

# 乙酰乙酸纤维素膜的手性传输性质研究

王涛<sup>1</sup>, 刘旭阳<sup>1</sup>, 刘冬青<sup>1</sup>, 尤蒙<sup>2\*</sup>, 孟建强<sup>1\*</sup>

(1. 天津工业大学 学部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 材料科学与工程学院, 天津 300387; 2. 河南师范大学 化学化工学院, 新乡 453007)

**摘要:** 选用价格较低且易得的微晶纤维素作为实验原料, 用酯交换法与乙酰乙酸叔丁酯反应, 通过控制反应时间制备不同取代度的乙酰乙酸纤维素(CAA), 并利用溶剂挥发法制备 CAA 膜. 通过<sup>1</sup>H NMR、FTIR、SEM 和 TGA 等测试 CAA 膜的化学结构、形貌和热稳定性. 使用渗析器测试 CAA 膜对 *D,L*-色氨酸的渗透拆分性质, 利用二元高压梯度高效液相色谱测试渗透液中 *D*-色氨酸和 *L*-色氨酸的浓度. 针对手性传输性质, 研究了不同取代度的 CAA 膜对 *D,L*-色氨酸的拆分机理. 研究发现, 低取代度的 CAA 膜有更好的手性拆分性能, 而高取代度的 CAA 膜由于接触水溶液后自由体积增大, 色氨酸容易通过渗透过膜, 分离性能降低. 经过对 CAA 膜对 *D*-色氨酸和 *L*-色氨酸的渗透、分配和扩散系数的分析可知, 高取代度的 CAA 膜的手性拆分性能主要是由扩散控制. 其中低取代度( $DS=0.57$ )的 CAA 膜的对映体过量百分比在 6 h 内保持 100%, 超过 6 h 略微下降, 之后趋于稳定. 本研究通过简单的调控 CAA 的取代度制备了具有一定拆分性能的手性分离膜, 为手性分离膜的设计提供了思路.

**关键词:** 手性分离; 乙酰乙酸纤维素膜; 酯交换反应; 手性传输性质; *D,L*-色氨酸

**中图分类号:** TQ028; TB324 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)05-0082-09

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.05.010

手性物质在自然界是普遍存在的, 如氨基酸、多肽、蛋白质等<sup>[1-2]</sup>. 手性分子通常以对映体形式存在, 就像人的左右手, 在结构上呈镜像关系且无法重叠. 手性分子在生命科学、药物等领域有着非常重要的作用, 由于空间结构的不同, 不同构型的手性药物的药理、生物活性表现出较大差异<sup>[3]</sup>, 例如, *L*-色氨酸(*L*-Trp)是生物和医药领域重要的氨基酸之一, 而 *D*-色氨酸(*D*-Trp)则是一种非蛋白质氨基酸, 常用于合成肽类抗生素<sup>[4]</sup>. 由于对映异构体之间分子式和化学结构相同, 物理和化学性质相似, 实现对映异构体的分离较为困难. 目前, 常用的手性分离方法包括结晶分离法<sup>[5]</sup>、动力学分离法<sup>[6]</sup>、色谱分离

法<sup>[7]</sup>和膜分离法<sup>[8]</sup>. 膜分离技术作为一种新型的分离方法, 具有分离纯度高、能耗低、无污染、易于连续操作等优点, 在手性拆分领域有着广阔的应用前景<sup>[9]</sup>.

纤维素等天然聚合物, 分子内部存在大量的手性空腔和手性位点, 在手性分离领域表现出巨大的潜力, 被用作色谱手性选择剂<sup>[10-12]</sup>. 但纤维素链内和链间的氢键形成高度有序的片层结构, 使纤维素不能熔融, 也不溶于大多数的溶剂, 很难直接制备成膜, 并且对膜拆分机理的研究也存在一定的困难<sup>[13]</sup>. 但是纤维素主链上的 3 个重复单元[羟基(C-6, C-2 和 C-3)]可以通过氧化、交联、醚化、酯化等

收稿日期: 2024-04-05; 修改稿收到日期: 2024-05-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(22075206)

第一作者简介: 王涛(1998-), 男, 山东滨州人, 硕士生, 从事改性膜对手性分子分离性能的研究. \* 通讯作者, 尤蒙,

E-mail: youmeng125@163.com; 孟建强, E-mail: jianqiang.meng@hotmail.com

引用本文: 王涛, 刘旭阳, 刘冬青, 等. 乙酰乙酸纤维素膜的手性传输性质研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 82-89.

Citation: Wang T, Liu X Y, Liu D Q, et al. Study of chiral transport properties of cellulose acetoacetate membranes[J].

Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(5): 82-89.

化学修饰来生产各种功能化纤维素衍生物<sup>[14]</sup>. 此外,纤维素及其衍生物的结构、取代基团均会对手性分子产生不同的分离效果<sup>[15]</sup>,详细研究纤维素及其衍生物的结构和取代基团对手性分子的拆分机理,这对设计和制备高性能纤维素基手性分离膜具有重要意义<sup>[16]</sup>.

基于此,本研究选择乙酰乙酸叔丁酯为取代剂,与微晶纤维素通过酯交换反应制备乙酰乙酸纤维素(CAA),通过改变反应时间调控 CAA 的取代度,从而制备出一系列不同取代度的 CAA. 然后通过溶剂挥发法制备 CAA 手性分离膜,并以 *D,L*-色氨酸为模型分子,研究不同取代度的 CAA 膜对 *D,L*-色氨酸的拆分性能. 同时,利用手性传输性质<sup>[17]</sup>,解释不同取代度的 CAA 膜的分离机理.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及仪器

药品与试剂:微晶纤维素(MC),粒径 50  $\mu\text{m}$ ,上海泰坦科技有限公司;乙酰乙酸叔丁酯(*t*-BAA),分析纯,上海泰坦科技有限公司;无水氯化锂(LiCl),分析纯,天津市光复精细化工研究所;无水甲醇,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;无水甲醇,色谱级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇,色谱级,天津市科密欧化学试剂有限公司;甲酸铵,分析纯,上海泰坦科技有限公司.

