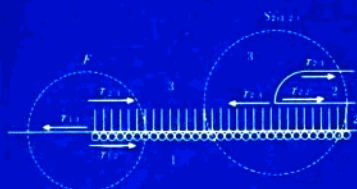


物理化学译丛 第二辑

膜物理化学

[日] 中垣正幸 著



科学出版社

413
27
V4/27/20

物理化学译丛
第二辑

膜物理化学

[日] 中垣正幸 著
严忠 徐书绅 郎佩珍 译



科学出版社

1997



A0286514

内 容 简 介

本书作者是日本膜学会的创始人，毕生从事胶体学和膜学的研究，著有多部有关膜学的著作。

本书是作者多年研究工作的总结，也是他的退休纪念著作。本书共分两大部分：膜物理化学、从胶体学到膜学。书中着重讨论了生物膜、人工膜的传质过程和机理。

本书可供从事膜学研究的大学高年级学生、研究生和科研人员参考。

膜物理化学

喜多見書房，東京，1987

物理化学译丛

第二辑

膜物理化学

[日]中垣正幸 著

严 忠 徐书绅 郎佩珍 译

责任编辑 陆晓明

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100717

北京双青印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1997年9月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1997年9月第一次印刷 印张：5 1/4

印数：1—1 000 字数：147 000

ISBN 7-03-006014-8/O · 933

定价：12.00 元

译者的话

本书作者中垣正幸先生是日本东京胶体科学研究所所长,京都大学名誉教授。本书是他的退休纪念著作,也是当今国际学术界少有的一本讨论膜物理化学的专著,相信对我国膜学界朋友会有很大裨益。

中垣先生是日本膜学会的创始人,也是日本“膜”杂志的创刊人,著有《膜学入门》、《膜学实验法》、《表面状态与胶体状态》等多部有关膜学的著作。他毕生从事胶体学和膜学研究,是国际知名的学者。《膜物理化学》是他多年研究工作的总结,书中着重讨论了生物膜、人工膜的传质过程和机理,这对从事生理、生物膜、电渗析、反渗透、超滤、液膜等方面研究的广大科研工作者都会有很大的参考价值。

中垣先生也是中国膜学界的老朋友,1989年曾接受译者的邀请到东北师范大学讲学,以后又多次访问我国,促进了中日两国膜学界的交流。经过中日双方膜学界的努力,现已形成三年一度的定期交流形式,而这都同中垣先生的贡献分不开。

将本书译成中文并在中国出版,得到中垣先生的大力支持,并承蒙他特地为中译本写了序言。在译稿形成过程中,他对译者提出的问题都及时地给予了亲切的答复。在本书翻译过程中,有些化合物名词得到了孙云洪教授的指正。值此中译本出版之际,译者特向他们表示深深的谢意。

译者

1994年于长春

中译本序言

此次拙著《膜物理化学》出版了中文版,作者感到非常欣喜。本书最初于1987年3月问世,当时作者恰值从京都大学药学部退休,由纪念会发行了《中垣正幸教授退休纪念刊》,其主要部分便是以《膜物理化学》命名的本书的内容。后来,在该纪念会的同意下,本书由喜多见书房刊印出版。

喜多见书房的创办人远山政雄先生,多年来出版了我的许多著作。此外,他对于1978年我创立的日本膜学会的活动以及机关刊物“膜”杂志的刊行,直至1987年国际膜学会议在东京召开等等,都竭尽其全力并作出了贡献。在我退休之际,又承蒙他出版了《膜物理化学》一书。

本书问世以来,有幸博得各方面的好评。在苏金(Шукин)教授的努力下,于1991年由莫斯科世界(МИР)出版社出版了俄文版。

我同中国的学术交往始于1983年7月。当时,在长春东北师范大学严忠先生主持下,以我为讲授人开办了膜学入门讲习班。其后,在石松先生和余国辉所长的安排下,聘任我为中国国家海洋局第二海洋研究所名誉教授,并受到高从增等先生的关照,使我得以多次访问中国,加深了彼此的交流。

