

羧甲基半纤维素/壳聚糖复合材料的制备 及其对 Cu^{2+} 的吸附性能研究

曾 月 敬雪莲 李慧霖 付珍珍 李侯珠 陈姝娟* 何 利 刘书亮 周 康

(四川农业大学食品学院,雅安 625014)

摘 要 为解决工业废水中大量重金属离子对生态环境造成严重破坏的问题,利用羧甲基半纤维素(SH)与苯甲醛改性的壳聚糖(CS)在交联剂环氧氯丙烷作用下得到具有吸附性能的复合材料(SH/CS),并对 SH/CS 进行了表征及探究其对铜离子(Cu^{2+})的吸附性能。结果表明:成功制得 SH/CS。扫描电子显微镜分析发现,SH/CS 的交联度过低,微观孔隙较大,结构较松散,交联度过高则会使微孔产生一定粘结甚至消失;研究了 SH/CS 对 Cu^{2+} 的吸附性能,吸附容量在一定范围内随着吸附时间的延长和交联度的增大而增大,但交联度过大易增大吸附剂的粘结程度,减少暴露的活性位点,使吸附过程受到抑制,吸附时间为 3h,交联度为 8.02mL 条件下,SH/CS 对 Cu^{2+} 的吸附容量最大达到 30.87 μg ,具有较好的吸附性能。

关键词 羧甲基半纤维素,壳聚糖,复合材料,吸附性能

Study on preparation of carboxymethyl hemicellulose/chitosan composite and its adsorption for Cu^{2+} ion

Zeng Yue Jing Xuelian Li Huilin Fu Zhenzhen Li Yuzhu Chen Shujuan
He Li Liu Shuliang Zhou Kang

(College of food Science,Sichuan Agricultural University,Ya'an 625014)

Abstract In order to solve the problem that a lot of heavy metallic ions existing in industrial sewage have shown to be seriously destructive to ecological environment,the carboxymethyl hemicellulose(SH) and chitosan(CS) modified by benzaldehyde were used to prepare the composite(SH/CS) through epichlorohydrin as the crosslinking agent.Then,SH/CS was characterized and its adsorption property for the copper ions (Cu^{2+}) were studied.The results showed that the composite was successfully synthesized.SEM results indicated that with decreasing the crosslinking degree,the micropores of SH/CS became large and the structure was loose while the higher crosslinking degree would make the micropores bond or even disappear.SH/CS was also used for the adsorption of copper ions,indicating that within a certain range,the adsorption capacity increased with the extension of adsorption time and the crosslinking degree.However,excessive crosslinking degree would make the bonding degree of adsorbent increased and the exposed active sites reduced,thus preventing the adsorption process.The maximum adsorption capacity was 30.87 μg when the adsorption time was 3h and crosslinking degree was 8.02mL,Which showed a good adsorption performance.

Key words carboxymethyl hemicellulose,chitosan,composite,adsorption property

利用可再生资源开发新能源、利用可降解材料替代石油材料已成为研究热点。其中农林植物资源的转化是一个重要组成部分。半纤维素作为农林植物资源之一,其含量在植物资源中占 1/4~1/3,仅次于纤维素,是一种取之不尽、用之不竭的再生性植物资源,可作为工业聚合物的新型原料取代对环境

有害的石化产品^[1]。尽管半纤维素广泛分布于植物中,但由于结构的复杂性限制了它们在工业中的应用。半纤维素沿着骨架和边链有大量的自由羟基,可以通过水解、醚化、酯化、氧化、还原以及交联等改性的方法产生许多新的功能团,从而克服了半纤维素的缺点,使其得以广泛应用于食品工业^[2]、生物医

基金项目:四川省教育厅项目(15ZB0018);四川省科技计划项目(2017JY0118);四川省创新训练项目(201610626052)

