

主链含杯[4]芳烃的 PBT-PDMS 共聚酯的合成 及其对水中微量苯的分离性能研究*

徐高飞 朱蔚璞** 苟鹏飞 朱 魁 沈之荃**

(浙江大学高分子科学与工程学系 教育部功能与构造重点实验室 杭州 310027)

摘 要 合成了双官能化杯[4]芳烃衍生物,并通过共缩聚的方法制备了主链含杯[4]芳烃的聚对苯二甲酸丁二酯-聚二甲基硅氧烷(PBT-PDMS)共聚酯.利用¹H-NMR,FTIR,SEC等手段表征了共聚物的组成及分子量.以此共聚物为膜材料,通过刮膜法制备了可用于渗透汽化的致密无孔分离膜,并用SEM表征了无孔膜的膜厚及截面结构.研究了温度和原始液浓度对渗透汽化的影响.该共聚物渗透汽化膜分离水中微量苯的分离因子可达491,通量为58 g/(m²h).

关键词 杯[4]芳烃, PDMS, PBT, 苯, 渗透汽化

苯是合成芳香族化合物的基本原料,但是苯会严重污染环境并危害人的健康^[1,2],因此需要对工业废水中所含的苯进行分离和去除.已广泛应用的方法有碳吸附法和空气吹脱法,然而这些方法效率较低、能耗较高.渗透汽化作为一种膜分离方法,在分离共沸化合物和从水溶液中去挥发挥发性有机物方面具有高效率、低能耗、对环境友好等优势^[3~5].使用渗透汽化方法对水中微量苯进行分离的研究主要集中在两方面,一是对分离膜本身的研究,即制备和测试各种膜的分离性能,二是对实验条件的研究,即探讨原始液浓度,温度,及膜下游压强等因素对分离效果的影响.聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜有着较高的选择性和透过性,这是因为PDMS具有柔性的硅氧链,常温下是弹性体,且聚合物本身疏水并对苯有一定的亲和作用^[6~9].但PDMS膜材料机械强度低,而且分离性能也还有被提升的空间,因此很多工作围绕于PDMS膜的改性研究.杯芳烃是由若干个苯酚单元通过桥联而形成的一类多苯环芳香族大环化合物.许多文献报道杯芳烃及其衍生物能够与有机分子或金属离子形成配合物^[10~14].由于杯芳烃对芳香族化合物的亲和性及包合作用,经杯芳烃共混改性的PDMS膜在分离水中微量苯的研究中取得了较好的效果^[15~18].

本文采用共缩聚的方法,合成了一种新型三

元共聚物,其主链包含杯[4]芳烃单元,聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)及PDMS链段3个组分.共缩聚产物的组成和分子量以¹H-NMR,FTIR和SEC进行了表征,并以此共聚物为膜材料,研究了渗透汽化过程中对水中微量苯的分离性能.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚丙烯腈超滤底膜(上海蓝景膜技术工程有限公司);双羟基封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS, Sigma, $M_n = 550$);对甲苯磺酸甲酯(Acros, 99%);对苯二甲酸二甲酯(DMT, 国药集团化学试剂有限公司, CP);1,4-丁二醇(国药集团化学试剂有限公司, AR);钛酸四丁酯(国药集团化学试剂有限公司, AR);氯乙酸甲酯(国药集团化学试剂有限公司, AR).

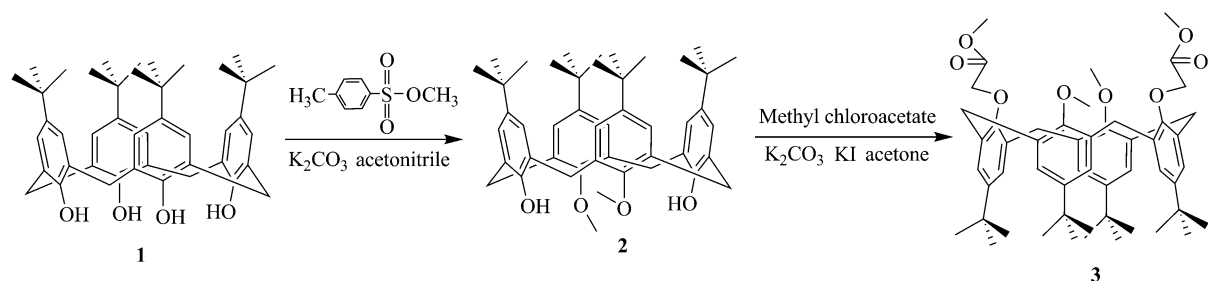
1.2 杯[4]芳烃缩聚单体的合成

杯[4]芳烃缩聚单体的合成路线见示意图1.

