

聚合物-卟啉钴复合膜的氧气促进输送性能

申屠宝卿, 翁志学

(浙江大学化工系, 杭州 310027)

摘要: 综述了聚合物-卟啉钴复合膜的氧气促进输送性能。讨论了卟啉钴的结构及与氧的结合性能、聚合物-卟啉钴复合膜的氧气促进输送特性、影响聚合物-卟啉钴复合膜氧气透过性能的因素及卟啉钴的不可逆氧化反应机理。

关键词: 聚合物; 卟啉钴; 促进氧气输送; 膜; 载体

氧和氮是重要的通用化学品^[1], 通常根据沸点差异, 采用深冷技术从空气中分离氧和氮, 耗能大。膜分离是一种有效的节能分离方法, 但是氧和氮的分子尺寸相近, 与聚合物亲合力的差别也较小, 在聚合物中的溶解度系数 S 的比值最大为 2, 因此一般多孔膜和致密膜分离效果很差。为此, 在膜中加入能识别氧的载体, 利用载体膜促进选择性输送, 改善膜的分离性能, 被认为是一种行之有效的方法^[2~4]。

在促进氧气输送载体膜中, 除了通常的物理渗透外, 膜中载体可逆地与氧结合, 氧的传递速率增大, 因此渗透性和选择性都显著提高。最初研究是从血色素和肌血球素中的卟啉铁与蛋白质配位中, 发现了其二价铁离子选择性地与氧迅速、可逆地结合, 吸收的氧的量是物理吸附量的 60 倍。用血色素作为氧的载体^[2], 加入到微孔膜中, 氧/氮的分离因子接近 14, 但血色素在人体外的含水介质中极其不稳定。Nishide 等^[5]在卟啉钴作为氧载体的聚合物致密膜中实现了促进氧气输送。

金属卟啉钴及其复合物与氧可逆结合已经被用作氧气吸收剂^[6,7]、光学氧气传感器^[8,9]和氧气选择性膜^[10~18]。聚合物与卟啉钴配位后制成复合膜, 膜中的卟啉钴与氧形成络合物, 氧的输送速率和分离因子都有较大提高^[19]。这种膜预期可用于从空气中分离氧和氮, 存在重要的应用前景。

本文综述聚合物-卟啉钴固体复合膜的氧气促进输送性能。

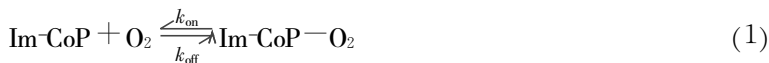
1 卟啉钴与氧的结合性能

尖桩篱栅(picket fence)型卟啉钴(CoP)^[20]结构如图 1, 它在平面的一侧有四个庞大的侧基, 产生氧结合的孔洞, 而平面的另一侧没有阻碍, 卟啉钴与咪唑基配位, 改善卟啉钴与氧结合的亲合力^[21]。

CoP 与乙烯基咪唑共聚物中的咪唑基配位, 在聚合物基体中形成均一分散的活性 CoP, 其复合膜红色透明, 在氧气气氛中卟啉钴与氧可逆结合(如式(1)所示), 膜从无氧状态下的深红色变为氧气气氛中的鲜红色。颜色变化可作为卟啉钴复合物结合氧的探针, 用 UV-可见光谱测量。CoP 无氧状态的 UV-可见光谱特征吸收峰 $\lambda_{\max} = 524\text{nm}$, CoP 与氧结合后吸收峰 $\lambda_{\max} = 545\text{nm}$, 并随氧气分压变化有等吸光点(如图 2 所示)^[10]。卟啉钴复合物与氧的结合也可由 IR 证明, 氧与金属离子配位

