

角蛋白/聚乙烯醇复合膜对铜离子的吸附性能

李刘倩¹ 王闻宇^{1*} 金 欣¹ 马玉单¹ 靳 许¹ 林 童^{1,2}

(1.天津工业大学,省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室,天津 300387;

2.澳大利亚迪肯大学,前沿纤维研究与创新中心,澳大利亚吉朗 VIC3125)

摘 要 为了提高羊毛的溶解率和角蛋白的提取率,采用三羧基乙基磷溶液法提取羊毛中的角蛋白。通过简单的制膜技术将角蛋白与聚乙烯醇(PVA)合成出一种对铜离子具有吸附性能的角蛋白/PVA复合膜,并探讨了角蛋白/PVA复合膜对重金属铜离子的吸附行为。结果表明:角蛋白/PVA复合膜对铜离子具有吸附性能,角蛋白/PVA复合膜与铜离子接触后发生静电络合反应,使得铜离子粘附在其表层;影响角蛋白/PVA复合膜对铜离子吸附性能的因素与其孔隙率无关,而与角蛋白含量密切相关,角蛋白含量越高其对铜离子的吸附性能越好。

关键词 角蛋白,复合膜,吸附性,铜离子,静电络合

Research on the adsorption property of Cu (II) ions on keratin/PVA membrane

Li Liuqian¹ Wang Wenyu¹ Jin Xin¹ Ma Yudan¹ Jin Xu¹ Lin Tong^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Processes,
Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387; 2.Frontier Fiber Research and Innovation
Center, Deakin University, Geelong, Australia VIC3125)

Abstract In order to improve the dissolving rate of wool and the extraction rate of keratin, the keratin of wool was extracted by tricarboxyl ethyl phosphorus solution. The keratin/PVA composite membrane with the adsorption capacity of Cu(II) ions was synthesized from keratin and PVA by the simple and commonly used membrane-forming technique. The adsorption mechanism of Cu(II) ions on keratin/PVA was discussed. The results showed that the keratin/PVA had an adsorption property to copper ions, and after the contact of composite membrane and copper ion, electrostatic complex reaction occurred, the copper ions were adhered in the composite membrane surface. The factors influencing the adsorption of Cu(II) ions on keratin/PVA were independent of the porosity of composite membrane, and closely related to the keratin content. And the higher the keratin content, the better the adsorption property to Cu(II) ions.

Key words keratin, composite membrane, adsorption, copper ion, electrostatic complexation

角蛋白是羊毛的主要成分,是再生蛋白的重要来源,溶解羊毛提取角蛋白是解决资源短缺和资源浪费的重要手段。羊毛角蛋白属于天然蛋白质,性能优良,在纺织品功能整理、再生角蛋白聚合物、生物学及功能性薄膜等方面有广泛应用^[1]。目前常见的角蛋白提取方法有氧化法、还原法、酸性法和碱性法等。酸性法和碱性法制备的角蛋白分子量较

低,且产生的酸碱废水污染环境;氧化法溶解羊毛的溶解率较高,但提取物多为多肽以及氨基酸的混合物,在大分子领域的应用价值不高。王江波等^[2]将三羧乙基磷(TCEP)应用于溶解羊毛提取角蛋白上,羊毛的溶解率高达96.3%,不仅提高了羊毛的溶解率和角蛋白的提取率,而且提取的角蛋白分子含量集中,提取工艺过程中对环境造成的污染少。

基金项目:国家自然科学基金(51103101和51573136);中国博士后科学基金(2011M500525和20110490785);天津市自然科学基金(12JCYBJC17800和16JCPTJC45100);天津市科技计划项目(课题)(15PTSYJC00230、15PTSYJC00240和15PTSYJC00250)

