

新型壳聚糖交联改性物的制备及其性能研究

贾荣仙¹ 闫 芳²

(1.安徽理工大学化工学院,淮南 232001;2.保利民爆济南科技有限公司,济南 250221)

摘 要 先将壳聚糖(CTS)与甲酰氯经过酰氯化反应后,其产物再与戊二醛发生交联反应,得到具有较好吸附性能 of 交联壳聚糖(CCTS)。研究表明:CTS 与戊二醛的质量配合比为 1:1,反应温度为 65℃,pH 为 5.0,反应时间为 3h 的条件下,制得的 CCTS 的交联度最高可达 87.35%,在中性废水中对铅离子(Pb^{2+})的吸附量最大达到 1.92mg/L。

关键词 壳聚糖,酰氯化反应,交联反应,工艺参数,交联度,吸附量

Study on preparation and properties of new Chitosan crosslinked modifier

Jia Rongxian¹ Yan Fang²

(1.Chemical Engineering Institute, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001;
2.Poly Explosion Jinan Technology Co.,Ltd.,Jinan 250221)

Abstract First chitosan (CTS) and formyl chloride occurred acylation reaction,the product and glutaraldehyde occurred crosslinking reaction.The cross-linked chitosan (CCTS) with good adsorption performance was produced.The optimum process parameters were obtained by optimizing the cross-linking reaction parameters.The mass ratio of CTS to glutaraldehyde was 1:1, the reaction temperature of medium was 65℃,The crosslinking degree of CCTS was 87.35%.CCTS prepared under the optimum conditions was used to adsorb Pb^{2+} in aqueous solution at pH 5.0 and reaction time of 3h.The results showed that the adsorption capacity of Pb^{2+} was 1.92mg/L in neutral wastewater.

Key words chitosan, acylation reaction, crosslinking reaction, process parameters, crosslinking degree, adsorption capacity

近年来,随着工业的飞速发展,导致水体中重金属污染问题十分严重,河流湖泊底质的污染率高达 80%以上。已经严重威胁到人类的健康^[1-2]。废水常用的几种处理方法中,化学吸附法中配位键吸附结合力最强,去除效率高。壳聚糖(CTS)是一种优良的天然阳离子活性聚合物,作为一种新兴的绿色环保型螯合剂,其分子中含有大量的氨基和羟基等活波官能团,具有较强的与金属离子配位的能力,使用 CTS 处理后的水体由于无二次污染、节能和环保等而备受国内外学者的关注。大量研究表明 CTS 应用于废水处理,有极其广阔的应用前景。

CTS 属于直链线型高分子^[3],如果直接进行交联改性,虽然能增加其在酸性溶液中的稳定性,但会导致其分子中的 $-\text{NH}_2$ 数量减少,从而降低了 CTS

对重金属的吸附量^[4]。本研究采用甲酰氯先与 CTS 进行酰化反应,有效的保护 $-\text{NH}_2$ 。再采用戊二醛与酰化反应后的 CTS 进行交联改性,交联反应后,取出反应产物后,再与稀氢氧化钠(NaOH)溶液中进行水解反应,最后将 $-\text{NH}_2$ 还原,从而保证了 CTS 对重金属离子的吸附量不会降低。既提高了 CTS 的稳定性,又能保证 CTS 的吸附性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CTS(脱乙酰度 90%,工业品),山东奥康生物有限公司;甲酰氯、冰醋酸、盐酸、氢氧化钠、无水乙醇、丙酮、戊二醛、醋酸铅、溴化钾,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

电子天平(JY203 型),上海浦春计量仪器有限公司;数显恒温水浴锅(HH-2 型)、酸度计(PHS-25 型),常州江南仪器厂;分光光度计(SP-722N 型)上海精密仪器仪表有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet Nexus 型),美国尼高力公司;真空干燥箱(DZF-6050 型),宁波海曙恒隆仪表有限公司;扫描电子显微镜(SEM,SU1510 型),日本日立公司。

1.2 样品制备

1.2.1 保护氨基的 CCTS 粗产品制备

称取一定量的 CTS 置于三口烧瓶中,用 2%(浓度)冰醋酸溶液在恒温水浴锅中搅拌,彻底溶解后,溶液呈澄清透明状,在 CTS 溶液中加入一定量的甲酰氯,搅拌使甲酰氯与 CTS 进行酰化反应,酰化反应的产物在一定温度、一定 pH 条件下,加入一定量的戊二醛发生交联反应,反应一段时间得到 CCTS。反应完成后将三口烧瓶中的反应物移至烧杯中,完全冷却后抽滤,用丙酮洗涤 3 次,真空干燥即制得 CCTS 粗产品^[5-7]。

