

北京化工大学

本科毕业论文

论文题目： 改性纤维素膜及其手性拆分研究

学院名称：

专业：

班级：

学生姓名

学号：

导师姓名：

日期：

诚信申明

本人申明：

所呈交的学位论文，是本人在老师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果，除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

本人签名：

年 月 日

毕业论文（设计）任务书

论文（设计）题目： 改性纤维素膜及其手性拆分研究

学院： 专业 制药工程 班级：

学生： 指导教师（含职称）： 专业负责人 郑国钧

1. 论文（设计）的主要任务及目标

找到乙酰化固定化环糊精纤维素透析膜的最佳制膜条件,并分析膜的性能
找到能对外消旋布洛芬起到很好拆离效果的膜及其分离条件,所研制的膜材料能很好的分离外消旋布洛芬,且膜的重现性好。

寻找一种制备兼备高选择性和高通量的渗透汽化膜

2. 论文（设计）的基本要求和内容

1) 用单因素分析法来考察单个因素有关对膜分离效果的影响

2) 初步研制出能很好拆分外消旋布洛芬的膜材料

3) 找到兼备具有高选择性和高通量的丁醇渗透汽化膜

3. 主要参考文献

[2]谢锐,褚良银,曲剑波.手性膜的研究与应用新进展.现代化工,2004,24(4):15-18

[6]董文国,张敏莲,刘铮.分子印迹技术及其在生物化工领域的应用现状与展望.化工进展.2003,22:683-688

[8]汪海东,褚良银,陈文梅,谢锐,巨晓洁等.环糊精在对映体分离中的研究进展.过滤与分离.2004,14(4):1-4

[12]童灿灿,杨立荣,吴坚平.丙酮丁醇发酵分离耦合技术的研究进展[J]化工进展,2008,27(11):1782-1786.

4. 进度安排

	设计（论文）各阶段名称	起 止 日 期
1	文献综述与实验前准备	2011.9——2012.2中旬
2	用单因素法考察单个因素影响	2012.2中旬——2012.4中旬
3	验证膜材料的性能和分离效果	2012.4下旬——2008.5中旬
4	撰写论文和完成答辩	20012.5中旬——20012.6

改性纤维素膜及其手性拆分研究

摘要

醋酸纤维素（Cellulose Acetate, 简称 CA）是一种被工业上使用广泛、性能优越的膜材料，具有许多其他膜材料所不具有的优点，如，较好的通透性能、较高的选择性等。 β -环糊精（ β -Cyclodextrin, 简称 β -CD）分子的外缘具有亲水性，内腔具有疏水性，它能够通过输水疏水作用力和范德华力捕捉目标物质，其在分离领域有很大的运用前景。本研究制备了醋酸纤维素接枝 β -环糊精的分离膜，并且进行了对手性物质——外消旋布洛芬分离纯化，旨在找到一种具有特异功能基团的分离膜。主要工作内容如下：在 CA 与 β -CD 接枝共聚物制备的工艺研究中，本课题研究了 CA/ β -CD、CA/HDI（交联剂）的质量比以及所使用催化剂的种类和用量等因素对接枝率的影响。实验结果表明 CA/ β -CD=1.125 g · g⁻¹, HDI/CA=0.35 g · g⁻¹, 催化剂的质量分数为 0.18%，催化剂为二月桂酸二异丁基锡时，所制备得到的 CA- β -CD 共聚物的接枝率达到最高的 26.47 %。CA- β -CD 膜对外消旋布洛芬的手性拆分的研究中，本课题研究了共聚物接枝率、制备膜浓度以及模板分子浓度对外消旋布洛芬手性拆分效果的影响。确定最佳条件：以 N,N 二甲基甲酰胺为溶剂，共聚物接枝率越高，铸膜液浓度为 14%、模板分子浓度为 10%时，所制备得到的分离膜能够对外消旋布洛芬起到很好的拆分效果。

丁醇不仅是一种工业上广泛使用的化工原料，而且近来的研究表明，丁醇还是一种性能优越的新型的生物燃料。本课题致力于制备具有高选择性和较高通量的渗透汽化膜，并且进行了丁醇渗透汽化的模拟实验。主要研究内容如下：以乳液聚合的方法制备有机/无机渗透汽化膜进行丁醇分离性能的研究，以聚二甲基硅氧烷直接乳化成膜或成单体聚合成膜，通过模拟丁醇发酵液的组分，研究所制备渗透汽化膜的分离效果。

关键词：醋酸纤维素， β -环糊精，膜分离，渗透汽化

THE MODIFICATION AND CHIRAL SEPRATION OF CALLULOSE MEMBRANE AND PREPARRATION

ABSTRACT

Cellulose Acetate (CA) is a good membrane material, which has high selectivity, large water permeability and simple process. β -cyclodextrin (β -CD) has been used extensively in separation science due to its hydrophilic surface and hydrophobic cavity. In this study, grafting β -CD copolymers (CA-g- β -CD) were synthesized by two-step reactions. CA-g- β -CD membrane was prepared to separate ibuprofen (PU) and The main results are as follows: Synthesized cellulose acetate grafting β -cyclodextrin copolymers. Some influential parameters on graft yield, including β -CD/CA mass ratio, cross-linking agent (HDI)/CA mass ratio and catalyst type and mass fraction were investigated. Under the optimum conditions of β -CD/CA mass ratio 1.125g/g, HDI/CA mass ratio 0.35g/g, dibutyl tin dilaurate mass fraction 0.18%, the graft yield was 26.47%. Separation of puerarin from crude pueraria flavonoid by CA-g- β -CD membrane. Some parameters on puerarin purity including β -CD graft yield, polymer concentration of cast solution were investigated. Under optimum conditions of β -CD graft yield 24.21%, polymer concentration 14%, The preparation of the membranes can play a very good separation and purification effect of ibuprofen film. Butanol fermentation pervaporation separation process research and made some research results.

Butanol is not only widely used on an industrial raw material and recent studies have shown that butanol or a superior performance of a new type of biofuel. This topic is committed to preparation with high selectivity and high flux pervaporation, and butanol pervaporation simulation. The main contents are as follows: the emulsion polymerization method for preparation of organic / inorganic pervaporation performance butanol separation polydimethylsiloxane emulsion film or into monomer polymerization film, by simulating the butanol fermentation liquid components, the Institute for preparation of membranes for pervaporation separation.