## 1.2 实验过程

### 1.2.1 改性纤维素膜的制备

首先用 DMAc/LiCl 体系将微晶纤维素溶解,然后加入乙酰乙酸叔丁酯,通过酯交换反应将乙酰乙酸基团接枝到纤维素链上,具体反应过程如图 1 所示. 先将 3 g 微晶纤维素放入四口烧瓶中,随即加入 90 g DMAc,将油浴锅温度调节至 130  $^{\circ}\text{C}$ ,机械搅拌 2 h;然后将温度调节至 100  $^{\circ}\text{C}$ ,待温度稳定后,加入 7 g 无水 LiCl 继续搅拌 1 h,得到质量分数为 3% 的微晶纤维素溶液,自然冷却过夜.

将溶解好的微晶纤维素溶液在氮气氛围下升温至 110  $^{\circ}\text{C}$ ,开始缓慢滴加乙酰乙酸叔丁酯 25 mL,滴加完毕后继续搅拌,待反应停止后自然冷却至室温. 将冷却后的溶液逐滴滴加到无水甲醇中沉淀洗涤 3 次,去除溶液中未反应的乙酰乙酸叔丁酯和反应生成的叔丁醇以及 DMAc. 将沉淀产物在 60  $^{\circ}\text{C}$  真空烘箱中干燥 12 h,得到固体 CAA. 通过改变反应时间来控制 CAA 的取代度,如果反应时间太短,乙酰乙酸基团接枝到纤维素上的量太少,CAA 无法溶解,所以控制反应时间为 1、3、5、7 h,制备不同取代度的 CAA.

用溶剂挥发法制备不同取代度的 CAA 膜. 称取干燥的 CAA,加入 DMAc,在 60  $^{\circ}\text{C}$  下溶解成质量分数为 4% 的澄清透明溶液,将溶液放入培养皿中,在 80  $^{\circ}\text{C}$  的鼓风烘箱中烘干,得到厚度大约在 100  $\mu\text{m}$  的均匀的透明薄膜,将膜放在密封袋中储存待用. 测试前先将 CAA 膜放在纯水中浸泡 1 h.

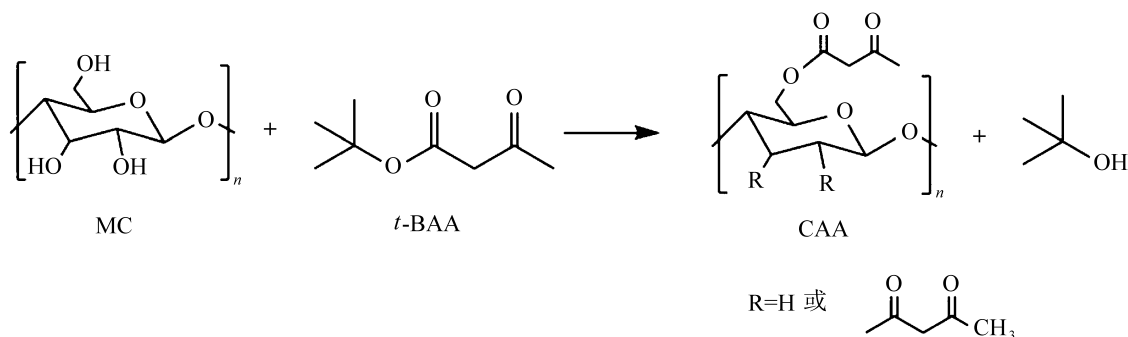


图1 CAA 合成过程

Fig. 1 CAA synthesis process

### 1.2.2 CAA 膜分离 *D,L*-色氨酸的测试方法

将 CAA 膜裁剪成大小合适的圆片,夹在渗析器圆形孔洞中间,左侧放质量浓度为 0.2 g/L 的 *D,L*-色氨酸溶液,右侧放纯水. 以浓度差为驱动力,25  $^{\circ}\text{C}$  恒温条件下,每隔 2 h 取 1 次纯水侧的渗透

液,始终保持两侧液面持平,防止渗析器两侧产生压力差进而影响测试结果. 测试装置如图 2 所示. 将右侧取出的渗透液提前用 0.22  $\mu\text{m}$  的疏水滤膜过滤,利用液相色谱测试渗透液中 *D,L*-色氨酸的浓度,计算对映体过量百分比<sup>[18-19]</sup>(e. e. %).

$$e. e. \% = \frac{C_1 - C_2}{C_1 + C_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $C_1$ 、 $C_2$  是  $L$ -色氨酸和  $D$ -色氨酸某一时刻在液相色谱中的峰面积。



图 2 手性拆分透析器装置图

Fig. 2 Diagram of chiral separation dialyzer test device

根据测得色氨酸浓度随时间的变化曲线,通过式(2)计算得到色氨酸的渗透系数( $P$ )<sup>[20]</sup>.

$$\ln\left[1 - \frac{2C_R}{C_D}\right] = -\frac{2AP}{Vl} \quad (2)$$

式中:  $C_R$  是色氨酸  $t$  时刻的质量浓度, g/L;  $C_D$  是原料侧起始质量浓度, g/L;  $A$  是有效的膜面积 (1.77 cm<sup>2</sup>);  $V$  是透析器腔的体积, mL;  $l$  是膜的厚度,  $\mu\text{m}$ ;  $t$  是渗透时间, s.

