

超分子化合物构筑的碱金属离子传输膜的制备与性能^{*}

刘 帅^{1,2} 王丽华^{1**} 刘必前¹

(¹中国科学院化学研究所 新材料实验室 北京 100190) (²中国科学院大学 北京 100049)

摘 要 采用苯并 15 冠 5、没食子酸甲酯以及 1-溴十一烯等物质为原料,合成超分子化合物 2-(1-甲基羟甲基)-[1,4,7,10,13-苯并 15 冠 5]-3,4,5-三[4-(10-十一烯-1-羰基)苄氧基]苯甲酸酯。然后用紫外光接枝法将其接枝到聚丙烯腈(PAN)微孔膜表面,构筑具有离子传输功能的离子传输复合膜,接枝量为 3.025 mg/cm²。通过 ATR,XPS,SEM 以及 AFM 等手段对离子传输膜的结构性能进行表征。结果表明,这种超分子化合物在 PAN 膜的表面自组装成柱状通道,并形成致密皮层。采用自行设计的膜运输装置对膜的离子识别和运输功能进行评测。通过与非功能材料(丙烯酸)接枝膜的对比,可以认为本文制备的离子识别膜可以选择性识别和运输碱金属阳离子,其运输能力顺序为 Na⁺ > K⁺ > Li⁺。

关键词 冠醚,碱金属,紫外光接枝,离子传输膜

离子的传输在生命体、能源材料,生物传感器、分子开关和生物医药等中起到重要作用^[1~5]。例如,燃料电池或锂离子电池中的质子交换膜,就是一种高效的氢离子传输材料。通常情况下,离子传输材料要求比较复杂,不仅要求其机械性能,电化学性能,更要求高的离子电导率。而且离子传输材料中的聚合物的亲水链段和疏水链段的比例,离子基团的分布,侧链的长短,聚合物相分离的程度以及添加剂等对其都有很大关系。因此长期研究并寻求制备新型高性能的离子传输材料是研究的重点。

冠醚、环糊精、杯芳烃和卟啉等超分子化合物,可以通过分子间的氢键作用,形成具有特殊离子传输性能的超分子自组装结构^[6~8]。随着对离子传输材料研究的深入,将冠醚类化合物与高分子聚合物的性能结合,制得具有特殊离子传输功能的新型离子传输膜成为新的研究热点。Percec, Uwe, Beginn^[6~12]等以冠醚环为中心,通过分子的自组装,形成柱状传输碱金属阳离子的超分子通道。但由于冠醚化合物在单独使用过程中存在着易流失的缺点,因此膜科学工作者试图将超分子化合物通过化学键合固定在聚合物分子链上,构筑具有特殊传输功能的离子识别膜,并有望将其

应用于电化学、药物控释和生物传感器等方面^[13,14]。

本课题组近年来一直致力于离子通道膜制备领域,在前期工作中^[15],合成的含有两亲性冠醚化合物的实验中,发现由于其分子链上不含双键,在接枝过程中和基体聚合物粘结程度较差,表层易脱落。本文中,在冠醚化合物链中引入了双键,以改进其与基底的粘结性,同时,增加了与其他一价金属离子的对比。采用苯并 15 冠 5、没食子酸甲酯和 1-溴十一烯等物质为原料,合成一种具有自组装功能的两亲性冠醚化合物。这种化合物能够以苯并 15 冠 5 结构为自组装中心,形成带有离子通道的柱状结构。然后采用紫外光接枝法,将这种冠醚化合物接枝到聚丙烯腈(PAN)微孔膜的表面,构筑一种新型离子传输膜,考察离子传输膜的结构并研究这种离子传输膜的传输性能,得出一些具有对其应用有借鉴意义的结论。

1 实验部分

1.1 实验材料

1-溴-11-烯,96%, Alfa Aesar; 苯并 15-冠-5, 98%, Alfa Aesar; 没食子酸甲酯(C₈H₈O₅), 98%, 上海晶纯试剂有限公司; 对羟基苯甲酸甲酯

^{*} 2012-09-10 收稿,2012-10-30 修稿;国家自然科学基金(基金号 20704041)、国家重点基础研究发展计划(973 项目,项目号 2009CB623407)、中国科学院王宽诚教育基金会和中国科学院青年创新促进会资助项目。

^{**} 通讯联系人,E-mail:wanglh@iccas.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12286

($C_8H_8O_3$), 分析纯, 北京化学试剂公司; 二氯亚砷($SOCl_2$), 分析纯, 北京化工厂; 二苯甲酮, 为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 聚丙烯腈(PAN)微孔膜, 支撑层为聚酯无纺布, 上海蓝景膜技术有限公司; 紫外光接枝反应器, 自制; 膜运输测试仪, 自制.

1.2 分析测试仪器

三用紫外分析仪(ZF-C型)上海康禾光电仪器有限公司; 傅里叶红外光谱仪(BRUKER EQUINOX 55)采用 KBr 压片, A&D 公司; 扫描电子显微镜(S-4800N), 样品膜于液氮中深度冷冻断裂, 以金为阴影剂; 衰减全反射光谱仪(TENSOR27), BRUKER 公司; 原子力显微镜(Dimension 3100), Veeco Metrology Group; 扫描探针显微镜(SPM-9600), 日本岛津公司; 电导率仪 conductivity meter(EC215 型), HANNA 公司.

