

# 鞣酸模板交联壳聚糖/凹凸棒石黏土复合树脂的制备与表征

张娟<sup>1,2</sup>, 吴洁<sup>2</sup>, 冯辉霞<sup>1</sup>, 许培<sup>2</sup>

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 淮阴工学院生命科学与化学工程学院  
江苏省凹土资源利用重点实验室, 江苏 淮安 223003)

**摘要:**以鞣酸为模板, 采用乳化交联法制备了鞣酸模板交联壳聚糖/凹土复合树脂(TA-CS/ATP)。采用扫描电子显微镜(SEM)和傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分别对树脂形貌和结构进行表征, 用孔参数对其性能进行评价。考察了模板分子的加入量对树脂吸附容量的影响, 并根据洗脱率对模板洗脱液进行选择。结果表明: 与非模板树脂相比, 当壳聚糖与模板的质量比为1.00:0.05时, 树脂的孔度值和膨胀率分别从48%和57.41%提高到79%和87.05%, 吸附容量由314.7 mg/g增加到445.7 mg/g。树脂的再生性能研究表明, 凹土和模板分子的加入, 使树脂在酸中的失重率从18.45%降低到6.18%, 且树脂经过4次再生使用仍然具有较高的吸附容量。

**关键词:**鞣酸模板; 壳聚糖/凹土复合树脂; 乳化交联; 孔参数

中图分类号: 0647.33

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)09-0056-03

## Preparation and characterization of crosslinked chitosan/attapulgite composite resin with tannic acid as a template

ZHANG Juan<sup>1,2</sup>, WU Jie<sup>2</sup>, FENG Hui-xia<sup>1</sup>, XU Pei<sup>2</sup>

(1. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. College of Bioengineering and Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Jiangsu Provincial

Key Laboratory of Attapulgite Science and Applied Technology, Huai'an 223003, China)

**Abstract:** The crosslinked chitosan/attapulgite composite resin (TA-CS/ATP) is prepared by emulsion cross-linking method with tannic acid as a template. The morphology and structure of the resin are characterized by SEM and FT-IR. The performance of resin is evaluated by pore parameters. The effect of the amount of template on the adsorption of resin is investigated. The results show that, comparing with the non-templated resin, when the ratio of crosslinked chitosan and template is 1.00:0.05, the porosity values and expansion rate of resin increase from 48% and 57.41% to 79% and 87.05%, respectively. At the same time, the adsorption of templated resin is increased from 314.7 mg/g to 445.7 mg/g. The result of regeneration of the resin suggests that the loss weight rate of resin in acid decreases from 18.45% to 6.18% when ATP and template molecular are incorporated to the resin. Moreover, the adsorption capacity is also high after four times regeneration.

**Key words:** tannic acid template; chitosan/attapulgite composite resin; emulsion cross-linking; pore parameters

壳聚糖(Chitosan, CS)是甲壳素脱乙酰基后的产物, 分子中含有大量的氨基、羟基和N-乙酰氨基, 可借助氢键、盐键形成网状结构的笼形分子, 从而吸附各种金属离子和有机化合物, 使其成为理想的吸附剂。但存在酸性溶液中易溶解, 且片状和粉状的结构不利于再生利用等缺点。为改善这些不足, 通常将其进行化学交联, 而交联剂的使用降低了其分子内活性基团的数量, 导致吸附能力降低, 减少交联剂用量, 又会降低树脂耐酸能力和机械强度<sup>[1]</sup>。

近年来, 不少研究者致力于壳聚糖/无机复合材料的研究。壳聚糖与无机材料复合, 不仅改善了其机械性能, 又赋予壳聚糖新的功能, 对于提高其应用价值具有积极的意义<sup>[2-3]</sup>。凹凸棒石黏土(At-

tapulgite, ATP, 以下简称凹土)是一种储量丰富的黏土材料, 独特的一维纳米棒晶结构和良好的表面活性决定了其具有良好的吸附性能, 且可以在微米填充和纳米增强2个水平上与高分子聚合物进行功能复合, 是良好的补(增)强材料<sup>[4]</sup>。模板合成法<sup>[5]</sup>是制备具有一定“记忆”功能的高分子吸附树脂的一种新方法, 该法合成的吸附剂分子内保留有恰好能容纳模板分子的“空穴”, 从而对模板具有较强的识别能力, 因此在吸附分离领域受到广泛重视。

