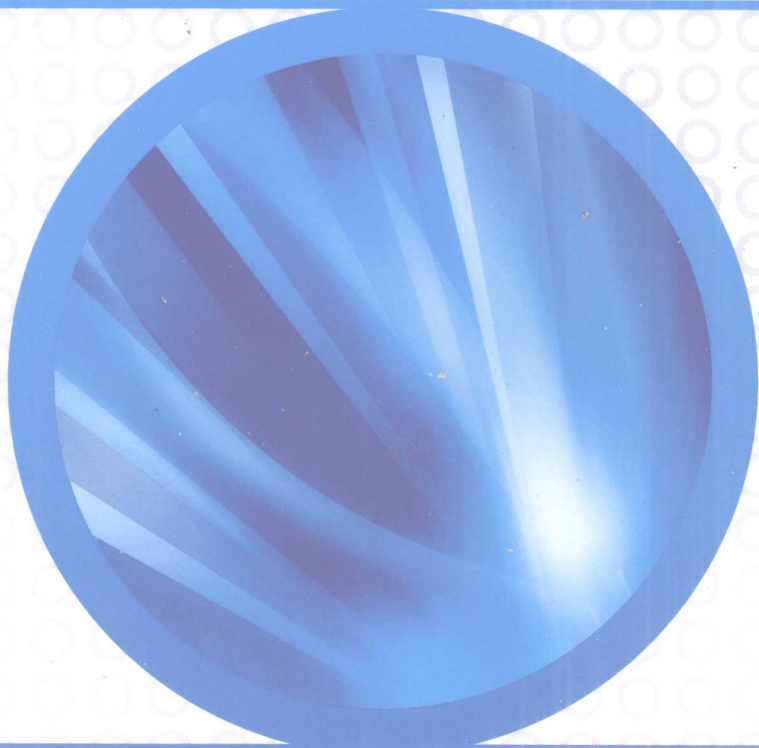
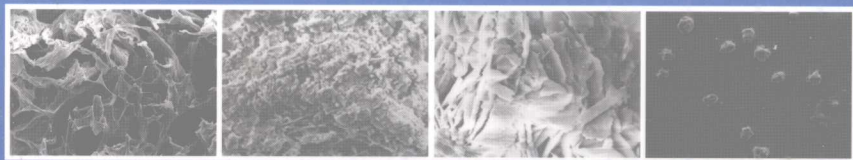


JIAOLIAN KEJUTANG SHUZH



交联壳聚糖树脂

党明岩 张延安 王 娉 编著



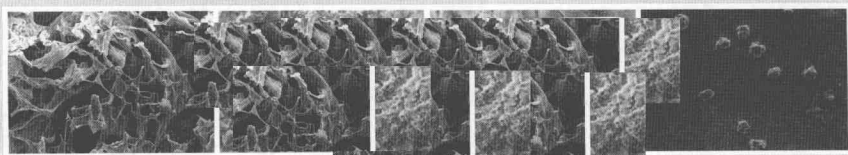
化学工业出版社

JIAOLIAN KEJUTANG SHUZH



交联壳聚糖树脂

党明岩 张延安 王 娉 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要介绍了甲壳素及壳聚糖树脂的性质和结构,壳聚糖及交联壳聚糖树脂的应用,交联壳聚糖的交联反应特征,以及几种不同的新型交联壳聚糖树脂的合成及其对金属离子的吸附特性。

本书适合壳聚糖生产和科研及相关人员使用,也适合高等院校相关专业学生阅读,并可作为相关专业研究生参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

交联壳聚糖树脂/党明岩,张延安,王婷编著. —北京:
化学工业出版社, 2009. 6
ISBN 978-7-122-05225-4

I. 交… II. ①党…②张…③王… III. 交联-甲壳质-
合成树脂 IV. TQ. 32

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 055694 号

责任编辑:白艳云
责任校对:徐贞珍

文字编辑:王琪
装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印刷:北京云浩印刷有限责任公司
装订:三河市宇新装订厂
850mm×1168mm 1/32 印张7½ 字数190千字
2009年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 32.00 元

