

# 交联壳聚糖的结构及其对不同金属离子的吸附性能

石光\* 袁彦超 陈炳稔 王瑞香

(华南师范大学化学系 广州 510631)

**摘要** 以甲醛、环氧氯丙烷为交联剂,由壳聚糖(CTS)合成了一种交联壳聚糖微球(AECTS)。研究了AECTS对 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 的静态吸附性能,测定了吸附等温线,并通过FTIR、WAXD、DTG以及DSC等方法对吸附产物的结构进行了表征。结果表明,AECTS对 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 的吸附量分别为2.42、1.37和0.39 mmol,IR分析表明,金属离子的吸附主要是与壳聚糖分子中的氨基、羟基配位所致,且配位强度正比于吸附量;WAXD分析显示,金属离子的吸附不仅发生在非晶区,也渗透到晶区,对晶区的破坏程度正比于吸附量。TG分析表明,交联、金属吸附使CTS 3个降解阶段的温度不同程度地向低温移动,移动幅度与金属吸附量存在一定的对应关系。

**关键词** 交联壳聚糖,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , 结构, 吸附性能

中图分类号: O636

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2005)02-0195-05

壳聚糖分子重复单元中带有活性基团( $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ ),可与多种金属离子配位形成金属螯合物,在废水处理、金属催化剂等应用领域有广阔的前景<sup>[1]</sup>。壳聚糖及其衍生物与不同金属的配位能力不同,形成的壳聚糖-金属的稳定性也存在很大差异<sup>[2]</sup>。本文以壳聚糖为原料,甲醛为预交联剂,环氧氯丙烷为交联剂,通过反相悬浮交联法制备新型微球状壳聚糖树脂(AECTS),研究了这种交联壳聚糖微球对不同金属离子的吸附情况,并通过FTIR、WAXD、SEM、DTG以及DSC研究了交联壳聚糖-金属(AECTS-M)的结构与性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

壳聚糖自制<sup>[3]</sup>;甲醛、环氧氯丙烷、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯试剂。

Perkin-Elmer1730型傅立叶变换红外光谱仪(美国),KBr压片;天美UV-vis紫外可见分光光度计(大连龙亿科学仪器设备有限公司);TA Instrument MDSC 2910型差热分析仪(美国), $\text{N}_2$ 气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,测试温度范围为 $0\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$ ;Shimadzu TGA-50H型热重分析仪(日本),升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , $\text{N}_2$ 气氛;Rigaku XD-3A型X射线衍射仪(日本),工作电压40 kV,工作电流25 mA, $\text{Ni}$ 过滤 $\text{CuK}\alpha$ 线, $2\theta$ 为 $5^\circ\sim 50^\circ$ ;HITACHI S-520型扫描电镜(SEM)(日本),喷金制样。

### 1.2 交联壳聚糖的制备

按文献[3]方法制备交联壳聚糖。将800 mL质量分数为5%的壳聚糖乙酸溶液置于装有搅拌器及温度计的三口烧瓶中,加入800 mL液体石蜡,启动搅拌器,滴加0.17 g span 80溶液,升温至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ ,乳化10 min。滴加11.62 mL甲醛溶液,升温到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,反应1 h。调节体系pH值为10,再加入6.76 mL环氧氯丙烷溶液,升温到 $70\text{ }^\circ\text{C}$ ,以恒压滴液漏斗缓慢滴加质量分数为5%的NaOH,使体系pH值始终保持在10左右,反应2 h。过滤,水洗,用石油醚于索氏提取器中抽提除去残留物。最后在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下将树脂用1 mol/L盐酸溶液处理9 h,水洗至中性,真空干燥至恒重,过筛后备用。

### 1.3 吸附曲线的测定

于具塞锥形瓶中准确称取多份粒径为0.45~0.90 mm的交联壳聚糖树脂各0.2 g,分别加入20 mL不同浓度的 $\text{CuSO}_4$ 或 $\text{NiSO}_4$ 或 $\text{CoCl}_2$ 溶液,并于 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒速(100 r/min)振荡直至吸附达到平衡。稀释

