

有机金属络合物用于高分子富氧膜的研究进展

张子勇 林尚安

(中山大学高分子研究所, 广州, 510275)

提要 本文介绍了能够可逆吸附分子氧的有机金属络合物用于高分子富氧膜的研究进展, 以及以双重吸附理论进行的膜的促进输送机理。

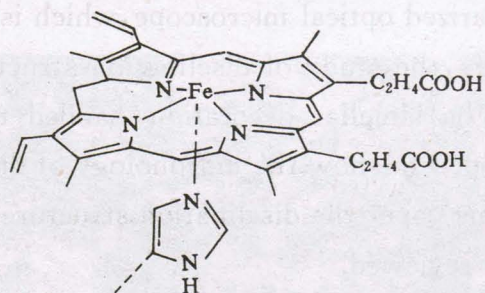
关键词 富氧膜, 有机金属络合物, 氧的促进输送

1 引言

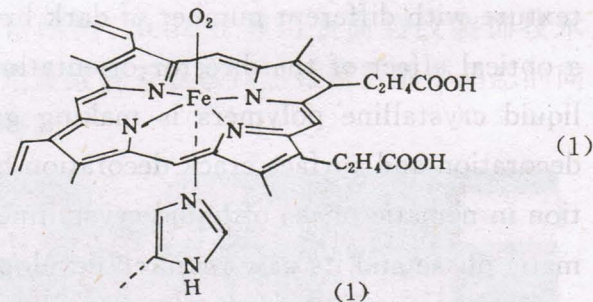
从空气中分离和富集氧气的高分子膜虽然种类很多、不断发展, 但总的说来, 依然存在着一个基本矛盾, 即透过速度快的总是分离性能差, 而分离性能好的却又透过速度慢, 两者很难同时兼得。近年来, 有机金属络合物用于高分子富氧膜的研究在一定程度上解决了这一难题。

有机金属络合物用于氧气的分离和富集是从生物体内氧的输送过程受到启发的^[1]。在生

物体体内, 作为输送分子氧的血红蛋白是含有铁卟啉络合物的复合蛋白质。血红蛋白铁卟啉络合物能够从空气中1:1地选择结合氧, 颜色由暗红变为鲜红色(式1)。这种与氧的结合反应对于空气中的分压氧是迅速可逆的。据测定, 在100ml 血液中含有16g 的血红蛋白, 在37℃ 0.1MPa 压力下能够可逆地吸收23 ml 氧。这一数值是相同条件下血浆物理溶氧量0.4 ml 的60倍。血红蛋白这种高的氧保持能力能够使血液将氧输送到生物体的末端部位。



+ O₂ ⇌



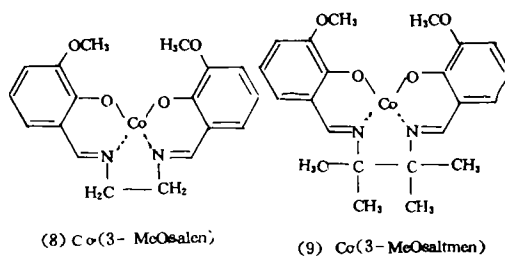
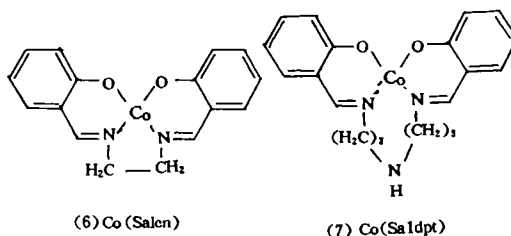
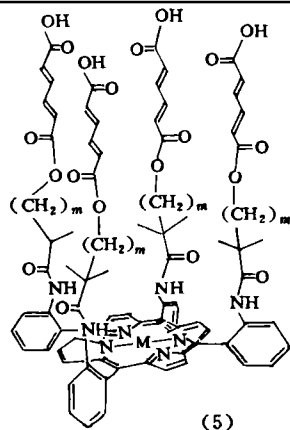
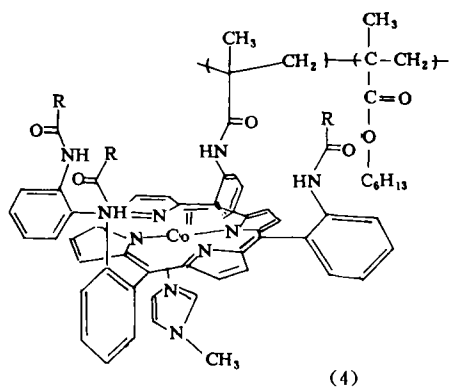
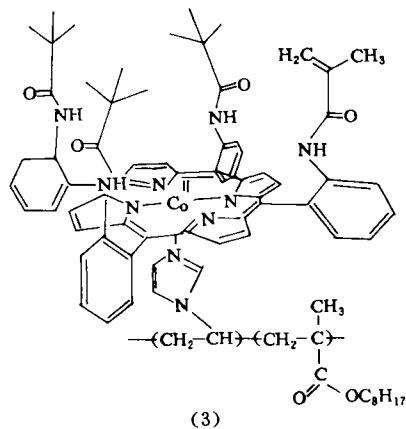
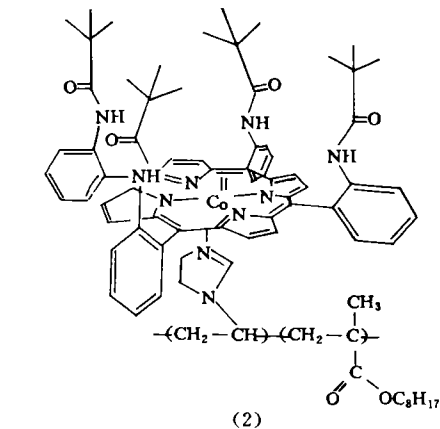
然而, 这种高效结合及输送氧的铁卟啉络合物并不能直接用于富氧膜中。原因是从血红蛋白中分离出来的铁卟啉络合物一旦与氧接触, 中心铁离子就发生不可逆氧化, Fe(II) 变成 Fe(III), 则不能与氧可逆结合。如果改变卟啉环上的化学环境, 例如在环的周围连接上取代基或高分子链, 则可避免这种氧化。从这种考虑出发, 土田等人改变卟啉环上的取代基, 合成了几种卟啉钴络合物和高分子钴卟啉络合物(式2~5), 使得常温常压下与氧进行可逆结合成为可能, 并成功地用于富氧膜研究。

