

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

双极膜技术在电氧化制备 3-甲基-2-吡啶甲酰胺中的应用

王嫣红 马秀玲 陈日耀 郑曦 陈震*

(福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007)

摘要: 分别以戊二醛和 Fe^{3+} 改性壳聚糖和海藻酸钠并分别与柔性链聚乙烯醇(PVA)共混, 制备了 Fe-SA-CS-GA/PVA 聚合物双极膜. 测定膜的红外光谱, $I-V$ 工作曲线, Na^+ 与 Cl^- 透过双极膜的迁移数, 离子交换容量及阴阳两极室中 OH^- 及 H^+ 的变化, 并以扫描电镜观察膜表面和界面层形态. IR 与接触角分析结果表明, CS 经 GA/PVA 改性后其亲水性能得到显著提高. 将 SA-CS/PVA 双极膜及 Nafion 膜应用于电氧化制备 3-甲基-2-吡啶甲酰胺. 实验结果表明, 以 SA-CS/PVA 双极膜为隔膜合成 3-甲基-2-吡啶甲酰胺的产率达到 49.8%, 高于以 Nafion 膜为隔膜的产率. 与传统的方法相比, 该方法的反应条件温和且能有效利用能源.

关键词: 双极膜; 海藻酸钠; 壳聚糖; 聚乙烯醇; 3-甲基-2-吡啶甲酰胺

中图分类号: O646

Electro-oxidized Preparation of 3-Methyl-2-formyl-amino Pyridine by Bipolar Membrane

WANG Yan-Hong MA Xiu-Ling CHEN Ri-Yao ZHENG Xi CHEN Zhen*

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, P. R. China)

Abstract: SA-CS/PVA bipolar membrane was prepared by sodium alginate (SA) and chitosan (CS), which were modified by glutaraldehyde and Fe^{3+} as linking reagents, respectively, then blended with PVA. SA-CS/PVA membrane was characterized by IR, $I-V$ curves, ion exchange capacity, changes of pH in anode and cathode chambers, and SEM. IR and contact angle analysis results showed that the hydrophilic property of CS improved after modified by glutaraldehyde and PVA. Using SA-CS/PVA and Nafion membrane in electrooxidation to prepare 3-methyl-2-formylaminopyridine. The experiment results showed that the yield of 3-methyl-2-formylaminopyridine prepared using SA-CS/PVA membrane was 49.8%, which was higher than that using Nafion membrane. To compare with the traditional method, the condition of electrooxidation was moderate and the pollution to environment was reduced.

Key Words: Bipolar membrane; Sodium alginate; Chitosan; Poly (vinyl alcohol); 3-Methyl-2-formylaminopyridine

双极膜(BPM)的研究已日益成为膜领域内的一个极其重要的分支^[1]. 双极膜通常由阴离子交换层和阳离子交换层复合而成, 在直流电场作用下, 双极膜中的水将发生离解, 在膜两侧分别得到氢离子和氢氧根离子. 近年来 BPM 技术及其应用取得了迅速的发展. 在有机酸、碱的制备与回收, 环境治理方面均有广泛的应用^[2-4]. 在膜制备技术方面对膜中间层

的改性, 如涂覆带活性官能团的有机高聚物^[5], 或修饰过渡金属离子^[6], 以增进中间层中水离解的研究也取得了显著的进展. 本课题组曾用 CMC-CS 双极膜制备高铁酸盐^[7], 以改性 SA-CS 双极膜制备巯基乙酸^[8], 以及用 PVA-SA/CS 双极膜制备羟基新戊酸^[9]等, 降低了电解电压, 节约能源, 提高了电流效率.

本文分别用戊二醛和 Fe^{3+} 改性壳聚糖和海藻酸

Received: December 13, 2007; Revised: February 20, 2008; Published on Web: March 24, 2008.

*Corresponding author. Email: zc1224@publ.fz.fj.cn; Tel: +86591-83445289.