KEY WORDS: CA , g- β -CD, membrane separation

目 录

第 1 章 文献综述.....	
第 1.1 节 手性化合物及其拆分意义	
1.1.1 手性.....	
1.1.2 手性拆分的民生价值和商业价值	
第 1.2 节 手性化合物的拆分方法.....	
1.2.1 结晶法.....	
1.2.2 化学拆分	
1.2.3 酶法拆分	
1.2.4 色谱拆分	
第 1.3 节 膜拆分技术.....	
1.3.1 液膜拆分技术	
1.3.2 固膜拆分技术	
1.3.3 聚合物本省具有手性识别位点的材料制成的膜.....	
1.3.4 通过添加手性选择剂（一般为聚合物）制成的膜.....	4
第 1.4 节 分子印迹技术的简介.....	
1.4.1 分子印迹技术原理	
1.4.2 利用分子印迹技术制成的膜.....	
第 1.5 节 膜分离领域中 β -CD 的应用	
1.5.1 β -环糊精（CD）	
1.5.2 β -CD 的应用	

第 1.6 节 丁醇的渗透汽化.....	
1.6.1 丁醇的简介	
1.6.2 丁醇的性质	
1.6.3 丁醇的用途	
1.6.4 丁醇的工业化生产技术及其存在的问题	
第 1.7 节 渗透汽化技术的简介.....	
1.7.1 渗透汽化	
1.7.2 渗透汽化膜分离的原理.....	10
1.7.3 渗透汽化技术的应用.....	10
1.7.4 渗透汽化膜的制膜材料.....	10
1.7.5 制膜材料的选择	11
1.7.6 通常使用的膜材料	11
第 1.8 节 PDMS 膜的简介.....	11
1.8.1 PDMS	11
1.8.2 PDMS 的结构及其特点	11
1.8.3 膜结构改性	12
第 1.9 节 课题的研究的意义及主要的研究内容	12
1.9.1 课题研究的意义	12
1.9.2 主要的研究内容	13
第 2 章 CA-B-CD 共聚物的制备	
第 2.1 节 共聚物的制备	14

2.1.1 引言.....	14
2.1.2 实验试剂	14
2.1.3 实验仪器	14
2.1.4 CA- β -CD 的制备.....	14
2.1.5 CA- β -CD 中 β -CD 接枝率的测定.....	15
2.1.6 β -CD 接枝率的影响因素（单因素）实验.....	16
第 2.2 节 实验结果与分析讨论.....	16
2.2.1 β -CD/CA 质量配比的影响.....	16
2.2.3 HD 与 CA 质量比的影响	17
2.2.4 所使用催化剂的量的影响.....	18
2.2.5 所选催化剂的类别的影响.....	19
2.2.6 小结.....	21
第 3 章 布洛芬 CA-G-B-CD 分子印迹膜的制备.....	
第 3.1 节 膜的制备.....	22
3.1.1 引言.....	22
3.1.2 实验试剂	22
3.1.3 实验仪器	22
3.1.4 布洛芬 CA-g- β -CD 分子印迹膜的制备.....	22
第 3.2 节 CA-G-B-CD 分子印迹膜拆分外消旋布洛芬.....	23
3.2.1 引言.....	23
3.2.2 实验试剂	23

3.2.3 实验仪器	23
3.2.4 外消旋布洛芬的手性拆分	23
3.2.5 外消旋布洛芬手性拆分的单因素实验	24
第 3.3 节 影响外消旋布洛芬拆分效果的分析	24
3.3.1 - β D 接枝率的影响	24
3.3.2 铸膜液浓度对分离因子的影响	25
3.3.3 模板分子浓度的影响	26
3.3.4 小结	26
第 4 章 丁醇渗透汽化分离膜制备及其性能研究	
第 4.1 节 丁醇的渗透蒸发	
4.1.1 引言	27
4.1.2 实验试剂	27
4.1.3 实验仪器	27
4.1.4 制膜有机硅乳液的制备	27
4.1.5 用于丁醇分离的有机硅乳液分离膜的制备	28
4.1.6 有机硅乳液法所制得渗透汽化膜性能测试装置	28
4.1.7 所制备的有机硅乳液膜的性能评价	29
第 4.2 节 模拟发酵液气相分析结果	29
4.2.1 丁醇标准曲线的绘制	29
4.2.2 丁醇渗透汽化操作步骤	30
第 4.3 节 乳化剂为 CTAB 的实验结果与分析	30

4.3.1 取样时间对膜的渗透通量的影响	30
4.3.2 取样时间对膜的选择性的影响	31
第 4.4 节 乳化剂为十二烷基磺酸钠的实验结果与分析.....	32
4.4.1 取样时间对膜的渗透通量的影响	32
4.4.2 取样时间对膜的选择性的影响	33
4.4.3 渗透汽化小结	33
第 5 章 实验结论与展望	
第 5.1 节 CA _G -B-CD 膜的实验结论.....	34
5.1.1 实验结论	34
5.1.2 本实验的创新点	34
5.1.3 问题与建议	35
参考文献.....	
论文缩略语及符号说明	
附录 1 实验使用试剂	
附录 2 实验使用仪器	
致 谢	

第 1 章 文献综述

第 1.1 节 手性化合物及其拆分意义

1.1.1 手性

分子式相同，但空间排布不同而呈现互为镜像关系的两种异构体，通常称之为对应异构体，他们具有的特性一般称为手性。

1.1.2 手性拆分的民生价值和商业价值

手性是大自然所具有的独特性质，具有此性质的分子大量存在于有机生命体中。外消旋异构体之间的物理性质基本相同，但是当他们进入机体发挥药效时，其生理活性、代谢途径、毒性作用却表现出巨大差异。一般条件下，外消旋体之间的药理活性差异较大，一个有活性，而另一个无活性甚至毒性。而科学研究当中的靶向作用的药物分子，决定了手性药物必须经过手性拆分才能保障用药安全。在药品科学的发展过程中，有许多由于手性药物未经拆分而直接用药所导致的医药事故，最为典型的的就是世界范围内所熟知的一个灾难性的例子——反应停（沙利度胺，一种预期起到镇静催眠和安眠作用的药物）事件，这种早期用于治疗妊娠不良反应的药物，上市后发现，怀孕妇女早期服用该药物会导致严重的畸形，给世界人民带来了巨大的生理、心理伤害。

科技的进步大幅度的提升了人们的生活水平，人们对生活提出了新的要求，更加关注食品药品的安全。因此，高效、低毒、小剂量的药物研究必然成为未来药品科学的重要的研究方向。手性拆分研究正好符合这个药品科学的发展潮流，人类不断致力于高纯度、高产量的有效单一异构体的研究和产品开发。近年来随着单一手性药物的问世，由于其所带来了巨大民生价值和商业价值，因此极大的促进了手性药物发展和手性市场的扩大。

根据国内某医药行业网站数据显示：在 2011 年中，全球单一手性对应异构体药品的销售额高达 38000 亿元，市场占有率高达 45%，并有不断扩大的趋势，其应用也

扩大到很多行业和领域。

第 1.2 节手性化合物的拆分方法

手性化合物的传统拆分方法有很多种，并且都具有一定的拆分能力，但是这些拆分方法中，或由于手性天然物质少、产品收率低，或拆分后产物的性质产生变化，从而严重影响了其拆分性能以及工业化放大应用。

