http://pmse.scu.edu.cn

环糊精手性氨基酸分离膜的制备及性能

伊倩倩，叶 茜，李 进，吴汉彬，张明亮
（厦门理工学院 环境科学与工程学院 厦门市膜技术研发与应用重点实验室，福建 厦门 361024）

摘要：手性化合物是自然界中广泛存在的一类特殊异构体，由于其物理化学性质相同，有效分离手性化合物仍然是一个巨大的挑战。文中采用浸没沉淀相转化法制备了环糊精/聚偏氟乙烯(PVDF)手性分离膜，考察了环糊精种类(α-CD，β-CD和γ-CD)、β-CD负载量、铸膜液温度和凝固浴组分对所制备β-CD/PVDF手性分离膜性能的影响。采用X射线衍射仪和X射线光电子能谱仪对β-CD/PVDF手性分离膜进行了分析，结果显示β-CD成功负载在复合膜上。在β-CD负载量为8%、铸膜液温度为70 ℃、凝固浴中DMAc质量分数为2%的条件下制备的手性分离膜(C2)表现出最佳的综合性能。在优化条件下制备的β-CD/PVDF手性分离膜能够有效分离DL-苯丙氨酸、DL-谷氨酸和DL-甲硫氨酸，其中对DL-苯丙氨酸的分离效果最佳，在1 h内其分离效率(*ee*值)可持续在100%。

关键词：环糊精；手性氨基酸；手性分离；膜；DL-苯丙氨酸
中图分类号：TQ051.8+93 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2025)03-0020-13

手性化合物是自然界中广泛存在的一类特殊异构体，大多数药物是2种对映体的外消旋混合物[1]。对映体的物理化学性质相同，但其药理和毒理学性质却有显著差异。一般来说，只有一种对映体具有理想的药理作用，而另一种对映体是无用的，甚至是有毒的[2]。随着社会的发展，人们对药品安全越来越重视，因此，分离手性化合物得到纯的对映手性物质，对生命的产生和进化至关重要。

传统的手性分离方法由于批处理效率低，工业放大成本高，不适用于大规模生产[3,4]。相较于色谱等其他手性分离方法，膜技术拆分法具有绿色、低能耗等优点，是大规模手性分离的一种很有前途的方法，有望在工业中应用。所以，膜技术拆分法是一种应用前景很好的手性化合物分离法。而手性固体膜具有成本低、能耗低、可操作性强、材料种类多等优点[5]，缺点在于通量和分离效率不能兼顾，当拆分效果较好时，通量较小，反之亦然。因此制备出同时具有高通量和高分离效率的手性固膜是当前研究的一个热门领域。

近年来，环糊精(CD)及其衍生物已广泛应用于手性拆分过程，尤其是作为色谱柱中的手性固定相。CD具有独特的结构和丰富的手性识别位点[6]，可以通过主客体之间的相互作用，识别不同的对映体。通过在聚合物基质中固定，CD也被研究作为对映选择性膜的手性选择剂。环糊精手性分离膜以其高选择性、易制备性和强修饰性的特点，在手性分离领域展现出显著优势。例如，Wang等[7]将β-CD和聚丙烯酸固定在聚乙烯醇基质中制备了对映选择性离子交换膜，该对映选择高分子膜用电渗析法分离外消旋(D, L)-4-羟基苯甘氨酸，分离效率(*ee*值)为14.5 %。Singh等[8]还报道了用相转化法制备的交联CD-聚砜膜，该膜对苯丙氨酸(Phe)的选择性最高，*ee*值为81%。最近，Zhang等[9]制备了β-CD自组装PET多通道膜，用于分离外消旋萘普生，*ee*值为54%。然而，环糊精手性分离膜也面临一些挑战和局限性。首先，聚合物基质中CD的低负载限制了其手性分离

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0021
收稿日期：2024-06-03
基金项目：福建省自然科学基金资助项目(2019J01847)；厦门市科技计划项目(2024CXY0416)
通讯联系人：叶茜，主要从事膜分离与膜制备研究，E-mail：yeq@xmut.edu.cn

性能和在手性分离中的广泛应用。其次,虽然环糊精成本较低,但高性能衍生物的制备成本高,限制了其在大规模生产中的应用。最后,环糊精手性分离膜主要适用于特定类型的手性化合物,对于其他化合物的分离可能需要采用不同的方法。

本文在3种环糊精化合物(α-CD,β-CD和γ-CD)中筛选出手性分离性能最佳的环糊精,探讨了不同CD的空腔结构对手性分离性能的影响。再将优选CD作为手性选择剂,以聚偏氟乙烯(PVDF)为制膜原料,以N, N-二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,戊二醛为交联剂,采用浸没沉淀相转化法制备了环糊精手性分离膜。考察了环糊精的负载量、铸膜液温度和凝固浴成分对手性分离膜形貌、通量、截留率和手性选择性的影响。评价了所制备β-CD/PVDF膜对DL-苯丙氨酸、DL-谷氨酸和DL-甲硫氨酸等不同氨基酸的分离效果。探索了工艺简单、分离效率高、性能稳定、适用性广的环糊精手性氨基酸分离膜制备方法,克服了手性分离效率低的技术瓶颈。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

PVDF:分析纯,特性黏数为1.11 dL/g,$\overline{M}_n$=4.31×10^5,密度为1.77 g/cm^3,上海三爱富新材料股份有限公司;N, N-二甲基乙酰胺(DMAc)、戊二醛、无水乙醇和十二烷基硫酸钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;α-环糊精(α-CD)、β-环糊精(β-CD)和牛血清蛋白(BSA):分析纯,阿拉丁控股集团有限公司;γ-环糊精(γ-CD)、DL-苯丙氨酸、DL-谷氨酸和DL-甲硫氨酸:色谱纯,阿拉丁控股集团有限公司。在整个研究过程中使用去离子水,所有试剂和材料均按接收时使用,无需进一步纯化。

1.2　材料制备

1.2.1　不同种类CD手性分离膜的制备:(1) 将环糊精加入DMAc溶液中,超声3 h后,加入PVDF粉末和戊二醛交联剂,贴上标签。将其放入水浴锅中,在70 ℃磁力搅拌至溶解后,置于干燥箱过夜脱泡。(2) 配置凝胶浴:将一定量的DMAc和1%十二烷基硫酸钠放入烧杯用去离子水溶解,用玻璃棒引流至1 L容量瓶并定容。(3) 取出脱泡的铸膜液,待其温度降至40 ℃左右,用0.5 mm厚的刮刀将其刮在玻璃板上,立刻将玻璃板浸没在凝固浴中成膜。(4) 膜片在凝固浴中浸泡30 min后,将膜转入1 mol/L的HCl溶液中(保存于瓷盘),并置于80 ℃烘箱中反应8 h。(5) 将形成的膜用去离子水清洗,然后保存在去离子水中。(6) 以不同环糊精种类制备的环糊精手性分离膜记为Ax,以不同β-CD含量制备的β-CD手性分离膜记为My,以不同铸膜液温度制备的β-CD手性分离膜记为Tz,以不同凝固浴成分制备的β-CD手性分

Tab. 1　Formulation of casting liquid for different kinds of CD chiral separation membranes

