



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116622101 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 29

(21) 申请号 202310903825.3

C08L 1/28 (2006.01)

(22) 申请日 2023.07.24

C08L 87/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116622101 A

(56) 对比文件

CN 101817932 A, 2010.09.01

CN 109261130 A, 2019.01.25

(43) 申请公布日 2023.08.22

CN 115634667 A, 2023.01.24

(73) 专利权人 常熟威怡科技有限公司

CN 115785341 A, 2023.03.14

地址 215500 江苏省苏州市常熟市新材料

US 2006142482 A1, 2006.06.29

产业园吉虞路8号

US 2006142483 A1, 2006.06.29

(72) 发明人 徐斌 孙占明

审查员 李爽娜

(74) 专利代理机构 广州万研知识产权代理事务

所(普通合伙) 44418

专利代理师 刘茂龙

(51) Int. Cl.

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

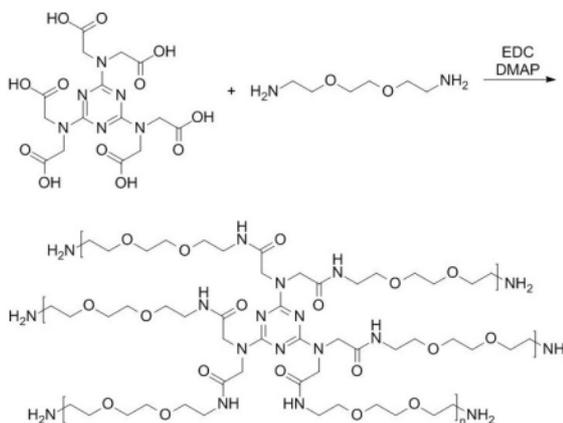
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

一种羧甲基纤维素交联微球的制备工艺

(57) 摘要

本发明涉及吸附材料技术领域,且公开了一种羧甲基纤维素交联微球的制备工艺,以2,4,6-二乙酸胺均三嗪和2,2'-(乙烯二氧)双(乙胺)作为聚合单体,得到新型的超支化端氨基超支化聚(胺-酯),以戊二醛作为交联剂,利用水溶性端氨基超支化聚(胺-酯)进行羧甲基纤维素进行交联改性,得到羧甲基纤维素交联微球具有更好的亲水性和水溶胀性,有利于提高纤维素微球的吸水率和吸附性能;同时纤维素交联微球中的羧基对铜、镉等金属离子有着很好的吸附螯合作用,氨基和三嗪结构中的氮原子对铜等金属离子也具有有良好的配位作用,从而提高了纤维素交联微球的吸附性能。



1. 一种羧甲基纤维素交联微球的制备工艺,包括由如下重量份数计的原料制备而成,100重量份羧甲基纤维素、60-200重量份的端氨基超支化聚(胺-酯)、16-28重量份的戊二醛,其特征在于:所述制备工艺为:

S1、向二甲亚砜中加入摩尔比例为1:3.5-5的2,4,6-二乙酸胺均三嗪和2,2'-(乙烯二氧)双(乙胺),搅拌溶解并升温至120-150℃,滴加1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐,搅拌并回流反应1-2h,然后加入4-二甲氨基吡啶,继续反应18-36h,反应后冷却、沉淀、过滤、洗涤,得到水溶性的端氨基超支化聚(胺-酯);

S2、向蒸馏水中加入羧甲基纤维素和端氨基超支化聚(胺-酯),搅拌溶解后滴加稀盐酸,然后加入戊二醛的水溶液并搅拌反应,反应后冷却,过滤,洗涤,得到羧甲基纤维素交联微球。

2. 根据权利要求1所述的羧甲基纤维素交联微球的制备工艺,其特征在于:所述S1中2,4,6-二乙酸胺均三嗪的制备工艺为:

S3、向浓度为25-32%的氢氧化钠水溶液加入到亚氨基二乙酸,搅拌溶解后在0-5℃下滴加含有三聚氯氰的丙酮溶液,搅拌30-60min,然后在20-35℃下搅拌反应2-3h,最后升温至80-90℃,搅拌并回流反应6-12h,反应后滴加盐酸溶液调节pH至2-3,减压蒸馏后将沉淀产物加入到乙醇中重结晶,得到2,4,6-二乙酸胺均三嗪。