随着科学技术的发展和科学家的不懈努力，手性拆分技术取得了飞跃式发展，如今已经初步形成了多种拆分方法并用连用的局面，目前已经广泛应用的拆分方法如图 1.1 所示。

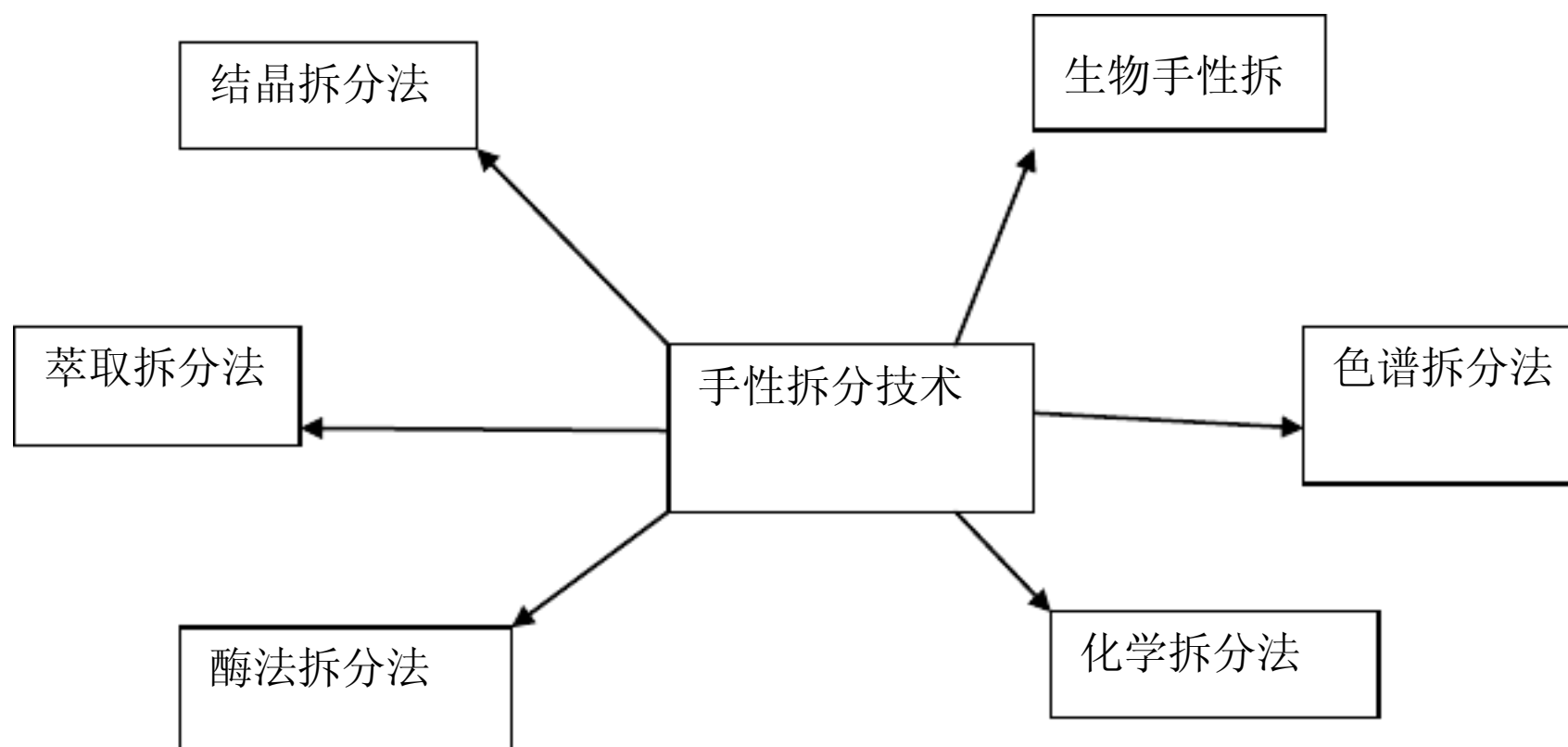


图 1.1 当前手性拆分技术

Fig. 1.1 The current chiral separation technology

每一种手性化合物的拆分方法，都有自己的特点，下面将上述所提到的各种拆分方法的优缺的比较：

1.2.1 结晶法

该方法是利用消旋体中，两种不同的异构体之间溶解度的差异，通过改变结晶条件或加入某种试剂，作为晶核，诱使其中一种异构体优先析出，从而达到分分离操作的目的，其优点是操作比较经济，缺点是单程收率比较低、操作条件苛刻、随着析出

的某一种异构体的浓度的增加，通常会伴随有夹带现象，因此产品纯度受影响。

1.2.2 化学拆分

化学拆分是利用消旋体与纯度较高的酸或碱发生成盐反应，生成非对应的盐，再进行进一步的拆分、纯化等步骤，从而达到拆分的目的。其具有拆分原理和操作都相对简单的优点，但是由于在拆分过程中拆分剂和溶剂的选择比较困难，且最终的产品纯度和产率均不具有工业化放大的竞争力，从而限制了其工业化应用。

1.2.3 酶法拆分

该方法是利用利用酶催化反应的特异性，对特定的光学异构体具有特异识别功能，其具有高效率、高选择性、反应条件温和等优点，但是同样由于酶的不稳定性，决定其在较高的酸或碱条件下容易变性或失去活性，并且具有复性比较困难，难于底物分离等缺点。

1.2.4 萃取拆分

萃取拆分是利用消旋体中两种对应异构体与萃取剂的亲和力或化学成键能力的差异而进行手性物质拆分的技术，其具有适用范围广、效率高、低成本条件下的连续进行操作的优点，满足工业化连续操作的需求，但其缺点是萃取剂的选择比较困难。

1.2.5 色谱拆分

根据拆分原理的差异，通常将色谱拆分方法分为：SFC 法、SMB 法、HPLC 法、HPCE 法。这几种拆分方法而言，都具有一定的手性拆分能力，并且能够满足大部分的手性药物的拆分需求，但是由于色谱拆分技术本身的拆分能力有限，不适用于的工业化大规模的生产要求，且拆分设备的投资比较高，不符合商业化盈利的市场法则，从而导致该拆分技术方的应用主要局限于价格昂贵、用量较小的手性药物的拆分，该技术在大规模的生产中不具备竞争力。

第 1.3 节 膜拆分技术

前面所列举的各种拆分方法中，由于单批次处理能力有限、设备投资费用高昂等缺点，不能满足工业化大规模生产的需求，从而限制了这些方法的工业化应用。然而，当前研究表明：膜分离技术具有能耗低、易于连续操作等优点，被普遍认为是进行大规模手性拆分非常有潜力的方法之一，具有良好的应用前景^[1, 2, 3]。膜分离技术是利用膜结构本身所具有的特定功能位点来完成拆分任务，且可根据膜的形态划分为液体膜和固体膜。

1.3.1 液膜拆分技术

该技术的原理是：液膜两侧的消旋体，在浓差推动力的作用下，选择性地透过液膜，根据各个组分的透膜迁移速率的不同，从而达到分离纯化消旋体的目的。

1.3.2 固膜拆分技术

该技术的原理是：利用膜本身所具有的对不同异构体的亲和力差异手性位点，在外加推动力的作用下，选择性的透过膜，从而达到分离的目的。

1.3.3 聚合物本省具有手性识别位点的材料制成的膜

该膜的制膜材料（聚合物）本身具有特殊的识别位点，制膜过程中无需添加任何选择剂，利用异构体的透膜性能的差异，来达到异构体分离纯化的目的。根据聚合物的结构可划分为：带有手性侧链的聚合物、具有手性主链聚合物膜以及具有修饰皮层的复合膜等三种^[4, 5]。