目前, 用于富氧膜研究的主要是金属钴的络合物, 包括钴 schiff 碱络合物(式6~9)和钴



张子勇 理学博士 1949年11月生。郑州大学1977年毕业后留校任教, 1987年晋升为讲师。1994年毕业于中山大学, 获博士学位。曾从事粘合剂、涂料应用等研究, 科研成果5项, 其中3项获省科技进步三等奖。近年来从事高分子液晶、高分子富氧膜研究。已发表论文30余篇。

卟啉络合物,其在富氧膜中的应用主要有两种方式,一是将络合物与高分子溶液共混浇铸成膜,或将其共混溶液涂覆于高分子多孔膜的表面,得到高分子/有机金属络合物复合膜。在此种情况下,有机金属络合物是以微小晶粒形式物理分散在高分子基质中。二是将有机金属络合物以某种化学键的方式链接在高分子链的侧基上,形成高分子金属络合物膜。为了获得足够



的强度,两种情况都可与多孔的支撑膜配合使用。

2 高分子/有机金属络合物复合膜

二价钴的 schiff 碱络合物具有可逆结合分子氧的特性,早在1938年就由 Tsumaki^[2]进行了首次报道。他发现当红棕色的 Co(salen)暴露在空气中时会变成暗黑色。Calvin^[3]等对各种钴 schiff 碱络合物的合成及可逆结合分子氧的特性进行系统研究。Jones^[4]等人则对作为氧载体的钴络合物多方面的研究内容进行了较为全面的综述。

值得提及的是,美国 Bend 公司在 schiff 碱钴络合物用于氧的分离和富集方面进行了卓有成效的研究^[5]。尽管采用的是固体支撑化液膜的方式,但对固体膜的研究具有一定的借鉴作

用。所谓固体支撑化液膜,是指利用毛细管作用将起分离功能的液体固定在多孔的高分子膜(或无机多孔膜)中进行选择分离的方法。研究结果表明。钴 schiff 碱络合物的使用,不仅提高了氧的透过系数(P_{O_2}),而且氧氮分离系数($\alpha_{O_2/N_2} = P_{O_2}/P_{N_2}$)也大大提高。使用寿命可达3个月无大变化。此外还发现与络合物平面垂直占据钴离子第五个配位点的轴向碱(axial base)对富氧性能有较大影响,如表1所示。可以看出,在表中所列条件下,使用二甲氨基吡啶时,富氧性能最好。Roman 等^[6,7]称,将聚砜、聚酰亚胺多孔膜在Co(3-MeOsaltmen)的二甲基砷和N-甲基吡咯烷酮0.01~0.02mol/L的溶液中浸泡制成固体支撑化液膜,氧的透过速率最高为 $8.66 \times 10^{-9} \text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$,氧氮分离系数 α_{O_2/N_2} 达30,可通过从空气中富集氧来制取含氧达88%的富氧空气。

表1 Co(3-MeOsaltmen)的不同轴向碱对富氧性能的影响(-10℃)

