

高性能选择透过膜——载体膜进展评述

燕银发

王良御

(北京化学试剂研究所, 北京, 100022) (清华大学化学系, 北京, 100084)

提要 本文较为详细地介绍了质子驱动、热控制、光控制、氧化还原反应控制等载体膜的基本机能及作用原理。

关键词 载体、载体膜、移动载体膜、固定载体膜

概 述

膜科学技术发展到今天, 已形成了涉及众多领域的比较系统的一门科学。总的来说, 膜可以分为载体膜和无载体膜。无载体膜一般是由膜组成物质和透过体的物理作用或是由膜的物理空隙进行的透过过程, 这种膜的透过过程一般不涉及到除了膜体和透过体之外的物质; 载体膜则是由载体和透过物质的化学作用而实现的透过输送过程, 这种膜要求和透过物质有选择性作用的化学物质作为载体, 通常载体膜的选择性较好。

早在1890年人们就已经能够利用移动载体和透过物质的可逆化学作用原理实现对物质的选择透过。到1960至1970年间, 有人使用血红蛋白和肌红蛋白为载体从空气中浓缩氧气, 进而以 CO_2 、CO以及金属离子为中心进行了大量的载体膜的研究工作^[1]。

在膜技术的发展过程中, 膜的形式也在不断发展变化, 目前人们已开发了众多形式的板状膜及筒状膜、球状膜(乳化液膜、脂质体)等。1966年用于海水淡化的反渗透中空纤维膜诞生, 它比以往的膜组件单位体积的膜面积有极大的提高。以此为开端开发了各种膜材料的中空纤维, 不仅在海水淡化, 而且在化学工业、环境保护以及食品工业中也被广泛地推广应用。在平板膜制备方面,

也在不断地向薄而机械性能好的方向发展, 目前已可以制备出厚度仅数十纳米的机械性能良好的复合膜^[2], 并应用于气体的分离及金属离子的控制透过。

另一方面, 人们开展了以高选择性和高透过速率为目标的各种功能膜的研究。利用载体的化学结构可以任意设计的特征, 设计了一系列的用于不同物质分离的以及通过热、光、电等控制透过的载体, 用于各种膜分离过程。人们还对仿生膜进行了大量的研究, 除了合成出许多用于双分子层膜材料的化学物质^[3]之外, 还以人工载体取代易变形的蛋白质, 利用该体系的结晶-液晶相转变原理实现了对物质的透过控制, 由此成功地实现了生物膜基本机能之一的透过控制机能。

在膜分离中, 一贯要求的目标是高透过性和高选择性。而载体膜比其它膜的优越之



燕银发 1963年3月出生于河南省。1983年毕业于大连工学院化工系, 同年分配到郑州河南省化工学校任教物理化学, 1986年考入清华大学化学系, 在液晶化学专家王良御教授指导下学习并从事液晶分离膜研究, 1988年获得硕士学位。之后分配到北京化学试剂所工作, 从事

液晶化学的研究工作(新型液晶合成及液晶复合膜性能研究)。

处在于它能积极地利用载体和渗透物质之间的化学作用。利用物质间相互作用的原理,人们可以设计出和透过物质以不同形式作用(例如配合、静电作用等)的高选择性载体,进而可以实现对该物质的高选择性输送。另外它还可以实现分子促进输送(facilitated transport)和能动输送^[4](active transport),其中能动输送是由低浓度处向高浓度处(和浓度梯度相反的方向)的输送过程,它依靠分子间相互作用的化学位为其输送动力。在生物膜中有很多输送形式都是能动输送。

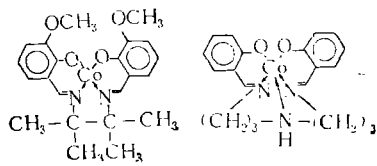
载体膜又可分为移动载体膜和固定载体膜两种。

移动载体膜

移动载体膜依靠载体在膜两侧的不同形式或不同程度的化学作用而实现对渗透物质的输送,例如载体可以通过在膜的一侧对渗透物质的配合而在另一侧的释放实现对透过物质在膜两侧的输送。膜两侧的条件(例如浓度、温度、光波长、化学物质等)不同均可引起载体输送,因为这种条件的差异,使得载体不断地在膜的一侧“抓住”透过物质而在另一侧则释放,最终实现对透过物质的分离和富集。

