

螯合树脂研究

XVI. 以壳聚糖为母体的含硫、氮螯合树脂的合成及其吸附性能*

徐羽梧 倪才华**

(武汉大学化学系, 武汉, 430072)

摘 要

壳聚糖与环硫氯丙烷反应合成了一系列含 S 和 N 的交联型螯合树脂。这类树脂对贵金属离子如: 金、银、钯、铂等具有优良的吸附性能。

关键词 壳聚糖、环硫氯丙烷、含 S、N 螯合树脂、吸附性能、贵金属

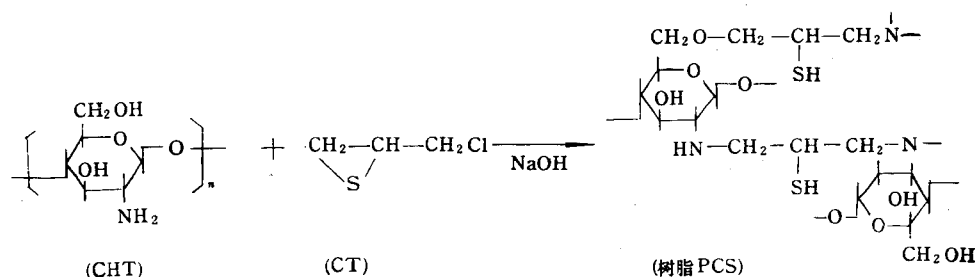
壳聚糖(chitosan)化学名称: [(1,4)-2-氨基-2-脱氧- β -D 葡聚糖]是甲壳素(chitin)的脱乙酰基产物。甲壳素是许多低等节枝动物如: 虾、蟹和昆虫等外壳的重要成份, 广泛存在于自然界。由于其来源丰富、性能特异、用途甚广。近年来国内外学者对甲壳素、壳聚糖及其衍生物的研究十分活跃。目前, 它们作为絮凝剂、离子交换与吸附剂、分离膜材料, 人造皮肤、外科缝线以及织物和纸张添加剂等已得到广泛应用^[1,2]。

壳聚糖是带氨基的线型聚合物, 可溶于酸性介质中。因此利用壳聚糖来制备离子交换剂和吸附剂时, 必需进行化学改性, 使之转变为不溶不熔性的交联聚合物。有关壳聚糖所用的交联剂文献已有一些报道。1965年野口顺彦等^[3]用环氧氯丙烷将壳聚糖粉末在稀碱溶液中进行交联, 制得阴离子交换树脂。近年来有人采用先将壳聚糖与 Cu^{2+} 络合, 再用环氧氯丙烷进行交联, 最后用酸解络除去 Cu^{2+} , 制得带有伯氨基的交联壳聚糖树脂。并研究了树脂对 Cu(II) 、 Hg(II) 、 Zn(II) 和 Cd(II) 的吸附性能^[4]。吴萼等^[5]用戊二醛作交联剂制得交联型螯合树脂, 它对 d -过渡金属有良好的螯合作用。此外, 文献报道的壳聚糖交联剂还有氰尿酸氯^[6]和甲苯二异氰酸酯^[7]。

本工作选用环硫氯丙烷作为壳聚糖的交联剂。调节两者的用量比可以制得含 S 和 N 量不同的一系列巯基胺型螯合树脂。此法的特点是: 环硫氯丙烷是活性较大的双官能基单体, 它很易与壳聚糖反应使之变为交联聚合物; 同时可方便地在壳聚糖上引入含硫基团。这类含 S、N 的螯合树脂对贵金属离子具有优良的吸附性能。因为贵金属离子一般属于软酸或中间酸, 而有机硫化物和胺类则属于软碱或中间碱, 它们两者易结合成稳定的络合物。用环硫氯丙烷作为壳聚糖的交联剂以合成螯合树脂文献报道较少。

合成路线和预期的交联聚合物的主要结构可表示如下:

* 1989年8月23日收到;国家自然科学基金资助的课题。 ** 现在湖北荆州师范专科学校化学系工作。



实 验 部 分

1. PCS 树脂的合成

(1) 壳聚糖(简称 CHT) 按文献[8]的方法制备。(以蟹壳为原料)为无色或微黄色粉末。产率~15%。N% = 7.5。按文献[9]方法测定脱乙酰基度为 91%。