1.2.1 对叔丁基杯[4]芳烃(**1**)的合成 参照已报道的方法合成^[19],产物为白色晶体,产率57%,MS(ESI) m/z (%):647(100)[M]⁺.

1.2.2 5,11,17,23-四叔丁基-25,27-二羟基-26,28-二甲氧基杯[4]芳烃(**2**)的合成 在500 mL圆底烧瓶中加入10 g(15.4 mmol)对叔丁基杯[4]芳烃,6.6 g(35.5 mmol)对甲苯磺酸甲酯,

* 2009-12-08 收稿,2010-04-13 修稿;国家自然科学基金(基金号20704036)和国家重点基础研究发展计划(973计划,项目号2005CB623802)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: carrols@163.com; zhiquan_shen@163.com



Scheme 1 Synthetic routes of 5,11,17,23-tetra-butyl-25,27-dimethoxycarbonylmethoxy-26,28-dimethoxycalix[4]arene (3)

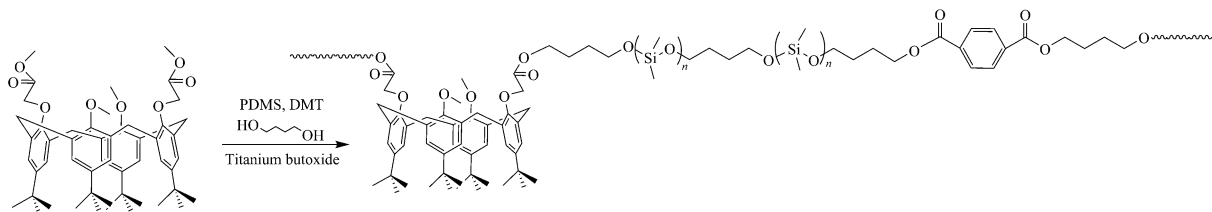
6.3 g (44.1 mmol) 无水碳酸钾, 250 mL 经五氧化二磷干燥的乙腈, 在氩气保护下 80℃ 回流 48 h, 反应停止后, 过滤, 蒸干滤液, 得到粗产物. 粗产物用二氯甲烷溶解, 先后用稀盐酸和去离子水各洗涤 3 次, 有机相用硫酸镁干燥后, 过滤、浓缩, 用甲醇沉淀, 沉淀物在真空烘箱中干燥后得到白色粉末状 5,11,17,23-四叔丁基-25,27-二羟基-26,28-二甲氧基杯[4]芳烃(2) 7.4 g, 产率 70%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 7.18 (s, OH, 2H), 7.05 (s, ArH, 4H), 6.75 (s, ArH, 4H), 4.28 (d, ArCH_2Ar , 4H), 3.98 (s, OCH_3 , 6H), 3.35 (d, ArCH_2Ar , 4H), 1.30 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 18H), 0.95 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 18H). MS (ESI) m/z (%): 700 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

1.2.3 5,11,17,23-四叔丁基-25,27-二甲氧基羰基甲氧基-26,28-二甲氧基杯[4]芳烃(3)的合成在 500 mL 圆底烧瓶中加入二醚化杯[4]芳烃(2) 6 g (8.9 mmol), 氯乙酸甲酯 2.9 g (26.7 mmol), 碘化钾 0.6 g (3.6 mmol), 无水碳酸钾 10 g (72.5 mmol), 经硫酸镁干燥的丙酮 250 mL, 在氩气保护下 80℃ 回流 48 h, 反应停止后, 过滤, 蒸干滤液, 得到粗产物. 粗产物用二氯甲烷溶解, 先