作者简介: 申屠宝卿, 女, 35 岁, 浙江大学材料与化工学院副教授, 现为日本早稻田大学访问学者。主要从事高分子材料的教学和研究工作。

后使 $^{16}\text{O}_2$ 在 1150cm^{-1} 处有吸收峰,而 $^{18}\text{O}_2$ 在 1060cm^{-1} 处有吸收峰,且随着氧气分压的增大而增强^[13]。研究发现卟啉钴结合氧与其结构中酰胺基上的质子的弱的类氢键作用有关^[22]。



Im 为乙烯基咪唑共聚物

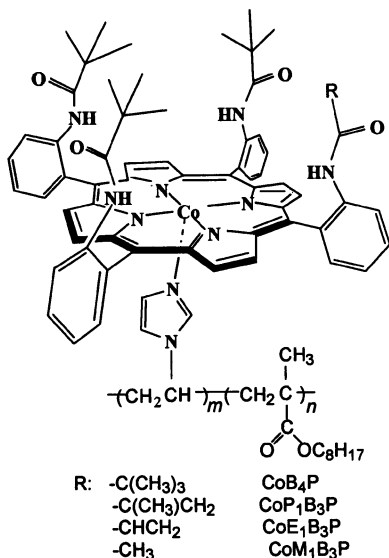


图1 卟啉钴及其与聚合物中的咪唑基配位示意图

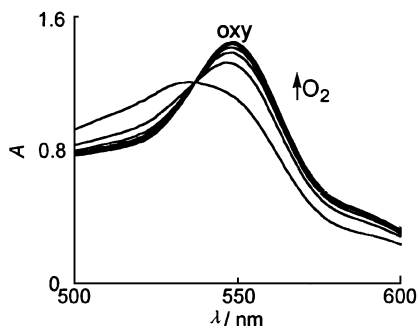


图2 卟啉钴复合物在不同氧气分压下的UV-可见吸收光谱图

$$K = k_{\text{on}}/k_{\text{off}}, \quad (2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT\ln K \quad (3)$$

式中 k_{on} —— 卟啉钴与氧结合反应速率常数; k_{off} —— 卟啉钴与结合的氧脱离速率常数; K —— 卟啉钴与氧结合的平衡常数; ΔG —— 活化能; ΔH —— 焓; ΔS —— 熵。

对促进氧气输送膜, 卟啉钴与氧结合的可逆反应, 建立了从高压到低压侧的浓度梯度, 促进了氧的输送^[2,3]。卟啉钴与氧结合反应的速率常数可用脉冲激光闪光光谱技术测定。氧在高压侧与卟啉钴应有最大的结合, 同时在低压侧有最小的结合, 因此卟啉钴复合物与氧应有最佳的结合平衡常数(K_{opt}), 使卟啉钴与氧的结合程度在高、低压两侧有最大的差别。

$$1/K_{\text{opt}} = \sqrt{p_1, p_2} \quad (4)$$

p_1 和 p_2 分别是高、低压两侧的压力。在典型情况下, $p_1 = 2 \times 10^4 \text{Pa}$ (常压下氧气分压), 而 $p_2 = 1.33 \times 10^3 \text{Pa}$ 时, $K_{\text{opt}} = 333.22 \text{Pa}$ 。此时高压侧 80% 的卟啉钴与氧气结合, 而低压侧有 20% 的卟啉钴与氧气结合, 高、低压两侧有 60% 的浓度梯度。

2 聚合物-卟啉钴复合膜的选择性氧气促进输送特性

空气中的氧在高压侧的膜界面与卟啉钴结合, 并通过载体从高压侧向低压侧迁移, 氧在低压侧

的界面释放出来。氧气的渗透系数 (P_{O_2}) 随着氧气压力的降低而迅速增加 (见图 3)。而由惰性三价钴组成的对照膜, 载体不能与氧发生反应, P_{O_2} 不随氧气压力而变化。即只有固定在膜中的活性 CoP 才能促进氧气的选择性输送, 并增加氧的渗透。

