

氧在甲基丙烯酸辛酯-乙烯基咪唑共聚物/ 钴卟啉复合膜中的溶解和扩散过程*

申屠宝卿^{1**} 翁志学¹ 西出宏之²

(¹浙江大学化学工程系 杭州 310027) (²早稻田大学应用化学系 东京 169-8555)

摘 要 讨论了氧在甲基丙烯酸辛酯-乙烯基咪唑共聚物/钴卟啉复合膜中的溶解和扩散过程,用二元输送模型分析了间 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -四(邻三甲基乙酰胺苯基)钴卟啉(CoP)作为氧载体的复合膜氧输送性能.研究发现,固定在聚合物中的CoP与氧可逆地络合和解络合,其络合平衡常数 K 为 $14 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$,根据吸附实验结果计算出氧在基体聚合物中的物理溶解度系数 k_0 为 $4.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$.聚合物/载体复合膜除了物理渗透外,氧还可通过与载体的络合和解络合而扩散,从而促进氧的输送.氧通过载体的扩散系数(D_c)和通过基体聚合物的物理扩散系数(D_0)的比值为0.08.

关键词 甲基丙烯酸辛酯-乙烯基咪唑共聚物, 钴卟啉, 复合膜, 溶解, 扩散

氮和氧是重要的化学品,通常用低温分离空气法制取.利用聚合物致密膜进行空气分离,设备简单、操作成本低,因此这一方法日益被采用^[1,2].但一般聚合物致密膜大多通过物理过程,即溶解-扩散机制实现空气中氧和氮的分离,分离选择性或渗透性较差.在膜中加入能络合氧的载体后,可以改善膜的分离性能^[3,4].

间 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -四(邻-三甲基乙酰胺苯基)钴卟啉(CoP)是有效的氧载体,能快速、可逆地与氧形成络合物.它与聚合物复合后可制得氧选择性膜,氧气传感器和氧吸收剂^[5-8].

基体聚合物一方面应具有成膜性,并可与钴卟啉配位,另一方面为钴卟啉提供与氧络合的微环境^[9,10].研究发现,固定在膜中的CoP选择性地与高压侧的氧络合,然后沿压力(浓度)梯度方向传递,并在低压侧解络合,使氧的输送速率和分离因子都有较大提高^[11].但鲜见氧在聚合物/载体复合膜中溶解和扩散过程的报道.本文研究了氧在甲基丙烯酸辛酯-乙烯基咪唑共聚物/钴卟啉复合膜中的溶解、扩散过程和促进输送原理,并用二元输送模型分析了CoP作为氧载体的复合膜氧输送性能.

1 氧透过钴卟啉复合膜的促进输送原理、特性和模型

间 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -四(邻-三甲基乙酰胺苯基)钴卟

啉在平面一侧有4个三甲基乙酰胺苯基,为其与氧络合提供了空间,而平面另一侧钴与甲基丙烯酸辛酯-乙烯基咪唑共聚物(OIm)中的咪唑基配位,改善了钴卟啉与氧络合的亲合力^[8].CoP的第五配位点与咪唑基配位后,第六配位点迅速、可逆地与氧络合(如式(1)所示),因此CoP与聚合物复合可制得氧气促进输送膜.在含有载体的氧促进输送复合膜中,除了物理渗透外,氧还可通过载体(CoP)间的络合和解络合而扩散,因此氧的渗透性和氧/氮选择性都有提高.

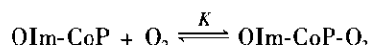


图1表示CoP复合膜的氧气输送模型.图中上面的渗透路线代表氧溶解于基体聚合物,然后物理扩散的过程;而下面的渗透路线代表氧选择性地与CoP络合,然后通过重复地与CoP络合和解络合的过程而扩散.

