

壳聚糖交联接枝改性研究进展

赵 瑞^{1,2}, 郑欣钰^{1,2}, 任 杰^{1,2}, 唐晓旻^{1,2}, 龙 雨³, 郑怀礼^{1,2*}

(1. 重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400045; 2. 重庆市水处理混凝剂工程技术研究中心, 重庆 400045; 3. 重庆科技学院化学化工学院, 重庆 401331)

摘要:壳聚糖是一种新型低成本、环保的天然高分子材料,具有无毒性、生物相容性和生物降解性,因此在水处理领域具有较好的应用前景。但壳聚糖也具有酸溶性、机械强度低、官能团数量有限、水处理效果不佳等缺点,故壳聚糖一般需要进行改性处理。本文介绍了壳聚糖化学改性方法中交联和接枝的最新研究进展。交联能够改善壳聚糖的酸溶性缺点,常用的交联剂包括戊二醛、环氧氯丙烷、乙二醇二缩水甘油醚、三聚磷酸盐等;针对壳聚糖水处理效果差的缺点采用接枝法。接枝的官能团包括氨基、羧基、烷基等,但小分子单体的官能团数量有限,可采用聚合物接枝来大幅度提高水处理的效果。聚合物接枝是一种较新,成本低,能够大量引入官能团的改性方法,具有广阔的研究前景。

关键词:壳聚糖; 改性; 交联; 接枝; 戊二醛; 聚合物接枝

引言

壳聚糖(Chitosan,简称 CTS)是一种低成本、环保的天然高分子材料,是自然界中最丰富的自然氨基多糖甲壳素在碱性条件下脱乙酰化的产物^[1]。甲壳素主要产生于虾蟹等甲壳动物的外壳中,是世界上仅次于纤维素的天然高分子材料,其含量丰富^[2],价格低廉,因此壳聚糖的开发利用具有广阔的前景。脱乙酰度(DD)和分子量(MW)是壳聚糖的两个重要的性能指标,脱乙酰化度 55% 以上的甲壳素称为壳聚糖^[3]。壳聚糖的分子量对其物理机械性能,如成膜性、成纤性与强度,有重要影响。

壳聚糖分子链上含有大量自由的氨基($-\text{NH}_2$)、羟基($-\text{OH}$)、N-乙酰($-\text{CO}-\text{NH}_2$)等多种反应官能基团。在中性溶液中,这些功能基团可以作为活性基团络合各种重金属离子、有机污染物和合成物表面活性剂,通过疏水结合和络合效应将污染物去除。目前,在去除重金属和染料的吸附剂中,壳聚糖及其衍生物是一种有效的高性能吸附剂。壳聚糖生物聚合物具有非毒性、亲水性、生物相容性、生物降解性^[4, 5]等特点,因此壳聚糖在水处理领域有较好的应用前景。

壳聚糖分子链上的羟基和氨基排列规整,因此分子内和分子间有强大的氢键作用,导致壳聚糖在中性或碱性条件下不易溶解,在酸性条件下才溶解。壳聚糖的酸溶性和官能团数量有限的缺点限制了它在水处理中的广泛使用,因此,需要对壳聚糖进行改性处理^[6]。

壳聚糖多氨基和羟基的化学结构决定了其改性方法的多样性^[7]。目前已经有多种方法用于壳聚糖的改性,其主要目标是改善其机械性能、溶解性、稳定性及提高对目标污染物的去除效果^[8]。改性方法有交联、接枝、烷基化^[9]、酯化等。其中,交联和接枝是被广泛应用的壳聚糖改性方法。改性后的壳聚糖可以有不同的形态,如球状、片状、薄膜状等。壳聚糖分子结构式如图 1 所示^[10]。

壳聚糖的脱乙酰度和分子量对交联和接枝具有重要的影响^[11]。脱乙酰度说明了壳聚糖(CS)中游离

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.05.006

收稿:2018-04-05;修回:2019-02-19;

基金项目:国家自然科学基金(21677020),重庆市博士后科研项目(Xm2017035),重庆市重点产业共性关键技术创新专项重点研发项目(cstc2017zdcy-zdyfX0015);

作者简介:赵瑞(1996-),女,硕士研究生,主要从事改性壳聚糖在水处理中的应用研究。E-mail:864361353@qq.com;郑欣钰,女,博士研究生,主要从事改性壳聚糖在水处理中的应用研究。E-mail:476997882@qq.com;

* 通讯联系人:郑怀礼,男,教授,博士生导师,从事水处理混凝剂方面的研究。E-mail:zh16512@126.com.