色氨酸分配系数( $K$ )定义为膜内部色氨酸浓度( $C_p$ )与原溶液中色氨酸的浓度( $C_s$ )之比. 将膜浸泡在 0.2 g/L 色氨酸水溶液中 72 h, 将膜取出后, 通过液相色谱测试吸附前后色氨酸的浓度, 通过式(3)计算得到色氨酸的分配系数  $K$ <sup>[21-22]</sup>. 根据式(4)计算得到色氨酸的扩散系数( $D$ ):

$$K = C_p / C_s \quad (3)$$

式中:  $C_p$  是膜内部色氨酸浓度,  $C_s$  是原溶液中色氨酸的浓度.

$$D = P / K \quad (4)$$

膜的平衡水吸收为被膜吸收的水含量, 根据式(5)计算得到:

$$\text{Water uptake} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \quad (5)$$

式中:  $m_1$  是泡水后擦干表面后湿膜的质量,  $m_2$  是干膜的质量.

根据阿基米德定律计算膜的密度( $\rho_p$ ), 将干燥的膜放在带有密度配件的天平上称其在空气中的质量( $m_A$ ), 然后称取膜放在辅助液体中(正己烷,  $\rho_0 = 0.659 \text{ g/cm}^3$ )的质量( $m_B$ ), 根据式(6)计算膜的密度:

$$\rho_p = \frac{m_A}{m_A - m_B} \rho_0 \quad (6)$$

假设聚合物和水具有理想的混合行为, 水的体积分数( $V_{H_2O}$ )可以根据膜的平衡水吸收和密度计

算, 且水的体积分数等于吸收系数或溶解系数( $K_w$ ), 计算公式如式(7)<sup>[21]</sup>所示.

$$V_{H_2O} = \frac{\frac{m_1 - m_2}{\rho_{H_2O}}}{\frac{m_1 - m_2}{\rho_{H_2O}} + \frac{m_2}{\rho_p}} = K_w \quad (7)$$

### 1.2.3 液相色谱分离方法概述

色谱柱采用 InfinityLab-Poroshell 手性 T 柱(安捷伦, 4.6 mm×150 mm, 2.7  $\mu\text{m}$ ), 手性固定相为替考拉丁, 测试时流动相流速为 0.5 mL/min, 检测波长 280 nm, 柱箱温度 45  $^{\circ}\text{C}$ , 样品进样量 1  $\mu\text{L}$ . 二元高压梯度高效液相色谱测试条件如下: 过渡相由色谱级无水乙醇和纯水按照 3:7 的比例混合后充分搅拌; 流动相由色谱级无水乙醇和 50 mmol/L、pH=3.6 的甲酸铵水溶液按照 3:7 的比例混合后充分搅拌; 所有溶液提前用 0.22  $\mu\text{m}$  的疏水微孔滤膜过滤, 并超声 10 min 去除气泡, 以减少测试误差.

### 1.3 测试与表征

CAA 的化学结构用液体核磁共振波谱(<sup>1</sup>H NMR, 德国 Bruker 公司)和傅里叶变换红外光谱(FTIR, Nicolet iS50, 美国 Thermofisher 公司)表征. 根据<sup>1</sup>H NMR 计算得到 CAA 的取代度<sup>[22]</sup>. 膜表面和断面形貌用冷场发射扫描电子显微镜(SEM, Regulus 8100, 日本日立公司)观察. 膜表面亲疏水性用全自动接触角测量仪(DSA 30S, 德国 Kruss 公司)表征. 膜的热稳定性用热重分析仪(TGA, 德国 Netzsch 公司)测试. 膜的机械性能用精密万能拉伸机测试. 用二元高压梯度高效液相色谱(LS, 日本岛津公司)来测定渗透液中  $D$ -色氨酸和  $L$ -色氨酸的浓度.

CAA 上乙酰乙酸基团的取代度  $DS$  的计算方法如式(8)所示.

$$DS = \frac{I_1 \times 7}{I_2 \times 3} \quad (8)$$

式中:  $I_1$  为乙酰乙酸甲酯的积分值;  $I_2$  为无水葡萄糖环主链的积分值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜表面化学成分分析

使用<sup>1</sup>H NMR 和 FTIR 来分析 CAA 的化学结构. 结果如图 3 所示. 从<sup>1</sup>H NMR 谱图[图 3(a)]中可以看出,  $\delta = 3.56, 2.10 \sim 2.45 \text{ ppm}$  范围内的信号归因于乙酰乙酸的亚甲基和甲基;  $\delta = 3.5 \sim 6.0$

ppm 属于无水葡萄糖环的主干. 这表明 CAA 已成功制备. CAA 取代度的变化如表 1 所示,从表 1 中可以看出,随着反应时间的增加,CAA 取代度逐渐增大. 从 FTIR 谱图[图 3(b)]中可以看出,与 MC 对应,CAA 在  $1\,700\sim1\,760\text{ cm}^{-1}$  出现  $\text{C}=\text{O}$  的

2 个伸缩振动峰,再次表明 CAA 成功制备.