氧透过载体复合膜的传递取决于氧在膜中的溶解和扩散,即可用溶解-扩散机理描述.氧通过基体聚合物的扩散,属“一般的”Fick扩散,而氧与CoP络合反应速率常数 k_{on} 为 $10^{6-7} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$,解络合反应速率常数 k_{off} 为 10^{3-4} s^{-1} ,表明氧与载体的络合和解络合反应非常迅速^[12],则可认为氧通过与载体的络合和解络合反应而从高压侧传递到低压侧,且氧通过载体复合膜的传递是由扩散控制,而非反应速率控制,可用二元扩散模型表示(如式

* 2004-02-12 收稿, 2004-04-15 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 50373035); ** 通讯联系人

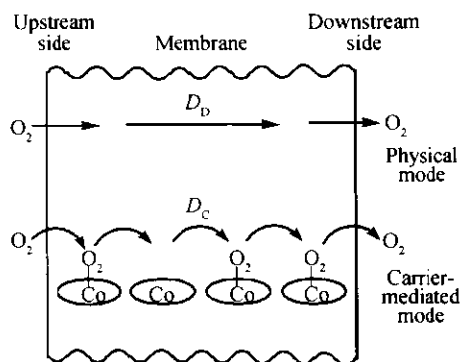


Fig. 1 Dual-mode oxygen transport in the solid-state polymer membrane containing CoP as a fixed carrier of oxygen

(2)所示).

$$P_{O_2} = k_D D_D + \frac{C'_C K_{app} D_C}{1 + K_{app} p_{O_2}} \quad (2)$$

其中, P_{O_2} , 氧渗透系数; k_D , 氧在基体聚合物中的物理溶解度系数; C'_C , 载体与氧络合的饱和量; K_{app} , 载体与氧络合的表观平衡常数; D_D , 氧通过基体聚合物的扩散系数; D_C , 氧通过载体间的扩散系数; p_{O_2} , 氧气压差. 等式右边的第一项代表氧通过基体聚合物按 Henry 模型的物理渗透, 第二项代表氧通过与 CoP 的络合和解络合的按 Langmuir 模型的渗透.

2 实验部分

2.1 主要原料

间 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -四(邻-三甲基乙酰胺苯基)钴卟啉(CoP)按文献[8]方法合成. 用合成的活性二价 CoP 通过酸氧化制备非活性的 Co(III)P(三价钴). 甲基丙烯酸辛酯-乙烯基咪唑共聚物(OIm)按自由基共聚合法制备. 共聚物分子量和乙烯基咪唑含量分别由 GPC 和元素分析法测定, OIm 分子量为 1.3×10^5 , 乙烯基咪唑含量为 45 mol%.

2.2 膜的制备

OIm 的二氯乙烷溶液, 在氮气气氛中分别与 CoP 和 Co(III)P 混合, 使共聚物中乙烯基咪唑与钴的第五配位点配位. 在氮气气氛中, 把溶液浇注在 Teflon 板上, 真空干燥得到厚度为 30 μm 左右的膜.

2.3 光谱测量

用 UV-Vis 光谱仪(Shimadzu Model UV-2100)测定复合膜中 CoP 与氧的络合性能.

2.4 复合膜氧和氮吸附量的测定

在一定体积下, 用 Baratron 绝对压力量规(MSK Instr.)测定系统压力降低的方法计算 CoP 复合膜的氧、氮吸附量.

2.5 氧和氮渗透系数测定

不同压力下, CoP 复合膜的氧和氮渗透系数用低真空法(Rika Seiki K-315N-03)测量.

3 结果与讨论

3.1 CoP 与氧络合平衡常数(K)

CoP 复合膜红色透明, 在氧气氛中 CoP 与氧络合, 膜从无氧状态下的深红色变为氧气氛中的鲜红色. 颜色变化可作为 CoP 复合膜络合氧的探针, 用 UV-Vis 光谱检测, 无氧状态下 CoP 在 $\lambda_{\max} = 531 \text{ nm}$ 处出现光谱特征吸收峰, CoP 与氧气结合后在 $\lambda_{\max} = 547 \text{ nm}$ 处有特征吸收峰. 由式(1)可得 CoP 与氧络合的平衡常数 K 的计算式($K = [\text{CoP-O}_2]/([\text{CoP}][\text{膜中 O}_2])$), 用气氛中的氧气分压(p_{O_2})代替膜中氧浓度, 则得到 CoP 与氧络合表观平衡常数 K_{app} 的计算式(式(3)). CoP 氧气结合行为可根据 547 nm 处氧结合吸收峰强度随氧气分压的变化计算 $K_{app}^{[9]}$. K_{app} 除以氧在聚合物中的溶解度系数 k_D (由吸附实验求得)得到 CoP 与氧络合平衡常数 K ($K = K_{app}/k_D$), 25℃下的实验结果列于表 1.