福建省科技厅及福建省自然科学基金(D0710009)资助项目

钠与柔性链聚乙烯醇(PVA)共混,增强其柔韧性及双极膜界面层的相容性,制备了SA-CS/PVA聚合物双极膜并应用于制备3-甲基-2-吡啶甲酰胺。

壳聚糖和海藻酸钠均为资源丰富的天然高分子化合物,因其价廉易得,已在众多的领域中得到应用,但作为电解槽中的隔膜还存在着溶解、溶胀、机械强度低等问题,因此必须对其进行改性处理。

虽然壳聚糖在数多的有机溶剂、水、碱中难以溶解.但由于壳聚糖中含有氨基,在稀酸中当 H^+ 活度足够时,可使 $-NH_2$ 质子化成 $-NH_3^+$,分子膨胀并溶解.壳聚糖的改性主要发生在羟基、氨基、富电子吡喃环以及氧桥等官能团上,用甲醛^[10]或戊二醛^[11]作为交联剂制成交联膜.戊二醛上的醛基迅速连接到 $-NH_2$ 形成 $-N=C$ 键,生成不溶性的乙缩醛^[12,13]。

Fe^{3+} 与海藻酸钠中的羧酸基团可发生螯合反应,生成不溶性的金属有机多聚物且具有良好的成膜性.改性后Fe/SA膜的机械性能也得到相应的提高^[14]。

3-甲基-2-吡啶甲酰胺是合成药物的一种重要中间体,如合成抗哮喘和抗过敏药、抗爱滋病毒药^[15]、抗菌剂^[16],也是一种酶抑制剂^[17].传统的合成方法存在副产物多,难分离,收率低等缺点.本研究以2-氨基-3-甲基吡啶为原料,在碱性条件下用 MnO_2 氧化不完全水解制备3-甲基-2-吡啶甲酰胺,并以SA-CS/PVA双极膜为隔膜,双极膜中的水发生离解后生成的 OH^- 进入阳极室,及时地补充了反应中消耗的 OH^- .采用双极膜槽电合成法生产3-甲基-2-吡啶甲酰胺,克服了化学合成法中的缺点,生产过程环境污染小,反应条件温和,合成方法安全,有效利用能源,且收率较高。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

自制的带隔膜的两室电解槽;DF1720SB5A型直流稳压电源(宁波中策电子有限公司);超声波清洗仪;AVATAR360型红外光谱仪(美国尼高力公司);XL30ESEM/TMP环境扫描电子显微镜(PHILIPS公司);DT-40热分析仪(日本岛津公司);Prostar 210液相色谱仪。

海藻酸钠、壳聚糖(脱乙酰度90%),国药集团化学试剂有限公司,化学纯;PVA-124、戊二醛(25%),国药集团化学试剂有限公司,生化试剂;2-氨基-3-甲基吡啶、二氧化锰、丙酮、冰醋酸、氢氧化钠、盐酸、无水硫酸钠、硝酸银、铬酸钾、碳酸钠、甲基橙和酚酞

等试剂均为分析纯。

1.2 SA-CS/PVA膜的制备

分别取2g聚乙烯醇两份在90℃的水浴中搅拌1h得3%的PVA水溶液,静置过夜。

取2g海藻酸钠,配制成2.0%(质量分数)海藻酸钠水溶液与上述聚乙烯醇溶液混合,搅拌均匀,减压脱泡,得到无色透明粘稠膜液,流延于玻璃片上,在室温下风干成膜,先用8%的氯化铁溶液浸泡1h后用蒸馏水冲洗后自然晾干,得到白色透明薄膜,即为阳膜层。

取2g壳聚糖,用2.0%的乙酸水溶液搅拌溶解,配制成2.0%(质量分数)壳聚糖乙酸水溶液与上述聚乙烯醇溶液混合,缓慢滴加3mL 0.25%戊二醛,加速搅拌,减压脱泡,得到淡黄色粘稠的阴膜液,流延于上述阳膜上,室温下风干,即为SA-CS/PVA双极膜。