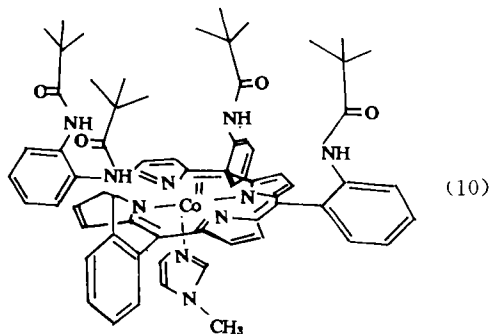
轴向碱	透过系数, $10^{-9} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$		富氧纯度 %
	O ₂	N ₂	
二甲氨基吡啶	2.03	0.08	85
4-甲基吡啶	1.95	0.09	83
4-吡咯烷酮基吡啶	1.20	0.05	84
1-甲基咪唑	1.28	0.08	78
氧化吡啶	0.59	0.08	63
4-氟基吡啶	0.56	0.08	63
三亚乙基二胺	0.38	0.09	52
正丁胺	0.38	0.12	45

液膜:0.4 mol/L Co(3-MeOsaltmen)+1.0 mol/L 轴向碱的 γ -丁内酯溶液;合成空气;上游侧压力:9.13 $\times 10^4$ Pa;下游侧压力:0.27 $\times 10^4$ Pa;
膜支撑体:尼龙-66膜,厚度0.2 μm 。

液膜承受的压力有限,且使用不便、寿命较短。高分子/有机金属络合物复合膜可改善这一状况。Sterzel^[8]报道了利用这种方法获得透氧系数和分离系数均佳的结果。具体方法是

0.6g Co(salen)与0.1g 聚砜溶于50ml 吡啶,然后将一种聚四氟乙烯微孔膜在其中浸渍。除去过量溶液,在N₂中慢慢干燥,最后在100℃,10Pa 压力下活化2小时,膜由棕色变为黑色。当氧气压力为 4×10^3 Pa 时,其透氧系数为 $0.24 \times 10^{-8} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, α_{O_2/N_2} 则高达1000以上。这一结果显然属于通量和选择分离性均佳的富氧效果。

并非所有的高分子/有机金属络合物复合膜都具有如此理想的富氧性能,但选择性的改善却是显而易见的。Asakawa 等^[9]采用1份酞菁四羧酸的铁络合物与10份聚[1-(三甲基硅基)-1-丙炔](PTMSP)的混合溶液铸膜,得到厚度为35 μm 的膜,其 P_{O_2} 为 $0.021 \times 10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, $\alpha_{O_2/N_2} = 3.4$ 。大家知道,PTMSP是迄今报道的透氧系数最高的聚合物之一^[10,11],其 P_{O_2} 达 6×10^{-7} 数量级,成膜性和强度均不错,但存在选择性差的缺点, α_{O_2/N_2} 仅为1.6~1.8。用金属络合物对PTMSP进行共混改性,透气性有些损失,仍保留在 10^{-8} 数量级的较高水平,而分离系数提高了近1倍,使其更加接近于实用要求。



Nishide 等^[12,13]报道了具有式10结构的钴卟啉和1-甲基咪唑形成的络合物(CoPP)与聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA)的复合膜。当膜中络合物含量为0、2.5、4.5(wt)%时,膜的玻璃化转变温度分别为19、15、及20℃。膜在测试温度(25℃)下处于橡胶态,其富氧性能见表2。其中,含量为2.5(wt)%的膜的透过系数与上游侧压力的关系曲线见图1。可以看出,无论在何种温

度下, P_{O_2} 均与上游侧的压力有关, 在压力较低时, P_{O_2} 有较大值, 而 P_{N_2} 则与压力大小无关。Nishide 等的研究还表明^[14], 当膜中络合物含量为 6(wt)%、上游侧压力为 $6.7 \times 10^3 \text{ Pa}$ 时, P_{O_2} 达到 $0.24 \times 10^{-12} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, $\alpha_{O_2/N_2} = 16$ 。

表 2 氧透过系数(25℃)和氧氮分离系数(P_{O_2}/P_{N_2})

膜中络合物含量, (wt)%	P_{O_2}	P_{O_2}/P_{N_2}
0	6.4	3.2
2.5	12	5.7
4.5	23	12

上游侧压力: 6666 Pa;
透过系单位: $0.75 \times 10^7 \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 。

有机金属络合物的溶液涂覆于多孔质高分子膜的表面, 可制得复合膜。Kanzawa 等^[15]将 $\text{Co}(3\text{-MeOsalen})$ 络合物的溶液涂在一种多孔的聚砜膜上, 于 50°C 干燥 1 小时, 该膜的氧透过速率为 $0.32 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, $\alpha_{O_2/N_2} = 3.0$ 。

和液膜中的情况一样, 固体复合膜中有机金属络合物的轴向配位体对膜的富氧性也有影响。通过 PBMA 与 CoPP 复合膜体系的研究表明^[16], 在相同情况下, 当上游侧压力较低 ($< 1.3 \times 10^4 \text{ Pa}$) 时, 几种轴向配位体的富氧能力的大小如下顺序: 1-甲基咪唑 $>$ 吡啶 $>$ 1,2-二甲基咪唑 $>$ 4-二甲氨基吡啶 $>$ 4-氨基吡啶 $>$ 4-氰基吡啶。