后用紫外可见分光光度计分别在 650、700 和 510 nm 处测吸光度,计算其浓度  $c_e$ ,根据下式计算吸附容量。

$$Q_e = (c_0 - c_e)V/m$$

式中  $Q_e$  为吸附容量 (mmol/g);  $c_0$  和  $c_e$  分别为原溶液和平衡溶液浓度 (mmol/L);  $V$  为溶液体积 (L);  $m$  为树脂质量 (g)。

#### 1.4 交联壳聚糖 (AECTS) 对离子 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 的吸附

取适量粒径为 0.45 ~ 0.90 mm 的交联壳聚糖树脂置入 200 mL 具塞锥形瓶中,去离子水润湿后,加入过量的 50 mmol/L 的  $\text{CuSO}_4$  或  $\text{NiSO}_4$  或  $\text{CoCl}_2$  溶液,间歇振荡直至吸附达到平衡。按文献 [8] 方法测定每克干树脂对  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{CoCl}_2$  的吸附量分别为 2.42、1.37 和 0.39 mmol。将树脂过滤后,水洗至滤液中检测不到  $\text{SO}_4^{2-}$  或  $\text{Cl}^-$  存在。常温下真空干燥至恒重,分别得深蓝色 AECTS-Cu、浅绿色 AECTS-Ni、粉红色 AECTS-Co。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属离子在交联壳聚糖中的吸附

交联壳聚糖微球粒径在 500  $\mu\text{m}$  左右 (图 1a)、表面光滑完整 (图 1b)、内部有大量大小不等的微孔 (图 1c),金属离子通过微孔到达微球内部,快速实现均匀吸附。从交联壳聚糖对不同初始浓度  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{CoCl}_2$  的饱和吸附实验结果 (图 2) 可以看出,随溶液浓度的增大,AECTS 对 3 种金属离子的饱和吸附量快速增加,当浓度增大到一定程度后,饱和吸附量增加速度开始减慢,其中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度转折点最低, $\text{Ni}^{2+}$  次之, $\text{Co}^{2+}$  的最高。可见 AECTS 对  $\text{Cu}^{2+}$  的配位吸附能力最强, $\text{Ni}^{2+}$  次之, $\text{Co}^{2+}$  最小。

