

新功能膜

〔日〕清水剛夫 斎藤省吾 仲川 勤 著

李福绵 陈双基 译

北京大学出版社

新 功 能 膜

〔日〕清水剛夫 著
齋藤省吾 勤
仲川 勤

李福绵 陈双基 译

北 京 大 学 出 版 社

内 容 简 介

本书译自日本讲谈社科教丛书中的《新しい機能膜》一书。膜，是近年来发展迅速并被寄予厚望的功能材料。本书通过新功能膜的探索、功能基团与膜结构、分离功能膜、能量转换功能膜和生物功能膜等章节，深入浅出、扼要地介绍了从工业到医用广阔领域中的物质分离输送膜，以及在电子材料、生命科学中作为能量转换场、信息传递场、特异化学反应场等新功能膜的基本原理及发展概况。

本书可供从事功能材料方面研究的科研、工程技术人员以及高等院校有关专业师生学习、参考。

新しい機能膜

清水剛夫、斎藤省吾、仲川 勤 著

講談社サイエンティフィク（日本）1984

新 功 能 膜

〔日〕清水剛夫等著

李福绵 陈双基 译

责任编辑：段晓青

*

北京大学出版社出版

（北京大学校内）

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

850×1166毫米 32开本 6印张 154千字

1989年3月第一版 1990年3月第一次印刷

印数：0001—3,000册

ISBN 7-301-00951-7/O·167

定价：3.10元

中 文 版 序

我们的《新的功能膜》一书将以中译版献给敬爱的中国读者，倘若能对肩负中国未来的诸位多少有所裨益，将无尚欣喜。

对拙著之不足、读者若能以“书不尽言，言不尽意”和“学而不思则罔”这两句话待之，从而充分利用本书，则为所幸。

在此，谨对不惜辛劳使此书得以献给贵国广大读者的北京大学化学系李福绵先生及有关各位，致以深切的谢意。

著者を代表して、
三青水岡川夫

序

膜，是承担下一世纪的科学和技术革新的基础材料，是被寄以厚望的功能材料。

随着科学与技术的发展，随着人类对物质利用的广阔开拓，特定物质的选择分离或选择利用，是当今科学技术所面临的有关熵过程控制的重要课题。可以说，膜是解决此课题最有前景的功能材料。当前，膜作为物质分离用材料正得到长足的发展。由于在二维空间扩展的结构特性，膜的应用不只限于在物质的选择透过方面，而且作为提供特异的反应场、信息传递场、能量转化场，以及在其它宽广的科技领域中提供特异功能场的功能材料，膜起着重大的作用。

膜作为物质分离用材料，在诸如超滤膜、透析膜、反渗透膜、离子交换膜、气体分离膜中发挥着分离物质的功能，在从工业到医用的宽广领域内，正在做出其重大贡献。利用在二维空间扩展的膜结构特性而制成的电子材料，也在电子工业领域内得到应用。另一方面，自然界生物体的几乎所有功能，皆被各种生物膜所控制，膜的功能得到精巧的发挥，这些均可为我们所师法。

当然，我们不能只限于模仿自然，而必须创造出满足使用要求的新的人造功能膜。对于开发功能材料而言，除了追求单一功能和简单功能量的扩大、复合外，还要通过它们的协同效应以获得质的转变，这点对膜来说也不例外。在本书述及的功能膜中，我们不但把分子、离子而且还把电子作为发挥功能的对象。对它们的透过和输送的基础知识以及构筑功能膜的思路，尽量做些浅易的解释。目前，已有许多优秀的有关膜的著作出版，本书是着眼于新功能膜的探索而撰写，以期对读者构思新功能膜有所

裨益。

最后，在奉献本书时，感谢讲谈社科学丛书编辑部诸氏在整个出版过程中所给与的巨细无遗的关照。

著者を代表して、
三青水 岡！夫

1983年12月

目 录

第一章 新功能膜的探索

1.1	绪言	(1)
1.1.1	分离膜的发展	(2)
1.1.2	膜结构	(1)
1.2	生物膜的探索	(8)
1.3	物质输送膜的探索	(15)
1.4	电子功能膜的探索	(24)

第二章 功能基与膜结构

2.1	透过分子的功能基与膜结构	(30)
2.1.1	气体透过膜	(32)
2.1.2	有机液体的透过膜	(42)
2.2	输送离子的功能基与膜结构	(48)
2.2.1	离子输送膜	(49)
2.2.2	离子导电膜	(65)
2.3	输送电子的功能基与膜结构	(68)
2.3.1	电子输送膜	(68)
2.3.2	电子导体	(69)
2.4	具有能量转化的功能基与膜结构	(75)
2.4.1	化学能转化膜	(75)
2.4.2	物理能转化膜	(82)