1.3 双极膜电化学性质分析

1.3.1 SA-CS/PVA双极膜离子交换能力^[18]

取膜5-6g,用蒸馏水浸渍过夜,加入 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl使之转为氢型和氯型,用蒸馏水洗至中性.取出洗涤膜,用滤纸轻轻吸去膜面附着的水份,剪成 1 cm^2 左右的小膜片,置于称量瓶中备用。

精确称取1.5g样品置于已经恒重的称量瓶中,放入烘箱于80℃干燥至恒重.计算干燥前后的重量变化,以含水率 η 表示:

$$\eta = (m_{\text{water}}/m_{\text{sample}}) \times 100\% \quad (1)$$

其中, m_{water} 为失去的水质量, m_{sample} 为样品的质量。

H^+ 交换容量:精确称一定量的样品,置于250mL干燥的、带磨口的三角瓶中,移取 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH标准溶液100mL,振摇后放置过夜,取50mL用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl标准溶液滴定,交换容量按照下式计算:

$$IS_{H^+} = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH} - V_{HCl} \cdot C_{HCl}}{m_{\text{sample}}(1-\eta)} \quad (2)$$

Cl^- 交换容量:取一定量的样品,用中性乙醇淋洗,直至淋洗液在甲基橙指示剂下呈中性反应,用滤纸拭去表面附着的残留液,精确称其质量,用4% Na_2SO_4 溶液500mL,浸洗,准确吸取50mL中和后,以铬酸钾为指示剂,用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $AgNO_3$ 标准溶液滴定至橙红色持续不变为止。

$$IS_{Cl^-} = \frac{V_{AgNO_3} \cdot C_{AgNO_3} \times 10}{m_{\text{sample}}(1-\eta)} \quad (3)$$

式(2)、(3)中, V 为体积, C 为浓度, m 为质量。

SA-CS/PVA双极膜中阳离子(R-COONa)/阴

离子($R-NH_3OH$)交换容量分别为 2.31 和 1.82 meq·g⁻¹ 与文献值(2.54, 1.43 meq·g⁻¹)^[19]相近。

1.3.2 SA-CS/PVA 双极膜 Na⁺ 和 Cl⁻ 同离子渗透

以石墨为阴极, 二氧化铅电极为阳极, 电流密度为 10 mA·cm⁻², 原子吸收测定 Cl⁻, 莫尔(Mohr)法滴定 Na⁺, 按文献方法^[20]测定 PVA-SA/CS 双极膜 Na⁺ 和 Cl⁻离子渗透率。

$$r_{\text{BPM}}^{\text{Na}^+} = \frac{C_i V_i - C_f V_f}{q_F} \quad (4)$$

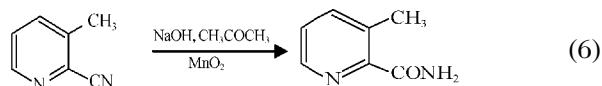
$$r_{\text{diss}}^{\text{BPM}} = 1 - (t_{\text{Na}^+}^{\text{BPM}} + t_{\text{Cl}^-}^{\text{BPM}}) \quad (5)$$

式中, $r_{\text{BPM}}^{\text{Na}^+}$ 为 Na⁺ 或 Cl⁻ 迁移数, $r_{\text{diss}}^{\text{BPM}}$ 为水解离电流效率, C_i, V_i 为 t 时刻 Na⁺ 或 Cl⁻ 的浓度和体积, C_f, V_f 为初始浓度和体积。

1.4 SA-CS/PVA 隔膜槽电解制备 3-甲基-2-吡啶甲酰胺

在碱性条件下 2-氰基-3-甲基吡啶与 MnO₂ 反应后不完全水解生成 3-甲基-2-吡啶甲酰胺。

合成路线如下:



有机电合成 3-甲基-2-吡啶甲酰胺的电解槽如图 1 所示。

阴、阳二极均为分析纯石墨电极, 其表观面积均为 10.0 cm², 以 SA-CS/PVA 双极膜作为阴极室和阳极室之间的隔膜, 膜面积为 15 cm², 阳极室内电解液为 32 mL 6%(质量分数)NaOH, 4.72 g 2-氰基-3-甲基吡啶, 3.48 g MnO₂, 32 mL 丙酮的混合液。阴极室内的电解液为 64 mL 的 0.5 mol·L⁻¹ NaSO₄ 溶液。电解槽置于超声波清洗仪中, 电氧化反应的电流密度控制在 10 mA·cm⁻², 70 °C 下反应。通电后, 在阳极室中 MnO₂ 与 2-氰基-3-甲基吡啶反应, 将其氧化为 3-甲基-2-吡啶甲酰胺, 自身被还原为 MnOOH, 继而 MnOOH 在阳极被氧化为 MnO₂, 循环利用达到节约

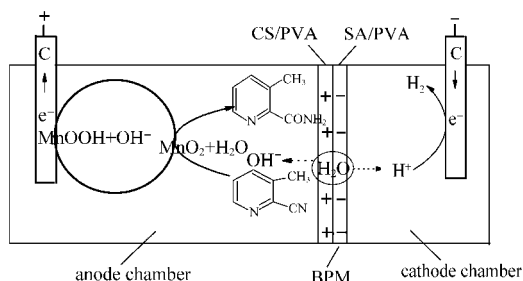


图 1 电解槽及反应机理示意图

Fig.1 Schematic view of electrolysis cell and principle of selective oxidation

资源的效果。

电解完毕, 将阳极室中的混合液于 50 °C 下蒸除丙酮, 趁热抽滤除去未反应的 MnO₂, 滤液冷却后析出晶体, 抽滤, 烘干, 得白色固体。

1.5 Nafion 隔膜槽电解制备 3-甲基-2-吡啶甲酰胺

用 Nafion 作为阴极室和阳极室之间的隔膜, 其它的条件均与 1.3 节中的相同。

1.6 3-甲基-2-吡啶甲酰胺的测定

用 Prostar 210 高效液相色谱仪及紫外检测器, 在室温下对 3-甲基-2-吡啶甲酰胺进行定量分析, 以甲醇与水体积比为 8:2 为流动相, 流速 1 mL·min⁻¹, 用紫外检测器在波长 265 nm 下检测, 并计算其产率。

2 结果与讨论

2.1 SA-CS/PVA 双极膜的表面形貌观察

PVA-SA/CS 双极膜平均膜厚约为 91.2 μm, 膜间有明显分层, 上层为光滑平整的 CS/PVA 膜, 约为 38 μm, 下层为层状结构的 SA/PVA 膜, 厚约 54 μm, 中间界面层厚度约为纳米级(图 2a)。膜致密, 未见孔隙。对比图 2b、2c 可以看出, 膜上下两面的形貌不尽相同, 呈现出不同的亚微观结构。

2.2 SA-CS/PVA 双极膜红外分析

图 3 给出 PVA、CS、GA-PVA-CS、Fe-PVA-SA 及 SA 的红外谱图。PVA(图 3a)中 3300 cm⁻¹ 出现大

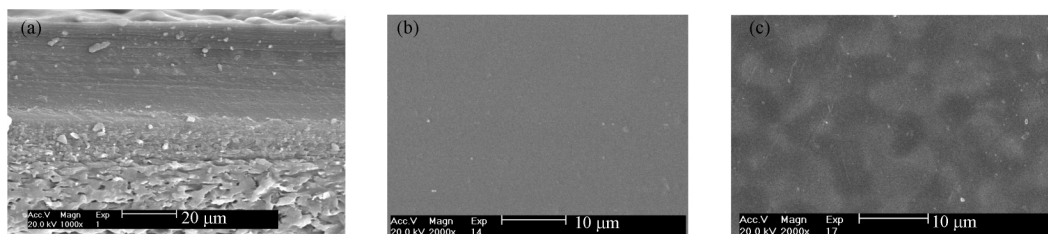


图 2 SA-CS/PVA 双极膜的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of SA-CS/PVA membranes