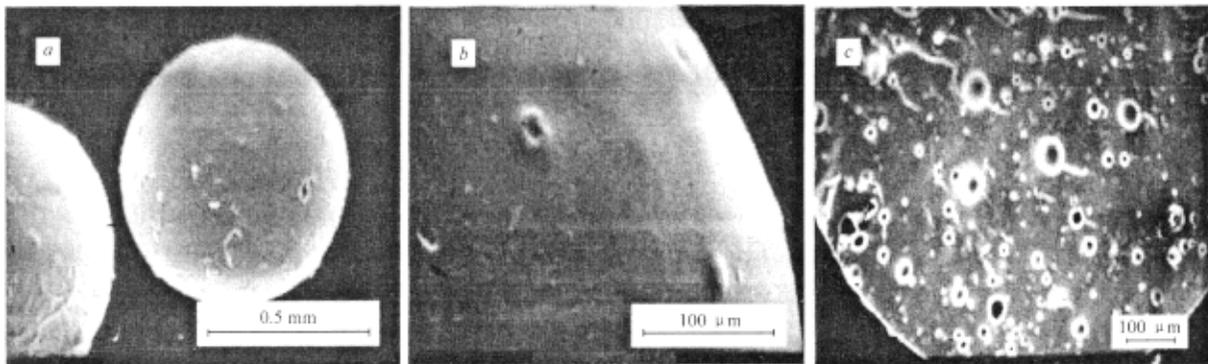


图 1 交联壳聚糖微球扫描电镜照片

Fig. 1 SEM microphotographs of AECTS

a. appearance; b. surface; c. cross section

### 2.2 吸附金属离子前后 AECTS 的红外光谱分析

图 3 为 AECTS 吸附  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M}^{2+}$  分别为  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ ) 前后红外光谱的变化。原 AECTS 在 3 289  $\text{cm}^{-1}$  处的氨基伸缩振动吸收峰均向低波数扩展,显示较宽的谱带,1 597  $\text{cm}^{-1}$  处变角振动吸收峰分别位移至 1 631、1 614 和 1 608  $\text{cm}^{-1}$  处,表明  $\text{M}^{2+}$  与 N 原子之间均形成 N→M 配位键,氨基 N 原子上的电子云移向  $\text{M}^{2+}$  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。又因为 N→M 配位键的形成,N—H 键变角振动受到空间位阻的制约,导致 N—H 键变形振动吸收峰向高波数方向位移<sup>[4]</sup>。由氨基变角振动位移大小可以判断 AECTS 中氨基与 3 种金属离子的配位强弱顺序为  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ ,这与树脂对 3 种金属离子的吸附容量顺序相一致。在 AECTS-Cu、AECTS-Ni 图中 1 323  $\text{cm}^{-1}$  处仲羟基的变形振动吸收峰明显减弱,在 AECTS-Co 图中 1 061 和 1 029  $\text{cm}^{-1}$  处伯、仲羟基的 C—O 键伸缩振动吸收峰分别位移至 1 072 和 1 034  $\text{cm}^{-1}$  处,进一步说明羟基均参与了与  $\text{M}^{2+}$  的配位。 $\beta$  型多糖的  $\delta_{\text{C-H}}$  吸收峰 899  $\text{cm}^{-1}$  均无明显变化,说明 AECTS 与  $\text{M}^{2+}$  作用后,并没有破坏葡萄糖环的结构以及葡萄糖环间的连接方式或破坏程度较轻。此外,3 200 ~ 3 500  $\text{cm}^{-1}$  区间氨基和

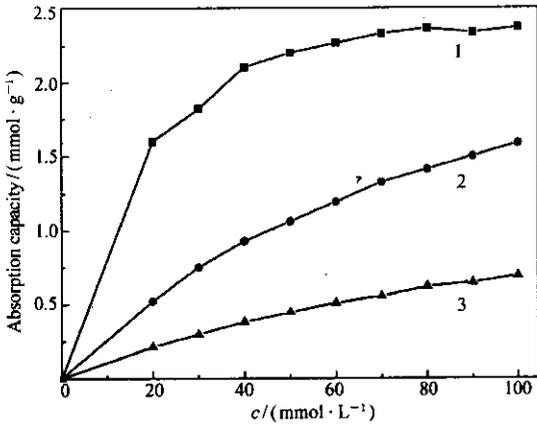


图 2 30 °C 下交联壳聚糖对不同金属离子的吸附等温线

Fig.2 Adsorption Isotherms of AECTS towards adsorbed cations at 30 °C  
1. Cu<sup>2+</sup> ;2. Ni<sup>2+</sup> ;3. Co<sup>2+</sup>

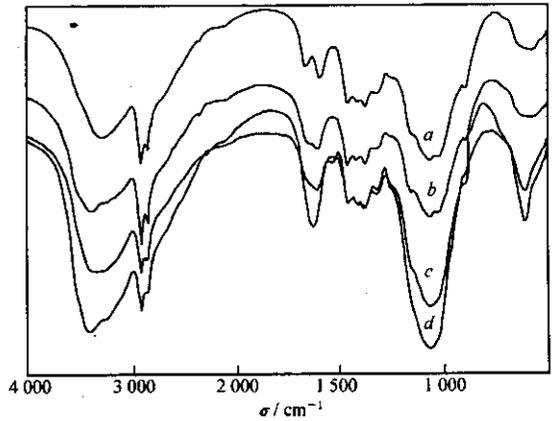


图 3 交联壳聚糖及其吸附产物的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of (a) AECTS ,(b) AECTS-Ni ,(c) AECTS-Co and (d) AECTS-Cu

