化工科技, 2008, 16(1): 5~ 7
SCIENCE & TECHNOLOGY IN CHEMICAL INDUSTRY

醋酸纤维素非对称膜的制备及对α-, β-紫罗兰酮的分离研究*

李国祥[1,2], 孟 霞[3], 艾 萍[2], 袁黎明[2]

(1 湖北民族学院 化学与环境工程学院, 湖北 恩施 445000; 2. 云南师范大学 化学化工学院, 云南 昆明 650092; 3. 中国科学院西双版纳热带植物园, 云南 昆明 650223)

摘 要: 以醋酸纤维素(CA)为材料制备了非对称膜, 将所制备的膜应用于位置异构体α-, β-紫罗兰酮的分离, 探讨了铸膜液中CA质量分数、膜厚、溶剂挥发时间对膜分离性能的影响。结果表明: 当CA质量分数为20%、膜厚为500μm、溶剂挥发时间40 s时, 所制备的膜对α-, β-紫罗兰酮有较明显的分离效果。

关键词: 醋酸纤维素; α, β-紫罗兰酮; 非对称膜; 异构体分离

中图分类号: O 657.7 文献标识码: A 文章编号: 1008-0511(2008)01-0005-03

紫罗兰酮是一种重要的人工合成香料[1], 根据结构式中双键位置的不同, 有α-、β-和γ- 三种异构体, 其中主要以α-和β-两种异构体为主。α-紫罗兰酮具有典型的紫罗兰香气, 并有香脂的花香香韵, 可用于玫瑰、柑桔类香精的调配, 亦能用于浆果类、香荚兰等食用香精, 还可在皂用、化妆品等香精中调配使用。β-紫罗兰酮为浅黄色液体, 具有浓郁的紫罗兰香气、接近烟草的木香, 且带有果香甜的膏香, 是一种名贵香料, 广泛应用于食品、香料及化妆品中, 如可用于配制木香或果香气较重的食用香精、烟用香精, 还可作为高档化妆品的调香剂和增香剂等, 同时β-紫罗兰酮也是一种重要的医药中间体, 是合成维生素A、E、β-胡萝卜素等的重要原料。此外, β-紫罗兰酮具有较强的生物活性, 表现出较强的抗癌作用, 特别是对肿瘤的发生有明显的抑制作用[2]。目前, 市场上销售的紫罗兰酮大部分都是α-和β-异构体的混合物。由于紫罗兰酮在香料工业和医药工业中具有非常重要的应用, 所以人们一直关注着紫罗兰酮的分离纯化。传统的分离方法是在化学合成的基础上进行精馏[3~5]。这种方法能制备纯度较高的紫罗兰酮, 有着显著的优点。但受到合成工艺的限制, 且能耗较大, 产生的废液污染环境, 难以实现连续性的工业化生产。

醋酸纤维素又叫醋酸纤维素酯。它是将棉花纤维或木材纤维乙酰化, 故又叫乙酰纤维素, 简称CA, 是至为重要的纤维素有机酸酯。醋酸纤维素有良好的成膜性, 被作为膜材料广泛应用于各种膜的制备与分离研究, 如反渗透膜、中空纤维膜、分子印迹膜等[6~10], 但将醋酸纤维素膜应用于位置异构体的分离却鲜见报道。采用膜技术分离位置异构体具有能耗低、稳定性强、易于连续操作和实行大规模生产等优点。作者以醋酸纤维素为材料, 制备了CA膜, 并用其对α-, β-紫罗兰酮进行了初步的分离研究, 探讨其对位置异构体的拆分情况, 取得了较明显的效果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

膜测试装置: 国家海洋局杭州水处理中心; GC-9A 气相色谱仪: 氢火焰离子检测器, 日本岛津; SE-30 毛细管气相色谱柱: 自制。

醋酸纤维素: M_w = 100 000, ACROS 公司生产; 丙酮: AR, 上海试剂四厂; N, N-二甲基甲酰胺(DMF): AR, 天津市化学试剂三厂; α-, β-紫罗兰酮: 质量分数均为50%, 即 ie = 0, Fluka; 其余试剂均为国产分析纯。

收稿日期: 2007-11-20
作者简介: 李国祥(1975-), 男, 湖北仙桃人, 湖北民族学院讲师, 从事手性分离材料研究。
* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20775066); 云南省自然科学基金资助项目(2005E0006Z)。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2 醋酸纤维素非对称膜的制备

将一定量的醋酸纤维素溶于 DMF/丙酮混合溶剂中, 搅拌, 静置脱泡, 制备成具有一定浓度的均匀的铸膜液, 在平板玻璃上刮涂形成具有厚度的薄层, 在一定湿度、温度的环境中静置, 让溶剂挥发一段时间, 使铸膜液分相凝胶, 再浸入去离子水中使膜固化, 并浸泡 24 h 以上, 以彻底交换出溶剂。然后用去离子水洗净, 放置在去离子水中保存, 待用。

