

纤维素纤维接枝 β -环糊精的合成及其富集金属离子研究*

万军民 胡智文 陈文兴** 陈海相 余志成

(浙江工程学院材料与纺织学院 杭州 310033)

摘 要 以环氧氯丙烷作为化学修饰剂,在碱性介质中将 β -环糊精接枝到粘胶纤维上,合成了接枝 β -环糊精的功能性纤维素纤维,接枝 β -环糊精纤维素纤维上 β -环糊精的含量为 7.8%。研究了接枝 β -环糊精的纤维素纤维对模拟水样中无机重金属离子的富集性能,考察了温度、浓度、pH 值对富集性能的影响。实验结果表明,接枝 β -环糊精的纤维素纤维对无机重金属离子(Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+})富集效果良好,其富集容量分别达到 0.25 mmol/g、0.30 mmol/g、0.34 mmol/g, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 与 β -环糊精富集摩尔比分别为 2.9:1、3.9:1、4.3:1。

关键词 β -环糊精, 环氧氯丙烷, 功能性纤维, 无机重金属离子, 水处理

随着世界对环境保护的重视,水处理工艺受到人们的日益关注。但我国的水处理研究起步较晚,技术水平与世界先进水平相比尚有较大差距。传统的生物法、絮凝沉淀法、吸附法等水处理方法治理效率低,且有二次污染,因此开发具有先进水平的新一代水处理剂已成为当务之急。 β -环糊精(β -CD)是由 7 个葡萄糖分子通过 α -1,4-糖苷键形成的环状低聚糖,其最显著的特征是具有一定的环外亲水,环内疏水且有一定尺寸的立体手性空腔微环境。它的分子表面分布众多化学反应性相同的羟基,具有锥形筒状结构,其结构如图 1^[1]。

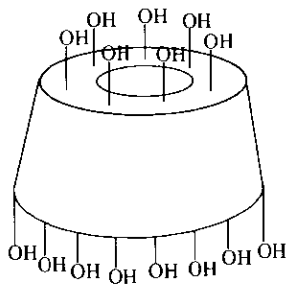


Fig. 1 The molecular structure of β -CD

由于 β -CD 特殊的疏水性空腔可以包络尺寸大小适宜的有机物分子^[2,3],其外侧亲水性的羟基对高价金属离子具有螯合作用^[4-6],因此具有一定的立体选择和识别性能。正是 β -CD 这种特殊的结构和性质,使其在环境保护领域具有广泛的应用^[7,8]。本研究采用环氧氯丙烷作为化学修饰剂,使纤维素纤维转变为含环氧官能团纤维素纤维,把 β -CD 接枝到纤维素纤维上,制备具有包

络性能的接枝 β -CD 纤维素纤维。接枝 β -CD 纤维素纤维仍然保留了原有的空腔结构,又因纤维素纤维上有大量的羟基($-\text{OH}$),该纤维既可以与许多尺寸匹配的有机物分子形成主客体包络物,又可以与许多无机金属离子形成络合物。将 β -环糊精接枝到纤维素纤维上,合成了接枝 β -环糊精的功能性纤维素纤维,把 β -环糊精从粉体材料制备成纤维状材料,由于纤维材料可以加工成各种形态的材料,这对环糊精化学在水处理领域中的实际应用具有实际意义。本文主要探讨利用接枝 β -CD 纤维素纤维对模拟水样中无机重金属离子进行富集。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

U-3010 型紫外光谱分析仪(日本日立公司),Solaar AA 型原子吸收光谱仪(美国热电公司),PE Instrument Spectrum one FTIR 红外光谱分析仪,722S 型分光光度计(上海棱光技术有限公司),PS-3C 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂),THZ-82 型恒温水浴振荡器(常州国华电器有限公司)。