3. 根据权利要求1所述的羧甲基纤维素交联微球的制备工艺,其特征在于:所述S1中1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐的用量为反应物总摩尔量的20-28%。

4. 根据权利要求1所述的羧甲基纤维素交联微球的制备工艺,其特征在于:所述S1中4-二甲氨基吡啶的用量为反应物总摩尔量的8-13%。

5. 根据权利要求1所述的羧甲基纤维素交联微球的制备工艺,其特征在于:所述S2中滴加稀盐酸调节溶液pH至3-4。

6. 根据权利要求1所述的羧甲基纤维素交联微球的制备工艺,其特征在于:所述S2中反应的温度为40-60℃,时间为3-6h。

一种羧甲基纤维素交联微球的制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及吸附材料技术领域,具体为一种羧甲基纤维素交联微球的制备工艺。

背景技术

[0002] 纤维素是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖,储量丰富,廉价易得,广泛应用吸水性材料、抗菌纤维、吸附材料等领域,近年来对纤维素的开发和功能化改性,拓展纤维素的应用范围是研究热点,如专利申请号为201510470356.6,名称为《一种负载双金属的海藻酸钠/羧甲基纤维素双功能微球吸附材料及其制备方法》,公开了将海藻酸钠和羧甲基纤维素制成复合溶胶;采用电喷装置将复合溶胶电喷于盛有的金属离子溶液中,制得的凝胶微球浸泡于氯化铝溶液中,并加入交联剂,制得负载了双金属的海藻酸钠/羧甲基纤维素双功能微球吸附材料,在化工、农业和环保等领域的水处理等方面具有良好的应用前景。

[0003] 超支化聚合物的支化点多,含有活性的末端官能团,制备工艺多样,在水处理吸附材料、增韧剂、复鞣剂等领域有着广阔的应用前景,如论文《超支化聚合物改性胶原纤维的制备及其吸附性能研究》报道了采用丙烯酸甲酯、二亚乙基三胺合成的端氨基超支化聚合物,然后对胶原纤维改性,得到端氨基和端羧基的超支化聚合物改性胶原纤维吸附材料,对染料和铬离子的吸附性能优良。本发明将合成新型的端氨基超支化聚(胺-酯),与羧甲基纤维素交联纤维微球,应用含铜、镉等金属废水的处理中。

发明内容

[0004] (一)解决的技术问题

[0005] 本发明提供了一种对金属离子吸附性能优异的羧甲基纤维素交联微球和制备工艺。

[0006] (二)技术方案

[0007] 一种羧甲基纤维素交联微球的制备工艺,包括由如下重量份数计的原料制备而成,100重量份数羧甲基纤维素、60-200重量份数的端氨基超支化聚(胺-酯)、16-28重量份的戊二醛,所述制备工艺为:

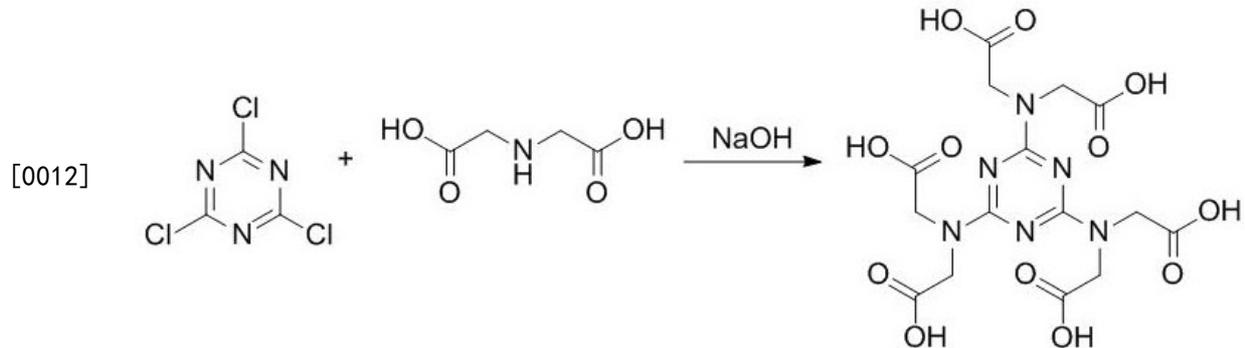
[0008] S1、向二甲亚砷中加入2,4,6-二乙酸胺均三嗪和2,2'-(乙烯二氧)双(乙胺),搅拌溶解并升温至120-150℃,滴加1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐,搅拌并回流反应1-2 h,然后加入4-二甲氨基吡啶,继续反应18-36 h,反应后冷却,加入乙醇沉淀,过滤溶剂,乙醇洗涤,得到水溶性的端氨基超支化聚(胺-酯)。