1.3 膜的力学性能测试

采用 XLD-0.1 电子拉力实验机, 按 GB/4456-84 方法进行测量, 拉伸速率为 5 mm/min, 膜的抗张强度以及断裂伸长率分别按公式 $\delta = F/A$, $\varepsilon = (l - l_0)/l_0 \times 100\%$ 计算。式中 F 为试片断裂时的负荷, A 为试片初始横截面积, l_0 为试片初始有效长度, l 为其断裂时测量线之间的长度。

1.4 对位异构体 α-, β-紫罗兰酮的拆分

将醋酸纤维素膜固定在测试装置内, 用无水乙醇预压一段时间, 然后将一定量的 α-, β-紫罗兰酮溶解在无水乙醇中作为进料液进行过滤, 接收滤液密封保存, 待测。α-, β-紫罗兰酮的结构见图 1。

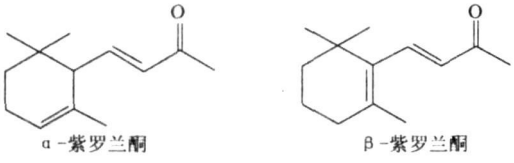

图 1 α, β-紫罗兰酮的结构

1.5 气相色谱分析

用自制的 SE-30 毛细管柱作为检测柱, 对样品和滤液分别进行气相色谱分析。色谱条件为: 汽化室温度: 200 ℃; 检测室温度: 110 ℃; 载气为氮气, 分流比: 80∶1; 尾吹气: 氮气, 60 mL/min; 燃烧气: 氢气, 50 mL/min; 空气, 500 mL/min。

参考文献[11], 用异构体过量值[$ie(\%)$]表示膜渗透的立体选择性, 渗透液中异构体过量值按公式 $ie(\%) = (q_\alpha - q_\beta)/(q_\alpha + q_\beta)$ 计算, 式中 q_α、q_β 分别为渗透液中两种异构体的量。

2 结果与讨论

2.1 不同 CA 质量分数的膜对异构体分离性能的影响

将膜厚为 300 μm, 溶剂挥发时间为 30 s, CA 质量分数分别为 15%、20%、25% 的膜用于 α-, β-紫罗兰酮的分离, 考察 CA 质量分数变化对位置异构体的分离情况, 见表 1。

表 1 显示, 滤液的异构体过量值有波动现象, CA 质量分数的变化对异构体的分离有明显的影响。当 $w(CA) = 15\%$ 时, 异构体过量值较小; 当 $w(CA) = 20\%$、25% 时, 异构体过量值较大, 且当 $w(CA) = 20\%$ 时, 膜的选择性均优于 15%、25% 的膜; 这可能是 CA 质量分数的改变影响了膜的孔径、孔隙的相应变化, 从而导致了膜对位置异构体选择性的改变。

表 1 w(CA)对化合物分离性能的影响

$w(CA)/\%$	滤液异构体过量值 $ie/\%$
15	22.7
20	30.3
25	27.5

2.2 膜厚对异构体分离的影响

将 $w(CA) = 20\%$, 溶剂挥发时间为 30 s, 厚度分别为 300、500、900 μm 的醋酸纤维素膜用于 α, β-紫罗兰酮的分离, 考察膜厚的变化对位置异构体的分离情况, 见表 2。

表 2 膜厚对化合物分离性能的影响

膜厚/μm	滤液异构体过量值 $ie/\%$
300	30.3
500	45.5
900	37.2

表 2 显示, 3 种不同厚度的膜对 α, β-紫罗兰酮位置异构体都有一定的选择性, 当厚度为 500 μm 时, 膜的选择性较好; 当厚度为 300、900 μm 时, 膜的选择性相对较弱。这可能是膜的不同厚度影响了膜的孔径及其结构, 从而导致了膜对底物选择性的变化, 其相关机理有待进一步探讨。

2.3 溶剂的不同挥发时间对异构体分离的影响

将 $w(CA) = 20\%$, 溶剂挥发时间分别为 20、30、40、60 s, 且膜厚均为 500 μm 的醋酸纤维素膜用于 α-, β-紫罗兰酮的分离, 考察溶剂挥发时间的变化对位置异构体的分离情况, 见表 3。

表 3 溶剂挥发时间对化合物分离性能的影响

t/s	滤液异构体过量值 $ie/\%$
20	36.3
30	30.3
40	35.2
60	26.1

表 3 显示, 溶剂的不同挥发时间对膜的分离性能影响较大, 对化合物 α-, β-紫罗兰酮而言, 当挥发时间为 20、30、40 s 时, 滤液异构体过量值均

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

大于 30%, 膜对异构体有较好的选择性; 当挥发时间大于 40 s 时, 膜对异构体的选择性明显降低, 且当挥发时间为 40 s 时, 其成膜性优于挥发时间为 20 s 的膜。故溶剂挥发时间以 40 s 为宜。

