

壳聚糖研究*

(I) 壳聚糖在超滤材料的应用

李明春

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 研究壳聚糖制备超滤膜的膜条件及致孔剂的种类、含量对膜的结构和性能的影响。结果表明, 选择质量分数为7%的水溶性PEG(分子量为2 000)为致孔剂所制得膜的水通量和截留率最理想。

关键词 超滤材料, 壳聚糖膜, 致孔剂

分类号 O 636.1

膜分离技术在医学、医药、化工、环保、生物工程等领域起着重要作用。目前, 主要制膜材料有两类: 一类是天然高分子, 如纤维素膜; 另一类是合成高分子, 如聚砜、聚丙烯腈等。壳聚糖是甲壳素脱乙酰的产物, 甲壳素是自然界存贮量仅次于纤维素的第二大天然有机化合物, 它存在于节肢动物中⁽¹⁾。有关壳聚糖超滤膜的研究在国内尚未见报道, 在国外上有日本人开展这方面的工作。壳聚糖结构上含有一 NH_2 , 对于一些碱性蛋白质的分离更为有效, 它能减少分离物质在超滤膜上的吸附, 一定程度上减少浓差极化, 从而提高分离效率。因此, 壳聚糖是一种很有价值的制膜材料。

1 实验部分

1.1 仪器和药品

恒温水浴槽, 红外烘箱, 超滤器, 紫外分光光度计; 聚乙二醇(PEG-300, PEG-2 000)(AR级), 乙酸(AR级), 牛血清白蛋白(BR级, 分子量为68 000), 虾壳(市售)。

1.2 壳聚糖的制备

甲壳素的提取工艺流程: 原料(虾壳)经清洗、酸处理、碱处理、脱色、漂白、干燥而成为成品。壳聚糖制备甲壳素是在质量分数为50%的NaOH, 130℃和5 h条件下经脱乙酰化反应得到。所制得的壳聚糖脱乙酰度⁽²⁾为90%左右, 分子量约30万。

1.3 水通量及截留率的测定⁽³⁾

一定的压力下, 在超滤器上单位时间内流过单位有效面积的纯水体积为水通量 $F_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\text{L} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$); 于一定的压力下, 在超滤器上用质量分数0.1%的牛血清白蛋白溶液进行测试,

* 本文1995-11-23收到; 福建省自然科学基金资助项目

收集其通过液,然后在分光光度计上测量原液吸光度 A_1 及透过液的吸光度 A_2 ,代入下式计算其截留率 $R(\%) = (1 - A_2/A_1) \times 100$.

2 结果与讨论

2.1 成膜条件的研究

(1) 不同的乙酸质量分数对成膜的影响. 在壳聚糖质量分数 w_c 为 5%, 红外干燥时间 t_f 为 15 min, 脱模剂 NaOH 的质量分数 w_{NaOH} 为 5% 下进行了不同壳聚糖质量分数对成膜性的影响实验(表 1). 结果表明,当酸度较小时,壳聚糖溶解时间长,且不易完全溶解;随着酸度增大,壳聚糖溶解度提高,但成膜性能却差,这可能是因为酸度过大引起壳聚糖的降解,导致其膜性能变脆. 最佳的乙酸的质量分数 $w_{乙酸}$ 为 2%.

表 1 不同乙酸质量分数对成膜性的影响

$w_{乙酸}/(\%)$	0.5	5.0	10.0	25.0	50.0
$t_{溶}/min$	难以完全溶解	30	18	15	10
成膜情况	—	性韧	性韧	性脆	很脆

(2) 壳聚糖质量分数对成膜性的影响. 在 $w_{乙酸}$ 为 2%, t_f 为 15 min, w_{NaOH} 为 5% 下进行了不同壳聚糖质量分数对成膜性的影响实验(表 2). 结果表明, w_c 在 5%~7% 的范围内成膜性较好.