后用稀盐酸和去离子水各洗涤 3 次, 有机相用硫酸镁干燥后, 过滤、浓缩, 用甲醇沉淀, 沉淀物在真空烘箱中干燥后得到白色粉末状 5,11,17,23-四叔丁基-25,27-二甲氧基羰基甲氧基-26,28-二甲氧基杯[4]芳烃(3) 4.7 g, 产率 64%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 6.46 ~ 7.13 (m, ArH, 8H), 3.13 ~ 4.54 (m, ArOCH_2 , COOCH_3 , ArOCH_3 and ArCH_2Ar , 24H), 1.05 (bs, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 18H), 0.82 (bs, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 18H). MS (ESI) m/z (%): 843 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

1.3 共聚物的制备

共聚物的合成见示意图 2, 在带有机机械搅拌的真空缩聚装置中加入对叔丁基杯[4]芳烃二醚化衍生物(3) 1.2 g (1.5 mmol), 对苯二甲酸二甲酯 1.2 g (6.1 mmol), 双羟基封端的聚二甲基硅氧烷 3.3 g ($M_n = 550$, 6.1 mmol), 1,4-丁二醇 2.8 g (31.3 mmol), 钛酸丁酯 4 mg 作为催化剂. 聚合反应分成两个阶段进行, 第一阶段预缩聚, 氩气保护下 180℃ 反应 3 h, 第二阶段真空缩聚 (真空度低于 1000 Pa), 同时反应温度升高至 250℃, 反应 3 h, 冷却后得到粗产物. 粗产物在四氢呋喃中溶解后用石油醚沉淀得到缩聚产物 4.2 g, 收率 65%.



Scheme 2 Preparation of calix[4]arene containing polyester by condensation copolymerization

1.4 分离膜的制备

将 0.7 g 缩聚产物溶解在 3 mL 甲苯中, 溶液静置 1 h 后倒到聚丙烯腈超滤底膜上, 用玻璃刮刀拉出成膜. 溶剂挥发干后, 再放入真空烘箱中烘干.

1.5 共缩聚产物的表征

核磁共振, 以氘代氯仿为溶剂, 在 25℃ 下, 使用 Bruker Arance DMX500 spectrometer (500 MHz) 核磁仪对样品进行扫描.

傅里叶变换红外光谱, 使用 Bruker Vector 22

傅里叶变换红外光谱仪进行测定.

凝胶色谱,在 25℃ 下,以四氢呋喃为流动相(流速 1.0 mL/min),使用 Waters 150℃ 色谱仪进行测定.

1.6 分离膜截面的扫描电镜分析

共聚酯分离膜在液氮中脆断,截面喷金后用 JSM1025, JEOL 电镜进行扫描.

1.7 渗透汽化实验

主链含杯[4]芳烃共聚酯膜的渗透汽化过程已在报道装置中进行^[20]. 膜室中有效的膜面积是 15.7 cm²,原始液的温度由控温装置控制,膜下游的压强为 60 Pa.

渗透汽化共进行了 2 组不同变量实验,第一组改变原始液中苯的浓度,分别为 100 × 10⁻⁶, 300 × 10⁻⁶, 500 × 10⁻⁶ 和 700 × 10⁻⁶, 温度为 40℃. 第二组改变实验温度,分别为 30℃, 40℃, 50℃ 和 60℃, 苯原始液浓度为 500 × 10⁻⁶. 单个渗透汽化实验的时间为 1.5 h.

膜的分离因子(α)和通量(J)由下面的公式算得:

$$\alpha = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad J = \frac{\Delta W_i}{A\Delta t}$$

其中 y_i, y_j 为透过液中苯的质量分数和水的质量分数, x_i, x_j 为原始液中苯的质量分数和水的质量分数, ΔW_i 为规定时间里透过液的质量, A 为膜的有效面积, Δt 为渗透汽化时间.

