

纤维素、壳聚糖基全降解性凝胶简述

刘俊池 晋佳飞 (沈阳师范大学, 辽宁 沈阳 110034)

摘要: 目前市场上的絮凝剂可分为四大类, 可分是无机絮凝材料、天然高分子絮凝材料、合成有机高分子絮凝材料和微生物絮凝材料。无机絮凝材料以其絮凝工艺操作简单, 成本较低, 絮凝效果较好, 在先前被广泛推广使用。但研究指出, 其存在用量大, 絮凝之后废水残留的金属离子会产生二次污染等问题, 逐步被有机高分子絮凝材料取代^[1]。离子凝胶不仅具备离子电导率高、安全性高等优点, 还赋予聚合物电池轻薄化、形状可变等特点, 因而在新型锂电池、人工肌肉等领域有着良好应用前景。

关键词: 纤维素; 壳聚糖; 絮凝; 合成方法

1 引言

我国是一个水资源比较短缺的国家, 自上世纪八十年代以来, 随着我国国民经济的快速发展, 用水量也是急速增加。尤其是现代工业的飞速发展, 随之而来的还有环境污染问题, 尤其是水环境的污染, 已经成为制约我国经济发展的重要问题, 同时也是全球各国亟待解决的重大问题之一。各地方政府, 研究人员和环保爱好者都在努力寻觅解决治水问题的方案^[2]。其中, 絮凝沉降法由于其操作工艺简便、絮凝效果好、成本低等优点而被广泛应用。絮凝沉降法具有除去浊去藻, 除去废水中有机物、重金属等有毒物质、除去放射性物质和有害微生物等作用。

2 纤维素

2.1 纤维素分子特点

纤维素是以 β -(1,4) 糖苷键链接形成一种线性天然高分子, 立体结构呈现为规整的多毛细管状。因世界储量丰富、价格低廉、具有良好的生物降解能力和生物相容性等优点受到学术界的青睐。其表面含有大量的活性官能基团羟基 (-OH), 因而成为新一代新型材料的首要选择。由于很多氢键连接在一起形成的网络结构, 使其与化学试剂在化学反应过程中不能有效地接触, 使纤维素的溶解很困难, 限制纤维素在很多领域的发展^[2]。

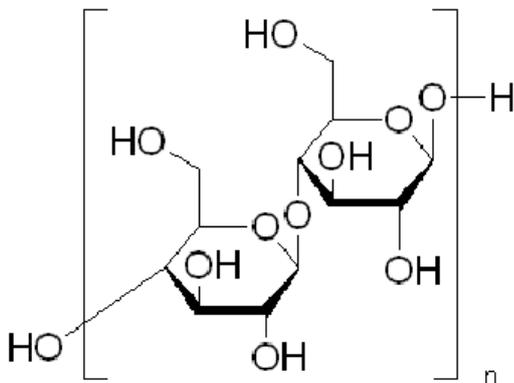


图1 纤维素分子结构图

2.2 纤维素溶解办法

2.2.1 直接法

NMMO 溶解法 N-甲基氧化吗啉 (NMMO) 是一种

很好的溶解纤维素的化学试剂。但是其溶解纤维素的条件比较苛刻, 因为它能同时与溶液中的水和纤维素形成氢键, 更易与水形成氢键。在 70-100℃ 下, NMMO 的结晶结构可以被破坏, 使其可以与纤维素进行混合, 变得具有一定的流动性。

2.2.2 间接法

氨基甲酸酯法: 该方法由德国科学家 HPFink 提出, 与黏胶法相似, 但它比较环保, 不排放有毒气体 (H_2S 和 CS_2)、含锌化合物和含硫化合物等废水。其机理是纤维素与在高温的尿素溶液中反应生成纤维素氨基甲酸酯, 再用 NaOH 溶液溶解对氨基甲酸酯进行溶解。此溶解方法成本更低、环境友好。