式 7 所示的钴 schiff 碱络合物, 氮上氢原子被烃基和氟碳烷基取代时对富氧性能也有影响。当苯乙烯-氯代苯乙烯共聚物与取代基为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2$ 的钴 schiff 碱络合物形成多层复合膜时, 能够提高氧的透过速率, 而十八烷基取代的络合物则无影响^[17]。

3 高分子金属络合物膜

事实上, 无论是固体支撑化液膜还是高分子/有机金属络合物复合物都存在一个使用寿命问题。这是因为有机金属络合物仅是物理分散在膜中, 在吸附和解吸氧的过程中会发生不可逆氧化而失活, 甚至有机金属络合物组分从膜中逸脱。如果将有机金属络合物通过化学键固定到高分子链上, 形成高分子金属络合物膜, 则可改善这种状况。

从前述式 2~4 可以看出, 钴卟啉络合物高分子化可采取两种方式, 一是在卟啉环的取代基上引入可聚合的基团; 再就是使用带有乙烯基的轴向配位体。与其他单体经共聚, 可得到一定含量的高分子络合物。金属络合物高分子化后使用寿命发生较大变化。例如, 式 11 结构的络合物 (CoMP) 高分子化前后以及络合物 CoPP (式 10) 的使用寿命列于表 3^[18]。可以看出, CoMP 高分子化稳定性大大提高。

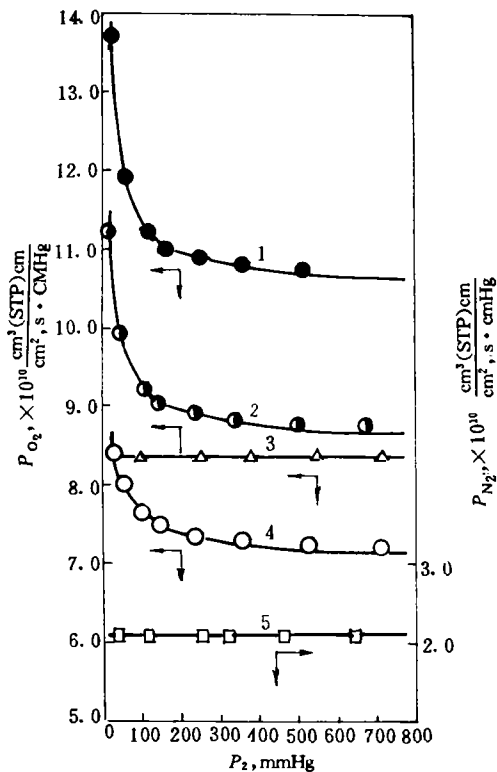


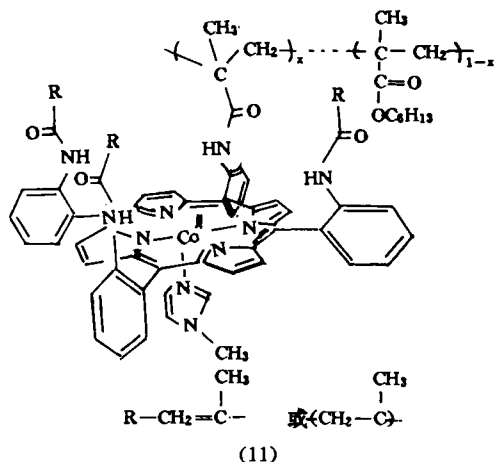
图 1 上游侧气体压力对聚甲基丙烯酸丁酯/钴卟啉络合物复合膜透气系数的影响
 O_2 : 20°C (4)、 25°C (2)、 30°C (1); N_2 : 25°C (5)
以及无活性复合膜 (O_2 : 25°C (3)); $1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$
 $1 \text{ cmHg} = 1333.22 \text{ Pa}$

表 3 CoMP 共聚物的氧加物的寿命 (25℃)