1. 气体透过移动载体膜

有许多物质对不同的气体产生不同程度的吸附作用,利用这种选择性的吸附可以从混合气体中选择性地分离出某种气体,这在气体膜分离技术中已经被广泛地采用。以钴的络合物1或2为载体制成的液膜是典型的



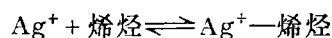
1 [Co(3-MeOSaltmen)]

2 [Co(SalPr)]

例子,它们可以从空气中($O_2/N_2=21/79$)

浓缩氧气到90%以上,其 O_2/N_2 的分离系数可以达到8.7^[5]。

以 Ag^+ 为载体可选择透过烯烃^[6]。众所周知, Ag^+ 可以和烯烃进行如下反应。



$$\text{平衡常数 } K = \frac{[Ag^+ - \text{烯烃}]}{[Ag^+][\text{烯烃}]}$$

乙烯、丙烯的 K 分别为98和97。以 Ag^+ 为载体的液膜分离等摩尔含量的乙烷/乙烯/甲烷混合气体时对乙烯的选择分离系数可以达到190,其输送过程如图1。

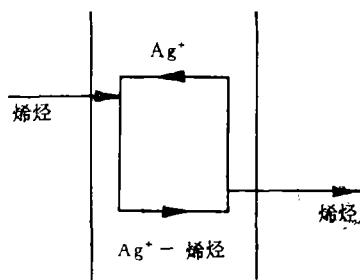


图1 Ag^+ 输送烯烃示意图

以碳酸根离子为载体时对硫化氢气体的选择透过:25~75 μm 厚的亲水性多孔膜在3)% (重量)的碳酸钾溶液中浸泡之后,其 P_{H_2S} (渗透系数)可达到 $2.25 \sim 3.00 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,而且选择性良好^[7]。另外用于气体分离的载体还有对 O_2 具有亲和性的血红素、氰碳化合物^[8]以及用于 NO 分离的 Fe^{+} ^[9],用于 CO 分离的 Cu^{+} ^[10],用于 CO_2 分离的乙醇胺、 CO_3^{2-} 等。

2. 质子驱动载体膜

这类载体膜的载体主要是依靠膜两侧的质子浓度梯度实现输送的。因为有很多配合物的配合常数受质子浓度影响很大,所以在膜的两侧放置不同浓度的质子溶液即可实现载体的输送。这类载体的类型大致有以下几种^[11~14]:(1)冠醚;(2)酸性有机磷化合物;(3)螯形化合物;(4)羧酸等。冠醚是研究较多的一种,因为它根据孔径的不同可以分别和碱金属离子形成不同稳定性的配合

物。到目前为止已有许多结构特异的冠醚被应用于膜分离中^[15], 输送原理如图2所示。载体C在膜的一侧和离子配合之后, 由于浓度梯度使配合物扩散到膜的另一侧并释放出透过体S, 然后载体又扩散回原始侧, 由此实现一个输送循环。

曾有人报道了使用冠醚双-12-冠-4 (结构式3) 和本身可以形成双分子层膜的季胺盐化合物4混合制膜。当在该膜中添加钠离子时, 膜的圆偏振光二向色性显著下降^[16], 而且 Na^+/K^+ 的选择系数可达到1000, 用于离子选择电极很有前途。

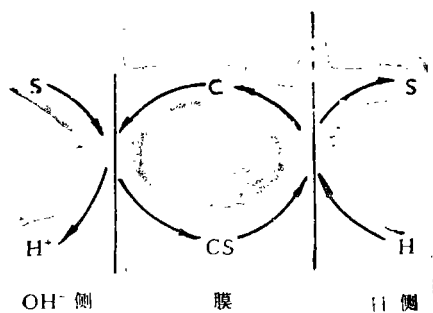
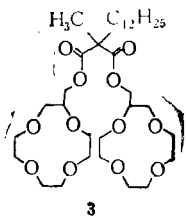