1.3 超分子化合物的合成

本文合成了具有自组装功能的超分子化合物, 2-(1-甲基羟甲基)-[1,4,7,10,13-苯并15冠5]-3,4,5-三[4-(10-十一烯-1-羰基)苄氧基]苯甲酸酯, 其合成路线如图1所示.

1.3.1 合成中间产物

中间产物(**e**)的合成路线是以文献[14]为基础, 针对原料的差别, 对部分实验步骤进行了调整之后设计的. 具体实验步骤如下: 对羟基苯甲酸甲酯与1-溴-11-烯在二环己烷并18冠6(DC18C6)的催化下发生取代反应生成(**a**). ^1H -NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz, δ): 1.31051 (m, J = 10.868, 11H), 1.43771 (t, J = 7.47, 2H), 1.78593 (m, J = 9.31, 2H), 2.04196 (m, J = 6.928, 2H), 3.882659 (s, 4H), 4.00233 (t, J = 6.52, 2H), 4.931584 (d, J = 10.092, 1H), 6.84971 (s, 1H), 6.88862 (t, J = 7.812, 2H), 7.96588 (t, J = 7.964, 2H).

随后, 在冰水浴中, 加入氰化铝锂, 室温下搅拌反应 2 h 纯化得到其水解产物(**b**). 加入 $SOCl_2$, 在常温下反应 0.5 h 后得到酰化反应产物(**c**). 然后, 将没食子酸甲酯溶于 DMF, 加入酰化产物, 水浴反应 8 h, 得到(**d**). ^1H -NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz, δ): 0.7237 (s, 1H), 0.9397 (t, J = 6.88, 7H), 1.3197 (d, J = 20.13, 40H), 1.5251 (s, 4H), 1.7436 (m, J = 7.072, 6H), 2.0386 (m, J = 6.696, 6H), 2.2224 (s, 1H), 3.09537 (s, 4H), 3.8971 (m, J = 7.244, 8H),

4.9633 (m, J = 12.95, 5H), 5.8113 (m, J = 9.004, 2H), 6.7142 (t, J = 4.278, 2H), 6.8115 (d, J = 4.532, 1H), 6.8768 (s, 1H), 7.0849 (m, J = 9.3168, 4H), 7.2595 (s, 2H).

(**d**) 经过水解反应, 得到淡黄色固体(**e**). ^1H -NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz, δ): 0.9415 (t, J = 6.496, 3H), 1.22813 (s, 1H), 1.3603 (t, J = 25.866, 34H), 1.5281 (s, 2H), 1.7553 (m, J = 7.003, 5H), 2.0426 (m, J = 6.996, 7H), 4.4423 (d, J = 12.9226, 5H), 5.8065 (t, J = 8.478, 2H), 6.7191 (t, J = 4.304, 2H), 6.8139 (d, J = 1.154, 1H), 6.8586 (s, 2H), 6.8791 (s, 3H), 7.2543 (d, J = 4.656, 3H).

中间产物(**g**)的合成路线是以苯环取代和侧链改性为目的自行设计的. 实验步骤如下: 让苯并15-冠-5 在多聚磷酸的催化下, 与冰醋酸进行苯环取代反应, 将带有酮基的碳链连接到冠醚环的间位上, 得到(**f**). ^1H -NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz, δ): 2.553 (s, J = 1.795, 1H), 3.7678 (s, 8H), 3.9285 (s, 4H), 4.1963 (s, 4H), 6.8711 (t, J = 8.906, 1H), 7.5120 (s, 1H), 7.55968 (d, J = 2.075, 1H).

然后让取代产物在乙醇和稀碱溶液的作用下, 与 $NaBH_4$ 发生还原反应, 将酮基加氢还原成羟基, 得到(**g**). 本文计划合成的具有自组装功能的长链冠醚衍生物(**h**)是由(**e**)和(**g**)在二氯甲烷的溶液中, 以少量的 4-二甲氨基吡啶对甲苯碳酸盐(DPTS)和 N,N' -二环己基碳酰甲胺(DCC)为催化剂, 在室温下发生酯化反应, 得到的微黄色蜡状固体. 这种冠醚衍生物被命名为 2-(1-甲基羟甲基)-[1,4,7,10,13-苯并15冠5]-3,4,5-三[4-(10-十一烯基-1-羰基)苄氧基]苯甲酸酯. 1224 g/mol. FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 3060, 813 ($C=C$), 2929 ($-CH_2-$), 2854 ($-CH_3$), 1648, 1257 ($O=C-O-C$), 1130 ($C-O-C$). ^1H -NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz, δ): 0.0243 (d, J = 28.84, 1H), 0.9475 (t, J = 6.74, 7H), 1.3531 (m, J = 13.72, 35H), 1.5659 (s, 6H), 1.72115 (m, J = 8.664, 7H), 2.0198 (t, J = 6.84, 2H), 2.2330 (s, 4H), 3.1287 (d, J = 6.27, 7H), 3.1605 (s, 7H), 3.3390 (s, 12H), 3.9335 (t, J = 6.52, 4H), 4.3697 (s, 3H), 4.9028 (s, 1H), 4.9280 (s, 1H), 4.9579 (s, 1H), 4.9992 (s, 1H), 5.7914 (t, J = 8.5, 2H),