1.8 透过液组成的紫外测试

将透过液经大量无水乙醇稀释,测得稀释液中苯在 254 nm 处的紫外吸收强度,根据苯在乙醇

中的标准吸收曲线求得乙醇液中苯的质量. 苯在乙醇中的标准吸收曲线公式为: y = 0.004 + 1009x, 其中 y 为紫外吸收强度, x 为苯在乙醇中的质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 共聚酯的合成及表征

双羟基封端的 PDMS 进行酯交换的活性很差,但可以与丁二醇进行醚化反应^[21], 据此推测共聚酯的三个共聚单元(杯[4]芳烃、对苯二甲酸二甲酯、PDMS)主要与丁二醇缩合相连形成高分子链,缩聚产物的化学结构式如图 1 所示. ¹H-NMR(见图 1)的表征更清晰的证明了这一点. 3 对丁二醇所属的亚甲基氢峰 d-d'、e- e'-f-f' 清晰的出现在谱图上,分别对应于与其相连的 PDMS、杯[4]芳烃、对苯二甲酸二甲酯三个共聚单元. 此外,PDMS 上与硅相连的甲基氢峰 a, 杯[4]芳烃上的叔丁基氢组峰 b, 以及对苯二甲酸二甲酯苯环上的氢峰 g 也都见于谱图,这些共聚单元特征峰的存在进一步说明了共缩聚反应的成功进行. 高温下,丁二醇间发生醚化,谱图上出现的 c-c' 峰为丁二醇醚化链结的特征信号峰. 共缩聚产物的实际组成为,对苯二甲酸二甲酯:杯[4]芳烃:PDMS = I^g/4: I^b/36: I^a/42 = 1: 0. 18: 0. 61 (I^g、I^b、I^a 分别为氢核磁谱图中峰 g、b、a 的积分面积), 实验设计的投料比为 1: 0. 24: 1, 可知在这个三元共聚体系中,对苯二甲酸二甲酯的共聚活性最高,其次是杯[4]芳烃单元,活性最低的是以醚化方式缩合的 PDMS 单元.

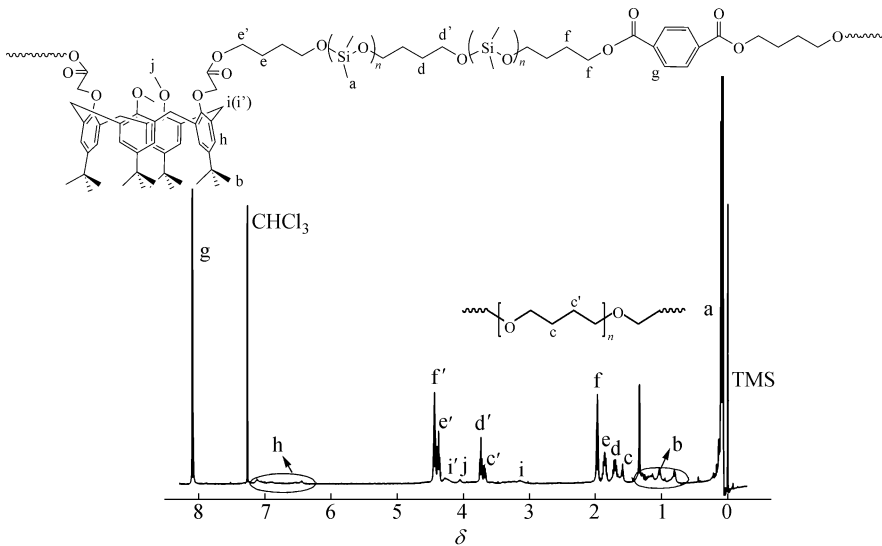


Fig. 1 The ¹H-NMR spectrum of copolymer

图 2 是共聚酯的傅里叶变换红外谱图, 2870 ~ 2960 cm^{-1} 为杯芳烃单元及 PDMS 链段上甲基的特征吸收峰; 1760 和 1716 cm^{-1} 分别为杯[4]芳烃单元和聚对苯二甲酸丁二醇酯链段上羰基的特征吸收峰; 1480 ~ 1208 cm^{-1} 为杯[4]芳烃衍单元和聚对苯二甲酸丁二醇酯链段上苯环的特征吸收峰. 1010 ~ 1130 cm^{-1} 处的宽峰为 PMDS 链段上 Si—O 键的特征吸收峰. 红外谱图进一步表征了共聚物的组成.