作者简介:曾月(1993-),女,硕士,主要研究方向为化学分析。

联系人:陈姝娟(1981-),女,博士,副教授,研究方向为现代分离技术,天然产物研究与开发。

学^[3]、包装业^[4]和化工^[5]等领域。近年来利用醚化反应将半纤维素羧甲基化制备羧甲基变性半纤维素的研究备受关注。

壳聚糖(CS)又称脱乙酰甲壳素,广泛存在于昆虫的外骨骼,如甲壳类动物的壳、贝类和虾、蟹和真菌细胞壁^[6],是自然界中除纤维素外含量最丰富的天然多糖^[7],具有来源广、无毒^[8]和生物易降解^[9]的特性,常用于农业环境保护^[10]、食品制造^[11]和医学^[12]。研究表明,CS是公认优秀的金属配体,能与许多金属离子形成稳定的复合物^[13-14]。然而含有重金属离子的废水一般酸度较高,CS是一种弱碱性高分子聚合物,在酸性溶液中易软化、溶解流失,因此制约了CS作为水处理吸附剂的应用^[15]。袁毅桦等^[16]研究发现交联可以使CS在酸性条件下稳定性大大提高,而且还能获得很好的耐热性,吸附性能好,可重复使用。常用的CS交联剂有醛类、环氧氯丙烷和聚乙二醇等^[17]。人们利用这些交联剂已经成功将CS和海藻酸钠、香草醛、硅胶以及环糊精等交联制备出稳定性好、吸附作用强的复合材料,但是将半纤维素与CS制备复合材料的研究鲜有报道。本研究旨在利用来源丰富且可再生的半纤维素与CS制备复合材料并将其用于吸附剂处理污水中的重金属以弥补单一CS应用于此领域的缺陷。

本研究采用半纤维素和氯乙酸钠在乙醇体系中的醚化反应制得羧甲基半纤维素(SH),通过苯甲醛对CS进行改性,以环氧氯丙烷(ECH)作为交联剂,制备出具有吸附性能的SH/CS复合材料,并对复合材料的吸附性能进行分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

水溶性半纤维素木聚糖(分子量13420g/mol),上海瀚鸿有限公司;氯乙酸钠($\geq 98.0\%$),阿法埃莎(天津)化学有限公司;CS(脱乙酰度为80.0~95.0)、二乙基二硫代氨基甲酸钠、氢氧化钠(NaOH),国药集团化学试剂有限公司;苯甲醛($\geq 98.5\%$),西陇化工股份有限公司;柠檬酸铵($\geq 98.5\%$),广东省化学试剂工程技术研究开发中心;酚红,天津市津科精细化工研究所;乙醇、甲醇、醋酸、ECH、硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、乙二胺四乙酸二钠,均为分析纯,北京化工厂。

傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IS5型),美国Nicolet公司;X-射线衍射仪(XRD, XRD-6000型),日本岛津公司;扫描电子显微镜(SEM, Hitachi

S-3400N II型),日本日立公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-1800PC型),上海美谱达仪器有限公司。

1.2 SH的制备

在恒温水浴中装设具有电动搅拌器的三口烧瓶,将一定量的半纤维素和部分水加入三口烧瓶中,在60℃溶解30min,确保半纤维素完全溶解。降温,在30℃下加入部分NaOH溶液碱化20min,然后加入乙醇,升温,加入氯乙酸钠,反应一定时间后加入剩余的NaOH,再继续反应^[18]。搅拌器在整个反应过程中始终保持连续搅拌。反应器上装有回流冷凝器,冷凝器另一端与带有氯化钙的干燥管联接。反应完成后,降温,用醋酸调pH至中性,过滤,用80%甲醇洗涤1次,再用90%乙醇洗涤1次,最后用95%乙醇洗至无氯离子为止,沉淀物经冷冻干燥即制得黄色粉末状的SH。

1.3 苯甲醛改性壳聚糖(CSS)的制备

在500mL的烧杯中,将6g CS溶解于300mL 1%(体积分数,下同)的醋酸中,缓慢滴入3.8mL苯甲醛,在室温条件下中速搅拌反应24h后,加入一定体积的NaOH溶液沉淀,用乙醇、蒸馏水洗涤离心,冷冻干燥即得到CSS。

