

羟乙基壳聚糖季铵盐的合成及絮凝性能

郭睿, 郭煜*, 马兰, 王映月, 宋博, 李云鹏

(陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:通过壳聚糖(CTS)与2-氯乙醇形成羟乙基壳聚糖(HECS),然后与二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)反应合成羟乙基壳聚糖季铵盐(HEQCS)。利用FTIR、¹HNMR对HEQCS的结构进行表征。将HEQCS与配制的高岭土模拟废水进行絮凝实验,考察了pH、HEQCS投加量、阳离子度对絮凝效果的影响,得到最佳pH=4~6,HEQCS投加量为3~6 mg/L,阳离子度为58%~71%,此时,絮凝后上清液浊度去除率为98%以上,与聚丙烯酰胺(CPAM)、CTS相比,絮凝性能优异。

关键词:羟乙基壳聚糖;季铵盐;絮凝;天然高分子

中图分类号:TQ314;TQ085;O636

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)03-0147-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.03.032

Synthesis and flocculation properties of hydroxyethyl chitosan quaternary ammonium salt

GUO Rui, GUO Yu*, MA Lan, WANG Ying-yue, SONG Bo, LI Yun-peng

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Light Chemical Industry of the Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Hydroxyethyl chitosan (HECS) is synthesized by chitosan and 2-chloroethanol, and then HECS reacts with dimethyl diallyl ammonium chloride (DMDAAC) to synthesize hydroxyethyl chitosan quaternary ammonium salt (HEQCS). The structure of HEQCS is characterized by FTIR and ¹HNMR. The flocculation experiments are performed through adding HEQCS into simulated kaolin wastewater. The effects of pH, dosage of prepared HEQCS and cationic degree on the flocculation efficiency are investigated. The optimum flocculation conditions are gained as follows: pH is between 4 and 6, the dosage of HEQCS is in the range of 3-6 mg·L⁻¹ and the cationic degree ranges from 58% and 71%. Under these conditions, the removal rate of turbidity in supernatant solution after flocculation can exceed 98%, exhibiting better flocculation performance compared with cationic polyacrylamide and chitosan.

Key words: hydroxyethyl chitosan; quaternary ammonium salt; flocculation; natural macromolecules

壳聚糖作为天然高分子化合物具有无毒、良好的生物相容性和降解性、来源广泛等优点,在医药^[1]、纺织印染^[2]、水处理^[3]、食品^[4]等领域有良好的应用前景。目前广泛使用的絮凝剂为聚丙烯酰胺,由于其单体具有毒性,使用后水体氨氮含量增加容易造成二次污染等缺点在饮用水处理方面受到限制^[5]。壳聚糖含有的大量氨基在酸性条件下质子化从而带有正电荷,使得其具有良好的絮凝性能^[6]。但是壳聚糖仅在稀酸中溶解,水溶性差限制了其应用范围,另外其分子链上羟基和氨基排布规整,存在强烈的氢键作用,影响了壳聚糖的进一步应用^[7]。改善壳聚糖水溶性并将其改性成为阳离子絮凝剂,将使其成为比聚丙烯酰胺更有应用前景的絮凝剂^[8-9]。

壳聚糖与2-氯乙醇发生亲核取代反应生成羟乙基壳聚糖,羟乙基化降低了壳聚糖的结晶性,显著增强了壳聚糖的水溶性^[10-13]。因此,笔者将其与二甲基二烯丙基氯化铵通过接枝共聚反应制得的羟乙

基壳聚糖季铵盐,不但具有良好的水溶性,而且增加的大量阳离子基团有助于提高壳聚糖的絮凝性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

壳聚糖($M_w = 4.2 \times 10^5$, 脱乙酰度为 87.69%),生物纯,山东西亚化学工业有限公司生产;2-氯乙醇,GR,山东西亚化学股份有限公司生产;异丙醇、冰乙酸、乙醇,AR,天津市富宇精细化工有限公司生产;二甲基二烯丙基三甲基氯化铵,AR,山东西亚化学工业有限公司生产;硝酸铯铵,AR,上海山浦化工有限公司生产;盐酸、氢氧化钠,AR,天津基准化学试剂有限公司生产;硝酸银,AR,天津市大茂化学试剂厂生产;铬酸钾,AR,天津市盛奥化学试剂有限公司生产;高岭土,AR,天津市大茂化学试剂厂生产。

VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪、Advance III 400 MHz 型核磁共振仪(核磁试剂为 D₂O),德国 Bruker 公司生产;Cary 60 型紫外光谱仪,安捷伦科

收稿日期:2017-08-06

基金项目:陕西省教育厅服务地方专项计划项目(15JF011);陕西省工业科技攻关项目(2016GY-146)

作者简介:郭睿(1959-),男,硕士,教授,研究方向为助剂化学,guor@sust.edu.cn;郭煜(1993-),男,硕士,研究方向为水处理技术,通讯联系人,762602900@qq.com。

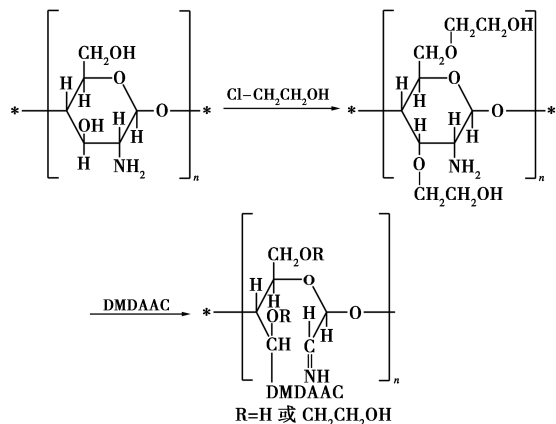
技术有限公司生产;Zetasizer NANO-ZS90 型纳米粒度表面电位分析仪,英国 Malvern 公司生产;D2004W 型电动搅拌器,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司生产;DZKW-D-1 型电热恒温水浴锅,北京市永光明医疗仪器有限公司生产。

1.2 实验方法

羟乙基壳聚糖(HECS)的合成:称取一定质量的壳聚糖,加入 30 mL 质量分数为 40% 的氢氧化钠溶液中碱化一段时间。倾去上层碱液,加入一定量的异丙醇作溶剂。升温至反应温度后,缓慢滴加一定质量的 2-氯乙醇。反应一段时间后,将反应后的产物倒入烧杯中,静置并倾倒掉多余溶剂,加入少量蒸馏水溶解。用盐酸调节 pH 至中性,加入无水乙醇析出沉淀。减压抽滤,干燥后研磨得到的固体粉末为粗产品。将粗产物溶于少量蒸馏水中,在截留分子质量为 8 000~14 000 的透析袋中透析 48 h,除去盐和其他小分子杂质。加入无水乙醇析出沉淀,抽滤得到固体,在真空干燥箱中干燥至恒重,即得到精制产物。

羟乙基壳聚糖季铵盐(HEQCS)的合成:将 40 mL 水与 0.5 g 合成的羟乙基壳聚糖加入三口烧瓶中,充分搅拌溶解。升温至反应温度,加入引发剂硝酸铈铵,搅拌一段时间后缓慢滴加单体二甲基二烯丙基氯化铵,滴加完毕后继续反应一定时间。反应结束后旋蒸浓缩,将旋蒸后的浓缩液加入大量无水乙醇沉淀,抽滤、乙醇洗涤并干燥得到粗产物。将粗产物溶于少量蒸馏水中,使用截留分子质量为 8 000~14 000 的透析袋透析 72 h,经乙醇沉淀抽滤后干燥得到精制产物。

反应方程式如下:



1.3 产物絮凝性能测试

(1) 沉降时间的测定:配制高岭土悬浊液,得到浊度为 200 NTU 的高岭土模拟废水。利用 HEQCS

对高岭土模拟废水进行絮凝沉降实验。将配制好的高岭土模拟废水充分搅拌均匀,调节得到不同 pH 的模拟废水。将配制好的模拟废水加入 100 mL 具塞量筒中,加入投加量不同的 HEQCS,将具塞量筒来回倒置 20 次。静置并开始计时,观察废水的絮凝沉降情况。记录絮凝过程中絮体界面的高度,得到絮凝沉降曲线。

(2) 烧杯试验:利用 HEQCS 对高岭土模拟废水进行絮凝实验。将配制好的高岭土模拟废水充分搅拌均匀,加入一定量 HEQCS 后,先在搅拌速度为 120 r/min 条件下快搅 5 min,再在搅拌速度为 50 r/min 条件下慢搅 10 min。根据沉降实验确定的静置时间进行静置,静置后参照 GB 13200—91 测试絮凝后上清液的浊度和 Zeta 电位,采用浊度去除率为衡量指标测试产物的絮凝性能,计算浊度去除率:

$$\text{浊度去除率} = \left[\frac{(\text{空白样品浊度} - \text{絮凝后上清液浊度})}{\text{空白样品浊度}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中:空白样品浊度与絮凝后上清液浊度的单位均为 NTU。