(2) 环硫氯丙烷(简称 CT) 按文献[10]方法制备: $n_D^{20} = 1.5278$ 。

(3) PCS 树脂的合成: 称取壳聚糖数克用水-二氧六环溶液浸泡 24 小时, 加入环硫氯丙烷。75℃下反应 2 小时后, 加入稀 NaOH 溶液, 再反应 14 小时。产物依次用 2mol/l HCl, 2% HAc 和 1mol/l NaOH 溶液洗涤。最后用蒸馏水洗至中性。然后用丙酮抽提。聚合物真空加热 (60℃/2—5mmHg) (60℃/2.6—6.5 × 10⁻³bar) 干燥至恒重。得淡黄色颗粒状树脂。研磨, 过 60 目筛。改变壳聚糖与环硫氯丙烷的投料比可制得一系列含 S、N 量不同的树脂 (PCS1—PCS5) 实验结果见表 1。

2. 吸附性能的测定

(1) 吸附容量的测定: 用静态法测定树脂对金属离子的吸附容量。

对 Ag(I) 的吸附容量: 称取树脂约 0.25 克, 置于 50ml 带塞的锥形瓶中。加入 25ml 约 0.1mol/l 的 AgNO₃ 溶液。用黑色纸包裹瓶子。在室温下放置 22 小时, 再振荡 2 小时。过滤, 用 Volhard 法测定吸附前后溶液中银离子的浓度, 计算吸附容量。

对 Au(III)、Pd(II)、Pt(IV) 的吸附容量: 树脂用量约 25mg, 金属离子浓度为 ~1mg/ml 的盐酸溶液 25ml, 操作过程同上。用 I. C. P. 法测定金属离子浓度。

对 Hg(II)、Cu(II)、Zn(II) 的吸附容量: 称取树脂约 60mg, 加入浓度为 0.025mol/l 的氯化汞或氯化锌、硝酸铜溶液 50ml。操作过程同上, 用 EDTA 络合滴定法测定金属离子浓度。

(2) 吸附率的测定: 用静态法。树脂用量为 ~25mg。Au(III)、Pd(II)、Pt(IV) 的浓度为 ~0.1mg/ml 的盐酸溶液 25ml, 操作过程同上。用 I. C. P. 法测定吸附前后各金属离子的浓度。计算吸附率。

结 果 与 讨 论

1. PCS 树脂的合成

(1) 反应条件的选择 经多次试验发现壳聚糖 (CHT) 与环硫氯丙烷 (CT) 反应采用水和二氧六环混合溶剂较为适宜。因为 CHT 含羟基较多, 亲水性较强。(但不溶于

水)而 CT 难溶于水,但溶于二氧六环。因此,使用混合溶剂时 CHT 溶胀得较好,易于与 CT 反应,并得到交联聚合物。当单独使用水,无水乙醇或二氧六环作溶剂时交联聚合物的产率都比较低。对于反应温度,文献报导用环氧氯丙烷作交联剂时反应温度较高,为 100—120℃。我们考虑到环硫氯丙烷(CT)的反应活性比环氧氯丙烷高,但在高温时其氯原子易水解(环氧氯丙烷的氯原子则难水解),因此,控制 CT 与 CHT 的反应温度在 75℃左右。实验结果表明,在此温度下交联反应可顺利进行。其次,为了加速脱 HCl 的反应(包括氯原子与 $-\text{NH}_2$ 或 $=\text{NH}$ 反应以及与壳聚糖分子中的羟基反应)在 CHT 和 CT 反应 2 小时后再加入稀碱溶液。至于 CHT 与 CT 的投料比我们采用了 $\text{NH}_2/\text{CT}(\text{mol 比})=1:0.5, 1:1, 1:2, 1:5$ 和 $1:10$ 进行试验。实验结果见表 1。

表 1 PCS 树脂的合成

树脂	CHT		CT		NH_2/CT (mol)	水 (ml)	二氧 六环 (ml)	NaOH (g)	产物 (g)	增重 (g)	元素分析(%)			
	(g)	$-\text{NH}_2$ (mol)	(g)	(mol)							S	N	C	H
PCS 1	4.85	0.03	1.65	0.015	1:0.5	25	15	1.0	3.45	-1.4	1.26	6.89	41.57	7.30
PCS 2	4.85	0.03	3.30	0.030	1:1	35	15	2.0	4.90	0.05	4.87	6.46	41.70	6.69
PCS 3	4.85	0.03	6.60	0.060	1:2	45	15	4.0	5.05	0.20	8.06	6.05	41.28	6.82
PCS 4	4.85	0.03	16.28	0.150	1:5	100	15	10.0	6.02	1.17	16.76	3.71	38.17	5.93
PCS 4	4.85	0.03	33.0	0.300	1:10	100	15	15.0	12.05	7.20	24.20	2.55	42.14	6.45