表 1 乙酰乙酸纤维素取代度变化

Table 1 Changes in cellulose acetoacetate degree of substitution

CAA 合成反应时间/h	1	3	5	7
取代度	0.57	0.61	0.74	0.94

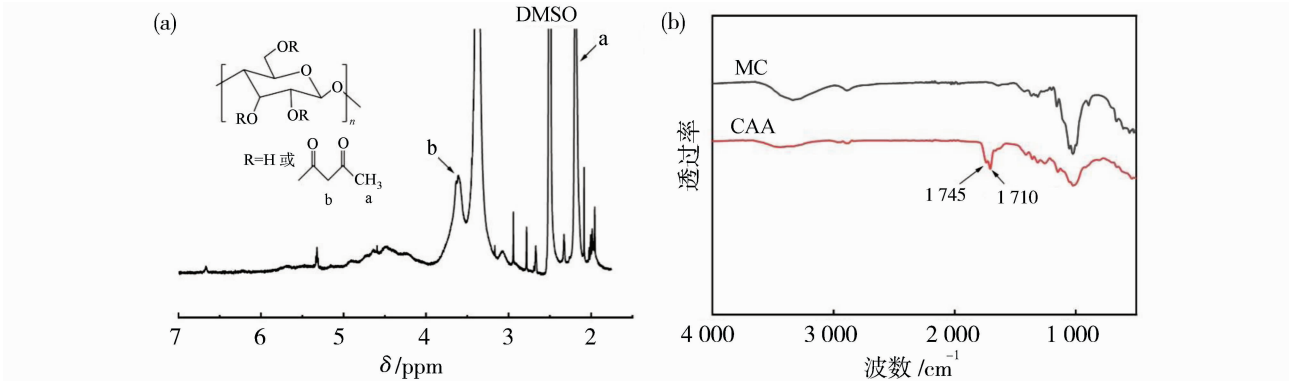


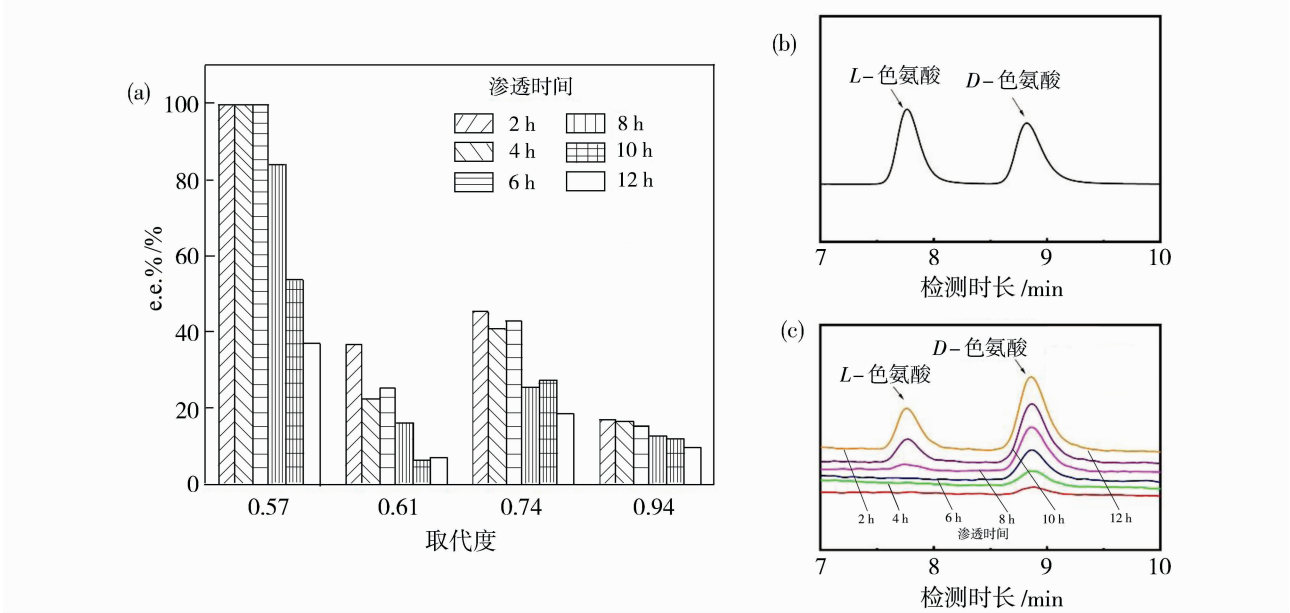
图 3 CAA 的<sup>1</sup>H NMR(a)和 FTIR(b)

Fig. 3 <sup>1</sup>H NMR(a) and FTIR (b) profiles of CAA

2.2 CAA 膜对 D,L-色氨酸的手性拆分性能分析

e. e. %是评价膜对 D,L-色氨酸手性拆分性能的重要指标. 图 4(a)为不同取代度的 CAA 膜对 D,L-色氨酸分离的 e. e. %值变化图,从图 4(a)中可以看出随着取代度的增加,CAA 膜的 e. e. %呈现下降趋势,主要是因为随着接枝的乙酰乙酸基团含量

的增加,纤维素主链上脱水葡萄糖环的手性螺旋空腔和分子间氢键遭到破坏,减少了对 L-色氨酸的识别选择性. 取代度越低,纤维素的手性识别位点越多,CAA 膜对 D, L-色氨酸的手性拆分性能越好;在同一取代度下,随着渗透时间的增加,CAA 膜的 e. e. %值先保持稳定再逐渐减小,原因是随着时间



(a) 不同取代度的 CAA 膜在不同渗透时间的 e. e. %; (b) D,L-色氨酸原料液的 HPLC 色谱图; (c) CAA 膜(DS=0.57)在不同渗透时间下渗透液的 HPLC 色谱图

