

多胺基壳聚糖含孔树脂的制备及对 Cd(II) 的吸附研究

丁静亚¹, 朱复东², 陆玉¹, 仓辉¹, 许琦¹

(1. 盐城工学院 化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224051; 2. 江苏东大热能机械制造有限公司, 江苏 盐城 224011)

摘要:以壳聚糖、苯甲醛为原料, 乙醇为溶剂, 合成希夫碱; 用乙二醇二缩水甘油醚为交联剂, 在酸性条件下脱保护, 以环氧氯丙烷和四乙烯五胺对交联树脂修饰, 合成多胺基壳聚糖交联树脂。以石蜡为溶剂, PEG-2000 为致孔剂, 司本-80 为乳化剂, 形成了多胺基壳聚糖含孔树脂。在室温和 pH=7 时, 壳聚糖树脂对 Cd(II) 吸附量达 123.54 mg/g, 致孔后的树脂吸附量达 315.10 mg/g。

关键词:多胺基壳聚糖树脂; 镉离子; 致孔

中图分类号:X636.1

文献标识码:A

文章编号:1671-5322(2012)01-0025-04

随着工业的发展, 镉及其化合物被广泛用于电镀工业、制造合金、电池、焊料及半导体材料等。大量研究表明, 摄入或吸入过量的镉对人体的免疫、泌尿、骨骼、神经、循环、生殖系统造成损伤, 还具有致癌性^[1]。环保部把镉列为 5 种污染较为严重的重金属之一。

壳聚糖是甲壳素在强碱条件脱乙酰基后的高分子化合物, 通过对壳聚糖进行改性, 形成壳聚糖树脂, 在壳聚糖树脂上引入含有胺基、羟基、羧基的基团, 这些基团上的氮、氧原子的孤对电子与金属离子的空轨道形成螯合物, 实现金属离子的吸附^[2-7]。在壳聚糖树脂制备时用苯甲醛保护胺基, 引入交联剂乙二醇二缩水甘油醚, 提高壳聚糖树脂的稳定性^[8-9], 调节 pH 值脱除保护基团, 通过环氧氯丙烷、4-二氧六环和四乙烯五胺修饰, PEG-2000 致孔得到多胺基含孔壳聚糖树脂^[10-12], 用 CdCl₂ 模拟含有 Cd(II) 的废水, 研究该树脂对 Cd(II) 的吸附特性。

1 实验

1.1 试剂与实验仪器

壳聚糖: 粘度 < 100 cps, 分子量约 6 000, 脱乙酰度 ≥ 90%, 上海蓝季科技发展有限公司; 苯甲

醛: 天津科密欧化学试剂有限公司, AR; 乙二醇二缩水甘油醚: 上海如发化工科技有限公司; 1,4-二氧六环: 江苏森萱医药化工有限公司, AR; 环氧氯丙烷: 国药集团化学试剂有限公司, AR; 四乙烯五胺: 国药集团化学试剂有限公司, AR; 聚乙二醇: 国药集团化学试剂有限公司, AR; 镉标准溶液: 国药集团化学试剂有限公司, GR, 100 ug/mL; CdCl₂ · 2.5H₂O: 亭新化工试剂厂, AR。

Nicolet-670 红外光谱仪, 原子吸收分光光度计(北京东西分析仪器有限公司, AA-7003)。扫描电子显微镜(中科科仪技术发展有限责任公司, KYKY-EM3900M)。

1.2 实验方法

1.2.1 壳聚糖树脂的合成

将 20 g 壳聚糖粉末加入到 200 mL 的乙醇中, 投入 80 g 苯甲醛, 搅拌, 回流 24 h, 抽滤, 洗去未反应的苯甲醛, 抽滤烘干。上步产物 30 g 加入到 300 mL 1,4-二氧六环及 40 mL 1M 的 NaOH 中, 与 30 g 乙二醇二缩水甘油醚反应, 回流 0.5 h, 停止加热后抽滤烘干。将上步产物放入 1 000 mL 0.5 mol/L 的 HCl 中, 搅拌 24 h, 抽滤烘干, 得到壳聚糖交联树脂(CCTS)。取 5 g CCTS, 加入 50 mL 水、50 mL 乙醇、10 g 环氧氯丙烷, 回流 3 h, 抽