版权所有 违者必究



前言

源于矿山开采、有色冶金、机械加工、仪表电镀、重金属盐化工等行业的重金属，通过各种渠道进入水体后，对人类会造成不同程度的危害。在不同工业过程之后产生的废料、废液中仍有一定的金属含量，因而金属离子的富集及回收问题日益受到广大学者和研究人员的关注。

从溶液中回收金属的方法有离子交换、液液萃取、膜过滤及吸附等方法，相比而言，吸附方法更适用于金属的回收，因为其兼具廉价及高效的特点。在目前的金属吸附剂中，存在着吸附效率低下、再生困难或生产成本高等问题。因而从经济及技术的角度来说，采用适宜的吸附剂用于富集回收贵金属离子不失为一种经济可行的处理方法。

壳聚糖产量丰富，无毒无害，是容易被生物降解的天然高分子化合物，而且其分子中的氨基、羟基等活性基团容易与金属离子螯合，从而有效吸附金属离子，因此符合廉价、高效的吸附剂的特点。但是壳聚糖的氨基在酸性溶液中易被质子化，进而导致吸附剂的溶解流失，这使其应用在一定程度上受到限制。而通过交联，可以变壳聚糖原有的线型结构为交联的网状结构，使其不溶于酸性介质。但交联作用由于发生在氨基、羟基分子活性部位，所以往往在交联之后，尽管改善了壳聚糖的力学性能，但由于分子中的吸附活性点减少，往往也会导致壳聚糖对金属离子的吸附性能下降。因此合成一种既有较好的机械强度，同时也有良好的吸附性能的金属离子吸附剂，必将具有重要的意义。近几十年来，甲壳素/壳聚糖产

品的开发及其在医药、环境保护等领域应用则使其足可以与纤维素相比，随着其在不同领域中做出越来越多的贡献，甲壳素已成为21世纪碳水化合物研究领域中最具研究开发价值的多糖。

本书主要介绍了用交联方法合成壳聚糖树脂的合成方法及其对金、铂、镍等金属离子的吸附行为。

全书共分为八章。第一章介绍了甲壳素及壳聚糖的性质和结构；第二、三章介绍了壳聚糖及交联壳聚糖树脂的应用；第四章介绍了交联壳聚糖的交联反应特征；第五~八章介绍了几种不同的新型交联壳聚糖树脂的合成及其对金属离子的吸附性能。

由于作者水平有限，加之编写时间仓促，书中疏漏之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编著者
2009年5月



目录

1	甲壳素及壳聚糖的性质和结构	1
※ 1.1	甲壳素及壳聚糖的结构	2
※ 1.2	甲壳素及壳聚糖的物理性质	4
1.2.1	溶解特性	5
1.2.2	分子量	6
※ 1.3	甲壳素及壳聚糖的化学性质	6
1.3.1	甲壳素和壳聚糖的碱化	6
1.3.2	交联	7
1.3.3	接枝共聚	8
※	参考文献	8
2	壳聚糖及其衍生物的应用	9
※ 2.1	交联壳聚糖树脂在食品工业中的应用	10
2.1.1	果汁的澄清	10
2.1.2	酒的澄清	14
※ 2.2	交联壳聚糖树脂在轻纺工业中的应用	14
2.2.1	造纸助剂	15
2.2.2	载体	17
※ 2.3	交联壳聚糖树脂在冶金工业中的应用	18
※ 2.4	交联壳聚糖树脂在生物工程中的应用	21
2.4.1	固定化酶	21
2.4.2	蛋白质的分离提纯	26

2.5	交联壳聚糖在医药工程中的应用	29
2.5.1	血液中毒素的吸附剂	29
2.5.2	药物载体	41
2.6	交联壳聚糖树脂在环保工业中的应用	47
2.6.1	酸的吸附	47
2.6.2	染料的吸附	51
2.6.3	化学形态分析	53
2.6.4	工业废水中金属离子的吸附	61
	参考文献	69

3 基于壳聚糖的金属离子吸附剂 79

3.1	壳聚糖直接作为金属离子吸附剂	80
3.2	交联壳聚糖作为金属离子吸附剂	83
3.2.1	直接与交联剂进行交联	83
3.2.2	分子印迹法	84
3.3	交联壳聚糖衍生物对金属离子的吸附	86
3.4	交联壳聚糖的合成方法	88
3.4.1	微球法交联壳聚糖	88
3.4.2	模板法交联壳聚糖	89
3.4.3	微波法交联壳聚糖	89
	参考文献	90