(a) SA-CS/PVA section view, (b) CS/PVA layer, (c) SA/PVA layer

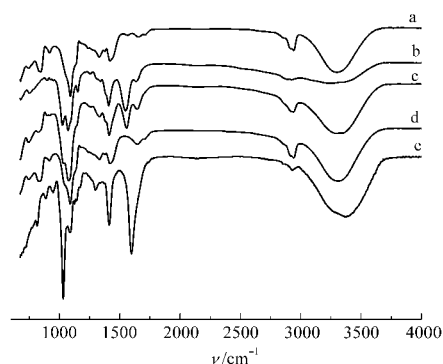


图3 SA-CS/PVA 双极膜的红外谱图

Fig.3 Infrared spectra of PVA (a), CS (b), GA-PVA-CS (c), Fe-PVA-SA (d), and SA (e) membranes

的吸收峰为 PVA 分子中的氢键与 OH⁻ 的振动吸收, 表明存在着大量的亲水基团. CS(图 3b)中 3300 cm⁻¹ 处无大吸收峰, 表明 CS 的亲水基团较少. CS 用 GA 及 PVA 改性后, CS/PVA 中的氨基与戊二醛(GA)反应, 生成乙缩醛^[12], 醛基连接到了—NH₂ 上, 形成—N=C 键. 图 3c 中在 3300 cm⁻¹ 处出现了大的吸收峰. 这一结果与图 4 测得的改性前后壳聚糖的接触角分析相一致. 改性前 CS 因其亲水性较差, 所以接触角较大(91.02°), 用 PVA/GA 改性后, 其表面的亲水性得到明显提高, 接触角减小为 69.49°.

从图 3(d, e)可以看出, SA 在与 PVA 共混前后在 3300 cm⁻¹ 处均存在大的吸收峰, 表明其分子中存在大量的亲水基团. 而当 SA/PVA 高分子链上的一OH 因与 Fe³⁺ 发生螯合交联作用; Hanada 等^[6]发现阳极膜层用 Fe²⁺、Fe³⁺、Ti⁴⁺、Sn²⁺、Sn⁴⁺、Zr⁴⁺、Pd²⁺、Ru³⁺ 等重金属离子交换后制得的双极膜的工作电压较低. 原因在于部分重金属离子以适当的形式和结构留在了中间界面层, 改变了两膜层和中间界面层的属性, 使界面层更加亲水, 水的键合变得松散, 促进了水解离, 从而使工作电压降低. 同离子渗透测得 Na⁺ 离子迁移数 t_{Na}^{BPM} 为 0.13, Cl⁻ 离子的迁移数 t_{Cl}^{BPM} 为 0.04, 中间界面层水解离电流效率 r_{diss}^{BPM} 为 0.91^[20].

2.3 中间界面层水解离

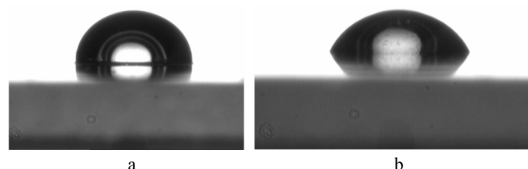


图4 CS 改性前后的接触角

Fig.4 Contact angles of CS and CS/PVA

a) CS, b) CS/PVA

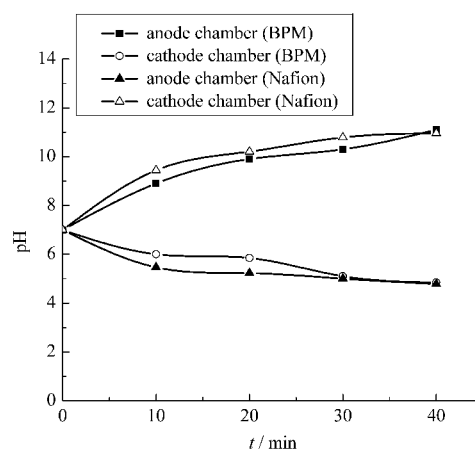


图5 阳极室与阴极室 pH 值随时间变化图

Fig.5 Changes of pH in anode and cathode chambers with time

图5分别给出SA-CS/PVA双极膜和Nafion阳离子交换膜在中性溶液中电流密度为10 mA·cm⁻²时, 阳极室和阴极室中pH的变化. Nafion在单极膜电槽中因为阳极析氧而显酸性(—▲—), 电极反应如下:



阴极析氢而显碱性(—△—), 电极反应如下:



而以 SA-CS/PVA 双极膜作为隔膜的情况则正相反, 阳极室的 pH(—■—) 随时间延长逐渐增大, 阴极室的 pH(—○—) 随时间延长逐渐降低. 双极膜因其中间界面层的厚度为纳米级(10⁻⁷–10⁻⁹ m), 在高的电场强度(10⁷–10⁹ V·m⁻¹)下将导致中间层中水的解离^[21]. 本研究中制备的双极膜的中间层厚度为纳米级(图 2a), 工作电压为 2 V, 中间层电场强度大于 10⁷ V·m⁻¹, 双极膜中间层中的水必将解离. 实验结果表明 (图 5), SA-CS/PVA 中间界面层水解离后, OH⁻ 通过 CS/PVA 阴膜层的离子交换作用进入阳极室使阳极室的 pH 增大; H⁺ 在 SA/PVA 阳膜层的离子交换作用下进入阴极室, 使阴极室的 pH 值降低. 与文献中双极膜界面层的水解离机理一致^[22–25]. Nafion 阳离子交换膜作为隔膜, 阳极发生析氧反应, pH 随时间延长逐渐减小, 但减小的趋势减弱, 阴极发生析氢反应, pH 随时间延长逐渐增大, 但增大的趋势减弱, 说明 H⁺ 从阳极室透过 Nafion 膜进入阴极室.

2.4 I-V 工作曲线的测定

以石墨电极作为电极测定膜电位, 如图 6 所示. 膜电位随电流密度增大而提高. 双极膜由于其阴、阳膜层的相互作用, 在两膜层的结合处形成过渡区, 该处可移动离子浓度减小, 存在未被补偿的固定电

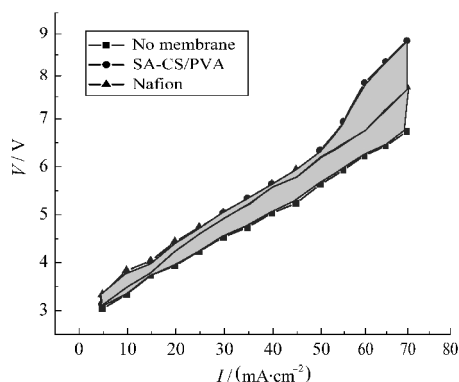


图6 不同隔膜时的电流-电压曲线
Fig.6 *I-V* curves using different membranes

荷^[26], 称作为“空间电荷区(space charge region)”或“耗尽层(depletion layer)”. 电流密度从 $55 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 开始电压急剧上升是因为耗尽层的存在水无法及时电离补充 OH^- 和 H^+ .

2.5 产物的 IR 表征

图7为产物的红外谱图, 图中 3420 cm^{-1} 处为 $-\text{NH}_2$ 的吸收峰, 3199 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的吸收峰, 1688 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰; $700\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ 为吡啶环吸收峰. 采用 Nafion 作为隔膜与采用 SA-CS/PVA 作为隔膜所制得的产物谱图基本一致.

用 B 形管法测得产物熔程为 $140\text{--}141 \text{ }^\circ\text{C}$, 与文献值^[27]相符.

2.6 反应时间对产率的影响

分别采用 Nafion117 膜和 SA-CS/PVA 双极膜为隔膜制备 3-甲基-2-吡啶甲酰胺, 摩尔收率与时间关系如图8所示. 从图中可以看到, 随着反应时间的