$$K_{app} = \frac{[\text{CoP-O}_2]}{[\text{CoP}]p_{O_2}(\text{气氛})} \quad (3)$$

Table 1 Glass transition temperature (T_g), physical oxygen solubility coefficient (k_D), the saturated amount of the chemical oxygen absorption of CoP (C'_C), and oxygen-binding equilibrium constant (K_{app} and K) of the CoP-OIm membrane (CoP: 10 wt%)

T_g (℃)	$10^5 k_D$ ($\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$)	C'_C ($\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$)	$10^5 K_{app}$ (Pa^{-1})	K ($\text{mol}^{-1} \text{ L}$)
37	4.4	1.1	2.7	14

3.2 CoP 膜的氧吸附性能

CoP 膜的氧、氮吸附量用绝对压力量规测定, 得到不同压力(p)下的吸附量(C), 吸附量与压力作图得到吸附等温线, 如图 2 中插图所示. CoP 膜的氮的吸附量与压力成正比, 表明只存在物理吸附, 遵从 Henry 型的吸附行为; CoP 膜的氧吸附量与压力不成线性关系, 如 C_{O_2} 对 p_{O_2} 依赖性的实验数据用 Langmuir 模型式(4)处理, 即 $C_{O_2} p_{O_2}^{-1}$ 对

$1/(1 + K_{app}p_{O_2})$ 作图,得图 2,发现成线性关系,证实了氧在甲基丙烯酸辛酯-乙烯基咪唑共聚物/CoP 复合膜中的吸附量包括基体聚合物的物理吸附量和 CoP 与氧络合增加的化学吸附量,其氧吸附量(C_{O_2})符合 Langmuir 模型.根据直线的截距和斜率分别计算求得载体与氧络合的饱和量 C'_c 和氧在基体聚合物中的溶解度系数 k_D ,结果如表 1 所示.

$$C_{O_2}/p_{O_2} = k_D + \frac{C'_c K_{app}}{1 + K_{app}p_{O_2}} \tag{4}$$

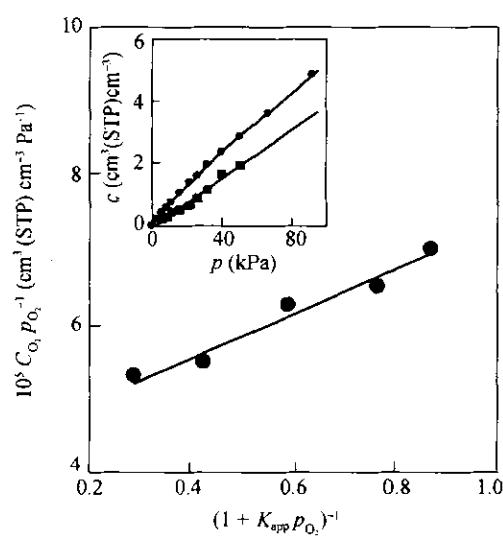


Fig. 2 Relationship between $C_{O_2}/p_{O_2}^{-1}$ and $(1 + K_{app}p_{O_2})^{-1}$ for the OIm-CoP membrane (CoP: 10 wt%)

Inset: Absorption isotherms of oxygen and nitrogen for the same membrane at 25°C. (●) Oxygen, (■) Nitrogen

3.3 CoP 复合膜的氧气渗透性能

CoP 与 OIm 复合膜的氧气和氮气渗透性能用低真空法测量.图 3 表示氧气和氮气压力(p)对 OIm-CoP 膜的氧和氮渗透系数(P)的影响,发现非活性的 Co(Ⅲ)P 制备的复合膜,其氧渗透系数 P_{O_2} 与氧气压力 p_{O_2} 无关,而对于二价 CoP 复合膜,氧渗透系数 P_{O_2} 随氧气压力的降低显著增加,表明只有固定在膜中的载体二价 CoP 能与氧气络合,才能促进氧气的输送.随压力增加,氧在 CoP 复合膜中的浓度增加,CoP 载体被基于 Langmuir 型吸附平衡的氧气所饱和,几乎不能执行氧的输送,因此随压力增加,氧气渗透系数 P_{O_2} 反而降低.表 2 同时列出了用低真空法直接测量的 667 Pa 压力下 CoP-OIm 膜的氧渗透系数 P_{O_2} ,压力影

响因子 G (G 表示压力对氧气渗透系数的影响,定义为 667 Pa 压力下 P_{O_2} 与 1×10^5 kPa 下 P_{O_2} 的比值)的实验数据.