作者简介:李刘倩(1991-),女,硕士,主要研究方向为纤维膜的制备。

联系人:王闻宇(1972-),男,博士,副教授,主要研究方向为纤维成型。

用一定方法将角蛋白制成生物膜对新型生物材料的研发具有实用意义和广阔的应用前景^[3-4]。Kato 等^[5]将角蛋白与聚乙烯醇(PVA)通过湿纺获得角蛋白/PVA 复合纤维,该纤维可吸附银离子和有毒的甲醛气体,同时也具有合成纤维的机械性能。纯角蛋白制得的生物膜机械性能差,可用性不高^[6],PVA 是目前发现的唯一具有水溶性的高聚物^[7],具有良好的生物相容性、无毒性、成膜和成纤性,在药物、食品和医学行业已有广泛的应用^[8]。PVA 生物膜具有机械强度高、吸水性强等优点,考虑到角蛋白成膜性较差,本研究采用角蛋白和 PVA 分别溶于六氟异丙醇(HFIP)中,再按一定比例混合制备出一种具有吸附重金属性能的复合膜。

铜离子是一种常见的重金属,主要来自金属矿石的开采、冶炼和重金属加工及其他工业废水,铜离子在人体内肝脏、肾和脑内富集,可能会引起威尔逊氏症,因此重金属废水的处理是近年来一个热点话题^[9]。Gao 等^[10]从鸡毛中提取可溶性角蛋白,利用角蛋白原液进行再加工形成一种吸附铬离子的吸附剂。本实验采用三(2-羧乙基)膦法提取角蛋白,将 PVA 与角蛋白分别溶于 HFIP 溶液中,按不同的体积比制备出角蛋白含量不同的角蛋白/PVA 复合膜,将其用于铜离子废水吸附,研究其吸附性能及影响吸附性能的主要因素,达到有效去除废水中铜离子的目的,使得复合膜在污水处理领域具有更好的应用前景。

1 实验部分

1.1 原料

羊毛,常州毛条厂;三(2-羧乙基)膦(TCEP),联宽精细化学品有限公司;聚乙烯醇(PVA),天津市光复精细化工研究所;六氟异丙醇(HFIP),济南汇丰达化工有限公司;乙醇、丙三醇,天津市风船化学试剂科技有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 角蛋白提取

将羊毛剪碎至 1cm 左右,与 TCEP 溶液混合,溶液体积与羊毛质量比为 1:15,在 90℃ 恒温水浴中加热 12h 使羊毛溶解。将溶解后的羊毛溶液抽滤除去不溶性杂质,将抽滤液体放入透析袋中,置于去离子水中透析,然后在离心机上进行离心取白色沉淀,冷冻干燥、研磨即可得到角蛋白粉末。

1.2.2 角蛋白/PVA 复合膜的制备

分别配置 15% (wt, 质量分数, 下同) 角蛋白/HFIP 和 2% PVA/HFIP 溶液,然后将两种溶液分别按 0:1、1:1、3:1 和 5:1 的体积比进行混合配制角蛋白和 PVA 含量不同的混合液。其后,将角蛋白/PVA 混合液在磁力搅拌机上搅拌 1h,静置脱泡。

将制备好的角蛋白/PVA 混合液倒在玻璃板上,迅速刮膜,然后将玻璃板放入乙醇溶液中,取出脱离玻璃板的角蛋白/PVA 复合膜并置于 60℃ 烘箱中干燥 30min,即可制得 4 种不同比例的角蛋白/PVA 复合膜,分别记做角蛋白/PVA-1、角蛋白/PVA-2、角蛋白/PVA-3 和角蛋白/PVA-4。

1.2.3 角蛋白/PVA 复合膜吸附铜离子

将角蛋白/PVA 复合膜放入 100mg/L 铜离子溶液中,常温下分别浸泡 30、60、90、120 和 150min。取出膜吸干表面的水分,称重,计算出吸附水的质量,然后向铜离子溶液中加入等量的去离子水,利用紫外分光光度计测得铜离子溶液的吸光度,计算复合膜铜离子的吸附量。

分别配制 100、200、400、600、800 和 1000mg/L 的铜离子溶液。常温下将角蛋白及角蛋白/PVA 复合膜分别浸泡在不同浓度的铜离子溶液中 2h,用上述方法测定角蛋白/PVA 复合膜对铜离子的吸附量。

