



# 玻璃增强塑料

江苏工业学院图书馆  
藏书章

# 聚苯并咪唑

## 聚苯并咪唑 (II)

Herward Vogel, C. S. Marvel

### 提 要

从 3, 3'-二氨基联苯胺和邻苯二甲酸酐制成了一种具有高分子量、热稳定性非常好的聚苯并咪唑。聚-2, 6-(间苯撑)-3, 5-二苯基二咪唑苯的性能表明：以苯基取代聚苯并咪唑中咪唑环氮上的氢原子，未能改进热稳定性。

从 3, 3'-二氨基联苯胺和丁二酸及戊二酸的二苯酯制成了具有脂肪链节的聚苯并咪唑。乙二酸和丙二酸的二苯酯未产生聚合物，这大概是形成了环酰胺的缘故。

此外，还报告了聚苯并咪唑的水解稳定性试验。已经制成了某些模拟化合物，以供比较相应聚合物的熔点和吸收光谱之用。

以前已经发表了<sup>[1]</sup>用适宜的芳族四元胺与芳族二羧酸二苯酯的熔融缩聚，产生线型的、以咪唑环作重复单位的高分子材料的报告。亦注意到此缩聚反应的广泛应用以及聚苯并咪唑的显著的热稳定性。在继续此工作中，合成了某些新的聚苯并咪唑和某些模拟化合物。

一种方便的，用作实验室规模制备 3, 3'-二氨基联苯胺的方法是基于 Brunner 和 Witt<sup>[2]</sup>，Hodgson<sup>[3]</sup> 及 Hoste<sup>[4]</sup> 等方法上产生的。胺可以用甲醇重结晶而纯化，熔点  $178-179^{\circ}\text{C}$ 。收率是盐酸联苯胺的 37%。由于此胺难以得到，本文详细叙述了其制备方法。

已经发现，从邻苯二甲酸酐及 3, 3'-二氨基联苯胺很容易制得一种聚苯并咪唑，且此聚合物较以往报道的，以间苯二甲酸制成的聚合物具有更好的高温稳定性(图 1)。邻位异构体溶于甲酸，但不溶于二甲基亚砷。

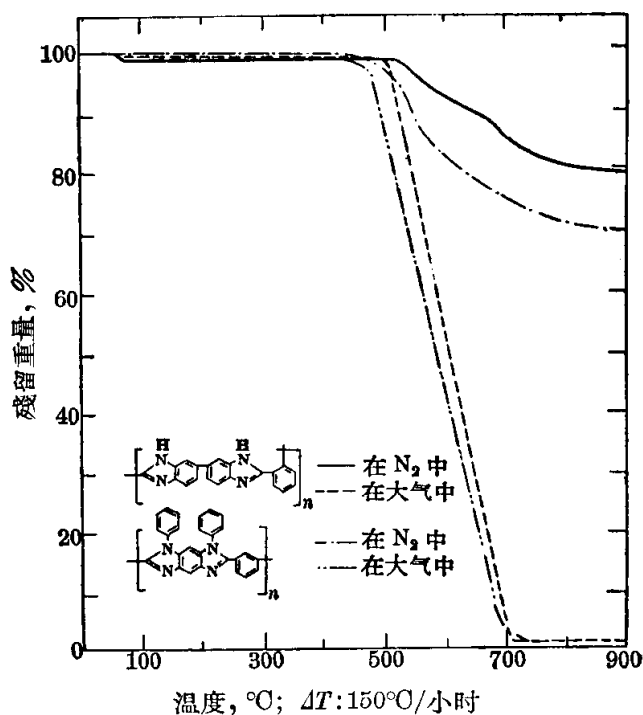


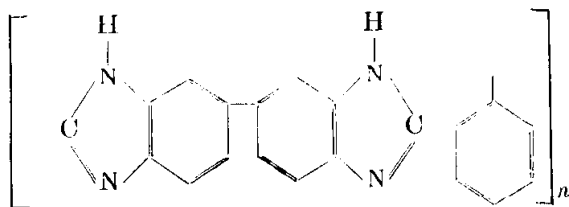
图1 聚苯并咪唑的热失重曲线

曾經設想,如果使重复咪唑鏈节中氮上的氢原子为芳基所取代,有可能形成更稳定的結構。为試驗这一想法,合成了1,3-二苯胺基-4,6-二氨基苯,并使它与間苯二甲酸二苯酯縮聚,得到了苯基取代的聚合物(II)。

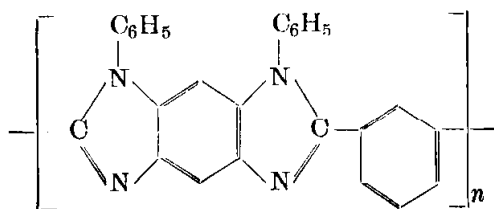
用間苯二甲酸的对-苯基苯酚酯代替苯酚酯,制成了分子量稍高的聚合物。在热失重分析試驗中(图1),此聚合物实际上比以往报道过的未苯基化产物的热稳定性差<sup>[1]</sup>。

为了用聚合物作比較試驗,从邻苯二胺和邻苯二甲酸,間苯二甲酸及对苯二甲酸制备了模拟化合物。

試图从3,3'-二氨基联苯胺和乙二酸、丙二酸、丁二酸及戊二酸的二苯酯制备聚苯并咪唑。从乙二酸、丙二酸的衍生物未能得到聚合物,显然是因为形成了环酰胺的緣故。从丁二酸及戊二酸的衍生物制得了高分子量聚合物。