粘胶短纤维(市售), β -环糊精(中国医药(集团)上海化学试剂公司),环氧氯丙烷(上海五联化工厂分析纯),铜金属标准溶液(0.1 mg/mL)(国家化学试剂质检中心);铅金属标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$)(国家标准物质研究中心);镉金属标准溶液(0.1 mg/mL)(国家化学试剂质检中心),标准液在使用时均需进一步稀释。蒸馏水为二次蒸馏水,其

* 2003-06-30 收稿,2003-08-28 修稿;浙江省自然科学基金青年人才专项资金资助项目(基金号 RC00047);** 通讯联系人

它试剂都是分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 接枝β-CD纤维素纤维制备 称取1g 粘胶纤维素纤维,放入250 mL的锥形瓶中,并加入25 mL的蒸馏水,加入0.1 mol/L的NaOH溶液4 mL,溶胀1 h。向溶胀后的粘胶纤维中加入55 mL的蒸馏水,7 mL 环氧氯丙烷和7 mL 40% (wt)的NaOH溶液。将三角瓶震荡后放入水浴振荡仪中40℃恒温2.5 h,停止反应,加入适量蒸馏水,产物洗涤至中性,并用硫代硫酸钠和酚酞指示剂检测流出液中的环氧氯丙烷,直到洗净环氧氯丙烷为止,抽滤(纤维素纤维载体中环氧基团含量采用滴定法测定^[9])。将抽滤后的环氧化粘胶纤维直接投入溶解β-CD的40%的氢氧化钠溶液中(纤维:环糊精:碱的质量比配比为1:1.1:50),反应温度为45℃,水浴震荡反应2.5 h,停止震荡,并向三角瓶当中加入适量的蒸馏水。进行洗涤,抽滤,直到洗出液为中性。产品于50℃烘干。

1.2.2 接枝β-CD纤维素纤维包络性能评价 为了考察接枝β-CD纤维素纤维包络性能,取适量上述接枝β-CD纤维素纤维,置于加有100 mL 酚酞-碳酸钠溶液的干燥烧杯中,摇匀,浸湿。为使接枝β-CD纤维素纤维充分包结酚酞,在室温条件下保持20 h后测定溶液的吸光度(λ_{max}为553 nm)。

1.2.3 纤维素纤维上β-CD含量的测定^[10,11] 先向1号容量瓶中加入2 mL 酚酞和2 mL 碳酸钠,再加入蒸馏水到25 mL定容。分别向编有2~7号的25 mL的容量平瓶中加入0.50 mL、0.70 mL、1.00 mL、1.20 mL、1.50 mL、2.00 mL的β-CD溶液以及10 mL的蒸馏水,再分别加入2.00 mL 碳酸钠溶液再震荡30 s,最后分别加入2.00 mL的酚酞(1:1的酚酞溶液)并震荡30 s,震荡后用蒸馏水定容到刻度线,震荡摇均匀,放置30 h。然后用酚酞-碳酸钠溶液(1号)在U-3010紫外分光光度计测定最大吸收波长553 nm。得到标准曲线Y=0.1159V, R=0.9994。

接枝β-CD纤维素纤维上β-CD含量(接枝率X)计算式为:

$$X = \frac{0.2840 \times V_1 \times V_2}{500 \times 25 \times W} \times 100\% \tag{1}$$

其中V₁为接枝β-CD纤维素纤维在标准曲线上的吸光度对应消耗环糊精体积(mL);V₂为接枝β-CD纤维素纤维包结混合液的体积(mL);W为所取接枝β-CD纤维素纤维式样的质量(g);0.2840、500和25均是该标准曲线的系数。根据上面的计算式可以得到改性纤维素纤维上环糊精的含量。

1.2.4 接枝β-CD纤维素纤维对水样中无机重金属离子静态富集 准确配制一定浓度的无机重金属离子(Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺)的微污染物模拟水样。将一定量的接枝β-CD纤维素纤维投入到配制好的微污染物水样中,一定时间后,分别用原子吸收法测定经处理后的水样中无机重金属离子的含量,按下式计算出水样中各污染物的富集率(E)和富集容量(Q):

$$E = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \tag{2}$$

$$Q = \frac{c_0 - c}{m} V \tag{3}$$

式中c₀为接枝β-CD纤维素纤维处理前水样中各污染物的浓度;c为接枝β-CD纤维素纤维处理后水样中各污染物的浓度;V为富集水样体积;m为投入水样中接枝β-CD纤维素纤维质量。

