

研究简报

若干杂环模型化合物的热氧化稳定性*

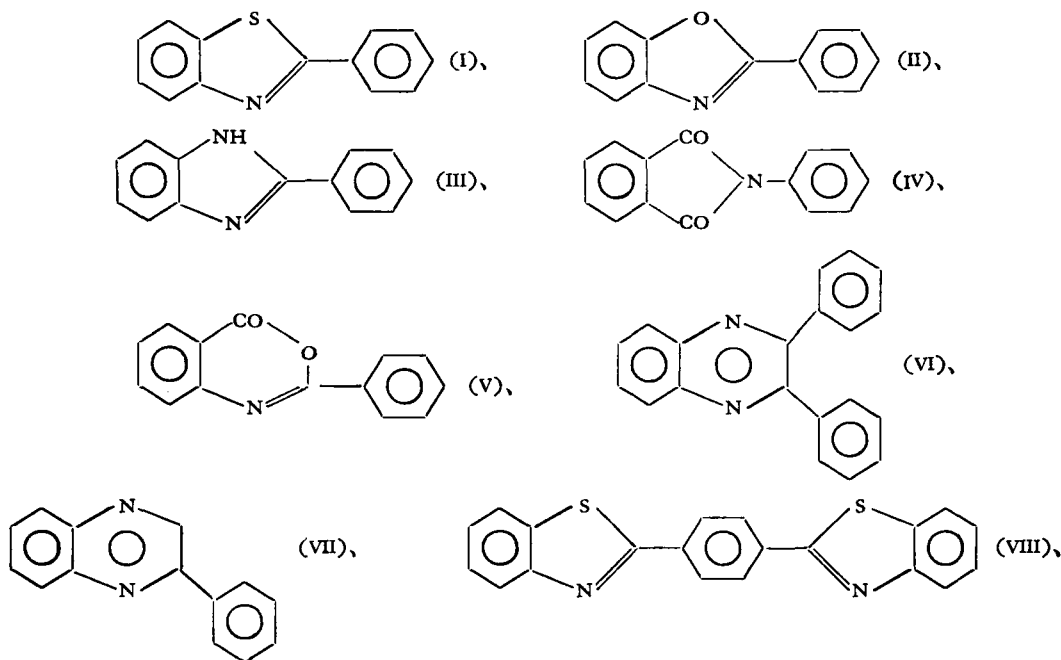
王和亭 张淑英 毛祖林 黄志镗

(中国科学院化学研究所)

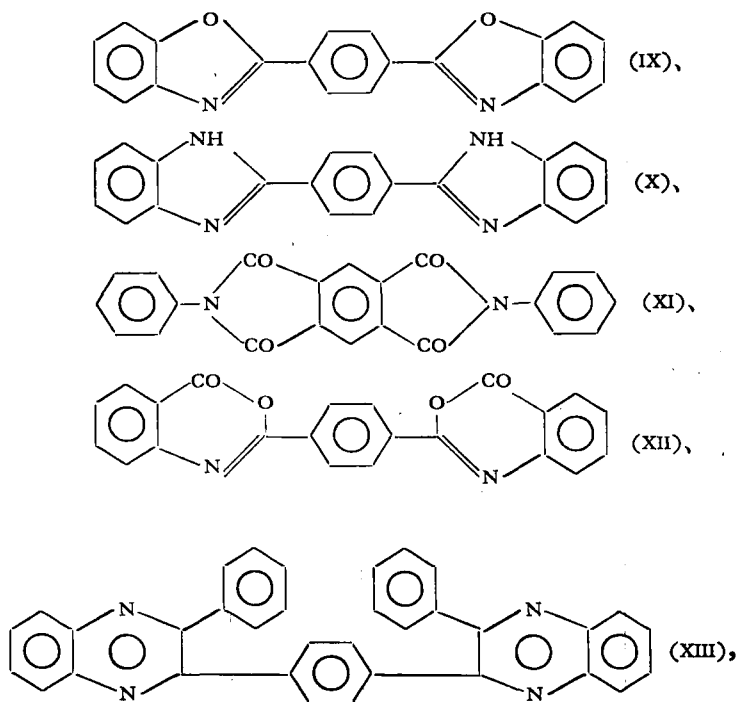
自五十年代以来,耐热的杂环高分子取得了很多进展.曾报道聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚苯并噻唑、聚苯并呋唑、聚喹啉及聚苯并噻吩酮等都是性能较好的耐热高分子,而有些在工业上已得到应用.我们在进行芳杂环二腈聚合的工作中,曾将上述杂环结构引入二腈,以期获得性能优良的耐热高分子,所得结果已陆续报道^[1-3].