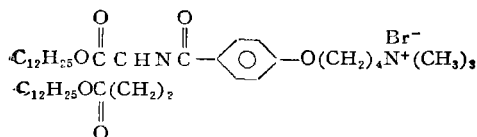
图2 移动载体膜输送示意图

C—载体; S—透过物质

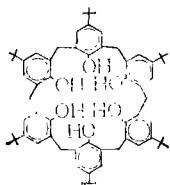
图中H侧为 H^+ 侧



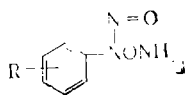
3



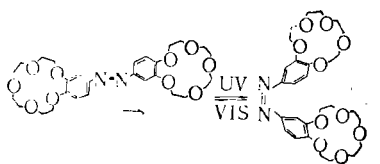
4



5



6



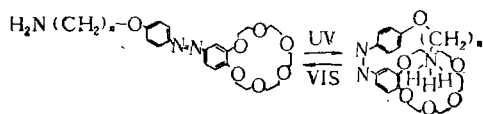
7

用于金属离子输送的载体还有calixarene系列化合物5^[17]和长链烷基N-亚硝基(β-)苯胍铵6^[18]。载体5不仅能络合金属离子, 而且也能根据其孔径不同分别选择配合不同的有机分子。化合物6可以和多价金属离子定量地形成螯合物, 以它为载体可以很好地实现对铜及镓离子的选择分离。当R为 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 时, 化合物6(octadecylcupferon)对2、3价离子的吸附受pH值的影响很大。对不同金属离子的配合能力受pH值影响的程度显著不同, 利用该特性可以很好地实现以质子为驱动力的对金属离子选择性地输送。以它处理 $\text{Ga}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ 的混合溶液, 在 Al^{3+} 比 Ga^{3+} 的量很大(200倍)、pH=1时, 只是选择地吸附 Ga^{3+} 。以它为移动载体制成的含浸膜, 在膜的两侧分别放置同样浓度的 $\text{Ga}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ 混合溶液, 膜两侧的pH值分别为1和3时, 发现它只是把 Ga^{3+} 从膜的一侧(pH=1)输送到膜的另一侧(pH=3), 完全没有发现对 Al^{3+} 的输送, 即该含浸膜可以从 $\text{Ga}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ 的混合溶液中有选择地浓缩 Ga^{3+} , 选择性可以达到100%。利用它同样可以从 $\text{Cu}^{2+}-\text{Zn}^{2+}$ 的混合溶液中有选择地浓缩 Cu^{2+} 。

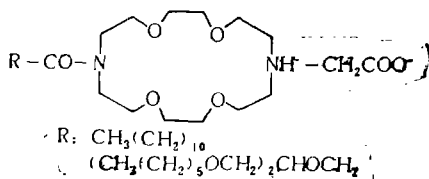
总之, 在质子驱动的载体膜中, 要求载体对物质的选择性作用必须在很大程度上受pH值影响, 这样在膜两侧不同的pH值作用下才能实现对目的物质的运输。

3. 光控制移动载体膜

日本的梶山千里等利用光感冠醚7和8实现了高分子/液晶复合膜对 K^+ 输送的光控制^[19], 输送原理如图3所示。冠醚在膜的一侧(供给侧)经360nm的紫外线照射转变为



8



9

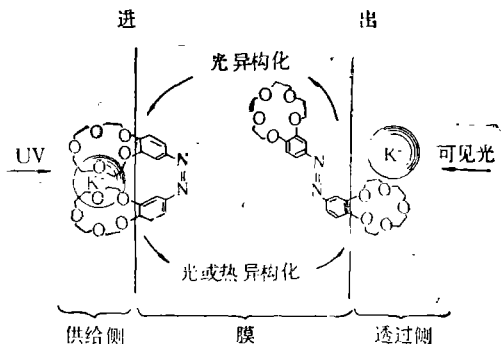
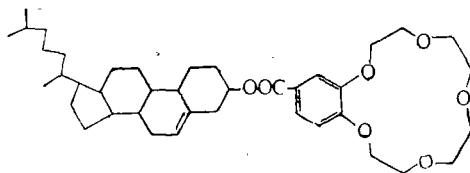


图3 光感冠醚输送示意图

UV—紫外光; VIS—可见光



10

点 (T_{KN}) 以下, 因为液晶化合物呈结晶状态, 载体无法移动, 所以起不到运输作用。当温度升高到液晶的熔点以上时, 由于液晶态具有液体的流动性, 此时冠醚在液晶介质中能够自由移动, 并开始对离子产生输送作用。这种复合膜和生物膜有类似之处, 在处于液晶态的磷脂双分子层膜中, 磷脂分子以扩散系数为 $10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 的速率向侧方向扩散, 蛋白质等按其扩散速率的 1% 在膜内移动, 发挥其不同的功能。