2 结果与讨论

2.1 HEQCS 的红外谱图分析

利用溴化钾压片法对 HEQCS 进行红外光谱测试。CTS 和 HEQCS(阳离子度 CD=75%) 的红外谱图如图 1 所示。

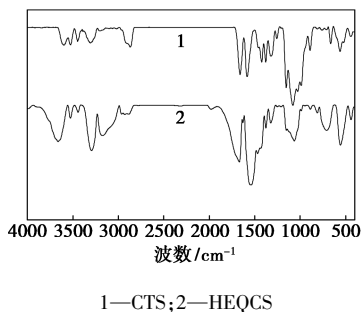


图 1 CTS 与 HEQCS 的红外谱图

从图 1 中可以看出,HEQCS 红外谱图与 CTS 红外谱图的变化主要为 3 172 cm⁻¹ 处出现—CH=NH 的 N—H 伸缩振动峰,1 672 cm⁻¹ 处出现季铵盐中 C=C 伸缩振动峰,2 966 cm⁻¹ 处出现季铵盐中—CH₃ 的 C—H 伸缩振动峰,1 032 cm⁻¹ 处伯羟基 O—H 弯曲振动峰消失,1 068 cm⁻¹ 处仲羟基 O—H 弯曲振动峰减弱,说明 DMAAC 主要与壳聚糖羟基发生了接枝共聚反应。

2.2 HEQCS 的核磁氢谱分析

以 D₂O 为核磁试剂,将 CD=75% 的 HEQCS 产

物进行核磁共振氢谱测试,结果如图2所示。

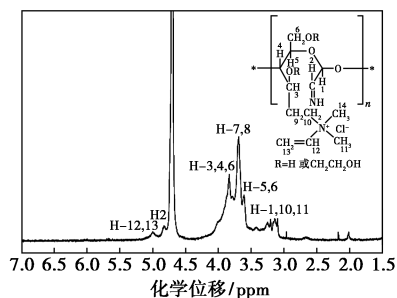


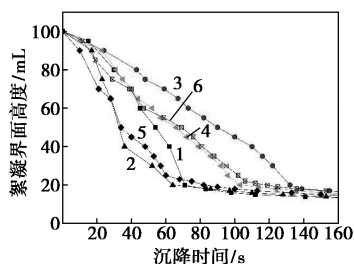
图2 HEQCS的核磁共振氢谱图

由图2可以看出,4.73 ppm处强峰为溶剂峰,3.10~3.31 ppm处的信号峰归属于壳聚糖糖环上的H-1和季铵盐H-10、H-11质子信号,3.7 ppm左右的信号峰归属于羟乙基上H-7、H-8质子信号。而3.83 ppm处的信号峰为壳聚糖主链上H-3、H-4、H-6的质子信号。由此表明,季铵盐与羟乙基壳聚糖发生了接枝共聚反应。

2.3 絮凝性能测试

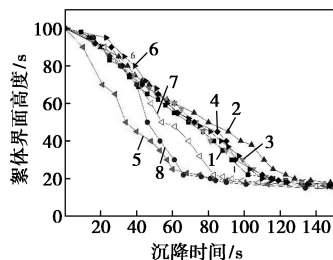
2.3.1 絮凝沉降曲线

在絮凝剂投加量为5 mg/L,初始浊度为200 NTU,絮凝温度为25℃的条件下,改变絮凝体系pH进行絮凝实验。在絮凝剂pH为6,初始浊度为200 NTU,絮凝温度为25℃的条件下,改变HEQCS投加量进行絮凝实验,实验结果如图3所示。



1—pH=5;2—pH=6;3—pH=7;4—pH=8;5—pH=9;6—pH=10

(a)不同pH



1—1 mg/L;2—2 mg/L;3—3 mg/L;4—4 mg/L;5—5 mg/L;

