

几种新型的耐高温耐水解的 聚苯基-1,2,4-三嗪*

卢凤才 王玉兰 邢兰敏

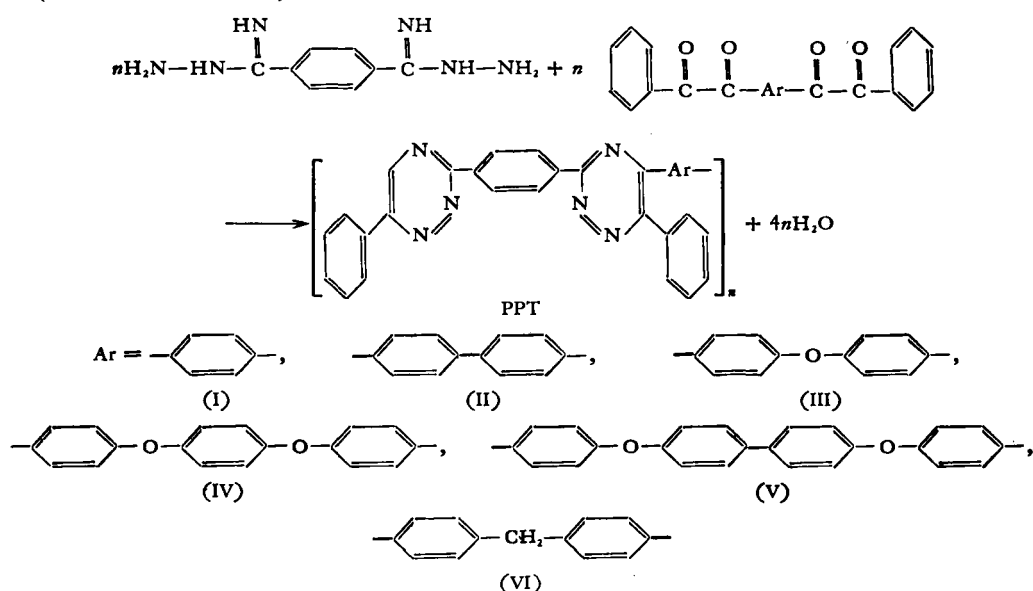
(中国科学院化学研究所)

摘 要

由对苯二酰胺脲和五种不同的芳族四酮分别进行缩聚反应,可以合成五种新的聚苯基-1,2,4-三嗪,对它们进行了表征。 $\eta_{\text{比黏}}$ 介于 1.39—2.16 分升/克范围内。这些高聚物可以浇铸成韧性的薄膜,涂制成漆包线,具有良好的耐温性、耐水解性、耐溶剂性、电绝缘性及力学性能等。

由对苯二甲腈分别合成出对苯二酰胺脲和 1,4-双(苯乙二酮)苯两种单体,制得具有一定分子量,能溶解于甲苯酚的聚苯基-1,2,4-三嗪(PPT-I),业已作过报道^[1]。

本文由对苯二酰胺脲和五种不同的芳族四酮缩聚,制得五种新的聚苯基-1,2,4-三嗪(PPT-II 至 PPT-VI):



对它们进行了表征,用元素分析及红外光谱鉴定了化学结构。PPT-II 至 PPT-VI 的 $\eta_{\text{比黏}}$ 在 1.39—2.16 分升/克之间,耐温性比国外报道的几种聚苯基-1,2,4-三嗪的为佳^[2]。在

* 1980 年 6 月 12 日收到。

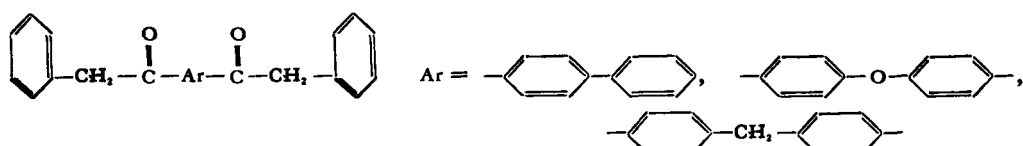
高温水中具有良好的电绝缘性能,反映其耐水解性优良。薄膜在室温的抗张强度均在 955 公斤/厘米²以上。由此可以预期,这些高聚物作为在空气或水中使用的耐温、耐水解的高分子绝缘材料是有很大的潜力的。