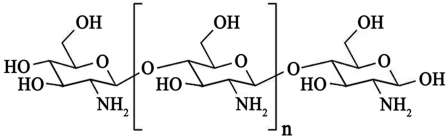


图 1 壳聚糖的分子结构式

Figure 1 The chemical structure of chitosan

氨基的含量,壳聚糖的脱乙酰度越高,表明醛基转化为氨基越多。在交联过程中,交联剂主要是与氨基或者羟基离子交联。即壳聚糖的脱乙酰度越高,有更多的交联位点,其共价交联程度越高。研究表明,壳聚糖微球的交联度与壳聚糖的脱乙酰度密切相关^[12, 13]。

壳聚糖的相对分子量与接枝率有关。不同分子量的壳聚糖有不同性能,分子量小的壳聚糖,特别是低聚壳聚糖在物理化学性能方面优于大分子量的壳聚糖^[14]。庄金娟等^[15]选用不同相对分子质量的壳聚糖进行研究,发现当选用的壳聚糖相对分子质量由 2.0×10^5 升至 6.0×10^5 时,生成的产物接枝率相应地从 33.2% 升至 79.8%;有学者在壳聚糖与聚乳酸接枝共聚的研究中,选择分子量为 5K、8K、10K 的三种壳聚糖(CS),合成壳聚糖-聚乳酸接枝共聚物(CS-g-PLA)。通过¹H-NMR 表征,以每 100 个壳聚糖单元接枝的聚乙酸(PLA)链段数(DS)为观测指标,发现由分子量为 8K 的壳聚糖得到的接枝共聚物的 DS 最高。CS 分子量对接枝反应的影响显著^[16]。

1 壳聚糖的交联改性

壳聚糖分子链上存在大量氨基和羟基官能团,因此能够通过静电吸引或者螯合作用吸附重金属或其它物质。对于壳聚糖及其衍生物来说,pH 是影响水处理效果不可忽略的因素。壳聚糖的氨基容易在低 pH 条件下电离,并通过静电作用吸引阴离子污染物。但在 pH 低于 5 的条件下,壳聚糖变成凝胶状,这极大地限制了壳聚糖的推广应用^[17]。针对壳聚糖酸溶性缺点,通常采用交联法进行改性。

在交联反应中,壳聚糖分子链先与交联剂生成中间产物,然后在一定的条件下生成壳聚糖的网状结构^[18~20],增加了其机械稳定性以及在酸性条件下的化学稳定性^[21]。常用的交联剂有戊二醛^[22]、环氧氯丙烷、乙二醇二环氧甘油醚和三聚磷酸盐。

壳聚糖经过交联改性后,提高了壳聚糖的结晶度、疏水性和机械性能,降低了溶胀性^[23]。易于从水中分离。

1.1 采用戊二醛(GLA)交联改性

戊二醛是一种常用的交联剂,与壳聚糖中的氨基反应生成亚胺键,该反应可以在温和的条件下直接在水介质中进行。

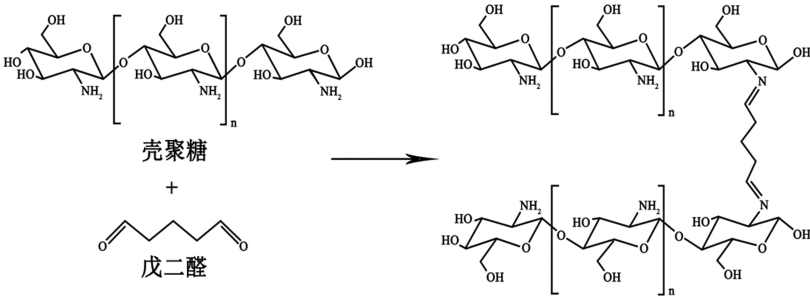


图 2 壳聚糖与戊二醛的交联反应示意图

Figure 2 The crosslinking reaction diagram of chitosan and glutaraldehyde

壳聚糖与戊二醛的交联反应示意图如图 2^[24]所示。Nagireddi 等^[24]将戊二醛直接与盐酸溶解的壳聚糖溶液混合,制得壳聚糖凝胶(GCC),用于吸附水中的 Pd(II)。在 pH 为 8,吸附剂用量为 8.3 mg,吸附时间为 300 min 时,对 Pd(II)的吸附容量为 166.67 mg/g,该凝胶对 Pd(II)有较好的吸附效果。

羧甲基壳聚糖是壳聚糖经过接枝羧基改性后的产物,羧甲基壳聚糖具有良好的水溶性和生物相容性。Luo 等^[25]采用戊二醛交联羧甲基壳聚糖,合成壳聚糖凝胶(CCMCH),用于吸附水中 Co(II)。该凝胶对 Co(II)的最大吸附容量为 72.84 mg/g。研究表明,CCMCH 可以有效去除 Co(II)。