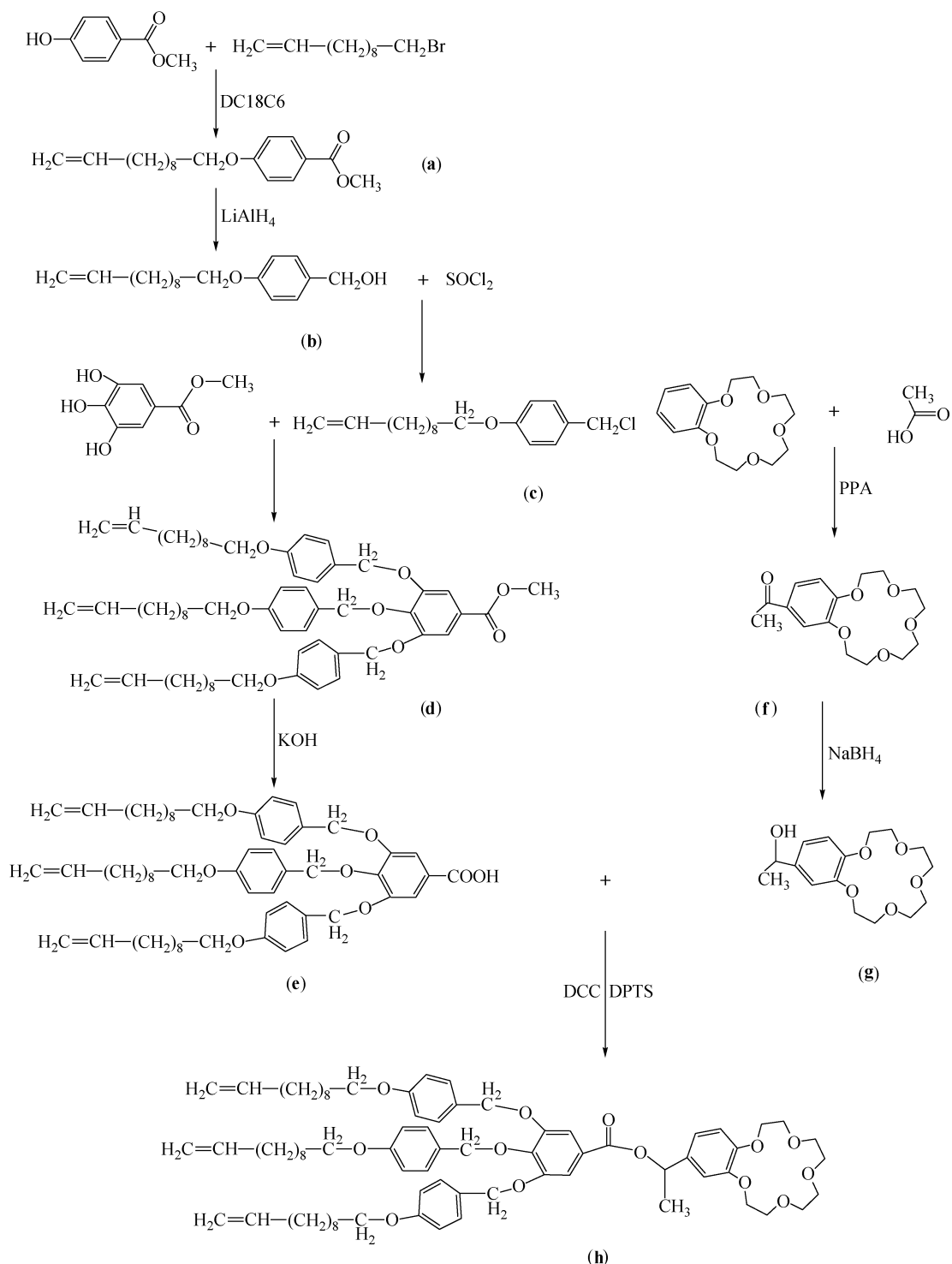


Fig. 1 Scheme of synthesis route

6. 7812 (s, 1H), 6. 85625 (d, $J = 4.18$, 2H), 7. 2382 (t, $J = 8.5$, 3H).

1.3.2 紫外光接枝制备离子传输膜

紫外光接枝改性法具有设备成本低,反应速度快,易于连续化操作的特点,而且紫外光能量低,所以可以限定接枝反应仅在材料的表面或亚

表面发生^[16]. 将接枝材料与涂有光敏剂的基材膜在混合溶液体系中进行紫外光辐照,可以制得带有皮层的复合膜^[17].

将二苯甲酮溶于丙酮,并添加微量高碘酸钠作为除氧剂,制成含 5 wt% 二苯甲酮的光敏剂溶液. 将 (h) 溶于丙酮,制成 12.6% 的接枝材料溶

液.以聚丙烯腈(PAN)微孔膜为基材膜,裁剪成4 cm × 8 cm 大小,用丙酮溶液和去离子水反复清洗48 h,自然干燥10 h后称重.