笔者在前期工作的基础上<sup>[6]</sup>, 以壳聚糖和凹土为原料, 鞣酸(Tannic Acid, TA)为模板, 制备了模板交联壳聚糖/凹土复合树脂。结果表明, 采用该法制备的树脂具有较好的耐酸能力, 且树脂的吸附性能

收稿日期: 2011-05-27

基金项目: 江苏省工业支撑计划(BE2009098)

作者简介: 张娟(1986-), 女, 硕士生; 吴洁(1969-), 女, 硕士, 副教授, 主要从事复合材料的研究, 通讯联系人, wujie1760@126.com。

有效提高。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

壳聚糖(脱乙酰度 86.2%),浙江金壳生物化学有限公司;凹凸棒土,盱眙玖川黏土科技发展有限公司;羧酸、戊二醛等均为国产分析纯。FT-IR5700 型红外光谱仪;S-3000N 扫描电镜;上海尤尼柯仪器有限公司 UNI-CO UV-2000 型紫外可见分光光度计;JB90-SH 数显电动搅拌机。

### 1.2 TA-CS/ATP 的制备

取 0.4 g 活化凹凸棒土与 2 g 壳聚糖混合研磨,加入含一定量羧酸的醋酸溶液(体积分数为 3%),机械搅拌使其充分溶胀,在 70℃、500 r/min 条件下高速复合 1 h。加入 60 mL 液体石蜡、0.25 g span-80,机械搅拌使复合物分散成大小均匀的液滴,加入 6.4 mL 戊二醛交联。交联后的树脂抽滤,用石油醚和无水乙醇洗去油相。用模板洗脱液洗去模板,洗涤至中性,干燥筛分,选择粒径在 350 μm 左右的树脂备用。

非模板壳聚糖/凹凸棒土复合树脂(CS/ATP)和壳聚糖空白树脂(CSR)的制备方法同 TA-CS/ATP 的制备,不同的是在 CS/ATP 的制备过程中不加羧酸;CSR 的制备过程中不加凹凸棒土和羧酸。

### 1.3 性能参数

树脂交联度( $\xi$ )、膨胀率( $S_w$ )、孔度值( $P$ )、失重率( $L$ )等性能参数的测定参照文献[6]。

### 1.4 吸附容量的测定

称取一定量的干燥树脂,用 1 mol/L HCl 酸泡,除去希夫碱。过滤,洗涤至中性,吸去表面的水分。置于锥形瓶中,加入 50 mL 一定浓度的羧酸溶液,密封,30℃ 水浴振荡 24 h。抽滤,取滤液适当,稀释后用紫外分光光度法测定剩余羧酸的浓度,测定波长  $\lambda = 276.0$  nm,计算其平衡吸附量,见式(1)。

$$Q_e = (C_0 - C_1)V/W \quad (1)$$

式中, $C_0$  为吸附前溶液羧酸的浓度(mg/L); $C_1$  为吸附后溶液羧酸的浓度(mg/L); $V$  为溶液的体积(L); $W$  为树脂的干重(g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TA-CS/ATP 树脂的结构表征

#### 2.1.1 TA-CS/ATP 的 SEM 表征

TA-CS/ATP 树脂的 SEM 如图 1 所示,图 1(a) 为树脂的整体形貌,可以看出 TA-CS/ATP 树脂呈

规则的球形,平均粒径约为 350 μm,树脂表面较光滑,无明显凸起,表明凹凸棒土在壳聚糖中分散均匀。图 1(b)和图 1(c)为树脂表面形貌,可以看出树脂表面呈现一定的多孔结构。