当前磁性纳米 Fe₃O₄ 颗粒在吸附剂的制备中广泛采用,经磁改性的吸附剂可以快速地实现固液分离,有利于废水中重金属的回收。Cui 等^[26]将戊二醛交联磁性壳聚糖,然后采用氨基硫脲改性制得新型吸附剂,用于水中 Cu(II)的吸附。将氨基硫脲接枝到磁性壳聚糖上可以引入更多的氮和硫结合位点,通过与重金属离子的配位反应,提高吸附容量。该吸附剂对 Cu(II)的最大吸附容量为 256.62 mg/ g,经过五次循环吸附后,其吸附效果仍稳定良好。

Ge 等^[27]运用 Pd(II)金属模板法将聚丙烯酸接枝壳聚糖,后以戊二醛为交联剂制得纳米吸附剂(PAACS),用于水中 Pd(II)的吸附。PAACS 具有高吸附性和金属离子选择性。实验结果显示,在 pH 为 5 时,达到最大吸附容量 734.4 mg/g,对水中 Pd(II)的去除有显著效果。

对于粉末和片状吸附剂来说,壳聚糖多孔气凝胶具有吸附性能强、分离简单、环境友好等优点。交联反应会损失吸附官能团,交联度低的壳聚糖具有更高的吸附容量,而由冷冻干燥工艺得到的壳聚糖气凝胶交联度较低。Li 等^[28]采用戊二醛交联壳聚糖,选用冷冻干燥工艺制得壳聚糖气凝胶,将其用于水中 Cu(II)的吸附,此吸附剂对 Cu(II)的吸附容量较高。

表 1 戊二醛交联壳聚糖的金属离子的去除效果						
Table 1 The removal effect of metal ions of glutaraldehyde cross-linking chitosan						
吸附剂	金属离子	吸附容量/(mg·g ⁻¹)	吸附等温模型	吸附动力学	吸附作用官能团	参考文献
壳聚糖凝胶 GCC	Pd(II)	166.67	朗格缪尔	伪二级	氨基	24
羧甲基壳聚糖凝胶(CCMCH)	Co(II)	72.84	朗格缪尔	伪二级	氨基,羧基,羟基	25
羧甲基壳聚糖树脂(CCMCR)	Co(II)	60.03	朗格缪尔	伪二级	氨基,羧基,羟基	25
氨基硫脲接枝戊二醛交联磁性壳聚糖 TSC-Fe3O4/CTS	Cu(II)	256.62	朗格缪尔	伪二级	氨基,硫基	26
聚丙烯酸接枝戊二醛交联纳米壳聚糖 PAACS	Pb(II)	734.4	朗格缪尔	伪二级	氨基	27
壳聚糖气凝胶	Cu(II)	35.08	朗格缪尔		氨基,羟基	28

1.2 采用环氧氯丙烷(ECH)交联改性

环氧氯丙烷(氯甲氧氯氧基,C₃H₅ClO,ECH)是一种丰富的化学中间体^[29],应用于许多领域。环氧氯丙烷(ECH)是单官能团交联剂,能与碳原子相连的羟基形成共价键^[30]。交联过程中,ECH 与壳聚糖的羟基结合,而与起主要吸附作用的氨基吸附位点没有反应^[29],因此在后续的吸附过程中,因交联过程中氨基没有被占用,有更多的位点与污染物结合,即经 ECH 交联改性后的壳聚糖的吸附性能更好。

如图 3 所示,Gutha 等^[30]用环氧氯丙烷交联壳聚糖,随后用噻吩-2-甲醛对交联产物进行改性,制得壳聚糖改性吸附剂 m-ECCSB,用于水中的重金属 Cu(II)吸附。当温度为 50 ℃,pH 为 6,接触时间为 60 min 时,达到最大吸附容量 123.10 mg/g。

Jawad 等^[31]采用直接浇筑法在玻璃板上制备环氧氯丙烷交联壳聚糖薄膜(CLCETF),用于水中染料活性橙 16 的吸附。在 27±2 ℃度下,最大吸附容量是 356.60 mg/g。此吸附剂制备采用模板固定法,不需要过滤操作,便捷有效。