在持续通入氮气的接枝反应器中,将 PAN 膜放入光敏剂溶液中,浸泡 10 min,自然干燥,然后滴加适量接枝材料溶液,放入较小的平面皿制成“夹心”结构.密封反应箱,开启 254 nm 紫外光灯(距平面皿约 40 cm),在氮气保护气氛中辐照 30 min.辐照完成后,用去离子水清洗,自然干燥后称重.

接枝量(D)采用公式(1)计算:

$$D = \frac{(m_t - m_0)}{S} \tag{1}$$

其中 m_0 和 m_t 是接枝前后膜重, S 为膜面积.

1.4 物质表征和膜检测

合成得到的 (**h**) 采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR),核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$) 和偏光显微镜进行了表征.对紫外光接枝法制得的膜采用衰减全反射红外光谱 (ATR) 表征膜表面化学基团的变化,扫描电子显微镜 (SEM) 观察膜表面和断面结构的变化情况(用液氮冷冻淬断样品,以金为阴影剂).原子力显微镜 (AFM) 用于进一步检测膜表面的微观结构.

为了测试膜的离子识别性和运输效率,设计了膜运输装置,该装置由两个隔开的溶液仓组成,原液仓中液体为 0.1 mol/L 的 NaCl, KCl 和 LiCl 水溶液,接收仓中液体为去离子水(电导率为 2 $\mu\text{s/cm}$);溶液中离子通过放置在两个溶液仓间的隔板中央的膜片(直径为 1 cm),从原溶液仓向接收溶液仓进行传输.电导率仪用于持续监测接收仓的变化情况.

本文采用电导率增加值(σ)、离子通过速率(P)和相对分离系数(α)作为运输实验的表征参数.以下为计算公式:

$$\text{电导率增加值: } \sigma = \sigma_t - \sigma_0 \tag{2}$$

σ_t 为最终电导率值, σ_0 为初始电导率值.

$$\text{离子通过效率: } P = \frac{\delta\sigma}{\delta t} \cdot \frac{(V_0 - \Delta V)}{S \cdot \sigma_m \cdot c} \tag{3}$$

$\frac{\delta\sigma}{\delta t}$ 为电导率增加值随时间的变化速率, V_0 为最初接收仓溶液体积, ΔV 为接收仓溶液体积变化值, S 为膜面积, σ_m 为碱金属氯化物的摩尔电导率, c 为原液仓溶液的浓度.

$$\text{相对分离系数: } \alpha_{\text{EG/CG}} = \frac{P_{\text{EG}}}{P_{\text{CG}}} \tag{4}$$

P_{EG} 为离子识别膜的离子通过效率, P_{CG} 为对比膜的离子通过效率.当 $\alpha_{\text{EG/CG}} \leq 1$ 时,离子识别膜的离子选择性劣于对比膜; $\alpha_{\text{EG/CG}} = 1$ 时,2 种膜效能相近; $\alpha_{\text{EG/CG}} \geq 1$ 时,离子识别膜的离子选择性优于对比膜, $\alpha_{\text{EG/CG}}$ 数值越大,离子选择性越好.

2 结果与讨论

2.1 2-(1-甲基羟甲基)[1,4,7,10,13-苯并15冠5]-3,4,5-三[4-(10-十一烯基-1-羰基)苄氧基]苯甲酸酯的表征

图 2 为偏光显微镜(POM)观测到的 (**h**) 的结晶图.以 40 K/min 的速度升温到 200 $^{\circ}\text{C}$,然后以 -10 K/min 的速率开始降温.当温度降到 145 $^{\circ}\text{C}$ 时,开始观察到结晶现象,35 $^{\circ}\text{C}$ 时结晶基本结束.图 2(a) 是 134.7 $^{\circ}\text{C}$ 时的 POM 图像,从图中可以清晰的看到, (**h**) 的晶体呈枝条状.图 2(b) 为增加滤光镜之后的晶体图像.对比不含端双键的冠醚衍生物的 POM 图片^[15], (**h**) 的结晶形貌发生了很大的变化,说明这两种物质虽然结构相近,但性质还是有区别的.

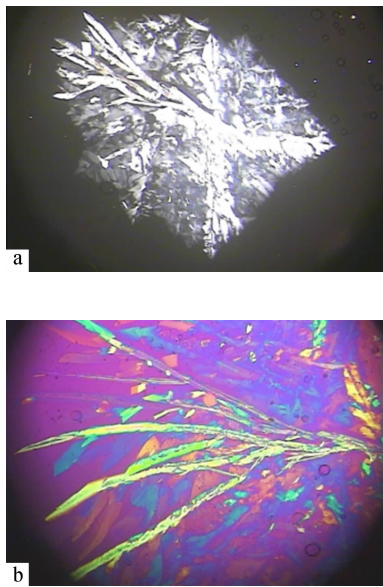


Fig. 2 POM images of material (**h**)

2.2 离子传输膜的表征

在 254 nm 紫外光的激发下,二苯甲酮夺取 PAN 膜表面的氢,发生提氢型光还原反应,生成半频呐醇自由基,PAN 膜失去氢离子形成大量表面自由基^[17].接枝材料溶液中的 (**h**) 分子与膜表面自由基结合,发生紫外光接枝反应,由于紫外光比高能辐射对材料的穿透力差,接枝聚合反应仅发生在膜的表面,所以 PAN 膜朝向紫外光灯的一

面接枝上了(**h**),形成带有致密皮层的离子识别膜,膜表面平整呈浅色,接枝量根据公式(1)计算, $D = 3.025 \text{ mg/cm}^2$.