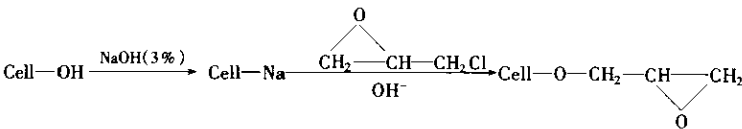
1.2.5 金属离子的原子吸收光谱测定步骤 于4个50 mL容量瓶中,分别加入0~10 μg的铜、镉或铅的标准储备溶液,用二次蒸馏水稀释至刻度,按下列的仪器工作条件,分别用原子吸收法测量3种元素的吸光度,并绘制工作曲线。

Solaar AA型原子吸收光谱仪的工作条件为空心阴极灯波长(nm),铜(324.8)、镉(228.8)、铅(217)、灯电流,铜9 mA、镉8 mA、铅10 mA;通带0.5 nm;光电倍增管电压0.5 kV;增益3;燃烧器位置高7、前后4;空气流量2.7 L/min。

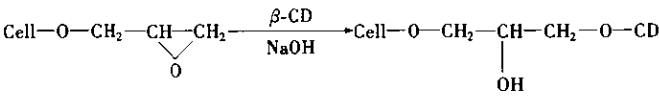
2 结果与讨论

2.1 纤维素纤维接枝β-CD线路设计

纤维素纤维环氧化的反应为:



纤维素纤维环氧基载体接枝 β -CD 反应为：



2.2 接枝工艺及其表征

为了提高纤维素纤维上 β -CD 的接枝率，必须得到高环氧基含量的环氧化纤维素纤维，通过一系列实验获得该反应的最佳环氧化工艺条件。

当改变环氧氯丙烷用量时，结果发现，纤维素纤维上的环氧基含量，开始随着环氧氯丙烷用量的增加而增加，但当环氧氯丙烷投料量达到 7 mL 时，环氧基含量不再增加，环氧化反应基本达到平衡，结果如图 2。

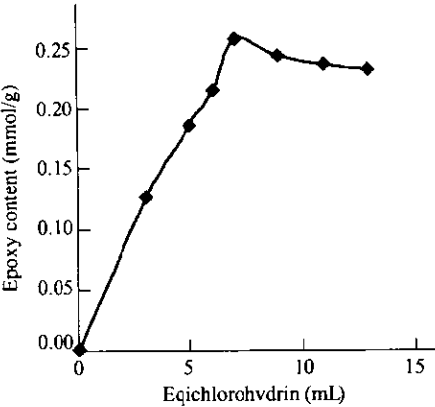


Fig. 2 Relation between epoxy content and epichlorohydrin

固定其他条件不变，改变 NaOH 溶液（40 wt %）的用量，结果发现，随着氢氧化钠溶液用量的增加，纤维素纤维上的环氧基含量开始显著增加但乙炔流量 0.9 L/min；标尺放大 1。当氢氧化钠溶液用量达到 7 mL 时，环氧基含量基本达到最大值，结果见图 3。

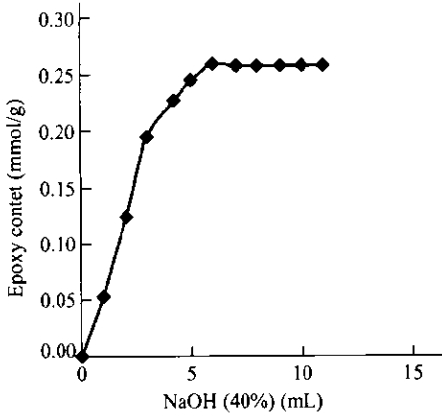


Fig. 3 Relation between epoxy content and NaOH (40 wt %)