聚合物-卟啉钴复合膜的氧气促进输送机理可用图 4 所示的输送模型来描述, 并可用改进的二元输送模型方程式表示 (如式 (5) 所示)^[15]。

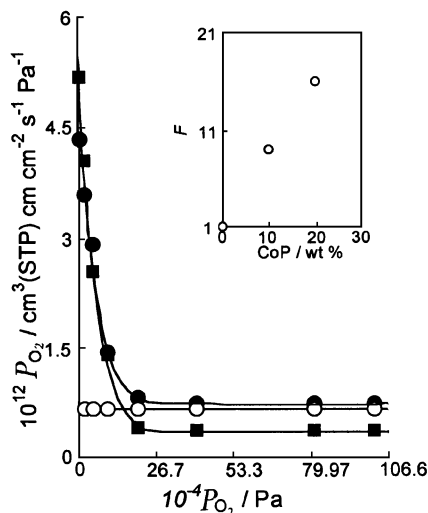


图 3 Olm-CoP 膜的氧气渗透系数 (P_{O_2})

与氧气分压的关系 (P_{O_2})

[CoP 含量: (●) 10% (wt), (■) 20% (wt),

(○) 非活性 Co(III)P 10% (wt)];

插图: 促进因子 (F) 与 CoP 含量关系

(Olm: 甲基丙烯酸辛酯与乙烯基咪唑的共聚物)

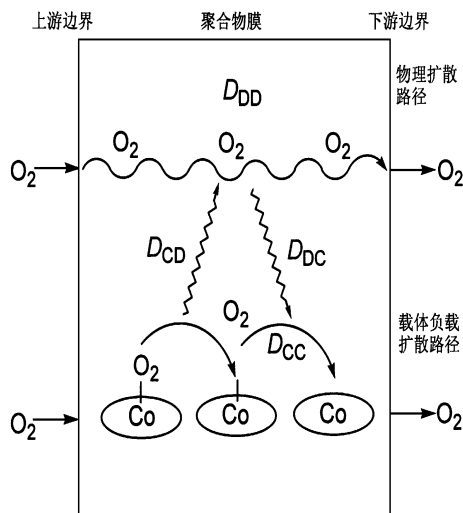


图 4 氧气的促进输送扩散模型

$$P_{O_2} = K_D D_{DD} + \frac{C_c' K_D D_{CC}}{1 + K_{p_2}} + \left[\frac{C_c' K_D D_{CD} - K_D D_{DC}}{1 + K_{p_2}} + \frac{2 K_D D_{DC}}{K_{p_2}} \ln(1 + K_{p_2}) \right] \quad (5)$$

式中 K_D 为氧在聚合物基体中的物理溶解系数, C_c' 为膜中活性 CoP 的浓度。等式右边的第一项代表基于 Henry 模型的通过聚合物基体的氧气的物理渗透, 第二项代表氧通过与 CoP 结合与脱离的基于 Langmuir 模型的渗透, 第三项代表第一和第二项间的交换对渗透的贡献。 D_{DD} 、 D_{DC} 、 D_{CD} 、 D_{CC} 代表氧气的扩散系数, 按顺序分别是基于 Henry 模型的物理扩散系数, 从聚合物基体向载体 CoP 的扩散系数, 从载体 CoP 向聚合物基体的扩散系数, 通过载体 CoP 的跳跃扩散系数。

k_{on} 和 D_{DC} 相关, 而 k_{off} 和 D_{CD} 相关, D_{CC} 则与 k_{on} 和 k_{off} 都有关。 k_{on} 和 k_{off} 值较大, 则 D_{DC} 、 D_{CD} 、 D_{CC} 的值也较大。含有卟啉钴的复合膜, 如果与氧结合和脱离的速率都较大, 则氧的渗透速率和选择性都较大, 即有利于氧的选择性促进输送。