第三章 分离功能膜

3.1	混合气体分离功能膜	(97)
3.1.1	氧富集膜	(98)

3.1.2	氢-氮分离膜	(105)
3.1.3	二氧化碳分离膜	(111)
3.2	液体分离膜	(113)
3.2.1	通用高分子膜	(114)
3.2.2	通用性高分子的改性膜	(115)
3.3	离子交换膜	(119)
3.4	化学功能膜	(123)

第四章 能量转化功能膜

4.1	浓差能量转化膜	(129)
4.1.1	浓差→机械能转化膜	(129)
4.1.2	浓差→电能转化膜	(130)
4.2	光能转化膜	(131)
4.2.1	化学的光能转化膜	(132)
4.2.2	物理的光能转化膜	(141)
4.3	机械能转化膜	(148)
4.4	电能转化膜	(152)
4.4.1	电解膜	(152)
4.4.2	电能转化显示膜	(154)
4.5	导电膜	(158)

第五章 生物功能膜

5.1	探感膜	(166)
5.2	生物反应器	(175)
5.3	医用材料	(176)

第一章 新功能膜的探索

1.1 绪 言

膜的功能究竟是什么？膜的基本功能就是从物质群中有选择地透过或输送特定的物质如分子、离子、电子等。物质的分离是通过选择透过来进行的。膜还具有把含有无向量性的化学反应的物质变化体系变为向量性的功能。今天，我们已在积极地利用这种选择透过及输送性能，并使之适用于新的目标，开发研究新的功能，从而将合成膜广泛应用于科学技术的各个领域。

在我们的周围以及我们所利用的科学技术中，虽有物理、化学、生物或电子等各种过程，但要使这些过程高效地进行，就需有从多元物质体系中有选择地分离特定物质的过程。在生物体内也是通过生物膜来进行完全相同的物质分离和输送的。可以不夸张地说，生物体是靠精致的功能膜——生物膜来维持其生命的，这种膜也是我们所应师法仿制的。

在物质分离和输送中，将操作简便、耗能少、干净无污染等特点汇集于一体的形态是膜。膜是向二维空间扩展的结构体，它不仅是适于发挥物质的透过与分离的最宜形态，而且在利用表面功能上，也具有最大的功能容量。诸如防湿膜、脱盐膜、人工肾用透析膜、离子交换膜等，都充分利用了这些特性。现在正针对高效节能、资源回收、无污染加工等问题，从富氧膜、资源分离回收膜、电荷分离膜着手，展开着许多具有更高选择性合成膜的开发研究。另外，有的膜能够透过及输送特定的分子、离子，或能与分子、离子相互作用，由于它能发挥膜传感器的功能，有些已经付诸实用。再者，具有能催化特定分子或离子进行反应的功能

能膜，加之以分离功能，就可成为具有选择反应物质功能的反应器，这可以说是效率高、适应性广的反应装置；同时还可预期把它作为化学计量转化功能材料，以用于化学反应控制等方面。由于膜在二维空间扩展，呈很薄的形态，在光、热、机械能的转化中，能量传播阻力小、响应快、扩散阻力小，因而适于做电学物理量、机械结构物理量等能量转化材料，具有广阔的发展前景。在电子领域中，膜结构也已经被有意或无意地应用于电子材料中了。

表1.1 各种人工功能膜

膜 功 能	转 换 功 能	用 途	膜 功 能	转 换 功 能	用 途
分离-		物质输送	光感应	光→机械	光控制
分离透过	化学→电	探测器	热电	热→电	信息转换
光转换	光→化学	光合成、光分解	压电	机械→电	信息转换
光电	光→电	光电池	催化剂	化学→化学	反应控制
光热	光→热	热转换	化学收缩	化学→机械	人工肌肉

表1.1列举了人工功能膜的功能及其用途。由此可以看出，我们今后研究开发的新功能膜的领域是多么宽广和重要。

人工膜的应用范围是很广泛的，相应的膜功能也是多方面的。然而，尽管它显示出如此缤纷的功能，但在其基本原理上，共同之处甚多。这些原理对于设计人工膜的模本之一，具有精致功能的生物膜来说，也是适用的。我们的问题是如何总结、运用这些功能原理，以付诸具体化而得到新的功能膜。