1.2.2 CCTS 精制

将 CCTS 的粗产品置于索氏抽提器中,用体积配合比为 40:60 的乙醇:冰醋酸回流抽提 10h,除去未发生交联反应的 CTS,真空干燥,即制得精制的 CCTS。

1.3 样品测试

1.3.1 红外光谱测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet Nexus-470 型,美国尼高力公司)对 CTS 原料与提纯后的 CCTS 进行测试,KBr 压片。

1.3.2 对 Pb²⁺ 吸附性能的测试

称取一定量 CCTS,在锥形瓶中加入 50mL 一定浓度的 Pb²⁺ 溶液,用 HCl 或 NaOH 调 pH,然后加入称量好的 CCTS,在室温 25℃ 下震动(150r/min)一定时间后,抽滤,取滤液,测定吸附后溶液中的 Pb²⁺ 浓度。

准确称取一定量的 CCTS,置于锥形瓶中,加入 20mL 的 Pb²⁺ 溶液中,在 25℃ 恒温水浴中震荡吸附一定时间,静置 24h 后,取上清液,采用分光光度计(SP-722N 型,上海精密仪器仪表有限公司)测定溶液中剩余的 Pb²⁺ 含量。

CCTS 对 Pb²⁺ 的吸附量计算见式(1)。

$$Q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \times 100\%$$
 (1)

式中,Q 为吸附量,mg/L;V 为 Pb²⁺ 溶液的体积,L;C₀ 为吸附前溶液中 Pb²⁺ 的浓度,mg/L;C 为吸附后溶液中 Pb²⁺ 的浓度,mg/L;m 为加入 CCTS 的质量,mg。

1.3.3 交联度测试

因为交联改性前的 CTS 溶于稀醋酸,交联后的 CTS 是网状大分子结构,其机械强度增强,溶解性能降低,在稀酸中不溶解。所以可以根据其浸泡稀酸前后的质量变化来测定其交联度。称取一定量干燥后的 CCTS 置于烧杯中,倒入 30mL 2%(浓度)醋酸浸泡 24h 后取出并干燥,称重。CCTS 交联度计算见式(2)。

$$\text{交联度} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\%$$
 (2)

式中,W₁ 为浸泡前 CCTS 的质量,mg;W₂ 为浸泡后 CCTS 的质量,mg。

1.3.4 SEM 测试

采用扫描电子显微镜(SEM,SU1510 型,日本日立公司)对经过干燥后的 CTS 原料和制得的 CCTS 进行表面结构测试。

2 结果与讨论

2.1 交联改性条件的分析

正交试验设计的因素与水平表见表 1。正交试验结果和分析表见表 2。从表 1 和表 2 的可知,极差越大,工艺参数对 CCTS 的吸附量影响越大,由于 R_A=R_B>R_C>R_D,所以各因素的从主到次的顺序为 A(反应物配合比),B(反应温度),C(介质 pH 值),D(反应时间),最佳的工艺参数为 A₁B₃C₁D₂,其中反应物配合比与反应温度对产物吸附量的影响是最重要的因素,其次是介质的 pH,影响最小的是反应时间。此时最优方案确定为:CTS 与戊二醛质量配合比为 1:1,反应温度为 65℃,介质的 pH=5.0,反应时间为 3h 条件下,制得的 CCTS 对重金属离子 Pb²⁺ 的吸附量最大达到 1.92mg/L。

表 1 正交试验设计的因素与水平表

水平	A	B	C	D
	CST:戊二醛(质量配合比)	反应温度/℃	pH	反应时间/h
1	1:1	55	5	2
2	2:1	60	6	3
3	3:1	65	7	4

表 2 正交试验结果和分析表

试验号	A	B	C	D	Q
					吸附量/(mg·L ⁻¹)
1	1	1	1	1	1.78
2	1	2	2	2	1.47
3	1	3	3	3	1.86
4	2	1	2	3	1.09
5	2	2	3	1	0.99
6	2	3	1	2	1.79
7	3	1	3	2	1.92
8	3	2	1	3	1.53
9	3	3	2	1	1.56
K ₁	1.70	1.60	1.70	1.44	—
K ₂	1.29	1.33	1.37	1.73	—
K ₃	1.67	1.74	1.58	1.49	—
R	0.41	0.41	0.33	0.29	—