I



II

对这类聚合物的某些水解稳定性的进一步試驗也有过报道。新聚合物和模拟化合物的紅外光譜的比較列于图 2 中。

## 实 驗

### 3, 3'-二氨基联苯胺

联苯胺 257 克(1 克分子)盐酸联苯胺溶于 3.5 升热水中,攪拌着加入 90 克 NaOH 溶于 300 毫升水中的溶液。混合物冷却到 10°C, 吸滤收集联苯胺,用冷水洗滌,在真空烘箱中干燥。产率为 182 克(99%)。

二乙酰基联苯胺 在装有机械攪拌器和回流冷凝器的 3 升三口燒瓶中,加入 182 克(0.99 克分子)联苯胺及 1500 毫升冰醋酸。加热混合物至完全溶解,而后加入 200 毫升醋酐。得到的浆状物在回流温度下攪拌 2 小时。反应混合物冷却到室温,固体經吸滤后用乙醇洗滌,在 80°C 真空烘箱中干燥过夜。二乙酰基联苯胺在 340~343°C 熔化(分解),产率为 246 克(92%)。以盐酐联苯胺直接乙酰化未能得到足够純的产物。

3,3'-二硝基联苯胺 在装有机械攪拌器、温度计和一只加料斗的 2 升三口燒瓶中,加入 1200 毫升黄色的发烟硝酸(90%)。借干冰丙酮浴保

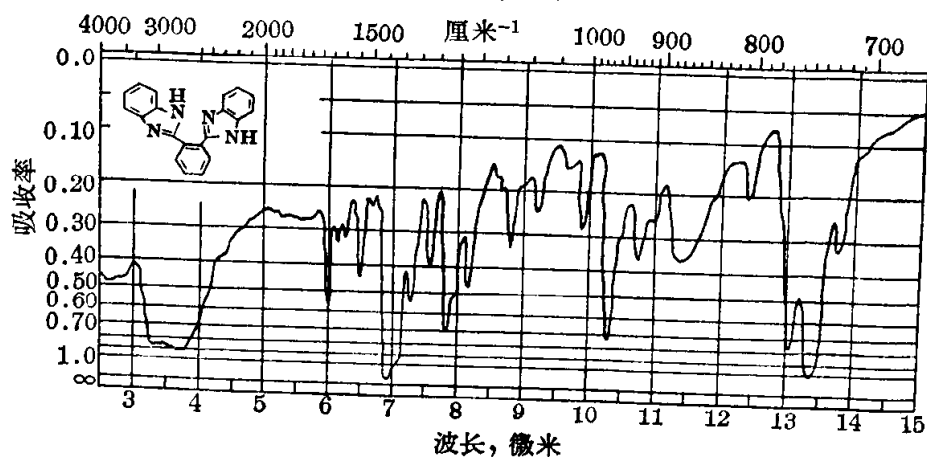
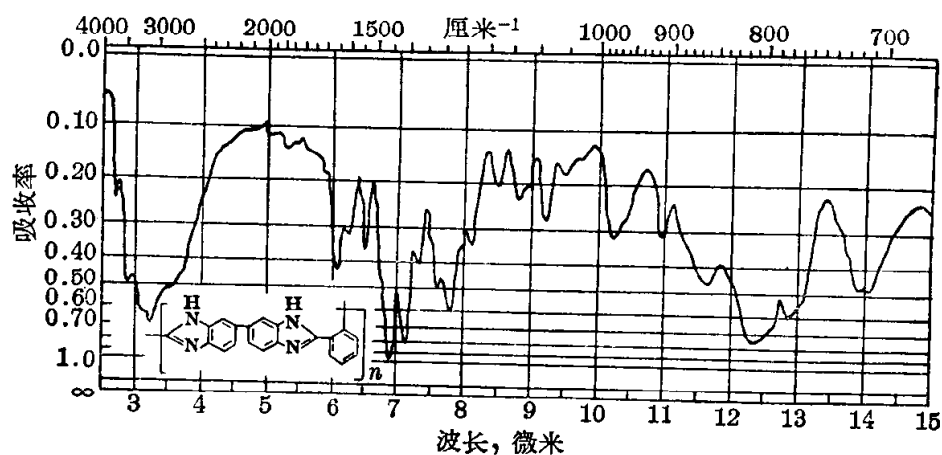
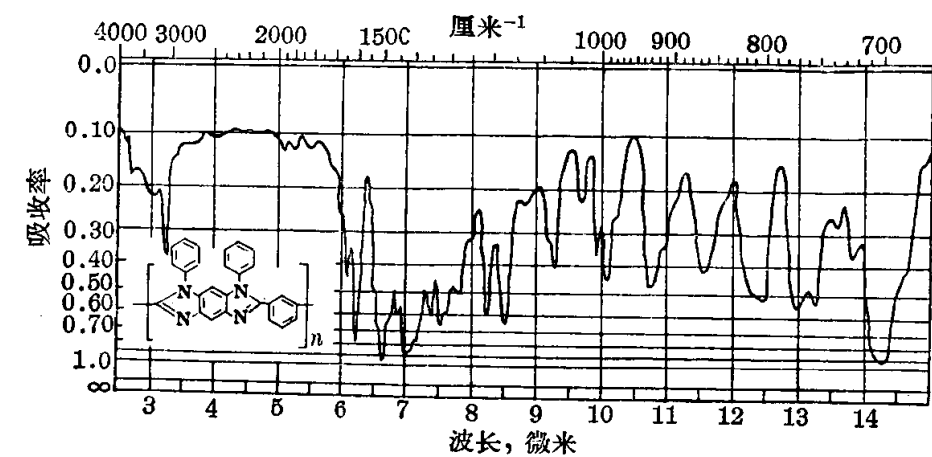
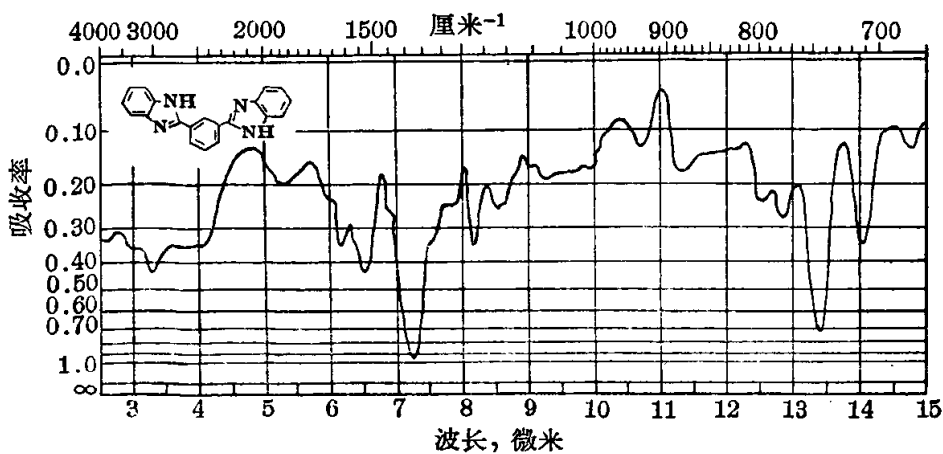