1.3 性能测试与表征

采用场发射电子显微镜(SEM, S-4800 型,日本 Hitachi 公司)观察角蛋白/PVA 复合膜吸附铜离子前后表面形貌的变化情况;采用红外分析仪(FT-IR, Nicolet iS10 型,美国 Thermo Nicolet 公司)对吸附铜离子前后的角蛋白/PVA 复合膜进行测试;采用差示扫描量热仪(DSC, 209 F3 型,德国 Netzsch 公司)分析角蛋白/PVA 复合膜的热学稳定性;采用紫外分光光度计(Lambda 35 型,美国 Perkin Elmer 公司)测试铜离子吸光度与浓度的关系。将 4 种烘干的角蛋白/PVA 复合膜放入正丁醇溶液浸泡 2h,取出,吸干表面附着的多余溶剂,计算浸泡前后的质量差计算孔隙率(孔隙率=膜对正丁醇吸附量/膜体积×正丁醇密度);采用紫外分光光度计(Lambda 35 型,美国 Perkin Elmer 公司)对角蛋白/PVA 复合膜进行测试;按照 Beer-Lambert 定律 $A = 10^3 \epsilon T$ 测定铜离子的吸光度-浓度标准曲线,根据标准曲线计算出吸附后铜离子的浓度,并计算铜离子的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 吸附时间对角蛋白/PVA 复合膜吸附铜离子性能的影响

吸附时间对角蛋白/PVA 复合膜吸附铜离子性能的影响见图 1。由图可知,在相同的吸附时间条件下,角蛋白/PVA 复合膜对铜离子的吸附量均大于纯 PVA 膜,并且角蛋白/PVA 复合膜中角蛋白含量越高其对铜离子的吸附量越大。在确保角蛋白/PVA 复合膜成膜性的前提下,15%角蛋白/HFIP 与 2% PVA/HFIP 溶液混合配制复合膜的最佳体积比为 5:1。

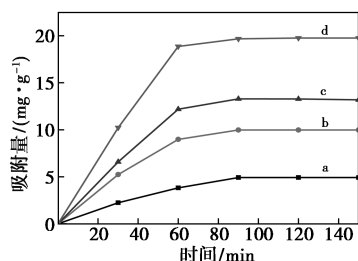


图 1 吸附时间对复合膜吸附铜离子量的影响
(a:角蛋白/PVA-1;b:角蛋白/PVA-2;c:角蛋白/PVA-3;
d:角蛋白/PVA-4)

由图还可知,前 30min,角蛋白/PVA 复合膜对铜离子的吸附量随时间的变化最明显。这是因为铜离子刚接触到复合膜时,首先与复合膜表面的极性基团发生静电络合,铜离子吸附量增加率较大。在 30~60min 时,铜离子与角蛋白/PVA 复合膜表面的极性基团络合几乎完全,铜离子开始进入其内部与内部的极性基团络合,角蛋白/PVA 复合膜吸附铜离子的速度减小。90min 后,角蛋白/PVA 复合膜的吸附基本稳定,吸附作用基本完成,吸附量基本保持不变。

2.2 复合膜孔隙率及表面形貌观察

角蛋白/PVA 复合膜的孔隙率数据见表 1。由表可知,3 种角蛋白/PVA 复合膜的孔隙率均在 10%左右,这说明复合膜表面的空隙较少。

表 1 不同配比角蛋白/PVA 复合膜的孔隙率

试样	角蛋白/PVA-2	角蛋白/PVA-3	角蛋白/PVA-4
孔隙率/%	10.43	9.50	10.94

图 2 为角蛋白/PVA-4 吸附铜离子前后的 SEM 图。由图可知,吸附铜离子前角蛋白/PVA-4 的外观平整,表面光滑,而吸附后其表面布满了凹凸不平

的小颗粒,这些小颗粒即为复合膜吸附的铜离子。由此可知,角蛋白/PVA 复合膜吸附铜离子并不是依靠复合膜的孔隙率进行,而且更进一步表明铜离子被吸附到复合膜上不仅仅是因为 PVA 的强亲水性,还与角蛋白中含有的酰胺键、羧基和羟基等基团可与铜离子形成静电络合反应的极性键有极大关系,即复合膜与铜离子发生静电络合是复合膜对铜离子具有吸附性的主要原因。