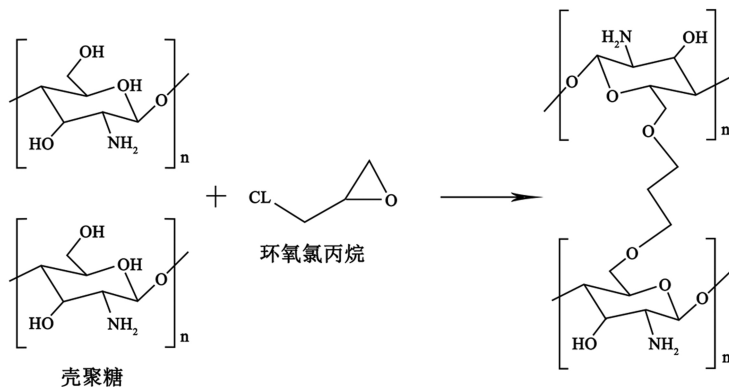


图 3 壳聚糖与环氧氯丙烷的交联反应示意图

Figure 3 The crosslinking reaction diagram of chitosan and epichlorohydrin

Liao 等^[25]采用环氧氯丙烷交联壳聚糖,并经三乙烯四胺改性制成壳聚糖吸附剂,用于水中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附。实验结果表明,此吸附剂的最大吸附容量可达到 59.51 mg/g 。经 5 次再生循环后,吸附剂仍具有良好的吸附效果。

1.3 采用乙二醇二缩水甘油醚 (EDGE) 交联改性

乙二醇二缩水甘油醚(EDGE)是分子两端具有环氧化物功能基团的化合物^[32]。Aqil 等^[33]将乙二醇二环氧甘油醚与壳聚糖交联,制得了复合纳米纤维膜。

Jing 等^[34]以乙二醇二缩水甘油醚为交联剂制备壳聚糖凝珠,用于水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附。乙二醇二缩水甘油醚作为交联剂可以产生适当的孔径,利于吸附金属离子。吸附过程表现出明显的 pH 敏感性,随着 pH 的升高,吸附容量下降;在 pH 为 3 时,对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附能力达到最大,吸附容量为 104.283 mg/g 。

Ngah 等^[35]将乙二醇二环氧甘油醚作为交联剂,以壳聚糖为模板,制得壳聚糖凝珠 Pb-ICB,用于水中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附。吸附符合朗格缪尔吸附等温模型,对水中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的最大吸附容量为 177.62 mg/g 。在 5 个吸附-解吸周期后,壳聚糖凝珠仍对 $\text{Pb}(\text{II})$ 有良好的吸附效果。Pb-ICB 是一种高效、高选择性的离子印迹生物吸附剂。

1.4 采用三聚磷酸盐改性

三聚磷酸盐(TPP)是一种多聚阴离子,可与阳离子壳聚糖发生静电作用。酸性溶液中,壳聚糖分子中的氨基被质子化,在加入三聚磷酸盐后,可通过静电吸引与阴离子三聚磷酸盐相互作用,形成离子交联网络,即壳聚糖-TPP 凝胶^[36]。

如图 4 所示,Ngah 等^[37]将经三聚磷酸盐交联壳聚糖制成壳聚糖-三聚磷酸盐颗粒(CTPP),用于水中 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的吸附。实验结果表明, $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的最大吸附容量分别为 57.33 mg/g 和 26.06 mg/g 。在二元金属吸附体系中,吸附剂对 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的选择性更高。

Mao 和 Chunxia 等^[38]采用三聚磷酸盐与壳聚糖交联,在交联前通过碱化处理保护氨基,将制得的吸附剂吸附水中的 $\text{Ag}(\text{I})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 。研究发现,碱化处理增加了对 $\text{Ag}(\text{I})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附,最大吸附容量分别为 82.9 mg/g 和 15.5 mg/g 。

Giraldo 等^[39]在低 pH 下与三聚磷酸盐交联得到的壳聚糖小球,制备出一种高密度的壳聚糖凝珠(CTPP),用于吸附采矿废水中的 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 和 $\text{Zn}(\text{II})$ 。pH 为 5,接触时间为 24 h 时,CTPP 颗粒对金属离子的吸附容量可分别达到 158 mg/g 、 55 mg/g 、 47 mg/g 和 47 mg/g ,对采矿废水中金属离子的总去除能力为 35.63 mg/g 。

交联改性提高了壳聚糖的机械性能,改善了其酸溶性的不足。但交联改性会减少壳聚糖主链中游离的氨基和羟基的数量,导致改性聚合物中主链的活性降低,吸附性能和吸附效率也随之降低^[40]。

