

从对-苯二甲腈合成聚苯基不对称三嗪*

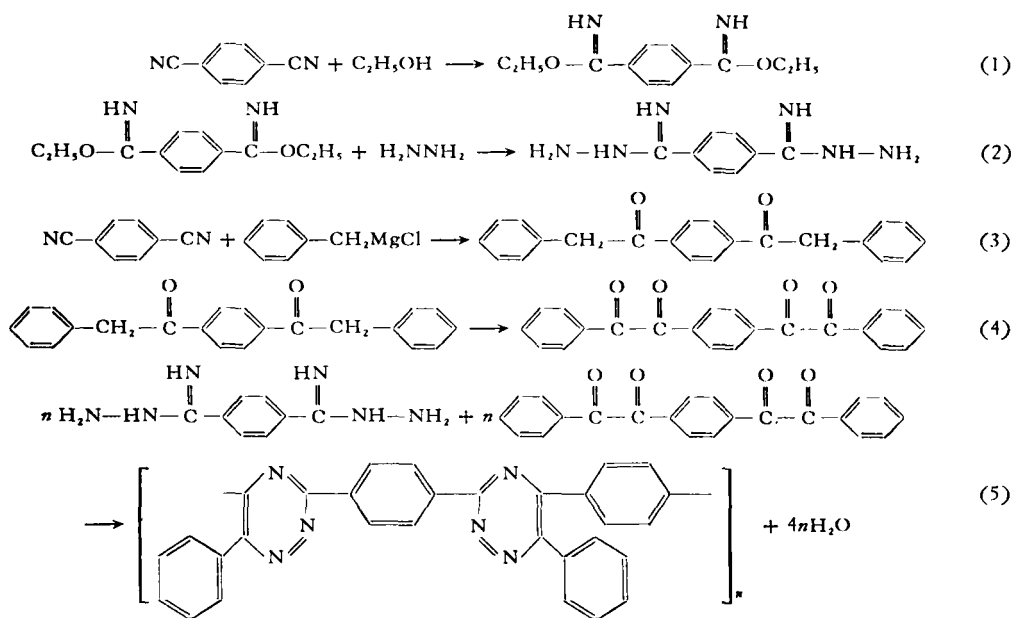
卢凤才 邢兰敏 王玉兰 刘 渔

(中国科学院化学研究所)

摘 要

由对-苯二甲腈为原料,分别合成对-苯二腈脲和1,4-双(苯乙二酮)苯。将此两种单体于室温在甲苯酚中缩聚,合成聚苯基不对称三嗪,其 $\eta_{\text{比黏}}$ 为1.93分升/克(0.5%甲苯酚,25℃),可以浇铸成为薄膜,并测定了其一般性能,这一高聚物具有良好的耐温性、耐水解性、抗张强度及电绝缘性等。

聚苯基不对称三嗪是一种由二腈脲和芳香族四酮缩聚制得的杂环高分子。1969年Hergenrother由2,6-吡啶二腈脲和芳香族四酮^[1],继而以多氟烷基二腈脲或乙二腈脲和芳香族四酮^[2,3]合成了几种聚苯基不对称三嗪。我们从对-苯二甲腈为起始原料,既合成对-苯二腈脲,又合成1,4-双(苯乙二酮)苯,将这两种单体在甲苯酚中缩聚,得到聚[3,3'-(对-苯撑)-5,5'-(对-苯撑)-6,6'-(二苯基)双不对称三嗪](简称PPT),反应式如下:



高聚物的 $\eta_{\text{比黏}}$ = 1.93分升/克(0.5%甲苯酚,25℃)。将缩聚所得的树脂制成薄膜,颜色

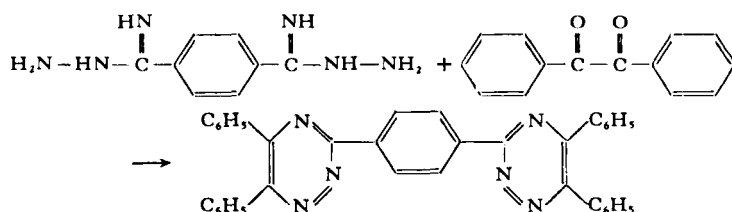
* 1979年3月14日收到。

呈黄色,测定了这一高聚物的玻璃转化温度(T_g)、热分解温度(PDT)、热稳定性、抗拉强度及耐水解性等,并经元素分析及红外光谱法鉴定其化学结构。

据 Hergenrother^[4] 报道,曾企图从对-苯二脲脞出发,合成分子量大的聚苯基不对称三嗪,但未获成功;同年 Wahl、Wöhrle^[5] 虽然也进行了同样的工作,而未报道高聚物的粘度及一般性能,且碳、氮含量均偏低 1% 以上。我们合成出分子量较大的聚苯基不对称三嗪。根据测定薄膜的一般性能来看,不仅可以作为耐高温高分子材料,而且耐水解性能优良,可在沸水中浸泡 200 小时,其电绝缘性及红外光谱均未发生变化,也可以作为耐水解的绝缘材料。

实 验 与 结 果

模型化合物



将对苯二脲脞^[6] 0.192 克 (0.001 克分子) 和 115 毫升乙醇加热迴流至溶解,然后加入二苯乙二酮 0.42 克 (0.002 克分子),继续迴流 2 小时,待产物冷却后,过滤,得到 0.45 克 (83%) 黄色粉末状的 3, 3'-对-苯撑-5, 5'-6, 6'-四苯基双不对称三嗪。用二甲基甲酰胺重结晶,熔点为 320—321℃,红外光谱的结果表明,在 1490、1445、1385—1390 及 1020 厘米⁻¹处出现 1, 2, 4-不对称三嗪的特征吸收峰^[5],见图 1。

分析: $C_{36}H_{24}N_6$

计算值: C, 79.98%; H, 4.47%; N, 15.54%

实验值: C, 80.01%; H, 4.44%; N, 15.62%

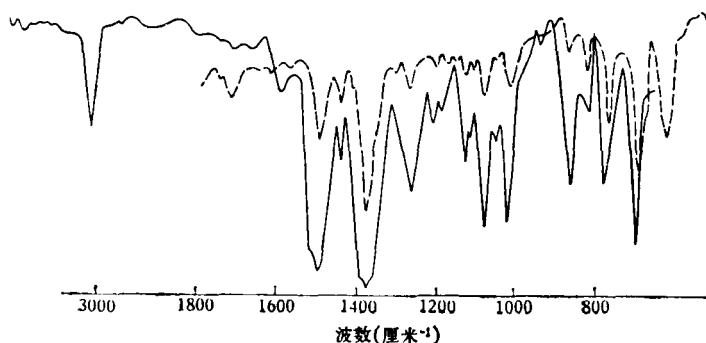


图 1 不对称三嗪模型化合物和聚苯基不对称三嗪的红外光谱

..... 不对称三嗪模型化合物; — 聚苯基不对称三嗪

单体

对-苯二腈: 将对-苯二甲腈 7.68 克 (0.06 克分子), 绝对乙醇 9 毫升和干燥的 1, 4-二氧六环 330 毫升混合后, 于 0—5℃ 通入干燥的氯化氢直至饱和。塞紧瓶塞, 保存在冰水中约 5 天, 反应基本完成。将产物过滤, 用无水乙醚洗涤, 干燥后得到 15.5 克 (90%) 对-苯二亚氨酸二乙酯盐酸盐, 随后以 15—18% 氢氧化钾溶液中和, 过滤, 洗涤, 干燥后得到 10.5 克白色固体状的对-苯二亚氨酸二乙酯。经石油醚精制, 呈白色针状结晶, 熔点 110—111℃, 文献^[7] 102.5—103.5°; 110℃。