羟基伸缩振动吸收峰的扩展表明氨基和(或)羟基间氢键缔合程度下降。

### 2.3 吸附金属离子对 AECTS 结晶结构的影响

图 4 为壳聚糖(CTS)、交联壳聚糖(AECTS)及其吸附金属离子后(AECTS-M)的 X 射线衍射谱图。图中可见,CTS 分别在 10.1°和 19.7°处有 2 个主要结晶峰。与 CTS 相比,AECTS 在 10°左右的衍射峰完全消失,20°左右的衍射峰相对强度明显降低,无定形面积相对增加,说明交联作用限制了高聚物分子的活动能力,破坏了分子链的规整性,从而导致高聚物结晶能力降低<sup>[5]</sup>。与 AECTS 相比,AECTS-M 在 20°左右的衍射峰相对强度进一步下降,结晶能力进一步降低,说明 M<sup>2+</sup> 在 AECTS 中的配位、吸附不仅发生在 AECTS 的非晶区,M<sup>2+</sup> 也可以渗透进 AECTS 的晶区,并使其晶区结构发生破坏。其主要原因是由于 M<sup>2+</sup> 与分子链上的氨基、羟基配位从而破坏分子间(或分子内)的氢键,而且所形成的配位键又起到一定程度的交联作用,致使树脂的结晶能力下降,树脂内部分晶区可以崩坏而参与配位反应,导致树脂的结晶度和结晶尺寸下降。同时发现不同金属离子对树脂结构的破坏程度是不同的,其中 Cu<sup>2+</sup> 的破坏程度最大,Ni<sup>2+</sup> 的次之,Co<sup>2+</sup> 的最小。这与树脂对 3 种金属离子的吸附量顺序以及树脂中氨基与 3 种金属离子的配位强弱顺序相一致。

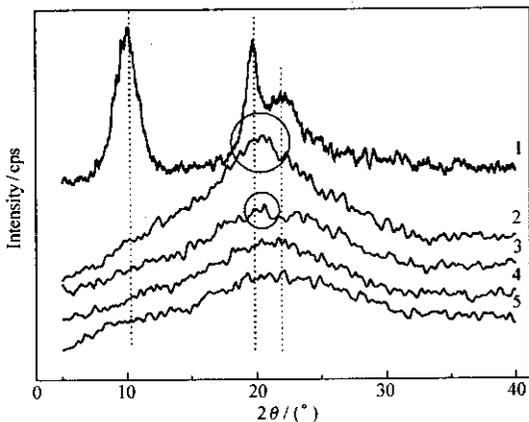


图 4 壳聚糖、交联壳聚糖及其金属吸附产物的 X 光衍射图谱

Fig.4 WAXD powder patterns of (1) CTS ,(2) AECTS ,(3) AECTS-Cu ,(4) AECTS-Ni and (5) AECTS-Co

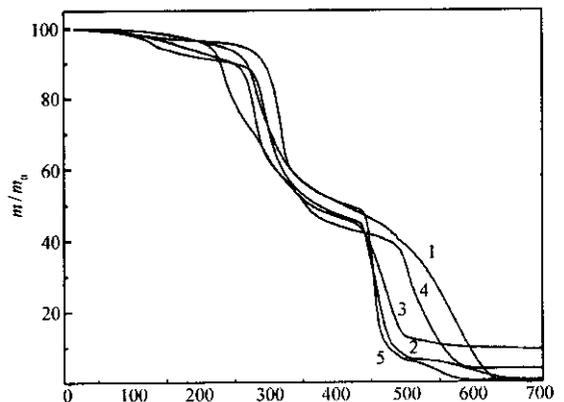


图 5 壳聚糖、交联壳聚糖、金属吸附产物热分解曲线

Fig.5 TGA curves of (1) CTS ,(2) AECTS ,(3) AECTS-Cu ,(4) AECTS-Ni and (5) AECTS-Co