另外, 在移动载体膜中, 渗透物质在膜相和介质相之间的扩散难易是很重要的。例如, 以有机膜相输送离子时, 离子必须由水相扩散到膜相或相反(释放), 而通常这种扩散都是比较困难的。为了解决这类问题, 人们在设计出一些具有适当亲水性载体的同时, 添加一些双亲性物质(例如羧酸^[24, 25]等)以改善膜的亲水性, 有利于离子在有机相 $\longleftrightarrow$ 膜相之间的扩散。当然这些载体必须有足够的亲油性基团, 以保证它们不被渗漏到膜外。

5. 氧化还原反应控制移动载体膜

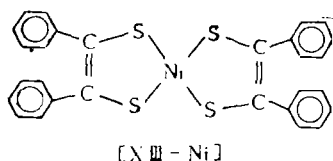
脂溶性配合物11和双环己基-18-冠-6在氧化还原反应条件下联合对 K^+ 产生输送作用^[26], 输送原理如图4所示。载体在还原侧的膜表面处被连二亚硫酸钠还原成阴离子,

对 K^+ 有较好配合性能的顺式异构体, 和 K^+ 配合之后配合物由于浓度梯度而扩散到膜的另一侧(透过侧), 在大于 460nm 可见光的照射下转变为和 K^+ 配合能较差的反式异构体, 释放出 K^+ 。冠醚 8 和 7 相反, 在反式状态下由于其 18 冠和 K^+ 具有较好的配合性能而配合, 而在顺式状态下则由于氨基的空间作用使冠醚对 K^+ 的配合能力减弱而释放, 光照停止则输送停止。

使用光感液晶(对辛基-对'乙氧基偶氮苯)和冠醚(12-冠-4)、高分子、 LiClO_4 混合制膜可以实现对离子电导的光控制^[20]。用于光控制移动载体膜的载体还有光感开链聚醚^[21], 其输送原理和上述类似。

4. 热控制移动载体膜

用于热控制移动载体膜的例子是冠醚 9^[22] 和 10^[23]。以这两种冠醚为载体, 以液晶为介质的高分子/液晶/冠醚复合膜可以实现对碱金属离子输送的热控制。在液晶的熔



11

同时在膜中的冠醚把 K^+ 拉入到膜内,形成三元配合物。当该三元配合物扩散到膜的另一侧(氧化侧)时,镍络合物11阴离子被氰铁酸钠氧化成零价分子,同时三元配合物释

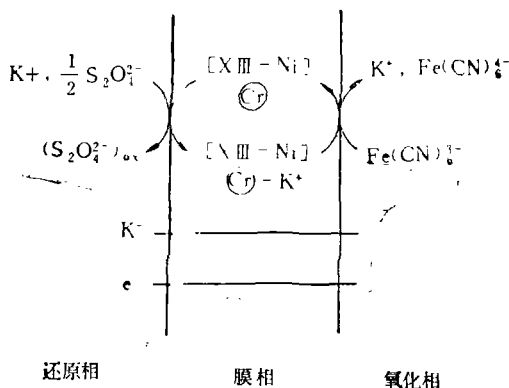


图 4 冠醚和11联合对 K^+ 的氧化还原输送示意图

①—DC18C6 图中左上K为 K^+

放出 K^+ 。该体系的特征是冠醚输送 K^+ 与镍络合物11输送电子是同一方向。

用于氧化还原反应控制输送的移动载体还有二茂铁冠醚、冠硫醚^[26]等。

固定载体膜

固定载体膜与移动载体膜不同,其载体是不能自由移动的,它通常是把一些功能基团连入到高分子链上的高分子膜,其运输过程如图5所示^[27]。因为固定载体膜对透过物质的运输是通过载体之间的相互传递进行的,其选择性为各基团的累积,因此具有理想的选择性。用于固定载体的基团类型也有很多^[28~30],例如冠醚、内酯、羟基以及一些离子交换基团等。固定载体膜的特征在于