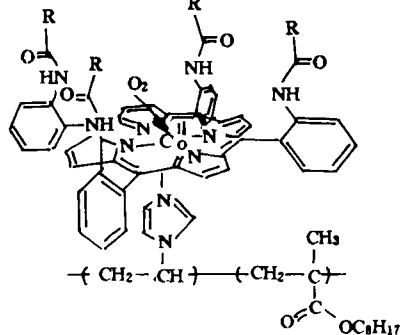
络合物 ^a	寿 命	
	在固体膜中	在甲苯中
CoMP 共聚物	>1个月	约1天
CoMP	<5分钟 ^b	0
CoPP	>1个月 ^b	约1周

a—1-甲基咪唑(Im)作为轴向配位体([Im]/[Co]=10);

b—分散在 PBMA 膜中。



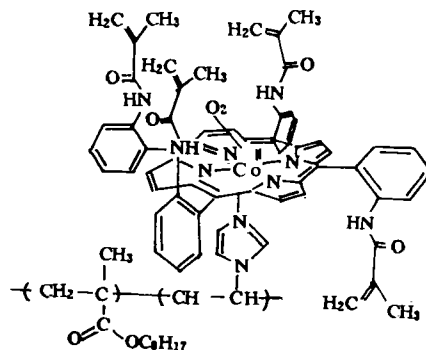
Nishide 等^[19]采用乙烯基咪唑与甲基丙烯酸辛酯的共聚物(POIm)与不同取代基的钴卟啉络合物配位,得到式12及式13结构的高分子钴卟啉络合物。当共聚物中络合物含量为1.3 (wt)%时,膜的富氧性能如图2所示。和复合膜一样, P_{O_2} 随上游侧的压力降低而增大。与图1中的情况相比〔络合物含量为2.5 (wt)%〕,扣除



(12a) 4R— $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

(12b) 3R— $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 1R— $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

(12c) 2R— $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 2R— $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$



温度因素, P_{O_2} 仍有提高,说明金属络合物高分子化后富氧能力增加。式13的共聚物当络合物含量分别为1.3和5 (wt)%时,其 α_{O_2/N_2} 分别为5.8和12 (压力 $6.7 \times 10^2 \text{ Pa}$),可见分离系数并不降低。

Nishide 等^[20]进一步使用式12a 高分子络合物(POIm)与 PTMSP 制成高分子共混膜。当组成比 POIm/PTMSP=3/7,络合物含量为6 (wt)%,上游侧气体压力为 $6.7 \times 10^2 \text{ Pa}$, $P_{O_2} = 5.87 \times 10^{11} \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, $\alpha_{O_2/N_2} =$

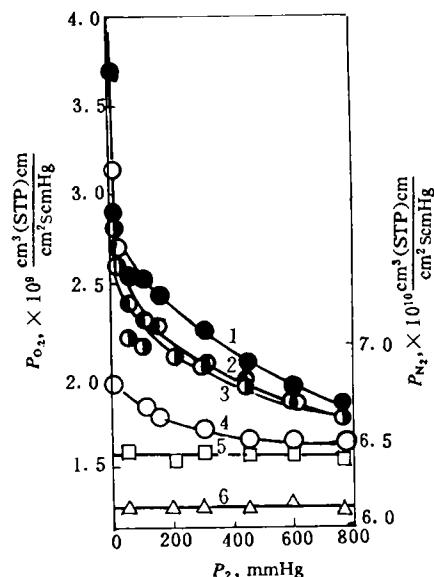
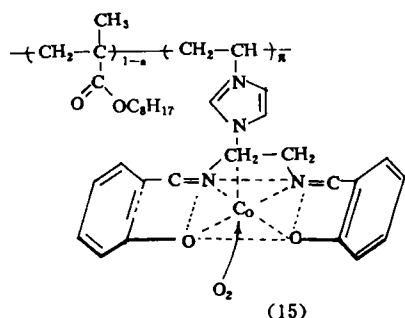
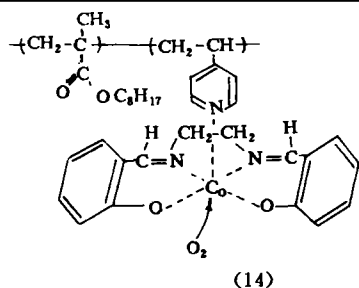


图 2 上游侧气体压力(P_2)对高分子钴卟啉络合物膜透气系数的影响(45℃)

氧:12a(4) 12b(3),12c(2),13(1);Co(■)络合物(5);

氮:13(6) 1mmHg=133.322Pa。



4.5. 这种高水平的富氧性能可保持1个月。

除高分子卟啉络合物外,高分子 schiff 碱络合也是重要研究内容。Tsuchida 等^[21]分别将乙烯基吡啶、乙烯基咪唑与甲基丙烯酸辛酯共聚后与 Co(salen)配位,得到式14及式15的高分子 schiff 络合物。其中,式14不同络合物含量的富氧性能列于表4。可以看出, P_{O_2} 和 α_{O_2/N_2} 值均随络合物含量增加而提高。但当络合物含量为12(wt)%时, α_{O_2/N_2} 达到15,而 P_{O_2} 却有较大跌落。分析原因,可能是共聚物的 T_g 升高所致。Kiyoshi 报道了类似结构的共聚物,其 α_{O_2/N_2} 值高达26.4^[22]