此次在严忠、徐书绅、郎佩珍诸位先生的很大努力之下,将日文版《膜物理化学》译成了中文,并承蒙喜多见书房远山和子社长给予特殊的谅解,使本书得以在科学出版社出版,对此,作者感到十分高兴。希望本书对中国膜学研究的发展能有几分帮助,如果它也能够成为推动中国与日本友好亲密关系的一分助力,那将是令作者感到喜出望外的一种荣幸。

中垣正幸

1994年6月吉日

作者自序

膜物理化学,即用物理化学方法研究有关膜问题的学问,有着悠久的历史。特别是从1861年T. Graham把扩散和膜透过缓慢的物质称为胶体以来,在胶体化学领域中,从各个不同的方面开展了膜物理化学的研究。

从那以后直到最近,膜的研究开展得特别兴旺,其原因之一,在于反渗透膜等发明推动了水处理技术的进步,血液渗析技术导致了人工肾的临床应用,这都使膜技术达到了实用化程度;另一个原因是对生物膜的透过性和兴奋性有了更深的理解,从而通过膜的重组而成再现了生物膜的机能,并因此对生物膜在生命现象中所起作用的重要性有了深刻的认识,在人工膜和生物膜两个领域中都取得了显著的进步。

当今,生物膜模拟、人工膜高机能化的研究,生物技术的膜的开发,同人工膜和生物膜有关的中间领域的研究等等都很活跃,这些都增加了作为其基础的膜物理化学的重要性。

物理化学本来是从化学通论发展起来的学科,膜物理化学也是这样,它的目的在于给包括人工膜、生物膜在内的膜现象确立通用的法则,以便于开发应用,因此,它起着膜学核心的作用。特别是由于非平衡态热力学的发展,奠定了膜物理化学的理论基础,它研究和分析各种膜现象,使膜学作为一门学科而越来越系统化。现在的膜物理化学是以表面化学和非平衡热力学为支柱,研究从人工膜到生物膜的各种各样膜的结构和机能的学科。

本书的前半部分叙述了膜的结构与形成,以及由它所提供的微环境;后半部分对膜透过和膜电势作了物理化学的考察,同时讨论了它们在非对称膜方面适用的情况。这样,本书不过是从膜物理化学的各种问题中抽出一些与作者迄今研究有关的问题来加以讨论,但是这也正是广大不同专业的读者所关心的问题,对此作者将

尽力用通俗易懂的语言和解说的方式来加以论述。

作者自 1945 年毕业于东京帝国大学理学部化学科以来,在长达 42 年的时间里一直从事胶体学的研究,而这是从东京大学的鲛岛实三郎先生身边学来的。特别是在最后大约 10 年的时间内,作者作为日本膜学会的会长,对膜学的发展贡献了一些绵薄的力量。作者从 1960 年起,在京都大学任教授,在职 27 年,此次退休被授予名誉教授称号。对于退休纪念事业会的厚意,本书整理出版,这使作者感到无比欣慰。在此特向该事业会深表感谢之忱。

中垣正幸

1987 年 5 月

目 录

译者的话	i
中译本序言	ii
作者自序	iii
膜物理化学	1
§ 1 膜及其功能	3
§ 2 成膜功	10
§ 3 脂类单分子膜	16
§ 4 双分子膜的稳定性及非对称性	34
§ 5 界面化学反应	43
§ 6 物质传输的速度论及热力学	58
§ 7 膜传输现象基础	67
§ 8 溶质的扩散与膜透过	86
§ 9 电解质的扩散	110
§ 10 膜电势	122
§ 11 电解质的荷电膜透过	131
§ 12 非对称膜的膜电势与膜透过	142
从胶体学到膜学	153
§ 1 胶体学及其应用	155
§ 2 相的光学性质及其应用	159
§ 3 相化学及其应用	162
§ 4 膜学及其应用	165
后记	170
中文索引	171

膜物理化学

§ 1 膜及其功能

在胶体科学领域中,人们很早就进行了有关膜的研究,然而,近年来膜的问题才为多数研究者所关注,其原因之一,是随着生物膜的成分、结构、功能等问题逐渐被揭示^[1,2],它在生命现象中的重要性已被人们所认识;另一方面,在人工膜方面,其反渗透及超滤等方法在水处理上的应用,对水资源的保护、节能、环境保护方面都受到重视。作为血液透析技术的人工肾,也已实用化。这样,在人工膜的应用方面取得了显著的进步,这是膜受到重视的另一个原因。关于无机薄膜,随着集成电路等与电子学有关的技术进步,也进行了许多新研究,如无机薄膜的电学特性,可以说正把注意力集中到电子透过性方面。另外,光学用滤光片等对光(能)具有选择透过性。最近,对有机薄膜的能量转换等研究也兴旺起来,但本书则以叙述物质的透过性为主。