3 全降解絮凝剂

3.1 絮凝机理

由于不同的废水中污染物不尽相同, 故而絮凝剂对不同的废水污染物具有不同的作用方式, 絮凝作用的机理也不同。目前主要有电荷中和机理, 吸附架桥机理。

电荷中和: 电中和吸附凝聚作用指的是废水中的悬浮颗粒跟带异电性的颗粒吸附凝聚在一起, 导致整个体系中电位降低, 减少颗粒之间的静电排斥力, 将破坏溶液的稳定性, 使悬浮颗粒脱稳凝聚, 沉降下来。当处理废水, 优化絮凝剂用量时, 溶液中最理想的 Zeta 电位接近于 0, 过高或者过低, 都将导致溶液中悬浮颗粒之间的静电排斥力变大, 使它们重新稳定。

吸附架桥机理: 废水中的胶体颗粒在氢键、范德华力和静电引力等作用下与絮凝剂吸附在一起, 凝聚成较大的絮体, 这在絮凝的过程中主要是吸附架桥机理。

3.2 阴离子型纤维素基絮凝剂的制备

Rojsthisak 等人将玉米纤维素先加入 95% 的乙醇中, 随后加入到 45% 的氢氧化钠溶液中, 在室温下快速搅拌一段时间。先用冰醋酸中和溶液中的碱性, 再加入氯乙酸并在室温下搅拌, 然后放入一定温度的水浴锅中反应。用索式提取器和 80% 的乙醇过滤、提纯最终产品 (CMC) 4h。通过改变氯乙酸与纤维素的反应时间和碱浸泡时间, 产物的取代度范围为 0.51-0.82。通过红外检测, 证明纤维素上的 C_2 、 C_3 、 C_6 上的羟基都有被 CH_2COO^- 取代。

3.3 阳离子型纤维素基絮凝剂的制备

Song 等将纸浆溶于 NaOH/urea 溶液体系中, 得到均相溶液, 与季铵盐 CTA 发生阳离子化反应反应。此实验通过改变 CTA 与纤维素的质量比、反应温度和反应时间制得了一系列不同取代度的阳离子型纤维素。

3.4 絮凝剂的应用

絮凝剂的作用絮凝剂作为一种极其重要的水处理药剂, 它的使用量已经达到水处理药剂总量的 3/4。它能有效地祛除液体中不容易沉降的胶体和悬浮物颗粒, 从而达到提高水质的效果。在废水处理领域, 絮凝剂可以作为强化固液分离的手段工序, 絮凝剂可用于强化废水的初次沉淀、浮选处理及活性污泥的二次沉淀, 亦可用于废水的三级处理或深度处理。

4 壳聚糖分子特点

壳聚糖是由甲壳素脱乙酰基得到的一种白色固体粉末, 含量仅次于纤维素, 具有良好的吸附功能、生物降解能力、无毒等特性。除此之外, 壳聚糖还具有如下优点: ①氨基和羟基极易改性; ②易酸化制备成盐; ③可以导入羟基等等从而形成各种功能化壳聚糖聚合物。人们在之前已经对天然高分子有广泛的研究, 但主要集中在医药科学、水处理、农药、纺丝制备高强度的纤维素纳米复合纤维、复合成膜、染料吸附等领域的应用。

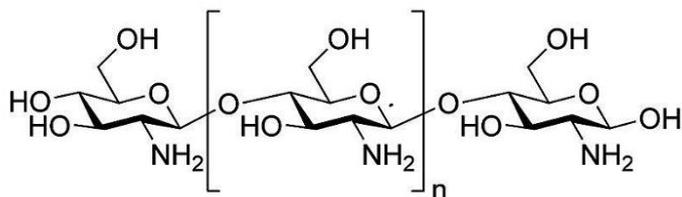


图 2 壳聚糖分子结构图

5 壳聚糖基离子凝胶

5.1 离子凝胶

离子液体不仅具有良好溶解性、无污染, 由正负离子组成, 且室温下呈为液态的一系列有机盐。离子凝胶是一种具有三维网络结构的凝胶聚合物电解质, 将离子液体引入连续固态相基体中进行固化交联从而封存在凝胶体系, 避免了液态电解质因流动易泄露而引发的安全事故, 提高了电池的高效性、安全性、稳定性, 并且还易加工成型, 在较宽的温度和电化学窗口内稳定存在等优点。