表4 35℃时的氧透过系数和氧氮分离系数

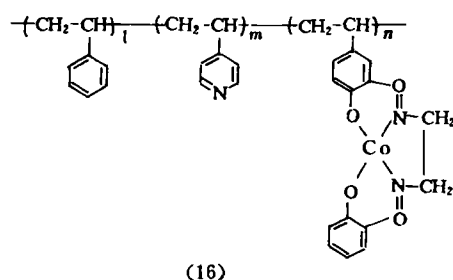
共聚物中络合物含量 (wt)%	P_{O_2}	P_{O_2}/P_{N_2}
0	1.95	2.3
0.6	2.56	3.5
2.5	2.65	4.8
8.0	3.12	6.5
12.0	1.47	15

上游侧压力为1333.22Pa;

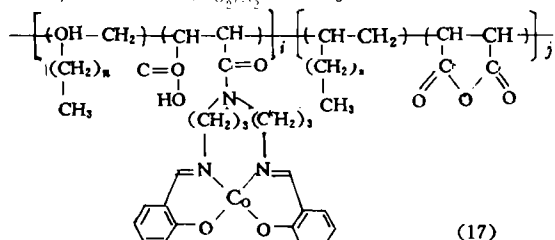
P_{O_2} 单位 $7.5 \times 10^5 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$

值得注意的是,Sterzel^[23]采用高分子化的 Co(salen)获得了极高的分离系数。其方法是将

苯乙烯、4-乙烯基吡啶与2-羟基-5-乙烯基苯甲醛的共聚物经过多步反应,制得如式16所示结构的高分子 schiff 碱络合物。将其溶液涂覆于厚约70 μm 的聚乙烯微孔膜上,当氧气分压为 $6 \times 10^3 \text{ Pa}$ 时,其透过速率为 $(7.5 \sim 30) \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$,氧氮分离系数大于1000。和前述一样,这一结果无疑也是见诸报道的最佳 α_{O_2/N_2} 值。

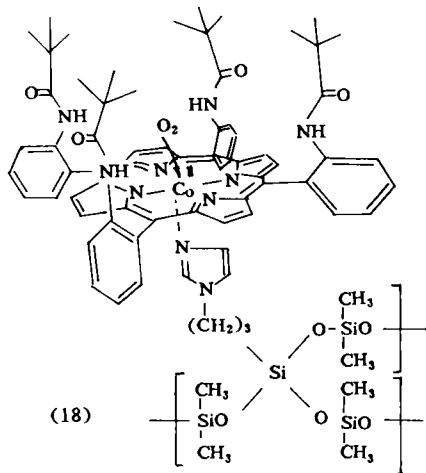


Co(saldpt)(式7)若与含有马来酸酐的共聚物反应,可得到式17结构的高分子络合物^[24,25]。将50层该共聚物的单分子膜与有机硅膜、聚砜膜复合,其氧透过速率为 $1.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, $\alpha_{O_2/N_2} = 2.5$ 。



有机硅高分子对气体具有较高的透过系数,而金属络合物的添加会提高分离系数。若将两者结合在一起,可望获得透过系数和分离系数均佳的效果。然而, Nishide^[26]对式18结构的有机硅钴卟啉络合物膜的研究表明,在30℃,压力为 $6.7 \times 10^3 \text{ Pa}$ 时,该膜的 P_{O_2} 仅为 $5.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, $\alpha_{O_2/N_2} = 3.6$,结果并不是预期的那样理想。看来,透过系数和分离系数的关系并非是简单的加和。

4 有机金属络合物富氧膜的富氧机制



(18)

从前述内容中不难发现,有机金属络合物富氧膜有一显著的特点,就是氧的透过系数受上游侧压力的影响,在压力较低时具有较大值,氮的透过系数则不受压力大小的影响。我们知道,气体透过高分子致密膜,如果按照符合 Henry 定律的溶解-扩散机理进行,气体的通量与膜两侧的压力差成正比,即透过系数应与压力无关。有机金属络合物富氧膜的透过系数与压力有关的现象,显然是由它的特殊的透过机制造成的。

可以按照双重吸附理论来解释这一现象。双重吸附理论较早是由 Paul 和 Koros^[27~29]在研究二氧化碳透过玻璃态聚合物时提出的。他们运用这一理论解释了 CO₂ 经由玻璃态高分子冻结的自由体积的透过行为。Tsuchida 等人^[1,30]根据双重吸附理论解释了金属络合物富氧膜的氧的输送机理,其模型如图3所示。图中,