Membranes number	*w*(DMAc) /%	*w*(PVDF) /%	CD[a]	Glutaraldehyde/(mL·(100 mL)$^{-1}$)
A1	77	15	*α*-CD	2.5
A2	77	15	*β*-CD	2.5
A3	77	15	*γ*-CD	2.5

[a]*w* (CD)=8%

Tab. 2　Formulation of casting liquid for β-CD/PVDF chiral separation membranes (β-CD content)

Membranes number	*w*(DMAc) /%	*w*(PVDF) /%	*w*(β-CD) /%	Glutaraldehyde /(mL·(100 mL)$^{-1}$)	Temperature of casting solutions /℃	Concentration of coagulation bath DMAc/%	Concentration of coagulation bath SLS/%
M0	85	15	0	2.5	70	2	1
M4	81	15	4	2.5	70	2	1
M6	79	15	6	2.5	70	2	1
M8	77	15	8	2.5	70	2	1
M10	75	15	10	2.5	70	2	1

Tab. 3 Formulation of casting liquid for β-CD/PVDF chiral separation membranes (casting liquid temperature)

Membranes number	*w*(DMAc) /%	*w*(PVDF) /%	*w*(β-CD) /%	Glutaraldehyde /(mL·(100 mL)$^{-1}$)	Temperature of casting solutions /℃	Concentration of coagulation bath DMAc /%	Concentration of coagulation bath SLS/%
T50	77	15	8	2.5	50	2	1
T70	77	15	8	2.5	70	2	1
T90	77	15	8	2.5	90	2	1
T110	77	15	8	2.5	110	2	1

Tab. 4 Formulation of casting liquid for β-CD/PVDF chiral separation membranes (DMAc content in coagulation bath)

Membranes number	*w*(DMAc) /%	*w*(PVDF) /%	*w*(β-CD) /%	Glutaraldehyde /(mL·(100 mL)$^{-1}$)	Temperature of casting solutions/℃	Concentration of coagulation bath DMAc /%	Concentration of coagulation bath SLS/%
C0	77	15	8	2.5	70	0	1
C2	77	15	8	2.5	70	2	1
C4	77	15	8	2.5	70	4	1

离膜记为Cn，其中*x*为环糊精种类，*y*为β-CD浓度，*z*为铸膜液温度，*n*为凝固浴中DMAc含量。不同环糊精种类膜的铸膜液配方如Tab.1所示。

1.2.2 β-CD/PVDF手性分离膜的制备：实验方法与1.2.1节一致。β-CD手性分离膜(β-CD/PVDF)的铸膜液配方如Tab.2，Tab.3和Tab.4所示。

1.3 手性分离性能

手性分离在室温的室内扩散池中进行[10]。进料室和渗透室用透析器中的分离膜隔离，连接处用密封垫圈密封，以确保渗透只通过膜发生。将DL-Phe水溶液(1.8×10^{-3} mol/L，600 mL)倒入进料室，将600 mL去离子水装入渗透侧，在膜上形成浓度梯度，进行渗透分离。用磁性搅拌装置连续搅拌进料侧和渗透侧，以保证两侧溶液浓度足够均匀。按预先设定的时间间隔对渗透侧中的溶液取样，用高效液相色谱法测定对映体浓度。每个溶液样品测量3次，并根据标准曲线计算对映体浓度*ee*值由各对映体A_D(D-对映体)和A_L(L-对映体)的浓度推导，由式(1)计算，通量由式(2)计算

$$ee = \frac{A_D - A_L}{A_D + A_L} \tag{1}$$

式中：*ee*——分离效率，%；A_D——D-对映体的浓度，g/L；A_L——L-对映体的浓度，g/L。

$$F = \frac{n}{At} \tag{2}$$

式中：*n*——渗透对映体，mol；*A*——膜的有效面积，m^2；*t*——透过的时间，h。

1.4 测试与表征

1.4.1 微观结构分析：膜的表面和截面形貌由扫描电子显微镜(TM3030 PLUS)进行表征。测试前，所有样品均保持干燥状态。

1.4.2 X射线衍射分析：膜表面的化学成分和结构由X射线衍射仪(XRD，Smartlab 3 KW)进行分析，扫描范围为3°～90°，获得样品的X射线衍射图。

1.4.3 X射线光电子能谱分析：采用X射线光电子能谱仪(XPS，Axis Supra)对样品进行测定。测试在1×10^{-10} Pa和20 eV的条件下用AlK X光源进行。

1.4.4 膜亲水性测试：采用接触角测量仪(LAUDA Scientific(OCA20))测定。每片膜均测量3次以获得平均水接触角值。

1.4.5 膜孔隙率测试：手性膜的孔隙率(*ε*)用重量法测定。将充分浸泡过的纯水膜取出，待膜表面无水珠后测定湿膜质量(m_1)，待膜片晾干后，测量干膜的质量(m_2)，并测量膜的有效面积(*S*)和膜的平均厚度(*d*)。膜孔隙率通过式(3)计算

$$\varepsilon = \frac{m_1 - m_2}{\rho \cdot S \cdot d} \tag{3}$$

式中:m_1——湿膜的质量,g;m_2——干膜的质量,g;ρ——水的密度,0.998 g/cm^3;S——膜的有效膜面积,cm^2;d——膜的平均厚度,cm。

1.4.6 膜通量测试:采用CTM-MF-0425型膜片评价设备(浙江赛特膜技术有限公司)对膜通量进行测量。在室温,0.1 MPa的压力下对手性膜预压30 min,待其稳定后,开始测量膜的水通量。每片膜测量3次,取其平均值。水通量通过式(4)计算

$$J_v=\frac{v}{At} \tag{4}$$

式中:J_v——膜的水通量,L/(m^2·h);v——透过纯水的体积,L;A——膜的有效面积,m^2;t——透过v的纯水所需要的时间,h。

1.4.7 截留率测试:将1 g/L的BSA溶液作为原液,然后,将待测膜片放入评价设备中,在0.1 MPa下过滤。原液、透过液各取3次,根据原液浓度(C_b)和透过液浓度(C_p),膜截留率的计算公式如式(5)

$$R_e=1-\frac{C_p}{C_b} \tag{5}$$

式中:R_e——截留率,%;C_p——透过液的浓度,g/L;C_b——高压侧主体溶液的浓度,g/L。

2　结果与讨论

2.1　CD手性分离膜的筛选

CD/PVDF手性分离膜的对映选择性很大程度上取决于CD的空腔大小,这是因为手性分子会与CD分子之间的立体特异性相互作用以及形成不同的非对映体包合物[11]。因此,采用浸没沉淀相转化法制备α-CD,β-CD和γ-CD不同种类的CD/PVDF手性分离膜(配方如Tab.1所示),研究手性识别袋尺寸对CD/PVDF手性分离膜分离性能的影响。

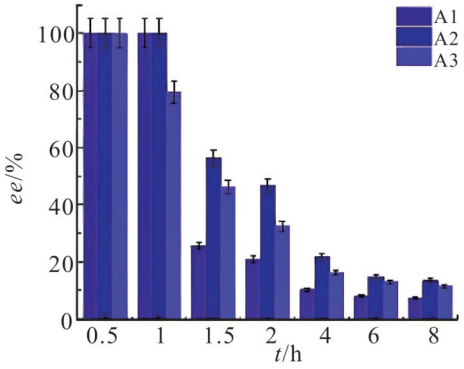


Fig. 1 Chiral separation properties of chiral separation membranes of different CD species(A1, A2 and A3 correspond to α-CD, β-CD and γ-CD, respectively)

