

含苯并呋喃环的聚苯基单醚喹噁啉*

邢兰敏 白路娜 卢凤才

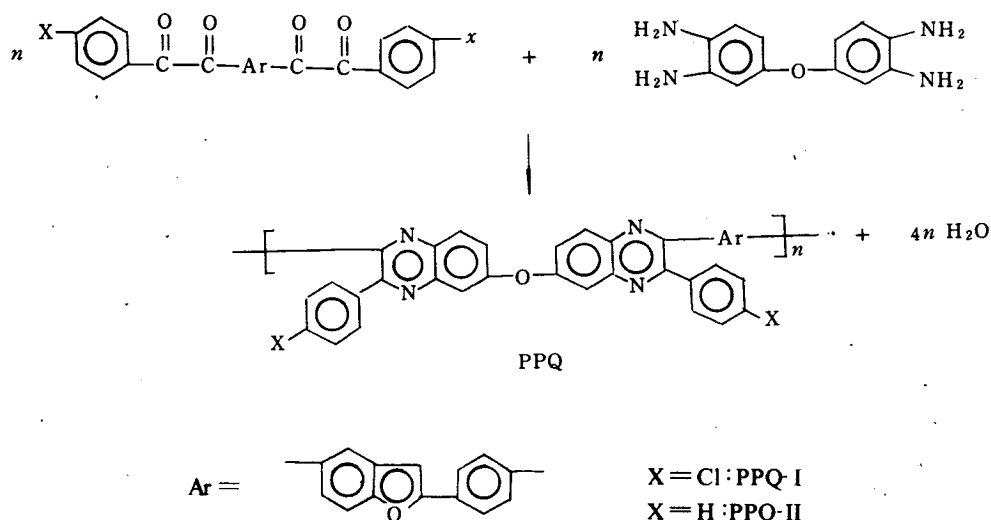
(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

摘 要

由含苯并呋喃环的芳族四酮与芳族四胺进行溶液缩聚反应, 合成了两种新的含苯并呋喃环的聚苯基单醚喹噁啉, 用红外光谱、元素分析、差热及热重分析对聚合物进行了表征, 测试了力学性能, 并对其在较低温度下形成的多孔薄膜进行了分离、透过性能的研究, 实验结果表明, 聚合物不仅具有优良的耐热性与力学性能, 也具有良好的纯水透过率和截留性能。

关键词 芳族四酮、苯并呋喃、聚苯基单醚喹噁啉、纯水透过率、截留率、超滤膜

由 2-对(对氯苯乙二酮苯基)-5-对氯苯乙二酮基苯并呋喃(I)、2-对氯苯乙二酮苯基-5-苯乙二酮基苯并呋喃(II)和芳族双酰胺脲进行缩聚反应, 制得一系列含苯并呋喃环的聚苯基-1,2,4-三嗪业已报道^[1]。本文用上述两种苯并呋喃环的四酮分别与 3,3',4,4'-四氨基二苯醚进行溶液缩聚反应, 合成了在主链上含苯并呋喃环的聚苯基单醚喹噁啉^[2], 这是一类热塑性的杂环高聚物。缩聚反应按下式进行:



* 1993 年 11 月 11 日收到; 国家自然科学基金资助课题

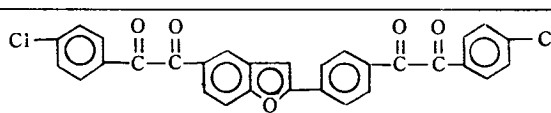
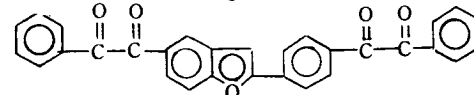
将聚合物的树脂溶液以不同的加热温度、时间和固含量制成了两类薄膜: (1) 固含量较高的树脂溶液经高温处理后, 制得的薄膜呈黄色透明状, 用元素分析和红外光谱鉴定了聚合物的化学结构, 并对其热稳定性和力学性能进行了测试; (2) 固含量较低的树脂溶液于 60—90 °C 处理后, 经相转化过程^[3, 4] 制得一系列乳黄色非透明状超滤膜, 以牛血清白蛋白 (BSA) 及 α -糜蛋白酶 (CMP) 为标准物质对其分离、透过性能进行了测定。由于超滤技术是一门发展较快的新的分离技术, 人们在努力挖掘各类高分子材料用作超滤膜的研制, 以期最大限度地使这项技术拓展、深入和应用到各个经济领域, 自 70 年代以来, 又广泛地探索了新的膜材料的研究, 特别是杂环高分子膜材料, 由于这类聚合物对热、化学试剂和力学强度等方面所显示的优良性能而得到了人们的重视^[5-10]。本文实验结果表明 PPQ-I 及 PPQ-II 不仅具有优良的热稳定性和力学性能, 又可以制得分离、透过性能优良的超滤膜。

实 验 与 结 果

单体的合成

本文中采用的芳族四酮按文献 [1] 合成, 首先合成 2-(对氰基苯基)-5-氰基苯并呋喃, 再与相应的格氏试剂反应, 得到含苯并呋喃环的芳族二酮, 再以 DMSO-HBr 为氧化体系^[11], 将其氧化成苯并呋喃四酮。芳族四酮的一般常数见表 1。

Tab.1 Characterization of aromatic tetraketones

Aromatic tetraketone	Chemical structure	Melting point (°C)	Elemental analysis*(%)		
			C	H	Cl
I		287—288	68.14 (68.33)	3.20 (3.06)	13.36 (13.45)
II		240—242	78.59 (78.08)	3.92 (4.02)	—

* Theoretical values in parenthesis

聚合物的合成

将两种淡黄色粉末状的芳族四酮分别与 3, 3', 4, 4'-四氨基二苯醚, 按等克分子比、固含量为 7—10%, 准确称量后加入到反应器中, 以甲苯酚为溶剂, 将体系加热至固体全部溶解, 停止加热, 继续搅拌两小时, 静置过夜后测其 η_{inh} 。所制得的聚合物树脂溶液呈黄色透明状, 流动性好, 易于浇铸成型; 在乙醇中可得到乳白色沉淀物, 聚合物的树脂溶液或沉淀物均可在室温长期保存。

聚合物的性能

用下列两种方法制备的薄膜对聚合物的性能进行了考察:

(1) 将 7—10% 固含量的树脂溶液浇铸在玻璃板上, 于 40—60 °C 加热约 8 小时, 然后缓缓升温至 300 °C, 固化约两小时, 得到黄色透明状薄膜, 膜厚度约 35—40 μ 。

由于聚合物经高温固化后, 环化反应完全, 膜的强度好, 适于测定聚合物的化学结构、力学性能和热稳定性。图1、2分别为PPQ-I和PPQ-II的红外光谱图, 图中表明氨基、羰基吸收峰消失, 而在1600、1263、1135 cm^{-1} 处存在苯并呋喃的特征吸收峰。表2列出PPQ-I和PPQ-II的一般性能, 从表2及红外光谱图的结果表明两种单体的环化缩聚反应比较完全, 其力学强度与其他杂环高分子相近, 其 T_g 值高于不含苯并呋喃环