图 4 CAA 膜的手性分离性能

Fig. 4 The chiral separation performance of the CAA membranes

的增加,CAA 膜内对 *D,L*-色氨酸的手性识别位点逐渐达到饱和,导致选择性降低. 低取代度( $DS=0.57$ )的 CAA 膜,在前 6 h 对 *D,L*-色氨酸的 e. e. % 接近 100%,表现出了一定的手性拆分性能. 图 4(b)、4(c)是  $DS=0.57$  时原液和不同时间下渗透液在液相色谱中的峰面积变化. 从图 4(c)中可以看出在前 6 h 内 *L*-色氨酸的峰面积接近于 0,超过 6 h 后 *L*-色氨酸和 *D*-色氨酸的峰面积逐渐增大,使 *D*-色氨酸和 *L*-色氨酸均透过膜,降低膜的选择性,这一结果与图 4(a)中 e. e. % 变化相对应. 通过对不同取代度的 CAA 膜对 *D,L*-色氨酸的手性拆分性能研究,发现 CAA 膜的手性选择性主要依赖于纤维素本身的手性识别行为,CAA 膜与色氨酸分子之间存在氢键、 $\pi-\pi$  和静电等相互作用<sup>[23-24]</sup>,使 CAA 膜对 *D,L*-色氨酸表现出一定的手性拆分性能. 但是 CAA 膜上的乙酰乙酸基团是一个吸电子基团,会降低纤维素主链上的电子云密度,减弱其与色氨酸之间的相互作用,进而影响其手性拆分性能,所以低取代度的 CAA 膜表现出良好的分离效

果,而高取代度的 CAA 膜的分离性能较差.

为了确定膜对 *D,L*-色氨酸手性拆分,计算了不同取代度的 CAA 膜对 *D*-色氨酸和 *L*-色氨酸的渗透系数、分配系数、扩散系数<sup>[25-26]</sup>,分析了 CAA 膜对 *D,L*-色氨酸的手性拆分机理. 图 5(a)为不同取代度的 CAA 膜的水吸收系数,可以看出,随着取代度的升高,膜的水吸收系数逐渐增大,说明膜的自由体积逐渐增加<sup>[20]</sup>. 对于致密聚合物膜来说,膜的水吸收与自由体积呈正相关关系,即高的水吸收具有高的自由体积. 所以,进一步绘制了不同取代度下 CAA 膜中色氨酸的渗透系数、分配系数、扩散系数与水吸收系数的关系图,如图 5(b)~5(d)所示. 图 5(b)为 CAA 膜对 *D*-色氨酸和 *L*-色氨酸的渗透系数变化图,其中 CAA 膜( $DS=0.57$ )对 *L*-色氨酸的渗透系数是根据渗透时间 6~12 h 内的数据计算的,因为在渗透前期,没有 *L*-色氨酸渗透过膜,其渗透系数为 0. 从图 5(b)中可以看出,*D*-色氨酸在膜内的渗透系数随着取代度的增加整体呈上升趋势,这是因为随着乙酰乙酸基团的不断反应,CAA 膜的

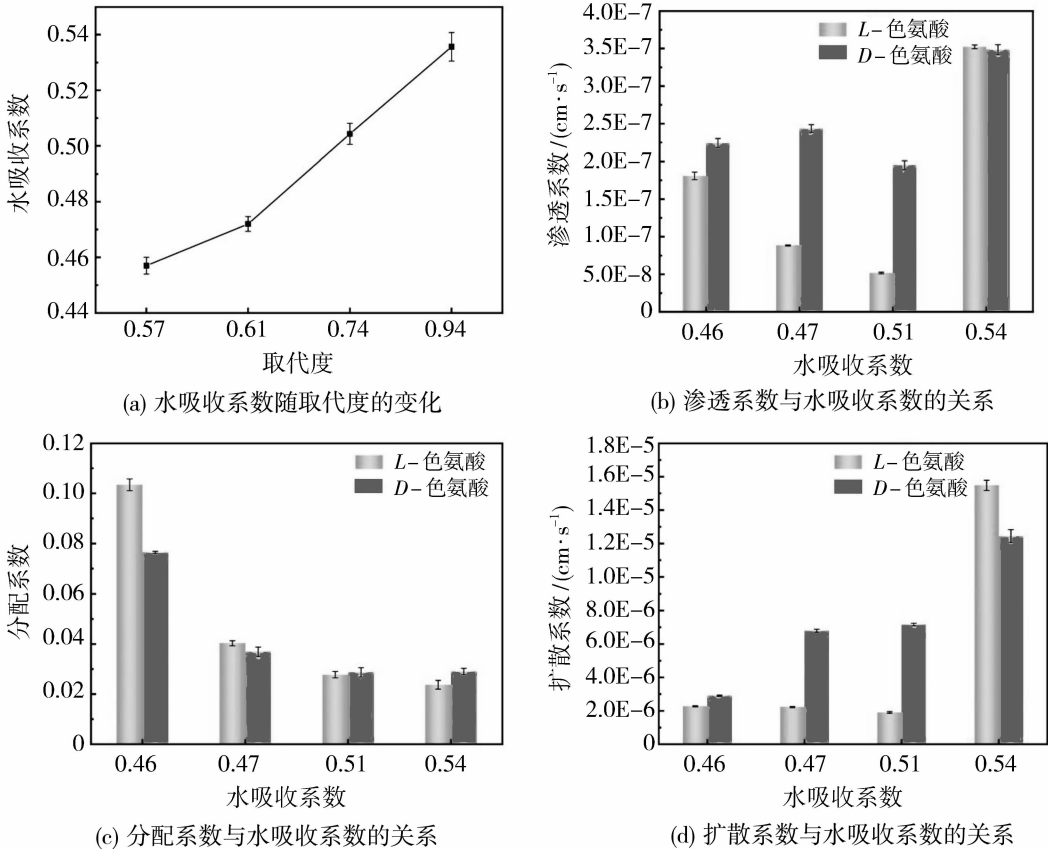


图 5 CAA 膜对 *D*-色氨酸和 *L*-色氨酸的传输数据  
Fig. 5 The transport data of *D*-Try and *L*-Try for the CAA membranes