1.4 SH/CS的制备

将等体积的2%SH溶液和0.4mol/L NaOH溶液置于三口烧瓶中,置于设有恒温水浴的电动搅拌器中,烧瓶上设置冷凝回流装置,在室温下搅拌溶解30min。之后加入和SH溶液等体积的CSS,在60℃条件下反应30min。再加入一定量的ECH,继续搅拌反应一段时间。反应结束,冷却,用蒸馏水洗涤离心,冷冻干燥后得到SH/CSS复合物。在复合物中加入2%(体积分数)盐酸溶液,室温下搅拌2h,用蒸馏水洗涤离心,冷冻干燥即制得SH/CS复合材料。

1.5 样品测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IS5型,美国Nicolet公司)对样品进行测试。采用X-射线衍射仪(XRD, XRD-6000型,日本岛津公司)对样品进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-3400N II型,日本日立公司)对样品的形貌进行观察。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-1800PC型,上海美谱达仪器有限公司)对样品进行测试。

1.6 SH/CS交联度的测定

以10mL糊液沉降体积表示交联度。准确称取

0.5g SH/CS 于容器中,加入 25mL 蒸馏水,制成 2%(wt,质量分数,下同)的溶液,并于 82~85℃ 水浴中搅拌 2min,冷却至室温。将 1mL 糊液装入带刻度的离心管,以 4000r/min 转速离心 2min,测量上清液体积,计算沉降体积见式(1)。

$$S = 10 - V \tag{1}$$

式中,S 为沉降体积,mL;V 为清液体积,mL。

1.7 SH/CS 对 Cu²⁺ 吸附性能的测定

1.7.1 吸附测试

准确称取 0.1g 样品,加入到 25mL(200mg/L) Cu²⁺ 溶液中,在室温下搅拌反应一定时间后离心,取上清液测定 Cu²⁺ 浓度。

1.7.2 Cu²⁺ 浓度的测定

采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-1800PC 型,上海美谱达仪器有限公司)对 Cu²⁺ 浓度的测定。分别向 125mL 分液漏斗中加入铜标准液、样品液,依次加入 5mL 柠檬酸铵-乙二胺四乙酸二钠溶液,摇匀,滴入 3 滴酚红指示剂。用氨水(1:1)调至溶液刚好为红色,各加入 2mL 铜试剂和 10mL 四氯化碳,萃取 2min,静置分层后,取适量有机相于比色皿中,于波长 435nm 处测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 交联度分析

通过控制交联反应的条件,制得 3 种 SH/CSS 不同交联度的样品 A、样品 B 和样品 C。不同制备条件对交联度的影响见表 1。从表 1 可知,样品 A、样品 B 和样品 C 3 组实验 SH 和 CSS 的加入量相同,变量为交联剂 ECH 用量和反应时间 T,以样品 A 为参考基准,样品 B 通过延长反应时间至 2h 使交联度提高,样品 C 通过增加交联剂用量,其交联度也有明显提高。可见反应时间和交联剂加入量会影响交联度,并在一定范围内反应时间越长,交联剂加入量越大,交联度越大。

表 1 制备条件对 SH/CSS 交联度的影响

样品	SH 用量/mL	CSS 用量/mL	ECH 用量/mL	反应 时间/h	交联度/ mL
A	15	15	3	1.5	7.03
B	15	15	3	2	7.66
C	15	15	5	1.5	8.02

2.2 FT-IR 分析

利用苯甲醛对 CS 的 C₂ 位上的氨基进行保护,制得 CSS。随后,以 ECH 作为交联剂,将 CSS 与

SH 在碱性条件下相互交联,制得复合物 SH/CSS,复合物再在酸性溶液中去掉保护基,还原氨基而制得 SH/CS 复合材料。

SH/CSS 和 SH/CS 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,位于 750cm⁻¹ 和 686cm⁻¹ 的苯环弯曲振动吸收峰明显消失,表明通过盐酸处理后保护基被除去,氨基已还原。