2.2.1 ATR

图3所示为ATR图谱,其中曲线(a)为PAN膜,曲线(b)为紫外光接枝法制备的离子识别膜.曲线(b)在 2750 cm^{-1} 和 $2900 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 波段出现的吸收峰比线(a)的吸收峰强,证实通过紫外光接枝实验,PAN膜表面被接枝上了含有大量 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 基团的(**h**)聚合物.

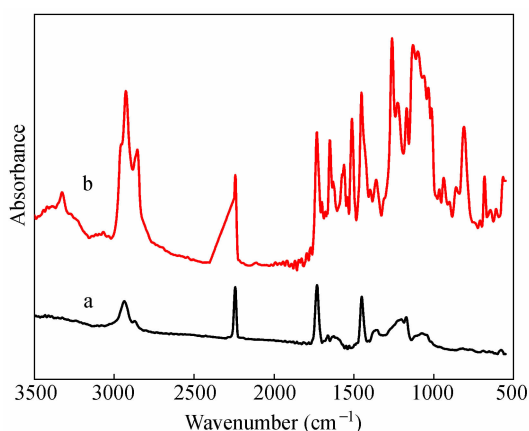


Fig. 3 ATR spectra of (a) PAN membrane and (b) ion-transport membrane

2.2.2 XPS

图4所示为膜片的XPS图谱,其中图4(a)为PAN膜,图4(b)为离子识别膜,由图中可知,通过紫外光接枝实验,膜表面C元素的含量从75.2%下降到66.61%.O元素的含量从10.25%上升到了18.21%.证实紫外光接枝反应使得膜表层上覆盖了一层C、O元素比例与聚丙烯腈不同的物质.

2.2.3 SEM

由图5(a)所示的PAN膜表面SEM照片可以看到,PAN膜是由聚酯无纺布为支撑层,表面覆盖较薄的聚丙烯腈层的微孔膜,孔径大小不一.图5(b)则显示接枝后的离子识别膜的表面SEM图像,从图像中可以看到,这种接枝膜表面致密无孔,原有的大小不一孔道均被接枝材料所覆盖.说明(**h**)通过紫外光的激发,在PAN膜的表面聚合形成了致密的皮层.从图5(c)与图5(d)则分别是PAN膜和离子识别膜的截面SEM图像,对比可知,离子识别膜上表面出现薄的致密皮层,而且(**h**)聚合物只是覆盖了PAN膜表面的膜孔,并没有完全进入PAN膜的支撑层中.证明紫外光接枝法可以控制接枝反应仅发生在膜的表层,而没有

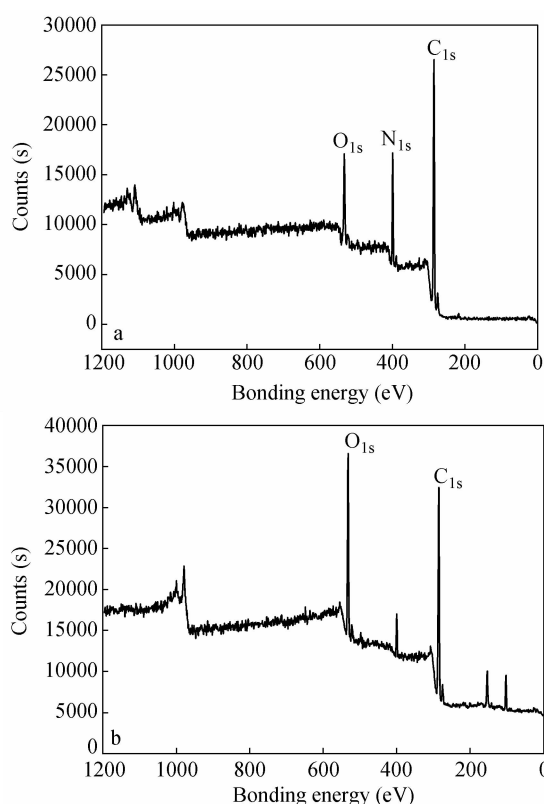


Fig. 4 XPS spectra of (a) PAN membrane and (b) ion-transport membrane

到内部孔中.

2.2.4 AFM

图6所示为离子识别膜表面的AFM图片,在图中可以清楚地看到膜表面存在大量直径约为50 nm的柱状结构所覆盖.证实两亲性超分子冠醚化合物能够以亲水基团冠醚为核心,团聚成环形结构,然后逐层累积,自组装形成规整的柱状结构,最后多个柱状结构将团聚成簇状结构的情况.