## 2.4 吸附金属离子对 AECTS 热降解性能的影响

AECTS 吸附  $M^{2+}$  前后的热降解测试结果如图 5、图 6 所示。图中可见, AECTS 及 AECTS-M 的降解均分为 3 个阶段。与 AECTS 相比, AECTS-M 的第 1 降解阶段出现在较低温度, 并存在 AECTS-Cu < AECTS-Ni < AECTS-Co < AECTS < CTS 的次序, 此阶段几种 AECTS-M 的失重量相近, 都大于 AECTS 和 CTS 的失重。该阶段的失重主要是失水所致, AECTS-M 失水温度降低在一定程度上表明水与材料的结合强度降低, 游离水比例增加, 这可能是由于金属离子的配位所致。AECTS-M 的第 2 阶段降解峰温均显著低于 AECTS 和 CTS 的相应温度, 同样存在 AECTS-Cu < AECTS-Ni < AECTS-Co < AECTS < CTS 的次序; AECTS-M 此阶段的失重明显高于 AECTS 和 CTS 的相应失重, 其次序为 CTS < AECTS < AECTS-Cu < AECTS-Ni < AECTS-Co。AECTS-M 的第 3 阶段降解峰温仍均显著低于 AECTS 和 CTS 的相应温度, 同样存在 AECTS-Cu < AECTS-Ni < AECTS-Co < AECTS < CTS 的次序, 此阶段 AECTS-M 的失重明显低于 AECTS 和 CTS 的相应失重, 并且存在 AECTS-Cu < AECTS-Ni < AECTS-Co < AECTS < CTS 的趋势。AECTS-M 的第 2、3 阶段的降解温度虽然均显著降低, 但与其相对应的失重率的变化却呈现 2 种趋势, 金属离子的配位起到降低热降解温度的作用, 同时还导致 AECTS-M 第 2 阶段的失重率增大、第 3 阶段的失重率减小。CTS 第 2 阶段的降解对应于壳聚糖主链的断裂, 第 3 阶段的降解对应于壳聚糖中葡萄糖单元的分解<sup>[6]</sup>。可见金属离子起到了催化壳聚糖主链断裂作用, 同时也可以起到保护葡萄糖单元的作用。金属离子对交联壳聚糖热降解性能的影响程度正比于其吸附容量的大小。

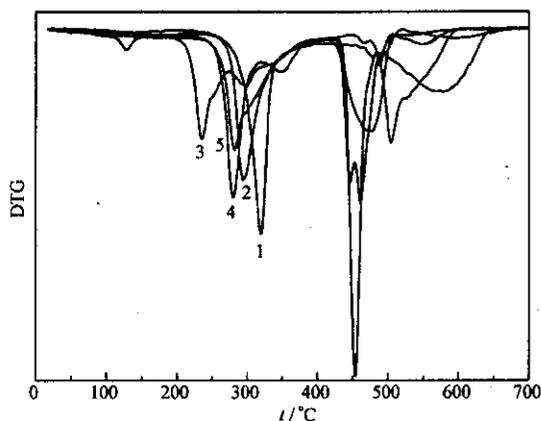


图 6 壳聚糖、交联壳聚糖和金属吸附产物热分解微分曲线

Fig. 6 DTG curves of (1) CTS, (2) AECTS, (3) AECTS-Cu, (4) AECTS-Ni and (5) AECTS-Co

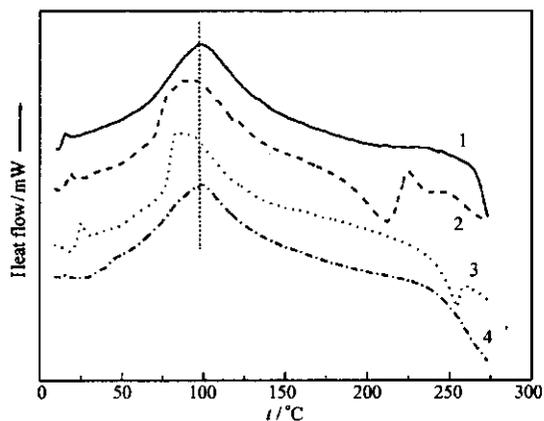


图 7 交联壳聚糖及其金属吸附产物的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of (1) AECTS, (2) AECTS-Cu, (3) AECTS-Ni and (4) AECTS-Co

## 2.5 吸附金属离子 AECTS 的 DSC 分析

如图 7 所示, 与 AECTS 相比, AECTS-M 的吸热失水峰温度降低, 这说明 AECTS 吸附 M 后, 水的结合牢固程度下降(与 TGA 结果一致)。