实 验 与 结 果

单体

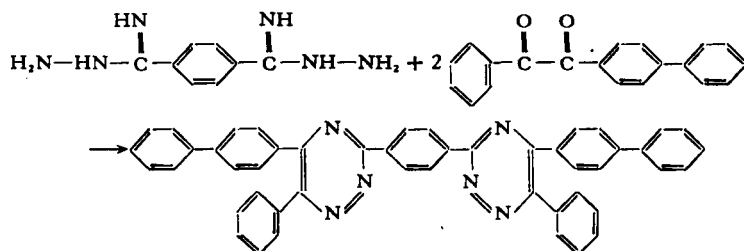
对苯二酰胺脲按文献[2]合成,分解温度为 225—227℃。

在合成芳族四酮时,仿文献方法^[3]先合成芳族二酮:



然后采用二甲基亚砷作为氧化剂,在氢溴酸作用下,简便地将上述芳族二酮氧化成为芳族四酮 B、C 及 F^[4],本文所用五种芳族四酮的常数见表 1。

模型化合物:



将沸腾的 110 毫升无水乙醇和 0.192 克 (0.001 克分子) 的对苯二酰胺脲混合至全部

表 1 芳族四酮

编号	芳 族 四 酮	分 子 式	熔点(℃)	元素分析(%)		文 献
				C	H	
A	1,4-双(苯乙二酮)苯	C ₂₂ H ₁₄ O ₄	126—127	77.06	4.13	[4]
			125—126	(77.18)*	(4.12)	[5]
B	4,4'-双(苯乙二酮)联苯	C ₂₈ H ₁₈ O ₄	205—206	80.38	4.37	[4]
			205—206	(80.37)	(4.43)	[3]
C	4,4'-双(苯乙二酮)二苯醚	C ₂₈ H ₁₈ O ₅	106—107	77.57	4.21	[4]
			106—107	(77.41)	(4.18)	[3]
D	1,4-双(4-苯乙二酮苯氧)苯	C ₃₄ H ₂₂ O ₆	159—160	77.42	4.19	[6]
			159—160	(77.60)	(4.20)	
E	4,4'-双(4-苯乙二酮苯氧)联苯	C ₄₀ H ₂₆ O ₆	168—169	80.04	4.13	[6]
			168—169	(79.70)	(4.30)	
F	4,4'-双(苯乙二酮)二苯甲烷	C ₂₈ H ₂₀ O ₄	145—146	80.74	4.67	[4]
			144—144.5	(80.54)	(4.66)	[3]

* 括号内为理论值。

溶解, 然后加入 0.570 克(0.002 克分子) 联苯基苯基乙二酮, 溶液透明, 加热约 2—3 分钟后, 即析出黄色固体, 回流 4 小时, 冷却过滤, 得到浅黄色产物 0.69 克(100%), 用二甲基甲酰胺重结晶, 熔点 329—332℃。红外光谱测定, 在 1490、1445、1385—1390 及 1020 厘米⁻¹处出现-1, 2, 4-三嗪特征吸收峰, 见图 1。分析: C₄₈H₃₂N₆ (计算值: C, 83.22%; H, 4.65%。实验值: C, 82.72%; H, 4.55%)。

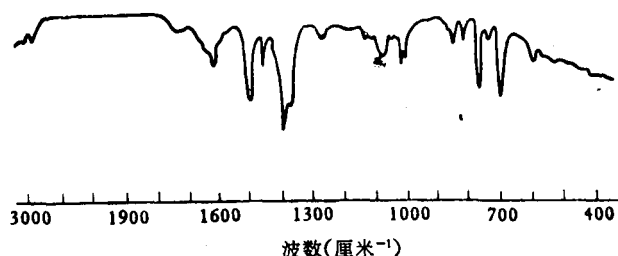


图 1 对-苯双-3-(5-联苯基-6-苯基-1, 2, 4-三嗪)的红外光谱

高聚物

将 0.8165 克(0.0042 克分子)对苯二酰胺脲和 1.7774 克(0.0042 克分子) 4,4'-双(苯乙二酮)联苯放入反应器内, 加入 19 克甲苯酚, 于室温激烈搅拌 2 小时, 树脂溶液逐渐变粘稠、静置过夜, 所得 PPT-II 的 $\eta_{\text{比黏}}$ 为 2.16 分升/克(0.5% 甲苯酚, 25℃)。