(2) PCS 树脂的结构分析 从表 1 可以看出: 当 CHT 用量固定时,随着 CT 用量的增加所得树脂(PCS1-PCS5)的 S 含量逐渐增大(从 1.3% 增至 24.2%)而 N 含量则逐渐减小(从 6.9% 下降至 2.6%)。交联产物与原料壳聚糖比较其增重值也逐渐增大。说明环硫氯丙烷的用量愈大,在 CHT 中引入的 CT 链节亦愈多。从 PCS 的红外光谱可看出: 在 2400cm^{-1} 附近有弱的巯基特征峰,在 826cm^{-1} , 780cm^{-1} 处则有弱的硫醚键特征峰。这表明有部分环硫氯丙烷以接枝聚合的方式引入壳聚糖母体中。其次,硫化后的交联壳聚糖与原壳聚糖比较,羟基峰 (3400cm^{-1} 附近)与氧醚键峰 (1100cm^{-1} 附近)的强度比大大减小。说明交联后的壳聚糖(即 PCS 树脂)与原壳聚糖比较,羟基减少,氧醚键增多。这是由于环硫氯丙烷上的氯原子与壳聚糖上的羟基进行脱 HCl 反应而生成醚键的结果。PCS 树脂中的氯含量为 0—1.0%,说明氯的反应是比较完全的。(包括氯原子与 $>\text{NH}_2$ 或 $>\text{NH}$ 反应和与 $-\text{OH}$ 反应及少量的水解反应)。

2. PCS 树脂的吸附性能

(1) 对 Ag(I) 的吸附容量 用静态法测定了 PCS 树脂和 CHT 对 Ag(I)、Au(III)、Pd(II)、Pt(IV)、Hg(II)、Cu(II)、Zn(II) 等的吸附容量。实验结果(见表 2)表明: ①PCS 对 Ag(I) 的吸附容量均较 CHT 的高。特别是在酸性溶液(1mol/l HNO_3)中,由于 CHT 的 $-\text{NH}_2$ 变为 $-\text{NH}_3^+$,它对 Ag(I) 的吸附容量几乎为零,而 PCS 5 此时对 Ag(I) 的吸附容量可达 5.3mmol/g 。这说明壳聚糖硫化后大大提高了它对 Ag(I) 的吸附能力。②对于 PCS 系列,从 PCS1 到 PCS5 对 Ag(I) 的吸附容量无论在中性或酸性溶液中均随 S 含量的增大而增大。说明在此类含 S、N 的螯合树脂中 S 配位原子或基团

表 2 PCS 树脂的吸附

吸附容量			Ag(I)		Au(III) (2mol/l HCl)	
树脂						
编号	S(%)	N(%)	pH = 7	1mol/l HNO ₃	($\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$)	(mg/g)
PCS1	1.3	6.9	3.21	0.86	0.95	188
PCS2	4.9	6.5	3.12	1.58	2.32	457
PCS3	8.1	6.1	3.37	2.16	3.54	698
PCS4	16.8	3.7	3.64	3.94	4.72	929
PCS5	24.2	2.6	4.46	5.31	4.86	958
CHT	0	7.5	2.98	0.05	1.28	253

[Au(III)], [Pd(II)], [Pt(IV)]~1.0mg/ml, [Ag(I)]~0.1mol/l, [Hg(II)], [Cu(II)], [Zn(II)]~

(包括巯基和硫醚链)对吸附 Ag(I) 的作用和贡献比 N 配位原子或基团(氨基)更大些.③在中性溶液中树脂中的 S 和 N 对 Ag(I) 的吸附均起作用,但在酸性溶液中氨基已变成铵盐,它对 Ag(I) 的吸附几乎不起作用.故此时树脂对 Ag(I) 的吸附容量主要决定于其 S 含量的大小.从 PCS1 到 PCS5 其 S 含量从 1.3% 增至 24.2%,对 Ag(I) 的吸附容量从 0.86 增至 5.31mmol/g.④对于硫含量较高的 PCS 4 和 PCS 5 它们对 Ag(I) 的吸附容量在酸性溶液中高于中性溶液中.这可能是因为树脂中含有硫醚链结构较多之故.这与前述的在环硫氯丙烷用量较多时,它们有一部分以接枝聚合的形式连接在壳聚糖母体中的分析是相符的.