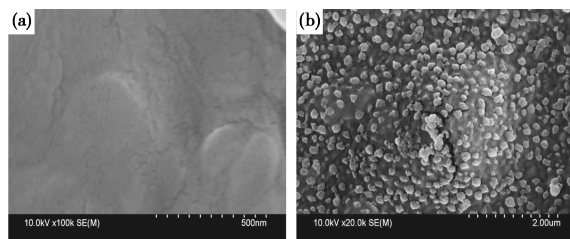


图 2 角蛋白/PVA-4 吸附铜离子前后的 SEM 图
[(a)吸附前的;(b)吸附后]

2.3 FT-IR 分析

为了进一步证实,铜离子的吸附与角蛋白的含量有直接关系,对角蛋白粉末、角蛋白/PVA-1 和吸附前后的角蛋白/PVA-4 进行 FT-IR 分析,结果见图 3。由图可知,角蛋白的酰胺 I 带、II 带分别在 1640 和 1527cm^{-1} 附近^[11],而角蛋白/PVA-4 的酰胺 I 带、II 带分别位于 1645 和 1524cm^{-1} 附近。角蛋白中 O—H 的伸缩振动峰位于 3284cm^{-1} ,而角蛋白/PVA-4 中 O—H 的伸缩振动峰则位于 3271cm^{-1} 附近,C—H 伸缩振动峰的位置也有变化,由 2923cm^{-1} 位移至 2910cm^{-1} 。几个吸收振动峰相对强度都发生了不同程度的变化,这表明角蛋白与 PVA 共混改变了分子间氢键等相互作用^[12]。角蛋白/PVA-4 和角蛋白/PVA-1 在 3270cm^{-1} 附近的 O—H 峰形比角蛋白中的 O—H 峰形宽,这是由于 PVA 与角蛋白之间形成了氢键,使得羟基峰加强,

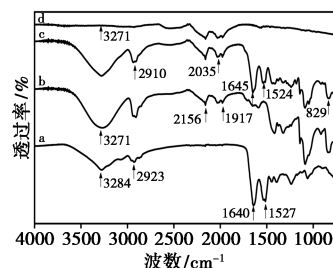


图 3 角蛋白粉末、角蛋白/PVA-1 与
角蛋白/PVA-4 的 FT-IR 谱图

(a:角蛋白粉末;b:角蛋白/PVA-1;c:吸附铜离子前的
角蛋白/PVA-4;d:吸附铜离子后的角蛋白/PVA-4)

同时 PVA 本身就含有大量的羟基,也会使羟基峰加强。

由图还可知,角蛋白/PVA-4 吸附铜离子后在 3271cm^{-1} ($-\text{OH}$) 处的峰明显减弱,这是由于铜离子与角蛋白/PVA-4 中的 $-\text{OH}$ 发生静电络合反应。同时, 1654cm^{-1} (酰胺 I 带) 和 1523cm^{-1} (酰胺 II 带)、 1038cm^{-1} (胱氨酸氧化物) 处的峰值也有较明显的减弱,这是由于铜离子与这些键之间可以形成静电络合反应,从而造成这些峰的强度减弱,说明复合膜中极性基团与铜离子发生反应。

2.4 DSC 分析

角蛋白粉末、角蛋白/PVA-1 和角蛋白/PVA-4 的 DSC 曲线见图 4。由图可知,在 $60\sim 100^\circ\text{C}$ 的吸热峰是由于失去水分引起的失水峰。角蛋白粉末在 257°C 的吸热峰是 α -结晶熔融峰,在 314°C 处的吸热峰是其热分解引起的分解峰。角蛋白/PVA-4 在 225 和 302°C 处的吸热峰分别为 PVA 和角蛋白的分解峰,其角蛋白分解温度比角蛋白粉末(314°C)有所降低,这是由于角蛋白/PVA-4 中的角蛋白溶于 HFIP 溶液时大分子链是伸展的,使大多数分子链呈现出无规则转曲等构象。同时角蛋白/PVA-4 的 DSC 曲线相对比较平滑,这说明 PVA 和角蛋白的共混是物理上的混合均匀。因此,角蛋白/PVA 复合膜对铜离子的吸附性能主要与角蛋白含有的官能团有关。