1.1.1 分离膜的发展

以膜来分离物质起于十九世纪中叶，使用的是动物膀胱、鱼膘等天然膜；其后是工业生产的纤维素膜，用它们进行透析或固液分离的超滤。

分离功能中，最单纯的是筛分的功能。可以认为筛分的功能决定于膜材料的筛孔大小。表1.2列出了几种代表性材料的筛孔范围。

表1.2 各种材料的筛孔大小

(单位 10^{-1}nm)

有 机 物	无 机 物
赛璐玢膜〔~5(干), 20—30(湿)〕	沸石(3—15)
醋酸纤维素(~10)	活性炭(10—250)
聚乙烯醇(~15湿)	氧化硅-氧化镁(10—100)
聚丙烯腈(~20)	硅胶(15—200)
离子交换凝胶(~20)	多孔玻璃(15—700)
微孔过滤器(>50)	氧化铝(40—400)
超滤器(>50)	活性白土(60—1000)

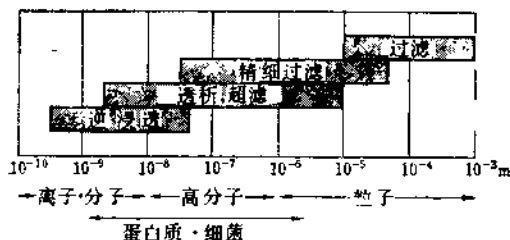


图1.1 膜的种类

能透过物质的膜结构材料一般是有机高分子物质。如图1.1^①所示，高分子膜可大体按透过分子的大小来分类。例如从海水中筛分盐及离子，而只通过水的脱盐膜称为反渗透膜；能够过滤血液中陈废物、低分子与水(溶剂)的膜称为透析膜，除去果汁、牛奶中的水而进行浓缩的膜称为超滤膜或反渗透膜。这些皆由透过分子的大小，或从另一角度来看，是由高分子膜的筛孔大小的差异来决定的。然而，透过的物质愈小，对物质大小

① 清水刚夫，化学(日本)，37，873(1982)。

的微细差异的识别能力就要求愈高。膜材料与物质间的距离（间隙）变小，在范德华距离内，就产生了和距离的方次有高度敏感关系的相互作用，其结果是要从外部施以压力等，方可使之透过。这时，仅由于相互作用对距离依赖性大这一原因，就能使孔大小的微细差异造成很高的透过选择性。另外，为了降低膜的阻力，膜愈薄愈好，但强度也随之下降。自从分离功能层的厚度非常小的不对称膜制成后，才使反渗透膜得以实用。实际上，很多分离功能层薄到甚至用电子显微镜都难以观测到的程度。图1.2.1

即为其一例。



图1.2 不对称膜的结构

最近，开始了高功能性的功能层与超薄的复合膜的研究。显然，如其功能确实发挥出来，那么膜的厚度只需分子水平就足够了。

1.1.2 膜结构

从分子透过高分子膜来看，具有固定孔的高分子膜适于透过比较大的分子，而具有高分子聚集体的分子间隙，即称作自由容积的无孔高分子膜适于透过小的分子。但是它们都是统计分布的，透过的选择性是由这些分布中最小的有效孔径或自由容积所决定，除此以

外的孔径或自由容积无效，因而，透过的效率难以提高。所以，如何在分子水平，或聚集体水平上制出均匀的膜结构，是个基本而重要的问题。

当透过分子之间无相互作用，并且透过分子和高分子的相互作用小时，一般有膜若致密则透过速度降低，而选择率反而增加

① W. Pusch and A. Walch, *J. Membrane Sci.*, 10, 340 (1982).

的倾向。这是因为从微观看来高分子膜不均匀之故。表 1.3 列举了氧与氮在几种高分子膜的透过系数。从低密度聚乙烯到高分子链相互作用大、聚集体结构致密的聚偏氯乙烯，其透过系数在减小。然而，相比之下，两个透过系数的差异不大，其原因可理解为：后者具有结晶性，反而成为非均匀性的了。聚醋酸乙烯酯的结晶性尽管高，但其透过系数大，这是因为大的侧链使自由容积增大所致。由此考虑，对高分子聚集体中分子运动大的聚丁二烯，可望其有大的透过系数。再者，硅酮橡胶自由体积较大，分子运动大，因而其透过系数高出一个数量级。