固定其他条件不变，改变反应时间为 30、40、50、60、90、120、150、180、210 min 后，结果见图 4。即当反应进行 2.5 h 后，纤维上的环氧值已基本达最大，再继续反应环氧值变化不大。

固定其他条件不变，改变反应温度分别为 20℃、30℃、40℃、50℃、60℃ 的温度下反应 2.5 h，对产品进行洗涤、抽滤和烘干，结果见图 5。由图可知，环氧化反应在 40℃ 左右较好，温度降低，反应速度慢，反应时间长；温度升高，环氧氯丙烷水解、自身聚合等副反应增大，使得环氧值降低。

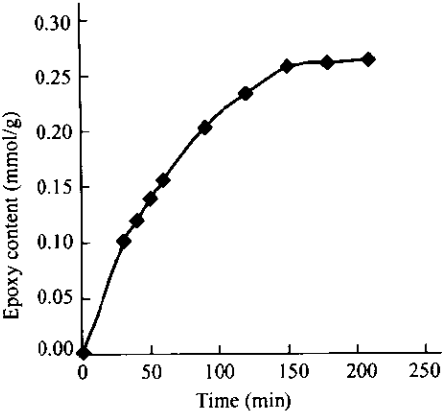


Fig. 4 Relation between epoxy content and time

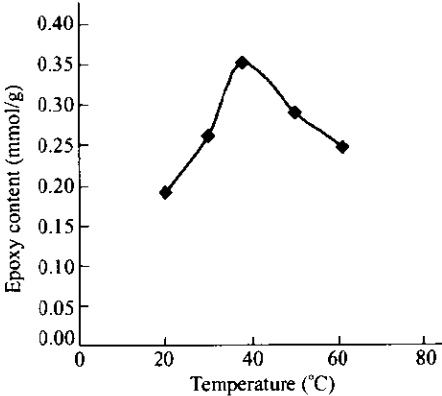


Fig. 5 Relation between epoxy content and temperature

环氧化反应最佳工艺条件为用稀碱液预处理纤维素纤维 1 h；1 g 纤维素纤维所需环氧氯丙烷 7 mL；40% NaOH 溶液 6 mL；反应时间为 2.5 h；反应温度为 40℃。由最佳工艺制得环氧化纤维素纤维平均环氧值为 0.37 mmol/g。

利用制备的不同环氧基量的环氧化纤维素纤

维,在 50℃左右温度下与 β -CD 反应 $2.5\text{ h}^{[1]}$,得到一系列 β -CD 含量不同的接枝 β -CD 纤维素纤维.纤维上不同含量环氧基与接得 β -CD 含量($X_{\beta\text{-CD}}$)的关系如图 6 所示.由图 2 可看出,与 $X_{\beta\text{-CD}}$ 与环氧基含量之间呈良好的直线关系,其 K 值和相关系数 R 分别为 $K=0.1858$, $R=0.9996$.由此可知,在纤维素纤维上接枝 1 mmol 的 β -CD 就需要 5.4 mmol 的环氧基团.则每克纤维素纤维上 β -CD 的接枝率为:

$$\frac{0.37}{5.4} \times 10^{-3} \times 1134 \div 99 \times 100\% = 7.8\%$$

此结果与直接测定结果基本一致.