4 壳聚糖的交联反应特征 94

4.1	概述	95
4.2	交联壳聚糖的合成反应过程	97
4.2.1	主要仪器及试剂	97
4.2.2	壳聚糖的溶解及性质测定	98
4.2.3	环硫氯丙烷的制备	103
4.2.4	交联壳聚糖树脂的合成及交联度的测定	103

4.2.5	合成反应条件的优化	104
※ 4.3	壳聚糖的性质及其溶液浓度	105
4.3.1	壳聚糖的黏均分子量	105
4.3.2	壳聚糖溶液的浓度	106
※ 4.4	交联壳聚糖树脂的合成工艺条件	109
4.4.1	红外光谱表征	109
4.4.2	合成树脂的最佳工艺条件	111
※ 4.5	合成反应动力学	115
4.5.1	合成特征的模型确定	116
4.5.2	合成机理的模型确定	117
4.5.3	溶液初始浓度及剩余浓度的确定	119
4.5.4	交联反应速率常数和活化能的确定	122
4.5.5	交联反应的行为与机理探讨	125
※	参考文献	127

5 环硫氯丙烷交联壳聚糖树脂的吸附性能

※ 5.1	概述	130
※ 5.2	交联壳聚糖树脂的合成及吸附性能测定	131
5.2.1	主要仪器及试剂	131
5.2.2	壳聚糖的制备	132
5.2.3	树脂的合成	132
5.2.4	金溶液的配制及其浓度的测定	132
5.2.5	铂溶液的配制及其浓度的测定	133
5.2.6	吸附实验	134
※ 5.3	环硫氯丙烷交联壳聚糖树脂的表征	136
5.3.1	树脂的 SEM 表征	136
5.3.2	环硫氯丙烷交联壳聚糖树脂的红外光谱分析	136
※ 5.4	树脂对金的吸附性能	137
5.4.1	酸度对吸附的影响	137
5.4.2	吸附动力学	138

5.4.3	表观活化能	140
5.4.4	吸附等温特性	141
5.4.5	吸附热力学	143
※ 5.5	树脂对铂的吸附性能	145
5.5.1	溶液 pH 值对吸附的影响	145
5.5.2	吸附动力学	146
5.5.3	表观活化能	148
5.5.4	吸附平衡	149
5.5.5	吸附热力学函数的求算	151
5.5.6	解吸特性	153
5.5.7	吸附机理	154
※ 5.6	小结	155
5.6.1	树脂对金离子的吸附	155
5.6.2	树脂对铂离子的吸附	156
※	参考文献	156

6 金模板交联壳聚糖树脂的合成及其对金的吸附性能 ... 158

※ 6.1	概述	159
※ 6.2	金模板交联壳聚糖树脂的合成及吸附性能测定	160
6.2.1	主要仪器及试剂	160
6.2.2	金模板交联壳聚糖树脂的合成	161
6.2.3	合成反应条件的测定	161
6.2.4	吸附性能的测定	162
※ 6.3	合成反应条件对树脂性能的影响	163
6.3.1	金离子浓度的影响	163
6.3.2	环硫氯丙烷用量的影响	164
6.3.3	交联反应液 pH 值的影响	166
6.3.4	反应温度的影响	167
※ 6.4	树脂对金的吸附性能	168
6.4.1	pH 值对吸附性能的影响	168

6.4.2	吸附动力学	169
6.4.3	吸附等温特性	171
6.4.4	吸附选择性	173
6.5	小结	174
参考文献		175

7 甲醛-环硫氯丙烷微球交联壳聚糖的合成及吸附性能 ... 177

7.1	概述	178
7.2	甲醛-环硫氯丙烷微球交联壳聚糖树脂的合成	178
7.2.1	主要仪器及试剂	178
7.2.2	甲醛-环硫氯丙烷交联壳聚糖树脂的合成及表征	179
7.2.3	吸附过程	180
7.2.4	解吸过程	180
7.3	树脂的表征	181
7.3.1	扫描电镜表征	181
7.3.2	X射线衍射分析	181
7.3.3	红外光谱分析	182
7.4	吸附过程的影响因素	183
7.4.1	交联剂的用量对吸附的影响	183
7.4.2	吸附溶液 pH 值的影响	184
7.5	吸附动力学参数及活化能的测算	185
7.5.1	吸附动力学模型	185
7.5.2	吸附溶液 pH 值的影响	186
7.6	吸附平衡	186
7.7	解吸特性	188
7.7.1	解吸时间对解吸率的影响	188
7.7.2	硫脲浓度对解吸的影响	188
7.8	小结	189
参考文献		189