由图 3 还可以看出,CoP-OIm 膜的氮渗透系数 P_{N_2} 与氮气压力 p_{N_2} 无关,且氮渗透系数小于氧渗透系数,在 $p = 667$ Pa 时,CoP-OIm 膜的氧/氮渗透系数之比即分离系数为 12,而非活性的 Co(Ⅲ)P 复合膜的分离系数较低,表明活性 CoP 可提高聚合物膜的氧、氮分离系数.

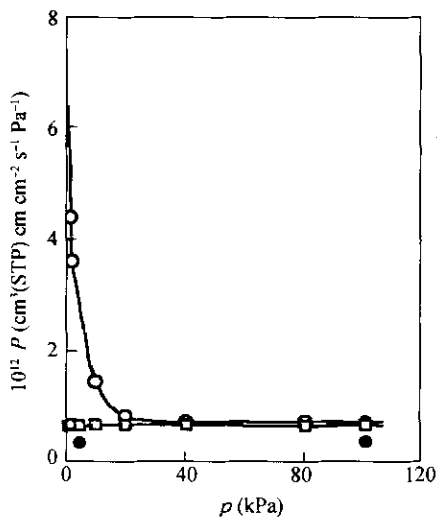


Fig. 3 Oxygen and nitrogen permeability coefficients (P) at different oxygen and nitrogen pressures (p) for the OIm-CoP membrane (10 wt%) (○) Active Co(Ⅱ)P for oxygen, (□) Inactive Co(Ⅲ)P for oxygen, (●) Active Co(Ⅱ)P for nitrogen

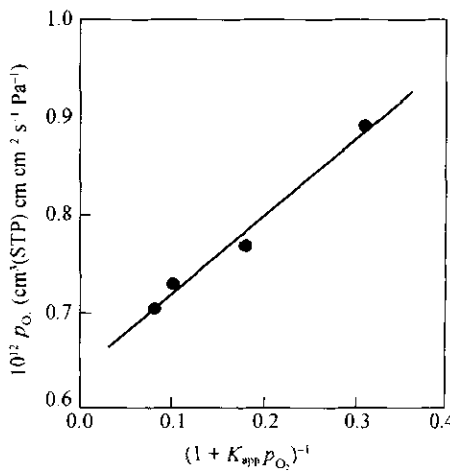


Fig. 4 Relationship between the oxygen permeability coefficient (P_{O_2}) and $(1 + K_{app}p_{O_2})^{-1}$ for the OIm-CoP membrane (CoP: 10 wt%)

Table 2 Oxygen permeability coefficient (P_{O_2}), facilitation factor (G), physical diffusion coefficient (D_D), diffusion coefficient between CoP (D_C) for the CoP-OIm membranes (CoP: 10 wt%)

$10^{12} P_{O_2}^a$	G	$10^8 D_D^b$	$10^8 D_C^b$	D_C/D_D
4.4	9	2.7	0.22	0.08

^a cm³ (STP) cm cm⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ at $p_{O_2} = 667$ Pa; ^b cm² s⁻¹

3.4 氧在 CoP 复合膜中的扩散系数

P_{O_2} 对 p_{O_2} 依赖性的实验数据可用式(2)分

析,即 P_{O_2} 对 $1/(1 + K_{app} p_{O_2})$ 作图,得图 4.

从图 4 看出, P_{O_2} 与 $1/(1 + K_{app} p_{O_2})$ 呈线性关系,根据直线的截距和斜率分别计算求得 D_D 和 D_C ,结果列于表 2. D_D 代表氧通过基体聚合物的扩散, D_C 代表氧通过 CoP 的扩散,由于 CoP 与氧的络合与解络合过程需要时间,使它的值小于 D_D ,其与 D_D 的比值为 0.08,表明载体 CoP 与氧可逆地络合和解络合,有促进氧输送的作用.