5.2 合成方法

5.2.1 物理交联

由物理交联: 氢键、疏水性、静电相互作用或分子之间相互作用力等形成的凝胶聚合物电解质存在一些缺点, 如: 不稳定、分子之间相互作用力会随着温度升高或长时间放置逐渐减弱。

5.2.2 化学交联

化学交联得到的凝胶聚合物电解质具有化学结构, 稳定性好, 温度和时间对其影响小, 且高离子电导率、机械性能良好, 因此, 研究预计将在锂离子电池得到良

好的应用。目前采用化学交联的方法已经制备出了一些具有高电率的离子凝胶电解质。

5.2.3 离子凝胶应用

5.2.3.1 组织工程

水凝胶尤其是天然高分子水凝胶经常用在组织工程支架材料, 组织工程软骨修复等领域, 组织工程支架按其塑性的特点可分为预塑型和可注射型支架材料。可注射型凝胶一般通过原位化学聚合或溶胶凝胶相转变法制备, 水凝胶在注射之前呈流动状态溶液, 一旦注射进入人体之后, 迅速形成凝胶。在注射之后凝胶化有很多的优点, 一方面可以最大程度降低患者的痛苦, 同时可以携带一些具有生物活性的细胞或分子。但可注射性水凝胶的材料力学强度较差, 一般只能用作软组织、伤口愈合的修复。

5.2.3.2 吸附作用

许多合成染料应用在纺织、印刷、以及石油产品添加剂中也对有机体有严重的危害。处理工业废水中的金属离子有很多种方法, 包括物理、化学、生物等, 近年来基于多糖吸附剂处理水体污染物的研究受到了广泛的关注, 因为诸如纤维素、壳聚糖等天然高分子材料的凝胶类吸附剂, 它们不仅广泛、价格低廉, 而且凝胶吸附剂的污水处理量大, 有些可以循环使用, 具有不可媲美的性能。

5.2.3.3 药物缓释材料

智能型水凝胶 (Smart-Hydrogel) 具有的环境敏感性使其被广泛用作药物载体, 实现对药物的控释。其中, 温度敏感型水凝胶和 pH 敏感型水凝胶是药物控释领域应用最为广泛的智能型水凝胶。

6 展望

随着我国经济的飞速发展, 再也不能以污染环境来换取经济的发展, 环境问题也越来越受到重视, 尤其是水环境污染, 传统的絮凝剂对环境的二次污染问题越来越突出, 寻找一种无毒、高效的、可持续发展的“绿色絮凝剂”, 这一课题应运而生。不但保证高效的絮凝性能, 而且其环境友好的性能更能使其得到越来越多的关注和推广。离子凝胶作为一种新型的凝胶聚合物电解质, 不仅具备离子电导率高、安全性高等优点, 还赋予聚合物电池轻薄化、形状可变等特点, 因而在组、吸附和药物释放等方面有广泛应用。

参考文献:

- [1] 于长顺, 刘晓畅, 许绚丽, 等. 离子液体及其研究应用进展 [J]. 大连工业大学学报, 2012, 31(2): 127-131.
- [2] 代克化, 毛景, 翟玉春. 凝胶燃烧法合成 5V 级正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 及其高倍率放电性能 [J]. 物理化学学报, 2010(08): 86-90.

作者简介:

刘俊池 (2000-), 男, 籍贯: 黑龙江省佳木斯市, 民族: 汉, 学历: 本科在读, 专业: 化学 (师范), 研究方向: 有机化学。