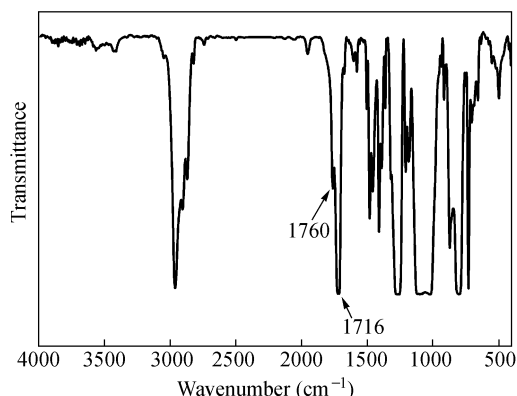


Fig. 2 IR spectrum of the copolymer prepared

聚合产物的 SEC 谱见图 3, 为对称的单峰分布, 说明共缩聚反应的进行. 共聚物的重均分子量约为 26000, 分子量分布为 1.9.

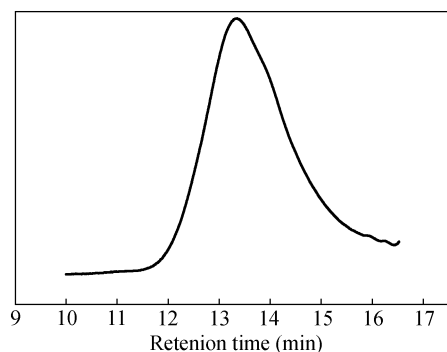


Fig. 3 SEC curve of the copolymer prepared

2.2 渗透汽化膜的结构

渗透汽化膜是用刮膜法在聚丙烯腈超滤底膜上制备的, 将其在液氮中脆断, 使用扫描电镜观察截面. 如图 4 所示, 整个截面分成 3 部分, 从上而下依次为致密的共聚物涂层, 多孔疏松的聚丙烯腈超滤膜层, 以及作为支撑的无纺布层. 作为功能涂层的共聚物薄膜厚度约为 90 μm , 是所需的致密无孔膜.

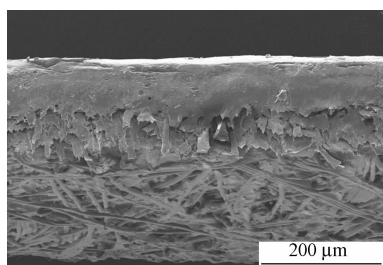


Fig. 4 SEM image of pervaporation membrane

2.3 共聚酯渗透汽化膜分离水中微量苯的研究

2.3.1 原始液苯浓度对渗透汽化分离性能的影响

原始液苯浓度对渗透汽化的影响结果见图 5. 从中可看出, 在 40℃ 下, 随着原始液中苯浓度的增加, 分离因子呈下降趋势, 从 491 下降到 209. 通量在低浓度时变化不大, 但在高浓度时有明显的上升, 这表明此时膜本身的性质发生了较大的改变. 苯和水各自的通量变化如图 6 所示, 苯通量随原始液浓度的提高而增大. 水通量在低浓度时变化不大, 高浓度时明显增大, 这说明高浓度时, 原始液对渗透膜产生了溶胀作用, 导致总通量变大, 同时使膜的选择性下降.