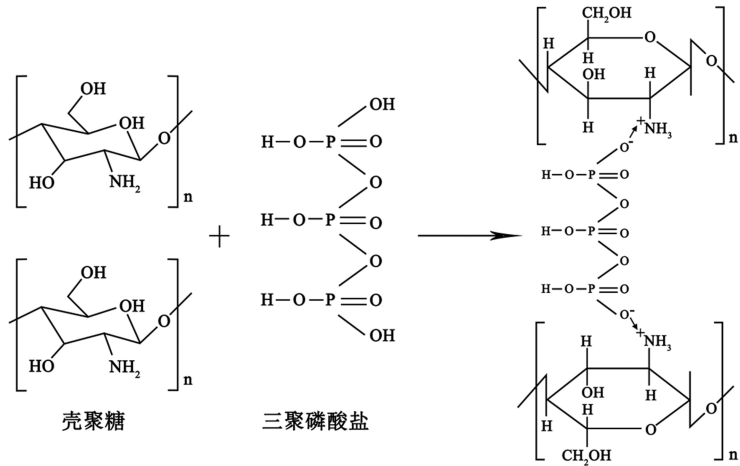


图 4 壳聚糖与三聚磷酸盐的交联反应示意图

Figure 4 The crosslinking reaction diagram of chitosan and tripolyphosphate

2 壳聚糖的接枝改性

壳聚糖分子链上的氨基和羟基可以作为吸附污染物的官能团,但这些官能团数量有限且针对某些目标污染物的吸附效果有限。因此,研究者开发了很多方法用于壳聚糖的改性以增加官能团的数量,提高对目标污染物的处理效果。研究发现,接枝改性不会影响壳聚糖作为吸附剂的粘附性、生物相容性和生物降解性,是一种常用的壳聚糖改性方法。

接枝的官能团包括羧基、氨基、硫醇、聚合物^[41~43]等。壳聚糖上的氨基等活性基团在引发剂或者辐射作用下产生自由基,与单体发生接枝共聚,引入新的官能团,完成接枝改性,提高壳聚糖的水处理效果^[2]。

2.1 接枝羧基改性

壳聚糖分子链上含有氨基和羟基官能团,接枝羧基改性后,可以得到水溶性的、含阴离子的两性壳聚糖衍生物,提高了壳聚糖的吸附性能^[44]。

Chao 等^[45]用四种苯酚衍生物:4-羟基苯甲酸(BA)、3,4-二羟基苯甲酸(DBA)、3,4-二羟基苯乙酸(PA)、氢咖啡酸(CA)接枝到壳聚糖分子链上,分别测定 4 种壳聚糖衍生物中羧基的最终含量(每千克壳聚糖的 mmol 羧基):DA 为 46.36,DBA 为 70.32,PA 为 106.44,CA 为 113.15。实验以阳离子染料结晶紫(CV)和俾斯麦棕(BB)为去除对象,结果发现 4 种壳聚糖衍生物均具有吸附阳离子染料的性质,由于羧基的引入,对两种染料的吸附容量均得到显著提高。

Kyzas 等^[46]用丁二酸酐(SUC)接枝壳聚糖合成壳聚糖改性物质(CSUC),用于吸附阳离子染料复卫红(YGL)和重金属离子锌 Zn(II)。通过接枝丁二酸酐,引入了大量的羧基官能团。改性后的壳聚糖 CSUC 对二元混合物的吸附都有明显提高,其中,对复卫红染料(YGL)的吸附从 431 mg/g 提高到 1401 mg/g,对 Zn(II)的吸附从 168 mg/g 提高到 290 mg/g。CSUC 的重复利用性能良好,可循环利用 40 次。

2.2 接枝氨基改性

Abbasian 等^[47]采用原位化学氧化聚合法将苯胺衍生物接枝到壳聚糖上,制得壳聚糖聚-N-乙基苯胺(CS-g-PNEANI),用于阴离子染料酸性红 2(AR4)和直接红 23(DR23)的去除。研究发现,当吸附温度为 25℃,pH 为 2,时间为 90 min 时,AR4 和 DR23 的最高吸附容量分别为 98 mg/g 和 112 mg/g。此吸附剂重复利用性能好,成本低,吸附效果好。

Huang 等^[48]以戊二醛为交联剂,乙二胺为接枝单体制得改性壳聚糖树脂(EMCMCR),用于吸附阴

离子染料曙红 Y。壳聚糖通过接枝乙二胺,引入了氨基官能团,提高了对阴离子染料的吸附效果。对曙红 Y 的最大吸附容量是 294.12 mg/g,远大于未改性的壳聚糖(对曙红 Y 的最大吸附容量为 170.65 mg/g),吸附性能良好。