生物膜实际上是多种多样的,其结构及功能随部位不同而完全不同。如果我们不仅仅是各论式地把这些知识加以罗列,而是建立起将它们统一起来的通论,那么就应从复杂构造的构成要素——单位膜着眼,阐明形成复杂功能各步骤的单位过程。大概正是这个原因^[3],生物膜研究者,最近对膜重组或生物膜模型的研究寄与了强烈地关注^[3]。现在的人工膜在构造及功能上都很简单,为将其作成更复杂,更精巧的膜,必须作各方面的努力。因此,用人工膜来模拟生物膜的部分巧妙功能的研究便蓬勃地开展起来。这就为人们对于生物膜及人工膜、膜及膜现象等获得一般理解的膜学(membranology)^[4]奠定了基础(参考图 1.1)。

膜自古以来便是胶体科学^[5]研究的对象(参阅表 1.1)。

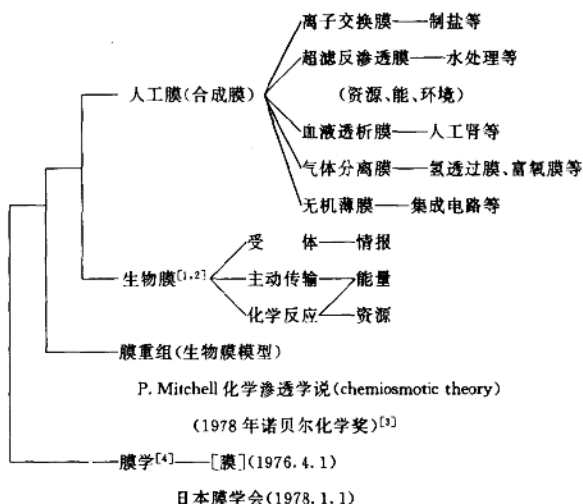


图 1.1 膜学内容概要

表 1.1 胶体科学^[5]与膜

胶体——T. Graham(1861)——扩散与膜渗透

胶体维数(一维)——膜、层状组织体(细胞膜、细胞内组织)

胶体实验法——超过滤、透析、浸透压——Donnan 膜平衡

分散系的稳定性——吸附膜的保护作用、液膜的稳定性

表面化学——吸附单分子膜、展开单分子膜、累积膜

界面反应化学——分子取向的局限性、提供接触面及微环境

最初, Graham 于 1861 年提出胶体这一术语时,是将扩散及膜渗透缓慢的物质群称为胶体,现在所说的被动传输乃是通过膜的扩散,这种想法在当时已经产生了(参见表 1.2)。

其后,随着贵金属悬浊液及胶体分散体系研究的兴起,认识到胶体体系的特殊物理性质,来自于粒子处在所谓“胶体尺寸”这一

表 1.2 Graham 的测定值(以食盐为 1 的相对值)

物 质	扩 散 速 度	膜 透 过 速 度	分 类
食 盐	1	1	晶 体
蔗 糖	0.33	0.47	
硫 酸 镁	0.33	—	
蛋 白 质	0.048	—	胶 体
焦 糖	0.024	0.005	
阿拉伯树胶	—	0.004	

特定大小(5nm—0.1 μ m)的范围之内。不仅三维空间都属于胶体尺寸的粒状胶体,而且仅在一维方向属于胶体尺寸的膜也是胶体科学研究的对象。因此,对于这种由板状粒子重叠形成的层状组织也进行了研究。胶体分散体系所以这样引起人们的兴趣,其理由之一,在于用肉眼或光学显微镜观察时它是均相体系,但通过超显微镜的观察,发现它实际并非单相体系,而是微粒子的分散体系。在这个意义上,胶体科学可称为超显微镜组织学。