分子之间的氢键相互作用被破坏,链段之间的自由体积增大,使得色氨酸分子更容易渗透过膜,所以渗透系数整体呈上升趋势。 $D$ -色氨酸在膜内渗透的比 $L$ -色氨酸快,说明CAA膜对 $D,L$ -色氨酸具有一定的拆分能力,但是在高取代度下, $D$ -色氨酸和 $L$ -色氨酸渗透系数趋于一致,一方面是因为接枝的乙酰乙酸基团破坏了葡萄糖环的分子内氢键,降低了纤维素链基于氢键的手性识别作用,另一方面是膜溶胀使得分子间隙增大,导致色氨酸与手性位点的接触的作用力减弱,从而导致拆分性能下降。图5(c)是分配系数与水吸收系数关系图。对于低水吸收系数的CAA膜( $DS=0.57$ ) 在渗透的前6 h,对 $D$ -色氨酸和 $L$ -色氨酸的分配系数相差较大,膜主要靠吸附来分离手性分子,随着渗透时间的延长,吸附达到饱和,膜的选择性降低;而高水吸收系数的CAA膜( $DS>0.57$ )对 $D,L$ -色氨酸的分配系数降低,并且对 $D$ -色氨酸和 $L$ -色氨酸的分配系数的差别也在减少,主要是因为较高的水吸收使膜发生溶胀,降低了纤维素链与色氨酸的氢键作用力。随着水吸收系数增大,色氨酸的扩散速率逐渐增大,主要是因为随着取代度增大,分子间链段堆积被破坏,使链段间隙增大,导致扩散系数增加。同时,膜对 $D$ -色氨酸和 $L$ -色氨酸的扩散系数相差较大,说明高取代度的CAA膜对 $D,L$ -色氨酸的分离主要靠扩散来控制;因此,低取代度的CAA膜对 $D,L$ -色氨酸的拆分主要依靠吸附来控制,而高取代度的CAA膜的手性拆分性能主要由扩散控制。

### 2.3 膜表面形貌分析

采用SEM观察了CAA膜的微观形貌。如图6所示,在放大10 000倍下,CAA膜的表面和断面均是光滑致密的,表面没有出现气孔,断面没有分层,是因为CAA膜采用溶剂挥发法成膜,不存在相转化过程,所制得的膜为致密膜。CAA膜的厚度在60  $\mu\text{m}$ 左右。其他取代度的CAA膜具有类似的膜结构。

### 2.4 膜表面物理化学性质分析

用全自动接触角测试仪测量了不同取代度的CAA干膜的水接触角,分析CAA膜表面的亲疏水性,结果如图7所示。从图7中可以看出,随着取代度的增加,CAA膜的水接触角逐渐降低,表明CAA膜越来越亲水,越容易吸附水,这也进一步说明了 $Kw$ 值会随着取代度的增加越来越大,膜亲水性增

加,使CAA膜能够吸收更多的水分而发生溶胀,增大膜的自由体积,增加 $D,L$ -色氨酸的渗透系数、扩散系数。

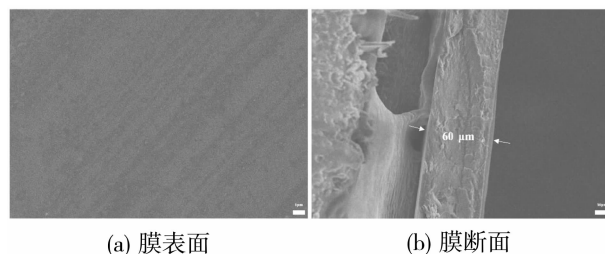


图6 CAA膜的SEM图( $DS=0.57$ )

Fig. 6 SEM images of CAA membrane ( $DS=0.57$ )

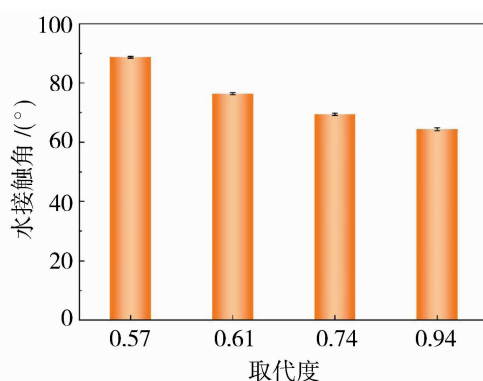


图7 不同取代度的CAA膜表面水接触角变化

Fig. 7 Surface water contact angle of CAA membranes with different degrees of substitution

用热重分析仪分析聚合物的热稳定性,结果如图8所示。从图8中可以看出,MC在260  $^{\circ}\text{C}$ 左右开始分解,具有较好的热稳定性。而接枝乙酰乙酸基团后,CAA的热分解温度降低,且随着取代度的增加,热分解温度逐渐升高,这说明乙酰乙酸取代纤维素后破坏了纤维素原有的结构,使得纤维素热稳定性降低,然后随着乙酰乙酸含量的进一步增加,热稳定性逐渐提高,热分解温度上升。在高取代度下使CAA膜仍能保持较好的热稳定性。

机械性能对膜的长期稳定性具有重要意义。用万能试验机测试CAA膜的应力-应变曲线,结果如图9所示。随着CAA膜取代度的增加,应力逐渐升高,膜的机械性能有所提高。这是因为CAA中乙酰乙酸基团含量的增多,增加了CAA膜结构的稳定性,所以应力逐渐增加;而应变呈现先上升后下降的趋势,在取代度小于0.74时,CAA中乙酰乙酸基团含量的增加有助于提高CAA膜的韧性,而当取代度超过0.74后乙酰乙酸基团含量的增加会使膜

结构更加稳定,使膜的应变有所减小.总体来说,CAA膜具有较高的机械性能,能够保证长期稳定的使用.