Hu 等^[49]采用自由基引发接枝共聚法将乙二胺成功接枝到壳聚糖上,制得壳聚糖树脂(EMCMCR),将其用于吸附 Cr(VI)。通过接枝乙二胺引入了氨基,在 pH 为 2,6~10 min 后,达到吸附平衡。在 20 ℃ 和 40 ℃ 下对 Cr(VI)最大吸附容量为 51.813 mg/g 和 45.872 mg/g。改性后的吸附剂,吸附容量得到了很大提升,可以用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液解吸,是一种良好的铬离子的吸附剂。

2.3 接枝季铵盐改性

季铵盐具有位阻大、水合能力强等优点,将季铵盐接枝到壳聚糖分子上,可削弱壳聚糖分子内和分子间的氢键,提高壳聚糖衍生物的溶解性^[9]。

Li 等^[50]采用具有较强正电荷的季铵盐试剂 3-氯-2-羟丙基三甲基铵(CTA)接枝壳聚糖制得壳聚糖改性吸附剂,将其用于吸附两种阴离子污染物甲基橙(MO)六价铬 Cr(VI)。吸附实验结果表明,在 pH 为 5 时,对两种污染物的竞争吸附达到最优:对 MO 的吸附达到 2 mmol/g,对 Cr(VI)的吸附达到 1.2 mmol/g,吸附效果良好。

Yao 等^[51]以环氧氯丙烷为交联剂,以季铵盐试剂氰尿酸氯为接枝单体,制得磁性壳聚糖微球(QMCS),用于吸附水中的两种阴离子六价铬 Cr(VI)和磷 P(V)。批次实验表明,这种吸附剂对 P(V)和 Cr(VI)的最大吸附容量分别为 2.783 mmol/g 和 2.323 mmol/g,接枝季铵盐基团使其对 Cr(VI)的吸附容量提升了 5 倍。吸附饱和后的磁性吸附剂可以迅速分离,在 5 个再生循环后,仍保持良好的吸附性能。

Chen 等^[52]采用反相乳液法制得壳聚糖-四氧化三铁磁性微球,然后用氧化还原自由基引发法将三甲基烯丙基氯化铵接枝到壳聚糖磁性微球上,制得磁性壳聚糖吸附剂(CTS-g-PTMAAC)。该磁性吸附剂表面具有丰富的正电荷,可用于吸附水中的食黄 3,实验表明,该磁性吸附剂对染料的吸附具有 pH 敏感性,在 pH 4 左右吸附效果最佳,最大吸附容量可达到 0.75 mmol/g。经过高浓度碱溶液解吸后,该磁性吸附剂可以再生利用。

2.4 接枝聚合物改性

在壳聚糖上接枝小分子,引入的官能团数量是有限的,为了大量引入官能团,还可采用聚合物接枝。

Chatterjee 等^[53]用聚乙烯亚氨(PEI)为接枝单体,将制得的壳聚糖改性物质吸附活性黑 5(RB5)。首先,采用碱凝胶法分别将碱(CB)和十二烷基硫酸钠(CSB)与壳聚糖反应,然后再用 PEI 接枝改性,分别得到壳聚糖水凝胶颗粒 PEI-CB 和 PEI-CSB。CB 和 CSB 的对 RB5 的最大吸附容量分别为 201.90 mg/g 和 168.07 mg/g,而 PEI-CB 和 PEI-CSB 对 RB5 的最大吸附容量分别为 709.27 mg/g 和 413.23 mg/g,吸附容量得到极大提升。

Xu 等^[54]采用接枝聚合法,以甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(AMPS)和丙烯酸(AA)为接枝单体,通过热引发,合成聚合物接枝的壳聚糖磁性微球(GMMs)。将制得的聚磁性微球(GMMs)用于吸附阳离子染料亚甲基蓝,经接枝改性后的壳聚糖具有优良的阳离子吸附能力。当 pH 为 9,吸附温度为 25 ℃,最大吸附容量为 925.9 mg/g。因 GMMs 具有磁性,吸附后的磁性微球容易从水体中分离。

Zheng 等^[55]采用自由基聚合的方法将[2-(甲基丙烯氧基)乙基]三甲基氯化铵(DMC)接枝到壳聚糖磁性微球上,得到季铵盐改性壳聚糖微球(DMCPs)。将 DMCPs 用于吸附水中的 Cr(VI),发现其最大吸附容量为 153.85 mg/g。实验表明,吸附拟合朗格缪尔模型和伪二级动力学方程,负载 Cr(VI)的 DMCPs 可以很容易地分离和高效再生,在 5 次吸附-解吸循环后,仍具有良好的吸附能力。