6—6 mg/L;7—10 mg/L;8—15 mg/L

(b)不同HEQCS投加量

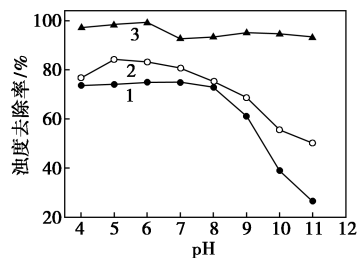
图3 不同条件下的絮凝沉降曲线

由图3可以看出,当pH=7时絮体沉降速率最慢,絮体高度由100 mL降至20 mL需要130 s以

上。而在其他pH条件下,絮体高度由100 mL降至20 mL所需时间均在120 s内。絮凝沉降时间与絮体的大小与形态有关。当模拟废水的pH不是中性条件时,由于 H^+ 和 OH^- 大量存在,压缩了高岭土表面双电层,有利于絮凝剂分子及颗粒与颗粒之间的接触,能有效发挥HEQCS的絮凝作用。酸性条件下,由于充分发生电中和作用使得高岭土迅速失稳而沉降。而碱性条件下,电中和作用和架桥作用产生较大的絮体,也有较好的絮凝沉降作用。在不同pH和投加量条件下,絮凝沉降在3 min后絮体界面变化不大。为确保沉降完全,确定烧杯试验中静置沉降时间为20 min。

2.3.2 pH对HEQCS絮凝效果的影响

在絮凝剂投加量为1 mg/L,初始浊度为200 NTU,絮凝温度为20℃的条件下,pH对HEQCS絮凝效果的影响如图4所示。



1—CPAM;2—CTS;3—HEQCS

图4 pH对浊度去除率的影响

由图4可以看出,HEQCS在pH为4~11范围对浊度去除率变化较小,浊度去除率均大于90%。在pH=6时浊度去除率最大,可达99.43%。HEQCS带有大量正电荷属于阳离子絮凝剂,这些正电荷受到pH的影响较小,使得电中和作用能将高岭土颗粒迅速失稳发生絮凝。在酸性条件下HEQCS的氨基质子化使得正电荷增加,此时HEQCS絮凝性能较好。CTS和CPAM在pH为4~11范围对浊度去除率变化较大,当pH>8后浊度去除率明显下降。这是因为CTS在碱性条件下溶解度下降,质子化氨基数量下降使得带有的正电荷减少均不利于絮凝作用,浊度去除率迅速下降。CPAM带有的正电荷较少,在碱性条件下 OH^- 会屏蔽部分阳离子基团使得参与电中和作用的正电荷减少,CPAM的絮凝作用减弱。

2.3.3 投加量对HEQCS絮凝效果的影响

在pH=6,初始浊度为200 NTU,絮凝温度为25℃的条件下,投加量对HEQCS絮凝效果的影响如图5所示。

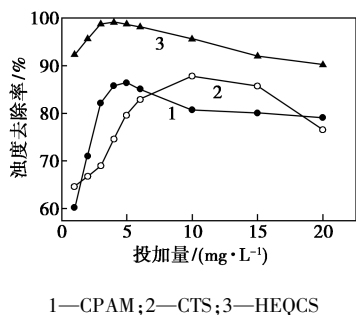


图 5 投加量对浊度去除率的影响

由图 5 可以看出,随着 HEQCS、CTS、CPAM 投加量的增加,浊度去除率呈现出先增大后减小的趋势。当 HEQCS 投加量为 4 mg/L 时,絮凝效果最佳,此时浊度去除率为 99.2%。HEQCS、CTS、CPAM 均为阳离子絮凝剂,当投加量较少时,高岭土表面吸附的负电荷不能充分被中和,残余的高岭土颗粒仍在水中稳定存在。随着投加量的增加,高岭土表面负电荷被 HEQCS、CTS、CPAM 分子上的正电荷中和,并且较多的絮凝剂分子能连接多个高岭土颗粒发挥吸附架桥作用,使得各絮凝剂的絮凝效果增加。但是投加量过大会使高岭土表面吸附大量絮凝剂分子,高岭土表面电荷反转使得聚合颗粒重新分散,而且其表面的絮凝剂分子阻碍了架桥结构的形成,使得絮凝不易发生。

2.3.4 阳离子度对 HEQCS 絮凝效果的影响

在 pH = 6, 初始浊度为 200 NTU, 絮凝温度为 25℃, 投加量为 5 mg/L 的条件下, 阳离子度对 HEQCS 絮凝效果的影响如图 6 所示。