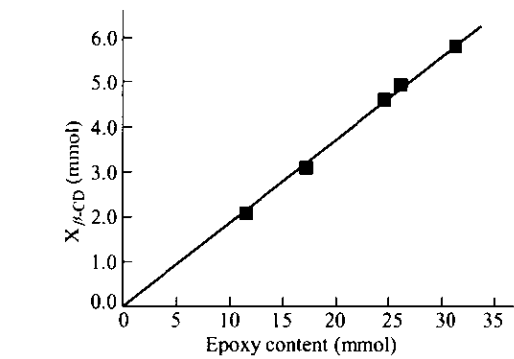


Fig. 6 Relation between $X_{\beta\text{-CD}}$ and epoxy content

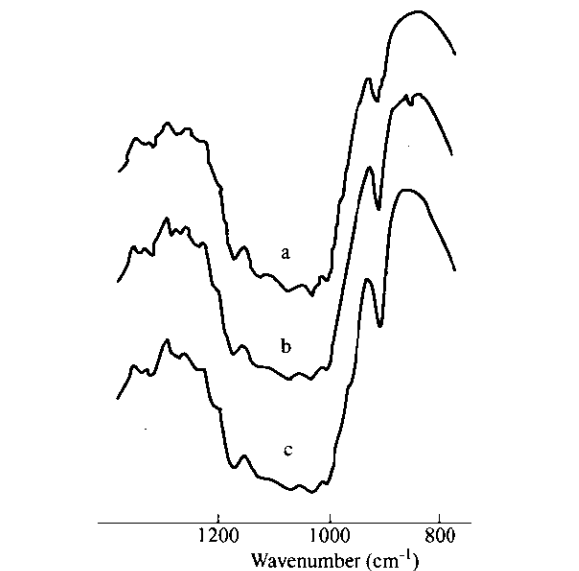


Fig. 7 FTIR spectra of the fibers
a) The fiber disposed with NaOH solution;
b) The fiber grafted epoxy chloropropane;
c) The fiber grafted β -CD

图 7 是经碱液处理的纤维素纤维(a)、环氧化纤维素纤维(b)和接枝 β -CD 纤维素纤维(c)的红外

外谱图.由于 β -CD 与纤维素一样都是环状葡萄糖构成的,样品烘干后经红外光谱分析,谱图(c)与(a)大致重合,环氧化的纤维素纤维(b)与碱液处理过的纤维(a)相比,环氧化的纤维素纤维图谱上出现了微弱的环氧基特征峰为 856 cm^{-1} 、 902 cm^{-1} 、 1265 cm^{-1} ,接枝 β -CD 纤维素纤维(c)红外图谱上,上述环氧基团特征峰消失.表明 β -CD 已接枝纤维素纤维上.

2.3 包络性能考察

包络原理^[10],酚酞水溶液在 $\text{pH} > 10$ 时显红色,在 pH 一定时,红色随酚酞浓度增大而加深.在一定浓度范围内符合朗伯-比尔定律.酚酞分子中的疏水性基团可部分进入 β -CD 的疏水性空腔中形成包络物,从而使水溶液中有效酚酞浓度下降,红色变浅.因此,可以通过测定碱性酚酞溶液的吸光度来测定 β -CD 浓度.如果在一定浓度范围内, β -CD-酚酞包络物具有固定的组成,则溶液的吸光度与 β -CD 浓度呈负相关的直线关系.

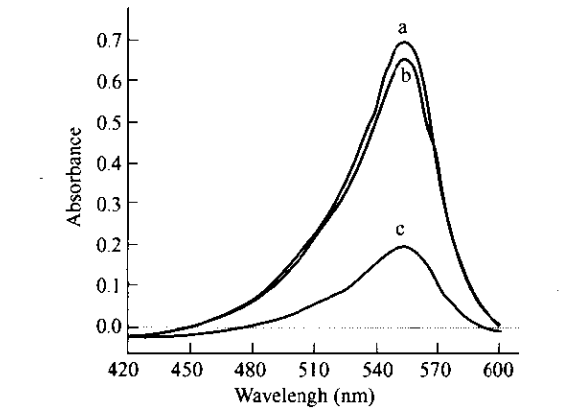


Fig. 8 UV absorption spectra of phenolphthalein solution
a) Pure phenolphthalein solution ($c_0 = 3.7 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$);
b) Cellulose fibre absorbed phenolphthalein solution ($c_0 = 3.7 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$, Fiber: 1.00 g); c) Cellulose fibre grafted β -CD coordinated to phenolphthalein solution ($c_0 = 3.7 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$, Fiber: 1.00 g)