[0009] S2、向蒸馏水中加入羧甲基纤维素和端氨基超支化聚(胺-酯),搅拌溶解后滴加稀盐酸,然后加入戊二醛的水溶液并搅拌反应,反应后冷却,过滤,蒸馏水洗涤,得到羧甲基纤维素交联微球。

[0010] 优选的,所述S1中2,4,6-二乙酸胺均三嗪的制备工艺为:

[0011] S3、向浓度为25-32%的氢氧化钠水溶液加入到亚氨基二乙酸,搅拌溶解后在0-5℃下滴加含有三聚氯氰的丙酮溶液,搅拌30-60 min,然后在20-35℃下搅拌反应2-3 h,最

后升温至80-90 °C, 搅拌并回流反应6-12 h, 反应后滴加盐酸溶液调节pH至2-3, 减压蒸馏后将沉淀产物加入到乙醇中重结晶, 得到2,4,6-二乙酸胺均三嗪, 反应式为:



[0013] 优选的, 所述S1中2,4,6-二乙酸胺均三嗪和2,2'-(乙烯二氧)双(乙胺)的摩尔比例为1:3.5-5。

[0014] 优选的, 所述S1中1-乙基-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐的用量为反应物总摩尔量的20-28%。

[0015] 优选的, 所述S1中4-二甲氨基吡啶的用量为反应物总摩尔量的8-13%。

[0016] 优选的, 所述S2中滴加稀盐酸调节溶液pH至3-4。

[0017] 优选的, 所述S2中反应的温度为40-60 °C, 时间为3-6 h。

[0018] (三)有益的技术效果

[0019] 以亚氨基二乙酸和三聚氯氰反应生成的2,4,6-二乙酸胺均三嗪, 以及含有醚键的2,2'-(乙烯二氧)双(乙胺)作为聚合单体, 并控制反应单体的用量, 通过酰胺化反应, 得到新型的超支化端氨基超支化聚(胺-酯), 聚合物骨架中含有丰富的亲水性羧基和醚键, 提高了超支化聚(胺-酯)的亲水性和水溶性, 制备工艺简单, 反应条件温和。图2的超支化聚(胺-酯)HBP1红外光谱图中3264 cm^{-1} 处为端氨基-NH₂的收缩振动峰, 1617 cm^{-1} 处为酰胺键中-C=O的收缩振动峰, 1095 cm^{-1} 为醚键-C-O-的吸收峰, 904 cm^{-1} 处为三嗪环骨架的吸收振动峰。

[0020] 以戊二醛作为交联剂, 利用水溶性端氨基超支化聚(胺-酯)进行羧甲基纤维素进行交联改性, 图2的羧甲基纤维素交联微球CMC-HBP1红外光谱图中3248 cm^{-1} 处为-NH₂的收缩振动峰, 1620 cm^{-1} 处为酰胺键中-C=O的收缩振动峰, 1080 cm^{-1} 为醚键-C-O-的吸收峰, 909 cm^{-1} 处为三嗪环骨架的吸收振动峰。得到羧甲基纤维素交联微球具有更好的亲水性和水溶胀性, 有利于提高纤维素微球的吸水率和吸附性能; 同时交联微球中含有丰富的羧基、氨基官能团和三嗪结构, 羧基对铜、镉等金属离子有着很好的吸附螯合作用, 氨基和三嗪结构中的氮原子对铜等金属离子也具有有良好的配位作用, 从而提高了纤维素交联微球的吸附性能, 可以很好地应用在含铜、镉等金属废水处理中。

