

甲壳素季铵盐的均相合成及絮凝性能研究

李艳琴, 杨超, 龚雪芹, 石杰, 李国祥*

湖北民族学院化学与环境工程学院, 恩施 445000

摘要: 将天然甲壳素直接溶于 NaOH/尿素水溶液, 以 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵为醚化剂, 均相合成甲壳素季铵盐(QC)。产物用 FT-IR、¹H NMR、XRD 和热分析仪分别进行了表征; 并以 QC 为阳离子型絮凝剂, 研究其对蒙脱土悬浮液的絮凝性能, 考察了絮凝剂的浓度、絮凝时间、温度和 pH 值对 QC 絮凝性能的影响。结果表明: NaOH/尿素水体系下成功均相制备了甲壳素季铵盐, 其取代度为 0.41, 季铵基团的引入明显改变了多糖的聚集态结构和热稳定性; 常温下, 当 QC 浓度为 0.5%, 絮凝时间为 30 min 时, 其对较宽 pH 值范围的蒙脱土悬浮液均有较好的絮凝效果, 絮凝效率(FE)最高可达 98%。

关键词: 甲壳素季铵盐; 均相合成; 絮凝剂

中图分类号: O636.9

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2016.8.024

Homogeneous Synthesis and Flocculation Properties of Quaternized Chitin

LI Yan-qin, YANG Chao, GONG Xue-qin, SHI Jie, LI Guo-xiang*

Hubei University for Nationalities, School of Chemical and Environmental Engineering, Enshi 445000, China

Abstract: Chitin is dissolved in NaOH/urea aqueous solution at low temperature. Quaternized chitin (QC) was synthesized using glycidyl trimethyl ammonium chloride as etherifying agent. The products were characterized by ¹H NMR, FT-IR, XRD and thermal analysis apparatus. The flocculation properties for montmorillonite suspensions (MMT) were studied using QC as cationic flocculant. Factors affecting flocculation properties were investigated respectively, including the flocculant concentration, flocculation time, temperature and pH value. The results showed that QC was successfully prepared in NaOH/urea aqueous solution, and the substitution degree (DS) was 0.41. Aggregation structure and thermal stability of polysaccharides were significantly changed because of the introduction of quaternary ammonium groups. When concentration was 0.5% and flocculation time was 30 min, QC had better flocculation effects for MMT in a quite wide range of pH values at room temperature. The highest flocculating efficiency (FE) reached 98%.

Key words: quaternized chitin; homogeneous synthesis; flocculant

甲壳素季铵盐(QC)是一种重要的甲壳素衍生物, 具有较独特的功能特性, 如广谱抑菌活性、抗凝血性能、较强的吸湿保湿性能、优良的絮凝性能等, 在生物医药、环境保护等领域有重要的应用前景^[1,2]。但由于甲壳素难溶于一般的有机和无机溶剂, 目前广泛使用的是甲壳素另外一种衍生物——壳聚糖的季铵盐^[3,4], 而甲壳素季铵盐鲜有文献报道。壳聚糖季铵盐主要是在壳聚糖分子 N-位发生的季铵化反应, 甲壳素季铵盐则是在甲壳素分子的-

OH 上发生反应。相比较而言, 在甲壳素分子 O-位上反应的季铵化甲壳素衍生物在保持甲壳素优异的天然结构和性质方面, 体现出了较独特的优势。甲壳素季铵盐的合成一般是通过甲壳素与季铵化试剂通过异相反应制备^[5]。异相季铵化反应局限于甲壳素的无定形区和结晶表面, 甲壳素季铵盐的纯度和均匀性受到一定的限制。但如果在均相条件下, 由于甲壳素整个分子溶解于溶剂中, 与异相季铵化反应相比, 均相反应不存在季铵化试剂渗入甲壳素的速度问题, 因而有利于提高反应速率, 有效地控制甲壳素季铵盐的取代度, 有规律地将季铵基团引入到甲壳素主链上, 能够比异相反应更好地控制产品的质量。