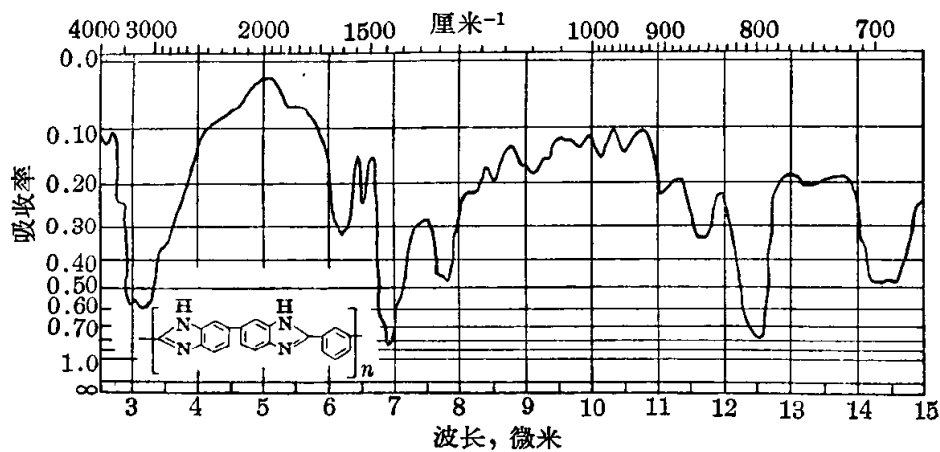
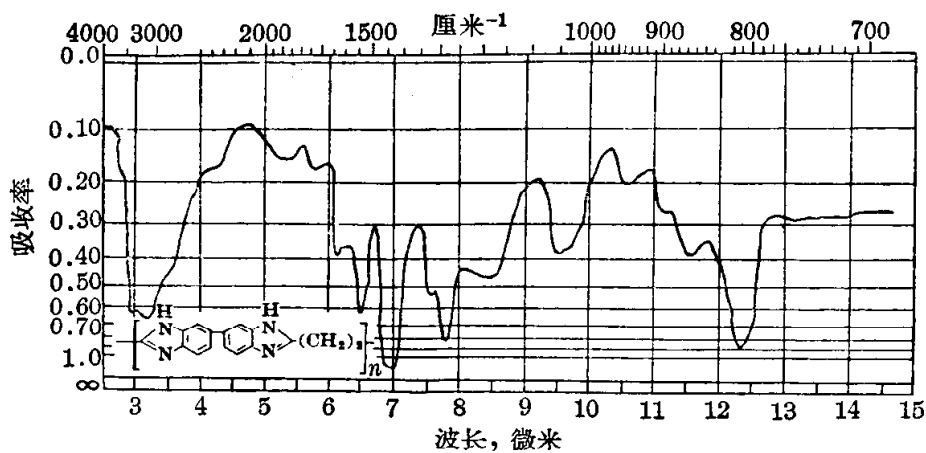


图2 聚苯并咪唑及模



拟化合物的紅外光譜

持温度于  $-10^{\circ}\text{C}$ ，并强烈搅拌，小心地在 10 分钟内加入 246 克(0.91 克分子)二乙酰基联苯胺。紅色溶液再搅拌  $1/2$  小时，除去冷却浴，使温度升高到  $0^{\circ}\text{C}$ 。将溶液傾入 6 升碎冰中。黃色硝基化合物沉淀收集于一只 12 吋的 Buchner 漏斗中，用一只大玻璃塞将其尽可能压干，然后将滤餅悬浮于 3 升水中，反复过滤，将粗二乙酰基-3,3'-二硝基联苯胺进行抽吸及挤压，使其尽可能完全干燥，然后放入装有机械搅拌器和回流冷凝器的 5 升三口燒瓶中，悬浮于 2.5 升 95% 的乙醇中。将悬浮物搅拌并加热到  $60^{\circ}\text{C}$ 。然后加入 200 克 KOH 溶于 300 毫升水中的溶液。如果滤餅过湿，需要大大过量的 KOH，以有效地除去乙酰基。混合物經沸騰回流 10 分钟。冷却后，分离出的紅色晶状粉末經过滤分离，以甲醇洗滌，在真空烘箱中于  $80^{\circ}\text{C}$  干燥，产物 3,3'-二硝基联苯胺，在  $280\sim 283^{\circ}\text{C}$  熔化，产率为 216 克(86%)。