在处理胶体体系的实验技术中,膜方法也有各种应用。例如,很早以来就应用超滤除去胶体粒子或用透析法精制胶体。与此有关的基础研究也已进行。例如,带电粒子与共存电解质浓度分布间关系的 Donnan 膜平衡理论等就是很有名的。

在胶体分散体系中,研究得更多的是粒状胶体,但在讨论其稳定性时,则两个粒子相撞而聚结的速率却成为问题。粒子在相撞之前的状态是,粒子之间存在着分散媒的薄膜,人们认为此薄膜的稳定性支配着分散体系的稳定性。因此,薄膜的稳定性在胶体科学中也是非常重要的问题之一。

在粒子的表面有溶剂化层或吸附层,这对分散体系的稳定性有显著的影响。液膜的稳定性也是由其表面吸附层而保持的。这样,关于粒子或膜的表面,或者更一般地说,关于研究两相界面性质的界面化学,是胶体科学的一个重要的领域。根据界面化学的研究结果,吸附膜的厚度多数属于分子大小的层次,称为单分子膜。膜的厚度极限,是由一个分子挨一个分子所排列成的分子膜。尽管如此,具有有限厚度的有厚膜其实并不是均相的,在表面上,无论

从粒子组成上和分子排列上都与内部不同。也就是说,所谓均相的有厚膜实际上常常是表面被单分子膜所覆盖而成的一种膜。

多数有机化合物分子是由极性部分和非极性部分组成的,极性基对水有亲和性,称为亲水基;非极性基称为疏水基或亲油基(在气水界面称为亲气基)。正因为这样,具有亲水基和亲油基的两亲性分子,在界面上进行强烈的取向,而把亲水基向着水相。在界面上,这种分子的取向性不仅在研究界面的物理性质时是重要的,而且也启示我们,在界面上的化学反应也有别于体相内的反应。对接触催化剂表面上的化学反应已进行了很多研究,并且用于制备各种化合物。另外,也研究了在界面上的聚合反应。生物体系在显微镜或电子显微镜下显现出复杂的结构,在其表面上可以想到会进行种种化学反应,在这时,与分子取向有关的界面化学反应的重要性,是特别值得强调的。

表 1.3 膜的分类^[4]

	极限膜(分子膜)	有厚膜(薄膜)
界面膜	单分子膜 ¹⁾	被膜、涂膜、蒸镀膜等
独立膜	双分子膜 ²⁾	液膜、胶片、箔等

1) 吸附单分子膜(可溶性单分子膜)

展开单分子膜(不溶性单分子膜)

2) 肥皂泡



质膜体

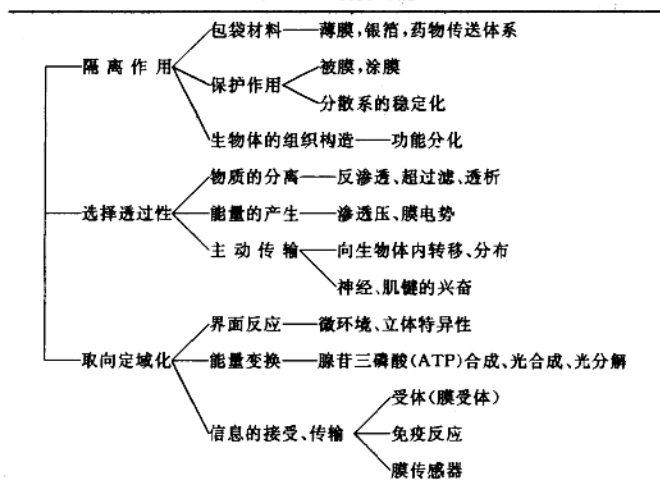


正如表 1.3 所示,膜可以分为存在于两相界面间的界面膜,即铺展在适当底基上的膜和脱离了底基的独立膜两种。将界面膜从底基剥离,或将底基用溶解等方法除去,理应得到独立膜,但即使作为界面膜是稳定的,而当把它从底基上剥离以后,却未必得到稳定的独立膜。从热力学角度看,独立膜一般是不稳定的。这一点,在界面化学上可以通过对成膜功的讨论而加以理解^[6,7]。