在先前的工作中, 将甲壳素直接溶于氢氧化钠/尿素-水体系, 得到清亮的甲壳素溶液, 并在该体系

收稿日期: 2016-2-29 接受日期: 2016-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(51563007); 湖北省自然科学基金(2012FFB01105); 湖北省高校优势特色学科群建设计划(鄂学位[2015]5号); 湖北省高校应用化学战略性新兴产业(支柱)产业人才培养计划; 2015年国家级大学生创新创业训练计划(201510517005)

* 通讯作者 Tel: 86-718-8437531; E-mail: liguoxiang9541@163.com

中成功合成了丙烯酰胺改性甲壳素醚类衍生物^[6]。本工作中,将以2,3-环氧丙基三甲基氯化铵为新的醚化剂,进一步对甲壳素进行均相醚化改性,然后将甲壳素季铵盐作为阳离子絮凝剂,研究其对蒙脱土悬浮液的絮凝性能,希望获得水溶性好、性能优异的甲壳素季铵盐。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂和主要仪器

甲壳素样品(蟹壳, α -甲壳素)由山东金湖甲壳素有限公司提供,粘均分子量(M_η)^[7]为 2.1×10^6 ,乙酰度为 0.97。将甲壳素烘干、粉碎,并过 40 目筛。其它试剂均为国产分析纯。170SX 傅立叶红外光谱仪(Thermo Nicolet Corporation, USA), Varian INOVA-600 核磁仪(VARIAN, USA), X-ray 衍射仪(Bruker, USA), UV757CRT 紫外-可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), Setaram Setsys 16 TG/DTA/DSC 型热分析仪(法国)。

1.2 甲壳素季铵盐的制备

准确称取 4 g 甲壳素粉末加入 8 wt % 氢氧化钠/4 wt % 尿素水溶液中,搅拌均匀,配制成 2% 的甲壳素悬液。将所得混合物放入 -20 °C 的冷冻箱中,经冷冻-解冻循环后,得到均匀的 2% 甲壳素溶液。然后将甲壳素与 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵按 1:10 物质的量之比,在不断搅拌的条件下逐滴加入 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵,使其充分反应。再将反应体系用酸调至中性,透析 7 d,经抽滤、旋转蒸发及冷冻干燥,即可得到甲壳素季铵盐产品。

1.3 表征

将甲壳素季铵盐粉末样品 60 °C 真空干燥 24 h,溴化钾压片,用 170SX 傅立叶光谱仪作红外光谱测试,扫描范围 4000 ~ 400 cm^{-1} 。另取干燥样品用适量 D_2O 溶解,通过 Varian INOVA-600 核磁仪作 ¹H NMR 测试,四甲基硅烷(TMS)为内标。

X-ray 衍射分析在 D8 Advance diffractometer 上进行,连续记谱扫描, $\text{CuK}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154 \text{ nm}$),管电压 40 kV,电流 50 mA,扫描范围分别为 10° ~ 40°,扫描速度 4°/min;准确称量 10 mg 真空干燥后的样品进行热重分析,升温速率为 10 °C/min,测量范围从室温至 800 °C,空气气氛。

1.4 絮凝实验

配制 0.25 wt % 的蒙脱土模拟水样和一定浓度的甲壳素季铵盐絮凝剂。量取 50 mL 蒙脱土悬浮液

置于锥形瓶,用移液枪移取 10 μL 甲壳素季铵盐絮凝剂滴入锥形瓶内,摇匀并静置一定时间,让其充分絮凝,取上清液用紫外-可见分光光度计测其在 500 nm 处的吸光度,依据下式计算絮凝效率(FE):

$$FE = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

其中, A_0 和 A_1 分别是絮凝前蒙脱土悬浮液的吸光度和絮凝后上层清液的吸光度。采用类似方法,分别考察絮凝时间、温度、pH、絮凝剂浓度等因素对絮凝效率的影响。