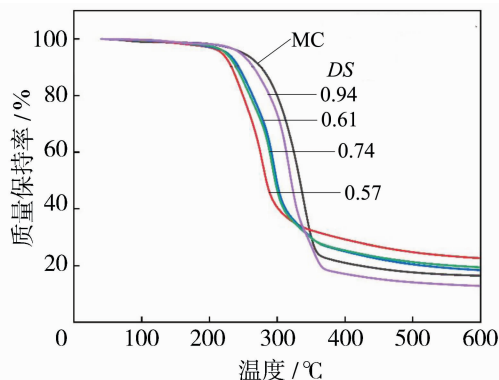


图8 MC和不同取代度CAA的热重曲线

Fig. 8 Thermogravimetric curves of MC and CAA with different degrees of substitution

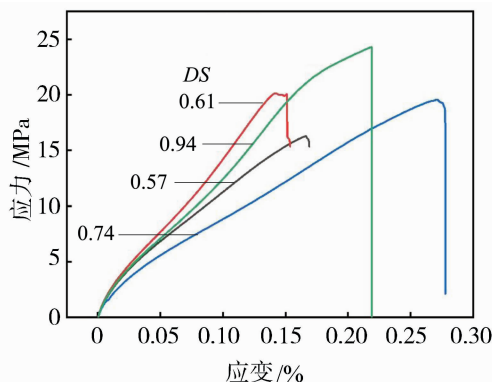


图9 不同取代度的CAA膜应力-应变曲线

Fig. 9 Stress-strain curves of CAA films with different degrees of substitution

### 3 结论

选用原材料丰富且价格低的MC,用乙酰乙酸叔丁酯对其进行改性,成功制备了一系列不同取代度的CAA,通过 $^1\text{H}$  NMR和FTIR证明了CAA成功合成.然后通过溶剂挥发法制备了CAA膜,研究了膜对D,L-色氨酸的手性拆分性能,证明取代度越低的CAA膜对D,L-色氨酸分离性能越好.利用手性传输性质等解释了CAA膜分离D,L-色氨酸的手性拆分原理,证实了CAA膜对D,L-色氨酸的分离性能主要由扩散控制;取代度为0.57的CAA膜在6 h内对D,L-色氨酸外表现出一定的分离性能,e.e.%可达100%.此外,制备的CAA膜具有优异的机械稳定性和热稳定性.通过简单地调控CAA

的取代度可以制备出具有一定拆分性能的手性分离膜.

### 参考文献:

- [1] Bégin J L, Jain A, Parks A, *et al.* Nonlinear helical dichroism in chiral and achiral molecules[J]. *Nat Photonics*, 2023, 17(1): 82–88.
- [2] Sanganyado E, Lu Z J, Fu Q G, *et al.* Chiral pharmaceuticals: A review on their environmental occurrence and fate processes[J]. *Water Res*, 2017, 124: 527–542.
- [3] Abram M, Jakubiec M, Kaminski K. Chirality as an important factor for the development of new antiepileptic drugs[J]. *Chem Med Chem*, 2019, 14(20): 1744–1761.
- [4] Lenz C, Sherwood A, Kargbo R, *et al.* Taking different roads; L-Tryptophan as the origin of psilocybe natural products [J]. *Chem Plus Chem*, 2021, 86(1): 28–35.
- [5] Zeng L L, Peng X H, Peng L, *et al.* Green and efficient enantioseparation of amlodipine using a novel pairwise crystallization-circulating extraction coupling method aimed at in situ reuse of mother liquor[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 299: 121774.
- [6] Wang S Z, Shi T T, Fang Z, *et al.* Enzymatic kinetic resolution in flow for chiral mandelic acids[J]. *J Flow Chem*, 2022, 12(2): 227–235.
- [7] Lyu S, Ma C B, Cong H L, *et al.* Synthesis of 3,5-dichlorobenzene isocyanate-derived  $\beta$ -cyclodextrin and 3,5-dimethyl phenyl isocyanate-derived  $\beta$ -cyclodextrin chiral stationary phases and their applications in the separation of chiral compounds[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 294: 121147.
- [8] Liu T Q, Li Z, Wang J J, *et al.* Solid membranes for chiral separation: A review [J]. *Chem Eng J*, 2021, 410: 128247.
- [9] Cheng Q S, Ma Q, Pei H B, *et al.* Enantioseparation membranes: Research status, challenges, and trends [J]. *Small*, 2023, 19(20): 2300376.
- [10] Jiang Y D, Zhang J H, Xie S M, *et al.* Chiral separation of D,L-tyrosine through nitrocellulose membrane [J]. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124(6): 5187–5193.
- [11] 金雪宁. 多糖基手性复合材料用于氨基酸对映体的识别及分离[D]. 兰州:西北师范大学, 2023.
- [12] 赵慧玲. 纤维素的手性分离特性研究[D]. 昆明:云南师范大学, 2016.