生物膜在维持生命中所起的重要作用,近年来有日益加深的

认识,从而这方面的研究也更加活跃起来。生物膜将生物体分割为许多部分,使各器官独立发挥其功能成为可能。另外,生物膜通过对各种物质的选择性的主动传输而控制着物质的代谢。还有,生物膜上的接受体与信息接受传输有关,并且膜表面乃是生物体内化学反应及能量交换的场所。生物膜的这些功能,都是维持生物体生命所不可缺少的。这样,可以把膜的各种功能大体上分为三种:隔离作用,选择透过性,取向定域性(参看表 1.4)。

表 1.4 膜的功能



膜的隔离作用在于使生物体形成复杂的组织结构,将生物体各部分的功能加以分化,以维系复杂的生命现象。例如,将药物封入脂质体中作成药物载体而加以利用,这种研究已颇为盛行。另外,在脂质体表面上植入特定脏器的抗体,再向特定的脏器进行选择输送也是可能的。目前,关于这种药物传送体系(drug delivery system, DDS)的研究,也非常活跃。

膜的选择透过性,我们可以在生物膜的所谓主动传输中观察到,这是一种选择性非常高的透过现象,而且可以通过向高浓度一

方进行反渗透而使生物体吸收其必要的养分。此外,生物膜对于离子的特殊透过性,是膜电势形成的原因。但这种场合的“透过性”,不仅含有膜内离子淌度的因素,而且还包含离子从水相向膜表面进行分配的性质^[8]。在神经和肌肉的兴奋性细胞膜上,对于刺激的接受和传导是由膜电势的变化而进行的,而所有生物电现象都来源于膜电势变化。

下面,简要说明取向定域化。膜表面也和一般界面一样,膜表面分子是有取向的,具有定域化作用。因此,膜表面作为化学反应的场所与三维相不同,而是一种界面反应。另外,膜表面上分子取向的定域化对信息的接受和传导也是很重要的。膜表面上存在的膜受体,通过与基体分子相结合而传导生物信息。对于膜表面上的免疫反应。膜的外表面上糖链所起的作用,也颇为人们所关注。

但是,即或我们不涉及取向定域化的问题,那么,无论是膜,或是膜表面,仅它们能提供接触面这一点,就已经很重要了。因此,为此目的而将膜用于实际的场合很多。例如,用膜隔开的两种化学组分的互相反应,或者在物质与光相互作用方面,将受光物质铺展在膜上而提高光的照射效率,在这些方面,膜都有重要的用途。

就界面上的化学反应而言,首先反应成分会发生变化,另外由于催化剂表面吸附而将反应物浓缩(固然也有因静电斥力等原因而导致的负吸附),这将引起反应速度的改变,例如当表面 pH 与体相 pH 不同时,反应速度会发生变化,另外,反应分子的充填状态也影响着反应速度。由于反应分子近旁的极性或粘度等微环境都对反应速度有影响,所以提供特殊微环境是膜的可以列举的功能之一。

不仅如此,在界面上参与反应的分子,因其采取一定的取向而显著改变反应速率,或者进行立体的特殊反应。当几种酶分子在界面上形成缔合体时,可对一系列反应发生催化作用,从而使连续反应得以顺利进行。另外,在生物膜上进行的化学反应与生物体系的能量变换有关,因而膜对生物体能源之一的腺苷三磷酸(ATP)的合成或光合成,也起着重要的作用。研究这些问题的界面反应化学

的发展,对生物学、药学的界面化学,预期将会发挥愈益重要的作用。

参 考 文 献

- [1] 中垣正幸,生体膜と膜透過(1964),南江堂,東京.
- [2] 中垣正幸,続・生体膜と膜透過(1974),南江堂,東京.
- [3] 吉田賢右,膜,4(2),100-101 (1979).
- [4] 中垣正幸,膜学入門,1-20 (1978),喜多見書房,東京.
- [5] 中垣正幸,表面状態とコロイド状態(1968),東京化学同人,東京.
- [6] 中垣正幸,化学と工業,24,157-161 (1971).
- [7] 中垣正幸,膜・その創造と展開(近畿化学工業会編),1-7 (1975),化学同人,東京.
- [8] 中垣正幸,寺田 弘,宮嶋孝一郎,生物物理化学(1982),南江堂,東京.