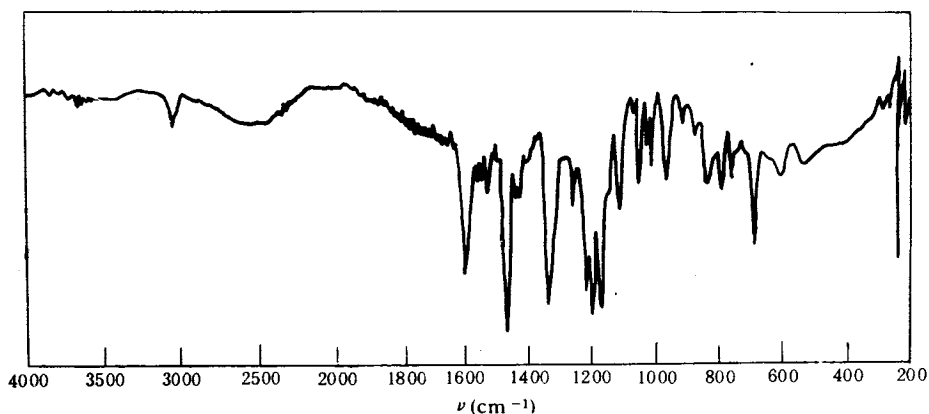


Fig.1 IR Spectrum of PPQ-I

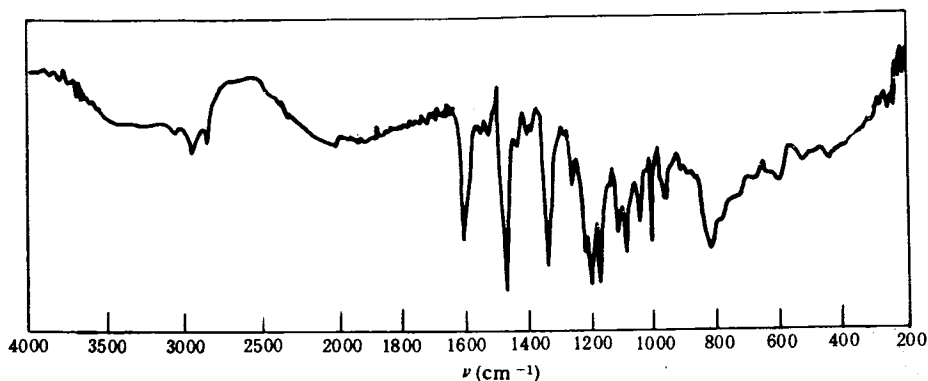


Fig.2 IR Spectrum of PPQ-II

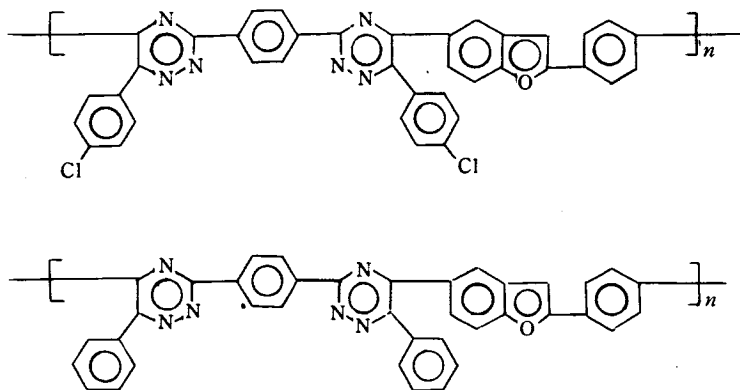
Tab.2 Characterization of PPQ-I and PPQ-II

Polymer	$\eta_{\text{inh}}^{(1)}$ (dl/g)	$T_g^{(2)}$ (°C)	Tensile strength (kg/cm ²)	Elemental analysis ⁽³⁾ (%)			
				C	H	N	Cl
PPQ-I	1.03	341	1151	73.13 (73.58)	3.29 (3.23)	8.01 (8.17)	10.40 (10.34)
PPQ-II	1.31	318	1312	80.87 (81.80)	4.13 (3.92)	8.91 (9.08)	—

(1) η_{inh} : 0.5% in cresol at 30 °C; (2) T_g : Determined by DSC, the rate of heating at 10 °C/min;

(3) Theoretical values in parenthesis

的聚苯基单醚唑啉。用等速升温热重分析 (TGA) 测定聚合物的分解温度; 在 300 °C 经不同时间的恒温热老化试验对聚合物的热稳定性进行了考察, 测试数据列于表 3, 实验结果表明 PPQ-I 和 PPQ-II 都具有优良的耐热性, 而且优于主链中含有同样苯并呋喃环的聚苯基-1, 2, 4-三嗪, 后者的结构式如下:

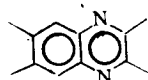


Tab.3 Decomposition temperature and isothermal aging of PPQ-I and PPQ-II

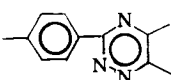
Polymer	PDT ⁽¹⁾ (°C)	300 °C ⁽²⁾				Ref.
		50h	100h	150h	200h	
PPQ-I	518	2.26	4.76	7.92	11.96	
PPQ-II	528	1.29	3.98	8.39	12.70	
PPT-I	436	4.46	8.74	13.47	17.04	[1]
PPT-II	430	3.93	9.21	13.49	17.86	[1]

(1) PDT were determined by TGA, the rate of heating at 6 °C/min; (2) In air, wt. loss %

热重分析时 PPT-I 和 PPT-II 加热到 400 °C 以上就开始分解, 而且热失重情况也劣于 PPQ-I 和 PPQ-II, 这两类高聚物在热稳定性方面产生的差异, 其原因可能是: 聚合物中含有不同化学结构的氮杂环体系, 如存在于 PPQ-I 和 PPQ-II 中的基团



(A)



(B)

虽然均属稳定的共轭体系, 但 (A) 是稠环体系, 其结构上的杂环经与苯环稠合后, 提高了杂原子上 P 电子的离域性, 降低了杂环上的电子密度, 提高了环的稳定性, 而且两个环中所有原子均处于同一平面, 大共轭程度强, 而 (B) 是联环体系, 相连两环单键的旋转, 有可能使两个环不完全处于同一平面, 大共轭程度弱于 (A); 在 (A) 与 (B) 中, 氮原子都以一个 P 电子参与环的共轭, 每个氮原子上均有一个 sp^2 杂化轨道, 各被一对未成键的孤对电子占据, (B) 中有三对未成键的孤对电子, 而 (A) 中只有两对, 由于化学反应本身就是电子重排过程, 化合物的孤对电子愈多, 在外界条件发生变化时, 愈容易引发电子的重排, 从而发生化学结构的变化, 所以聚合物 PPQ-I 和 PPQ-II 与 PPT-I 和 PPT-II 相比, 由于氮杂环中所含氮原子数目及结构的不同, 在同样受热后, 其稳定性便出现了上述差异。

(2) 将 5% 固含量的 PPQ-I (η_{inh} 为 1.29 dl/g) 和 PPQ-II (η_{inh} 为 1.27 dl/g), 分别浇铸在玻璃板上, 于 21—25℃, 湿度为 40—60% 的环境中放置 6 小时后, 置于加热板上按指定的时间和温度进行热处理, 然后于乙醇与水中完成其相转化过程, 制得的超滤膜呈乳黄色, 湿膜厚约 100 μ , 以蒸馏水测定膜的纯水透过率 (F), 以 BSA (MW 68,000, 0.1% 水溶液) 和 CMP (MW 25,000, 0.1% 水溶液) 测定膜的截留率 (R), 实验操作及 F 、 R 值的计算方法与文献 [12] 相同. 由于制膜条件与 (1) 不同, 得到的膜为具有不对称孔结构的超滤膜, 对一定分子量范围的大分子来说具有分离、透过性能. PPQ-I 和 PPQ-II 与其他杂环高分子相同, 也是一种刚性链分子结构, 在制膜过程中虽未添加成孔剂, 但随实验条件的变化, 两者的性能均产生了明显的规律性变化. 表 4、5 列出热处理时间与温度对膜性能产生的影响, 实验结果表明, 随热处理时间和温度的