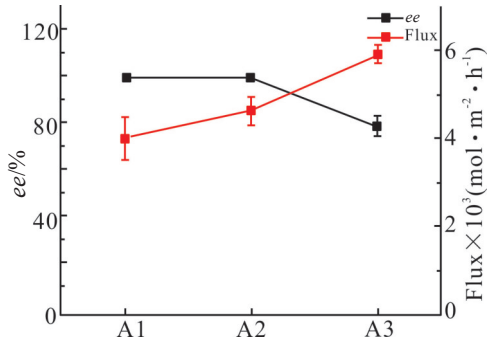


Fig. 2 At 1 h, chiral separation properties and fluxes of chiral separation membranes of different CD species (A1, A2 and A3 correspond to α-CD, β-CD and γ-CD, respectively)

α-CD,β-CD和γ-CD分别由6个、7个和8个D-吡喃葡萄糖单元组成,其空腔尺寸分别为0.47~0.57 nm,0.60~0.78 nm和0.75~0.95 nm (Tab.5)。所以它们可以通过主客体相互作用和形成瞬态非对映体复合物来识别不同大小和形状的手性分子,从而导致不同的手性选择性[12]。在膜基手性分离方面,膜内手性选择器的空腔大小可能会影响手性分子的分离性能[13,14]。如Fig.1所示,β-CD/PVDF手性分离膜对DL-Phe表现出较高的对映选择性,在1 h内*ee*值可

Tab. 5 Molecular structure parameters and physical properties of α-CD, β-CD and γ-CD

Parameters	α-CD	β-CD	γ-CD
Number of glucose glucose units	6	7	8
Molecular weight	972	1135	1297
Solubility in water at 25 ℃(g·mL^{-1})	0.145	0.0185	0.232
Outer circumference diameter/Å	14.6±0.4	15.4±0.4	17.5±0.4
Cavity diameter/Å	4.7~5.7	6.0~7.8	7.5~9.5
Cavity height/Å	7.9±0.1	7.9±0.1	7.9±0.1
Cavity volume/Å	174	262	427

达100%，在1.5 h时*ee*值降到56.3%。α-CD/PVDF手性分离膜分离DL-Phe的*ee*值虽然能在1 h内保持100%，但在1.5 h就迅速降到25.7%。γ-CD/PVDF手性分离膜分离DL-Phe的*ee*值在1 h时就已经降至79.5%，明显低于β-CD/PVDF手性分离膜。此外，γ-CD/PVDF手性分离膜具有较高的通量(5.80×10^{-3} mol/($m^2\cdot h$)，如Fig.2所示)，而α-CD/PVDF手性分离膜具有较低的通量(3.95×10^{-3} mol/($m^2\cdot h$)，如Fig.2所示)。这是因为α-CD，β-CD和γ-CD手性分离膜具有不同的孔隙率，分别为71.69%，83.44%和

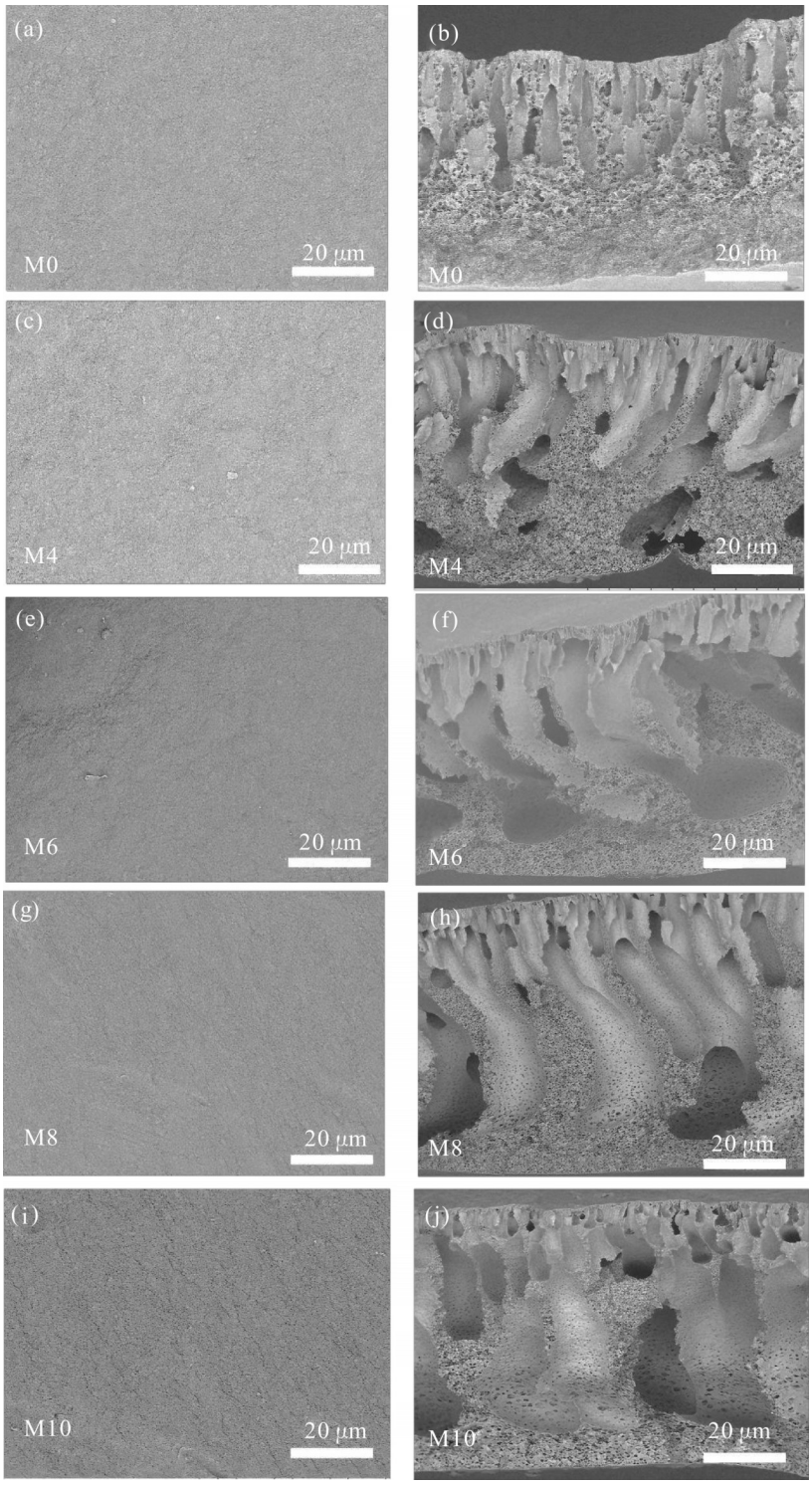


Fig. 3 SEM images of the surface and cross section of (a,b)M0, (c,d)M4, (e,f)M6, (g,h)M8 and (i,j)M10 membranes (M0, M4, M6, M8 and M10 correspond to β-CD content of 0, 4%, 6%, 8% and 10%, respectively)