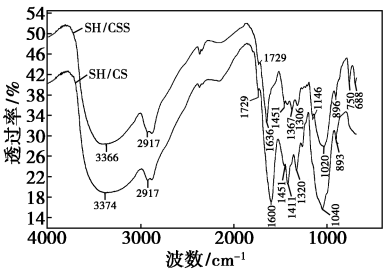


图 1 SH/CSS 和 SH/CS 的 FT-IR 谱图

2.3 XRD 分析

样品 A、样品 B 和样品 C 的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,随着交联度的增加,样品 A、样品 B 和样品 C 的衍射峰先呈上升态势,后又呈逐渐降低的趋势,样品 A、样品 B 和样品 C 的结晶度相应下降。

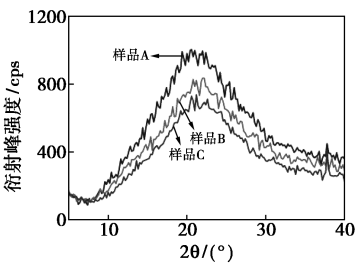


图 2 样品 A、样品 B 和样品 C 的 XRD 谱图

2.4 SEM 分析

样品 C 吸附 Cu²⁺ 前后的 SEM 图见图 3。从图 3(a)可以看出,样品 C 在吸附 Cu²⁺ 前的微观结构较为细密,微孔较均匀,分散性较低,比表面积增加,有利于吸附。从图 3(b)可以看出,样品 C 对 Cu²⁺ 吸附后,孔状结构均消失,呈现出结构较为致密的片状结构。这说明样品 C 在吸附 Cu²⁺ 后,Cu²⁺ 填充了

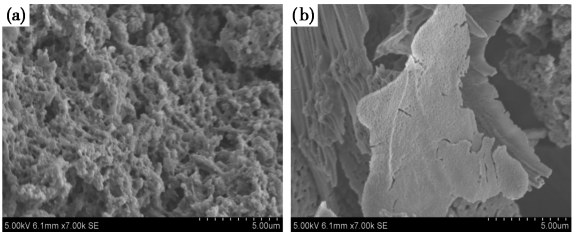


图 3 样品 C 吸附 Cu²⁺ 前(a)后(b)的 SEM 图

结构中的孔隙,使得结构变得较为致密、均匀。

2.5 吸附性能研究

2.5.1 吸附时间对吸附容量的影响

在 50mL 烧杯中加入 25mL 质量浓度约 200mg/L 的 Cu^{2+} 溶液,再加入样品 0.1g,在室温条件下以 300r/min 的速率搅拌一定时间,分析吸附时间对样品吸附 Cu^{2+} 的影响,见图 4。从图可以看出,随着吸附时间的延长,样品 A、样品 B 和样品 C 吸附 Cu^{2+} 的吸附容量均呈上升趋势,在吸附时间 0~1h 时吸附容量上升都比较快,在吸附时间为 1~2h 时上升趋势有所减缓,在吸附时间 2~3h 时吸附容量上升趋势有所增加,在吸附 3h 条件下,样品 C 对 Cu^{2+} 的吸附容量到达 30.87 μg 。在反应初期,样品表面有大量的活性位点,吸附反应很容易进行,吸附反应速度很快。随着样品表面的活性位点逐渐被占据,溶液暂时不能完全浸入样品微孔内部,因此吸附反应受到一定抑制,吸附反应速度有所降低。当溶液不断渗透,样品微孔内部也填满液体时,和溶液直接接触的活性位点又开始增多,在吸附 2~3h,吸附反应速度加快,吸附容量呈上升趋势。