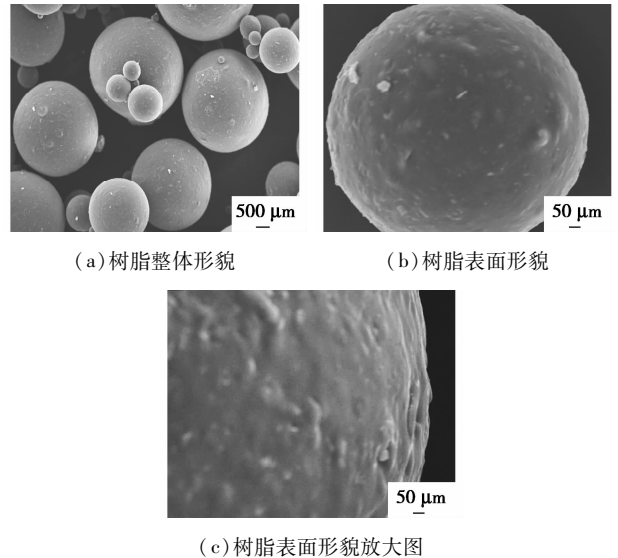


图 1 TA-CS/ATP 树脂的扫描电镜图

#### 2.1.2 TA-CS/ATP 的 FT-IR 分析

CS/ATP 和 TA-CS/ATP 的 FT-IR 图谱如图 2 所示。图 2 中谱图 1 和谱图 2 整体峰形基本一致,说明模板洗脱较完全。谱图 1 中 3421.37  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰为 O—H 和 N—H 的伸缩振动吸收峰重叠而成的一个宽峰,加入模板后,体现为向低波数移动,在谱图 2 中移至 3403.71  $\text{cm}^{-1}$ ,说明树脂与模板发生了一定的作用。1569.09  $\text{cm}^{-1}$  处 N—H 的特征弯曲振动吸收峰位置没有发生变化,但相对强度明显减弱,说明模板主要是与氨基发生反应,1036.33  $\text{cm}^{-1}$  的 C—OH 不对称伸缩振动吸收峰位置没有发生变化,但峰强变大,说明仲羟基也参与了反应。

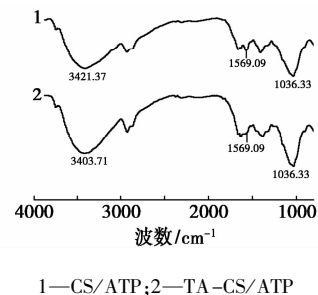


图 2 树脂的 FT-IR 谱图

#### 2.1.3 TA-CS/ATP 的孔参数

孔参数是决定树脂吸附性能的重要指标,本实验中分别对 CSR、CS/ATP 和 TA-CS/ATP 的孔参数进行对比,结果见表 1。与 CSR 相比,CS/ATP 的孔

度值和膨胀率提高,说明凹土的加入使树脂具有了多孔结构。含水量和膨胀率反映树脂中游离氨基和羟基的量,是决定树脂吸附性能的重要指标。这 2 个参数增大说明树脂结构中游离氨基与羟基的量增加,凹土本身具有较大的比表面和大量存在的 Si-OH 对树脂孔参数的提高也有一定的贡献。此外,凹土的加入降低了树脂的失重率,说明加入凹土可以提高树脂的耐酸能力,改善其机械强度。

表 1 CS、CS/ATP 和 TA-CS/ATP 的孔参数

树脂	P/%	$\xi$ /%	$S_w$ /%	L/%	$Q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
CSR	34	1.90	45.44	18.83	253.0
CS/ATP	48	18.08	57.41	10.45	314.7
TA-CS/ATP	79	7.70	87.05	6.18	445.7

模板交联后,树脂的孔度值和膨胀率分别从 48% 和 57.41% 提高到 79% 和 87.05%,而在酸中的失重率从 10.45% 降低到 6.18%。模板印迹和交联反应为 TA-CS/ATP 提供一定的骨架结构,并使其具有一定的刚性特点,孔度值的增加为吸附鞣酸提供了一定的条件。由表 1 也可以看出,TA-CS/ATP 的吸附容量显著增加,从 314.7 mg/g 增加到 445.7 mg/g。在未来的工作中将进一步研究在混合溶液中 TA-CS/ATP 对鞣酸的选择性吸附。