3,3'-二氨基联苯胺 在一只 5 升燒瓶中，加 2.5 升濃盐酸及 1200 克二水合氯化亞錫，攪拌混合物，并将分成小份的 216 克(0.79 克分子) 3,3'-二硝基联苯胺在 15 分钟内加入，有时須进行冷却，以使反应温度不超过  $60^{\circ}\text{C}$ 。为使还原作用完全，将浆状物在  $40^{\circ}\text{C}$  再搅拌 2 小时。冷却到  $10^{\circ}\text{C}$  后，固体經吸滤并用 300 毫升盐酸(比重 1.09)洗滌。然后将滤餅溶解于 3 升水中，用将近 10 克脫色的 Darco 处理。过滤后，3,3'-二氨基联苯胺四盐酸盐用 1.5 升濃盐酸沉淀，混合物冷却过滤，借用同量的試剂重复沉淀而純化。如果产物中仍含有显著量的錫盐或显著的顏色，需要重复沉淀三次。回收的白色 3,3'-二氨基联苯胺四盐酸盐借吸滤和挤压到尽可能干，然后溶于 2 升水中，并加入到攪拌着的 200 克 NaOH 溶于 1800 毫升水的溶液中，用冰浴冷却。檢驗反应混合物仍是碱性是必要的。沉淀經吸滤，并用 200 毫升冷水洗滌再吸滤，挤压到尽可能干。經  $\text{P}_2\text{O}_5$  的真空干燥器中干燥后的微紅紫色的 3,3'-二氨基联苯胺产率为 126 克(74%)，在  $175\sim 178^{\circ}\text{C}$  熔化。产物分三部分从約 3 升沸騰甲醇中重結晶。溶液趁热过滤，迅速冷却到  $-10^{\circ}\text{C}$  后，放置 6 小时。用玻棒刮痕可以提高結晶速度。固体过滤分离，母液濃縮到原体积的  $1/5$ ，冷却后給出第二批結晶，合并以后，得到 80 克(48%)微桃紅色 3,3'-二氨基联苯胺，熔点  $178\sim 179^{\circ}\text{C}$ ，总产率 37%。

### 分析

計算值  $C_{12}H_{14}N_4$ : C, 67.19%; H, 6.54%; N, 26.17%

實驗值 : C, 67.15%; H, 6.50%; N, 25.93%

### 聚-2, 2'-(邻苯撑)-5, 5'-双苯并咪唑

从邻苯二甲酸酐 工业試剂級邻苯二甲酸酐,用苯重結晶,熔点  $134 \sim 135^\circ\text{C}$ 。4.28 克(0.02 克分子)3, 3'-二氨基联苯胺和 10 克苯酚,在氮气中于  $200^\circ\text{C}$  加热直到熔化。冷却后,加入 2.962 克(0.02 克分子)邻苯二甲酸酐。然后将反应混合物在  $170^\circ\text{C}$  加热 1/2 小时,再在  $250^\circ\text{C}$  加热 1/2 小时。将反应器抽真空到 0.1 毫米汞柱,并在  $270^\circ\text{C}$  加热 1/2 小时。此后,将反应物粉碎,且保持于真空下重新加热 5 小时,温度从  $270^\circ\text{C}$  上升到  $400^\circ\text{C}$ 。聚合物特性粘度为 5.01(0.2%, 甲酸,  $25^\circ\text{C}$ )。

### 分析

計算值  $(C_{20}H_{12}N_4)_n$ : C, 77.92%; H, 3.90%; N, 18.18%

實驗值 : C, 76.35%; H, 3.96%; N, 17.85%

从邻苯二甲酸 邻苯二甲酸酐在热的 NaOH 溶液中轉化为邻苯二甲酸。用盐酸沉淀后,邻苯二甲酸用甲醇重結晶,熔点  $208 \sim 210^\circ\text{C}$ 。1.661 克(0.01 克分子)邻苯二甲酸,2.140 克(0.01 克分子)3, 3'-二氨基联苯胺和 5 克苯酚的混合物,在氮气中于  $220^\circ\text{C}$  加热。反应开始,形成了紅棕色的熔融物。15 分钟后,当熔融物变得很粘并产生部分固体时,再在  $250^\circ\text{C}$  加热 45 分钟,然后在高真空下,在 7 小时內使温度升高到  $270^\circ\text{C}$ 。經粉碎后,再在 0.1 毫米汞柱压力下加热 4 小时,温度上升到  $400^\circ\text{C}$ ,得到一聚合物,其特性粘度为 2.35(0.2%, 甲酸,  $25^\circ\text{C}$ )。

### 分析

計算值  $(C_{20}H_{12}N_4)_n$ : C, 77.92%; H, 3.90%; N, 18.18%

實驗值 : C, 76.62%; H, 3.97%; N, 18.17%

从邻苯二甲酸二苯酯 苯酯由邻苯二甲酸和苯酚反应而得,反应在  $130^\circ\text{C}$  完成。用甲醇重結晶后,其熔点为  $77 \sim 78^\circ\text{C}$ 。3.188 克(0.01 克分子)邻苯二甲酸二苯酯和 2.140 克(0.01 克分子)3, 3'-二氨基联苯胺的混合物,在氮气中于  $250^\circ\text{C}$  熔化,然后在  $270 \sim 280^\circ\text{C}$  加热 1/2 小时,