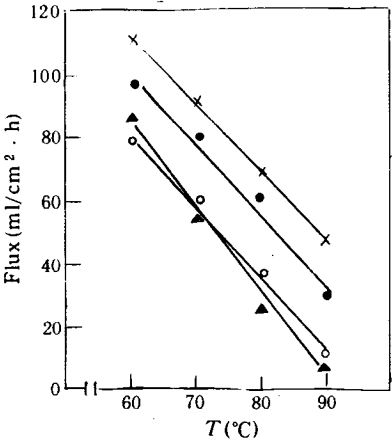


Fig.3 Relation of flux and heat-treatment temperature of PPQ-I and PPQ-II UF membrane
Heat-treatment PPQ-I: × 1h; ○ 2h
time PPQ-II: ● 1h; ▲ 2h

Tab.4 Performances of PPQ-I UF membrane*

Heat-treatment temperature (℃)		60			70			80			90	
Heat-treatment time (h)		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
F (ml/cm ² ·h)		111.4	80.0	77.1	94.2	60.0	34.2	68.6	51.4	27.9	45.7	8.6
R (%)	BSA	57.63	98.79	98.24	94.27	96.37	96.33	99.00	98.71	—	98.53	—
	CMP	—	68.37	82.07	—	77.74	90.58	66.34	88.68	—	85.16	—

* Solid content of polymer: 5%; Evaporation time at ambient temperature: 6h

Tab.5 Performances of PPQ-II UF membrane*

Heat-treatment temperature (℃)		60			70			80		90	
Heat-treatment time (h)		1	2	3	1	2	3	1	2	1	2
F (ml/cm ² ·h)		97.1	85.7	69.7	82.7	54.2	27.4	62.4	25.7	28.5	6.9
R (%)	BSA	64.42	85.77	98.82	90.34	96.97	97.67	99.41	97.98	98.55	—
	CMP	—	—	—	—	78.17	90.15	66.38	74.04	87.44	—

* Solid content of polymer: 5%; Evaporation time at ambient temperature: 6h

延长与升高,加速了溶剂分子的挥发量与挥发速度,膜的孔径随之减小,表层更加致密,使F值明显下降,对BSA的截留率影响不大,对CMP的截留率有明显上升趋势;经70℃加热处理3小时后,得到的超滤膜具有优良的纯水透过率和对BSA的截留率,对CMP的截留率也能达到90%;在PPQ-I中由于含有极性的C—Cl键,提高了与水分子的亲合力,除个别情况外,一般来说,PPQ-I膜较PPQ-II膜显示了更高的纯水透过率,图3的数据就表明了这种差异.以PPQ-I UF膜为例,用扫描电镜(SEM, S-530日本)观察了其横剖面的形态结构,图4中(a)与(b)分别表示膜经70℃、80℃各处理1小时后所得SEM图,尽管处理温度不同,其横剖面均呈指状孔结构,表层致密孔径小,下部孔径大,与文献中报道的超滤膜形态结构相似.