收稿日期: 2011-12-10

基金项目: 江苏省高校科研成果产业化项目(JH09-15)

作者简介: 丁静亚(1990-), 女, 江苏盐城人, 主要研究方向为化学合成及水处理。

通讯作者: 许琦(1965-), 男, 江苏盐城人, 教授, 主要研究方向为化学工程及环境保护。

滤烘干。取上步产物 5 g,加入 100 mL 1,4-二氧六环、10 g 四乙烯五胺,回流 3 h,抽滤烘干,得到多胺基壳聚糖树脂,反应式见图 1。

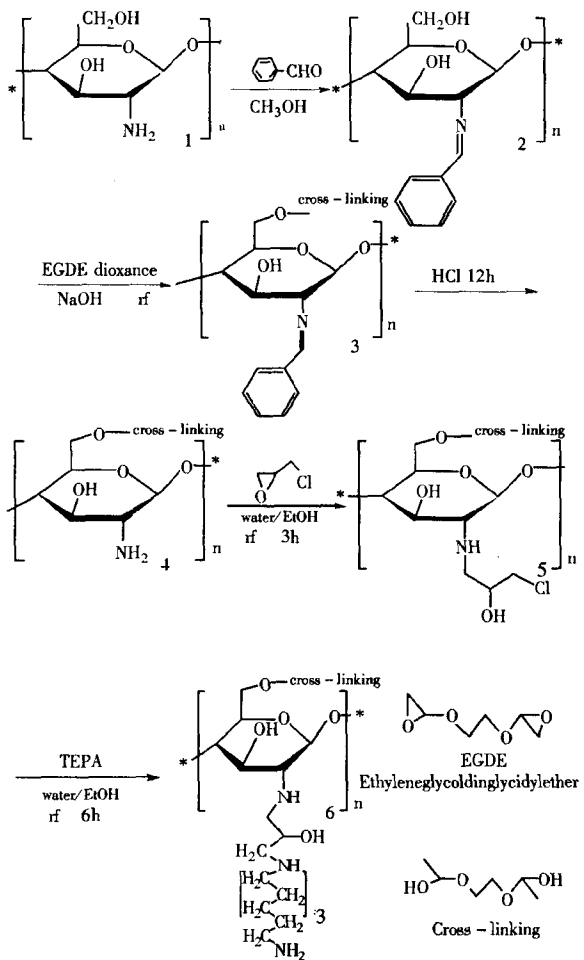


图 1 多胺基壳聚糖树脂的合成
Fig. 1 Synthesis of chitosan resin

向三口烧瓶中加入一定量的液体石蜡、司本-80 和 PEG-2000,室温下搅拌 0.5 h,以 m(壳聚糖树脂):m(PEG-2000)=100:1 加入壳聚糖树脂,60℃下搅拌 3 h,抽滤,烘干得到多胺基壳聚糖含孔树脂。

1.2.2 离子吸附实验

将镉标准溶液(浓度为 100 μg/mL)配制成浓度 1 μg/mL、2 μg/mL、3 μg/mL、4 μg/mL 的溶液,绘制标准曲线。取一定质量的 CdCl₂·2.5H₂O,配置成浓度为 395 μg/mL 的氯化镉溶液,待用。取 180 mL 的氯化镉溶液,加入 0.2 g 的多胺基壳聚糖树脂,在常温下,调节 pH=2~7,搅拌,抽滤,滤液稀释 100 倍,通过原子吸收分光光度计测定

溶液中 Cd(II) 浓度,计算其不同 PH 下的吸附量。用多胺基壳聚糖含孔树脂重复上面实验。

2 结果与讨论

2.1 希夫碱最佳反应条件

影响反应接枝率的条件有 4 个:①温度(℃);②甲醇体积(mL)与壳聚糖(g)质量比值;③苯甲醛给与壳聚糖片段的摩尔比值;④反应时间(h)。采用正交设计法研究各因素对反应的影响。根据壳聚糖粉末和产品质量粗略估算接枝率。