它的载体不会渗漏到膜外,而且膜的强度高、选择性高。固定载体和透过物质的作用

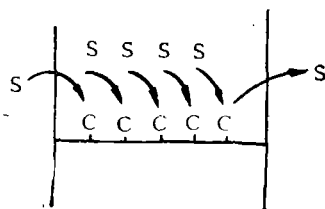


图 5 固定载体膜输送示意图

C—载体; S—透过物质

大多为偶极子的相互作用、氢键以及形成配合物等。

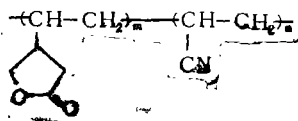
1. 输送离子的固定载体膜

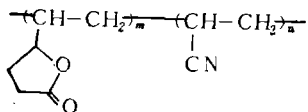
表1列举了一些固定载体输送阴离子的例子。

表 1 输送阴离子的固定载体

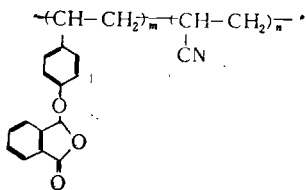
载 体	输送离子	驱动力	文 献
$\text{—COO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_3^+\text{Cl}^-$ $\text{—CONH—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	Cl^-	不明	[31]
	Cl^- Br^-	OH^-	[32]
	Cl^- Br^-	OH^-	[33]

日本的Shimidzu, T.等合成了一系列对碱金属离子具有选择性的内酯固定载体膜^[34~40]12~15,这四种载体膜的内酯环均

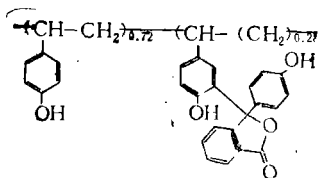




13



14



15

可以由酸-碱作用可逆地开环和闭环反应,如图6所示。以 H^+ 为驱动力对碱金属离子的浓缩效率可达80%以上。以内酯为固定载体的例子还有很多^[41],输送原理大多相似,在此就不一一列举了。

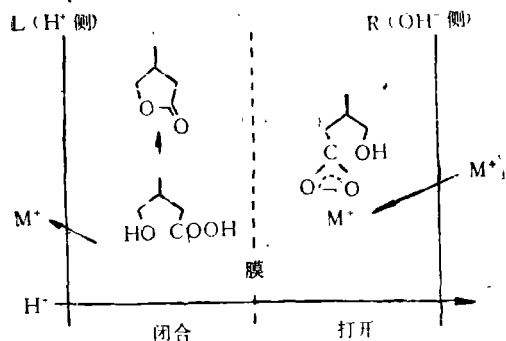
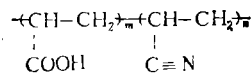


图6 内酯固定载体膜输送离子示意图

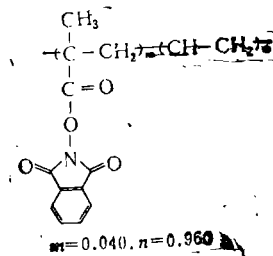
固定载体膜的另外一个典型的例子是把冠醚连入到高分子链中^[42]。把冠醚或开链聚醚连入到高分子链中的高分子膜对碱金属离子均表现了较好的输送富集效果。

2. 输送分子的固定载体膜

最典型的例子就是利用高分子膜分离水和乙醇。在设计渗透气化膜时,把一些和水分子可以形成氢键的基团连入到高分子链中进行水和乙醇的分离实验,利用16、17等制成的渗透气化膜对水和乙醇的分离系数接近1000^[43]。

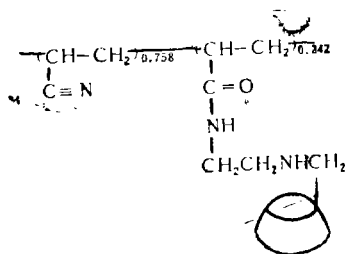

 $m=0.086, n=0.914$

16


 $m=0.040, n=0.960$

17

日本的石原一彦等人把 β -环糊精连入到高分子链中,研究了用它(18)制成的膜对氨基酸的光学异构体的分离,结果发现它对L-体的氨基酸具有较好的透过性,L-体/D-体的分离系数可以达到1.61^[44]。



18

一般说来,可以和透过物质产生选择性作用的基团均可作为固定载体。这种载体的固定方法大致有两种,一种是把功能基团直接连入到高分子链中,另一种就是不让载体渗出膜外,而且在膜内也无法扩散移动的固定方法,前者是研究较多的一种。另外,把这种功能基团连入到高分子链中往往伴随着