1.3.4 通过添加手性选择剂（一般为聚合物）制成的膜

此类膜是将特殊的手性选择剂添加到聚合物中，通过制膜反应，使其镶嵌在聚合物母体中，利用具有优先吸附某种旋光异构体的作用来对消旋异构体起到分离作用。一般是选择剂与异构体发生络合反应，生成异构体与选择剂的络合物之后再通过其他手段完成解吸，最终达到分离消旋体的目的。

第 1.4 节 分子印迹技术的简介

1.4. 分子印迹技术原理

分子印迹技术是二十世纪八十年代迅速发展起来的一种化学分析技术，出现源于 1940 年 Pauling 在免疫学研究中提出的抗体形成学说，即用抗原作为模板来铸造对应抗体空间结合位点的结合理论。Southern 在 1975 年首先提出了分子印迹的概念。分子印迹技术是一种模拟抗体-抗原相互作用的人工生物模板技术。

合成印迹聚合物（MIPs）的印迹过程是在目标底物的存在下，充当分子模板的印迹分子在一定的溶液中利用交联剂与带有特殊官能团的功能性单体聚合，单体分子本身所带的官能团会根据与印迹分子相互作用的需要，调整并形成特定的空间构象，得到高度交联的聚合物，从而在模板分子周围形成占据着高度交联的聚合结构。随后聚合结束后通过洗脱等方法除去聚合物上结合的印迹分子，暴露出一个相对于模板分子空间构型相互匹配，与印迹分子在形状、大小等方面具有良好的互补性的具有多重作用点的空穴，如图 1.2 所示，这种聚合物具有特异性识别印迹分子的功能 [5, 6]。

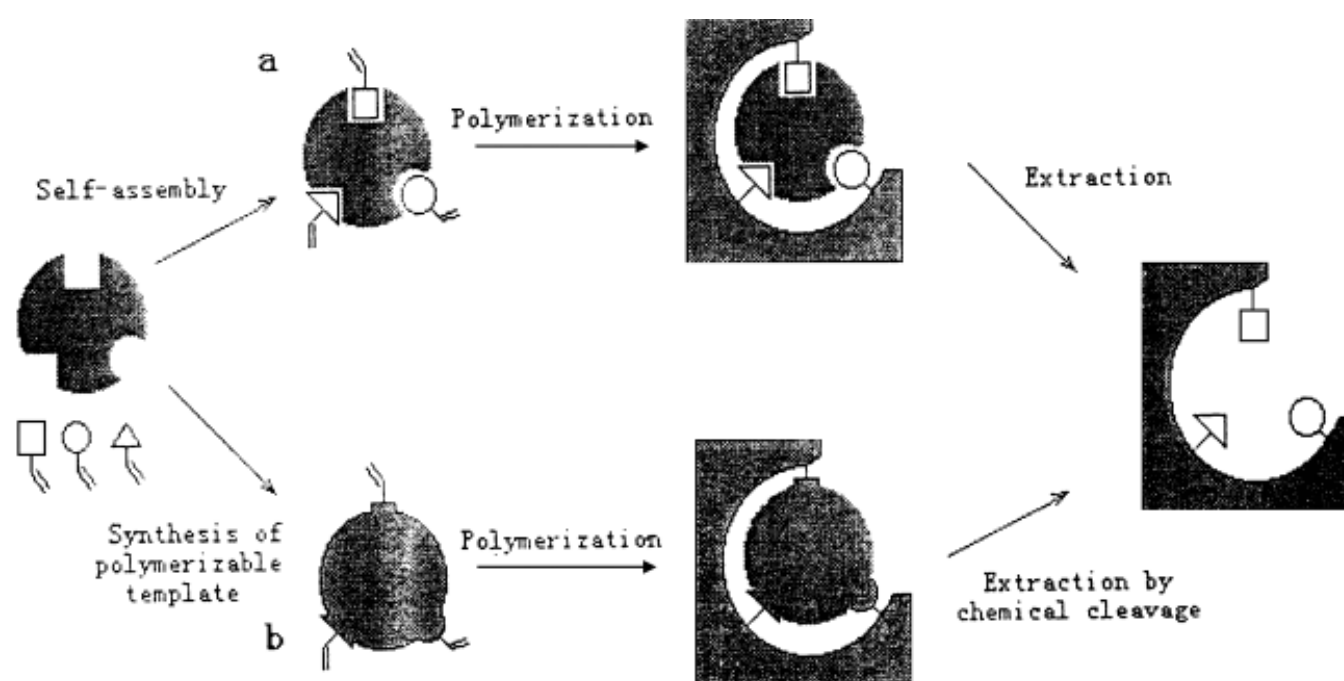


图 1.2 分子印迹示意图

Fig. 1.2 The diagram of molecular imprinting process

从本质上讲，分子印迹聚合物对模板分子的识别来源于分子印迹聚合物同模板分子在化学基团及空间结构上的相互匹配。但对分子识别的机理目前缺乏定量和系统的研究。分子印迹聚合物识别过程如图 1.3 所示。