8 戊二醛镍模板交联壳聚糖的合成及其吸附性能 191

* 8.1	概述	192
* 8.2	树脂的合成及表征	192
8.2.1	主要试剂及仪器	192
8.2.2	树脂的合成及交联度的测定	193
8.2.3	合成反应条件的优化	195
8.2.4	树脂的表征	196
8.2.5	合成树脂过程的影响因素	199
8.2.6	树脂合成反应条件优化	203
* 8.3	树脂的吸附性能	204
8.3.1	树脂的吸附性能测定方法	204
8.3.2	树脂吸附镍过程的影响因素	206
8.3.3	吸附动力学	208
8.3.4	吸附表观活化能	212
8.3.5	吸附等温特性	213
8.3.6	吸附选择性	217
8.3.7	再生性能	223
* 8.4	小结	224
* 参考文献	226



1

甲壳素及壳聚糖的性质和结构

甲壳素 (chitin), 又称甲壳质、几丁质、壳多糖、聚乙酰氨基葡萄糖等。1811 年曾有人在蘑菇中发现了这一物质, 并认为它是一种纤维素。后经研究发现, 甲壳素与纤维素的结构非常相似, 只是在链节中有一个基团不同, 是由 *N*-乙酰氨基葡萄糖缩聚而成的线型聚合物。

甲壳素在自然界中分布广泛, 是仅次于纤维素的一种来源极其丰富的天然有机化合物。甲壳素广泛存在于甲壳纲动物 (虾、蟹等) 的甲壳、昆虫的甲壳、真菌 (酵母、霉菌) 的细胞壁以及植物 (蘑菇等) 的细胞壁中。自然界每年生物合成的甲壳素将近 100 亿吨。

壳聚糖 (chitosan) 是甲壳素的 *N*-脱乙酰基产物, 通常所说的壳聚糖, 并不一定是完全从甲壳素中脱去了 *N*-乙酰基, *N*-乙酰基脱去 55% 以上的甲壳素即可称为壳聚糖。甲壳素与壳聚糖在结构上的差别就在于葡萄糖的糖残基上 *N*-脱乙酰度的大小, 但这种结构上的不同使两者具有不同的性质, 甲壳素不溶于水, 而其脱乙酰基产物壳聚糖则较之甲壳素增加了活性基团——氨基, 溶解性有所改善, 物理性质及化学性质都与甲壳素有所不同。

1.1 甲壳素及壳聚糖的结构^[1]

甲壳素的化学名称是 (1,4)-2-乙酰-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡萄糖, 其化学结构是由 2-乙酰-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖通过 β -1,4-糖苷键形式连接而成的多糖, 也就是 *N*-乙酰-D-葡萄糖胺的聚糖。甲壳素与纤维素的结构上的差别是糖残基上有乙酰氨基, 而纤维素是糖残基上有羟基。甲壳素和纤维素的结构式对比如图 1-1 所示。由图中结构式可见, 甲壳素与纤维素的结构非常相似, 其差别在于甲壳素的糖残基上有乙酰氨基, 而纤维素的糖残基上是羟基。