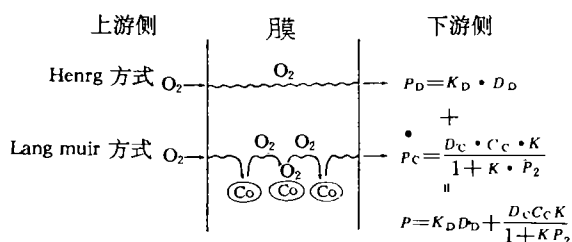


图3 氧的双重输送模型

从膜的上游侧(左侧)供给 O₂,经由高分子膜扩散到低压侧(右侧)。O₂的输送过程是由两种同

时进行的输送方式组成。一是按照符合 Henry 定律的吸附溶解以及对应于膜内 O₂ 的浓度梯度的扩散方式进行的输送。氧的透过系数 P_D 为 O₂ 对膜的溶解度系数 k_D 和在膜中的扩散系数 D_D 的乘积。另一输送方式是按照 Langmuir 吸附模型进行。O₂ 在有机金属络合物上进行着吸附和解吸,这种作用是快速而且是可逆的。O₂ 借助于与有机金属络合物的络合与解离,实现对膜体的另一途径的透过。此时,金属络合物起到了氧载体的作用。可见,额外的 Langmuir 吸附方式使得 O₂ 的透过得到增强。这一部分氧的透过系数以 P_C 表示。因此,总的氧透过系数 P 就等于 P_D 和 P_C 之和。即

$$P = P_D + P_C = k_D D_D + D_C C_C K / (1 + K P_2)$$

式中 P_2 ——上游侧 O₂ 的分压;

C_C ——膜中络合物浓度;

K ——吸附和解离平衡常数;

D_C ——Langmuir 方式的扩散系数。

有机金属络合物膜与单纯高分子膜的氧的透过行为相比,多出了络合物的输送部分(式的第二项),故将这一部分称为促进输送(facilitated transport)。从式中可以看出,氧的透过系数与第二项的压力 P_2 成反比,这就是有机金属络合物富氧膜的 P_{O_2} 为什么在上游侧压力较低时才有较大值的原因。

如果更精细地考虑膜中的 O₂ 在两种输送途径之间的相互扩散作用(图4),则 P 用下式表示^[19]:

$$P = k_D D_{DD} + \frac{C'_C K D_{CC}}{(1 + K P_2)} + \left[\frac{C'_C K D_{CD} - k_D D_{DC}}{(1 + K P_2)} + \frac{2 k_D D_{DC}}{K P_2} \ln(1 + K P_2) \right]$$

式中 D_{DD} ——Henry 定律物理渗透的扩散系数;

D_{CC} ——在固定载体之间的扩散系数;

D_{DC} 、 D_{CD} ——分别为由聚合物基质到固定载体和由固定载体到聚合物基质的扩散系数。

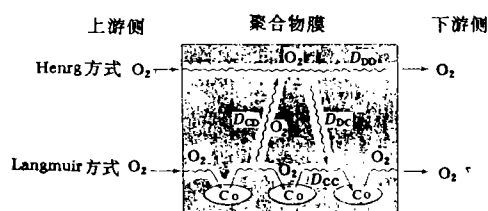


图4 O_2 在两种输送方式中的扩散作用

总之,有机钴络合物在富氧膜中的成功应用为富氧膜研究提供了一条同时提高通量和选择性的有效途径。目前的研究现状,除少数两者均佳的情况外,大部分处于 P_{O_2} 在 10^{-3} 数量级, α_{O_2/N_2} 在10左右的水平。从实用角度来看,通量似稍显低,这与使用的聚丙烯酸酯的膜材料有关。选择更合适的膜材料,与金属络合物进行有效的配合及键合,进一步提高氧的透气系数,是今后努力的方向。

最后顺便指出,不同金属的络合物也可用于其他气体的富集与分离,如锰络合物可以对 N_2 进行可逆吸附^[31],而铜络合物对 CO_2 具有促进输送作用^[32]。