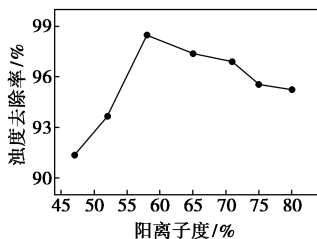


图 6 阳离子度对浊度去除率的影响

由图 6 可以看出,随着 HEQCS 阳离子度的增加,浊度去除率先增大后减小。当 HEQCS 阳离子度为 58% 时,絮凝效果最佳,此时浊度去除率为 98.48%。这是因为当 HEQCS 阳离子度较小时,其分子链上正电荷基团较少,HEQCS 与高岭土表面负电荷中和作用较少,此时 HEQCS 在高岭土表面的吸附形态有利于吸附架桥作用的发生。随着 HEQCS 阳离子度的增大,其与高岭土颗粒的电中和作用加强,吸附架桥作用和电中和作用的共同作用使得絮凝效果较好。但当 HEQCS 阳离子度大于

58% 后,其在高岭土表面吸附形态发生变化,较多的阳离子基团使得 HEQCS 分子贴附在高岭土颗粒表面,不利于吸附架桥作用的发生。

3 结论

(1) 通过 CTS 与 2-氯乙醇反应合成羟乙基壳聚糖,随后与二甲氨基烯丙基氯化铵反应合成了羟乙基壳聚糖季铵盐。并利用 FTIR、¹HNMR 对产物进行结构表征,所得产物与预期结果一致。

(2) 通过絮凝实验得出最佳絮凝条件为: pH = 4~6, 投加量为 3~6 mg/L, 阳离子度为 58%~71%, 此条件下絮凝后上清液浊度去除率为 98% 以上,与 CPAM、CTS 相比,HEQCS 具有优异的絮凝性能。

参考文献

- [1] 高世博,左奕,邹琴,等.新型水溶性壳聚糖盐酸盐微球的制备与表征[J].功能材料,2011,(10):1786-1789,1794.
- [2] Wang J H, Wang L, Yu H J, *et al.* Recent progress on synthesis, property and application of modified chitosan: An overview[J].Int J Biol Macromol,2016,88:333-344.
- [3] 吴婷婷,顾文秀,夏文水.壳聚糖在水处理中的应用进展[J].化工新型材料,2012,(3):26-29.
- [4] 龙尾,汤卫华,吕春晖,等.壳聚糖及其衍生物在食品工业中的应用[J].食品安全导刊,2016,(15):122-123.
- [5] Guezennec A G, Michel C, Bru K, *et al.* Transfer and degradation of polyacrylamide-based flocculants in hydrosystems: A review[J].Environmental Science And Pollution Research,2015,22(9):6390-6406.
- [6] Bhatnagar Amit, Sillanpää Mika. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater—A short review[J].Advances in Colloid and Interface Science,2009,152(1-2):26-38.
- [7] Jiang X, Cai K, Zhang J, *et al.* Synthesis of a novel water-soluble chitosan derivative for flocculated decolorization[J].Journal of Hazardous Materials,2011,185(2-3):1482-1488.
- [8] Lu Yaobo, Shang Yabo, Huang Xin, *et al.* Preparation of strong cationic chitosan-graft-polyacrylamide flocculants and their flocculating properties[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,2011,50(12):7141-7149.
- [9] 梁欣泉,何惠欢,谢志荣,等.季铵化壳聚糖用澄清剂的制备及结构表征[J].广西大学学报(自然科学版),2014,(3):544-551.
- [10] Liu Hengquan, Zhao Yuancong, Cheng Si, *et al.* Syntheses of novel chitosan derivative with excellent solubility, anticoagulation, and antibacterial property by chemical modification[J].Journal of Applied Polymer Science,2012,124(4):2641-2648.
- [11] Shao Kai, Han Baoqin, Gao Jinning, *et al.* Synthesis and characterization of a hydroxyethyl derivative of chitosan and evaluation of its biosafety[J].Journal of Ocean University of China,2015,14(4):703-709.
- [12] 刘胜理,李晓峰,舒勇,等.水溶性 O-羟乙基壳聚糖接枝聚乳酸的制备与表征[J].生物骨科材料与临床研究,2013,(2):5-8,1.
- [13] 钟翠红,罗丙红,周长忍,等.羟乙基壳聚糖的合成及其与聚乳酸的相容性[J].化学研究与应用,2010,(9):1102-1107.
- [14] 郭睿,刘爱玉,杨江月,等.反相乳液聚合法制备 HACCC 及其絮凝性能[J].精细化工,2016,(9):1035-1042. ■