图 8 中(a)是 20 h 后空白对照酚酞液($3.7 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$)紫外光谱图;(b)是经相同碱液处理过 1.00 g 纤维素纤维吸附 20 h 后酚酞液紫外光谱图(酚酞液初始浓度也为 $3.7 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$);(c)是 1.00 g 接枝 β -CD 纤维素纤维 20 h 后包络酚酞紫外谱图(酚酞液初始浓度也为 $3.7 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$).经测定,在 λ_{max} 为 553 nm 处, $Abs_a = 0.695$, $Abs_b = 0.651$, $Abs_c = 0.198$.即酚酞-碳酸钠溶液的红色变浅,溶液中酚酞的有效浓度下降,说明经相同碱液

处理过的纤维素纤维对酚酞分子的吸附量是很小的,纤维素纤维上 β -CD 疏水空腔包结了大量的酚酞分子疏水基团.由此可见,纤维素纤维用环氧氯丙烷进行环氧化后,可以接枝 β -CD,所引入的 β -CD 分子空腔,仍保留识别和选择结合无机、有机小分子以及基团的性质.

2.4 富集动力学

实验表明,在室温(25℃)和保持 pH 中性条件下,接枝 β -CD 纤维素纤维对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在 1 h 内富集很快,并且 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在 2 h 内达到平衡,而 Cu^{2+} 在 3 h 内也达到平衡(图 9).平衡时接枝 β -CD 纤维素纤维对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的富集容量(Q)可分别达到 0.25 mmol/g、0.30 mmol/g、0.34 mmol/g.对比实验表明接枝 β -CD 纤维素纤维上 β -CD 对 3 种金属离子(Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+})的贡献率分别为 82%、90%、85%.按每克接枝 β -CD 纤维素纤维上 β -CD 的含量 7.8% 进行计算,则 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 与 β -CD 的摩尔比分别为 2.9:1、3.9:1、4.3:1,也即是 β -CD 的利用率还是非常高.

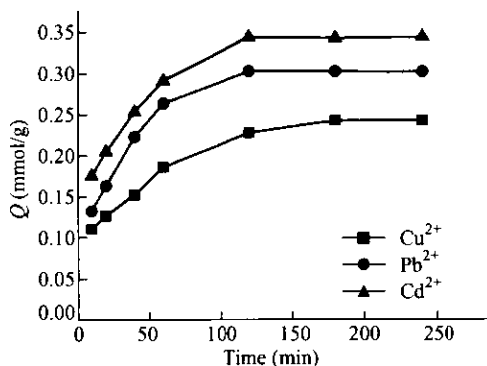


Fig. 9 Kinetics of metal ions enrichment

将实验数据用 Boyd^[12] 方程 $-\ln(1 - Q/Q_0) = Kt$ 处理可得图 4,其中 Q 、 Q_0 分别表示 t 时间和平衡时的交换量, K 为速率常数.由图 10 可看出, $-\ln(1 - Q/Q_0)$ 与 t 之间呈良好的直线关系,其 K 值和相关系数 R 分别为 $K_{\text{Cu}^{2+}} = 1.259 \times 10^{-2}/\text{s}$, $R_{\text{Cu}^{2+}} = 0.9997$; $K_{\text{Pb}^{2+}} = 2.730 \times 10^{-2}/\text{s}$, $R_{\text{Pb}^{2+}} = 0.9997$; $K_{\text{Cd}^{2+}} = 2.072 \times 10^{-2}/\text{s}$, $R_{\text{Cd}^{2+}} = 0.9996$.其 R 值均接近于 1.0000,说明接枝 β -CD 纤维素纤维对上述 3 种离子的交换动力学符合 Boyd 方程,即富集是由液膜扩散控制^[12],从另一方面也说明金属离子在接枝 β -CD 纤维素纤维上富集速率较快.根据其 K 值的大小可知,对不同金属离子富集速率的大小顺序为 $\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cu(II)}$.