基团功能的改变。例如,把冠醚连入到高分子链的主链中,因为冠醚分子的柔软性发生了变化,导致了配合能力的下降^[45]。而如果把冠醚连入到高分子链的侧链中则往往导致配合能力的提高^[46]。也就是说,这种固定载体的功能往往会随环境的变化而改变。

另外,用于固定载体膜的例子还有光感应固定载体膜(它可以通过光控制膜的各向异性或各向同性^[47])、用于热控制的浓缩离子的热再生性离子交换膜^[48]以及复合型离子交换膜——尿素酶固定载体膜(可对尿素进行分离^[49])、对血液中蛋白质进行分离的亲水性聚乙烯醇膜^[50]等。

载体膜作为一种能充分利用物质间相互作用原理的、对透过物质产生高选择性输送的分离膜,近20年来逐渐引起国内外学者的关注。这不仅是因为它具有高选择性,而且因为它还具有对目的物质的能动输送作用,通过这种选择性的输送可以实现对目的物质的分离或浓缩。

目前,膜输送对象已从分子和离子扩展到电子和光子,并且由气相和液相扩展到固相。可以预料,在不久的将来膜技术将会被广泛地运用到各个领域。随着膜科学的发展,具有新功能的膜材料将不断出现,人们将以极大的兴趣关注着它今后的发展。

参 考 文 献

- [1] Choy, E. M., Evance, D. F., Cussler, E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 7085.
- [2] 菊池裕嗣, 片寄雅弘, 高原淳, 新海征治, 梶山千里, 高分子论文集(日), 1986, 43, 669.
- [3] 隅畑惠雄, 有机合成化学, 1985, 43, 11, 1035.
- [4] 燕银发、王良御, 膜科学与技术, 1990, 10, 2, 26.
- [5] Johnson, B. M., Baker, R. W., Maston, S. L., Smith, K. L., Roman, I. C., Tuttle, M. E., Lonsdale, H. K., *J. Membrane Sci.*, 1987, 31, 15, 31.
- [6] 仲川勤, 山田纯男, 化学総説(日), 45, 95.
- [7] Maston, S. L., Herrick, C. S., Ward, W. J., *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev.*, 1980, 19, 609, 616.
- [8] 大森洋, 梶山千里, 日化(日), 1985, 10, 1897.
- [9] Smith, D. R., Quinn, L. A., *AIChE. J.*, 1979, 25, 197.
- [10] Smith, D. R., Quinn, J. A., *AIChE. J.*, 1980, 26, 112.
- [11] Reush, C. F., Cussler, E. L., *AIChE. J.*, 1973, 19, 736.
- [12] Moore, J. H., Shechter, R. S., *AIChE. J.*, 1973, 19, 741.
- [13] Denesi, P. R., Horwitz, E. P., Richert, P. G., *Proc. ISEC.*, 1983, p178.
- [14] Cussler, E. L., *AIChE. J.*, 1971, 17, 1300.
- [15] 燕银发、王良御, 现代化工, 1989, 9, 3, 53.
- [16] Nakashina, N., Moriguehi, I., Nakano, K., Takagi, M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987, 617.
- [17] Shinki, S., *Polymer, Preprint*, 1986, 35, 1874.
- [18] Shmidzu, T., Okushita, H., *J. Membrane Sci.*, 1986, 27, 349.
- [19] 菊池裕嗣, 片寄雅弘, 新海征治, 真锅修, 梶山千里, 日化(日), 1987, 3, 423.
- [20] Keiichi, KIMURA., *Chem. Lett.*, 1989, 2, 227.
- [21] Masahiro Irie and Masatoshi Kato, *J. Chem. Soc.*, 1985, 107, 1024.
- [22] Shinkai, S., Nakamura, S., Tachiti, S., Manabe, O. and Kajiyama, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 107, 3363.
- [23] 王良御、燕银发, 膜科学与技术, 1988, 8, 4, 1.
- [24] 猪熊精一, 早濑徹, 八房和也, 芦沢敏之, 桑村常彦, 日化(日), 1987, 6, 1059.
- [25] 中辻洋司, 坂本雅之, 岡原光男, 松嶋健儿, 日化(日), 1987, 3, 430.
- [26] Grimaldi, J. J., Lehn, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 1333.
- [27] 清水刚夫, 化学総説(日), 45, 117.
- [28] Wang, K. H., Yagi, K., Smid, T., *J. Membrane Biol.*, 1974, 18, 379.
- [29] Blassius, E., Adrian, W., Janzen, K. P., Klantke, G., *J. Chromatography.*, 1974, 96, 89.
- [30] Shchroi, E., Jagur-Grodzinski, J., *J. Appl. Polymer. Sci.*, 1976, 20, 773, 1665.
- [31] Ogata, N., Sanui, K., Fujiwara, H., *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, 1979, 17, 753.
- [32] Yoshikawa, M., Ogata, H., Sanui, K., Ogata, N., *Polym. J.*, 1983, 15, 609.
- [33] 今城靖雄, 横井弘, 吉川正和, 赞井浩平, 绪方直哉, 日化(日), 1983, 875.
- [34] Shimidzu, T., Yoshikawa, M., Chiba, H., Murakami, A., *Makromol. Chem.*, 1977, 178, 1923.
- [35] Shimidzu, T., Yoshikawa, M., Kawakatsu, K., *Polymer. J.*, 1981, 13, 985.
- [36] Shimidzu, T., Yoshikawa, M., Hasegawa, M., Fujimoto, H., *Polymer. J.*, 1979, 11, 607.
- [37] Shimidzu, T., Yoshikawa, M., Ohtani, B.,