300°C 加热 1/2 小时，再在真空下，于 300°C 加热 1/2 小时。粉碎后于 0.1 毫米汞柱压力下再加热 3 1/2 小时，温度从 300°C 上升到 400°C，得到的聚合物，其特性粘度为 1.60(0.2%，甲酸，25°C)。

#### 分析

計算值  $(C_{20}H_{12}N_4)_n$ : C, 77.92%; H, 3.90%; N, 18.18%

實驗值 : C, 76.43%; H, 3.98%; N, 17.96%

当将此聚合物的样品在氮气中于 400°, 450°, 500°, 550°C 各温度下連續加热 1 小时，其对应于各温度下的重量損失为 0%, 0.4%, 0.4% 及 3.7%。在大气中于相同条件下加热，其相应的重量損失为 0%, 1.5%, 7.0% 及 7.6%。

### 聚-2, 6'-(間苯撑)-3, 5-二苯基双咪唑苯

1,3-二苯胺基-4,6-二氨基苯 用 Nietzki 和 Schedler<sup>[5]</sup> 及 Manjunath<sup>[6]</sup> 的方法从間二氯苯合成。

#### 1, 3-二苯胺基-4, 6-二氨基苯的制备

1, 3-二氯-4, 6-二硝基苯 将 250 克发烟硝酸(90%)及 500 克濃硫酸的混合物于一冰浴中冷却至 10°C。攪拌着，約在 10 分钟內加入 100 克間二氯苯。为使硝化完全，将反应混合物在水浴上加热 1 小时，最后傾入碎冰中，将淡黄色沉淀收集起来并用甲醇重結晶。1,3-二氯-4,6-二硝基苯产率为 140 克(80%)，熔点 102~103°C。

1, 3-二苯胺基-4, 6-二硝基苯 将 71 克(0.3 克分子)1,3-二氯-4,6-二硝基苯及 100 克苯胺的混合物，慢慢地加热到 180°C，然后在 180°C 保持 15 分钟。将熔融物傾入 250 毫升乙醇中。冷却后，将沉淀收集于 Buchner 漏斗中，用乙醇洗滌，在二甲基甲酰胺-甲醇混合液中重結晶(产物先溶于 300 毫升热的二甲基甲酰胺中，然后加入 300 毫升甲醇使結晶)。反应产生 86 克(82%)微紅色的 1,3-二苯胺基-4,6-二硝基苯，熔点 188.5~189°C。

1, 3-二苯胺基-4, 6-二氨基苯 将 30 克(0.086 克分子) 1,3-二苯胺基-4,6-二硝基苯，150 克无水硫化鈉，450 毫升乙醇，60 毫升水的混合

物,攪拌加热回流 8 小时。大部分醇經减压蒸出。残余物逐漸地用少量水冲稀到 500 毫升,沉淀經吸滤收集,用含水的醇洗滌,用苯重結晶(用木炭脫色)。1,3-二苯胺基-4,6-二氨基苯得率为 8.1 克 (34%,总产率 25%),熔点 208~209°C。用醇再一次重結晶后,熔点上升到 210~211°C。

分析

計算值  $C_{18}H_{18}N_4$ : C, 74.46%; H, 6.25%; N, 19.29%

实验值 : C, 74.65%; H, 6.41%; N, 19.62%

### 1, 3-二苯胺基-4, 6-二氨基苯与間苯二甲酸二苯酯及間苯二甲酸二联苯酯的熔融縮聚

与間苯二甲酸二苯酯縮聚 在連接有一管子、接受器及出口的 50 毫升燒瓶中,加入 4.355 克 (0.015 克分子)二苯基四氨基苯及 4.772 克 (0.015 克分子)間苯二甲酸二苯酯。燒瓶充入氮气清洗,并抽真空,反复进行多次。而后放入伍德合金浴中,預热至 300°C。反应混合物形成一熔融体并开始很緩地逸出苯酚的气泡,表明反应已經开始。1 小时后将压力降低到 0.05 毫米汞柱并且繼續在 300°C 加热 1/2 小时。暗棕色的物质經粉碎后,再在减压下加热 3 小时,温度逐漸从 300°C 上升到 400°C。得到聚合物的特性粘度为 0.81 (0.2%, 甲酸, 25°C)。聚合物不溶于二甲基亚砷,但可溶于硫酸,甲酸及三氟醋酸中。它在 500°C 以下不熔化。

分析

計算值  $(C_{26}H_{16}N_4)_n$ : C, 81.22%; H, 4.20%; N, 14.56%

实验值 : C, 80.08%; H, 4.50%; N, 14.50%

此聚合物的样品,在氮气中于 400°, 450°, 500° 及 550°C 各温度下加热 1 小时,对应的重量損失为 0%, 0.4%, 1.6% 及 6.0%。在空气中,在相同条件下对应的重量損失为 1.0%, 4.8%, 10.1% 及 12.1%。

与間苯二甲酸二联苯酯縮聚 間苯二甲酸二联苯酯由間苯二甲酰氯与对-苯基苯酚在熔融温度下制备的,在甲苯中重結晶,熔点 238~240°C。2.340 克 (0.00806 克分子)二苯基四氨基苯和 3.791 克 (0.00806 克分子)間苯二甲酸二联苯酯的混合物,在氮气中加热到 300°C,加热数分钟直到形成均一熔体。然后将伍德合金浴的温度升高到 340°C 以引起縮聚