表 2 壳聚糖质量分数对成膜性的影响

$w_c/(\%)$	1.5	3.0	5.0	7.0	10.0	15.0
成膜情况	太稀, 不成膜	太稀, 不成膜	成膜性好	成膜性好	太浓, 膜难均匀, 气泡难去除	太浓, 膜难均匀, 气泡难去除

(3) 干燥时间对成膜性的影响. 在 w_c 为 5%, $w_{乙酸}$ 为 2%, w_{NaOH} 为 5% 下进行干燥时间对成膜性的影响实验(表 3). 结果表明,由于干燥时间不够,形成的膜含有大量的水,浸碱之后虽

表 3 干燥时间对成膜性的影响

t_f/min	5	10	15	20	30
成膜情况	性脆, 易脱模	较脆, 易脱模	性韧, 易脱模	性韧, 脱模时间长	性韧, 不易脱模

易脱模,但所形成的膜机械强度差,极难形成完整的膜;干燥时间过长,水分挥发过度,其韧性较好,但易与玻璃板粘着,难以脱模,也不易形成完整的膜. 故选择 t_f 为 15 min 为宜.

(4) 不同脱模剂质量分数对成膜性的影响. 在 w_c 为 5%, $w_{乙酸}$ 为 2%, t_f 为 15 min 下进行不同脱模剂质量分数对成膜性的影响实验(表 4). 结果表明, w_{NaOH} 在 3%~5% 范围内脱模情况较好.

表 4 不同脱模剂质量分数对成膜性的影响

$w_{NaOH}/(\%)$	0.5	1.0	3.0	5.0	10.0
成膜情况	不易脱模, 膜易脆	不易脱模, 膜易脆	易脱模, 膜表面平整	易脱模, 膜表面平整	易脱模, 膜表面不均匀

经上述实验,确定了最佳成膜条件,即将壳聚糖溶解于质量分数为 2% 的乙酸溶液中,配成质量分数为 5% 的壳聚糖乙酸水溶液,浇在玻璃板上,让其自然流延成膜,在 t_f 15 min,再置于 w_{NaOH} 5% 的 NaOH 脱模液中浸泡、水洗成膜. 经测定膜的厚度在 200~250 μm 之间.

2.2 致孔剂的种类和用量对膜性能的影响

(1) 致孔剂的种类对膜性能的影响. 在压力 P 为 1 000 Pa, 有效面积 S 为 19.5 cm^2 , t_f 为 5 min, 原液吸光度 A_1 为 1.013 下进行致孔剂种类对膜性能的影响实验(表 5).

表 5 致孔剂的种类对膜性能的影响^①

致孔剂	水 通 量		对牛血清白蛋白的截留率		膜厚 $\delta/\mu\text{m}$
	V/mL	$F/\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	A_2	$R/(\%)$	
纯壳聚糖膜	4.0	2.4	0	100	250
NaCl	5.2	3.2	0	100	250
PEG-300	7.0	4.3	0	100	245
PEG-2 000	52.0	31.8	0.132	87	230

① 致孔剂含量均为最佳值

NaCl 致孔剂的加入, 能够改变溶质和溶剂间的作用力, 使壳聚糖大分子间缠结并形成较大的网络结构导致微孔增大, 水通量比纯膜的水通量大. PEG 致孔剂与壳聚糖之间为不相容体系, 成膜后可经水处理而除去, 并在膜材料上留下微孔, 但其孔径的大小与致孔剂的分子量有关, 分子量越大, 孔径越大.