正交实验见表 1,在 78℃时,甲醇的体积与壳聚糖质量的比值为 30。苯甲醛与壳聚糖片段的物质的量的比值为 10,反应时间 36 h 为最佳,且影响因素 C>D>B>A。其接枝率达 86.04%。

表 1 正交试验
Table 1 Orthogonal test

实验序号	A	B	C	D	接枝率(z)
1	25	20	6	12	76.22%
2	25	30	8	24	80.44%
3	25	40	10	36	83.66%
4	50	20	8	36	80.36%
5	50	30	10	12	83.65%
6	50	40	6	24	77.78%
7	78	20	10	24	84.65%
8	78	30	6	36	79.55%
9	78	40	8	12	78.66%
K1	240.32	241.23	233.55	238.53	
K2	241.79	243.64	239.46	242.87	
K3	242.86	240.10	251.96	243.57	
k1	80.11	80.41	77.85	79.51	
k2	80.26	81.21	79.82	80.96	
k3	80.95	80.03	83.99	81.19	
R(极差)	0.84	1.18	6.14	1.78	

2.2 pH 对吸附效果的影响

根据 Cd(OH)₂ 溶度积计算,在 Cd(II) 浓度为 395 μg/mL,且 pH=7 时不生成沉淀;当 pH 在 8 以上时,在此设定浓度下 Cd(II) 会形成沉淀。室温条件下,吸附足够长的时间,测定 pH=2~7 时树脂对 Cd(II) 的吸附性能,如图 2 所示,纵坐标为经吸附、抽滤、稀释后溶液中 Cd(II) 的浓度。实验表明,pH=7 时,吸附效果最好,C_{Cd(II)}=2.57 μg/mL。由此计算出,在中性条件下,壳聚糖树脂对 Cd(II) 的吸附能力为 123.54 mg/g。在酸性条件下,H⁺ 使得壳聚糖树脂上的氮原子质子化,从而占用氮原子上的孤对电子,减少树脂对金属离子的

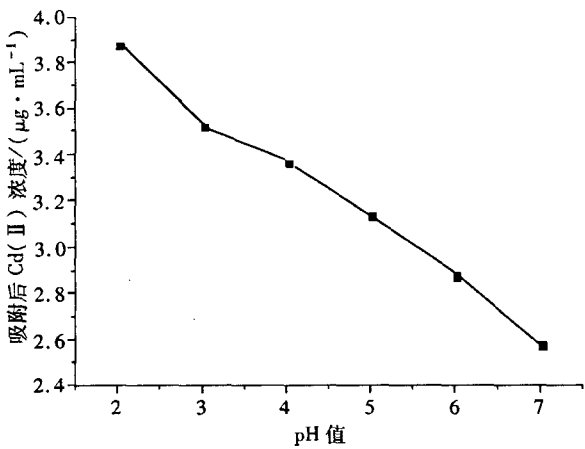


图 2 pH 对吸附效果的影响
Fig.2 Influence of pH on adsorption

吸附。壳聚糖含孔树脂在中性条件下对 Cd(II) 的吸附能力为 315.10 mg/g。

2.3 壳聚糖树脂对 Cd(II) 的吸附前后红外分析

壳聚糖树脂与壳聚糖所具有的官能团的种类大致相同,所以出峰位置也相近,但氨基、羟基等官能团的数量大大增加,导致吸收强度增加。壳聚糖树脂吸附 Cd(II) 前后的红外光谱如图 3 所示,壳聚糖树脂在 3 300 cm⁻¹ 附近的胺基、羟基伸缩振动吸收重叠峰向低波数移动,而 1 600 cm⁻¹ 处变形振动吸收峰位移至 1 650 cm⁻¹ 处,表明 Cd(II) 与 N 原子形成 N - Cd 配位键,由于 N - Cd 配位键的形成,胺基 N 原子上的孤对电子移向 Cd(II),使得 N - H 键伸缩振动所需能量减小,导致 N - H 键伸缩振动吸收峰向低波数方向位移,没有发现位于 1 400 cm⁻¹ 附近的羟基的面内角振动吸收峰明显变化,由此推断 3 300 cm⁻¹ 的附近吸收峰的变化是由胺基伸缩振动变化引起的。