分析: $C_{12}H_{16}N_2O_2$

计算值: C, 65.44%; H, 7.32%; N, 12.72%

实验值: C, 65.45%; H, 7.30%; N, 12.69%

将对-苯二亚氨酸二乙酯 6.6 克 (0.03 克分子) 溶于 50 毫升绝对乙醇中, 然后加入水合肼 5.01 克 (90%, 0.09 克分子), 摇匀后, 盖紧瓶塞, 于室温下静置, 慢慢析出亮黄色片状结晶, 过滤, 用无水乙醚洗涤, 干燥, 得粗产品 5.06 克 (87.8%)。通入氩气, 将粗产品迅速加到沸腾的 300 毫升吡啶中, 趁热过滤, 冷却, 析出的浅黄色针状晶体, 干燥后重 3.5 克 (60%), 分解温度 225—227℃, 文献^[8] 223—225℃。

分析: $C_8H_{12}N_6$

计算值: C, 49.98%; H, 6.29%; N, 43.72%

实验值: C, 50.36%; H, 6.31%; N, 43.36%

1, 4-双(苯乙二酮)苯^[9]: 将对-苯二甲腈和氯苯 Grignard 试剂反应, 在氢溴酸中再以二甲基亚砷为氧化剂进行氧化反应, 即可合成出 1, 4-双(苯乙二酮)苯, 熔点 126—127℃。

高聚物

将对-苯二腈 0.2833 克 (0.00147 克分子) 和 1, 4-双(苯乙二酮)苯 0.5046 克 (0.00147 克分子) 称量准确, 放入反应器内, 加入 5.7 克甲苯酚, 于室温搅拌 2 小时, 静置过夜。η_{比粘} 为 1.93 分升/克 (0.5% 甲苯酚, 25℃)。缩聚所得的树脂溶液可以直接浇铸在玻璃板上逐渐升温到 300℃, 维持 1½ 小时, 冷却, 得到黄色柔韧性好的薄膜。将此薄膜进行元素分析, 实验值与计算值是相当吻合的。将室温缩聚的树脂涂在氯化钠晶片上, 于 300℃ 热处理 1½ 小时, 测定的红外光谱见图 1, 出现与不对称三嗪模型化合物相似的特征

表 1 聚-苯基不对称三嗪的表征

腈腈: 四酮	η _{比粘} ¹⁾ (分升/克)	T _g ²⁾ (℃)	PDT ³⁾ (℃)	分子式	元素分析 ⁴⁾		
					C(%)	H(%)	N(%)
1:1 (克分子)	1.93	340°	435°	C ₃₀ H ₁₈ N ₆	77.94 (77.94)	4.14 (3.93)	17.92 (18.16)

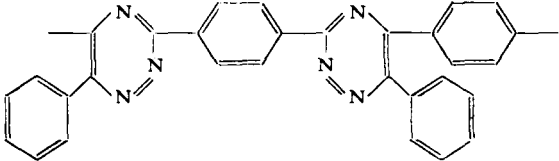
1) η_{比粘} 在 0.5% 甲苯酚, 25℃ 测定。

2) 由扭秤测定, 升温速度 1℃/1 分钟。

3) 在空气中的 TGA 结果, 升温速度: 6℃/1 分钟, PDT 为分解温度。

4) 括号内的数值为计算值。

表 2 聚苯基不对称三嗪的恒温热老化

高 聚 物 链 结 构	300℃ 空气中热老化,失重(%)			
	50	100	150	200 小时
	2.60	3.20	3.60	4.76

吸收峰。由元素分析与红外光谱法的实验结果推测,缩聚反应是按(5)式进行的。通过差热分析(DTA)测得的玻璃转化温度(T_g)为 320℃,见表 1。用等速升温热重分析(TGA)测

得高聚物薄膜(30—35 μ)在氮气及在空气中的热分解温度分别为 423°; 435°, 545℃,见图 2。这一结果与主链上含有 2,6-吡啶的聚苯基不对称三嗪相似^[10],只不过聚苯基不对称三嗪在主链上含有 1,4-苯撑基,其分解温度均比前者为佳,从下面的等温热老化数据来看,也反映耐温性是比较好的。在 300℃ 空气中恒温热老化的结果列于表 2。由对-苯二脒脒合成的聚苯基不对称三嗪,在 300℃ 空气中经历 200 小时,失重 4.76%;而由 2,6-吡啶二脒脒合成的聚苯基不对称三嗪,在循环空气中(290℃),经过 50 小时热老化,就已失重 22.8%^[10]。至于由多