通过接枝引入官能团是增加壳聚糖基吸附剂吸附容量的有效方法,其中聚合物接枝可以在壳聚糖分子链中引入大量的官能团,提高接枝效率,降低成本。

3 总结

本文总结了壳聚糖的两种化学改性方法——交联和接枝。交联改性是通过引入交联剂,如戊二醛、环氧氯丙烷、乙二醇二环氧甘油醚和三聚磷酸盐等,建立网状结构,提高壳聚糖的机械性能和抗酸性。接枝改性主要是通过引入官能团,提高壳聚糖对污染物的去除能力。通过接枝引入的官能团有氨基、羧基、季铵基等。由于接枝小分子单体引入的官能团有限,因此有学者采用聚合物接枝壳聚糖,聚合物接枝不仅能极大提高引入官能团的数量,还能显著地提高吸附速率。经交联和接枝改性后的壳聚糖吸附效果好,可重复利用,性能优良。壳聚糖的改性方法多样,还需进一步研究。总而言之,壳聚糖在水处理领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Wang J, Li W, Yu H, et al. *Int J Biol Macromol*, 2016, 88:333~344.
- [2] 余劲聪,侯昌萍,何舒雅等,土壤通报,2017,1: 250~256.
- [3] 钱芸. 不同类型壳聚糖复合水凝胶的制备与性能研究. 深圳:深圳大学硕士学位论文, 2016.
- [4] Zhu C, Liu F, Zhang Y, et al. *Chem Eng J*, 2016, 306: 579~587.
- [5] Chen Y, Li J, Li Q, et al. *Carbohydr Polym*, 2016, 143: 246~253.
- [6] Cui L, Xiong Z, Guo Y, et al. *Carbohydr Polym*, 2015, 132: 330~337.
- [7] Kaveeshwar A R, Sanders M, Ponnusamy S K, et al. *Polym Adv Technol*, 2018, 29(2): 961~969.
- [8] Vakili M, Rafatullah M, Salamatinia B, et al. *Carbohydr Polym*, 2014, 113: 115~130.
- [9] 王旭颖,董安康,林强,化学世界, 2010,6: 370~374.
- [10] Li Q, Sun X, Gu G, et al. *Mar Drugs*, 2018, 16(4): 107.
- [11] 刘玉飞. 生物可降解壳聚糖—聚乳酸接枝共聚物的制备、表征与性能研究. 上海:复旦大学, 2010.
- [12] 洪维为. 壳聚糖及其衍生物纳米粒的研究. 沈阳:沈阳药科大学, 2009.
- [13] Hsu S H, Shu W W, Tsai C L, et al. *J Polym Res*, 2004, 11(2):141~147.
- [14] Berger J, Reist M, Mayer J M, et al. *Eur J Pharm Biopharm*, 2004, 57(1): 19~34.
- [15] 庄金娟,王香梅.天津化工, 2011, 25(2):29~32.
- [16] 刘佩. 壳聚糖-聚乳酸接枝共聚物的制备、药物缓释及生物相容性研究. 上海:复旦大学, 2013.
- [17] Wen C, Guo Y, Huang Z, et al. *Environ Pollut Control*, 2017,41:3487~3497.
- [18] Kong A, He B, Liu G, et al. *Polym Adv Technol*, 2018, 29(1): 285~293.
- [19] Ruan C, Strømme M, Lindh J. *Carbohydr Polym*, 2018, 181: 200~207.
- [20] 朱丹丹,周启星. 农业环境科学学报, 2018, 8: 1551~1564.
- [21] Ruan C, Strømme M, Lindh J. *Carbohydr Polym*, 2018, 181: 200~207.
- [22] Mirzaei E B, Ramazani A S A, Shafiee M, et al. *Int J Polym Mater*, 2013, 62,11: 605~611.
- [23] Gupta K C, Jabrail F H. *Polym Adv Technol*, 2008, 19, 5: 432~441.
- [24] Nagireddi S, Katiyar V, Uppaluri R. *Int J Biol Macromol*, 2017, 94: 72~84.
- [25] Wenqiang Luo Z B A Y. *New J Chem*, 2017,41:3349~3487.
- [26] Cui J, Niu C, Wang X, et al. *J Appl Polym Sci*, 2017, 10:44528.
- [27] Ge H, Hua T, Chen X. *J Hazard Mater*, 2016, 308: 225~232.
- [28] Li A, Lin R, Lin C, et al. *Carbohydr Polym*, 2016, 148: 272~280.
- [29] Kyaw T T, Wint K S, Naing K M. *International Conference on Biomedical Engineering and Technology*. 2011.
- [30] Gutha Y, Zhang Y, Zhang W, et al. *Int J Biol Macromol*, 2017, 97: 85~98.
- [31] Jawad A H, Azharul Islam M, Hameed B H. *Int J Biol Macromol*, 2017, 95: 743~749.
- [32] Ahmi R Z. *Asian J Chem*, 2016, 28: 2267~2271.
- [33] Aqil A, Tchemtchoua V T, Colige A, et al. *Clin Hemorheol Microcirc*, 2015, 60(1): 39~50.
- [34] Nitsae M, Madjid A, Hakim L, et al. *Chem Chem Technol*, 2016, 10(1): 105~113.
- [35] Jing Y, Yin N, Yu X. *Desalin, Water Treat*, 2015, 57(32): 15073~15082.
- [36] Gierszewska M, Ostrowska-Czubenko J. *Carbohydr Polym*, 2016, 153: 501~511.