$CuSO_4$ 、 $NiSO_4$ 、 $CoCl_2$  水溶液中金属离子以八面体结构水合离子  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  形式存在<sup>[7]</sup>。AECTS 对金属离子的吸附配位过程实质上就是氨基、羟基置换水合离子中配位体水分子的过程。因树脂分子不象均相配位反应中那样可以按照金属离子所要求的配位空间结构而自由改变分子形态, 一部分配位结构可能发生某种程度的畸变甚至缺位(由其它配位基团替代), 最终生成的 AECTS-M 配位离子很可能是含有水分子的变形八面体结构  $[M(NH_2-P)_x(OH-P)_y(H_2O)_{6-x-y}]^{2+}$  (P 代表 AECTS 的骨架结构,  $x, y$  为 1、2、3、4、5)。聚合物中各种形式结合水(可冻结水、键合水、非冻结水)的存在有助于其结构的稳定<sup>[8]</sup>。当温度升高到 212.0 °C (AECTS-Cu, 尚未开始主链分解) 或 253.3 °C (AECTS-Ni, 主链正在进行分解) 时, 其结构中各种形式结合水已经基本失去, 树脂可能处于较不稳定状态, 发生冷结晶而释放热量即在 212.0 和 253.3 °C 的放热峰可能为 AECTS-Cu 和 AECTS-Ni 的冷结晶峰。类似现象曾有报道<sup>[9]</sup>。而 AECTS-Co 并未出现此种现象, 可能与树脂和  $Co^{2+}$  的相互作用较弱有关。

## 参 考 文 献

- 1 JIANG Ting-Da(蒋挺大). Chitin(壳聚糖) [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社) 2003
- 2 JIANG Ting-Da(蒋挺大), GAN You-Xin(甘友新), ZHANG Chun-Ping(张春萍). *Ion Exchange Adsorption(离子交换与吸附)* [J], 1994 (2): 127
- 3 YUAN Yan-Chao(袁彦超), CHEN Bing-Ren(陈丙稔), WANG Rui-Xiang(王瑞香). *Polym Mater Sci Eng(高分子材料科学与工程)* [J] 2004 20(1): 53
- 4 GUAN Huai-Min(关怀民), CHENG Xian-Su(程贤甦), TONG Yue-Jin(童跃进). *J Func Polym(功能高分子学报)* [J], 1999, 12(4): 431
- 5 HE Man-Jun(何曼君), CHEN Wei-Xiao(陈维孝), DONG Xi-Xia(董西侠). *Polymer Physics(高分子物理)* [M]. Shanghai(上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 1990 68
- 6 WANG Ai-Qin(王爱勤), SHAO Shi-Jun(邵士俊), ZHOU Jin-Fang(周金芳), et al. *Acta Polym Sin(高分子学报)* [J] 2003 (3): 2 970
- 7 Beijing Normal University(北京师范大学). *Inorganic Chemistry(无机化学)* [M]. Beijing(北京): High Education Press(高等教育出版社), 1992 790
- 8 LIU Zhen-Hai(刘振海). *Thermal Measurement of Polymeric Materials(聚合物量热测定)* [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社) 2001
- 9 Ng J C Y, Cheung W H, McKay G. *J Colloid Inter Sci* [J] 2002 255(17): 64

## Structure and Adsorption Property of Crosslinked Chitosan Towards Metal Ions

SHI Guang\*, YUAN Yan-Chao, CHEN Bing-Ren, WANG Rui-Xiang  
(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631)

**Abstract** The adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  onto chitosan crosslinked by formaldehyde and epichlorohydrin (AECTS) has been studied. The adsorption capacities of AECTS towards  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  were found to be 2.42, 1.37 and 0.39 mmol/g, respectively. The FTIR analysis indicates that the adsorption was realized *via* the coordination of  $-\text{NH}_2$  and  $-\text{OH}$  groups in AECTS to the metal ions, and the binding strength was positively proportional to the adsorption capacity. WAXD results indicate metal ions adsorbed onto both the amorphous and crystal regions of AECTS, and the destructive degree of the crystal region was in direct proportion to the adsorption capacity. TG analysis shows that the crosslinking and metal ions adsorption could change the three decomposition temperatures of CTS to lower degree, depending on adsorption capacity change.

**Keywords** cross-linked chitosan,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , structure, adsorption property