88.41%，其顺序为α-CD<β-CD<γ-CD，这与α-CD，β-CD和γ-CD分子的空腔大小顺序为一致。因β-CD具有较好的选择性和适宜的通量，后续实验采用β-CD作为手性选择剂进行进一步的优化。

2.2　β-CD/PVDF膜的形态

在铸膜液体系中改变β-CD的添加量(0，4%，6%，8%和10%)，探究β-CD的添加量对手性分离膜结构和性能的影响。β-CD/PVDF手性分离膜的铸膜液配方如Tab.2所示。Fig.3显示了所制备的手性分离膜的表面和横截面结构。

从膜表面SEM图中可以观察到，M0膜表面较为致密，当加入β-CD后，膜表面的致密性降低。当β-CD负载量增加到10%时，膜表面出现较为明显的孔隙，如Fig.3(i)所示，这是由于过量β-CD负载量引起的。截面SEM图显示，所制备的β-CD/PVDF手性分离膜为典型的不对称结构，由表面皮层和致密的海绵状多孔基底组成，表层具有从表面延伸的指状孔，这些结构的形成是成相时溶剂扩散所引起的。由于β-CD独特的内疏水、外亲水的结构特性，M4膜的亚层比M0膜的亚层有更多的不规则孔洞。这是因为在铸膜液中引入β-CD增加了溶剂交换速率，加速了凝固浴中的成膜，导致形成了更大的孔洞[15]。随着β-CD负载量的增加，β-CD/PVDF手性分离膜亚层的指状孔进一步扩大，M10的指状孔几乎延伸至海绵基底，如Fig.3(j)所示。但是M10的力学性能较差，M8表现出较好的综合表观性能。

由于M8手性分离膜表现出较好的综合表观性能，故采用β-CD负载量为8%进一步制备一系列膜，考察在不同铸膜液温度(50 ℃，70 ℃和90 ℃)所制备膜片的性能。铸膜液配方如Tab.3所示。

Fig.4显示了T50，T70和T90手性分离膜的表面和截面SEM图。铸膜液温度为50 ℃所制备的膜(T50)表面较为松散，有裂缝产生，如Fig.4(a)所示。其截面图像显示为较细的指状孔，且有较小的孔洞

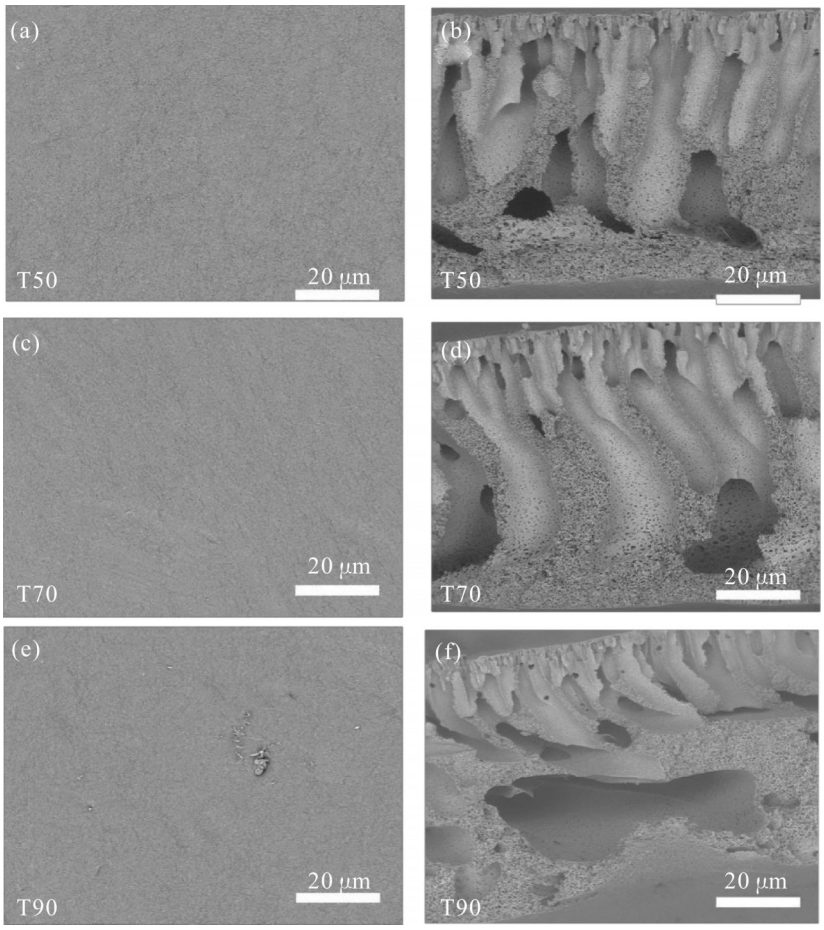


Fig. 4　SEM images of the surface and cross section of (a,b)T50, (c,d)T70 and (e,f)T90 membranes (T50, T70 and T90 correspond to casting liquid temperature of 50 ℃, 70 ℃ and 90 ℃, respectively)

结构，如Fig.4(b)所示。当铸膜液温度为70 ℃，所制备的膜(T70)表面更为致密，没有裂纹，如Fig.4(c)所示。当铸膜液温度为90 ℃时，截面图像显示T90在膜亚层出现了较大的“横向”孔洞结构，如截面SEM图所示(Fig.4(f))。这可能是由于在较低温度时，溶剂交换速率较低引起膜表面大孔隙的产生。随着铸膜液温度的升高，表面孔径变小，指状孔变长。当温度过高时，T90膜表面出现褶皱结构，并且膜结构收缩，出现了较大的“横向”孔洞结构[16]。

T70手性分离膜表现出最好的综合表观性能，故采用β-CD负载量为8%、铸膜液温度为70 ℃制备一系列膜，考察不同凝固浴组分(DMAc质量分数为0%，2%和4%)对成膜性能的影响，铸膜液配方如Tab.4所示。

Fig.5显示了C0，C2和C4手性分离膜的表面和截面SEM图。当凝固浴中DMAc质量分数为0%，所制备的膜(C0)表面较为致密，没有裂缝，如Fig.5(a)所示。其截面图像显示为宽且长的指状孔，如Fig.5(b)所示。随着凝固浴中DMAc含量的增加，手性分离膜表面变得疏松，表面孔隙增多的主要原因是凝固浴中DMAc含量的增加降低了浓度梯度，使凝固浴中水与铸膜液中DMAc的相互扩散速率减缓，从而延迟了相转换过程，使得手性分离膜表面结构发生相应变化[17]。从Fig.5的截面SEM图(Fig.5(b, d, f))可观察到，凝固浴中DMAc含量的增加会导致膜亚层的指状孔形态。当DMAc质量分数为2%及以下时，手性分离膜截面的指状孔保持较好的贯通性，当DMAc质量分数为4%时，C4膜亚层中的指状孔变短。这是由于凝固浴中DMAc含量增加，凝固浴中的纯水含量随之减少，浓度梯度减小，在一定程度上延缓了铸膜液中溶剂向外扩散的速率，导致相分离速率降低，从而出现指状孔变短的现象。其中C2膜表现出最好的综合表观性能。所以β-CD负载量8%，铸膜液温度70 ℃，凝固浴中DMAc质量分数2%