2.4　最优化条件下的重复性

将质量分数为 20%、膜厚为 500 μm、溶剂挥发时间为 40 s 的 CA 膜用于 α-, β-紫罗兰酮的分离, 重复 3 次实验, 考察最优化条件下对位置异构体的分离情况。α-, β-紫罗兰酮的 *ie* 分别为 39.4%、32.7%、35.8% 。结果表明, 在该条件下 *ie* 均保持在 30% 以上, CA 膜具有较好的选择性和稳定性。

2.5　力学性能

采用 XLD-0.1 电子拉力实验机对 $w(CA)=20\%$, 溶剂挥发时间为 40 s, 膜厚为 500 μm 的醋酸纤维素膜进行测试, 膜的抗张强度和断裂伸长率分别为 $\delta=67$ MPa, $\varepsilon=54\%$, 表明所制备的醋酸纤维素膜具有良好的伸缩性, 机械性能较好。

3　结　论

作者用醋酸纤维素膜分离 α-, β-紫罗兰酮, 讨论了 CA 质量分数、膜厚, 及溶剂的挥发时间对膜分离性能的影响, 其中 CA 质量分数和溶剂挥发时间对膜的分离性能影响显著。当 CA 质量分数为 20 %、溶剂挥发时间为 40 s、膜厚为 500 μm 时, 所制备的膜对 α-, β-紫罗兰酮有一定的分离效果。且醋酸纤维素用作膜分离材料有其自身的优势, 如原料丰富, 便宜易得, 这些都为其在膜科学领域的应用研究奠定了坚实的基础, 该膜进一步深入研究后, 有望应用于类似植物有效成分的分离。

[参　考　文　献]

[1] 蒋淇忠, 徐俊, 马紫峰, 等. 脱氢芳樟醇合成柠檬醛 [J]. 高校化学工程学报, 2002, 16 (2): 185.

[2] 刘家仁, 杨艳梅, 董宏伟, 等. β-紫罗兰酮对人乳腺癌细胞 (Er) MAPK 途径的影响[J]. 卫生研究, 2005, 34(6): 706 ~ 709.

[3] 许戈文, 李布青. 合成香料产品技术手册[M] . 北京: 中国商业出版社, 1996. 162~ 164.

[4] 刘卫兵, 路水强. 真空转鼓薄膜蒸发器在β-紫罗兰酮成品精馏中的应用[J]. 辽宁化工, 2001, 30(5): 219~ 220.

[5] 皮丕辉, 杨卓如, 马四朋. 刮膜薄膜蒸发器的特点和应用 [J] . 现代化工, 2001 , 21 (3) : 41~ 44.

[6] J Eckelt, S Loske, M C Goncalves, et al. Formation of micro- and nano-spheric particles(filter dust) during the preparation of cellulose acetate membranes[J]. Journal of membrane science, 2003, 212: 69~ 74.

[7] Joseph S Gardner, Jedediah O Walker, John D Lamb. Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes[J]. Journal of membrane science, 2004, 229: 87~ 93.

[8] Zhaoan Chen, Maicun Deng, Yong Chen, et al. Preparation and performance of cellulose acetate/polyethyleneimine blend microfiltration membranes and their applications[J]. Journal of membrane science , 2004, 235: 73~ 86.

[9] Masakazu Yoshikawa, Takashi Ooi, Jun-ichiro Izumi. Alternative molecularly imprinted membranes from a derivative of natural polymer, cellulose acetate[J]. Journal of applied polymer science, 1999, 72: 493~ 499.

[10] 于品早. CTA/PVDF 共混中空纤维纳滤膜的研制[J]. 水处理技术, 2005, 31(12): 8~ 10.

[11] 龙远德, 黄天宝.β-环糊精聚合物膜拆分氨基酸对映体[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(6): 884~ 886.

Study on preparation of cellulose acetate asymmetrical membranes and application to separate α- or β-ionone

LI Guo-xiang[1,2], MENG Xia[3], AI Ping[2], YUAN Li-ming[2]

(1. *School of Chem. and Environ. Eng., Hubei Institute for Nationalities, Enshi* 445000, *China;* 2. *School of Chemistry, Yunnan Normal University, Kunming* 650092, *China;* 3. *Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming* 650223, *China*)

Abstract: Asymmetrical membranes of cellulose acetate were prepared. Effects of different factors including concentration, thickness and volatilization time of solvent were investigated on membrane performance. α- or β-Ionone, the isomer was separated through composite membranes. The results showed that asymmetrical membranes have obvious separation effects when concentration is 20%, thickness is 500 μm and volatilization time of solvent is 40 s.

Key words: Cellulose acetate; α- or β-Ionone; Asymmetrical membranes; Isomer separation

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net