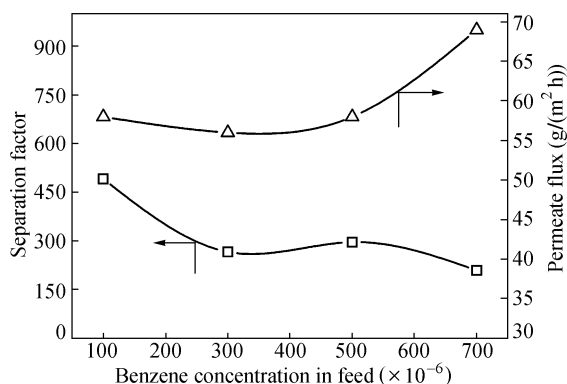


Fig. 5 Effect of feed concentration on pervaporation

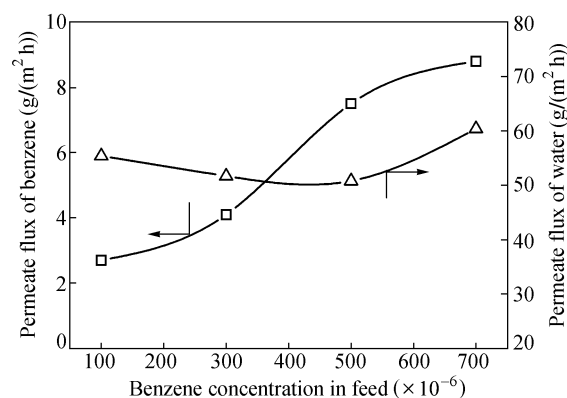


Fig. 6 Effect of feed concentration on permeate flux of water and benzene

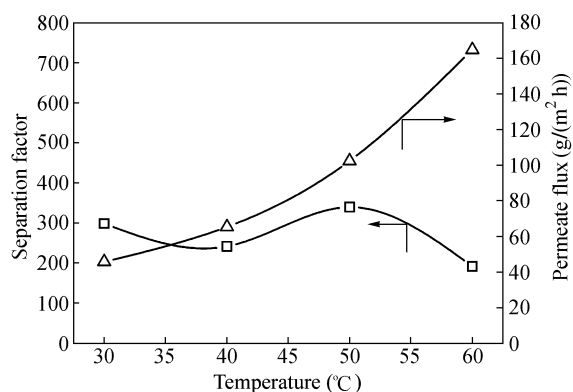


Fig. 7 Effect of temperature on pervaporation

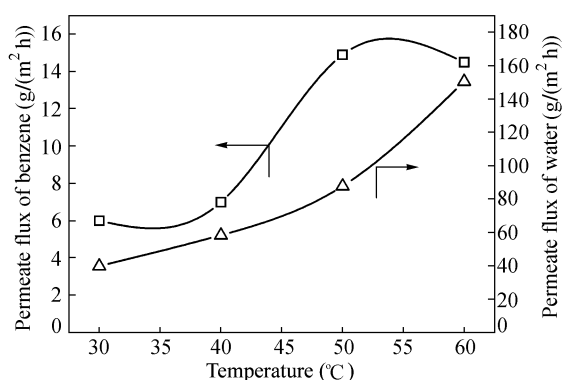


Fig. 8 Effect of temperature on permeate flux of water and benzene

2.3.2 温度对渗透汽化分离性能的影响 温度对渗透汽化分离的影响结果见图7, 苯的初始浓度为 500×10^{-6} . 分离因子随温度的变化比随浓度的变化要复杂, 但总体的趋势是随温度的上升而缓慢下降. 总通量随温度的升高而增加, 且幅度越来越大, 其影响比浓度要大. 苯和水各自通量的变化见图8. 从图8可看出苯通量随温度的变化有个迅速上升的区间, 但温度过高后会有所下降. 水通量随温度的变化较为明显, 从低温到高温增加了四倍以上. 因此温度对苯和水通量的影响都较浓度的影响更显著和复杂.

3 结论

合成了主链含杯[4]芳烃的 PBT-PDMS 共聚酯, 并以此为成膜聚合物, 制备了可用于分离水中微量苯的渗透汽化膜, 其分离因子可达 491, 相应通量为 $58 \text{ g}/(\text{m}^2\text{h})$. 通过改变共聚物的组成, 可以调控共聚物中杯芳烃的含量以及共聚物的玻璃化转变温度, 有望提高这种经杯芳烃改性的 PDMS 膜的分离效率, 进一步的研究工作正在进行中.