2 结果与讨论

2.1 甲壳素季铵盐的均相合成与结构分析

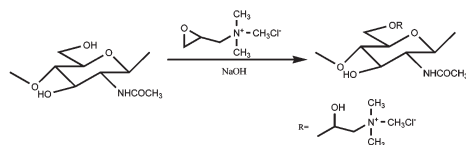


图 1 甲壳素季铵盐的均相合成示意图

Fig. 1 Homogeneous synthesis of quaternized chitin

图 1 显示了以 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵为醚化剂,甲壳素在 NaOH/尿素水溶液中的均相季铵化路线。在碱催化下 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵分子中的环氧丙基开环与甲壳素的羟基进行反应。反应过程中,体系保持透明,反应在完全均相的条件下进行。同时,由于体系中 NaOH 的存在,反应过程中不需要加入额外的碱作为催化剂。甲壳素季铵盐的红外光谱如图 2 所示。从图 2 可以看出,对于甲壳素季铵盐试样,3100 ~ 3500 cm^{-1} 的强吸收峰归因于 -OH 的伸缩振动,1650 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 分别代表酰胺 I 带(C=O)和酰胺 II 带(C-N)的伸缩振动,1480 cm^{-1} 归属为季铵基团的甲基(-CH₃)特征峰,说明产物成功引入了季铵基团。同时,在 1070 cm^{-1} 附近的肩峰 1028 cm^{-1} 消失,这是一级羟基的特征峰,说明

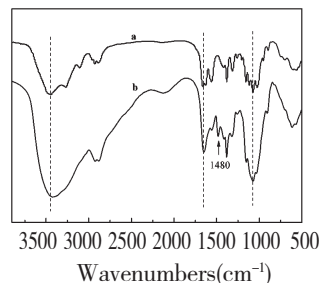


图 2 甲壳素(a)和甲壳素季铵盐(b)的红外谱图

Fig. 2 IR spectra of chitin (a) and quaternized chitin (b)

甲壳素的醚化改性主要发生在 C6 位。

图 3 显示了甲壳素季铵盐在 D_2O 中的 1H NMR 谱图。对甲壳素季铵盐来说,1.9 ppm 处是乙酰氨基中甲基的质子峰,3.2 ppm 处的强峰是引入的季铵基团中的甲基质子 $[(CH_3)_3N^+]$ 的信号峰,季铵基团中其它的质子信号峰与甲壳素的乙酰氨基葡萄糖单元上质子的信号峰重叠,位于 3.3 ~ 3.7 ppm 之间。以上结果表明均相条件下成功的合成了甲壳素季铵盐。依据文献方法^[8],得到甲壳素季铵盐的取代度为 0.41,因此,我们找到了一种均相合成甲壳素季铵盐的有效途径。

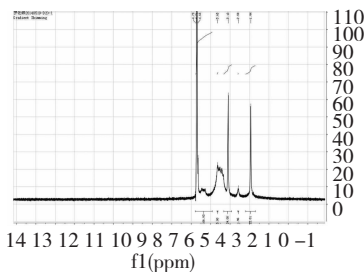


图 3 甲壳素季铵盐的 1H NMR 谱图

Fig. 3 1H NMR spectrum of quaternized chitin

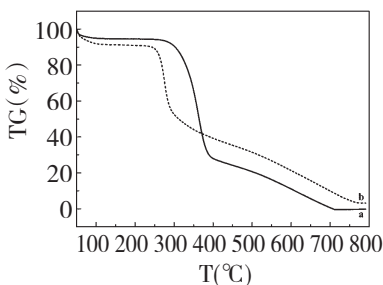


图 4 甲壳素 (a) 及甲壳素季铵盐 (b) 在空气氛围中的 TG 曲线

Fig. 4 TG thermograms of the chitin (a) and quaternized chitin (b) under an atmosphere

甲壳素和甲壳素季铵盐的 TG 曲线如图 4 所示。从图 4 可以看出,样品在 40 ~ 100 $^{\circ}C$ 有一个 4~8% 的失重峰,这主要是样品中吸潮水份的挥发。随着温度的变化,甲壳素及其季铵盐的热分解曲线有两个明显的台阶。220 ~ 400 $^{\circ}C$ 为试样的最大失重范围,这主要归因于多糖开始分解,包括糖环的脱水以及乙酰基的分解、多糖重复单元的脱乙酰化^[9]。试样在 420 ~ 700 $^{\circ}C$ 范围的失重主要是样品的氧化和碳化。相比较而言,甲壳素季铵盐热稳定性较甲壳素有所降低,这可能是由于季铵基团引入甲壳素