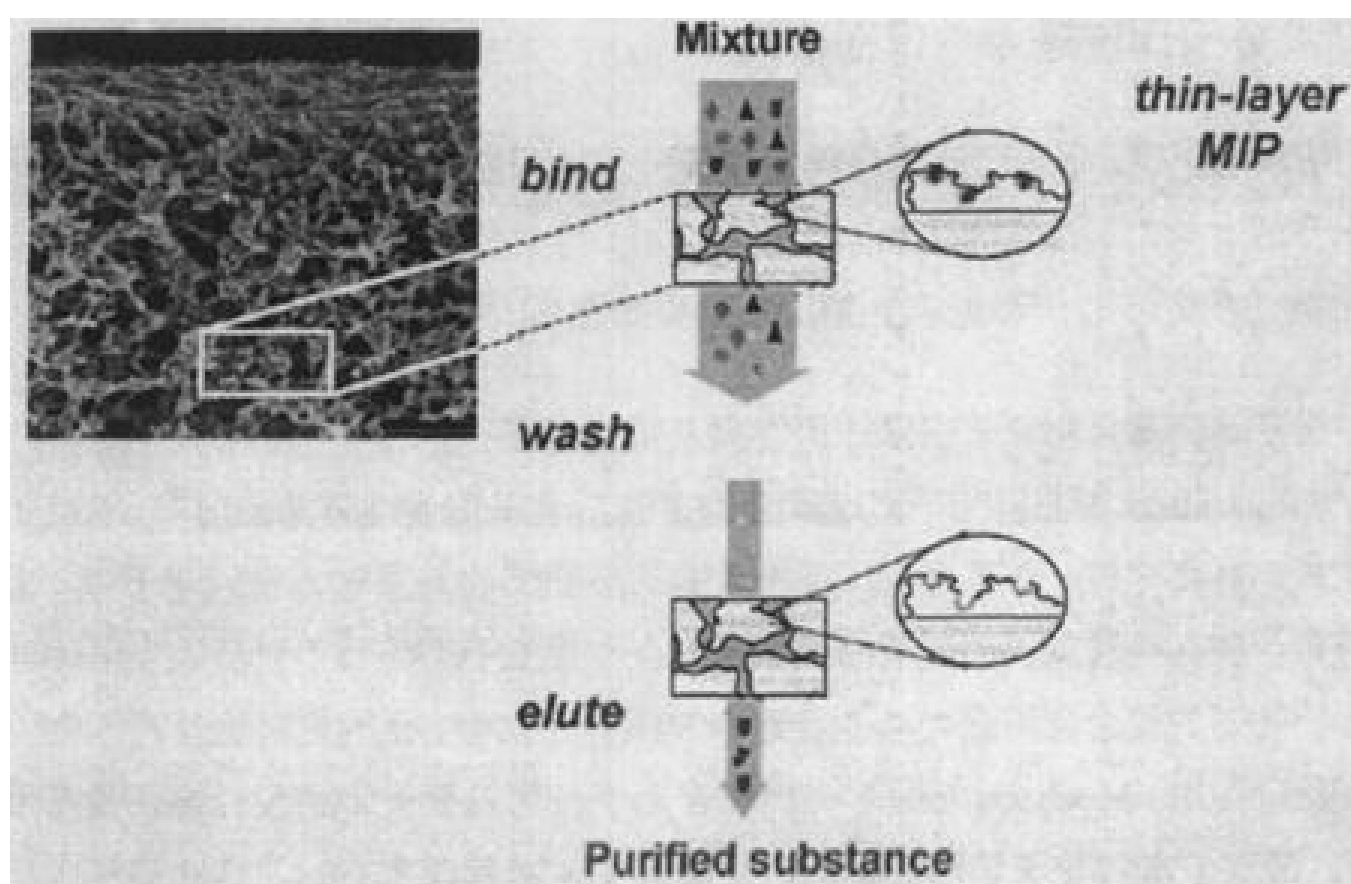


图 1.3 分子印迹聚合物识别过程

Fig.1.3 Recognizing process of molecular imprinted polym

1.4.2 利用分子印迹技术制成的膜

这种膜是利用目标分子与制膜聚合物参与制膜交联反应，然后再通过其他手段除去膜中目标分子，留下“印迹”的聚合物制成的膜[6, 7, 8] 通过该技术制备的膜材料，由于其优越的性能，而被广泛的应用到许多行业和领域，并已经创造出不菲的价值。

制备过程如图 1.4 所示。

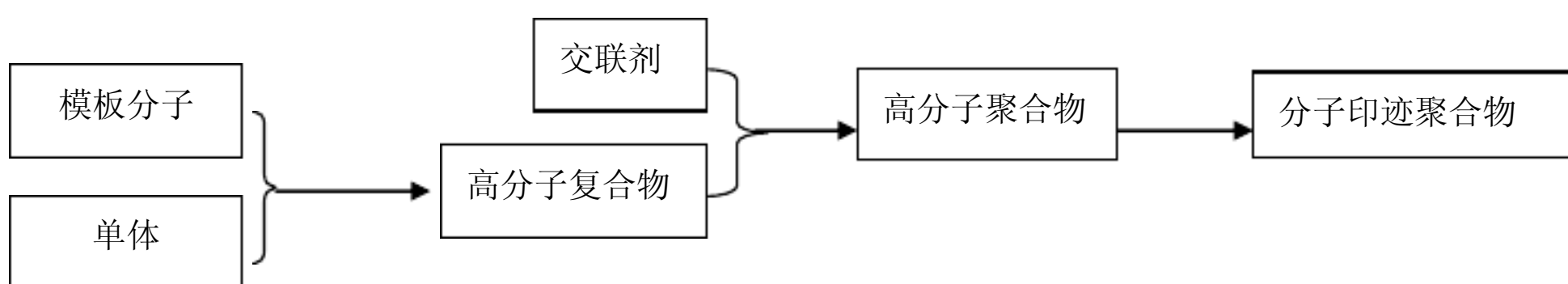


图 1.4 分子印迹聚合物的流程图

Fig.1.4 The flow chart of the molecularly imprinted polymer

利用该方法制备的膜，其专一识别能力强，能够高效完成消旋体分离任务，是当今膜分离领域内的研究热点。

第 1.5 节膜分离领域中 β -CD 的应用

1.5. β -环糊精 (CD)

β -环糊精 (Cyclodextrin 简称 β -CD) 分子是外沿亲水，内腔空间疏水的圆锥桶形，桶的大、小口周围分别有大量的伯羟基、仲羟基，结构如图 1.3。通常环糊精能与目标分子性能包合络合物，从而起到对目标分子起到识别作用，由于 β -CD 所具有的这些优良性质，使得其备受广大科研工作者的青睐。

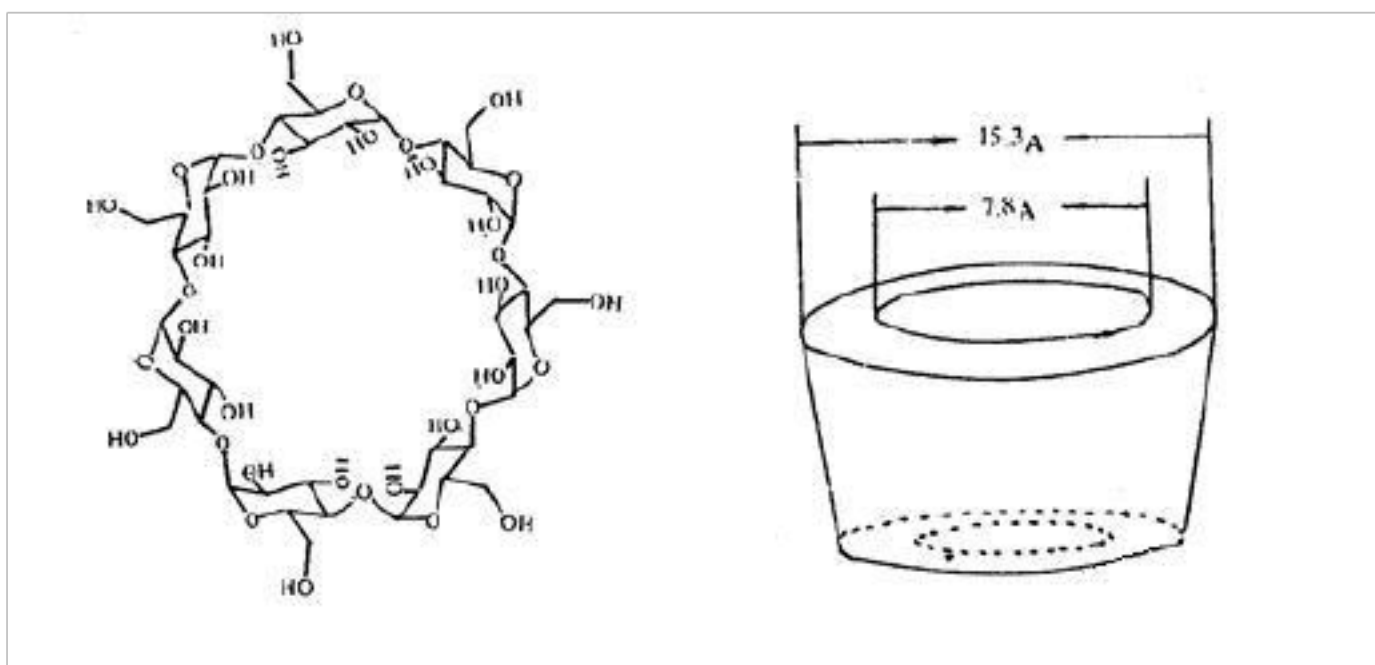


图 1.5 β -CD 的结构

Fig.1. The structure of β -cyclodextrin

1.5. β -CD 的应用

近年来， β -CD 作为分离领域研究热点经常被用来强化分离膜的综合性能，其主要手段是接枝共聚，产品为环糊精聚合物膜^[9]。根据环糊精自身结构可以看出，其空腔能够形成渗透通道，承载某些分子，这使得其具有分离某些消旋异构体或某些结构像相似的物质，以及提高药物分子水溶性等特性，或者作为药分子的外包壳，起到缓释作用。当然，环糊精有一些缺点：如机构过分稳定，周围基团活性较低，聚合反应难以发生从而难以将其引入功能材料上，这些缺点严重影响了环糊精的分离潜在在工业化上的应用。在未来的几十年里，制备出具有较高稳定性和较高分离性能环糊精膜，将成为分离研究领域的新风向。

