

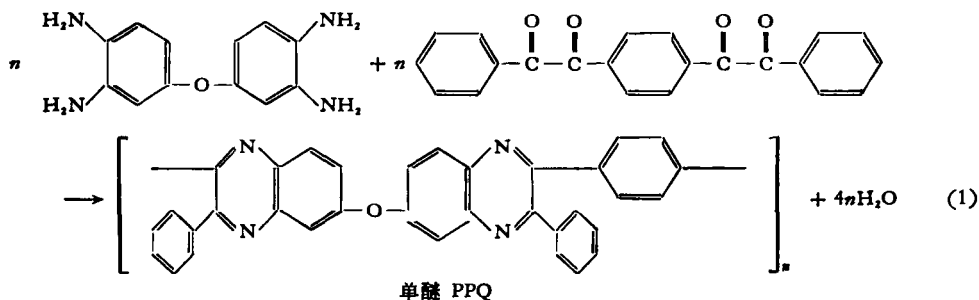
聚苯基单醚喹啉的合成及性能*

卢凤才 睦秀楣 王百庚 张金彪
邢兰敏 王玉兰 高元明 白路娜
(中国科学院化学研究所)

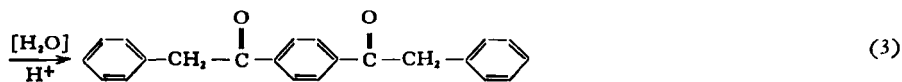
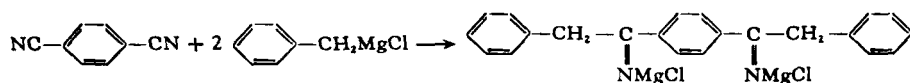
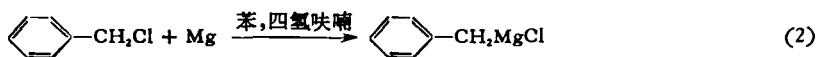
摘 要

聚苯基单醚喹啉是从芳香族四胺和芳香族四酮缩聚制得。我们以对苯二甲腈为原料,采用二甲基亚砜为氧化剂,简便地合成芳香族四酮。聚合时系统地研究了单体不同克分子比合成的树脂对各种性能的影响,从而对这类树脂的加工成型提供了实验的数据。我们认为这种树脂可以作为在水、化学介质或油环境中使用的绝缘材料。

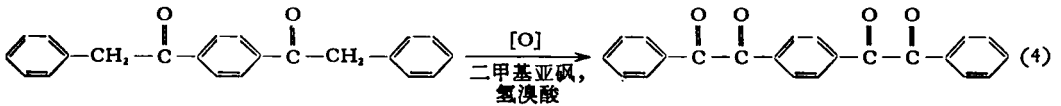
聚苯基单醚喹啉(简称单醚 PPQ)是一种耐高温高分子,是由 3,3',4,4'-四氨基二苯醚和 1,4-双(苯乙二酮)苯缩聚制得:



Wrasidlo, Augl^[1] 曾报道 1,4-双(苯乙二酮)苯是从对-苯二乙酸经酰氯化、Friedel-Crafts 反应及以二氧化硒(SeO₂)氧化而制得。我们以对-苯二甲腈和氯苯 Grignard 试剂反应,再用二甲基亚砜(DMSO)氧化,合成 1,4-双(苯乙二酮)苯,反应式如下:



* 本文曾在中国化学会 1978 年年会上宣读,本刊于 1979 年 3 月 26 日收到。



这一氧化方法和一系列文献所采用二氧化硒作为氧化剂的方法相比较,前者具有毒性小、产率高、成本低及纯度好等优点。反应式(2)~(3), Ogliaruso、Becker^[2]曾以乙醚为溶剂进行反应,我们改用苯和四氢呋喃为溶剂,有利于放量实验。