根据式 (5), CoP 浓度增加, 有利于氧的输送和提高氧/氮选择性。但随 CoP 浓度增加, 聚合物基体的刚性增加, 膜的玻璃化温度 T_g 也增加, 导致 D_{DD} 降低, D_{DC} 、 D_{CD} 也降低。

3 聚合物-卟啉钴复合膜氧气透过性能的影响因素

3.1 卟啉钴的立体化学结构对氧气结合性能的影响

研究表明卟啉钴平面立体阻碍(如图 1 所示)减小,与氧结合和脱离的动力学参数 k_{on} 和 k_{off} 增大,顺序是 $CoM_1B_3P > CoE_1B_3P > CoP_1B_3P > CoB_4P$ 。表 1 列出了具有不同结构的卟啉钴与氧结合的平衡常数,熵和焓及速率常数。从表 1 可知,卟啉钴的结构对其与氧的结合性能有很大的影响^[15]。

表 1 卟啉钴与氧结合的平衡常数,熵和焓及速率常数

Complex	$10^{-3} K / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$	$10^{-3} \Delta H / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{e} \cdot \text{u}$	$10^{-7} K_{on} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1} \text{s}^{-1}$	$10^{-4} K_{off} / \text{s}^{-1}$
CoB ₄ P	3.0	−54.34	−37	0.98	3.2
CoP ₁ B ₃ P	4.3	−54.34	−38	1.4	3.2
CoE ₁ B ₂ P	5.3	−58.52	−38	1.5	2.8
CoM ₁ B ₃ P	6.8	−58.52	−38	1.7	2.5

3.2 卟啉钴浓度对复合膜氧气促进输送性能的影响

膜中活性卟啉钴的含量可用氧的饱和吸附量(C_e)表示。CoP 含量较低时,活性 CoP 的比例较高。

CoP 与氧结合的平衡常数 K 与膜中 CoP 的浓度无关。随 CoP 浓度增加,氧与氮的渗透系数之比(选择性)增加^[23]

3.3 聚合物基体对氧气促进输送性能的影响

聚合物-卟啉钴复合膜的氧气促进输送性能不但与卟啉钴的结构和浓度有关,而且与共聚物的种类和结构有关(如表 2 所示)。聚[1-(三甲基硅烷基)-1-丙炔]/乙烯基咪唑与卟啉钴复合膜具有很高的氧气渗透系数和扩散系数,但氧/氮选择性较低^[24]。偏氯乙烯-乙烯基咪唑-甲基丙烯酸酯共聚物与卟啉钴复合后,具有很高的氧/氮选择性,但氧气的渗透系数较低^[14]。而长链甲基丙烯酸酯-乙烯基咪唑共聚物与卟啉钴复合膜的氧气渗透系数和氧/氮的选择性介于两者之间。

表 2 聚合物基体对卟啉钴复合膜氧气渗透性能的影响

聚合物	CoP / % (wt)	$10^{12} P_{O_2}^a$	P_{O_2} / P_{N_2}
PMSP	0	584	1.6
PMSP/OIm(7/3)	6	58.6	4.5
CIIm	0	0.0075	4.5
CIIm	10	0.135	82
OIm	10	4.35	
LIm	10	9	

^a $\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ (666.45Pa 氧气压力)

PMSP—聚[1-(三甲基硅烷基)-1-丙炔]; OIm—甲基丙烯酸辛酯-乙烯基咪唑共聚物; CIIm—偏氯乙烯-乙烯基咪唑-甲基丙烯酸甲酯共聚物; LIm—甲基丙烯酸十二烷酯-乙烯基咪唑共聚物