2.3 膜运输性能测试

基于冠醚环能选择性螯合和运输阳离子的特殊性质,运输实验预期在膜运输过程中将发生如下过程:首先,碱金属氯化物溶解在原液仓中的去离子水中形成游离的 Na^+ , K^+ , Li^+ ,并逐渐与膜片皮层中的冠醚衍生物(**h**)结合,然后离子从原液仓进入皮层中,最后从皮层的另一侧脱离,进入接收仓,导致接收仓溶液电导率上升.这种运输机理与生物细胞膜中的阳离子通道的作用机理非常的相似.

为了表征离子识别膜对金属阳离子的特异性识别作用,采用膜运输实验进行检测,通过接收仓液体的电导率增加值(σ)变化趋势来表征金属阳离子的运输效果.图7,8,9分别为非功能材料

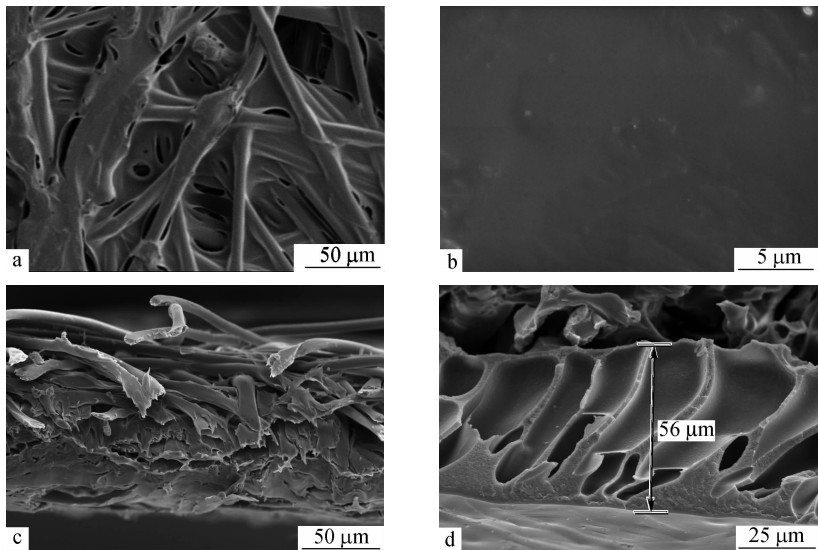


Fig. 5 SEM images of membrane surface and cross-section: (a) (c) PAN membrane; (b) (d) ion-transport membrane

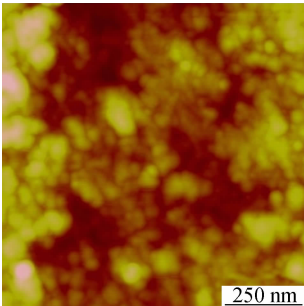


Fig. 6 AFM image of the surface for ion transport membrane

(丙烯酸)接枝膜(CG膜)和离子识别膜(EG膜)对碱金属氯化物(LiCl, KCl, NaCl)的选择运输实验,图中线(a)均为CG膜,线(b)均为EG膜.

在运输过程中,由于源相和接收相之间存在浓度差,如果两相间存在的是未经接枝处理的PAN膜,那么基于微孔膜的结构,原液仓中的碱金属氯化物会不断的进入接收仓,同时水分子会在浓度差的推动下,从接收仓进入原液仓,从而出现两相间水平面的变化,这个过程将一直持续到膜两侧浓度一致为止.而在CG膜和EG膜的运输实验过程中,原液仓和接收仓的水平面位置一直保持持平,因此可以判定水分子不能通过接枝膜层.

在CG膜的各项膜运输试验中接收仓电导率值随着时间的迁移,均出现了缓慢的上升.从SEM图像的检测中可知,紫外光接枝法得到的接枝膜均为无孔致密膜,所以电导率的上升是由于膜运输实验仪器并未与外界环境隔离,是一个开

放体系,所以大气中的微尘在实验过程中进入接收仓,导致了电导率缓慢的上升.这个实验的结论通过设置空白试验(在接收仓放置纯水,持续监测电导率变化值,发现类似的电导率上升现象),得到证实.

在图7所示的LiCl的运输实验中,CG膜的电导率上升值: $\sigma_{CG} = 3.8 \mu\text{s}/\text{cm}$, Li^+ 平均通过速率 $P_{CG} = 2.93 \times 10^{-6} \text{ cm}/\text{s}$; EG膜的 $\sigma_{EG} = 13.9 \mu\text{s}/\text{cm}$, $P_{EG} = 9.79 \times 10^{-6} \text{ cm}/\text{s}$. 离子识别膜对 Li^+ 的相对分离系数: $\alpha_{EG/CG} = 3.34 > 1$. 综合数据来分析,EG膜对 Li^+ 表现出了选择性,但是并不能高效的运输 Li^+ .