(2) 对 Au(III)、Pd(II)、Pt(IV) 的吸附容量 实验结果(见表 2)表明:从 PCS1 到 PCS5 树脂对 Au(III)、Pd(II)、Pt(IV) 的吸附容量依次增大.而从 PCS1 到 PCS5 S% 递增而 N% 递减,说明此类树脂中 S 含量的增加对 Au(III)、Pd(II)、Pt(IV) 的吸附容量增大起重要作用.例如: S% 为 24.2 的 PCS 5 对 Au(III)、Pd(II)、Pt(IV) 的吸附容量分别为 4.86,3.51 和 1.87mmol/g,而 S% = 1.23 的 PCS 1 则分别为 0.95,0.87 和 0.39mmol/g. PCS 树脂与壳聚糖比较除 PCS 1 外,其余的对 Au(III) Pt(II) 和 Pt(IV) 的吸附容量均大于壳聚糖.

(3) 对 Hg(II)、Cu(II)、Zn(II) 的吸附容量 从表 2 可看出 PCS 树脂对 Hg(II)、Cu(II)、Zn(II) 亦有一定的吸附能力.特别是对 Hg(II) 的吸附容量相当高.如 PCS1 和 PCS 2 对 Hg(II) 的吸附容量达 4.6 和 4.7mmol/g,超过 CHT 对 Hg(II) 的吸附容量 (3.87mmol/g). PCS 树脂对 Hg(II), Cu(II), Zn(II) 的吸附容量均随 N% 含量的增大而增大,而随 S% 含量的增大而减小.说明含 S、N 的螯合树脂中配位原子 S 和 N 对 d-过渡金属和贵金属的吸附作用有所不同.

(4) PCS 对贵金属离子的吸附率 选用 PCS 5 树脂,测定了它对 Ag(I), Au(III), Pd(II) 和 Pt(IV) 的吸附率.实验结果(见表 3)表明:树脂对 Ag(I)、Au(III) 的吸附率较高(~100%)而对 Pt(IV) 则较低(~90%)这可能是由于 PCS 5 的 N% 含量较低之故.

(5) PCS 5 的吸附选择性 测定了 PCS5 树脂对 Au(III)-Pd(II), Au(III)-Pt(IV)

容量(mmol/g)

Pd(II) (2NHCl)		Pt(IV) (1NHCl)		Hg(II) pH = 5.6	Cu(II) pH = 5.6	Zn(II) pH = 5.4
$\left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}}\right)$	(mg/g)	$\left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}}\right)$	(mg/g)			
0.87	93	0.39	76	4.60	2.05	1.26
1.90	202	1.53	298	4.70	2.19	1.06
2.11	224	1.54	300	3.97	1.97	1.03
2.24	238	1.35	263	3.10	1.46	0.67
3.51	373	1.87	365	2.61	0.88	0.10
0.96	102	0.49	96	3.87	1.46	1.30

0.025mol/l.

和 Pd(II)-Pt(IV) 二元混合体系的吸附选择性。结果(见表 4)表明: 选择性系数 $K_{Au}^{Pd} = 7.7$, $K_{Pt}^{Pd} = 6.3$ 而 $K_{Au}^{Pt} = 1.6$ 。即在 Au(III)-Pt(IV) 和 Pd(II)-Pt(IV) 的混合物中树脂对 Au(III) 有一定的吸附选择性[即优先吸附 Au(III)]而对于 Au(III)-Pd(II) 的吸附选择性则较差。总之, 这类 PCS 树脂对 Au(III), Pd(II), Pt(IV) 均有较强的吸附能力而对其中某一种离子的吸附选择性则不高。

表 3 PCS5 对金属离子的吸附率

金属离子	Ag(I)(pH = 7)	Au(III)(2mol/l HCl)	Pd(II)(2mol/l HCl)	Pt(IV)(1mol/l HCl)
吸附率(%)	100	99.9	94.5	89.2

注: [Au(III)], [Pd(II)], [Pt(IV)]~0.1mg/ml, [Ag(I)]~0.01N.