反应。在  $340\sim 360^{\circ}\text{C}$  加热  $1/2$  小时后，将压力减到 0.1 毫米汞柱，继续加热 2 小时，并逐步升温到  $400^{\circ}\text{C}$ ，得到的聚合物，其特性粘度为 1.08 (0.2%，甲酸， $25^{\circ}\text{C}$ )。

### 3, 3'-二氨基联苯胺和戊二酸及丁二酸二苯酯 的熔融缩聚

与戊二酸二苯酯缩聚 戊二酸二苯酯由戊二酸二酰氯与苯酚制成。混合物在室温下放置  $1/2$  小时，然后在  $130^{\circ}\text{C}$  加热  $1/2$  小时，酯在甲醇中重结晶后，其熔点为  $55\sim 56^{\circ}\text{C}$ 。将 2.843 克 (0.01 克分子) 戊二酸二苯酯和 2.141 克 (0.01 克分子) 3, 3'-二氨基联苯胺的混合物加到 100 毫升烧瓶中，在氮气中加热到  $240\sim 250^{\circ}\text{C}$ ，经 15 分钟以后，小心地减压到 0.1 毫米汞柱并且继续加热 45 分钟，逐渐升温到  $300^{\circ}\text{C}$ 。聚合物是玻璃状泡沫体，特性粘度是 1.19 (0.2%，甲酸， $25^{\circ}\text{C}$ )，熔点  $420^{\circ}\text{C}$ 。

分析

计算值  $(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4)_n$ : C, 74.45%; H, 5.15%; N, 20.40%

实验值 : C, 71.51%; H, 5.37%; N, 19.46%

与丁二酸二苯酯缩聚 取 1.802 克 (0.00667 克分子) 丁二酸二苯酯 (熔点  $124\sim 125^{\circ}\text{C}$ ) 和 1.427 克 (0.00667 克分子) 3, 3'-二氨基联苯胺在相似条件下聚合。聚合物的特性粘度为 2.71 (0.2%，甲酸， $25^{\circ}\text{C}$ )，熔点  $470^{\circ}\text{C}$ ，伴随分解。

分析

计算值  $(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4)_n$ : C, 73.80%; H, 4.65%; N, 21.55%

实验值 : C, 71.10%; H, 4.98%; N, 18.09%

此二种聚合物均可溶于二甲基亚砷，在  $450^{\circ}\text{C}$  以上均不稳定。

### 水解稳定性试验

一个新鲜制备的，0.5% 浓度的聚-2, 2'-(间苯撑)-5, 5'-双苯并咪唑的浓硫酸 (工业用, 95%) 溶液，在  $25^{\circ}\text{C}$  时，其特性粘度为 1.00。在  $160^{\circ}\text{C}$  加热 5 小时以后，其特性粘度为 1.02。同一聚合物的 0.5% 浓度的二甲基亚砷溶液的特性粘度为 0.72。2 克聚合物溶于浓硫酸中，在  $100^{\circ}\text{C}$  加

热,然后倾入稀 NaOH 溶液中沉淀,收集的聚合物在沸水中洗涤、过滤、干燥。回收物质(1.62 克)的特性粘度为 1.00 (0.5%, 二甲基亚砷, 25°C)。

0.5% 浓度的聚-2,2'-(邻苯撑)-双苯并咪唑的浓硫酸溶液,在 25°C 时,其特性粘度为 0.80。在 160°C 加热 5 小时后,溶液在 25°C 的特性粘度为 0.79。从此溶液借重沉淀回收的物质,其 0.2% 浓度的甲酸溶液的特性粘度为 5.10,而用浓硫酸处理之前,在甲酸中的特性粘度为 5.01。

0.5% 浓度的聚-2,6-(间苯撑)-3,5-二苯基双咪唑苯的浓硫酸溶液,在 25°C 时,其特性粘度为 0.32。在 160°C 加热 5 小时后,其特性粘度为 0.30。溶液倾入稀 NaOH 溶液中,用 Buchner 漏斗收集聚合物沉淀,在沸水中洗涤、回收、干燥。回收物质的 0.2% 浓度的甲酸(98%)溶液,在 25°C 时的特性粘度为 0.82。而用硫酸处理前,在甲酸中的特性粘度为 1.00。

一个在甲酸中的特性粘度为 2.71 的聚-2,2'-(乙撑)-5,5'-双苯并咪唑样品,溶于 100°C 的浓硫酸中,然后用水重沉淀。回收聚合物在甲酸中的特性粘度为 2.68。

## 模拟化合物

### 邻苯撑双苯并咪唑

4.32 克(0.04 克分子)邻苯二胺和 3 克(0.02 克分子)邻苯二甲酸酐的混合物,于氮气中,在 160°C 加热 15 分钟。然后升温到 300°C,继续加热 15 分钟。反应产物在二甲基甲酰胺中重结晶。邻苯撑双苯并咪唑产率为 4.2 克,熔点 445~450°C。Walther 和 Pulawski<sup>[7]</sup> 已制成此化合物,提到其熔点超过 310°C。

### 间苯撑双苯并咪唑

4.32 克(0.04 克分子)邻苯二胺和 6.36 克(0.02 克分子)间苯二甲酸二苯酯,于氮气中,在 250~300°C 加热 1/2 小时。反应产物在苯-甲醇中重结晶。间苯撑双苯并咪唑在 330~333°C 熔化。