甲壳素在浓碱中经加热处理后, 即脱掉了部分乙酰基, 这种脱去大部分乙酰基的甲壳素被称为壳聚糖。甲壳素和壳聚糖的结构式

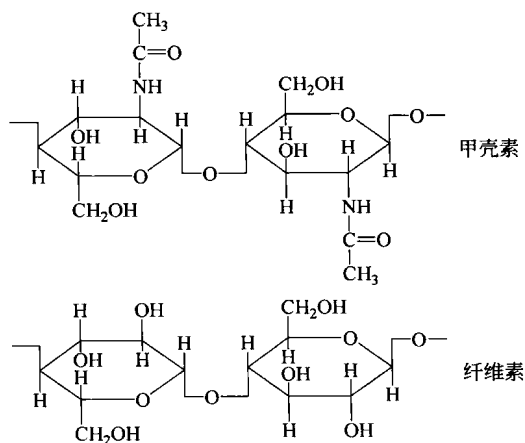


图 1-1 甲壳素和纤维素的结构式对比

如图 1-2 所示。

壳聚糖是甲壳素的 *N*-脱乙酰基产物。通常用脱乙酰度来计算 *N*-乙酰基的脱去量。具有一定脱乙酰度的壳聚糖能溶于 1% 的乙酸或 1% 的盐酸，因此，凡是能溶于 1% 的乙酸或 1% 的盐酸的甲壳素都可称为壳聚糖。作为有实用价值的工业品壳聚糖，*N*-脱乙酰

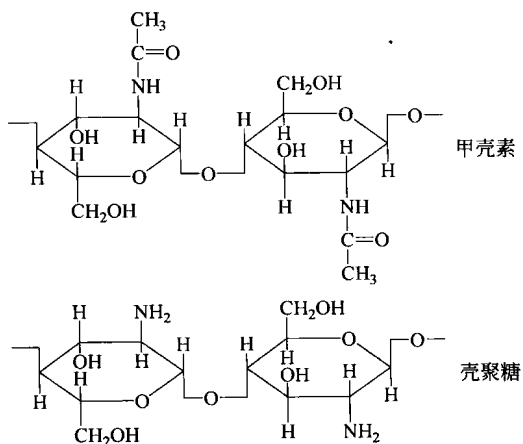


图 1-2 甲壳素和壳聚糖的结构式

度必须在 70% 以上。

按照 *N*-脱乙酰度的不同，通常把壳聚糖分为几类：*N*-脱乙酰度在 55%~70% 范围内的壳聚糖为低脱乙酰度壳聚糖；*N*-脱乙酰度 70%~85% 的壳聚糖为中脱乙酰度壳聚糖；*N*-脱乙酰度 85%~95% 的壳聚糖为高脱乙酰度壳聚糖；*N*-脱乙酰度 95%~100% 的壳聚糖为超高脱乙酰度壳聚糖。

天然存在的甲壳素或人工制备的甲壳素，其每个糖残基上可能都有 *N*-乙酰基，即有 100% 的 *N*-乙酰基，或者不一定都有 *N*-乙酰基，凡是 *N*-脱乙酰度在 50% 以下的，都可被称为甲壳素，因为它肯定不溶于稀乙酸、稀盐酸等稀酸。由此可见，甲壳素与壳聚糖的差别，仅仅是 *N*-脱乙酰度不同。可以说，甲壳素结构中，也有氨基葡萄糖的糖残基，壳聚糖结构中，也有 *N*-乙酰氨基葡萄糖的糖残基。

1.2 甲壳素及壳聚糖的物理性质

甲壳素为白色无定形固体，大约在 270℃ 分解，几乎不溶于水、稀酸、碱、乙醇及其他有机溶剂，可溶于浓盐酸、硫酸、磷酸及无水甲酸。采用不同原料和不同方法制备的甲壳素，其溶解度、分子量、乙酰基值和比旋光度等均有差别。甲壳素是由生物合成再经提取而得的天然产物，有良好的生物相容性，可被生物降解。甲壳素存在 α 、 β 、 γ 三种多晶型物^[2]。 α 型甲壳素产量最为丰富，最稳定，不易分解，不易熔化，不溶于水、乙醇、乙醚、稀酸，能溶于乙酸、稀碱，也可溶于无机酸，但同时主链发生降解。甲壳素的不溶性限制其应用范围，所以大多加工成壳聚糖使用。

壳聚糖是白色或淡黄色无定形、半透明、略有珍珠光泽的固体，因原料不同和制备方法不同，其分子量也从数十万至数百万不等。不溶于水和碱溶液，可溶于稀有机酸及部分无机酸，如盐酸等，但不溶于冷的稀硫酸、稀硝酸、稀磷酸和草酸等。壳聚糖的溶