当对苯二酰胺脲和其它芳族四酮按等克分子比在甲苯酚中缩聚时, 由于在室温的反应速度较慢, 就利用在氮气保护下, 于 70—80℃ 搅拌 3 或 4 小时, 于室温静置过夜, 制得 PPT-III 至 PPT-VI。用上述方法合成的 PPT-II 至 PPT-VI 树脂溶液均可分别浇铸在玻璃板上, 通氮气于 80—90℃ 除去大部分溶剂, 缓慢升温至 290—300℃ 加热固化 1½ 小时, 冷却, 在水中脱膜, 可得到各种薄膜。元素分析的结果表明, 实验值和计算值相符。将树脂溶液涂在 NaCl 晶片上, 固化后, 用红外光谱分析, 在 1449、1445、1385—1390 及 1020 厘米⁻¹处均出现-1, 2, 4-三嗪的特征吸收峰, 仅以 PPT-II 的红外光谱图为例列于图 2 中。用等速升温热重分析(TGA)测定了高聚物的分解温度。此外, 还通过差热分析(DTA)测定了玻璃转化温度(T_g), 各种高聚物的表征见表 2。

关于聚苯基-1, 2, 4-三嗪的性能, 本文从四个方面进行了测试: 热稳定性。用等速升温热重分析(TGA)测得各种高聚物在空气中是分两步热裂解的: 第一步的热裂解温

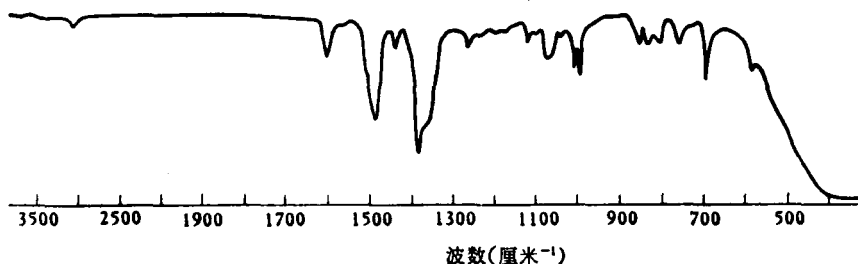


图 2 PPT-II 的红外光谱

表 2 聚苯基-1,2,4-三嗪的表征

高 聚 物	$\eta_{\text{比黏}}^*$ (分升/克)	T_g^{**} ($^{\circ}\text{C}$)	PDT($^{\circ}\text{C}$)***			分 子 式	元素分析(%) ****			备 注
			空 气		N_2		C	H	N	
			T_1	T_2						
PPT-I	1.93	320	435	545	423	$C_{30}H_{18}N_6$	77.94 (77.94)	4.14 (3.93)	17.92 (18.16)	[1]
PPT-II	2.16	350	439	558	437	$C_{36}H_{22}N_6$	79.90 (86.27)	4.37 (4.12)	15.08 (15.60)	本文工作
PPT-III	1.39	282	438	576	432	$C_{36}H_{22}N_6O$	77.77 (77.96)	4.13 (3.99)	14.70 (15.15)	本文工作
PPT-IV	1.56	260	415	500	406	$C_{42}H_{26}N_6O_2$	78.33 (78.00)	3.97 (4.05)	12.75 (12.99)	本文工作
PPT-V	1.75	272	430	500	410	$C_{48}H_{30}N_6O_2$	79.43 (79.76)	4.09 (4.18)	11.51 (11.62)	本文工作
PPT-VI	1.39	265	370	500	380	$C_{37}H_{24}N_6$	80.00 (80.41)	4.53 (4.37)	14.67 15.21	本文工作