链进一步影响了氢键形成和高分子链聚集态结构所致。

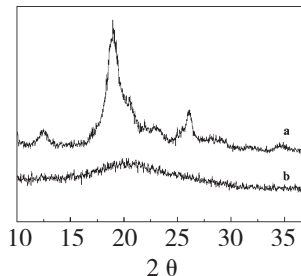


图 5 甲壳素 (a) 及甲壳素季铵盐 (b) 的 XRD 谱图

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of chitin (a) and quaternized chitin (b)

甲壳素和甲壳素季铵盐的 X 射线衍射分析如图 5 所示。图 5 显示,甲壳素表现出典型的 α -甲壳素结构^[10], $2\theta = 9.3, 12.5, 19.5, 26.5^{\circ}$ 处的峰分别对应于 (020)、(021)、(110)、(013) 平面。和甲壳素相比,甲壳素季铵盐在上述处的衍射峰完全消失,在 $2\theta = 15-25^{\circ}$ 范围出现了一个宽矮的馒头峰,这说明均相条件下季铵基团的引入对多糖分子链的聚集态结构影响较大,使得甲壳素季铵盐的结晶度降低,热稳定性下降,这与前面的热分析结果相一致。

2.2 时间对絮凝性能的影响

在盛有 50 mL 0.25% 的蒙脱土悬浮液的锥形瓶中,加入 10 μL 、浓度为 0.5% 的甲壳素季铵盐溶液。室温下,考察絮凝时间对絮凝效率的影响,结果如图 6a 所示。图 6a 显示,随着絮凝时间的增加,絮凝效率逐渐增大,且在最初的 20 min 内,絮凝效率增加较快,随后增速明显放缓;当时间超过 30 min 时,絮凝效率已达 95% 以上,而絮凝效率增长趋势较缓慢,表明当时间进行到 30 min 时,絮凝已基本完成,这时再延长时间对絮凝效率影响不大,故絮凝时间控制在 30 min 以内较为合适。

2.3 絮凝剂浓度对絮凝性能的影响

分别配制质量浓度为 0.1%、0.25%、0.5%、0.75%、1.0%、1.25% 和 1.5% 的甲壳素季铵盐溶液,絮凝时间 30 min,室温下考察絮凝剂浓度对絮凝效率的影响,结果如图 6b 所示。图 6 b 显示,当絮凝剂浓度较小时,絮凝效率随着絮凝剂浓度的增加而升高,在絮凝剂浓度 C 为 0.5% 时,絮凝效率接近 97%,此时对蒙脱土悬浮液的絮凝性能最好;当絮凝剂浓度超过 0.5% 时,絮凝效率反而降低。这可能是水体中的蒙脱土悬浮颗粒带有负电荷,当甲壳素

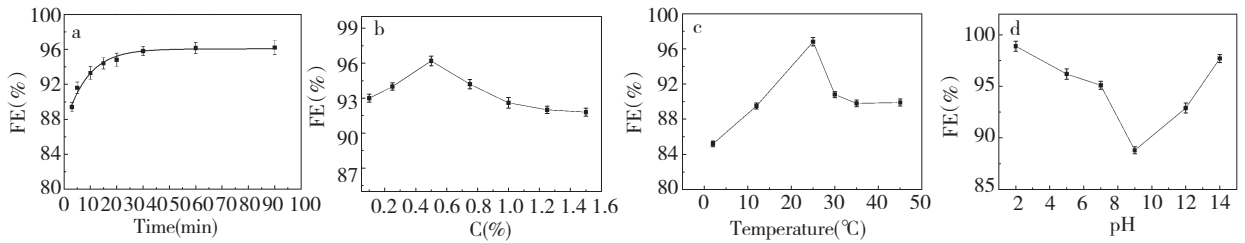


图6 时间(a)、甲壳素季铵盐浓度(b)、温度(c)以及pH值(d)对絮凝效果的影响

Fig. 6 Effect of time (a), quaternized chitin concentration (b), temperature (c) and pH (d) on flocculation