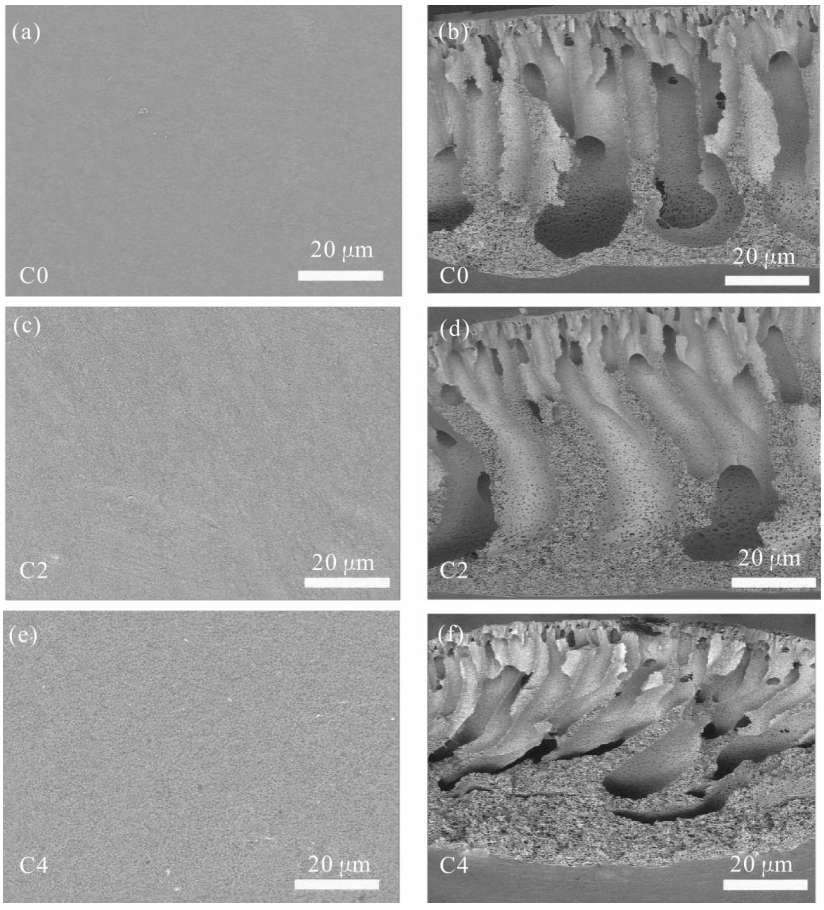


Fig. 5 SEM images of the surface and cross section of (a,b)C0, (c,d)C2 and (e,f)C4 membranes (C0, C2 and C4 correspond to a DMAc content of 0, 2% and 4% in coagulation bath, respectively)

为优化的制膜条件。

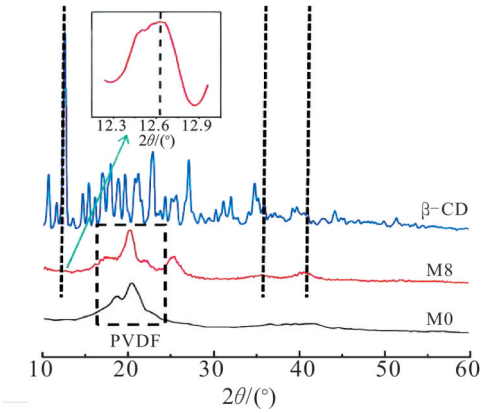


Fig. 6 XRD patterns of M8 membrane

2.3 β-CD/PVDF膜的表面化学结构

β-CD，M0和M8的XRD图谱如Fig.6所示。M0和M8在2θ=18.02°和20.04°处出现的衍射峰表明该膜是α与β-PVDF晶型的混合体系，而β-CD在诸多处均有峰出现。当β-CD与PVDF共混后形成CD/PVDF膜(M8)，其保留了β-CD在12.64°，34.59°和40.86°处的峰。由图中衍射峰的变化可知β-CD成功负载在β-CD/PVDF膜(M8)上。

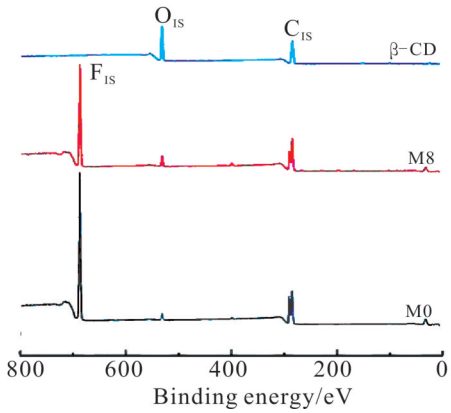


Fig. 7 XPS spectra of M8 membrane

X射线光电子能谱(XPS)可用来进一步分析M0和M8的元素组成和化学结构，如Fig.7所示。M0膜在结合能为284 eV，531 eV及687 eV附近出现了明显的信号峰，分别对应C_{1s}轨道、O_{1s}轨道和F_{1s}轨道产生的能级跃迁。可以看出，由于β-CD的引入，使得M8膜在O_{1s}轨道(531 eV)处的能级跃迁增强。这是因为β-CD的引入使膜(M8)中O的含量增加，所以出

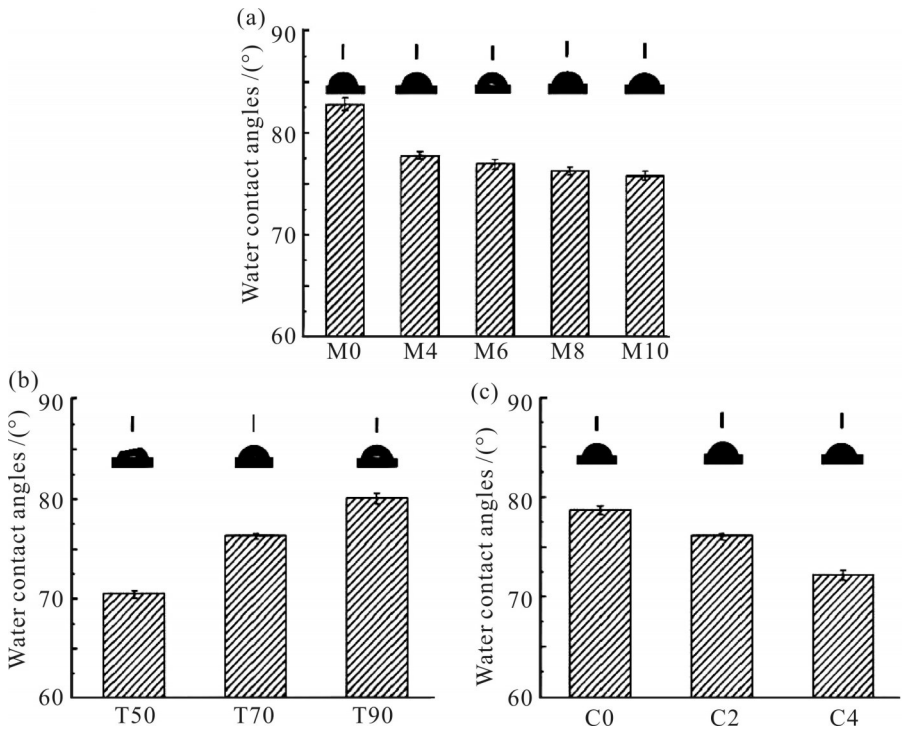


Fig. 8 Water contact angles of membranes: M0, M4, M6, M8 and M10 correspond to β-CD content of 0, 4%, 6%, 8% and 10%, respectively; T50, T70 and T90 correspond to casting liquid temperature of 50 ℃, 70 ℃ and 90 ℃, respectively; C0, C2 and C4 correspond to DMAC content of 0%, 2% and 4% in coagulation bath, respectively