3.4 温度的影响

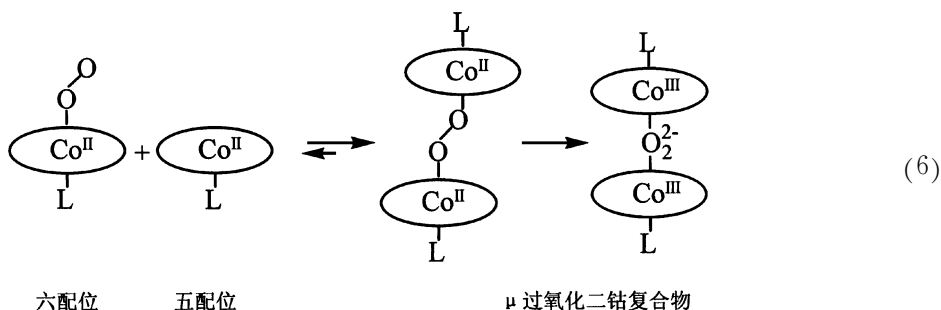
对聚合物膜而言,气体的渗透通常随着温度的升高而增加,而选择性几乎不受温度的影响。在促进输送膜中,则由于载体与氧气的亲合力随着温度的降低而增加,而氧气渗透随着温度的升高而增加,因此有一个最佳的氧气渗透温度^[25]。

4 卟啉钴的不可逆氧化机理及固体膜的优势

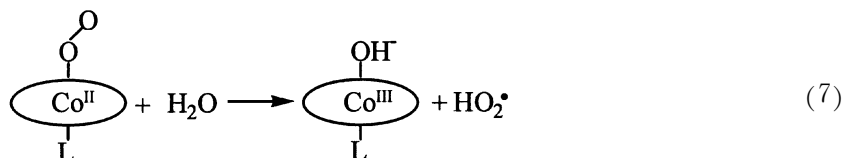
卟啉钴发生不可逆氧化反应,由二价钴变为三价钴,从而失去氧气结合能力^[21]。氧化机理如

下。

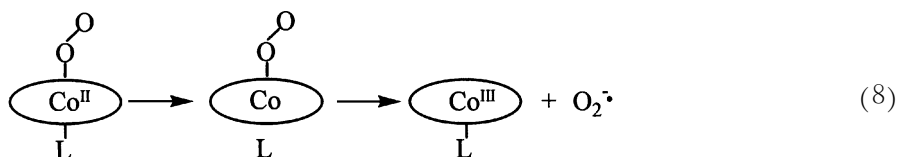
(1)与氧结合的卟啉钴与未结合氧的卟啉钴复合,不可逆地转变为没有氧气结合能力的三价钴。



(2)水分子进攻与氧结合的卟啉钴,产生过氧化氢自由基和三价钴。



(3)CoP 与轴配位子(L)形成热力学稳定的复合物,但它们的结合与脱离反应非常迅速。CoP 与轴配位子(L)的瞬间脱离也会导致与氧结合的 CoP 复合物电子从钴向氧气转移,从而产生三价钴。



若 CoP 与聚合物配位形成固膜,则因为 CoP 以分子水平分散并固定在聚合物链上,抑制了通过反应(6)发生的不可逆反应。憎水聚合物环境可以排斥水蒸汽,从而抑制有水(质子)驱动的 CoP 的不可逆氧化反应(7)。在固态,CoP 与聚合物配位子间静电力结合可阻止反应(8)的进行。这些因素协同作用的结果显著地抑制了卟啉钴的不可逆氧化过程,延长了 CoP 固膜的寿命。事实上,与聚合物以固态结合的 CoP 寿命要比单体的 CoP 和溶液状态的 CoP 长。

5 结束语

卟啉钴是有效的氧载体,钴的第五配位点与聚合物中的咪唑基配位后形成复合物,而空的第六配位点可与氧发生迅速、可逆的反应,因此相对空气中的氮,可增加氧的输送速率。在高分子膜中加入能识别氧的载体卟啉钴,利用膜中载体的选择性促进输送,改善膜的分离性能,被认为是一种行之有效的从空气中分离氧和氮的方法,应用前景佳。

致谢 日本早稻田大学应用化学系西出宏之教授提供了资料,并对本文提出了建设性意见,在此向他表示衷心的感谢。

参考文献:

- [1] Way J D, Noble R D. Membrane Handbook. Sirkar K K, Ho W S, Ed. Van Nostrand Reinhold; New York, Chapter 44, 1993, 833~866.
- [2] Nishide H, Tsuchida E. Polymer for Gas Separation. Toshima N, Ed. VCH Publishers; New York, Chapter 6, 1992, 183~219.
- [3] Nishide H, Tsuchida E. Macromolecules-Matal Complexes. Ciardelli F, Tsuchida E, Woehrlé D, Ed. Springer-Verlag; Berlin, Chapter 4. 2, 1996, 175~190.
- [4] Nishide H, Chen X S, Tsuchida E. Functional Monomers and Polymers. Takemoto K, Ottenbrite R M, Kamachi M, Ed. Marcel Dekker; New York, Chapter 6, 1997, 173~207.
- [5] Nishide H. Macromolecules, 1990, 23, 3714.
- [6] Nishide H, Suzuki A, Tsuchida E. Bull Chem Soc Jpn, 1997, 70, 2317.
- [7] Ito F, Nishide H, Tsuchida E. Chem Lett, 1999, 1149.
- [8] Roosli S, Pretsch E, Morf W, et al. Anal Chim Acta, 1997, 338, 119.
- [9] Suzuki Y, Nishide H, Tsuchida E. Macromolecules, 2000, 33, 2530.
- [10] Nishide H, Ohyanagi M, Okada O, et al. Macromolecules, 1987, 20, 417.
- [11] Tsuchida E, Nishide H, Ohyanagi M, et al. J Phys Chem, 1988, 92, 6461.
- [12] Nishide H, Kawakami H, Toda S, et al. Macromolecules, 1991, 24, 5851.
- [13] Nishide H, Ohyanagi M, Okada O, et al. Macromolecules, 1988, 21, 2910.
- [14] Nishide H, Tsukahara Y, Tsuchida E. J Phys Chem, 1998, B102, 8766.
- [15] Nishide H, Suzuki T, Kawakami H, et al. J Phys Chem, 1994, 98, 5084.
- [16] Nishide H, Suzuki T, Nakagawa R, et al. J Am Chem Soc, 1994, 116, 4503.
- [17] Nishide H, Suzuki T, Nakagawa R, et al. J Phys Chem, 1994, 99, 12312.
- [18] Chen X-S, Nishide H, Oyaizu K, et al. J Phys Chem, 1997, B101, 5725.
- [19] Way J D, Noble R D. Membrane Handbook. Sirkar K K, Ho W S, Ed. Van Nostrand Reinhold; New York, Chapter 44, 1993, 833~866.
- [20] Collman J P, Gagne R R, Halbert T R, et al. J Am Chem Soc, 1973, 95, 7868.
- [21] Tsuchida E, Nishide H. Top Curr Chem, 1986, 132, 163.
- [22] Chang C K. J Macromol Sci Chem, 1988, A25, 1307.
- [23] Nishide H, Suzuki K, Itakura K, et al. E Polym Adv Technol, 1994, 5, 153.
- [24] Nishide H, Kawakami H, Sasame Y, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1992, 30, 77.
- [25] Matson S L, Lonsdale H K. J Membr Sci, 1987, 31, 69.

Facilitated Oxygen Transport in Polymer-cobaltporphyrin Membranes

SHENTU Bao-qing, WENG Zhi-xue

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Facilitated oxygen transport in polymer-cobaltporphyrin membranes was reviewed in this paper. The structure and oxygen-binding properties of cobaltporphyrin, facilitated oxygen transport in polymer-cobaltporphyrin membranes, factors affecting oxygen permeability, and mechanism of irreversible oxidation reactions of cobaltporphyrin were described.

Key words: Polymer; Cobaltporphyrin; Facilitated oxygen transport; Membrane; Carrier