将 3, 3', 4, 4'-四氨基二苯醚和 1, 4-双(苯乙二酮)苯按 1:1 克分子缩聚,得到的单醚 PPQ, 其 $\eta_{\text{比粘}}$ (0.5% 甲苯酚, 30°C) 为 2.5—3.0 分升/克, 文献值^[2]为 1.3 分升/克 (0.5% 间-甲酚, 30°C)。所合成的树脂相当粘稠, 而固体含量却只有 10%。于是进行了单体不同克分子比合成的树脂与性能之间关系的研究, 以达到固体含量增加, 粘度降低, 但又能保持高分子性能, 从而改善工艺的目的。这一树脂不仅有良好的耐水解性, 而且耐化学介质和耐油性也是好的, 可作为在水、化学介质或油环境中使用的绝缘材料。

实 验 部 分

单体合成

3, 3', 4, 4'-四氨基二苯醚参照文献^[3]合成, 1, 4-双(苯乙酰基)苯仿文献^[2]合成, 但溶剂改用苯和四氢呋喃。

1, 4-双(苯乙酰基)苯的氧化: 将 40% 氢溴酸 68 克 (0.34 克分子) 慢慢加到搅拌的 1, 4-双(苯乙酰基)苯 108 克 (0.34 克分子)、二甲基亚砜* 500 毫升和冰醋酸 500 毫升中, 反应瓶在水浴上加热, 反应温度为 90—95°C。在反应过程中, 副产物硫醚将陆续蒸出, 2 小时后馏出速度变慢, 停止反应。稍冷却, 将反应液迅速倒入 50—60°C 热水中, 搅拌, 立刻出现大量黄色的 1, 4-双(苯乙二酮)苯。冷却, 过滤, 用水充分洗涤, 干燥, 重 115 克 (97.8%), 经正丁醇重结晶, 得到 100 克纯产物 (87%), 熔点 126—127°C; 文献^[1,4] 122—124°C; 125—126°C。

分析: $C_{22}H_{14}O_4$

计算值: C, 77.18%; H, 4.12%

实验值: C, 77.06%; H, 4.13%

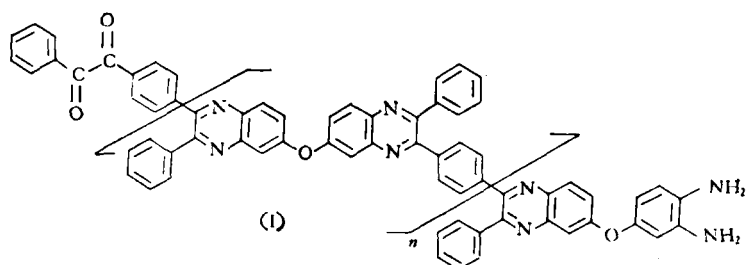
高聚物合成

将 3, 3', 4, 4'-四氨基二苯醚和 1, 4-双(苯乙二酮)苯两种单体按一定克分子比称量混合, 以甲苯酚或甲苯酚和二甲苯混合液 (重量比为 0.6:0.4) 为溶剂, 于室温空气中剧烈搅拌 2 小时, 得到浅黄色粘稠的单醚 PPQ 树脂溶液。放置过夜后测粘度。

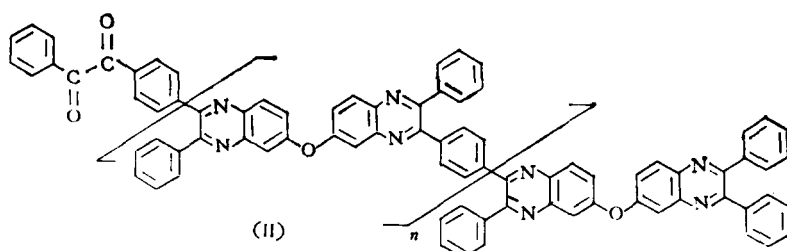
将静置 24 小时后的树脂溶液浇铸在玻璃板上, 于空气中加热固化成型, 然后在水中脱模, 即得到单醚 PPQ 薄膜; 也可涂在金属丝上制成漆包线。树脂溶液用乙醇沉淀, 洗涤, 干燥, 就得到纤维状或粉末状的单醚 PPQ 固体, 可以加工成型为模压制品。为了提高高聚物的耐温性, 还进行了链端基封头的研究。Augl^[5]曾对别的 PPQ 作过封端实验。我们是将 3, 3', 4, 4'-四氨基二苯醚和 1, 4-双(苯乙二酮)苯按 1:1 克分子在氩气下缩聚, 得到