附图说明

[0021] 图1端氨基超支化聚(胺-酯)的制备工艺路线。

[0022] 图2端氨基超支化聚(胺-酯)HBP1和羧甲基纤维素交联微球CMC-HBP1的红外光谱图。

[0023] 图3是羧甲基纤维素交联微球CMC-HBP1扫描电镜图。

[0024] 图4是羧甲基纤维素交联微球对Cu²⁺等温吸附曲线。

[0025] 图5是羧甲基纤维素交联微球对Cd²⁺等温吸附曲线。

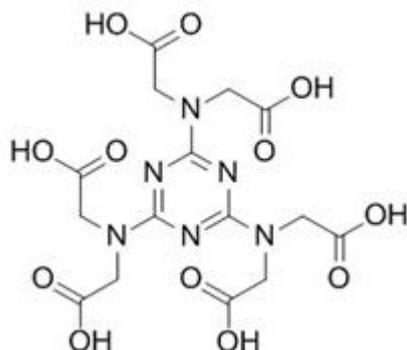
[0026] 图6是2,4,6-二乙酸胺均三嗪的核磁共振氢谱图。

具体实施方式

[0027] 羧甲基纤维素:型号:FH7000;粘度:7000-9000 mPa·s;纯度99.5%。

[0028] 实施例1

[0029] (1)向浓度为25%的氢氧化钠水溶液加入到10 mmol的亚氨基二乙酸,搅拌溶解后在5 °C下滴加含有3 mmol三聚氯氰的丙酮溶液,搅拌30min,然后在20 °C下搅拌反应2 h,最后升温至85 °C,搅拌并回流反应12 h,反应后滴加盐酸溶液调节pH至2,减压蒸馏后将沉淀产物加入到乙醇中重结晶,得到2,4,6-二乙酸胺均三嗪,结构式为



;说明书附图6显示:2,4,6-二乙酸胺均三嗪 ¹HNMR (400MHz,

CDC1₃):δ11.21(s, 6H), 4.29-4.02(m, 12H)。

[0030] (2)向二甲亚砜中加入10 mmol的2,4,6-二乙酸胺均三嗪和40 mmol的2,2'-(乙炔二氧)双(乙胺),搅拌溶解并升温至130 °C,滴加25%的1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐,搅拌并回流反应2 h,然后加入10%的4-二甲氨基吡啶,继续反应18 h,反应后冷却,加入乙醇沉淀,过滤溶剂,乙醇洗涤,得到水溶性的端氨基超支化聚(胺-酯)HBP1。

[0031] (3)向蒸馏水中加入5 g的羧甲基纤维素和3 g的端氨基超支化聚(胺-酯),搅拌溶解后滴加稀盐酸调节溶液pH至4,然后加入含有0.8 g戊二醛的水溶液,升温至60 °C并搅拌反应4 h,反应后冷却,过滤,蒸馏水洗涤,得到羧甲基纤维素交联微球CMC-HBP1。

[0032] 实施例2

[0033] (1)向浓度为32%的氢氧化钠水溶液加入到10 mmol的亚氨基二乙酸,搅拌溶解后在0 °C下滴加含有3 mmol三聚氯氰的丙酮溶液,搅拌45 min,然后在25 °C下搅拌反应3 h,最后升温至80 °C,搅拌并回流反应6 h,反应后滴加盐酸溶液调节pH至2,减压蒸馏后将沉淀产物加入到乙醇中重结晶,得到2,4,6-二乙酸胺均三嗪。

[0034] (2)向二甲亚砜中加入10 mmol的2,4,6-二乙酸胺均三嗪和35 mmol的2,2'-(乙炔二氧)双(乙胺),搅拌溶解并升温至120 °C,滴加20%的1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐,搅拌并回流反应2 h,然后加入8%的4-二甲氨基吡啶,继续反应18 h,反应后冷却,加入乙醇沉淀,过滤溶剂,乙醇洗涤,得到水溶性的端氨基超支化聚(胺-酯)。

[0035] (3)向蒸馏水中加入5 g的羧甲基纤维素和5 g的端氨基超支化聚(胺-酯),搅拌溶解后滴加稀盐酸调节溶液pH至3,然后加入含有1 g戊二醛的水溶液,升温至40 °C并搅拌反应6 h,反应后冷却,过滤,蒸馏水洗涤,得到羧甲基纤维素交联微球CMC-HBP2。

[0036] 实施例3

[0037] (1)向浓度为28%的氢氧化钠水溶液加入到10 mmol的亚氨基二乙酸,搅拌溶解后在0 °C下滴加含有3 mmol三聚氯氰的丙酮溶液,搅拌60min,然后在35 °C下搅拌反应2 h,最后升温至85 °C,搅拌并回流反应10 h,反应后滴加盐酸溶液调节pH至2,减压蒸馏后将沉淀产物加入到乙醇中重结晶,得到2,4,6-二乙酸胺均三嗪。