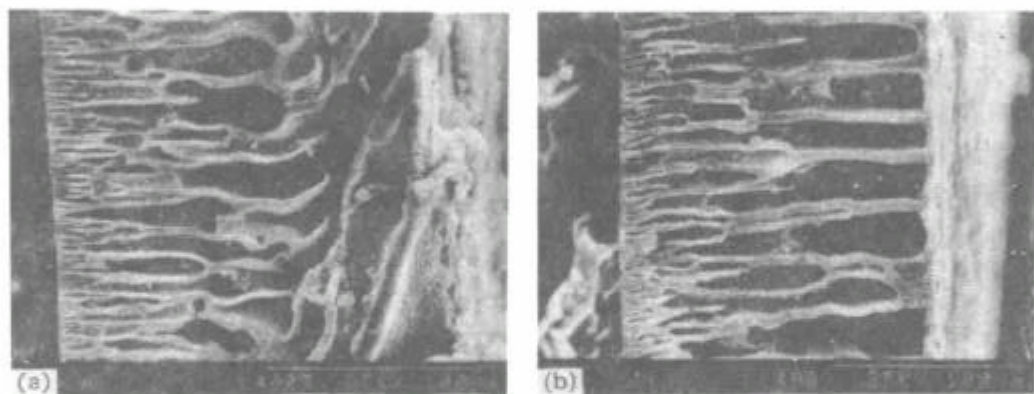


Fig.4 SEM Photographs of PPQ-I UF membrane

(a) 70℃, 1h (b) 80℃, 1h

将PPQ-I的树脂溶液分别经60℃、70℃、80℃、90℃各处理1小时后所得到的四种UF膜进行了红外光谱测定,实验结果表明环化缩聚反应基本完全,因氨基、羰基吸收峰均已消失,而且在1600、1263、1135 cm^{-1} 处都出现苯并咪唑环的特征吸收峰.

参 考 文 献

- [1] 张金彪、白路娜、邢兰敏、卢凤才, 高分子学报, 1990, 5, 564
- [2] 卢凤才、眭秀棚、王百庚、张金彪、邢兰敏、王玉兰、高元明、白路娜, 高分子通讯, 1980, 3, 146
- [3] Kesting R. E., Barsh M. K., Vincent A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, 9, 1873
- [4] Kesting R. E., Menefee A., *Kolloid. Z. Z., Polym.* 1969, 230, 341
- [5] Cabasso I., Klein E., Smith J. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 165
- [6] Iwama A., Kazuse Y., *J. Membrane Sci.*, 1982, 11, 297
- [7] 刘忠洲、徐永生、刘福谦, 膜科学与技术, 1986, 6(3), 1
- [8] 何昌生、朱娜珊, 膜科学与技术, 1990, 10(1), 8
- [9] 武冠英、孙本惠、郭林、沈一兵、吕维家、戴卫国, 应用化学, 1988, 5(5), 48

- [10] Wrasidlo W. J., *Spiegelman S. Ger. Offen.*, 1978, 2, 743, 672
[11] 邢兰敏、卢凤才, 有机化学, 1983, 6, 447
[12] 邢兰敏、白路娜、卢凤才, 高分子学报, 1992, 4, 478

SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF POLYPHENYLQUINOXALINES CONTAINING BENZOFURAN RING

XING Lanmin, BAI Luna, LU Fengcai

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080*)

ABSTRACT

Two novel polyphenylquinoxalines, PPQ-I and PPQ-II, containing benzofuran ring in the main chain were prepared by the reactions of 2-P (P'-chlorophenylglyoxalyl) phenyl-5-(P-chlorophenylglyoxalyl) benzofuran or 2-(P-phenylglyoxalyl) phenyl-5-phenylglyoxalyl benzofuran, which were synthesized in our previous work, with 3,3',4,4'-tetraaminodiphenyl ether, respectively. Properties of the polymers in the form of segmental film were characterized by TGA, DSC, tensile strength, elemental analysis and IR spectroscopy. Experimental results showed that the polymers exhibited good thermo-oxidative stability and tensile strength at room temperature. Decomposition temperatures of the polymers were all above 500 °C according to the TGA results. The tensile strengths were higher than 1000 kg/cm² and the T_g values were greater than that of the PPQ without any benzofuran ring in the molecular structure.

It was found that the polymers can be used as membrane materials. Hence the ultrafiltration (UF) membranes prepared from the polymers by a phase inversion method are also reported in this paper. The retention character of PPQ-I and PPQ-II UF membrane may be quantitatively determined by ball standard matter, such as Bovine serum albumin (BSA) and Chymotrypsinum (CMP). Due to the fact that PPQ-I obtained by using 2-P (P'-chlorophenylglyoxalyl) Phenyl-5-(P-chlorophenylglyoxalyl) benzofuran as one of monomers contains not only benzofuran ring in the main chain but also chloro-atom in the side chain, the flux of UF membrane made from PPQ-I is higher than that of PPQ-II.

The morphological structures of section of PPQ-I UF membrane have been observed by SEM.

Key words Aromatic tetraketone, Benzofuran, Polyphenylquinoxaline, Ultrafiltration membrane, Flux, Retention