* 在 0.5% 甲苯酚, 25°C 测试; ** 用差热分析 (DTA) 测定, 升温速度: 10°C/分; *** 在空气中或氮气下的 TGA 结果, 升温速度: 6°C/分; PDT 为高聚物的分解温度; **** 括号内为计算值。

度 T_1 , 一般在 400°C 以上; 第二步的热裂解温度 T_2 , 在 500°C 以上。在 N_2 中的分解温度往往比在空气中的稍低, 以 PPT-III 为例, 实验结果见图 3, 其原因正在研究。根据恒温热老化的结果, 反映在主链上带有 1, 4-苯撑基的五种聚苯基-1, 2, 4-三嗪, 其耐温性是一系列聚苯基-1, 2, 4-三嗪中最好的。而在六种新的聚苯基-1, 2, 4-三嗪中, 耐温性的高低又可排列成如下顺序:

PPT-I, PPT-II, PPT-III > PPT-IV, PPT-V > PPT-VI, 它们在 300°C 空气中的恒温热老化的结果列于表 3 中。

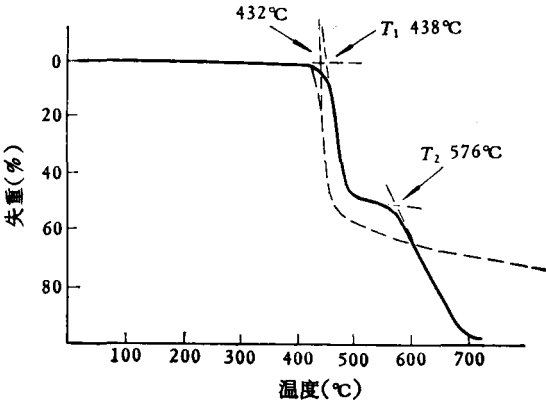


图 3 PPT-III 的等速升温热重分析 (TGA)
—— 氮气; —— 空气; 升温速度: 6°C/分。

表3 各种聚苯基-1, 2, 4-三嗪薄膜在空气中的恒温热老化

高 聚 物	300℃ (失重%)			
	50	100	150	200 (小时)
PPT-I	2.6	3.2	3.6	4.8
PPT-II	2.6	3.0	3.5	4.3
PPT-III	2.5	3.2	3.8	4.9
PPT-IV	2.4	3.3	4.1	5.3
PPT-V	2.6	3.5	4.1	5.1
PPT-VI	6.6	8.5	10.9	13.6

耐水解性。聚苯基-1, 2, 4-三嗪不仅是耐高温高分子,而且具有良好的耐水解性。除 PPT-VI 比较脆以外, PPT-I 至 PPT-V 制成的薄膜 ($\phi 1.5$ 厘米, 0.035—0.040 毫米厚) 在 100℃ 水中, 绝缘电阻为 10^9 — 10^{10} 欧姆; 浸泡在 200℃ 水中 30 小时, 绝缘电阻仍保持不变, 没有失重。而聚酰亚胺在同样条件下, 已不能绝缘, 失重 9.43%, 这种现象反映前者耐水解, 而后者已经发生一定程度的水解。为了进一步观察聚苯基-1, 2, 4-三嗪的耐水解性, 又将 PPT-I 涂在卡玛丝上 (漆层厚 0.035—0.040 毫米, 1 米长), 在 200℃ 水中测出的绝缘电阻为 10^8 — 10^9 欧姆, 经过 100 小时后, 绝缘电阻仍保持不变。10 厘米长的漆包线在室温水中的击穿电压为 7000 伏; 在水中浸泡时加电压到 2000 伏维持 5 分钟并未击穿。由此可见, 聚苯基-1, 2, 4-三嗪具有良好的耐水解性, 见表 4。

表4 各种聚苯基-1, 2, 4-三嗪在水中的绝缘电阻 (欧姆)