第 1.6 节 丁醇的渗透汽化

1.6.1 丁醇的简介

随着世界经济的发展对能源的需求的不断增加，石油能源的不断枯竭及其所带来的环境问题日益严重，能源安全问题使新能源的开发得到了世界各国的广泛重视。我国是一个石油资源相对匮乏的国度，石油储量仅为全球的 2%，能源短缺制约着我国的经济的发展，影响国家的战略安全，寻找可再生的替代燃料迫在眉睫。

作为极具潜力的新型生物燃料—丁醇，因其具有原料来源广泛、可再生，二氧化碳排放低、污染小，制备工艺简单等优点，在世界各国寻找可替代能源的过程中展现了良好的发展前景^[10]。

1.6.2 丁醇的性质

正丁醇 (1-butanol) 简称丁醇，分子式为 $C_4H_{10}O$ 结构式 $CH_3-(CH_2)_3-OH$ ，相对分子质量 74.12 相对密度 (为 20℃) 0.8098g/ml 沸点为 117.7℃，熔点为 -89.3℃，能量密度为 29.2MJ/L，燃料比 11.2 其具有特殊气味，低浓度是具有刺激性，高浓度具有一定的麻醉效果。

1.6.3 丁醇的用途

丁醇作为一种重要的化工原料，在药品行业、橡胶工业、涂料以及功能性材料行业都有广泛的应用，目前约有 40% 的丁醇被用来作为化工产品的合成原料，10% 的丁醇直接供应市场生产某些丁醇的衍生物，其余的丁醇常常被用于涂料行业或是功能性材料的改性。

近几年的研究表明，丁醇的价值不仅仅局限于其化工领域的应用，它还是一种性能优良的生物燃料，其在完全燃烧的条件下产物为 CO_2 和 H_2O ，对环境物无害。同时与如今所使用的生物燃料相比，其具有较高的热值，且与汽油混合的混合比较高，能够是汽车高效的运行，与传统源自石油炼制的燃料相比，具有更加优越的经济和民生价值。

1.6. 4丁醇的工业化生产技术及其存在的问题

在当今的工业化生产当中，丁醇主要通过化学合成或生物发酵的方法生产，在化学合成法中，主要是以乙醛或丙烯作为原料，经过一系列的化学合成反应，最后分离提纯制得丁醇；生物发酵法中，则是通过各种粮食作物的秸秆或是残渣为原料，发酵获得含有丁醇的发酵液（主要含有丙酮、乙醇、丁醇、丁酸），最后通过精馏丁醇得到丁纯。

通过比较两种丁醇的生产方法，不难看出，微生物发酵生丁醇的方法具有很多的优势：原料来源广泛且廉价、工业化大规模生产投资低，因此具备放大化生产的优势。但发酵法生产丁醇也存在一定的缺点，首先产物抑制影响目标产物的产率，据文献报道，当丁醇的质量浓度达到 11g/L 的时候，50% 左右的微生物受到抑制而不能生长，从而最终影响溶剂的浓度。因此，研究何时从发酵液中移除较高浓度的丁醇，减少丁醇对微生物发酵过程的影响具有重要意义。

在传统的分批次发酵中，从发酵液中提取丁醇是整个发酵过程中能耗最高的步骤。发酵中最终产品浓度很低，仅约 2% 左右。工业生产一般采用连续蒸馏方法，利用丁醇、丙酮及乙醇不同组分挥发度的差异，通过蒸馏装置，将各组分分别采出。其中，原料提取过程中蒸汽的成本占总成本的 15%，因此，分离成本高也成为制约丁醇工业化的瓶颈之一^[11]。因此，如何寻找较低丁醇抑制作用的方式，开发低能耗的分离提取工艺成为丙酮、丁醇生产中所面临的至关重要的问题。

目前所使用的丁醇的发酵液的提取方法中，都存在着各种各样的缺点，或成本高，或操作复杂，或提取效率低。而渗透汽化选择性能好、易操作、能耗低、成为广大科研工作者最为关注的技术之一^[12]。然而，就目前的科研现状来看，可以选择的、性能优越的渗透汽化膜较少，通常情况下高通量和高选择性不可兼得。因此，解决这个科研难题将是科研工作者今后努力的方向。

第 1.7 节渗透汽化技术的简介

1.7.1 渗透汽化

渗透汽化（Pervaporation 简称 PV）又称渗透蒸发，是 Kober^[13]1917 年提出的，是指在气相分压差的作用下，液相混合物中各个组分以蒸汽的形式，选择性地透过膜，