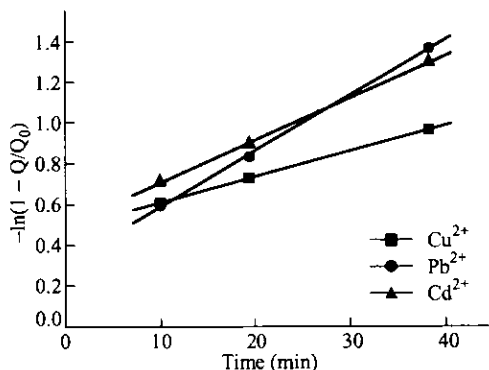


Fig. 10 Relationship between $\ln(1 - Q/Q_0)$ and time

2.5 离子初始浓度对富集性能的影响

固定温度(25℃)和保持 pH 值为中性,静态富集 3 h,测量不同金属离子浓度下的富集容量(Q),结果如图 11 所示.

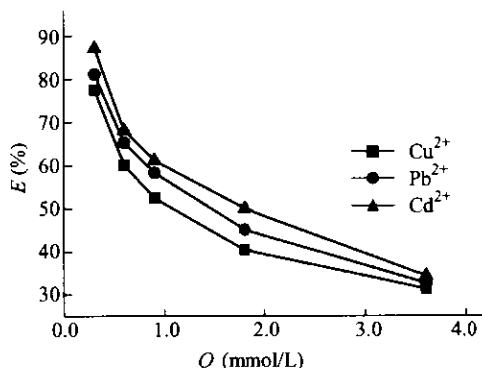


Fig. 11 Enrichment ratio at different concentration

随着金属离子浓度的增大,平衡富集率呈下降趋势.其原因是由于接枝 β -CD 纤维素纤维上活性基团是有确定值的,富集金属离子的量也是一定的,随着浓度的增加,同等质量的纤维富集容量未变,但富集率是下降的.该结果表明,在一定浓度范围内接枝 β -CD 纤维素纤维富集效果是很高的.在浓度为 50 mg/L 时, Cu^{2+} 富集率为 95%, Pb^{2+} 富集率为 96%、 Cd^{2+} 富集率为 96%.

2.6 温度对富集性能的影响

分别考察了 20℃、25℃、30℃、40℃、50℃ 温度时接枝 β -CD 纤维素纤维对各金属离子的富集作用.结果(图 12)表明,在 20℃ ~ 30℃ 变化范围内,富集容量变化不明显,但随着温度继续升高,富集容量下降较快.出现此情况是由于 β -CD 和纤维素上 $-\text{OH}$ 对金属离子的络合是放热过程,即低温时对富集是有利.这为该纤维在常温下应用于水处理提供了理论依据.

以环氧氯丙烷作为交联剂,在碱性介质中将

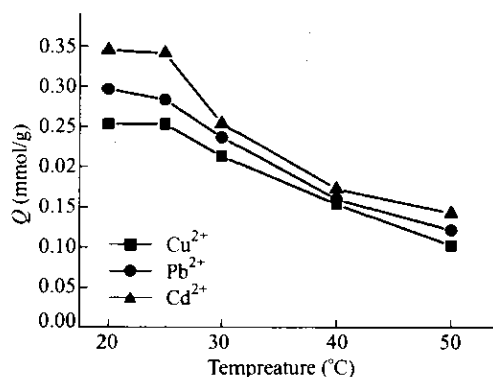


Fig. 12 Enrichment content at different temperature

β -CD 接枝到纤维素纤维上,合成了接枝 β -CD 的功能性纤维素纤维.接枝 β -CD 纤维素纤维上 β -

CD 仍然保留了原有的空腔结构,该疏水性空腔可以包络尺寸大小适宜的有机物分子,其外侧亲水性的羟基对高价金属离子具有螯合作用.富集条件对接枝 β -CD 纤维素纤维富集水样中无机重金属离子有较大的影响.由于 β -CD 在酸性溶液中部分水解生成葡萄糖和系列非环麦芽糖^[1],碱性可使金属离子发生沉淀,不利于接枝 β -CD 纤维素纤维对金属离子的富集,故选择中性或弱碱性系进行富集.富集动力学表明接枝 β -CD 纤维素纤维对金属离子的富集符合 Boyd 方程,即富集是由液膜扩散控制.且富集重金属离子的接枝 β -CD 纤维素纤维在大于 40℃ 以上可以通过洗脱再生使用.