高 聚 物	100℃ 水	200℃ 水			
		6 小时*	22 小时*	30 小时*	100 小时**
PPT-I	3×10^{10}	2×10^{10}	5×10^{10}	8×10^{10}	4.5×10^9
PPT-II	9×10^{10}	—	5×10^9	3×10^9	—
PPT-III	2.2×10^{10}	3×10^{10}	2.2×10^9	2×10^9	—
PPT-IV	9×10^{10}	9×10^9	—	9×10^9	—
PPT-V	9×10^{10}	9×10^{10}	—	2.6×10^{10}	—
PPT-VI	5×10^{10}	5×10^7	—	膜脆	—
聚酰亚胺	1.4×10^9	1.3×10^7	0	0	—

* 在 100℃ 水中测试; ** 在 200℃ 水中测试。

表5 聚苯基-1, 2, 4-三嗪 (PPT-I) 漆包线在化学介质中的绝缘电阻 (欧姆)

时间	HCl		NaOH		原油	汽油	苯	乙醇
	5(%)	37(%)	5(%)	40(%)				
0 (小时)	10^{12}	10^{11}	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}
室 温 24(小时)	10^{12}	10^{11}	—	—	—	10^{12}	—	—
煮 沸 24(小时)	—	—	10^{11}	10^{11}	10^{12}	—	10^{10} — 10^{11}	10^{10} — 10^{11}

* 室温浸泡 40 小时, 绝缘电阻下降到 10^8 欧姆, 50 小时后已击穿。

PPT-I 漆包线在 40% 氢氧化钠水溶液中煮沸 24 小时, 绝缘电阻没有变化, 耐化学介质性。为了观察聚苯基-1, 2, 4-三嗪在各种化学介质中的变化, 将 PPT-I 漆包线浸泡在各种溶液中, 测定其绝缘电阻, 见表 5。力学性能, 于室温测定了薄膜的抗张强度在 955 至 1400 公斤/厘米² 范围内。

参 考 文 献

- [1] 卢凤才、邢兰敏、王玉兰、刘渔, 高分子通讯, No. 4, 193(1980).
- [2] Hergenrother, P. M. and Kiyohara, D. E., *J. Macromol. Sci., -Chem.*, A5(2), 365(1971); Hergenrother, P. M., *J. Macromol. Sci., -Chem.*, A7(3), 573(1973); *J. Macromol. Sci., -Bers. Macromol. Chem.*, C13(2), 189(1975).
- [3] Ogliaruso, M. A., *J. Org. Chem.*, 28, 2725(1963).
- [4] 卢凤才、睦秀楣、王百庚、张金彪、邢兰敏、王玉兰、高元明、白路娜, 高分子通讯, No. 3, 107(1980)
- [5] Schmitt, J., Comoy, P., Boitard, J. et al., *Bull. Soc. Chim.*, 636(1956).
- [6] Relles, H. M., Orlando, C. M., Heath, D. R., Schlunz, R. W., Manello, J. S. and Hoff, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 2411(1977).

HEAT AND WATER RESISTANT POLYPHENYL-AS-TRIAZINES FROM TEREPHTHALAMIDRAZONE

Lu Fengcai, Wang Yulan, Xing Lanmin

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Following a previous paper in which a successful synthesis of polyphenyl-as-triazine from 1, 4-dicyanobenzene was reported, we have prepared five new polyphenyl-as-triazines from terephthalamidrazone and different aromatic tetraketones. These polymers were characterized by TGA, DTA, elemental analysis and IR spectroscopy. η_{inh} were between 1.39—2.16dl/g (0.5% cresol, at 25°C). All properties were determined by using specimens in the form of films and wire coatings. Experimental results showed that these polymers exhibited good thermal-oxidative stability, hydrolytic stability and tensile strength at room temperature with the exception of polymer VI. The films of polymers (I)—(V) suffered 4.30—5.31% weight loss after isothermal aging in air at 300°C for 200 hours. There were no change in weight when these films were treated in water at 200°C for 30 hours. Wire coated with polymer (I) at room temperature in water has a resistance of 10^{11} — $10^{12}\Omega$. When it was boiled in 40% NaOH solution as long as 24 hours or submerged in water at 200°C for 100 hours, no change in insulation was detected.