* 二甲基亚砜过量很多, 除作为氧化剂以外, 还作为溶剂。虽属过量, 切勿在水解前进行蒸馏回收, 以免在高温下造成中间物骤然分解发生事故。

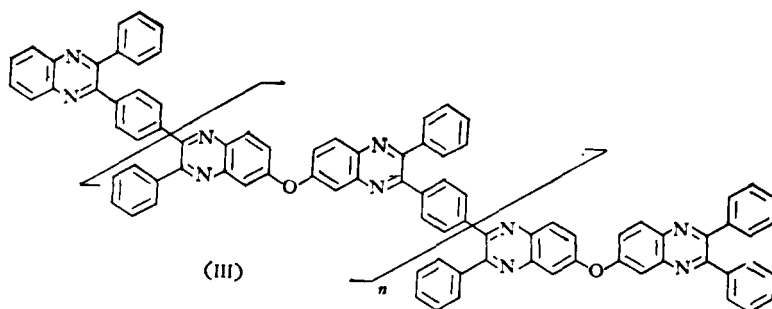
单醚 PPQ (I), $\eta_{\text{比黏}} = 2.69$ 分升/克;



用二苯乙二酮和 (I) 中末端氨基于 70°C 反应 2 小时, 得到单醚 PPQ(II),



再用邻-苯二胺和 (II) 中的末端羰基于 150°C 反应 4 小时, 制得苯基封头的单醚 PPQ(III).



高聚物性能

单体等克分子的单醚 PPQ 的一般性能见表 1. 单醚 PPQ 是从芳香族四胺和芳香族四酮缩聚而成的高聚物, 末端基团有芳香族氨基和芳香族羰基, 前者较易被氧化. 在对单醚 PPQ (I) 进行链端基封头的研究中, 也反映羰基封头的单醚 PPQ(II), 耐温性比 (I) 好, 见表 3. 因

表 1 单醚 PPQ 的一般性能*

外 观	浅 黄 色
溶 解 性	室温下能溶于氯仿、四氯乙烷、甲苯酚或间-甲酚中
$\eta_{\text{比黏}}$ (0.5% 甲苯酚, 30°C)	> 2.5 分升/克
固 体 含 量	10%
贮 存 稳 定 性	室温下至少 1 年

* 单醚 PPQ 性能的测定是用薄膜和漆包线进行的.

此调节单体克分子比、改变分子量只能在四酮过量的情况下才不致使单醚 PPQ 的耐温性带来很大差异,所以就以四酮过量,研究了不同克分子比的各种高聚物的性能。

表 2 单体不同克分子比的单醚 PPQ 的热稳定性

四肢: 四酮	$\eta_{\text{比粘}}^{1)}$ (分升/克)	固体含量 (%)	元素分析 ²⁾ (%) C H N			空气中恒温热老化,失重(%)						$T_g^{3)}$ (°C)
						350°C			400°C			
						10	40	80	2 $\frac{1}{2}$	9	13 小时	
1:1	2.90	10	81.33	4.11	10.96	0.73	2.64	8.38	1.25	4.29	7.60	310
1:1.01	1.00	15—17	80.90	4.12	10.95	0.79	—	—	—	—	8.97	305
1:1.02	0.70	20—25	81.01	4.10	10.82	0.93	3.15	9.72	1.32	4.93	9.32	304
1:1.04	0.40	25—30				0.92	3.87	14.55	1.60	5.15	10.21	296
1.04:1	0.40	25—30				1.08	4.25	17.17	1.40	5.51	11.65	

1) 0.5% 甲苯酚, 30°C 测定; 2) $C_{24}H_{10}N_4O$ 计算值: C, 81.59; H, 4.03; N, 11.19%; 3) 升温速度: 1°C/分钟。

单醚 PPQ 的粘度随单体克分子比的改变而发生变化,当两种单体克分子比为 1:1 时, $\eta_{\text{比粘}}$ 为 3.0 分升/克左右,四酮过量 4% 时, $\eta_{\text{比粘}}$ 已下降到 0.4 分升/克左右,见图 1,粘度变化很迅速,而单醚 PPQ 的性能究竟如何,我们选择四酮过量 4% 范围内的单醚 PPQ 进行考察,并从五个方面测定其性能。

