	++	+	++	+	-	-
II		++	+	-	+	+	-	-
III		++	++	+	++	+	-	-
IV		++	+	-	+	+	-	-

注: ++ 表示易溶; + 表示部分溶解; - 表示不溶。

溶不溶的。

四种聚合物的耐水解性优良,表现在沸水中处理 24 小时,或室温浸泡 50 小时,红外光谱无明显变化。在 40% 氢氧化钠或 5% 硫酸中沸腾 12 小时,红外光谱也没有改变。(II) 和 (IV) 于室温在浓硫酸中历时 90 天, $\eta_{\text{比黏}}$ 无变化。

杂环高分子可以作为优良的耐高温材料,但作为高分子催化剂报道却不多。本文将聚-1, 3, 5-三嗪负载于二氧化硅表面,作为高分子配位体,再与氯化钯反应制成高分子络合物 (III) · PdCl₂, 用 X-射线光电子能谱 (XPS) 测试的结果列于表 4。由此可见, (III) · PdCl₂ 中 N_{1s} 的光电子结合能比 (III) 分子中的高 0.5eV, 说明络合物中的氮原子比 (III) 中的氮原子显正电性; 而 (III) · PdCl₂ 中 Pd_{3d_{5/2}} 的光电子结合能比 PdCl₂ 中的 Pd_{3d_{5/2}} 低 1.1eV, 这从另一方面说明 (III) 与 PdCl₂ 作用形成 (III) · PdCl₂ 时, 伴随 (III) 中氮上的孤对电子向 PdCl₂ 分子上的 Pd²⁺ 转移, 从而形成配位键络合物。不含二氧化硅的 (III) · PdCl₂, 经红外光谱测定, 在 465 和 335 厘米⁻¹ 处都有强吸收峰 (即 Pd²⁺-N 键伸缩振动和 Pd²⁺-Cl 键伸缩振动), 表明 (III) · PdCl₂ 是二价钯络合物。它对某些烯烃有催化加氢活性, 见表 5。在同样条件下制备的 SiO₂ · PdCl₂, 环己烯的催化加氢 (条件同表 5) 初始速度仅 1.8 毫升/分, 比 (III) · PdCl₂ 要低得多。进一步说明聚-1, 3, 5-三嗪与氯化钯生成了高分子络合物。

表 4 聚-1, 3, 5-三嗪-氯化钯络合物及标样的 XPS 测试

XPS 峰 (eV)	(III) · PdCl ₂	(III)	PdCl ₂	Pd
Pd _{3d_{5/2}}	337.2		338.3	355.5
N _{1s}	399.0	398.5		
Cl _{2p_{3/2}}	199.2		199.2	

表 5 聚-1, 3, 5-三嗪-钯络合物对烯烃的催化加氢

烯 烃	环 己 烯	苯 乙 烯	癸 烯-1	乙 酸 乙 烯 脂	苯 甲 醛	丙 酮
初始加氢速度 (毫升/分)	14.5	30	11	36	2	0.8

* N/Pd = 8.64, 烯烃 0.05M, (III) · PdCl₂ 中的 Pd 为 0.05 毫克原子; 溶剂: 无水无醇, 反应混合物总体积 15 毫升, 30°C, 氢为一个大气压。

实 验 部 分

模型化合物联苯单脒盐酸盐。以 4-氰基联苯为原料, 按文献 [3] 合成联苯单亚氨酸乙酯盐酸盐。再与绝对乙醇-氨溶液作用, 得到白色针状结晶的联苯单脒盐酸盐, 产率 75.5%。分析: C₁₃H₁₃N₂Cl, 计算值: N, 12.04%; Cl, 15.27%; 实验值: N, 11.66%; Cl, 15.06%。

2-甲基-4,6-双联苯基-1, 3, 5-三嗪。将联苯单脒 0.004 克分子, 无水乙酸钠 0.009 克分子和乙酸酐 40 毫升反应, 在 100°C 反应 72 小时, 冷却、滤出固体, 干燥。产物用乙酸酐重结晶, 呈白色针状晶体, 熔点 191.5—192.5°C, 产率 50%。分析: C₂₈H₂₁N₃, 计算值: C, 84.21%; H, 5.26%; N, 10.53%; 实验值: C, 83.95%; H, 5.20%; N, 10.41%。

对苯二脒盐酸盐仿文献 [3, 4] 合成. 分析: $C_8H_{12}N_4Cl_2$, 计算值: C, 40.85%; H, 5.10%; N, 23.83%; 实验值: C, 40.52%; H, 5.11%; N, 23.53%.