现531 eV处的峰强度增加。

2.4 β-CD/PVDF膜的亲水性

接触角(CA)是表面亲水性的量度[18,19]。Fig.8(a~c)为不同条件下制备的β-CD/PVDF手性分离膜的CA值。可以观察到，所有的手性分离膜的CA值都小于PVDF原膜(M0)，且所有膜的CA值都小于90°，说明所制备的手性分离膜均为亲水膜。随着β-CD的负载量增加到4%，CA从82.7°减小到77.7°，并且随着β-CD的负载量持续增加，CA值逐步下降(Fig.8(a))，说明β-CD的负载提高了膜的亲水性。在50 °C，70 °C和90 °C铸膜液温度制备的β-CD/PVDF膜的CA值分别为70.4°，76.2°和80°(Fig.8(b))，CA值呈上升趋势，这与Fig.4的表面变化趋势相符。当凝固浴中DMAc质量分数为0%时，其CA值为78.8°，随着凝固浴中DMAc含量的增加，β-CD/PVDF膜的水接触角从78.8°减小到72.3°。这表明凝固浴中增加DMAc的含量会使得膜表面亲水性增加，这与Fig.5的表面变化趋势相符。

2.5 β-CD/PVDF膜通量与截留率

水通量是膜渗透性的重要参数[20]。Fig.9(a~c)为不同条件下制备的β-CD/PVDF手性分离膜的纯水通量和BSA截留性能。原膜(M0)具有142.4 L/(m^2·h)的纯水通量，当β-CD的负载量增加到4%，其纯水通量增加到208.11 L/(m^2·h)。从Fig.9(a, c)中可以看到，M4膜表面的致密性没有M0膜好，并且其截面SEM图像显示M4的指状空隙变大，使得水通量增加。随着β-CD的负载量增加，β-CD/PVDF手性分离膜的水通量呈缓慢增加趋势，当β-CD的负载量增加到8%时，膜表面的结构仍较为均匀，并未出现大孔隙，膜的水通量也增加至263.5 L/(m^2·h)，截留率降至26%。当β-CD负载量到10%时，其膜表面出现大孔隙，导致M10膜的纯水通量剧增至348.8 L/(m^2·h)，BSA截留率降低至19.6%。从孔隙率和膜截面SEM图像可以看出，随着β-CD负载量的增加，膜的指状孔变长，从而导致膜孔隙率从56.32%增加至91.06%，整体呈上升趋势。

铸膜液温度对膜水通量和BSA截留率的影响如Fig.9(b)所示。随着铸膜液温度从50 ℃上升到70 ℃，膜的纯水通量从377.11 L/(m^2·h)降低至263.42 L/(m^2·h)。这是由于在铸膜液温度为50 ℃时所制备的T50膜表面具有大孔隙造成的，当铸膜液温度上升至70 ℃制备的T70表面较为致密，导致纯

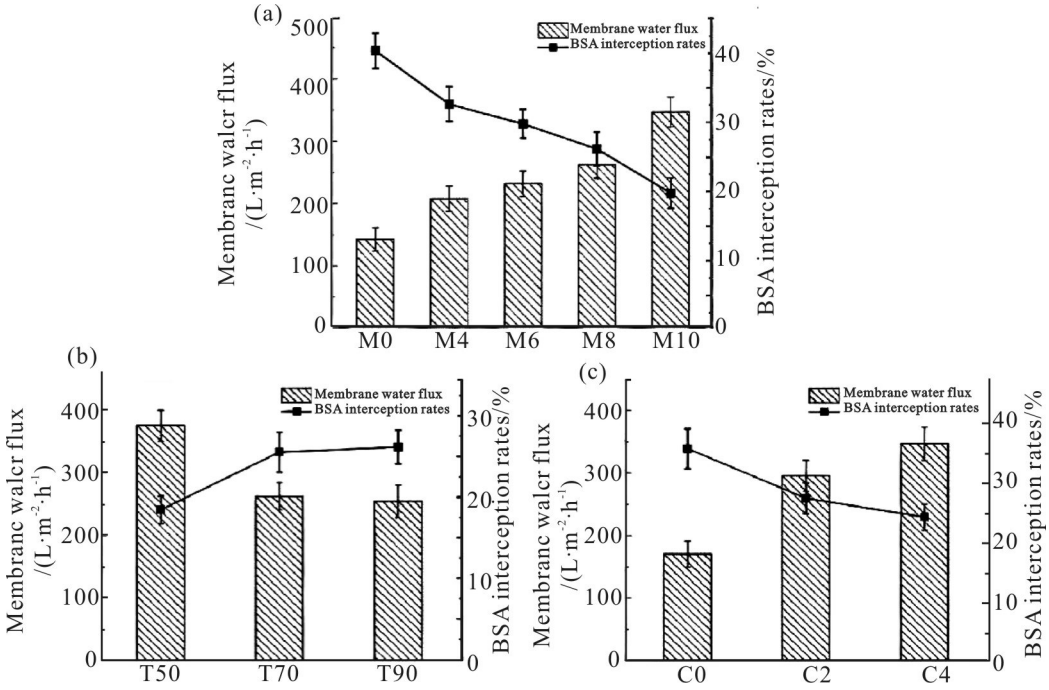


Fig. 9 Membrane water flux and bovine serum protein interception rates((M0, M4, M6, M8 and M10 correspond to β-CD content of 0, 4%, 6%, 8%, 10%, respectively; T50, T70 and T90 correspond to casting liquid temperature of 50 ℃, 70 ℃ and 90 ℃, respectively; C0, C2 and C4 correspond to DMAc content 0%, 2% and 4% in coagulation bath, respectively)

水通量下降。当铸膜液温度继续上升至90 ℃,T90膜表面仍较为致密,虽然其截面出现大的“横向”孔洞结构,但T90膜的纯水通量仅下降至255.6 L/(m^2·h),未发生太大的改变。这是因为T90膜表面较为致密的皮层引起的。从孔隙率和膜截面SEM图像可以看出,随着铸膜液温度的上升,T50具有细短的指状孔,T70膜具有较长的指状孔,T90膜具有大的“横向”孔洞结构,因此膜孔隙率从76.36%增加至87.54%,整体呈上升趋势。