在确定不同结构的杂环高分子的热稳定性与结构间的关系时,常用高分子试样进行测试.但由于杂环高分子常用环化缩聚的方法合成,所得的高分子或多或少地在结构上存在缺陷,以致造成假象,因而采用小分子的模型化合物可弥补这方面的不足.本文报道若干杂环模型化合物的热氧化稳定性,以与含这些杂环的二腈所得的高分子的数据进行印证.

所用含各种结构的杂环模型化合物如下:



* 1982年4月27日收到.



其熔点列于表 1. 皆按文献方法制备, 一般熔点均相符, 个别稍有差别的, 则经元素分析验证.

表 1 各种杂环模型化合物的熔点

编 号	I	II	III	IV	V	VI	VII
熔 点	116—7	103—5	296—7	204—6	77—8	126—7	124—6
编 号	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	
熔 点	257—9	344—5	440—4	425—8	309—10	269—70	

热氧化稳定性测试的装置见图 1. 裂解管系内径为 16 毫米的石英管, 分为汽化区及裂解区, 分别加热. 氧气经干燥, 通入的速度为 20 毫升/分, 汽化区的温度随不同化合物

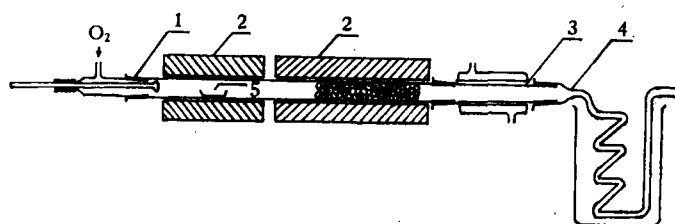


图 1 热氧化稳定性测试装置简图

1 裂解管 2 电炉 3 回收管 4 蛇形管 5 样品舟

而异,测试前先经摸索,以便在测试的二小时内其汽化量的摩尔数相似(化合物 I—VII 约为 0.2 毫摩尔数,化合物 VIII—XIII 约为 0.15 毫摩尔数)。裂解温度为 $500 \pm 1^\circ\text{C}$,管内充石英砂,以增加接触面积而使充分氧化。回收管及蛇形管以冰水冷却。测试时,予先将汽化区及裂解区加热到所需温度,将样品舟推入汽化区,舟内的样品量约为汽化量的三倍,使汽化量较为均匀。在测试前后分别将样品舟、回收管及蛇形管称重,以计算样品的回收率。为保证实验的准确性,需测定回收样品的熔点。每个样品测两次,取其平均值。测定热稳定性时,改用氩气,将裂解温度提高到 $700 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

对杂环模型化合物的热氧化稳定性的研究,文献上报道不多^[4-10],由于实验方法不一,所得数据难以比较。我们用上述同一方法对含有六种杂环结构的二个系列的模型化合物的热氧化稳定性进行了测定,结果见表 2。此外我们也测定了这些模型化合物的热稳定性,结果见表 3。

表 2 杂环模型化合物在氧气中 500°C 时的热氧化裂解

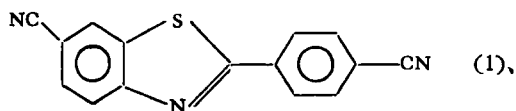
化 合 物	I	II	III	IV	V	VI	VII
回收率(%)	90	80	49	69	22	62	70
化 合 物	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	
回收率(%)	87	75	14	60	52	52	