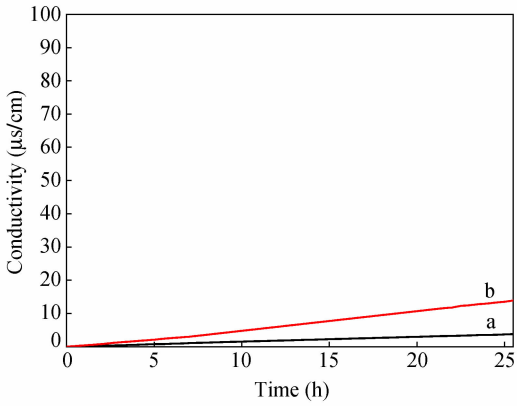


Fig. 7 LiCl transport experiments of (a) CG membrane and (b) EG membrane

在图8所示的KCl测试实验中,CG膜的电导率上升值: $\sigma_{CG} = 5.2 \mu\text{s}/\text{cm}$, K^+ 平均通过速率 $P_{CG} = 1.86 \times 10^{-6} \text{ cm}/\text{s}$; EG膜的 $\sigma_{EG} = 21.1 \mu\text{s}/$

cm, $P_{EG} = 11.68 \times 10^{-6}$ cm/s. 离子识别膜对 K^+ 的相对分离系数 $\alpha_{EG/CG} = 6.28 > 1$. 证明 (h) 对 K^+ 的选择性优于 Li^+ , 而且能更高效率的运输 K^+ .

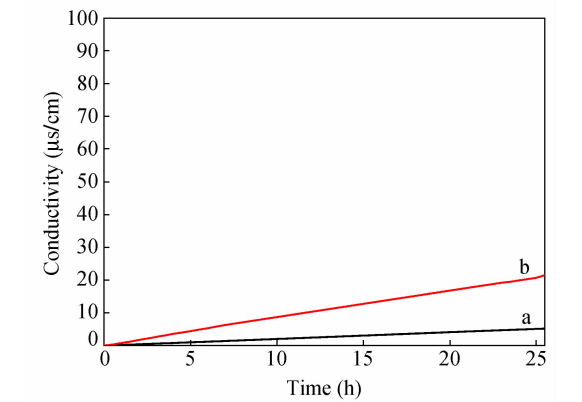


Fig. 8 KCl transport experiments of (a) CG membrane and (b) EG membrane

在图 9 所示的 NaCl 测试实验中, 由于 EG 膜表面存在由 (h) 所自组装形成的柱状通道, 且通道中的 15 冠 5 能选择性的结合原液仓中游离的 Na^+ , 并使其在通道中以浓度差为动力, 跳跃性的在各个醚环中进行运动, 逐渐从原液仓进入到接收仓中, 所以接收仓 σ 值随时间变化出现明显的上升.

CG 膜的电导率上升值: $\sigma_{CG} = 6.8 \mu s/cm$, Na^+ 平均通过速率 $P_{CG} = 4.77 \times 10^{-6}$ cm/s; EG 膜的 $\sigma_{EG} = 78.7 \mu s/cm$, $P_{EG} = 53.04 \times 10^{-6}$ cm/s. 离子识别膜对 Na^+ 的相对分离系数 $\alpha_{EG/CG} = 11.19$ 远大于 1. 数据证实 (h) 对 Na^+ 具有特殊的选择性, 能允许 Na^+ 在杯环堆叠形成离子通道中进行过膜运输. 而且, CG 的平均离子通过效率 $P = 53.04 \times 10^{-6}$ cm/s, 远大于文献报道的 Ali Toutianoush 等^[18] 采用具有自组装功能的杯芳烃衍生物制得的金属离子识别膜的最大离子通过效率为 12×10^{-6} cm/s. 证实本文制得的离子识别膜不但能选择性的识别 Na^+ , 而且能高效地运输 Na^+ , 且对 3 种碱金属离子的运输速率为 $Na^+ >$

$K^+ > Li^+$. 对于 15-冠-5, 其空腔与钠离子的大小匹配, 因此对钠离子表现出较高的配位键合能力; 对于钾离子, 可以与 15-冠-5 形成类似于“三明治”的夹心结构, 与钠离子相比, 键合能力要稍弱一些; 锂离子半径最小而其水化能最高, 因此难以在膜表面与冠醚形成稳定的配合物. 因此, 在以超分子化合物构筑的离子传输膜中, 对 3 种碱金属离子的传输速率为 $Na^+ > K^+ > Li^+$, 理论值与实验值是一致的.