- [37] Ngah W S W, Fatinathan S. J Environ Manage, 2010, 91(4): 958~969.
- [38] Mao C, Imtiaz S A, Zhang Y. J Appl Polym Sci, 2015, 132(43):42717.
- [39] Juan D, Giraldo B E L R. J Appl Polym Sci, 2017, 10: 45511~45520.
- [40] Mishima K, Du X, Sekiguchi S, et al. J Funct Biomater, 2017, 8: 51.
- [41] Yong S K, Bolan N, Lombi E, et al. Water Air Soil Pollut, 2013, 224:1720.
- [42] Bal A, özkahraman B, Acar I, et al. Desalin Water Treat, 2013, 52: 3246~3255.
- [43] Dragan E S, Cocarta A I, Dinu M V. Chem Eng J, 2014, 255: 659~669.
- [44] Liu B, Chen X, Zheng H, et al. Carbohydr Polym, 2018, 181: 327~336.
- [45] Chao A. Bioresour Technol, 2004, 91(2): 157~162.
- [46] Kyzas G Z, Siafaka P I, Pavlidou E G, et al. Chem Eng J, 2015, 259: 438~448.
- [47] Abbasian M, Jaymand M, Niroomand P, et al. Int J Biol Macromol, 2017, 95: 393~403.
- [48] Huang X, Bin J, Bu H, et al. Carbohydr Polym, 2011, 84(4): 1350~1356.
- [49] Hu X, Wang J, Liu Y, et al. J Hazard Mater, 2011, 185(1): 306~314.
- [50] Li K, Li P, Cai J, et al. Chemosphere, 2016, 154: 310~318.
- [51] Yao W, Rao P, Lo I M C, et al. J Environ Sci, 2014, 26(12): 2379~2386.
- [52] Chen Y, Geng J, Zhuang Y, et al. Carbohydr Polym, 2016, 152: 327~336.
- [53] Chatterjee S, Chatterjee T, Woo S H. Chem Eng J, 2011, 166(1): 168~175.
- [54] Xu B, Zheng C, Zheng H, et al. RSC Adv, 2017, 7(74): 47029~47037.
- [55] Zheng C, Zheng H, Wang Y, et al. Bioresour Technol, 2018, 267: 1~8.

Research Progress on the Modification of Chitosan by Cross-linking and Grafting

ZHAO Rui^{1,2}, ZHENG Xin-yu^{1,2}, REN Jie^{1,2}, TANG Xiao-min^{1,2}, LONG Yu³, ZHENG Huai-li^{1,2*}

(1. School of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China;

2. Chongqing Engineering Research Center of Water Treatment Coagulant Chongqing University,

Chongqing 400045, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering,

Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China)

Abstract: Chitosan is a kind of new low cost and environmental friendly natural polymer material, which has no toxicity, biocompatibility and biodegradability, so it has better application prospect in water treatment field. However, the chitosan has the disadvantages of acid solubility, low mechanical strength, limited number of functional groups, poor water treatment effect, etc., chitosan generally needs to be modified. In this paper, the latest research progress of cross-linking and grafting in chitosan chemical modification is introduced. Crosslinking can improve the acid solubility of chitosan, the commonly used crosslinked agents include glutaraldehyde, epichlorohydrin, ethylene glycol diglycidyl ether, tripolyphosphate, etc. The graft methods can be used for the poor treatment of chitosan. The functional groups of grafting include amino group, carboxyl group, alkyl group, etc., but the number of functional groups of grafted small monomers is limited, polymer grafting can be used to improve the performance of water treatment. Polymer grafting is a relatively new, low cost, modification method that can introduce a large number of functional groups and has a broad research perspective.

Key words: Chitosan; Modification; Cross-linking; Grafting; Glutaraldehyde; Polymer grafting