对苯二脒. 对苯二脒盐酸盐 0.02 克分子溶于 100 毫升水中, 溶解后滴加 20% 氢氧化钠溶液 25 毫升, 在冰水浴中冷却, 收集白色沉淀物, 用氨水洗涤, 真空干燥, 粗产物用二甲基甲酰胺重结晶, 得白色固体. 产率 53.7%. 160°C 开始分解 (文献 [1] 160°C 氨解). 分析: $C_8H_{10}N_4$, 计算值: C, 59.25%; H, 6.1%. 实验值: C, 58.89%; H, 5.95%.

联苯二脒盐酸盐及相应脒仿上法合成. 分析: $C_{14}H_{16}N_4Cl_2$, 计算值: C, 54.01%; H, 5.14%; N, 18.00%; 实验值: C, 53.81%; H, 5.12%; N, 17.29%.

聚[2-甲基-4, 6-(4', 4''-联苯基)-1, 3, 5-三嗪] (I). 将联苯二脒盐酸盐 0.0046 克分子、无水乙酸钠 0.01 克分子、乙酸酐 85 毫升加入反应瓶中, 于 120°C 反应 36 小时. 冷却, 滤出固体, 用水和乙醇多次回流淋洗, 干燥, 产率 62%. 分析: $C_{16}H_{11}N_3$, 计算值: C, 78.35%; H, 4.52%; N, 17.13%; 实验值: C, 77.58%; H, 4.38%; N, 16.64%.

聚[2-苯基-4, 6-(4', 4''-联苯基)-1, 3, 5-三嗪] (II). 将苯甲醛 0.001 克分子、联苯二脒 0.001 克分子、二甲基亚砷 10 毫升加入反应瓶中, 于 135°C 反应 10 小时, 过滤所得固体, 用热的二甲基亚砷及乙醇多次洗涤, 真空干燥, 得到黄色聚合物, 产率 97%, 取此聚合物 0.0008 克分子 (0.25 克), 使之与冰醋酸 30 毫升、四乙酸铅 0.0013 克分子, 搅拌回流 6 小时, 滤出固体, 用热冰醋酸洗涤, 再用水和乙醇多次回流洗涤, 得到 (II), 产率 88.5%. 分析: $C_{21}H_{13}N_3$, 计算值: C, 82.07%; H, 4.26%; N, 13.67%; 实验值: C, 81.50%; H, 4.12%; N, 13.30%.

聚[2-甲基-4, 6-(1, 4-次苯基)-1, 3, 5-三嗪] (III). 按制备 (I) 的方法合成. 分析: $C_{10}H_7N_3$, 计算值: C, 70.99%; H, 4.17%; N, 24.84%; 实验值: C, 70.46%; H, 3.98%; N, 23.22%.

聚[2-苯基-4, 6-(1, 4-次苯基)-1, 3, 5-三嗪] (IV). 按制备 (II) 的方法合成. 分析: $C_{15}H_9N_3$, 计算值: C, 77.91%; H, 3.92%; N, 18.17%; 实验值: C, 75.45%; H, 3.78%; N, 17.56%.

参 考 文 献

- [1] Greth, E. and Elias, H.-G., *Makromol. Chem.*, 1969, 125, 24.
- [2] Wahl, B. and Wöhrle, D., *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 849.
- [3] 卢凤才、王玉兰、邢兰敏, 高分子通讯, 1981, (5), 319.
- [4] Pinner, A., *Ber.*, 1884, 17, 1436.

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLY-1, 3, 5-TRIAZINES

Wang Yulan and Lu Fengcai

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Two new polytriazines: poly [2-methyl-4,6-(4',4''-diphenylene)-1,3,5-triazine] (I) and Poly [2-phenyl-4, 6-(4', 4''—diphenylene)-1, 3, 5-triazine] (II) were synthesized from the solution condensation of biphenyl-4, 4'-diamidine dihydrochloride with acetic anhydride and biphenyl-4,4'-diamidine with benzaldehyde respectively. These two polymers were characterized by TGA, DTA, elemental analysis and IR spectroscopy. They exhibited good thermal oxidative stability as shown by the fact that the powders of these polymers suffered 5.4%, 2.4% weight loss after isothermal aging in air at 300°C for 200 hours. The decomposition temperature of (II) was 583°C in air and 590°C in N₂. In comparison, the linear poly-1,3,5-triazine as mentioned above were soluble in concentrated sulfuric acid, phosphoric acid and trifluoroacetic acid whereas the crosslinked poly-1,3,5-triazines which have been reported in the literature were insoluble and infusible.

It is interesting that these polymers can be formed into complexes with PdCl₂ as determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The polymer complex (III) PdCl₂, where (III) is poly [2-methyl-4,6-(1,4-phenylene)-1,3,5-triazine], possesses catalytic activity for hydrogenation.