季铵盐阳离子絮凝剂浓度较低时不能完全中和水体中的负电荷粒子;当达到絮凝平衡后,继续增大絮凝剂的浓度,多余的甲壳素季铵盐提供了过剩的正电荷,使得蒙脱土胶粒表面亦带上正电荷,在水体中又重新形成稳定的胶体,从而导致实际絮凝效率下降。因此,甲壳素季铵盐絮凝剂浓度应以0.5%为宜。

2.4 温度对絮凝效果的影响

实际的絮凝过程中,环境温度的变化会影响悬浮颗粒的热运动,因此温度是影响絮凝效率的重要参数之一。配制0.5%的甲壳素季铵盐溶液,絮凝时间为30 min,分别取50 mL 0.25%的蒙脱土悬浮液置于锥形瓶中,在2~45℃,考察不同环境温度下甲壳素季铵盐对模拟水样的絮凝效果,结果如图6c所示。图6c显示,随着温度的升高,絮凝效率先增大后减小。这可能是较低温度下,体系中悬浮颗粒热运动能力较差,不易碰撞聚集成团,因此需要较多的絮凝剂;而较高温度条件下,体系中悬浮颗粒热运动能力较强,易于成团,所需絮凝剂用量减少。根据图8所得结果,10 μL 0.5%的絮凝剂是在24℃下得到的最佳投加量。因而在24℃之前,10 μL 0.5%的絮凝剂投加量可能不足,随着温度升高,絮凝效果越来越好,而在24℃以上,10 μL 0.5%絮凝剂投加量可能已经过量,过量的絮凝剂对体系具有再稳定化作用,使得絮凝效率反而下降。因此,甲壳素季铵盐絮凝剂温度应控制在一个较合理的范围,以室温条件较为适宜。

2.5 pH对絮凝效果的影响

配制0.5%的絮凝剂,絮凝时间为30 min,分别取50 mL 0.25%的蒙脱土悬浮液置于锥形瓶中,在2~14范围改变体系pH,室温下,考察pH对絮凝效果的影响,结果如图6d。图6d显示,除了pH为9以外,所有pH范围内甲壳素季铵盐均表现出了较好的絮凝效果,最高的絮凝效率达到98%。这可能是一方面甲壳素季铵盐分子中的季铵基团的引入,提供了大量净正电荷,使高分子链刚性增大,在水溶

液中呈良好的伸展状态,酸性条件下,季铵盐的季铵基团带正电,与胶粒之间的相互作用主要以静电作用力为主;碱性条件时,分子链上正电荷被部分屏蔽,而羟基、乙酰氨基等活性基团可能与胶粒表面负电性较强的氧原子作用形成氢键。甲壳素季铵盐分子结构特点使得其在较宽pH值范围都能表现出良好的絮凝性能。

3 结论

在氢氧化钠/尿素-水体系下,以2,3-环氧丙基三甲基氯化铵为醚化剂,成功的均相合成了甲壳素季铵盐。季铵基团的引入显著的改变了多糖的聚集态结构和热稳定性。以甲壳素季铵盐为絮凝剂,在室温下,当质量浓度为0.5%、絮凝时间为30 min时,QC絮凝剂对蒙脱土悬浮液有较好的絮凝效果,且该絮凝剂在较宽的pH范围都能够有效地絮凝MMT悬浮粒子。甲壳素季铵盐无毒无害^[5],原料丰富易得,可作为一种潜在的新型高效的水处理剂。

参考文献

- 1 Azuma K, Izumi R, Osaki T, *et al.* Chitin, chitosan, and its derivatives for wound healing: old and new materials. *J Funct Biomater*, 2015, 6: 104-142.
- 2 Vakili M, Afatullah M, Salamatinia B, *et al.* Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: a review. *Carbohydr Polym*, 2014, 113: 115-130.
- 3 Deng H, Lin P, Xin S, *et al.* Quaternized chitosan-layered silicate intercalated composites based nanofibrous mats and their antibacterial activity. *Carbohydr Polym*, 2012, 89: 307-313.
- 4 Wang X, Pei X, Du Y, *et al.* Quaternized chitosan/rectorite intercalative materials for a gene delivery system. *Nanotechnology*, 2008, 19: 1-9.
- 5 Chen Q, Wu Y, Pu Y. Synthesis and characterization of quaternized β -chitin. *Carbohydr Res*, 2010, 345: 1609-1612.