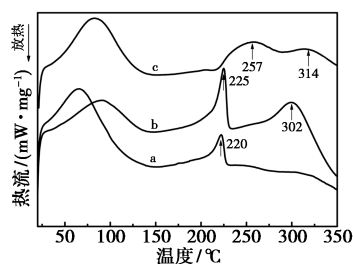


图4 角蛋白粉末(a)、角蛋白/PVA-1(b)和角蛋白/PVA-4(c)的 DSC 曲线图

3 结论

TCEP 法提取的角蛋白含有大量的极性基团,这些极性基团可与重金属铜离子发生络合反应,使角蛋白对铜离子具有一定的吸附性。然而角蛋白成膜性较差,为了提高角蛋白的成膜性将角蛋白与 PVA 混合制成角蛋白/PVA 复合膜。结果表明:

15%角蛋白/HFIP 与 2% PVA/HFIP 溶液混合配制角蛋白/PVA 复合膜的最佳体积比为 5:1;角蛋白/PVA 复合膜具有吸附铜离子的性能,铜离子与角蛋白/PVA 复合膜中的极性键发生静电络合反应,进而吸附到角蛋白/PVA 复合膜上;角蛋白/PVA 复合膜对铜离子的吸附性能与其孔隙率大小无关,而与角蛋白/PVA 复合膜中角蛋白的含量密切相关,角蛋白/PVA 复合膜中角蛋白的含量越高,吸附铜离子的能力越强。

参考文献

- [1] 郭菊花,李涛,赵婷婷,等.角蛋白改性材料及其应用研究进展[J].高分子通报,2014(4):16-23.
- [2] 王江波,刘建勇.TCEP 在羊毛角蛋白上的应用[J].毛纺科技,2012,40(8):61-64.
- [3] Fraser R D, Parry D A. Macrofibril assembly in trichocyte (hard α -) keratins [J]. Journal of Structural Biology, 2003,142(2):319-25.
- [4] Yamauchi K, Yamauchi A, Kusunoki T, et al. Preparation of stable aqueous solution of keratins, and physiochemical and biodegradational properties of films[J]. J Biomed Mater Res, 1996,31(4):439-444.
- [5] Katoh K, Shibayama M, Tanabe T, et al. Preparation and properties of keratin-poly(vinyl alcohol) blend fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004,91(2):756-762.
- [6] 徐恒星,史吉华,周奥佳,等.羊毛角蛋白的提取及其成膜性[J].纺织学报,2012,33(6):41-47.
- [7] 吕玉彬,刘全校,徐文才,等.国内 PVA 薄膜材料改性研究进展[J].北京印刷学院学报,2011,19(4):1-5.
- [8] 张园园.静电纺丝制备壳聚糖/聚乙烯醇超细纤维及性能研究[D].天津:天津大学,2005.
- [9] Banat F, Al-Asheh S, Abu-Aitah L. Competitive adsorption of phenol, copper ions and nickel ions on to heat-treated bentonite[J]. Adsorption Science & Technology, 2002, 20(2): 107-117.
- [10] Gao P, Liu Z, Wu X, et al. Biosorption of chromium(VI) ions by deposits produced from chicken feathers after soluble keratin extraction[J]. Clean-Soil Air Water, 2015, 42(11): 1558-1566.
- [11] Katoh K, Shibayama M, Tanabe T, et al. Preparation and properties of keratin-poly(vinyl alcohol) blend fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010,91(2):756-762.
- [12] 王小洁.羽毛角蛋白复合膜的制备与应用研究[D].兰州:西北师范大学,2011.

收稿日期:2017-03-21