- [13] Yang W S, Mei Z K, Feng S, *et al.* Cellulose nanocrystal preparation via rapid hydrolysis of wood cellulose fibers using recyclable molten ferric chloride hexahydrate[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2023, 11(27): 10172–10182.
- [14] Yu C, Yin B H, Wang Y, *et al.* Advances in membrane-based chiral separation[J]. Coord Chem Rev, 2023, 495: 215392.
- [15] Higuchi A, Tamai M, Ko Y A, *et al.* Polymeric membranes for chiral separation of pharmaceuticals and chemicals[J]. Polym Rev, 2010, 50(2): 113–143.
- [16] Xie R, Chu L Y, Deng J G. Membranes and membrane processes for chiral resolution[J]. Chem Soc Rev, 2008, 37(6): 1243–1263.
- [17] Ke J, Yang K, Bai X P, *et al.* A novel chiral polyester composite membrane: Preparation, enantioseparation of chiral drugs and molecular modeling evaluation[J]. Sep Purif Technol, 2021, 255: 17717.
- [18] Flores-López L Z, Caloca J, Rogel-Hernández E, *et al.* Development of an enantioselective membrane from cellulose acetate propionate/cellulose acetate, for the separation of trans-stilbene oxide[J]. Cellulose, 2014, 21(3): 1987–1995.
- [19] Keating J J, Bhattacharya S, Belfort G. Separation of *D*, *L*-amino acids using ligand exchange membranes [J]. J Membr Sci, 2018, 555: 30–37.
- [20] Zhang C C, Chen S, Hu L N, *et al.* Elevating the water/salt selectivity of polybenzimidazole to the empirical upper bound of desalting polymers by marrying *N*-substitution with chlorination [J]. Polymer, 2022, 261: 125419.
- [21] Hu L N, You M, Meng J Q. Chlorination as a simple but effective method to improve the water/salt selectivity of polybenzimidazole for desalination membrane applications[J]. J Membr Sci, 2021, 638: 119745.
- [22] Liu H C, Rong L D, Wang B J, *et al.* Facile synthesis of cellulose derivatives based on cellulose acetoacetate [J]. Carbohydr Polym, 2017, 170: 117–123.
- [23] Wan M J, Zheng Y C, Dai X M, *et al.* Click chemistry for the preparation of  $\beta$ -cyclodextrin grafting uniform spherical covalent organic framework materials for chiral separation[J]. Chem Mater, 2023, 35(2): 609–616.
- [24] Qiu X, Chen W B, Chen Y T, *et al.* Separation of chiral drugs through dual chiral ionic liquid functionalized composite membrane and study on chiral recognition mechanism[J]. J Membr Sci, 2023, 687: 122087.
- [25] Higuchi A, Tamai M, Ko Y A, *et al.* Polymeric membranes for chiral separation of pharmaceuticals and chemicals[J]. Polym Rev, 2010, 50(2): 113–143.
- [26] 谢禹杰, 藏 雨, 王建军, 等. 含薄荷酯的手性共轭微孔聚合物混合基质膜的制备及其对映体拆分性能[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(2): 78–88.

## Study of chiral transport properties of cellulose acetoacetate membranes

WANG Tao<sup>1</sup>, LIU Xuyang<sup>1</sup>, LIU Dongqing<sup>1</sup>,  
YOU Meng<sup>2</sup>, MENG Jianqiang<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

2. Henan Normal University, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinxiang, 453007, China)

**Abstract:** In this study, the less expensive and readily available microcrystalline cellulose was chosen as the experimental raw material, and the reaction of tert-butyl acetoacetate with ester exchange method was used to prepare cellulose acetoacetate (CAA) with different degrees of substitution by controlling the reaction time, and the solvent evaporation method was used to obtain the CAA membrane. The chemical structure, morphology and thermal stability of CAA membranes were tested by <sup>1</sup>H NMR, FTIR, SEM and TGA. The permeation splitting property of CAA membranes for *D*, *L*-tryptophan was tested using a dialyser, and the concentration of *D*-tryptophan and *L*-tryptophan in the permeate was tested using binary high-pressure

(下转第 99 页)



## Preparation of KAUST-8 membranes by hydrothermal secondary growth method for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation

Asad Sharif, WANG Hongbo, LU Jinming, YANG Jianhua, LIU Yi

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Institute of Adsorption and Inorganic Membrane, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** KAUST-8 nanosheets exhibit high surface area and pore volume, leading to exceptional CO<sub>2</sub> adsorption due to Al metal sites. In this study, polycrystalline KAUST-8 membranes were developed using a hydrothermal secondary growth technique on coarse microporous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube supports, employing aluminum oxide and nickel nitrate precursors. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was to control the growth of inorganic pillar [AlF<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup> and Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O for its enhanced solubility of precursor nickel sources, to form Ni(II)-pyrazine square grids which reacted with the pillar to grow KAUST-8 crystals. Additionally, water was used as a solvent to promote membrane growth. Moreover, the synthesis conditions of reactant concentration, time, temperature, and effects of solvents were explored. The resulting optimized KAUST-8 membrane demonstrated H<sub>2</sub> permeance rate of  $1.27 \times 10^{-7}$  mol/(m<sup>2</sup> · s · Pa) (at 25 °C and 0.1 MPa) and ideal selectivity of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> of 19.3.

**Key words:** CO<sub>2</sub> separation; KAUST-8 membranes; fluorinated MOF membranes; hydrothermal synthesis; H<sub>2</sub> purification

(上接第 89 页)

gradient high-performance liquid chromatography (HPLC). The mechanism of *D,L*-tryptophan splitting by CAA membranes with different degree of substitution was investigated with respect to the chiral transport property. It was found that CAA membranes with low substitution degree had better chiral splitting performance, while CAA membranes with high substitution degree had lower separation performance due to the increase of free volume after contacting with aqueous solution, and the tryptophan could easily pass through the permeation periplasm. After analysing the permeation, partitioning and diffusion coefficients of *D*-tryptophan and *L*-tryptophan, it was concluded that the chiral splitting performance of CAA membranes with high substitution degree was mainly controlled by diffusion. The enantiomeric excess percentage of CAA membranes with low substitution degree (*DS*=0.57) remained 100% for 6 h, decreased slightly beyond 6 h, and then stabilised. In this study, chiral separation membranes with certain splitting performance were prepared by simply modulating the substitution degree of CAA, which provides ideas for the design of chiral separation membranes.

**Key words:** chiral separation; cellulose acetoacetate membrane; ester exchange reaction; chiral transport properties; *D,L*-tryptophan