表 1.3 高分子膜的透过系数①、②

高 分 子 膜		透过系数 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cmHg}^{-1}$)	
		氧	氮
聚乙烯 (低密度)	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	3×10^{-10}	1×10^{-10}
聚乙烯 (高密度)	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	4×10^{-11}	1.4×10^{-11}
聚四氟乙烯	$\text{---CF}_2\text{---CF}_2\text{---CF}_2\text{---CF}_2\text{---}$	4×10^{-12}	1.3×10^{-12}
聚偏氯乙烯	$\text{---CH}_2\text{---CCl}_2\text{---CH}_2\text{---CCl}_2\text{---}$	4×10^{-14}	1×10^{-14}
聚醋酸乙烯酯	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---} \\ \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \\ \text{C-CH}_3 \quad \text{C-CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$	2×10^{-11}	3×10^{-12}
聚丁二烯	$\text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---}$	2×10^{-9}	6.5×10^{-10}
有机硅橡胶	$\begin{array}{c} \text{---O---Si---O---Si---} \\ \qquad \quad \qquad \quad \qquad \quad \\ \text{R} \qquad \quad \text{R} \qquad \quad \text{R} \qquad \quad \text{R} \end{array}$	3.5×10^{-8}	2×10^{-8}

高分子膜的材料是具有线型基本结构的高分子。即使是交联高分子，其基本结构也是线型的。因此，以这种结构形成的高分子膜，可以看成是绳状分子或分子聚集体，恰似摊在平板上没有

① 清水刚夫，化学（日本），37，874（1982）。

② $1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$ ——编辑注。

充分解开的面条那样重叠而成的状态。这种摊开成板状的面条结构膜，含有从具有统计分布的固定孔，直到观察不到的由高分子链的蠕动显示较高扩散活化能的极细分子间隙。这些从微观看来都不能说是均匀的。如需完全均匀的高分子膜，就要实现一定的分子间隙，即创造出具有一定空隙的二维或三维结构的高分子，但这至今尚未实现。或许需要制备出在 2.1 节所述及的生物膜的典型结构，即要求组成膜结构体的分子与透过方向平行。总之，在考虑人工膜时，这些都是本质的问题，是需加倍努力去实现的。

对于无机材料薄膜，从其结构特性来看，是有序的具有一定空隙结构的。透过物质限于电子、空穴、离子那样小的物质。

上面我们谈了有关分子水平或分子聚集体水平的见解，下面稍介绍一下与现实人工膜有关的宏观的看法。图 1.3 示意了以现实制膜法所得的膜的组织结构。制膜过程中所产生的这些结构称为微相分离结构，它有可能提高人工膜的功能，虽然从膜的整体来看，这种组织结构未必是完善的。在复合组织中，各层由同质材料构成者称为非对称性膜，由异质材料构成者称为复合膜。在扩大膜的功能方面，功能复合的方法占有很大的比重。图 1.3 右下角所示的多细胞型膜结构，可以说是吸收后述载体液膜长处的新的膜结构。图 1.3 左下角所示的分子膜是 1.2 节所述的人工分子膜、1.4 节所述的兰格米尔膜(或兰格米尔-布丽奇特膜)等单分子累积膜，近来其研究开发方兴未艾。归根结底，功能性膜的问题在于发挥分子水平功能的效率。

由上看来，着眼于开发膜组织结构的研究很重要，它左右着膜的功能效率。反渗透膜、气体透过膜就是通过独特的设计，改进了膜的组织结构，提高了功能效率而应用于实际的。再如导入与被输送物质有强相互作用功能团的离子交换膜、探感膜等也是如此。要想高效发挥功能团的功能，膜的结构组织也能起到重要作用，这点就毋庸赘言。表 1.4 列举了至今已经实用或开发的膜

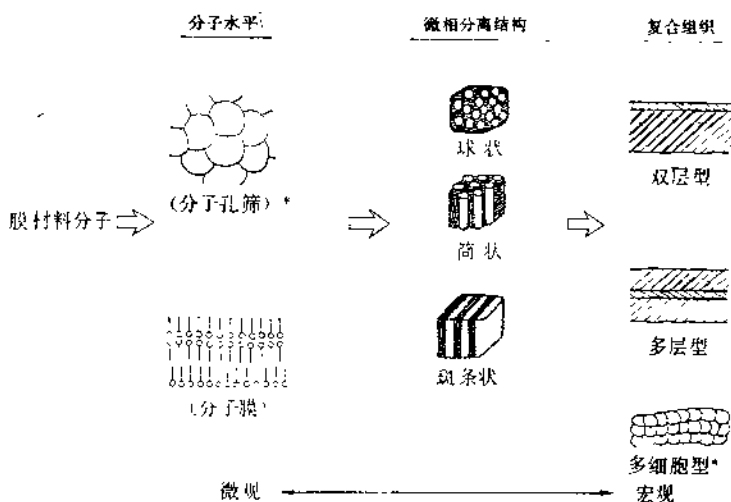


图1.2 膜组织结构
(*表示尚未实现)