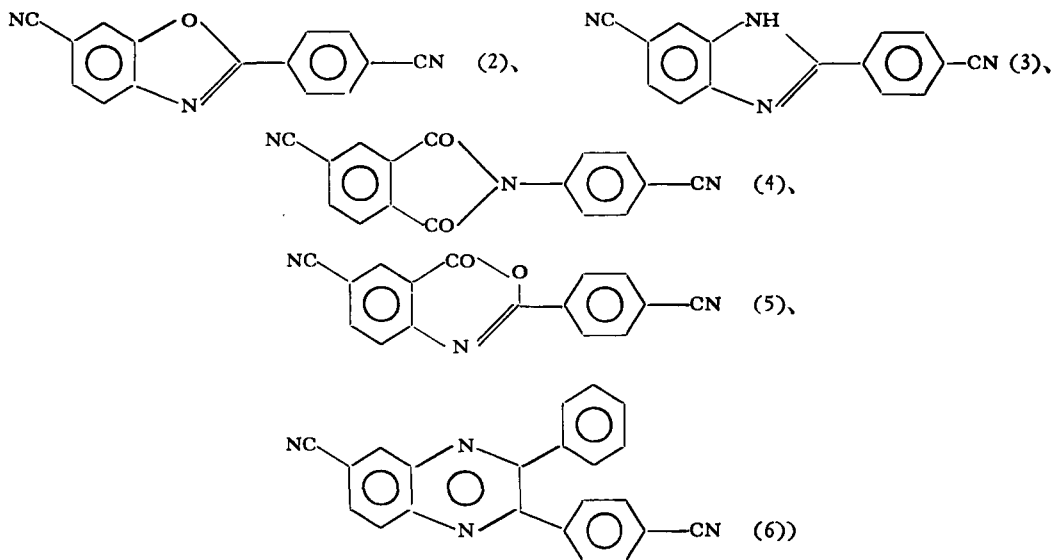
表 3 杂环模型化合物在氩气中 700°C 时的热裂解

化 合 物	I	II	III	IV	V	VI	VII
回收率(%)	81	77	76	86	51	73	80
化 合 物	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	
回收率(%)	83	96	77	84	65	57	

从表 2 的结果可以看出,第一个系列的模型化合物热氧化稳定性的次序为: $\text{I} > \text{II} > \text{VII}, \text{IV}, \text{VI} > \text{III} > \text{V}$; 第二个系列的模型化合物热氧化稳定性的次序为: $\text{VIII} > \text{IX} > \text{XI} > \text{XII}, \text{XIII} > \text{X}$ 。由此可知所测得的热氧化稳定性与结构的关系在这二个系列模型化合物中大致相似。综合其结果可得出如下结论:含苯并噻唑环的化合物热氧化稳定性最好,其次为含苯并噁唑环的化合物,然后为含苯二甲酰亚胺环的化合物,而含喹啉、苯并咪唑及苯并噁嗪酮环的化合物的热氧化稳定性都较差。

为了比较起见,现将含上述各种杂环结构的二腈化合物的聚合物(单体结构示如下:





的热氧化稳定性列于表 4。由于这类聚合物在单体中即含有杂环的结构, 因此从表 4 看来, 含不同杂环的聚合物的热氧化稳定性与结构之间的关系同模型化合物的结果相比较, 除个别次序有所不同外, 大体上亦是一致的, 特别是含苯并噻唑环的结构明显地具有优良的热氧化稳定性。

值得注意的是, 表 3 中列出的这些模型化合物的热稳定性, 含有苯并噻唑环、苯并噻唑环、苯二甲酰亚胺环及苯并咪唑环的化合物皆是较好的, 而含有苯并噻唑环的化合物在热稳定性上并不显示有何特殊之处。这也就说明了像苯并噻唑这种含硫的杂环在氧化气氛中的一种特殊的性能。至于如何阐明这种含硫的苯并噻唑杂环化合物具有优良的热氧化稳定性, 我们正在进一步研究中。

表 4 含各种杂环的二腈的聚合物的热氧化稳定性

聚 合 物		1	2	3	4	5	6
聚合物在空气中 的失重(%) 371°C	100h	11	23	24	61	86(85h)	47
	200h	15	56	79	91	—	96

参 考 文 献

- [1] 黄志镗, 王立本, 王瑾珍, 张淑英, 高分子通讯, **1979**(4), 224.
- [2] 黄志镗, 王立本, 王瑾珍, "Proceeding of China-U. S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics", Science Press, Beijing **1981**, p. 358.
- [3] 王瑾珍, 黄志镗, 高分子通讯, **1981**(2), 108.
- [4] Sazanov, Yu. N. and Shibaev, L. A., *Thermochim. Acta*, **1976**, 15, 43.
- [5] Гурьянова, В. В. и др., *Высокомогл. соед.*, **1978**, A20, 207.
- [6] Коршак, В. В. и др., *Высокомогл. соед.*, **1981**, A23, 1568.
- [7] Gaudiana, R. A. and Conley, R. T., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **1970**, A4, 1599.
- [8] Коршак, В. В., Коцюева, Н. М., и Родэ, В. В., *ДАН СССР*, **1973**, 209, 356.
- [9] Chatfield, D. A. and Einhorn, I. N., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1981**, 19, 601.
- [10] Коршак, В. В., и др., *Высокомогл. Соед.*, **1977**, A19, 638.

OXIDATIVE THERMAL STABILITY OF SOME MODEL COMPOUNDS WITH HETEROCYCLIC RINGS

Wang Heting, Zhang Shuying, Mao Zulin and Huang Zhitang
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The oxidative thermal stability of two series of thirteen model compounds I—XIII containing benzothiazole, benzoxazole, benzimidazole, phthalimide, benzoxazinone and quinoxaline ring was measured:

The results indicated that the order of oxidative thermal stability of these two series of model compounds are $I > II$, $VII, IV, VI > III > V$ and $VIII > IX > XI > XIII$, $XII > X$, respectively. Compound with benzothiazole ring possesses the best oxidative thermal stability, and the next is that with benzoxazole ring, then that with phthalimide ring. The oxidative thermal stability of compounds with the other three heterocyclic ring is not so good.