热稳定性 单醚 PPQ 和聚酰亚胺相似,同属耐高温杂环高分子。用等速升温热重分析(TGA)测定其在空气中热氧化降解的分解温度在 500°C 左右;又采用恒温热老化的方法,分别在 350° 和 400°C 测定其热氧化稳定性,单体不同克分子比缩聚的高聚物在同一温度热老化时,热氧化降解的速度随着粘度的降低而递增。通过扭辫分析(TBA)测定了单体不同克分子比的单醚 PPQ 的玻璃转化温度(T_g),随着单醚 PPQ 粘度的降低, T_g 也逐渐变小,在单体克分子比为 1:1—1:1.02 范围内, T_g 相差 5—6°C,见表 2。对不同链端基的单醚 PPQ 也进行了热老化实验,见表 3,其等温热失重的顺序是 (I) > (II) > (III),显然耐温性的不同是由于不同的末端基团引起的。

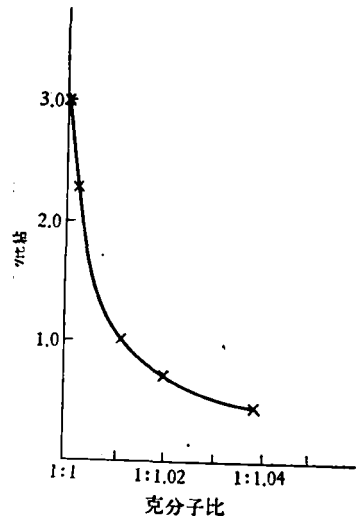


图 1 四肢比四酮(克分子比)对单醚 PPQ 粘度的影响

表 3 不同链端基单醚 PPQ 的热老化

高聚物	四肢:四酮	$\eta_{\text{比粘}}^{*}$ (分升/克)	371°C 空气中热氧化,失重(%)	
			8	15 小时
(I)	1:1	2.69	1.39	2.72
(II)	用二苯乙二酮对 (I) 封端基	2.41	1.19	2.56
(III)	用邻-苯二胺对 (II) 封端基	2.37	0.74	1.89

* 0.5% 甲苯酚, 30°C 测定。

力学性能 单醚 PPQ 薄膜的力学性能与固化条件有关, 试验结果以在 360°C 空气中固化 1 小时为佳, 于室温测定的抗拉强度为 1253 公斤/厘米²、耐折次数为 384 次(反复弯曲 180°, 负荷 1 公斤)、相对伸长为 25%。当四酮过量 1—2% 时, 其抗拉强度无甚差异, 但耐折次数则随着单体克分子比的改变而变化, 见表 4。

表 4 单体不同克分子比的单醚 PPQ 的力学性能

四胺:四酮	抗拉强度(公斤/厘米 ²)	耐折次数(反复弯曲 180°, 负荷 1 公斤)
1:1	1114	494
1:1.01	1176	461
1:1.02	1110	363

电性能 单醚 PPQ 薄膜的电性能见表 5。

表 5 单体不同克分子比的单醚 PPQ 薄膜在空气中的电性能*

四胺:四酮	1:1	1:1.02	1:1.04	1.04:1
$\tan \delta, 10^4 \text{Hz}$	6.8×10^{-3}	6.5×10^{-3}	6.3×10^{-3}	7.0×10^{-3}
$\epsilon, 10^4 \text{Hz}$	2.9	2.7	2.4	3.1

* 室温测试。

耐水解性 为了试验单醚 PPQ 的耐水解性, 我们将单醚 PPQ 涂制成漆包线, 观察其在水中的各种性能, 见表 6。

表 6 单醚 PPQ 漆包线在水中的电性能

绝缘层总厚度(毫米)		0.11—0.14	
耐电压		2 千伏/分钟, 未击穿	
弹性		> 3 倍 径	
绝缘电阻, 欧姆/米	自然式	室温水	10^{12}
		80°C 水	10^{11-12}
	5 倍 径 卷 绕	室温水/24 小时	10^{12}
		80°C 水/24 小时	10^{11-12}
击穿电压, 千伏	自然式	室温水/24 小时	5
	5 倍 径 卷 绕	室温水/24 小时	5