(2) 致孔剂用量对超滤膜性能的影响. (a) NaCl 致孔剂的用量 w_{NaCl} 对膜性能的影响. 条件同(1), 进行 NaCl 致孔剂用量对膜性能的影响实验(表 6). 尽管加入 NaCl 致孔剂后水通量

表 6 致孔用量对膜性能的影响

致孔剂用量 $w/(\%)$		水 通 量		对牛血清白蛋白的截留率		膜厚 $\varnothing/\mu\text{m}$
		V/mL	$F/\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	A_2	$R/(\%)$	
w_{NaCl}	0	4.0	2.3	0	100	25
	0.5	5.0	3.0	0	100	250
	1.0	5.1	3.1	0	100	250
	2.0	5.2	3.2	0	100	250
w_p	0	4.0	2.3	0	100	250
	2	4.5	2.8	0	100	225
	5	7.1	4.1	0	100	245
	7	5.5	3.4	0	100	210
	10	4.5	2.8	0	100	210
w'_p	0	4.0	2.3	0	100	250
	1	5.6	3.4	0	100	210
	3	12.6	7.7	0.060	94	230
	5	13.0	7.8	0.061	94	210
	7	52.0	31.9	0.132	87	230
	10	50.0	30.6	0.283	72	200
	20	7.0	4.1	0.243	76	200

有所提高, 但是由于少量 NaCl 添加剂对壳聚糖与乙酸溶液之间的作用力影响甚微, 所以微孔增大幅度不大, 水通量变化也不大. NaCl 添加过多会影响壳聚糖的溶解性. (b) PEG-300 致孔剂用量 w_p 对膜性能的影响. 条件同上, 进行 PEG-300 用量对膜性能的影响实验(表 6). 由表 6 可见, 随着致孔剂含量的增加, 膜的水通量逐渐增大, 至致孔剂质量分数为 5%, 即达到最大值. 致孔剂含量继续增加, 水通量反而下降, 而截留率几乎不变. 这是因为随着其含量增加, 粘度不断下降, 使盛开时溶剂的双扩散速度上升, 形成较疏松的膜结构, 水通量上升; 当质

量分数超过 5% 时,由于原液的凝胶化导致粘度上升,降低盛开时的双扩散速度,使膜结构紧出,水通量下降.而截留率几乎不变,可能是由于 PEG-300 分子量还太小,造成孔径较小,导致总体上水通量不大,大分子牛血清白蛋白全部截留.(c) PEG-2 000 用量 w' ,对膜性能的影响.条件同上,进行 PEG-2 000 用量对膜性能的影响实验(表 6).结果表明,当 PEG-2 000 致孔剂质量分数为 7% 时,其超滤膜的截留率虽有下降,但水通量已达到商品化水平.

扫描电镜照片(附图)也表明,所选择的致孔剂 PEG-2 000 是比较合适的,因为它能使膜形成的微孔结构中的支撑层形状指状结构,这与文[4]报道是一致的,这种结构常用来作超滤膜.



附图 含 7%PEG-2 000 超滤膜的
扫描电镜(SEM)照片

4 结论

选择 PEG-200 0 作为致孔剂,质量分数为 7%,在本实验所确定的最佳成膜条件下制备新型壳聚糖超滤膜,其性能已基本达到可应用水平.

参 考 文 献

- 1 严俊.甲壳素的化学和应用.化学通报,1984,(11):26~31
- 2 林瑞洵,蒋苏洪,张嘉珊.脱乙酰甲壳质脱乙酰度测定方法.广州化学,1992,(4):52~58
- 3 许其军,王彬芳,张慰盛.聚丙烯腈超滤膜成膜工艺的研究.化学世界,1992,(3):118~122
- 4 高以恒,叶凌碧.膜分离技术基础.北京:科学出版社,1989.142~156

Studies on Chitosan

(I) Application of Chitosan to Ultrafiltration Material

Li Mingchun

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract With respect to the preparation of ultrafiltration membrane from chitosan, a study is made on membrane forming conditions and effects of variety and content of pore-creating material on structure and performance of membrane. As shown by experimental results, the addition of 7% water soluble polyethylene glycol, i. e. PEG (MW=2 000) as pore-creating material will bring about a membrane with ideal water penetration capacity and entrapping rate.

Keywords ultrafiltration material, chitosan membrane, pore-creating material