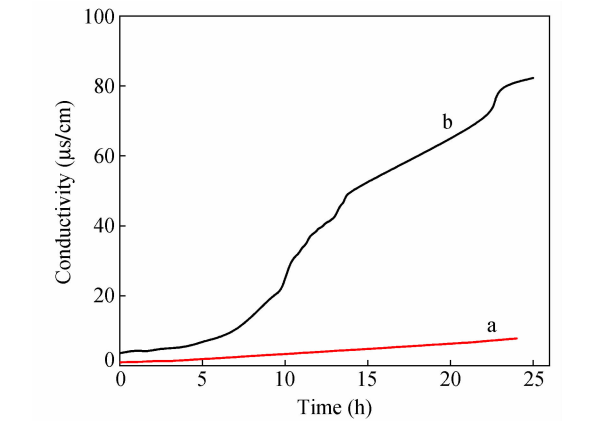


Fig. 9 NaCl transport experiments of (a) CG membrane and (b) EG membrane

3 结 论

本文以苯并 15 冠 5 和没食子酸甲酯为原料, 制备出对碱金属离子有特殊选择识别功能的膜材料: 2-(1-甲基羟甲基)-[1,4,7,10,13-苯并 15 冠 5]-3,4,5-三[4-(10-十一烯基-1-羰基)苄氧基]苯甲酸酯 (h), 并采用紫外光接枝法将其接枝到商用聚丙烯腈 (PAN) 微孔膜上, 制得碱金属离子传输膜. 通过对膜的结构和性能进行表征, 发现这种长链冠醚化合物可以自组装形成柱形结构. 离子运输实验证实, 由于 (h) 中包含的冠醚环结构对碱金属离子具有特殊的识别功能, 所以可以选择性识别和运输碱金属离子. 这种新型离子传输膜有望在能源材料、生物传感器等方面有应用前景.

REFERENCES

1 Li Yang (李洪), Cheng Rui (程芮). Ion Channelology (离子通道学) [M]. Wuhan (武汉): Hubei Science and Technology Press (湖北科学技术出版社), 2007. 1 ~ 20

2 Xu K. Chem Rev, 2004, 104: 4303 ~ 4417

3 Souzy R, Ameduri B. Prog Polym Sci, 2005, 30: 644 ~ 687

4 Roziere J, Jones D. J Annu Rev Mater Res, 2003, 33: 503 ~ 555

5 Schmidt-Rohr S, Chen Q. Nature Materials, 2008, 7: 75 ~ 83

6 Uwe B, Gabriela Z, Martin M. *Adv Mater*, 2000, 7:510 ~ 513

7 Beginn U, Zipp G, Mourran A, Walther P, Möller M. *Adv Mater*, 2000, 7:513 ~ 516

8 Percec V, Dulcey A E, Balagurusamy S K, Yoshiko M, Smidrkal J, Peterca M, Nummelin S, Edlund U, Hudson S D, Heiney P A, Duan H, Magonov S N, Vinogradov S A. *Nature*, 2004, 430:764 ~ 768

9 Johansson G, Percec V, Ungar G, Abramic D. *J Chem Soc Perkin Trans 1*, 1994, 4:447 ~ 459

10 Fyles T M, Lee J, Rowe R D, Robertson G D. *J Membr Sci*, 2008, 321:31 ~ 36

11 Zhu Y F, Shi J L, Shen W H, Dong X P, Feng J W, Ruan M L, Li Y S. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44:5083 ~ 5087

12 Giri S, Trewyn B G, Stellmaker M P, Lin V S Y. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44:5038 ~ 5044

13 Uwe B, Gabriela Z, Martin M. *Chem Eur J*, 2000, 11:2016 ~ 2023

14 Johansson G, Percec V, Ungar G, Abramic D. *J Chem Soc, Perkin Trans 1*, 1994, 447 ~ 459

15 Tang Chengcheng (唐橙橙), Wang Lihua (王丽华), Yun Yanbin(贇延滨), Zhang Chenlin (张陈琳), Liu Biqian(刘必前). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2011, 69:343 ~ 350

16 Xing Xiaodong(邢晓东). *Chinese Materials Science Technology & Equipment(中国材料科技与设备)*, 2008, (6):48 ~ 49

17 Yang Biao(杨彪), Yang Wantai(杨万泰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (2):272 ~ 277

18 Ali T, Judit S, shraf E. H, Bernd T. *Adv Funct Mater*, 2005, 15:700 ~ 708

PREPARATION AND PROPERTIES OF ALKALI CATIONS TRANSPORT
MEMBRANES CONSTITUTED FROM SUPRAMOLECULES

Shuai Liu^{1,2}, Li-hua Wang¹, Bi-qian Liu¹

(¹ *Laboratory of New Materials, Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*)

(² *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049*)

Abstract 11-Bromo-1-undecene, benzo-15-crown-5, methyl gallate and other reagents were used as raw materials, a kind of supramolecular compound named 2-(1-methylhydroxymethyl) [1, 4, 7, 10, 13-pentaoxabenzocyclopentadecane]-3,4,5-tris-[4-(10-undecen-1-oxo) benzyloxy] benzoate was synthesized. It was then grafted onto the surface of polyacrylonitrile (PAN) micro porous membranes by UV irradiation for preparing a new alkali-cation transport composite membrane. The grafting volume is 3. 025 mg/cm². ATR-FTIR, SEM and AFM were used to test the surface and the cross-section structure of the ion transport membranes. The results showed that the supramolecular compound could form columnar structure by self-assembly on the surface of PAN membranes as a dense skin. The ion transport property of the membrane was detected by a self-designed equipment. By comparison of non-functional material (acrylic acid) grafted membrane (CG membrane) and supramolecular compound grafted membrane (EG membrane) in transport experiments, the data showed that the new ion transport membrane is able to identify alkali cations such as Li⁺, Na⁺ and K⁺ and the order of transport capacity is Na⁺ > K⁺ > Li⁺.

Keywords Crown ether, Alkali metal, UV grafting, Ion-transport membrane