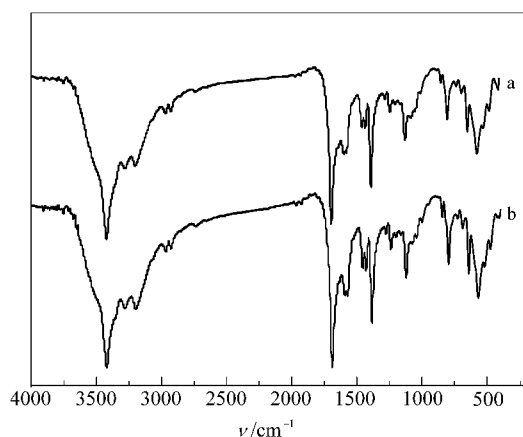


图7 3-甲基-2-吡啶甲酰胺红外谱图
Fig.7 Infrared spectra of 3-methyl-2-formylaminopyridine
a) Nafion separator, b) SA-CS/PVA separator

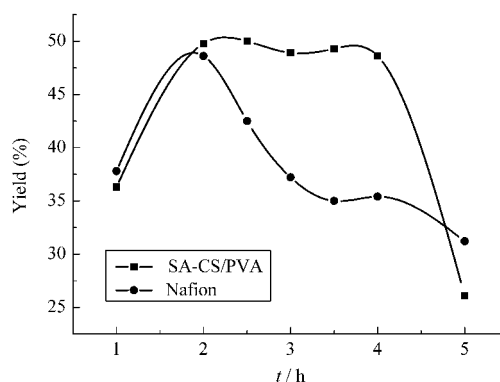
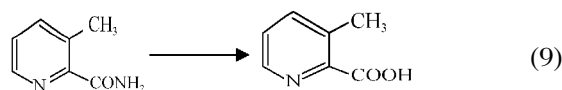


图8 不同隔膜时产物的摩尔收率与反应时间关系图
Fig.8 Relation of molar yield of product and reaction time using different membranes

增长, 两个反应的产率都呈现先上升后下降的趋势. 长时间反应会促进其副反应, 即完全水解生成羧酸(式(9)).



因为 2-氰基-3-甲基吡啶与 MnO_2 反应后不完全水解生成 3-甲基-2-吡啶甲酰胺必须在碱性的环境中进行(方程式(1)). 在 Nafion 膜电槽阳极室中随着电解时间的延长, 阳极因析氧副反应(方程式(7))导致 OH^- 浓度因消耗而下降, 3-甲基-2-吡啶甲酰胺的收率也以相对较大的速率下降(电解 2 h 后 Nafion 膜电槽生成的收率小于 SA-CS/PVA 膜). 而在双极膜电槽中, 因为中间层中水离解生成的 OH^- 进入阳极室中, 使阳极室长时间保持在碱性的环境中, 所以 3-甲基-2-吡啶甲酰胺的产率在较长的时间内保持不变.

MnO_2 作为反应媒介, 与 2-氰基-3-甲基吡啶反应后自身还原成 MnOOH , 其后在碱性介质中, MnOOH 重新在阳极上氧化生成 MnO_2 , 从而可以循环利用.

3 结论

将柔性链聚乙烯醇(PVA)分别与刚性链天然高分子海藻酸钠(SA), 壳聚糖(CS)共混, 以增强其柔韧性及双极膜界面层的相容性. 并以 FeCl_3 和戊二醛为交联剂, 对 PVA/SA 和 PVA/CS 进行改性, 制备了 SA-CS/PVA 双极膜. 将自制的 SA-CS/PVA 膜作为电解槽的隔膜, 以 6%(质量分数) NaOH , 2-氰基-3-甲基吡啶, MnO_2 , 丙酮的混合液为阳极电解液, 以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaSO}_4$ 溶液为阴极电解液. 双极膜中的水发生离解, 在膜两侧分别得到 H^+ 和 OH^- . 产生的 OH^-

进入阳极室补充了阳极消耗的 OH^- , 使其浓度不变. MnO_2 反应后产生 MnOOH , 在碱性环境中, MnOOH 在阳极上被氧化重新生成 MnO_2 , 循环利用. 电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下电解, 制备 3-甲基-2-吡啶甲酰胺, 其产率可达到 49.8%. 与传统的方法相比, 采用双极膜电槽合成技术, 克服了化学合成法中的缺点, 生产过程污染少, 反应条件温和, 产率高, 且能有效利用能源.