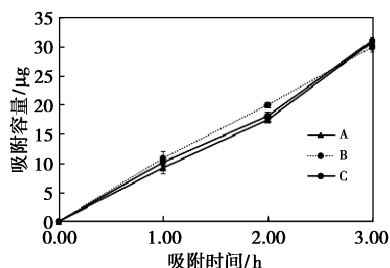


图 4 吸附时间对样品吸附 Cu^{2+} 的影响

2.5.2 交联度对吸附容量的影响

在 3 个 50mL 烧杯中分别加入 25mL 质量浓度约 200mg/L 的 Cu^{2+} 溶液,再分别加入 3 种不同交联度的样品 A、样品 B 和样品 C 各 0.1g,在室温条件下以 300r/min 的速率搅拌 1h、2h 和 3h。交联度对样品吸附 Cu^{2+} 的影响见图 5。从图可以看出,在反应时间为 1h 和 2h 时,交联度为 8.02mL 的样品 C 的吸附容量虽然比 7.66mL 的低,但是明显高于 7.03mL 的样品,反应时间为 3h 时,样品 C 对 Cu^{2+} 的吸附容量最大达到 30.87 μg 。这主要是因为,在吸附刚开始进行时,样品 C 虽然交联度较高,但是样品 C 的微孔有部分粘结,分散性不是很好,部分功能基团被“包裹”起来,短时间内难以发挥作用,从而导致吸附效果不太好,随着吸附时间延长,溶液不断渗透,部分被包裹的功能基团接触到 Cu^{2+} ,紧接着发挥作用,从而使吸附容量增加。可见,在一定范围内,交

联度越高,吸附容量越高,吸附效果越好,但如果交联度过大,会使得样品粘结程度增加,不利于吸附过程快速进行甚至可能导致吸附容量下降,因此要控制交联度在一定范围内才能获得较好的吸附效果。

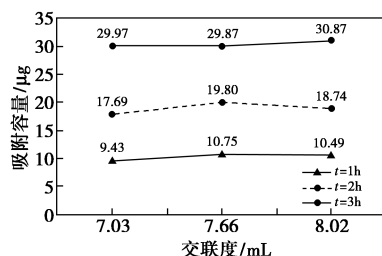


图 5 交联度对样品吸附 Cu^{2+} 的影响

3 结论

以 ECH 为交联剂,成功制得 SH/CS 复合材料,并对 SH/CS 进行了表征。研究表明:交联度过低,SH/CS 的微观孔隙较大,结构较松散;交联度过高则导致 SH/CS 微孔产生一定粘结甚至微孔消失,控制交联度在合理范围才能制备出微观形态较好的复合材料。

研究 SH/CS 对 Cu^{2+} 的吸附性能,结果表明:SH/CS 对 Cu^{2+} 的吸附容量在一定范围内随着吸附时间的延长和交联度的增大而增大,SH/CS 对 Cu^{2+} 的吸附容量最大达到 30.87 μg 。但交联度过大易增大吸附剂粘结程度,减少暴露的活性位点,使吸附过程受到抑制。

参考文献

- [1] Börjesson M, Westman G. Branching of hemicelluloses through an azetidinium salt ring-opening reaction[J]. Carbohydr Res, 2016, 428(16): 23-30.
- [2] 王海涛,耿增超,孟令军,等.半纤维素的酯化和醚化改性研究进展[J].西北林学院学报, 2012, 27(5): 146-152.
- [3] Zhang Y Q, Xie B J, Gan X. Advance in the applications of konjac glucomannan and its derivatives[J]. Carbohydr Polym, 2005, 60(1): 27-31.
- [4] Saadatmand S, Edlund U, Albertsson A C, et al. Turning hardwood dissolving pulp polysaccharide residual material into barrier packaging[J]. Biomacromolecules, 2013, 14(8): 2929-2936.
- [5] Reddy N, Yang Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications[J]. Trends Biotechnol, 2005, 23(1): 22-27.
- [6] Hirano S, Seino H, Akiyama Y, et al. Chitosan: a biocompatible material for oral and intravenous administrations[M]. New York: Plenum Press, 1990, 26-283.