REFERENCES

- Dunn R F, El-Halwagi M M. J Chem Tech Biotech, 2003, 78(9): 1011 ~ 1021
- Cape J N. Environ Pollut, 2003, 122(1): 145 ~ 157
- Peng M, Vane L M, Liu S X. J Hazard Mater, 2003, 98(1): 69 ~ 90
- Ohshima T, Kogami Y, Miyata T, Urugami T. J Membr Sci, 2005, 260(1): 156 ~ 163
- Wang Lihua (王丽华), Zhao Zhiping (赵之平), Li Jiding (李继定), Chen Cuixian (陈萃仙). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (3): 496 ~ 499
- Eric F, Nguyen Q T, Bruneau S. J Chem Tech Biotechnol, 1996, 65: 221 ~ 228
- Djebbar M K, Nguyen Q T, Clement R, Germain Y. J Membr Sci, 1998, 146: 125 ~ 133
- Yeom C K, Kim H K, Rhim J W. J Appl Polym Sci, 1999, 73(3): 601 ~ 611
- Mishima S, Nakagawa T. J Appl Polym Sci, 2000, 78(6): 1304 ~ 1311
- Darbost U, Rager M, Petit S, Jabin I, Reinaud O. J Am Chem Soc, 2005, 127(23): 8517 ~ 8525
- Arena G, Contino A, Gulino F G, Magri A, Sciutto D, Ungaro R. Tetrahedron Lett, 2000, 41(48): 9327 ~ 9330
- Kon N, Iki N, Miyano S. Org Biomol Chem, 2003, 1(4): 751 ~ 755
- Blanda M T, Farmer D B, Brodbelt J S, Goolsby B J. J Am Chem Soc, 2000, 122(7): 1486 ~ 1491
- Redshaw C. Coord Chem Rev, 2003, 244(1): 45 ~ 70
- Ohshima T, Miyata T, Urugami T. Macromol Chem Phys, 2005(24): 206: 2521 ~ 2529
- Urugami T, Meotoiwa T, Miyata T. Macromolecules, 2003, 36(6): 2041 ~ 2048
- Liu L, Jiang Z Y, Pan F S. J Appl Polym Sci, 2006, 101(1): 90 ~ 100
- Liu L, Jiang Z Y, Pan F S, Peng F B, Wu H. J Membr Sci, 2006, 279(1): 111 ~ 119
- Dhawan B, Chen S I, Gutsche C D. Die Makromolekulare Chemie, 1987, 188(5): 921 ~ 950
- Zhang P, Qian J W, Yang Y, Bai Y X, An Q F, Yan W D. J Membr Sci, 2007, 288(1): 280 ~ 289
- Antic V V, Vuckovic M V, Dojcinovic B P, Antic M P, Barac M B, Govedarcica M N. React Funct Polym, 2008, 68(4): 851 ~ 860

SYNTHESIS OF CALIX[4] ARENE CONTAINING PBT-PDMS COPOLYESTER AND ITS PROPERTY FOR SEPARATING BENZENE FROM ITS DILUTE AQUEOUS SOLUTION BY PERVAPORATION

XU Gaofei, ZHU Weipu, GOU Pengfei, ZHU Kui, SHEN Zhiquan

(MOE Key Laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Novel double functionalized calix[4] arene derivative has been synthesized and used for the preparation of calix[4]arene containing PBT-PDMS copolyester by polycondensation with hydroxy terminated poly (dimethylsiloxane), dimethyl terephthalate and 1, 4-butanediol. $^1\text{H-NMR}$ spectrum shows that the copolyester was comprised of calix[4]arene units, PBT and PDMS segments, which were linked by the 1,4-butanediol. The copolymerization efficiency of the comonomers was in the sequence of dimethyl terephthalate > calix[4]arene derivative > PDMS. The weight average molecular weight of the copolyester was about 26000 Da, and the molecular weight distribution index was 1.9. A composite membrane of three-layer structure was prepared by casting the 21.2 wt% copolyester solution, in toluene onto a non-woven fabric supported microporous PAN membrane, and drying under reduced pressure. The SEM micrograph of the membrane shows that the thickness of the copolyester coating was about 90 μm . The pervaporative removal of benzene from its dilute aqueous solution was studied using this composite membrane at different temperatures and original benzene concentrations. Due to the incorporation of calixarene units with adsorptive capability towards benzene molecules the pervaporation membrane was excellent for benzene separation from dilute aqueous solution; the separation factor was 491 and benzene permeate flux 58 $\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ using 100×10^{-6} concentration at 40°C .

Keywords Calix[4]arene, PDMS, PBT, Benzene, Pervaporation