解性还受壳聚糖的分子量和脱乙酰度等因素的影响。壳聚糖的分子量越高、脱乙酰度越低，它的溶解度越小。

壳聚糖溶液不能配制得太浓，对于中等黏度的壳聚糖也只能配制成浓度小于5%的溶液。浓度太大会转化为胶体，甚至形成溶胀物。壳聚糖作为溶液存放和使用，需处于酸性环境中。由于其具有缩醛结构，在酸性溶液中将发生壳聚糖降解，溶液黏度也随之下降，加入乙醇、甲醇、丙酮等可延缓壳聚糖溶液黏度的降低，以乙醇的作用最明显。壳聚糖甲酸溶液比壳聚糖乙酸溶液稳定。抗氧化剂维生素C对壳聚糖具有明显的促进降解作用。

1.2.1 溶解特性

甲壳素的酰胺/LiCl溶液有一定的稳定性，因此将甲壳素纺丝或制膜时，常常是用此复合溶剂配制成溶液。甲壳素溶于浓酸时会很快发生降解，如甲壳素溶于浓盐酸，加热8min就全部溶解了，但分子量也同时大幅度地下降，并很快降解为氨基葡萄糖。

壳聚糖在稀酸中溶解的实质是壳聚糖分子链上具有游离氨基，游离氨基的氮原子上存在一对未结合电子，此氨基在水溶液中呈现弱碱性，能从溶液中结合一个氢质子，从而使壳聚糖成为带正电荷的聚电解质，这些阳离子破坏了壳聚糖分子间和分子内的氢键，使之溶于水。

壳聚糖在稀酸中的溶解，至少要受到三个因素的制约：脱乙酰度，分子量，酸的种类。如果脱乙酰度低于47%，则很难溶于稀酸中，也就是说，脱乙酰度越高，壳聚糖分子中的氨基离子化程度越高，也就越易溶于水；多糖分子内和分子间形成许多氢键，使得分子比较僵硬，并缠绕在一起，不易溶于水，因此，壳聚糖的分子量越大，在水中的溶解度越小；酸的种类对壳聚糖的溶解性也有影响，通常壳聚糖的盐酸盐易溶于水，而壳聚糖的硫酸盐和磷酸盐则不溶于水。

1.2.2 分子量

分子量是甲壳素与壳聚糖的一项重要指标，不同分子量的甲壳素或壳聚糖，其性质也会有差异。甲壳素与壳聚糖的分子量并不是不同分子量的同系混合物，只有统计的意义。

测定甲壳素和壳聚糖的分子量，可采用黏度法、光散射法、端基分析法、渗透压法、蒸汽压法、高压液相色谱法和超过滤法等。但最为常用的是黏度法。根据 Mark-Houwink (马克-豪温克) 公式，若能确定公式中的 K 和 α ，则通过测定黏度即可确定壳聚糖的分子量。

黏度法测定高分子溶液的黏度以用毛细管流出式的黏度计最方便，常用的是乌氏黏度计和奥氏黏度计。

Hackman 和 Goldberg^[3] 用光散射法研究了甲壳素及其衍生物的分子量测定。测定结果是：在 5.55mol/L 硫氰酸锂溶液中，甲壳素的数均分子量是 1.036×10^6 ；在 2.5mol/L NaCl 溶液中，羧甲基甲壳素的数均分子量是 1.33×10^6 。实际测出的糖残基都是 5200，两者分子量的差异是取代基造成的。

Wu 等^[4] 用高效液相色谱法测定了壳聚糖的分子量和分子量分布。由于所用的分离柱是填充的凝胶，利用凝胶孔径来排阻特定大小的分子，所以被称为排阻色谱法或凝胶渗透色谱法。这种方法的最大特点是可以测绝对分子量，同时还能得到分子量分布图。目前已有专用的仪器和分子量标样，而且已经发展成为一种普遍采用的分子量和分子量分布测定法。他们测得的壳聚糖 $M_w = 2055000$ ， $M_n = 936000$ ，分散度 $(M_w/M_n) = 2.16$ ，数量最大的分子量分布在 1103000 左右。

1.3 甲壳素及壳聚糖的化学性质

1.3.1 甲壳素和壳聚糖的碱化

组成甲壳素的 *N*-乙酰氨基葡萄糖残基有两个活性羟基：一个