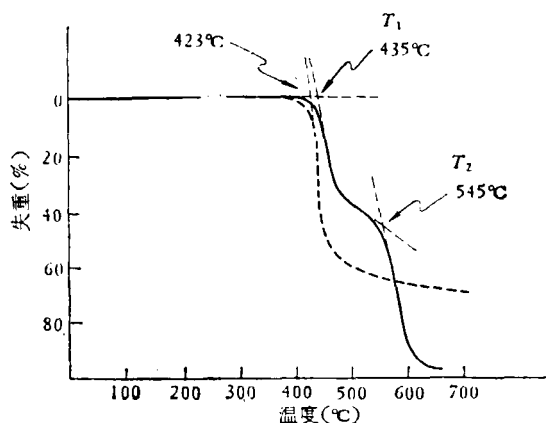


图 2 聚苯基不对称三嗪的等速升温热重分析(TGA) (升温速度: 6℃/1 分钟)

----- 氮气; ——— 空气

氟烷基二脒脒或乙二脒脒合成的聚苯基不对称三嗪,其失重就更为显著^[2,4]。

我们又从力学性能观察这一高聚物的特点,于室温测得薄膜的抗张强度在1000公斤/厘米²以上,与一般杂环高分子如聚酰亚胺、聚苯基噻唑啉等的的数据相似,由此可见它可以作为高分子材料。此外我们还将 35 μ 厚的薄膜放在沸水中浸泡 200 小时,其绝缘电阻稳定在 10⁹⁻¹⁰ 欧姆之间,而且红外光谱始终未发生变化,在 200℃ 水中经历 30 小时并未失重,说明这一高聚物具有良好的气密性和耐水解性。

致谢: 红外光谱由李培基、顾菊瑛,玻璃转化温度由卢允文,等速升温热重分析由王邦宁,元素分析由陈慧娥、曲冠芝测定,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Hergenrother, P. M., *J. Polym. Sci.*, A-1, 7, 945(1969).
- [2] Hergenrother, P. M., Rafter, R. T. and Harrison, E. S., *Polym. Preprints*, 16(1), 526(1975); *J. Macromol. Sci., Chem.*, A9, 1289(1975).
- [3] Hergenrother, P. M., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A7, 573(1973).

- [4] Hergenrother, P. M., *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.*, **C13**, 189(1975).
- [5] Wahl, B. und Wöhrle, D., *Makromol. Chem.*, **176**, 849(1975).
- [6] Ried, W. and Schomann, P., *Annalen*, **714**, 128(1968).
- [7] Замцева Е. Л. и др., *Ж. Общ. Хим.*, **34**, 3709 (1964);
Greth E. und Elias, H.-G., *Makromol. Chem.*, **125**, 24(1969).
- [8] Evers, R. C., *J. Polym. Sci.*, Polym. Chem. Ed., **11**, 1449(1973).
- [9] 卢凤才等, 高分子通讯, **1980** (3), 146.
- [10] Hergenrother, P. M. and Kiyohara, D. E., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A5**, 365(1971).

SYNTHESIS OF POLYPHENYL-AS-TRIAZINE FROM 1,4-DICYANOBENZENE

Lu Fengcai, Xing Lanmin, Wang Yulan and Liu Yu
(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A relatively high molecular weight polyphenyl-as-triazine (PPT) was prepared from two monomers—terephthalamidrazone and 1,4-bis (phenylglyoxaloyl) benzene. η_{inh} was equal to 1.93 dl/g (0.5% in cresol at 25°C) and T_g was 320°C as determined by differential thermal analysis (DTA).

This polymer film exhibited good thermally oxidative stability and its tensile strength at room temperature was higher than 1000 kg/cm². When the film was treated in boiling water for 200 hours, it retained good insulation (30—35 μ , 10¹⁰ Ω) and flexibility, and no change was observed in its IR spectrum. The PPT film showed no loss in weight after being treated for 30 hours at 200°C in water.