[0038] (2)向二甲亚砜中加入10 mmol的2,4,6-二乙酸胺均三嗪和40 mmol的2,2'-(乙烯二氧)双(乙胺),搅拌溶解并升温至130 °C,滴加25%的1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐,搅拌并回流反应2 h,然后加入10%的4-二甲氨基吡啶,继续反应24 h,反应后冷却,加入乙醇沉淀,过滤溶剂,乙醇洗涤,得到水溶性的端氨基超支化聚(胺-酯)。

[0039] (3)向蒸馏水中加入5 g的羧甲基纤维素和3-10 g的端氨基超支化聚(胺-酯),搅拌溶解后滴加稀盐酸调节溶液pH至3,然后加入含有0.8-1.4 g戊二醛的水溶液,升温至60 °C并搅拌反应4 h,反应后冷却,过滤,蒸馏水洗涤,得到羧甲基纤维素交联微球CMC-HBP3。

[0040] 实施例4

[0041] (1)向浓度为25%的氢氧化钠水溶液加入到10 mmol的亚氨基二乙酸,搅拌溶解后在5 °C下滴加含有3 mmol三聚氯氰的丙酮溶液,搅拌30min,然后在20 °C下搅拌反应3 h,最后升温至90 °C,搅拌并回流反应6 h,反应后滴加盐酸溶液调节pH至3,减压蒸馏后将沉淀产物加入到乙醇中重结晶,得到2,4,6-二乙酸胺均三嗪。

[0042] (2)向二甲亚砜中加入10 mmol的2,4,6-二乙酸胺均三嗪和50 mmol的2,2'-(乙烯二氧)双(乙胺),搅拌溶解并升温至150 °C,滴加28%的1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐,搅拌并回流反应1 h,然后加入13%的4-二甲氨基吡啶,继续反应36 h,反应后冷却,加入乙醇沉淀,过滤溶剂,乙醇洗涤,得到水溶性的端氨基超支化聚(胺-酯)。

[0043] (3)向蒸馏水中加入5 g的羧甲基纤维素和3-10 g的端氨基超支化聚(胺-酯),搅拌溶解后滴加稀盐酸调节溶液pH至4,然后加入含有1.4 g戊二醛的水溶液,升温至50 °C并搅拌反应3 h,反应后冷却,过滤,蒸馏水洗涤,得到羧甲基纤维素交联微球CMC-HBP4。

[0044] 以各实施例制备的羧甲基纤维素交联微球作为实验组,羧甲基纤维素CMC、以及实施例1制备的端氨基超支化聚(胺-酯)HBP作为对照组,进行吸附性能实验。分别称取500 mg的羧甲基纤维素交联微球、羧甲基纤维素、端氨基超支化聚(胺-酯)加入到1000 mL的硝酸铜溶液中, Cu^{2+} 浓度为50mg/L,控制溶液的pH为5,在室温下搅拌吸附6 h,在不同吸附时间下移取上层清液,通过原子吸收分光光度法检测 Cu^{2+} 的浓度,并计算吸附率W,

$$W = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\%, \text{ } C_0 \text{ 为 } \text{Cu}^{2+} \text{ 溶液初始浓度, } C \text{ 为吸附后 } \text{Cu}^{2+} \text{ 溶液浓度。}$$

[0045] 分别称取500 mg的羧甲基纤维素交联微球、羧甲基纤维素、端氨基超支化聚(胺-酯)加入到1000 mL的硝酸镉溶液中, Cd^{2+} 浓度为30mg/L,控制溶液pH为4,在室温下搅拌吸附5h,在不同吸附时间下移取上层清液,通过原子吸收分光光度法检测 Cd^{2+} 的浓度,并计算吸

$$\text{附率 } W, W = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\%, \text{ } C_0 \text{ 为 } \text{Cd}^{2+} \text{ 溶液初始浓度, } C \text{ 为吸附后 } \text{Cd}^{2+} \text{ 溶液浓度。}$$

[0046] 经过吸附性能测试,由说明书图4显示羧甲基纤维素交联微球对 Cu^{2+} 等温吸附曲线显示,实施例3制备的羧甲基纤维素交联微球CMC-HBP3对 Cu^{2+} 的吸附率最大达到99.2%,而羧甲基纤维素CMC对 Cu^{2+} 的吸附率为57.1%,端氨基超支化聚(胺-酯)HBP1对 Cu^{2+} 的吸附率为