2.2 FT-IR 分析

CTS(a)与 CCTS(b)的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,虽然二者的红外光谱图很相似,但也存在差异,主要在 2924cm⁻¹ 和 2854cm⁻¹ 处分别为—CH₃ 和 CH₂ 伸缩振动峰,震动明显加强,说明 CTS 与戊二醛发生了交联反应,1594cm⁻¹ 处 N—H 的弯曲震动减弱,因为醛的碳链连到 CTS 上使 C—H 伸缩振动增强;说明 CTS 上的一NH₂ 发生了反应;1639cm⁻¹ 处为—CH(CH₂)₃CH—产生的吸收峰,也表明戊二醛与 CST 发生了反应。

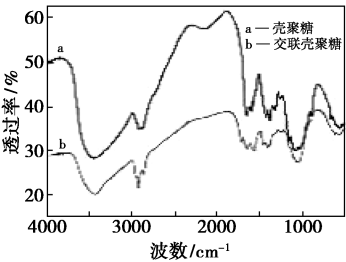


图 1 CTS(a)与 CCTS(b)的 FT-IR 谱图

2.3 交联度分析

以在最佳工艺参数下制得的 CCTS 提纯、干燥后,计算得出其交联度为 87.35%。

2.4 SEM 分析

CTS(a)、CCTS(b)的 SEM 图见图 2。从图 2 (a)和图 2(b)对比可以看出,CTS 表面光滑,而经过交联后的 CCTS 表面凹凸不平,具有大量空穴。表面粗糙的多孔结构,更利于对重金属离子的吸附,因

而相比交联前的 CTS,经过交联后的 CCTS 对重金属离子 Pb²⁺ 的吸附量更大。

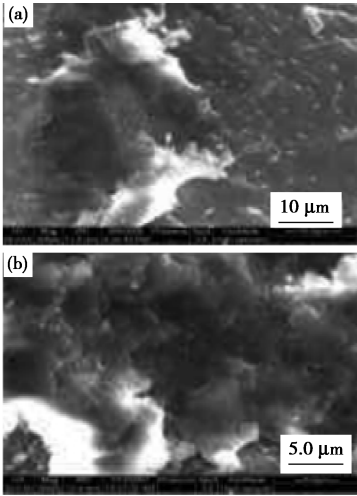


图 2 CTS(a)、CCTS(b)的 SEM 图

3 结论

将 CTS 与甲酰氯经过酰氯化反应后,其产物再与戊二醛发生交联反应,成功制得具有良好吸附性能的 CCTS。研究了制备 CCTS 最佳工艺参数,制得的 CCTS 交联度最高可达 87.35%。将 CCTS 产物进行了红外表征,结果表明戊二醛与 CTS 发生了交联反应,通过 CTS 在交联前后的电镜扫描图片对比,可以看出 CCTS 表面凹凸不平,具有大量空穴,对重金属离子 Pb²⁺ 的吸附量更大。

参考文献

[1] 孙胜玲,王丽,吴瑾,等.壳聚糖及其衍生物对金属离子的吸附研究(上)[J].高分子通报,2005(5):58-69.

[2] 王茹,唐兰模.壳聚糖吸附水溶液中微量 Pb²⁺ 的研究[J].四川大学学报(工程科学),2001,33(3):55-57.

[3] 刘春禄,孙鹏程,刘辉.接枝交联改性壳聚糖吸附性能研究[J].青岛理工大学学报,2011,32(1):53-57.

[4] 丁纯梅,宋庆平,孔霞,等.壳聚糖/Pb²⁺ 模板壳聚糖膜与 Pb²⁺ 螯合反应的动力学及机理探讨[J].无机化学学报,2004,20(6):711-713.

[5] 宋颖韬,张建宇,党明岩,等.交联壳聚糖对废水中 Cu²⁺ 的吸附性能[J].电镀与精饰,2012,34(5):5-7.

[6] 朱贝贝,姚春才,周耀珍.交联改性壳聚糖的制备及其对 Ni²⁺ 的吸附性能[J].环境科技,2013,26(2):15-16.

[7] 孙艳芳,刘芸.壳聚糖的交联改性及其吸附铜离子和铅离子的研究[J].西安交通大学学报,2013,47(11):127-132.