凝固浴成分对膜纯水通量和BSA去除率的影响如Fig.9(c)所示。随着凝固浴中DMAc含量的增加,膜的纯水通量持续增加,从151.5 L/(m^2·h)上升至309.3 L/(m^2·h),膜的BSA截留率持续减小,从34.02%减小至23%。这是因为随着凝固浴中DMAc含量的增加,成膜过程中溶剂交换速率降低,膜表面变得疏松。当凝固浴中DMAc含量不同时,C0,C2和C4的孔隙率持续降低,分别为88.02%,83.44%和67.59%。这是由于凝固浴中DMAc含量增加,降低了凝固浴中水分子与铸膜液中DMAc的相互扩散速率,延缓了相转换过程,使得膜表面结构和截面结构发生改变[21]。

2.6　β-CD/PVDF膜的手性分离性能

2.6.1　β-CD浓度对手性分离性能的影响:为了评价β-CD负载量对手性分离性能的影响,分别以β-CD负载为4%,6%,8%和10%的手性分离膜对DL-Phe进行了分离实验。Fig.10显示了在渗透测中获得的DL-Phe的*ee*值。所有手性分离膜的*ee*值在0.5 h前都保持在100%,但随着实验的进行分离效率逐渐降低。其中M4膜的*ee*值在1.5 h内急剧下降至34.5%,M6膜的*ee*值在2 h内也下降至34.6%。这是因为M4和M6膜中的β-CD浓度不高,不能提供足够多的手性识别点位。M8和M10膜的*ee*值在1 h内仍能保持100%,并且在后续的分离实验中,*ee*值下降速率较小。M10膜内的β-CD浓度虽然比M8膜多2%,但是在1 h以后的分离试验中并未表现出更出色的分离效率,其*ee*值反而比M8膜下降更快。这可能是因为在制备膜的过程中过量的β-CD颗粒团聚,导致膜表面孔隙较大,通量增大,导致分离因子下降较快。

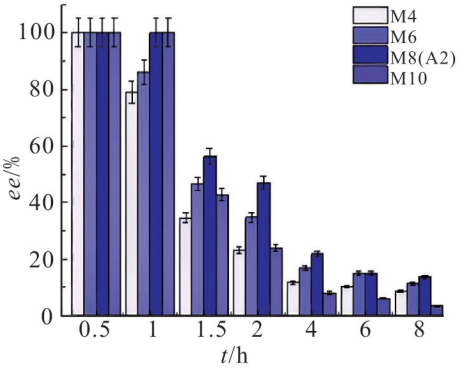


Fig. 10　Chiral separation property of membranes(M4, M6, M8 and M10 correspond to β-CD content 4%, 6%, 8% and 10%, respectively)

2.6.2　铸膜液温度对手性分离性能的影响:Fig.11显示了在不同铸膜液温度(50 ℃,70 ℃和90 ℃)下制备的一系列手性分离膜分离DL-Phe的*ee*值。T50膜、T70膜和T90膜在0.5 h均保持100%的分离效率,当分离实验进行1 h时,T50膜的*ee*值骤降至52%,这可能是T50膜表面较大的孔隙造成的。当分离试验进行2 h时,T50膜的*ee*值持续降低,降至21.1%,T70膜的*ee*值为46.9%,T90膜的*ee*值为22.6%,T70膜的分离性能分别比T50膜和T90膜的分离性能高55%和52%。这可能是因为T70膜表面较为致密且没有较大的“横向”孔洞结构。

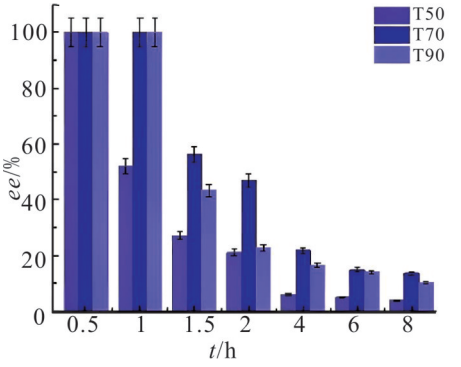


Fig. 11　Chiral separation property of membranes(T50, T70 and T90 correspond to casting liquid temperature of 50 ℃, 70 ℃ and 90 ℃, respectively)

2.6.3　凝固浴浓度对手性分离性能的影响:凝固浴成分是影响手性分离膜性能的一个重要因素。在不同凝固浴成分(DMAc质量分数为0%,2%和4%)下,用β-CD负载量为8%、铸膜液温度为70 ℃制备一系列膜,Fig.12显示了一系列手性分离膜的分离效率。C0膜和C2膜的*ee*值在1 h内能保持100%。在1.5 h时,C0膜和C2膜的*ee*值降到61.3%和56.3%,

而C4膜的*ee*值则迅速下降至25.5%。可能是随着凝固浴中DMAc浓度的增加，手性分离膜表面呈现出细微孔隙结构增多，导致C4膜的通量增大，手性分离性能急剧下降。在1.5 h时，虽然C0膜的*ee*值比C2膜的*ee*值高，但随着分离的持续进行，C0膜的*ee*值下降更快，这可能是由C0膜较为贯穿的指状孔导致的。

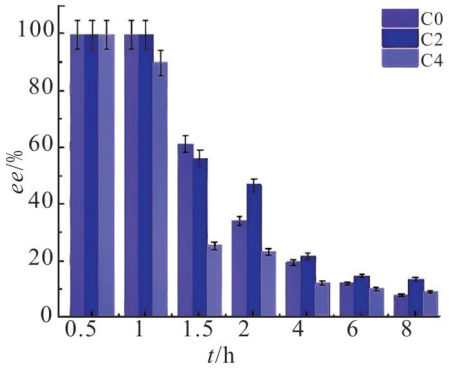


Fig. 12 Chiral separation property of membranes(C0, C2 and C4 correspond to DMAC content of 0%, 2% and 4% in coagulation bath, respectively)

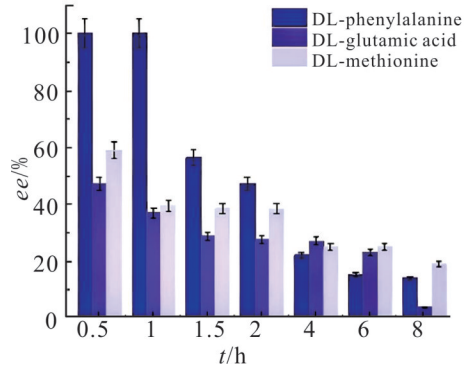


Fig. 13 Chiral separation of amino acids on C2 membrane

2.6.4 β-CD/PVDF手性分离膜对不同手性氨基酸分离性能的影响：为探索β-CD/PVDF手性分离膜应用的广泛性，在优化条件下制备的手性分离膜(C2)对3种手性氨基酸(DL-Phe、DL-谷氨酸和DL-甲硫氨酸)进行手性分离实验，探究其对不同氨基酸的手性分离性能，结果如Fig.13所示。C2膜对DL-Phe、DL-谷氨酸和DL-甲硫氨酸均有分离效果。在0.5 h时，C2膜对3种氨基酸的分离效率分别是100%，46.9%和58.7%，在2 h时，其分离效率仍分别有46.9%，27.3%和38.2%。上述分离实验结果表明β-CD/PVDF对其他手性氨基酸同样具有分离能力，且对DL-Phe的分离性能最佳。

3 结论

本文采用浸没沉淀相转化法制备手性分离膜，分别选取环糊精α-CD，β-CD和γ-CD与PVDF膜基材进行共混，成功将CD负载在PVDF膜上，探讨了手性识别袋尺寸对CD/PVDF手性分离膜分离性能的影响。

基于β-CD手性识别袋的空腔尺寸与DL-Phe的尺寸最匹配，使得β-CD/PVDF膜对DL-Phe的选择性最高。进一步通过改变β-CD负载量、铸膜液温度、凝固浴组分等，得到最佳制备条件是77% DMAc + 15% PVDF + 8% β-CD + 2.5 mL戊二醛，在该条件下制备的β-CD/PVDF膜对DL-Phe的分离效果最高可达100%，且持续1 h，在持续分离4 h后降至46.9%。并且对其他2种手性氨基酸(DL-谷氨酸和DL-甲硫氨酸)均具有分离能力。本文所制备的手性膜拆分法可通过规模化放大，再生利用，有望实现连续不断的运转模式，具有较好的应用前景。

参考文献：

[1] Yu C, Yin B H, Wang Y, *et al*. Advances in membrane-based chiral separation[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 495: 215392.