表 4 PCS 5 的吸附选择性

混 合 物	Au(III)-Pd(II) (2mol/l HCl)		Au(III)-Pt(IV) (1.5mol/l HCl)		Pd(II)-Pt(IV) (1.5mol/l HCl)	
吸附前浓度(mg/ml)	0.554	0.549	0.554	0.486	0.549	0.486
吸附后浓度(mg/ml)	0.306	0.363	0.206	0.399	0.184	0.370
选择性系数	$K_{Au}^{Pd} = 1.6$		$K_{Au}^{Pt} = 7.7$		$K_{Pt}^{Pd} = 6.3$	

表 5 PCS5 对 Ag(I) 的吸附速度

接触时间(小时)	1	3	5	12	24	48
吸附容量 (mmol/g)	2.86	3.50	3.77	4.25	4.46	4.60

注: [Ag(I)]~0.1mol/l 室温下振荡。

(6) PCS 5 对 Ag(I) 的吸附速度和重复使用性

测定了 PCS 5 树脂对中性 AgNO_3 溶液的吸附速度。结果(见表 5)表明: 接触时间为 1.0 小时其吸附容量为 2.86mmol/g, 是接触时间为 48 小时的吸附容量 (4.60mmol/g) 的 60%。还作了 PCS 5 对 Ag(I) 的吸附和解吸实验。树脂与 AgNO_3 中性溶液接触 24

表 6 PCS 5 树脂的重复使用性能

使用次数	1	2	3	4
树脂重 (g)	0.250	0.232	0.230	0.230
吸附容量 (mmol/g)	4.46	4.32	4.27	4.24

注: $[Ag(I)] \sim 0.1 \text{ mol/l}$

小时后,测定其吸附容量。然后用 15% 氨水解吸。解吸后树脂经水洗干燥后称重,再作对 $Ag(I)$ 的吸附实验。结果(见表 6)表明: 此树脂经 4 次重复使用其吸附容量稍有下降,但下降幅度不大($\sim 5\%$)。

参 考 文 献

- [1] 严俊,化学通报,1984,(11),26.
- [2] 吴昌贤、李荣春,环境科学,1986,7(1),81.
- [3] 野口顺彦,户念清一,猪俣素子,工业化学杂志,1986,7(1),81.
- [4] Kazuya Ohga, Yoshiaki Kuracchi and Hivoshi Yanase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, 60(1), 444.
- [5] 吴萼、弭素萍、栾兆坤等,环境化学,1985,4(2),14.
- [6] *Eur. Pat.*, 1981, 28, 126.
- [7] 李秀、杨溥臣,全国高分子学术论文报告会预印集,武汉,1987,409.
- [8] Seiichi Mima, Masaya Miya, Reikichi Iwamoto and Susumu Yoshikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1983, 28, 1909.
- [9] 汪志君,化学世界,1986,27(1),22.
- [10] Iwao Tabushi, Yoshinao Tamara and Zen-ichi Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, 47(6), 1455.

SYNTHESES AND ADSORPTION PROPERTIES OF CHELATING RESINS OBTAINED BY THE REACTION OF CHITOSAN WITH CHLOROMETHYLTHIIRANE

XU Yuwu and NI Caihua

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, 430072)

ABSTRACT

In this paper syntheses and adsorption properties of some chelating resins which contain S and N, obtained by the reaction of chitosan with chloromethylthiirane (I) were described. Crosslinking of chitosan by(I) at (I)/NH₂ molar ratios of 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 and 10.0 gave resins from PCS 1 to PCS 5, the S-content in resins increased with increasing of quantity of(I) used, while the N-content decreased.

Within the series of PCS, the more the content of S% in the resins, the higher the adsorption capacities for noble metal ions. The capacities of PCS 5(m mol/g) for Ag(I), Au(III), Pd(II) and Pt(IV) were 4.46, 4.86, 3.14 and 1.87 respectively. The adsorption percentage and selectivity of PCS 5 for the noble metals were also determined.

Key words Chitosan, Chloromethylthiirane, Chelating resins containing S, N, Adsorption properties, Noble metal