## 对苯撑双苯并咪唑

对苯撑双苯并咪唑是用同样的方法从邻苯二胺和对苯二甲酸二苯酯制成。用乙醇重结晶而纯化,熔点 475~480°C。

## 聚苯并咪唑(IV)——含芳香醚链节的聚苯并咪唑

Robbie T. Foster, C. S. Marvel

### 提 要

已经制成了某些在重复单位之间具有芳香醚链节的聚苯并咪唑,用来研究它们的热稳定性和它们的成膜、成纤维性能。所有已制成的聚合物都是可溶解的、具有很好热稳定性的高分子量物质。

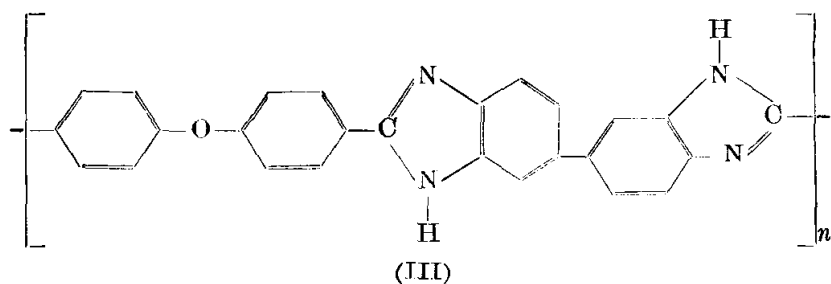
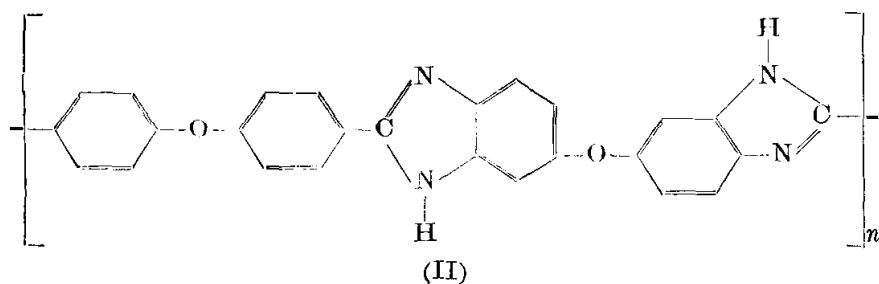
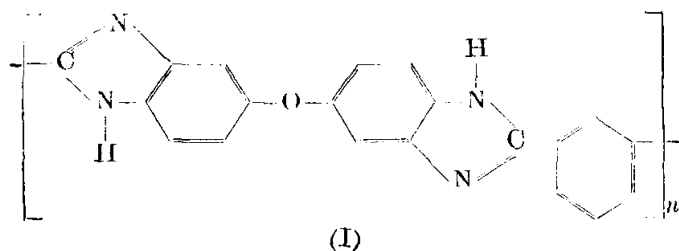
以前发表的文章<sup>[1-3]</sup>表明,含苯并咪唑核的聚合物可由合适的四元胺和芳族二元羧酸苯酯的熔融缩聚制备。最近,有关熔融聚合的机理已有报告<sup>[4]</sup>,并在多聚磷酸中溶液聚合获得苯并咪唑的方法也有介绍<sup>[5]</sup>。

在继续这一系统中,合成了某些新的含芳香醚链节的聚苯并咪唑,并研究了它们的性能。

找到了一个简便的方法:用氯化亚锡和盐酸还原 3,3'-二硝基-4,4'-二氨基二苯醚以制备 3,3',4,4'-四氨基二苯醚。固态的游离四元胺在大气中颇为稳定,但是长期放置会发生某些变色。胺的甲醇溶液对空气很敏感,很快氧化为黑色油状物。发现,在高温下有痕量氧存在时,聚-2,2'-(间苯撑)氧-5,5'-双苯并咪唑(I)很易交联,而获得 100% 不溶于二甲基亚砷,甲酸及硫酸中的聚合物。这可以借改进装置来避免。用于制备聚-2,2'-(间苯撑)-5,5'-双苯并咪唑<sup>[3]</sup>的装置就必须避免空气的漏入。交联聚合物和可溶聚合物的外观完全不同。前者是一种可曲挠的、韧性强的泡沫,很难破坏或研磨,而后者很脆,易于研成细粉。

聚-2,2'-(4,4'-氧联苯撑)氧-5,5'-双苯并咪唑(II)和聚-2,2'-(4,4'-氧联苯撑)-5,5'-双苯并咪唑(III)都是很硬的脆性聚合物,易于磨成细

粉。(II)和(III) 100% 地溶于二甲基乙酰胺, 二甲基亚砷, 甲酸及硫酸中, 并表现出优良的热稳定性。



聚合物(I)在氮气流中, 以每 1.5 小时升温  $100^{\circ}\text{C}$  加热, 它在  $500^{\circ}\text{C}$  之前的失重低于 5%, 而后到达  $900^{\circ}\text{C}$  时, 逐渐失去其重量的 35%。聚合物(II)在氮气中, 以每分钟升温  $10^{\circ}\text{C}$  加热, 很快失重 10%, 而达到  $550^{\circ}\text{C}$  时, 很少发生变化, 到  $720^{\circ}\text{C}$  时失重 25.1%。聚合物(III)在相同条件下加热到  $720^{\circ}\text{C}$  时, 失重 20.1%。为了比较起见, 从间苯二甲酸二苯酯和 3,5',4,4'-四氨基联苯制备的聚苯并咪唑, 在相似情况下, 加热到  $720^{\circ}\text{C}$  时失重仅 13.6%。