并通过冷凝装置收集产物，从而达到分离纯化的目的。

1.7.2 渗透汽化膜分离的原理

在该操作过程中，待分离液相混合液中的各组分，在蒸汽压差的作用下，以蒸汽形式选择性地透过膜，从而达到分离纯化的目的。分离过程见图 1.6所示

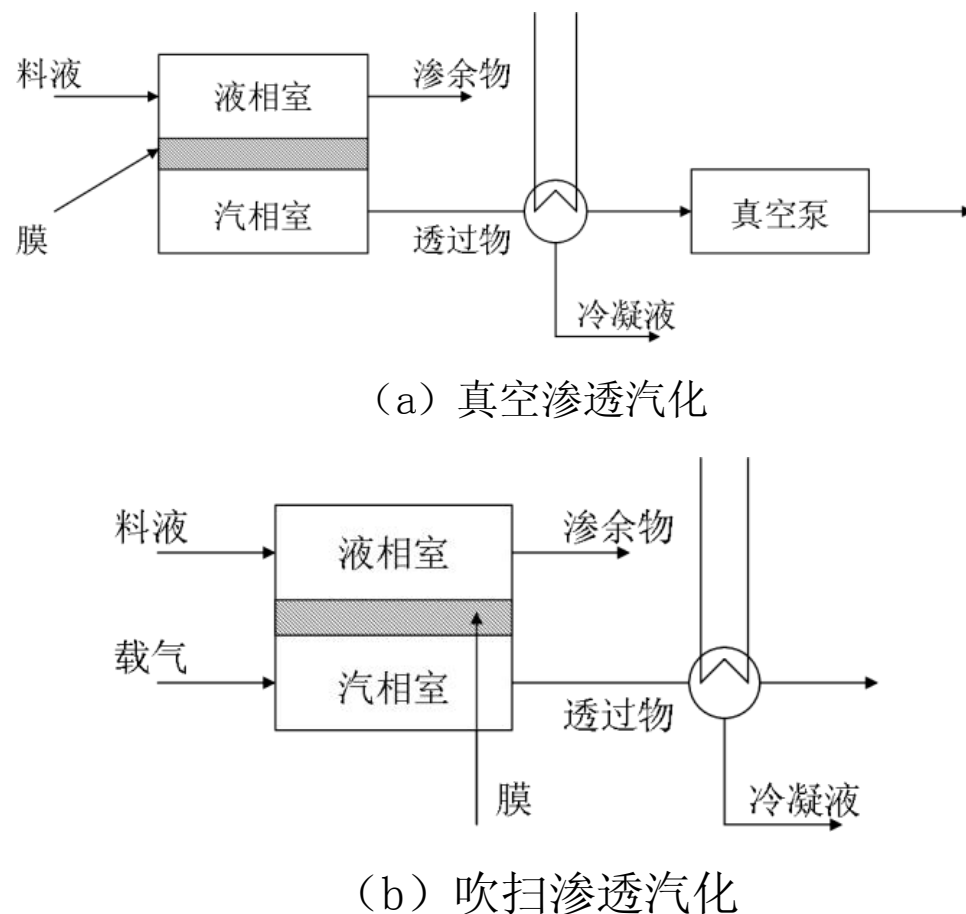


图 1.6 渗透汽化方式

Fig. 1.6 The way of pervaporation

1.7.3 渗透汽化技术的应用

渗透蒸发技术的应用主要集中在有机溶剂脱水、水中脱除有机物和有机混合物分离三个方面^[15]。目前渗透蒸发技术被广泛应用与工业废水的处理，食品药品行业的易挥发性杂质的脱出，酒业酿造时候的脱醇，发酵混合液的中目标产物的分离纯化过程，此技术具有极大的发展潜力，有待后续研究。

1.7.4 渗透汽化膜的制膜材料

膜材料是渗透汽化操作的核心部件，其结构和性能很大程度上决定了膜分离效果，是渗透汽化操作能否达到预期目的关键环节。

1.7.5 制膜材料的选择

膜材料的选择主要考虑以下两个因素：

- (1) 优先透过组分的性质，透过物的性质决定所选膜材料的性质。
- (2) 制膜材料的稳定性。对于有机混合体系的分离，膜材料应该对有机混合液中的各种组分是惰性的，通常通过加热来增加膜的通量，所以所选择的制膜材料的热稳定性很重要。

1.7.6 通常使用的膜材料

膜材料种类繁多，最早问世的膜材料是有机复合膜，自其问世以来一直受到广大科研人员的青睐。它具有许多膜材料所必须的优良性能，直到今天仍然是渗透蒸发主要使用的膜材料^[16]。在如今的有机物稀水溶液中脱出有机物的过程当中，有机硅聚合物表现出优越的成膜性能。

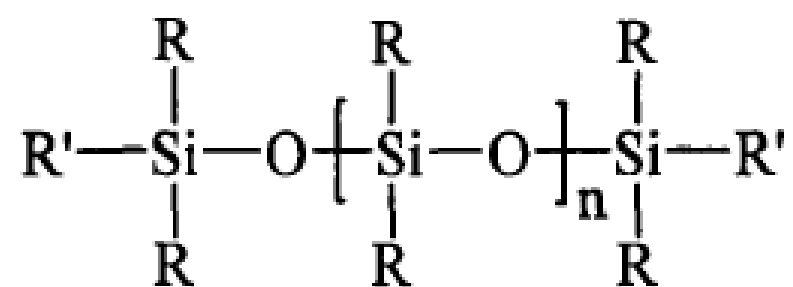
第 1.8 节 PDMS 膜的简介

1.8.1 PDMS

PDMS 用于制备渗透蒸发膜具有许多优势：不仅具有与有机物较高的亲和力，而且膜本身的传质阻力较小，实验结果表明，该材料的制成膜性能优异，使其成为有机物渗透蒸发膜材料中最常用的材料之一。

1.8.2 PDMS 的结构及其特点

PDMS，通常被称为硅橡胶，高分子量、直链状的聚有机硅氧烷，其结构通式^[17]如下：



研究表明该材料具有：（1）良好的亲和力和疏水性。（2）良好的渗透性。（3）优异的耐热耐寒性。（4）良好的化学稳定性。（5）良好的抗溶剂性能。（6）粘连性能良好和无毒副作用

1.8.3 膜结构改性

科研工作者对有机硅橡胶的结构改性只要是从以下几个方面^[18]入手：①减小厚度以增加通量；②保持膜结构不受损伤；③确保膜具有均匀的空隙尺寸分布以使可忽略渗透阻力④确保膜结构有足够的溶胀空间而不会破坏膜本身结构。

浓乳液法制备渗透汽化膜可以从结构上改变渗透汽化膜结构，从而起到改善其分离效果的目的。浓乳液是指分散相体积分数大于 74% 的乳液^[19]。实践与理论证明^[20, 25]，由 74% 到 99% 的浓乳液体系是可以制得的。由于浓乳液体积分数高，粒子间紧密堆砌，间隙狭小，利于在乳胶表面引发聚合，生成的聚合物不易迁移到连续相中，而易吸附于粒子表面。

第 1.9 节课题的研究的意义及主要的研究内容

1.9. 课题研究的意义

在纤维素膜的手性改性拆分研究的课题开始之初，通过查阅大量发现：先前的科研工作者在研究膜改性的过程中，大部分人都致力于优化膜的亲水性以及抗污染的能力，并未对特异性的分离过程的研究并不多见。但是研究人员发现，某些特异性的功能基团可以用来提高膜的分离效率，它们或是利用分子的识别能力，或是通过空间位阻效应来发挥作用。根据查阅大量文献发现， β -环糊精具有优良性能的接枝单元体，可以特异性结合某些聚合物，从而起到分离纯化某些物质的作用，然而，膜材料上接枝环糊精的文献报道目前并不多。于是我们就想，将 β -CD 接枝到 CA 表面，以期能增强 CA 膜的性能。相信此研究必然会在膜分离领域内部起到标杆的作用。

在丁醇渗透汽化膜的制备研究中，本课题根据前人的研究思路，改变了制膜条件，以期得到兼备高通量和高选择性的渗透汽化膜，降低丁醇纯化、提取的成本。

1.9.2 主要的研究内容

首先制备 CA-g- β -CD 的聚合物，考察影响聚合物接枝率的因素，如 $m(\beta\text{-CD}) : m(\text{CA})$ ， $m(\text{HDI}) : m(\text{CA})$ ，以及催化剂的类别以及加入比例等，并且以接枝共聚制备膜材料，通过浸渍相转化法制备所需的膜，并测量膜的通量和选择性。并且用所制备的膜对葛根黄酮粗品中的外消旋布洛芬进行分离提纯，通过一定的检测手段（通常用液相色谱）。并考察 β -CD 的接枝率，制膜所用聚合物的浓度等因素对外消旋布洛芬分离纯化效果的影响，确定最佳的分离条件和工艺。