的应用。

表1.4 各种实用膜

膜 的 特 征		应 用
反渗透膜	非对称结构 (具有极薄的有过滤功能的致密层)	海水淡化、盐水脱盐、超纯水的制造、排水处理、其它
超滤膜	电镜水平可见的孔结构	溶液浓缩、废水浓缩、胶体分离、废液处理等
气体透过膜	自由容积均一分布, 有机、无机材料	包括富集氧在内的特种气体的制取
离子交换膜	结合交换基 (载体)	制盐、海水淡化、盐的复分解、制碱、制造乙二醇等
透析膜	和超滤膜相同	人工肾等人造器官
释放控制膜	和超滤膜相同	缓释性药剂
探感膜	有机、无机材料	探感器

1.2 生物膜的探索

生物体之所以能够维持其生命，可以说是靠生物膜与外界隔开而形成闭锁反应体系，同时靠生物膜使维持生命的所有体内化学反应和物质移动得到有方向性的控制。所以，精致的生物膜是我们探究功能膜的本。

生物膜从功能上可按以下分类，即：

- (1) 单纯扩散 (simple diffusion);
- (2) 促进扩散 (facilitate diffusion);
- (3) 能动输送 (active transport);
- (4) 分子输送反应 (group translocation);
- (5) 膜动输送 (cytosis)。

其中，当前应参考的是(1)一(3)。

作为生物膜功能之一例，图 1.4^① 示意了支持肾功能的肾小胞体 (Nephron, 肾单位) 模式图及其功能的概略。

肾小胞体的功能是分离血液中的有用物质和废旧物质。首先，在可能具有过滤无纺布那样的结构的系球体中，以胶原为主体的底膜过滤分子量7000左右为界的分子，然后从近位尿细管开始，经亨利系蹄 (细尿管袢)、远位尿细管等回收滤液中的有用物质。这里，借助质子或金属离子的出入与共轭，进行能动选择以确保有用物质的吸收和废旧物的排除。

虽然可从有关膜的小孔的考察来对系球体内的滤别做一概略的说明，但以近位尿细管为中心的有用物质的输送是复杂的。生物膜的主要部分是由构成双分子膜的磷脂质和介于其间的蛋白质所构成。图1.5^② 所示的是当前最为人们所接受的生物膜模型。细

① R.F.Pitts, *Physiology of the Kidney and Body Fluid*, 3rd Ed., p. 4, Year Book Medical Publishers (1974).

② S.J.Singer and G.L.Nicolson, *Science*, 175, 720 (1972).

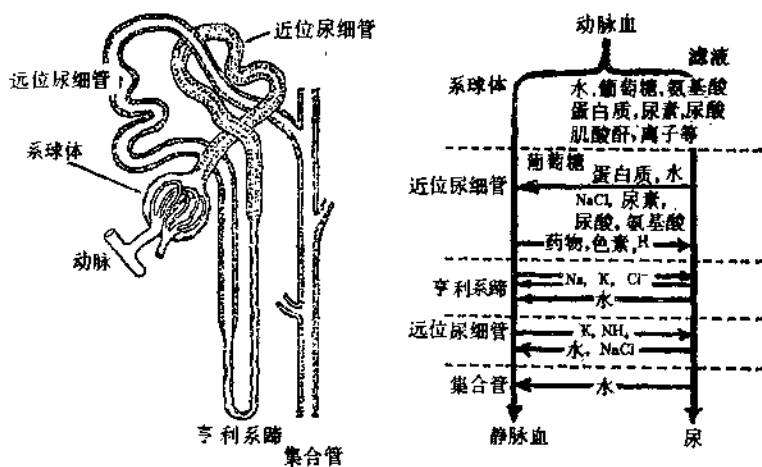


图1.4 肾小单位及其功能

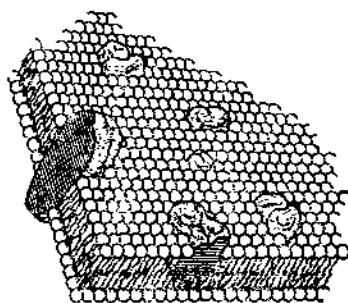


图1.5 Singer-Nicolson 的生物膜模型

胞膜等生物膜是膜的两面被糖蛋白及蛋白质被复的三层结构。此膜的功能是通过准稳定状态的双分子膜与蛋白质的相互作用的动态变化而发挥的。膜的异向性、物质的识别、离子通道的形成、膜动输送等功能是由蛋白质来实现的。另外，载体蛋白作为载体而发挥功能的情况也很多。

物质在生物体内的能动输送多是与ATP及其分解酶体系所