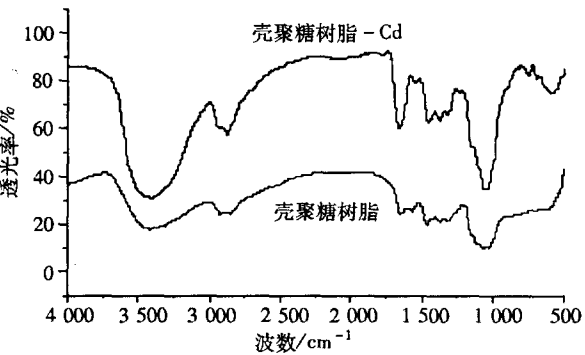


图 3 壳聚糖树脂和壳聚糖树脂 - Cd 红外谱图
Fig.3 FT - IR spectra of chitosan resin and chitosan resin - Cd

1 000 cm⁻¹ 处的吸收峰没有明显变化,表明壳聚糖树脂与 Cd(II) 作用后,并没有破坏葡糖环的结构以及葡糖环间的连接方式。

2.4 壳聚糖树脂扫描电镜图片

致孔剂分子进入树脂交联网络结构,在网络骨架形成的过程中,致孔剂为填充其中的惰性分子,可起到预先留下孔道的作用,在骨架稳定后,将致孔剂除去,便留下永久性的孔道。图 4 所示为未致孔的四乙烯五胺修饰的壳聚糖树脂图 4a 与致孔后的壳聚糖树脂图 4b 的结构图,由照片可以看出,经致孔的壳聚糖孔道明显。

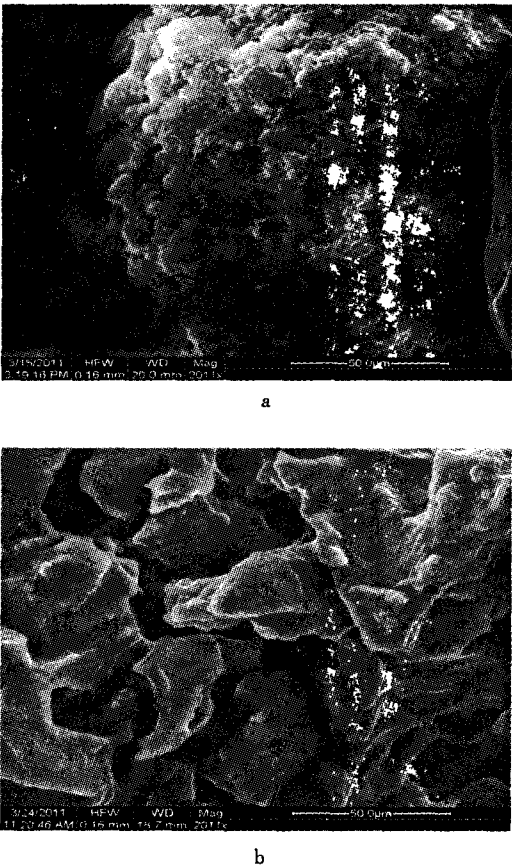


图 4 壳聚糖树脂的扫描电镜
Fig.4 SEM images of chitosan resin(a) and after pore - forming(b)

3 结论

经正交试验,得出在 78 ℃ 时,乙醇体积(mL)与壳聚糖质量(g)比值 30,苯甲醛与壳聚糖片段的质量比值为 10,反应时间 36 h 为最佳。结合碳谱和脱乙酰度进行计算,得出在最佳反应条件下,接枝率为 86.04%。

在用乙二醇二缩水甘油醚(EGDE)交联时,应通过控制EGDE与希夫碱的用量比例与反应时间的方法控制交联度,交联度过高导致希夫碱脱保护不易进行,从而影响后续反应,在进行交联反应时,希夫碱和乙二醇二缩水甘油醚的质量比为1:1,回流30 min。