耐化学试剂性 上述漆包线能耐多种化学介质, 除在强酸中表现出只有相对稳定性外, 对强碱及苯等化学介质具有极高的稳定性。于室温长时间浸泡在强碱、苯或乙醇中以及在 100°C 泵油中浸泡 1 个月, 其绝缘电阻仍保持完好, 见表 7。

综上所述, 单醚 PPQ 的粘度可以通过改变单体克分子比来调节, 四酮过量比四胺过量所生成的高聚物的性能为好, 四酮过量 2% 以内, 高聚物的粘度变化很显著而基本性能却相差不大, 但是可使树脂的固体含量提高一些, 致使这一高聚物作为绝缘材料使用时, 既能改善工艺, 又可节省溶剂, 有利于实际应用。单醚 PPQ 不仅有良好的耐水解性, 而且

表 7 单醚PPQ漆包线耐化学介质性能(电阻,欧姆)*

时 间	化学介 质	氢氧化钠		海水	泵油	汽油	原 油		苯	乙醇	
		盐酸 5%	40%				5%	大庆			大港
			10 ¹²				10 ¹¹⁻¹²				
1 天		10 ¹²	10 ¹¹⁻¹²	10 ¹¹⁻¹²	10 ¹⁰⁻¹²	10 ¹⁰⁻¹²	10 ¹⁰⁻¹²	10 ¹⁰⁻¹²	10 ¹⁰⁻¹¹	10 ¹⁰⁻¹¹	
1 个月		10 ¹⁰⁻¹¹	10 ¹⁰⁻¹²	10 ¹⁰⁻¹²	10 ¹⁰⁻¹²	10 ¹⁰⁻¹²	10 ¹⁰	10 ¹⁰⁻¹²	10 ¹⁰⁻¹¹	10 ¹⁰⁻¹¹	
5 个月		10 ¹⁰	10 ¹¹⁻¹²	10 ¹⁰	10 ¹⁰⁻¹²	10 ¹⁰⁻¹²	10 ¹⁰	10 ¹⁰⁻¹²	10 ¹⁰⁻¹¹	10 ¹⁰⁻¹¹	
14 个月		0	10 ¹⁰⁻¹²	10 ¹⁰	10 ¹⁰⁻¹¹	10 ¹⁰⁻¹²	10 ¹⁰	10 ¹⁰⁻¹¹	10 ¹⁰⁻¹¹	10 ¹⁰⁻¹¹	

* 在 100°C 泵油中历时 1 个月,绝缘电阻为 10¹⁰⁻¹² 欧姆。

耐化学介质、耐油性也是好的,可作为在水、化学介质或油环境中使用的绝缘材料。

参 考 文 献

- [1] Wrasidlo, W. and Augl, J. M., *J. Polym. Sci.*, A-1, 7, 3393(1969).
 [2] Ogliaruso, M. A. and Becker, E. I., *J. Org. Chem.*, 30, 3354(1965).
 [3] Foster, R. J. and Marvel, C. S., *J. Polym. Sci.*, A3, 417(1965).
 [4] Schmitt, J., et al., *Bull. Soc. Chem.*, 1956, 636.
 [5] Augl, J. M., *J. Polym. Sci.*, A-1, 10, 2403(1972).

PREPARATION AND PROPERTIES OF
POLYPHENYLQUINOXALINE

Lu Fengcai, Xu Xiumei, Wang Baigeng,
 Chang Jinbiao, Xing Lanmin, Wang Yulan,
 Gao Yuanming and Bai Luna
 (Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Polyphenylquinoxaline (PPQ) was usually synthesized from tetraamine and tetraketone. We found that the oxidizing agent—selenium oxide (SeO₂) commonly used in the synthesis of tetraketone was not satisfactory. In this work we replaced selenium oxide by dimethyl sulfoxide (DMSO), resulting in a simplified procedure, lower cost and high purity. In order to facilitate the coating process, stable solutions of relatively high molecular weight PPQ were prepared by changing the stoichiometry with 1—2% excess of tetraketone. All properties of these polymers were determined on their films and varnished wires. It was shown that the PPQ can be used as a good water resistant, chemical resistant and/or oil resistant materials.