## 2.2 TA-CS/ATP 树脂的制备

### 2.2.1 模板分子用量的选择

模板分子加入量是影响模板树脂吸附和识别性能的关键因素之一,实验固定壳聚糖和凹土的量,通过改变模板分子的量来考察树脂的吸附性能,结果如图 3 所示。

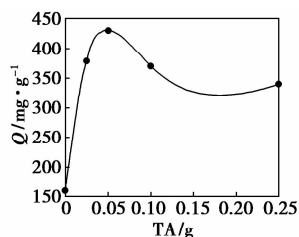


图 3 TA 的投加量对 TA-CS/ATP 吸附性能的影响

由图 3 可知,不加模板时,树脂对鞣酸的吸附量较低,随着模板量的增加,TA-CS/ATP 的吸附量逐渐增大,说明树脂内部对鞣酸的识别空穴增加,当壳聚糖与模板的比为 1.00:0.05 时,吸附量达到最大,为 430 mg/g。继续增加模板的量,树脂的吸附量反而减小,说明实验条件下,当壳聚糖与模板的比为

1.00:0.05 时,TA-CS/ATP 的吸附性能最佳。这是由于一方面在一定范围内,模板分子洗脱后在 TA-CS/ATP 中形成的孔穴数量随着 TA 用量的增加而增加,造成树脂的吸附量增加。另一方面,在制备过程中,模板分子与复合物之间通过非共价键作用形成稳定的多点结合,随着模板分子用量的增加,单个 TA 分子与复合物的结合位点减少,结合的稳定性降低,导致模板树脂的吸附量下降。此外,大量 TA 的存在也会导致交联反应不完全,使树脂的刚性减弱,模板分子洗脱后部分孔穴塌陷,使吸附容量降低。

### 2.2.2 模板的洗脱

模板分子的脱除程度直接影响模板树脂吸附能力的大小,通常模板洗脱越完全,模板树脂吸附能力越强。实验分别选用一定浓度的 NaOH、HCl 和乙醇溶液洗脱模板。由表 2 可知,3 种洗脱液对鞣酸都有较高的洗脱率,其中 0.1 mol/L NaOH 对鞣酸的洗脱率最高,达到 90% 以上,因此选用 0.1 mol/L NaOH 作为鞣酸的洗脱液。

表 2 不同洗脱液对模板洗脱率的影响

洗脱液	0.1 mol/L HCl	0.1 mol/L NaOH	70% 乙醇
洗脱率/%	79.3	94.4	85.6

## 2.3 TA-CS/ATP 的再生利用

用 0.1 mol/L NaOH 溶液对 TA-CS/ATP 进行再生,再生后的树脂酸泡后再进行吸附,重复使用 4 次,吸附容量变化如表 3 所示。随着再生次数的增加,树脂的吸附容量有所降低,但与初始吸附容量相比变化不显著,说明树脂具有较好的机械强度和良好的耐酸能力。吸附容量减小主要是因为再生过程中,有部分树脂流失,导致其吸附容量减小。

表 3 TA-CS/ATP 的再生利用

再生次数	1	2	3	4
$Q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	402.5	378.0	359.4	355.5

## 3 结语

以鞣酸为模板,制备了 TA-CS/ATP 树脂。当模板质量为壳聚糖质量的 5% 时,TA-CS/ATP 吸附量最高,且模板交联后,树脂吸附容量显著增加。加入凹土进一步改善了树脂的孔参数,提高了树脂的耐酸性。经过 4 次再生使用树脂仍然具有较高的吸附容量,可以作为一种优良的绿色吸附剂,在水处理方面具有良好的应用前景。

(下转第 60 页)

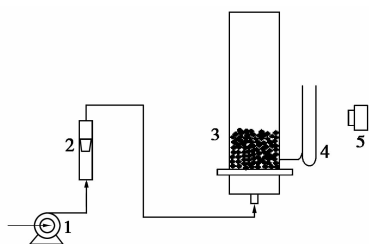
双组分流化,不少研究者曾对双组分混合物的最小流化速度进行了大量研究,得出了多个预测双组分混合物最小流化速度的定量方程,由于这些定量方程都含有两组分的最小流化速度,而颗粒的单独流化很难实现,其最小流化速度无法得到<sup>[18]</sup>。采用冷态流化床研究颗粒的流化特性的研究已有很多报道,闫涛等<sup>[19]</sup>通过流化床研究了聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)等城市生活垃圾的流动特性;王铭华等<sup>[17]</sup>对不同粒径电路板塑料颗粒流化特性进行了研究。除此之外,污泥、生物质、煤和木屑等在冷态流化床中流化特性也有相关报道<sup>[20-23]</sup>,但是单独针对 PVC 颗粒的流化特性的研究尚未见报道,通过冷态流化实验对 PVC 与惰性颗粒的流化特性进行研究,对 PVC 在后续热态流化床中的热解资源化利用具有重要意义。