PEG-2000对四乙烯五胺修饰的壳聚糖交联

树脂致孔,可得到孔径约5~15 μm 的壳聚糖含孔树脂。

经四乙烯五胺修饰的壳聚糖树脂对Cd(II)的吸附分别为123.54 mg/g。经PEG-2000致孔的壳聚糖含孔树脂对Cd(II)的吸附分别可以提高至315.10 mg/g。红外谱图表明树脂中的氮原子与Cd(II)以配位键的形式结合。

参考文献:

- [1] 韩磊,张恒东. 铅、镉的毒性及其危害[J]. 职业卫生与病伤,2009,24(3):173-177.
- [2] Sun S L, Wang L, Wang A Q, et al. Adsorption properties of crosslinked carboxymethyl-chitosan resin with Pb(II) as template ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006,136:930-937.
- [3] 曲荣君,王春华,孙慧勇. 基于壳聚糖及其衍生物的金属离子吸附剂研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,1998,14(5):42-44.
- [4] 党岩明,张延安,王婷,等. 环硫氯丙烷交联壳聚糖树脂对铂的吸附性能[J]. 有色金属-冶炼部分,2008(1):30-33.
- [5] ukman H, Akhmad S, Koji O, et al. Synthesis of cross-linked chitosan functionalized with threonine moiety and its application to on-line collection/concentration and determination of Mo, V and Cu[J]. Talanta, 2008,74:977-985.
- [6] 袁彦超,章明秋,容敏智. 交联壳聚糖树脂对Ni(II)的吸附行为研究[J]. 化学学报,2005,63(18):1753-1758.
- [7] Doo W K, Hoo R C, Dong K K. Stability constants of amidoximated chitosan-g-poly(acrylonitrile) copolymer for heavy metal ion[J]. J. Applpolym. Sci, 1999,73(4):469-472.
- [8] 张延安,王婷. 交联壳聚糖树脂[M]. 北京:化学工业出版社,2009:2-3.
- [9] 邵颖,袁幼菱,许娇,等. 壳聚糖的化学修饰[J]. 宁波大学学报:理工版,1999,12(2):52-55.
- [10] 邝辉,游超,熊轩,等. 壳聚糖多孔支架制备新方法初探[J]. 北京生物工程医学工程,2007,26(6):600-603.
- [11] Fu G Q, Li H Y, Yu H F. Synthesis and lipoprotein sorption properties of porous chitosan beads grafted with poly(acrylic acid)[J]. Reactive & Functional Polymers, 2006,66:239-246.
- [12] Chien Y H, Sung P T, Ming H H. Analysis of freeze-gelation and cross-linking processes for preparing porous chitosan scaffolds[J]. Carbohydrate Polymers, 2007,67:124-132.

Synthesis of Porous Chitosan Cross-linked Resin with Polyamino Group and it's Adsorption of Cd(II)

DING Jing-ya¹, ZHU Fu-dong², LU Yu¹, CANG Hui¹, XU Qi¹

(1. Department of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China;
2. Jiangsu Dongda Heating and Mechanical Manufacture Company, Yancheng Jiangsu 224011, China)

Abstract: The Schiff-base was prepared by chitosan reacting with benzaldehyde, and ethanol used as solvent. Then through cross-linked agent with ethyleneglycoldiglycidylether under acidic conditions, and modified with epoxychloropropane and tetraethylenepentamine, the chitosan cross-linked resin with polyamino group was synthesized. Next step, the chitosan cross-linked resin with polyamino group was treated with PEG-2000 as pore-forming agent and Span-80 as emulgent in liquid paraffine, and the porous chitosan cross-linked resin with polyamino group was obtained. The chitosan resin was found that the adsorption amount of Cd(II) was up to 123.54 mg/g, and after pore-forming, the adsorption amount could reach 315.10 mg/g.

Keywords: the chitosan cross-linked resin with polyamino group; Cd(II); pore-forming

(责任编辑:沈建新)