在丁醇渗透汽化膜的制备过程中，我们考察了两种乳化剂，十二烷基磺酸钠和十六烷基溴化铵，对膜材料的分离效果的影响，并通过气相分析验证其影响效果。并探索取样时间、制膜反应时间对膜性能的影响。

第 2 章 CA- β -CD 共聚物的制备

第 2.1 节 共聚物的制备

2.1.1 引言

随着膜分离技术的快速发展，新型功能材料的开发已经成为科研工作者用于分离复杂体系的必要手段。传统上用于制模的高分子材料的局限性已经逐渐凸显，它对与分离含有与目标产物结构相似的物质分离体系已经无能为力，达不到理想的分离效果。因此就需要引入某些功能基团以达到将目标物质与其结构类似物相区分开来，从而完成分离任务。目前的改性方法有物理法和化学法。相比较而言，化学改性的方法更加经济和方便，更适用于工业化大生产的需要，目前已经有很多的化学改性方法在新功能材料的研制过程中得到了很好的应用。

在本研究中所作的工作就是制备 CA-g- β -CD 共聚物，并且论证最优条件和物料比率。

2.1.2 实验试剂

实验试剂见附录 1

2.1.3 实验仪器

实验仪器见附录 2

2.1.4 CA-g β -CD 的制备

在本实验中所使用的溶剂为 DMF，接枝单体为 HDI，整个 CA-g- β -CD 聚合物的制备分为三步进行：

- (1) 取一定质量的 CA 颗粒放入锥形瓶当中，加入一定体积的 DMF，室温下放置 24h，至其完全溶解，称取一定量接枝单体 HDI，加入到锥形瓶中，放入 40℃ 水浴锅中，搅拌条件下反应 60min。
- (2) 取一定质量的 β -CD，加入烧杯中，量取一定体积的 DMF 加入烧杯中，

加热条件下搅拌，使其完全溶解，然后将此溶液加入到第一步中的反应产物中，加入一定质量的催化剂（二月桂酸二异丁基锡），65℃条件下持续搅拌使其反应 1.5h。

- (3) 反应结束后，向产物倒入热的去离子水煮沸 1h，以除去产物中残余的未反应的 HDI 和 β -CD，然后水洗 5~8 次，放入 50℃ 的真空干燥箱中，干燥 24h，即制得聚合物 CA-g- β -CD 聚合物。

由于反应时间或物料配比的差异，可以得到不同接枝率的 CA-g- β -CD 聚合物，反应当中所用的催化剂可以是选醋酸钾（碱金属催化剂），也可以选二月桂酸二丁基锡（有机金属化合物）。该反应的合成路径如图 2.1 所示：

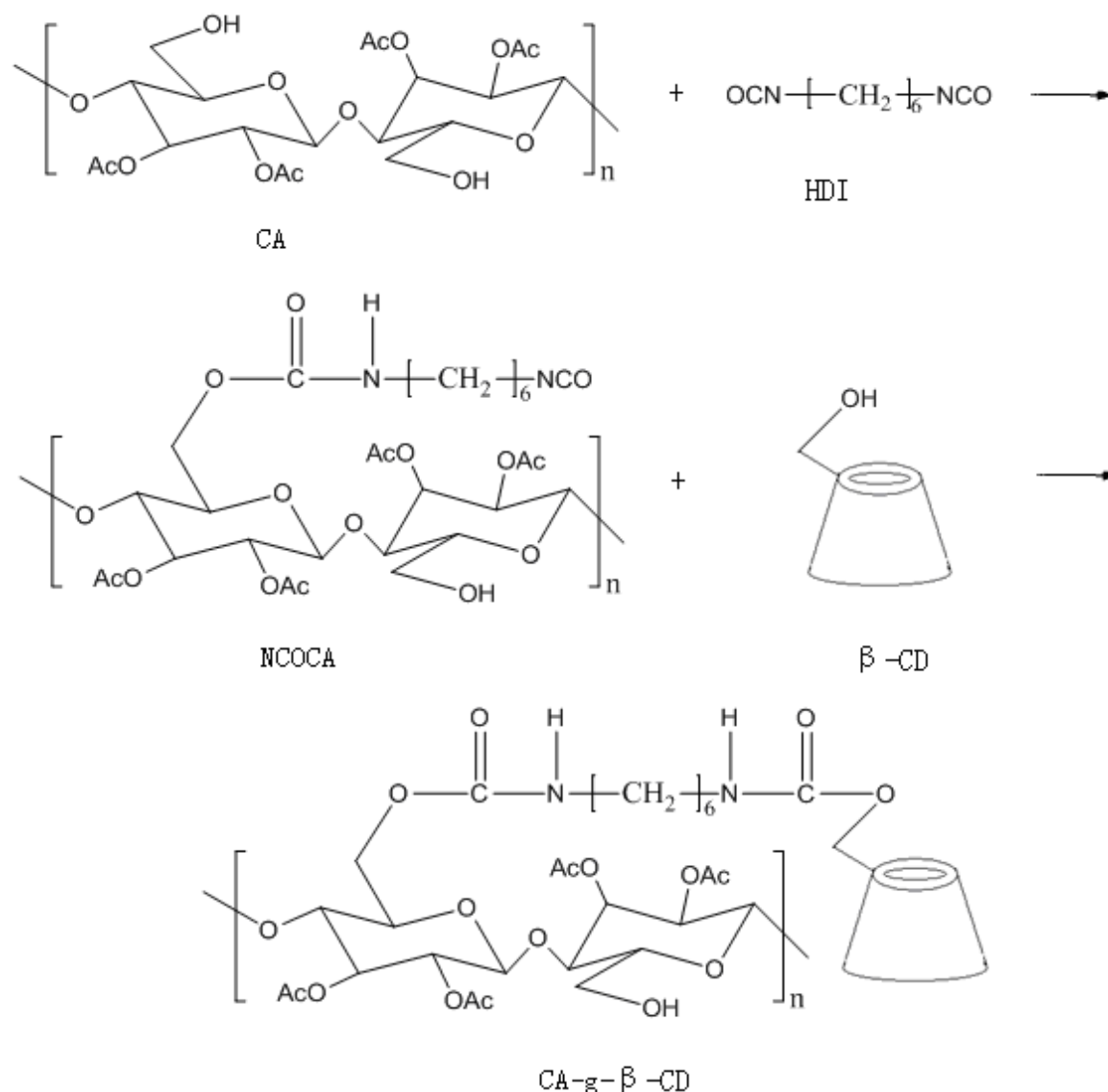


图 2.1 CA-g- β -CD 的合成路径

Fig. 2.1 Synthesis of CA-g- β -CD

2.1.5 CA-g- β -CD 中 β -CD 接枝率的测定

上一步所制备的 CA-g- β -CD 聚合物，由于 β -CD 具有葡萄糖基团，因此可以酸接 β -CD 而得到单糖，通过生物传感器检测水解液中单糖的浓度，通过计算既可以得到 β -CD 的接枝率。由于 CA 中也具有单糖基团，所以为了不在水解 β -CD 过程中将 CA

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/365100240310011334>