## 实 驗

### 試 剂 的 制 备

4,4'-二乙酰胺基二苯醚 在 140 克 (0.7 克分子) 4,4'-二氨基二苯醚 溶于 500 毫升冰醋酸溶液中, 滴加 173 克 (1.6 克分子) 醋酐, 滴加速度以保持其温度在  $50\sim 60^{\circ}\text{C}$  为限, 再在  $90\sim 100^{\circ}\text{C}$  保温 1 小时, 然后将溶液放置过夜。收集生成的沉淀并在空气中干燥, 然后在真空烘箱中于  $50^{\circ}\text{C}$  干燥 12 小时, 得到 153 克 4,4'-二乙酰胺基二苯醚, 熔点  $228\sim 229^{\circ}\text{C}^{[7]}$ 。将上层滤液倾入 1 公斤冰中, 收集形成的沉淀, 干燥后得另外的 20 克 4,4'-二乙酰胺基二苯醚, 合并后的产率是理论值的 87.5%。

3,3'-二硝基-4,4'-二乙酰胺基二苯醚 在 700 毫升醋酐中加入 95 毫升无色的 70% 的硝酸, 按照 Bodwell 和 Garbisch<sup>[8]</sup> 法, 其加入速度, 保持使温度不低于  $25^{\circ}\text{C}$ 。加完后, 再逐步加入 75 克 (0.265 克分子) 的 4,4'-二乙酰胺基二苯醚, 使温度保持在  $15\sim 20^{\circ}\text{C}$  范围内。黄色混合液在室温下搅拌 30 分钟, 然后倾入 3 升 1:1 冰、水混合液中, 收集黄色沉淀, 于真空烘箱中在  $25^{\circ}\text{C}$  干燥, 得到定量产率的 3,3'-二硝基-4,4'-二乙酰胺基二苯醚, 熔点  $211\sim 214^{\circ}\text{C}$ 。

3,3'-二硝基-4,4'-二氨基二苯醚 向含 199 克 (0.53 克分子) 3,3'-二硝基-4,4'-二乙酰胺基二苯醚 和 1300 毫升乙醇的浆状物中, 逐滴加入含 84 克 KOH 和 300 毫升甲醇的溶液中, 然后再加入 56 克 KOH, 并搅拌此混合物 3 小时。将混合物倾入 2.5 升水中, 收集橙色沉淀。滤液倾入 3 升水中, 得到另一些沉淀, 合并后 (熔点  $175.5\sim 178.5^{\circ}\text{C}$ ), 在甲醇中重结晶, 得到 134 克 (87%) 的 3,3'-二硝基-4,4'-二氨基二苯醚, 熔点  $179\sim 180^{\circ}\text{C}^{[9]}$ 。

3,3',4,4'-四氨基二苯醚 在一强烈搅拌着的含 240 克二水合氯化亚锡和 500 毫升浓盐酸的溶液中, 逐步加入 46.4 克 (0.16 克分子) 3,3'-二硝基-4,4'-二氨基二苯醚, 加入速度控制在使温度保持为  $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 。加完后 ( $1\frac{1}{2}$  小时), 混合物再于  $65\sim 70^{\circ}\text{C}$  保持 3 小时。混合物冷却到  $-10^{\circ}\text{C}$ , 收集粉红色沉淀。将此四元胺盐酸盐溶于 300 毫升热水中, 并加

入 300 毫升濃盐酸。冷却以产生白色針狀四元胺盐酸盐,将它挤压到尽可能干,然后溶于水中。将水溶液逐滴加入到强烈攪拌着的,經冰浴冷却的含有 60 克 NaOH 和 300 克水的溶液中去。收集灰色沉淀(45 克),用水洗滌,在真空烘箱中干燥过夜。四元胺用 250 毫升甲醇在氮气中重結晶,得到 24.6 克(66.7%)微桃紅色的 3,3',4,4'-四氨基二苯醚,熔点 149.5~151°C。

分析

計算值  $C_{12}H_{14}N_4O$ : C, 62.59%; H, 6.13%; N, 24.34%

实验值 : C, 62.58%; H, 6.08%; N, 24.08%

## 聚 合

聚合的仪器由具有 24 毫米側管的大干冰甯組成,側管直接接于 -70 毫米 × 200 毫米的聚合管,并借 45/50 标准磨口玻塞相接,以使漏气减到最小程度。

聚-2,2'-(1,3-苯撑)氧-5,5'-双苯并咪唑 将 7.1 克 3,3',4,4'-四氨基二苯醚和 10.1 克間苯二甲酸二苯酯的混合物置于聚合管中,管中反复地抽真空和充入氮气。然后将混合物在 260°C 加热 30 分钟。此时,有水和酚釋出,将此体系很慢地抽真空到 0.025 毫米汞柱,温度在 4 小时内逐步上升到 340°C。除去加热浴,并使体系于 0.025 毫米汞柱压力下保持 12 小时。所得聚合物是 90~100% 可溶于二甲基亚砷及二甲基乙酰胺中,其特性粘度为 0.5~0.6(0.5 克/100 毫升二甲基亚砷, 30°C)产率是定量的。

分析

計算值  $(C_{20}H_{12}N_4O)_n$ : C, 74.06%; H, 3.73%; N, 17.28%

实验值 : C, 73.20%; H, 3.98%; N, 16.71%

将聚合物制成 15% 二甲基乙酰胺溶液,用玻璃絲滤去凝胶,溶剂經减压蒸餾除去后即可去除聚合物的不溶部分。使聚合物溶于二甲基乙酰胺或二甲基亚砷,在苯中沉淀分离聚合物中的黑色部分。得到的聚合物是一个微黃色的粉末。

聚-2,2'-(4,4'-氧联苯撑)氧-5,5'-双苯并咪唑 此聚合物是借改