5 参考文献

- 1 西出宏之,土田英俊. 化学工业,1990,6(4):349~353
- 2 Tsumaki T. Bull. Chem. Soc. Jpn, 1938 (13):252~260
- 3 Bailes R H, Calvin M. J. Amer. Chem. Soc, 1947 (69): 1886~1893
- 4 Jones R D, Summerville D A, Basolo F. Chem Rev, 1979, 79(2):139~179
- 5 Johnson B, Baker R W. J. Memb. Sci, 1987(31):31~67
- 6 Roman I C. Eur. Pat. Appl. EP 98,157,1984
- 7 Roman I C, Baker R W. Eur. Pat. Appl, Ep 98,731,1984
- 8 Sterzel H J. USP 4,973,606,1990
- 9 Asakawa S, Saito Y, Kawahito M. JP 87 33,526
- 10 Masuda T, Isobe E, J. Amer. Chem. Soc. ,1983 (105): 7473~7474
- 11 小谷寿. 高分子,1988,37 (6):452~455
- 12 Nishide H, Ohyanagi M, Okada O, Tsuchida E. Macro-molecules, 1986 (19):494~496
- 13 Nishide H, Ohyanagi M, Okada O, Tsuchida E. Macro-molecules, 1987(20):417~422
- 14 Tsuchida E, Nishide H, Ohyanagi M. JP 87 171,730
- 15 Kanzawa C, Matsuda M, Mizukami F, Niwa S. JP 87 136, 226
- 16 Tsuchida E, Nishide H, Ohyanagi M, Okada O. J. Phys. - Chem, 1988 (92):6461~6464
- 17 Higashi H, Furutani Y, Nishimura Y, Niwa M. Sci. Eng. Rev. Doshisha Univ. ,1992,33 (2):81~90
- 18 Nishide H, Ohyanagi M, Okada O, Tsuchida E. Macro-molecules, 1988 (21):2910~2913
- 19 Nishide H, Kawakami H, Suzuki T, Azechi Y Tsuchida E. Macromolecules, 1990 (23) 3714~3716
- 20 Nishide H, Kawakami H, Sasame Y, Ishiwata K Tsuchida E. J. Polym. Sci, Part A; Polym. Chem. 1992, 30 (1):77~82
- 21 Tsuchida E, Nishide H, Ohyanagi M, Kawakami H. Macromolecules, 1987(20):1907~1912
- 22 Kiyoshi, S. Polym. Mater. Sci. Eng, 1988 (59):139~143
- 23 Sterzel H J, Sanner A, Neumann P. DE 3407148, 1985
- 24 Sugie K. JP 86 271,005
- 25 Sugie K. JP 86 271,004
- 26 Nishide H, Ohyanagi M, Suenaga K, Tsuchida E. J. Polym. , Part A; Polym. Chem. , 1989, 27 (4):1439~1443
- 27 Koros W J, Paul D R, Rocha A A. J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed. 1976 (14):687~702
- 28 Koros W J, Paul D R. J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed. 1978 (16):2171~2187
- 29 Paul D R, Koros W J, Polym. Sci, Polym. Phys. Ed, 1976 (14):675~685
- 30 Nishide H, Ohyanagi M, Okada O, Tsuchida E. Polym. J, 1987, 19 (7):839~844
- 31 Nishide H, Kawakami H, Kurimara Y, Tsuchida E. J. Amer. Chem. Soc, 1989 (111):7175~7179
- 32 Ezaki T, Sanui K, Ogata N. J. Appl. Sci, 1988, 35 (1):145~154

(下转第247页)

Developments In Starch – filled Plastics

Li Tieqi , Qi Kun
(Department of Materials Science & Engineering,Guangdong University of Technology,Guangzhou,510090)

Summary The history and developments in starch – filled plastics were reviewed according to the dependence of properties on structure and morphology. In preparation of starch – filled plastics,cautions should be taken to improve the interfacial compatability between starch and synthetic resin matrix,to lower the size of starch filler and to control its destructured level. The degradability of starch – filled plastics and its assessment were also discussed based on its degradation mechanism,i. e. ,a thermo – oxidative or photo – oxidative degradation of the synthetic matrix accelerated by starch biodegradation.

Key words Starch – filled plastics,Compatability,Dispersity,Photo – biodegradation,Controlled Biodegradability

(上接第207页)

Development on Organic Metal Complexes Used for Oxygen – enriching Polymer Membranes

Zhang Ziyong ,Lin Shangan
(Institute of Polymer Science,Zhongshan University,Guangzhou,510275)

Summary Development on the oxygen – enriching polymer membranes which contain or bond organic metal compeses could bind molecular oxgen rapidly and reversibly was reviewed. The facilitated transport mechanism for the membranes was described by dual – mode transport model

Key words Organic metal complex,Oxygen – enriching polymer membrane,Facilitated oxygen transport

《高分子科学的今天与明天》

本书是国家自然科学基金委员会统一安排、由国家自然科学基金委员会化学部和中国化学会共同组织国内有关专家,在对国内外高分子科学的发展进行深入调研的基础上,着眼于探讨学科发展战略而编撰的一本论文集。本书提纲挈领地从小分子合成、高分子物理、高分子成型、功能高分子、天然高分子、高分子材料、计算机模拟技术等几个重要的分支领域介绍了高分子科学国内外研究现状、学术热点及研究发展趋势,并介绍了我国高分子工业发展的有关资料,涉及的专业面广、内容丰富。本书的作者均是国内高分子领域从事科研、管理的专家,其文在学术上有相当的深度和广度。总览全书,可以粗线条地看到高分子科学的纵横全貌及今后发展热点;择章选读,可了解各分支学科领域的概况及研究趋势。

本书对高分子领域从事科研和生产的科技人员、管理人员及大专院校师生、研究生学习、了解高分子科学的发展现状和趋势,开拓新课题、开发新产品,都是一本有价值的参考书。

本书16开,42万字,定价18.00元。

本书由化工出版社出版,欲购者请将书款及邮寄包装费(书款的15%)直接邮汇或信汇至化工出版社期刊部。

地址:北京朝阳区惠新里3号 邮编:100029

开户银行:北京工商银行甘水桥分理处转惠新里信用社 帐号:007078—58