REFERENCES

- 1 Tong L H(童林荟). Chemistry of Cyclodextrins —— Foundation and Application(环糊精化学——基础与应用). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2001. 10 ~ 211
- 2 Matsui Y, Suemitsu D. Bull, Chem Soc Jpn, 1985, 58(6): 1658 ~ 1662
- 3 Matsui Y, Kurita T, Yagi M, Suemitsu D. Bull, Chem Soc Jpn, 1975, 48(7): 2187 ~ 2191
- 4 Liu Y(刘育), Li B(历斌), Zhang Y M(张毅民), Pe X H(卜显和), Li Y M(李玉梅), Chen R T(陈荣梯). Chinese Science Bulletin(科学通报), 1995, 40(20): 1858 ~ 1861
- 5 Klufers P, Schuhmacher J. Angew Chem Int Ed Engl, 1994, 33: 1863 ~ 1865
- 6 Johnson D, Bernard G. Chem Soc Chem Commun, 1996, 2: 185 ~ 187
- 7 Gao S X(高士祥), Wang L S(王连生). Advances in Environmental Science(环境科学进展), 1998, 6(4): 80 ~ 86
- 8 Liu Y Y(刘郁杨), Fan X D(范晓东), Zhang S C(张双存). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2002, (5): 618 ~ 622
- 9 Sundberg L, Porath J. J Chromatography, 1974, 90: 87 ~ 98
- 10 Li M S(李明时), Zhang F(张帆). Chinese J Anal Chem(分析化学), 1998, 26(7): 912 ~ 913
- 11 Li W D(李文德), Zhou J X(周俊侠), Zhang L T(张力田). J South China Univ(Natural Science Edition)(华南理工大学学报)(自然科学版), 1995, 23(7): 35 ~ 39
- 12 Boyd G E. J Am Chem Soc, 1947, 69: 2836 ~ 2846

SYNTHESIS AND APPLICATION ON ENRICHMENT OF METAL IONS OF CELLULOSE FIBRE GRAFTED β -CYCLODEXTRIN

WAN Junmin, HU Zhiwen, CHEN Wenxing, CHEN Haixiang, YU Zhicheng

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Institute of Science and Technology, Zhejiang 310033)

Abstract A new kind of functional cellulose fibre grafted β -cyclodextrin (β -CD) with epichlorohydrin was synthesized in alkaline solution. The fibre not only kept the original characterization of β -CD to form inclusion complexes, but also contained more hydroxyl group ($-\text{OH}$) which could coordinate to inorganic heavy metal ions. The effects of factors such as temperature, concentration of solution, pH value, etc. on the enrichment properties were investigated. The results showed that the process of isothermal enrichment fits the Langmuir equation. The enrichment velocity is controlled by liquid film diffusion. The enrichment capabilities of the fibre for inorganic heavy metal ions (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) were investigated and the enrichment contents of fiber for the above-mentioned metal ions were 0.25, 0.30 and 0.34 mmol/g, respectively, the enrichment mole ratio: $n\text{Cu}^{2+} / n\beta\text{-CD} = 2.9:1$, $n\text{Pb}^{2+} / n\beta\text{-CD} = 3.9:1$, $n\text{Cd}^{2+} / n\beta\text{-CD} = 4.3:1$.

Key words β -cyclodextrin, Epichlorohydrin, Functional fibre, Inorganic heavy metal ions, Water treatment