[2] 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]. Journal of Membrane Science, 2023, 687: 122087.

[3] 马玉恒, 孙威, 唐潇洒, 等. 手性拆分技术在药物研发中的研究进展及应用[J]. 安徽化工, 2022, 48(2): 3-5.
Ma Y H, Sun W, Tang X S, *et al*. Research progress and application of chiral resolution technology in drug research and development[J]. Anhui Chemical Industry, 2022, 48(2): 3-5.

[4] Marek P, Małgorzata K, Oksana P. Chiral discrimination of amino acids and their potassium or sodium salts by optically active crown ether derived from d- mannose[J]. Journal of Membrane Science, 1998, 138: 109-113.

[5] 亓晅, 骆广生. 用固膜拆分手性氨基酸的研究进展[J]. 化工进展, 2004, 23(9): 963-967.
Qi X, Luo G S. Advances on enantioseparation of amino acid by solid membrane[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2004, 23(9): 963-967.

[6] Zhang K, He Y, Dai Y, *et al*. Cyclodextrin membranes prepared by interfacial polymerization for separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 492: 152165.

[7] Wang J, Fu C J, Lin T, *et al*. Preparation of chiral selective membranes for electrodialysis separation of racemic mixture[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 276: 193-198.

[8] Singh K, Ingole G, Bajaj C, *et al*. Preparation, characterization and application of β- cyclodextrin- glutaraldehyde crosslinked membrane for the enantiomeric separation of amino acids[J]. Desalination, 2012, 298: 13-21.

[9] Zhang S Y, Chen X, Sun L D, *et al*. β-cyclodextrin-self-assembled nanochannel membrane for the separation of chiral drugs[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3: 4351-4356.

[10] Ye Q, Li J, Huang Y Y, *et al*. Preparation of a cyclodextrin metal-organic framework (γ-CD-MOF) membrane for chiral separation [J]. Journal of Environmental ChemiCAl Engineering, 2023, 11: 109250.

[11] Lu Y, Zhang H, Liu S, *et al*. Precise sieving of chiral molecules by a crosslinked cyclodextrin- cellulose nanofiber composite membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 663: 121016.

[12] Gu Z G, Grosjean S, Bräse S, *et al*. Enantioselective adsorption in homochiral metal-organic frameworks: the pore size influence [J]. Chemical Communications, 2015, 51: 8998-9001.

[13] Slater B, Wang Z, Jiang S X, *et al*. Missing linker defects in a homochiral metal- organic framework: tuning the chiral separation capacity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139: 18322-18327.

[14] Das M, Guo Q S, He Y B, *et al*. Interplay of metalloligand, organic ligand to tune micropores within isostructural mixed-metal organic frameworks (M'MOFs) for their highly selective separation of chiral, achiral small molecules[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 8703-8710.

[15] Liu F, Awanis N, Liu Y T, *et al*. Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375: 1-27.

[16] 逯志平, 吕晓龙, 武春瑞, 等. 低温热致相分离法制备聚偏氟乙烯中空纤维多孔膜的研究[J]. 膜科学与技术, 2012, 32(1): 12-22.

Lu Z P, Lü X L, Wu C R, *et al*. Preparation of polyvinylidene fluoride hollow fiber porous membrane via a low thermally induced phase separation[J]. Membrane Science and Technology, 2012, 32(1): 12-22.

[17] 陈伟. 聚偏氟乙烯膜的制备及结构调控研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2020.

Chen W. Preparation and structure control of polyvinylidene[D]. Ningbo: Ningbo University, 2020.

[18] Liu H S, Liu X Y, Zhao F B, *et al*. Preparation of a hydrophilic and antibacterial dual function ultrafiltration membrane with quaternized graphene oxide as a modifier[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 562: 182-192.

[19] Aser N S, Lau W J, Goh P S, *et al*. Preparation and characterization of polylactic acid- modified polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes with enhanced water flux and antifouling resistance[J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 32: 100912.

[20] 蔡星, 陈昊, 纪炜, 等. 聚偏氟乙烯复合膜的抗污染改性探究[J]. 水处理技术, 2020, 46(3): 35-38.

Cai X, Chen H, Ji W, *et al*. Study on anti-pollution modification of polyvinylidene fluoride composite membrane[J]. Technology and Water Treatment, 2020, 46(3): 35-38.

[21] 王旭东, 张凯, 王磊, 等. 凝固浴组成对热诱导相分离法制备PVDF微孔膜形态结构的影响[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(5): 51-57.

Wang X D, Zhang K, Wang L, *et al*. Effects of coagulation bath composition on structure and morphology of PVDF membrane prepared by thermal induced phase separation method[J]. Membrane Science and Technology, 2015, 35(5): 51-57.

Preparation and Properties of Cyclodextrin Chiral Amino Acid Separation Membranes

Qianqian Yi, Qian Ye, Jin Li, Hanbin Wu, Mingliang Zhang
(*School of Environmental Science and Engineering, Xiamen Key Laboratory of Membrane Research and Application, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China*)

ABSTRACT: Chiral compounds are a special class of isomers widely found in nature. Due to their identical physical and chemical properties, effective separation of chiral compounds is still a great challenge. In this paper, cyclodextrin/polyvinylidene fluoride (PVDF) chiral separation membranes were prepared by immersion precipitation phase inversion method. The effects of different cyclodextrin (α-CD, β-CD and γ-CD), β-CD loading, casting temperature and coagulation bath components of β-CD/PVDF chiral separation membranes were investigated. The β-CD/PVDF chiral separation membranes were characterized and analyzed by X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectrometer, and the results show that β-CD was successfully loaded on the polymer membrane. The chiral separation membrane (C2) prepared under the conditions of β-CD loading of 8%, casting temperature of 70 ℃ and DMAc content of 2% in coagulation bath shows the best comprehensive performance. The β-CD/PVDF chiral separation membrane prepared under the optimized conditions could effectively separate DL-phenylalanine, DL-glutamic acid and DL-methionine. The separation effect of DL-phenylalanine is the best, and the separation efficiency (*ee* value) could reach 100% within 1 h.

Keywords: cyclodextrin; chiral amino acid; chiral separation; membrane; DL-phenylalanine