REFERENCES

- Way J D, Noble R D. Membrane Handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, 1993. 833 ~ 866
- Nishihara H, Shimura T, Ohkubo M, Mutsuda N, Aramaki K. Adv Mater, 1993, 5: 752 ~ 757
- Nishide H, Tsuchida E. Polymer for gas separation. In: Toshima N, ed. Polymer for Gas Separation. New York: VCH Publishers, 1992. 183 ~ 219
- Nishide H, Chen X S, Tsuchida E. Functional Monomers and Polymers. In: Takemoto K, Ottenbrite R M, Kamachi M, ed. Functional Monomers and Polymers. New York: Marcel Dekker, 1997. 173 ~ 207
- Nishide H, Ohyanagi M, Okada O, Tsuchida E. Macromolecules, 1987, 20: 417 ~ 421
- Nishide H, Tsukahara Y, Tsuchida E. J Phys Chem, 1998, B102: 8766 ~ 8770
- Shentu Baoqing(申屠宝卿), Weng Zhixue(翁志学), Nishide Hiroyuki(西出宏之). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (5): 636 ~ 639
- Collman J P, Gagne R R, Reed C A, Halbert T R, Lang G, Robinson W T. J Am Chem Soc, 1975, 97: 1427 ~ 1439
- Nishide H, Tsuchida E. Macromolecules-metal complexes. In: Ciardelli F, Tsuchida E, Woehle D, ed. Macromolecules-Metal Complexes. Berlin: Springer-Verlag, 1996. 175 ~ 195
- Shentu Baoqing(申屠宝卿), Weng Zhixue(翁志学), Nishide Hiroyuki(西出宏之). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2003, (1): 103 ~ 107
- Biswas M, Mukherjee B. Adv Polym Sci, 1994, 115: 89 ~ 97
- Nishide H, Kawakami H, Suzuki T, Azechi Y, Tsuchida E. Macromolecules, 1990, 23: 3714 ~ 3718

DISSOLUTION AND DIFFUSION OF OXYGEN IN AND THROUGH POLY(OCTYL METHACRYLATE-*co*-VINYLMIDAZOLE)/COBALTPORPHYRIN COMPLEXED MEMBRANES

SHENTU Baoqing¹, WENG Zhixue¹, NISHIDE Hiroyuki¹

(¹ Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Department of Applied Chemistry, Waseda University, Tokyo 169-8555)

Abstract The dissolution and diffusion processes of oxygen in and through poly(octyl methacrylate-*co*-vinylimidazole)(OIm)/cobaltporphyrin complexed membranes were discussed. Facilitated oxygen transport through a polymer membrane containing *meso-a, a, a, a*-tetrakis(*o*-pivalamidophenyl) porphyrinatocobalt (CoP) as a fixed oxygen carrier was analyzed by a dual-mode transport model. It was found that CoP fixed in the solid membrane rapidly and reversibly bound with oxygen and the oxygen-binding equilibrium constants of CoP (K) was $14 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$. The oxygen absorption for the CoP-OIm membrane obeyed a Langmuir-type isotherm, while the nitrogen absorption showed a proportional increase with nitrogen pressure according to Henry's law. The physical solubility coefficient of oxygen (k_D) in the polymer matrix was calculated to be $4.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ according to the adsorption results. Oxygen permeability coefficients (P_{O_2}) of the OIm-CoP membranes steeply increased with a decrease in the pressure difference (p_{O_2}), while P_{O_2} for the control membrane composed of inactive (oxidized) Co(III)P was small and independent of p_{O_2} , indicating that the CoP carrier fixed in the membrane interacts with oxygen and facilitates oxygen transport. The facilitation factor (G) that indicates the degree of facilitated transport was 9. The ratio of the diffusion coefficient of oxygen for hopping between the fixed carriers (D_c) to the physical diffusion coefficient of oxygen through the matrix polymer (D_D) was 0.08.

Key words Poly(octyl methacrylate-*co*-vinylimidazole), Cobaltporphyrin, Complexed Membrane, Dissolution, Diffusion