实验在冷态流化床中对 PVC 废塑料单独流化以及与石英砂载体混合物料流化的特性进行了研究,考察了 PVC 颗粒粒径与混合物料中 PVC 含量对流化特性的影响规律,为进一步采用热态流化床降解 PVC 颗粒提供了基础数据和理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

实验装置主要由流化床、流量计和测试系统 3 部分组成(如图 1 所示)。通过高纯氮气瓶对流化床进行供气,采用 LZB-10 玻璃转子流量计计量载气的流量。



1—气源;2—流量计;3—冷态流化床;4—压差计;5—数码相机

图 1 实验装置

流化床的内径为 50 mm,高 800 mm。测压孔位于分布板上方 5 mm 处,压差计中的液体选用相对密度为 1.5947(20℃/4℃ 水)的四氯化碳。气体分布板为不锈钢丝网,颗粒的流化行为通过佳能数码相机(Canon,IXUS75)拍摄,将拍摄过程导入计算机,使用软件对录像进行数据处理。

### 1.2 实验材料

实验所用的 PVC 类废塑料颗粒由新疆天业集团股份有限公司提供,热载体选用 40~60 目的石英砂。为了研究粒径对 PVC 流化特性的影响,将原料 PVC 经过标准筛筛分成粒径大小不同的 2 种颗粒进行实验。实验所选取的物料根据 Geldart<sup>[24]</sup>所报道的分类方法对其颗粒类型进行分类。实验材料的相关性质如表 1 所示。

表 1 实验材料的相关性质

材料	颗粒平均直径/ $\mu\text{m}$	颗粒密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	颗粒类型
大颗粒 PVC	250~420	359.01	
小颗粒 PVC	74~124	463.83	Geldart B
石英砂	250~420	1180.76	

### 1.3 实验方法

实验过程中,选择不同粒径的 PVC 颗粒单独或与石英砂混合作为流化物料,加入量均为 300 g。实验具体步骤如下:先将物料加入到流化床中,然后开启氮气瓶,逐步增加载气流量,直到物料充分流化,同时记录整个过程床层的压降,根据压降-流化速度关系曲线确定整个床层的最小流化速度;物料塌落实验是先通入氮气使床层处于充分流化状态,然后关闭气流,用数码相机拍摄整个塌落过程,得到床层高度和流化速度与时间的关系;为了更好地观察两者的混合情况,在进行混合实验之前,先对石英砂进行染色处理,烘干 24 h 之后过筛,取 40~60 目的石英砂进行实验,实验过程中保持石英砂的质量不变,不断改变 PVC 的质量分数来观察两者的混合情况,从而得出两者的混合效果与 PVC 质量分数之间的关系。

(上接第 58 页)

### 参考文献

- [1] 袁彦超,陈炳稔,王瑞香. 甲醛、环氧氯丙烷交联壳聚糖树脂的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(1):53-57.
- [2] 胡宗智,张莹,林木良,等. 壳聚糖改性膜材料的研究(I):壳聚糖与聚乙烯醇共混[J]. 广州化工,2002,30(4):5-7.
- [3] 梁媛媛,余鹏,胡星琪. 壳聚糖生物医用共混材料[J]. 化工新型

材料,2004,32(9):13-16.

- [4] 胡涛,张强华,李东,等. 改性凹凸棒石黏土处理含氟废水的研究[J]. 非金属矿,2006,29(3):52-55.
- [5] 曲荣君,刘庆剑. 天然高分子吸附剂研究 II:镍离子模板壳聚糖树脂的合成及特性[J]. 高分子材料科学与工程,1996,12(4):140-143.
- [6] 舒畅,马高军,吴洁. 壳聚糖/凹凸棒复合树脂的制备工艺研究[J]. 淮阴工学院学报,2010,19(3):85-88. ■