References

- 1 Mafe, S.; Ramirez, P.; Alcaraz, A.; Aguilera, V. M. Handbook of bipolar membrane technology. Enschede: Twente University Press, 2000: 49–78
- 2 Bazinet, L.; Lamarche, F.; Ippersiel, D. *Trends in Science and Technology*, **1998**, **9**: 107
- 3 Xu, T. W.; Yang, W. H.; He, B. L. *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, **56**: 519
- 4 Xu, T. W. *Desalination*, **2001**, **140**: 247
- 5 Hosono, T.; Tanioka, A. *Polymer*, **1998**, **39**: 4199
- 6 Hanada, F.; Hirayama, K.; Ohmura, N.; Tanaka, S. Bipolar membrane and method for its production. US Patent, 5221455. 1993
- 7 Ren, Y. X.; Chen, Z.; Chen, R. Y.; Zheng, X.; Geng, Y. M. *Central Europ. J. Chem.*, **2007**, **5**: 177
- 8 Huang, Z. X.; Chen, R. Y.; Zheng, X.; Chen, X.; Chen, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(11): 1771 [黄振霞, 陈日耀, 郑曦, 陈晓, 陈震. 物理化学学报, **2007**, **23**(11): 1771]
- 9 Xu, C. X.; Chen, R. Y.; Zheng, X.; Chen, X.; Chen, Z. *J. Membrane Sci.*, **2008**, **307**: 218
- 10 Hazel, B.; Roy, O.; Roy, G. *Biochimica Et Biophysica Acta Bioenergetics*, **1980**, **632**: 589
- 11 Damink, O.; Dijkstra, P. J.; Luyn, V.; Wachem V. *J. Mater. Sci. Mat. Med.*, **1995**, **6**: 460
- 12 Yeom, C. K.; Lee, K. H. *J. Membrane Sci.*, **1996**, **109**: 257
- 13 Muzzarelli, R. A. A.; Tanfani, F. *J. Membrane Sci.*, **1983**, **16**: 295
- 14 Geng, Y. M.; Chen, Z.; Zheng, X.; Huang, X. H.; Chen, R. Y. *Chinese Journal of Reactive Polymers*, **2006**, **15**: 141
- 15 Barreca, M. L.; Balzarini, J.; Chimirri A. *Journal of Medicinal Chemistry*, **2002**, **45**: 5410
- 16 Dolzhenko, A. V.; Koz'minykh, V. O.; Kolotova, N. V. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, **2003**, **37**: 229
- 17 Hagemann, W. K.; Caldwell, C. G. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **2000**, **10**: 1975
- 18 Wang, Z. K. Ion exchange membrane —— preparation, performance and application. 1st ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1986 [王振昆编著. 离子交换膜——制备、性能及应用. 第1版. 北京: 化学工业出版社, 1986]
- 19 Hsueh, C. L.; Peng, Y. J.; Wang, C. C.; Chen, C. Y. *J. Membrane Sci.*, **2003**, **219**: 1
- 20 Gineste, J. L.; Pourcelly, G.; Lorrain, Y.; Persin, F.; Gavach, C. *J. Membrane Sci.*, **1996**, **112**: 199
- 21 Strathmann, H.; Krol, J. J.; Rapp, H. J. *J. Membrane Sci.*, **1997**, **125**: 123
- 22 Rieke, P. C.; Vanderborgh, N. E. *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, **134**: 1099
- 23 Kassotis, J.; Gregor, H. P. *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, **131**: 2810
- 24 Bauer, B.; Gerner, F. J.; Strathmann, H. *Desalination*, **1988**, **68**: 279
- 25 Wilhelm, F. G.; van der Vegt, N. F. A.; Wessling, M.; Strathmann, H. *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, **502**: 152
- 26 Mauro, A. *Biophys. J.*, **1962**, (2): 179
- 27 Li, X. J.; Dai, L. Y.; Wang, X. Z.; Chen, Y. Q. *Chemical World*, **2006**, **47**: 105 [李晓娟, 戴立言, 王晓钟, 陈英奇. 化学世界, **2006**, **47**: 105]