- Macromolecules*, 1980, 14, 536.
- [38] Shimidzu, T., Yoshikawa, M., Kawakatsu, K., *Polymer. J.*, 1980, 12, 363.
- [39] Shimidzu, T., Yoshikawa, M., Hasegawa, M., *IARC. Reports*, 1977, 3, 7.
- [40] 清水刚夫, 吉川正和, 长谷川正幸, 千葉尚, 高分子论文集, 1977, 34, 753.
- [41] 福田和吉, 铃江茂, 恒内弘, 日化(日), 1983, 6, 880.
- [42] Sakamoto, H., Kimura, K. and Shono, T., *Eur. Polym. J.*, 1986, 22, 2, 97.
- [43] Yoshikawa, M., Yokoi, H., Sanui, K., Ogata, N., Shimidzu, T., *Polymer. J.*, 1984, 16, 653; 1985, 17, 363.
- [44] 石原一彦, 铃木七美, 松井清英, 日化(日), 1987, 3, 446.
- [45] Blasius, E., Maures, P. G., *Makromol. Chem.*, 1977, 178, 649.
- [46] Smid, J., Shah, S., Wang, L., Hurley, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 5932.
- [47] Shimidzu, T., Yoshikawa, M., *Polymer. J.*, 1983, 15, 631.
- [48] Oaki, H., Ishida, M., *Makromol.*, 1980, 5, 371.
- [49] Tannv, G. B., Kedem, O., Bohak, Z., *J. Membrane. Sci.*, 1979, 4, 36.
- [50] 吉川正和, 塩田淳, 赞井裕平, 诸方直哉, 日化(日), 1987, 3, 452.

Functional Membrane for Recognition and Permeation——

A Review of Carrier Membrane Development

Yan Yinfa

(Beijing Chemical Reagent Institute, Beijing 100022)

Wang Liangyu

(Department of Chemistry of Tsinghua University, Beijing 100084)

Summary The fundamental function and mechanism of carrier membrane controlled by proton, heat, light and oxidation-reduction reaction are introduced in detail. Carrier membrane as a high function membrane can make full advantage of interactions between substances to select objective one. It has been greatly concerned in the past twenty years. The most important character is its active transport to objective substance, i. e. the transport from lower to higher concentration. Thus we can design optional carrier for characteristic substances. Then we can separate or concentrate them or artificially control the transport with carrier switched by heat, light, electricity, etc.

Key words Carrier, Carrier membrane, Moving carrier membrane, Fixed carrier membrane

(上接第34页)

Snake-Caged Resins

Wang Hongzuo and Song Guizhen

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Summary As a type of ion exchange resins with special properties, snake-cage resins have been developed fast in recent years. In this paper, general definition, characteristics, classification, preparation methods and various applications of snake-cage resins are analysed and reviewed in detail.

Key words Snake-cage resin, Snake-cage polyelectrolyte, Retarding resin