75.6%。

[0047] 由说明书图5羧甲基纤维素交联微球对 Cd^{2+} 等温吸附曲线显示,实施例4制备的羧甲基纤维素交联微球CMC-HBP3对 Cd^{2+} 的吸附率最大达到97.1%,而羧甲基纤维素对 Cd^{2+} 的吸附率为46.3%,端氨基超支化聚(胺-酯)HBP1对 Cd^{2+} 的吸附率为67.4%。

[0048] 由说明书图3羧甲基纤维素交联微球CMC-HBP1扫描电镜图显示,羧甲基纤维素交联微球呈现规整的微球形状。

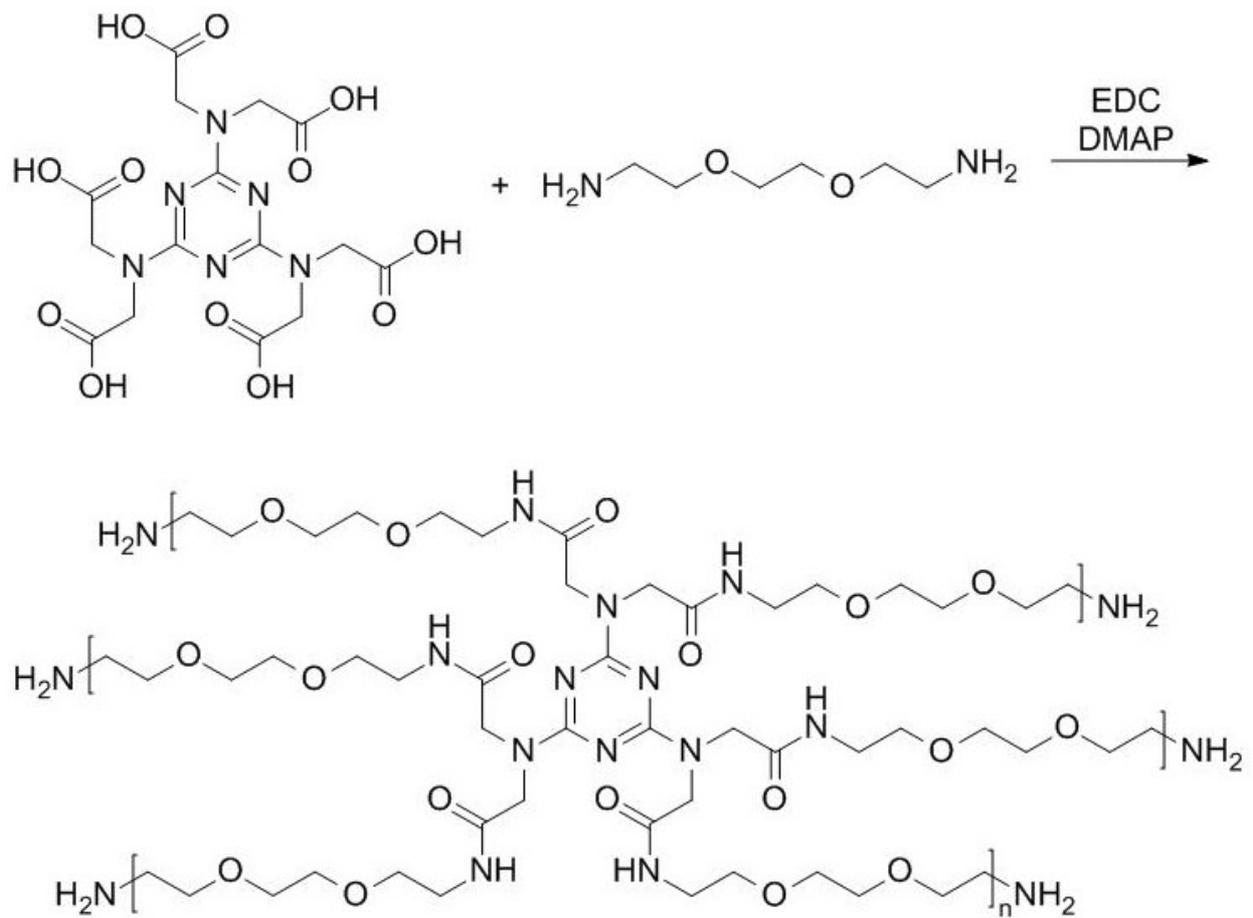


图 1

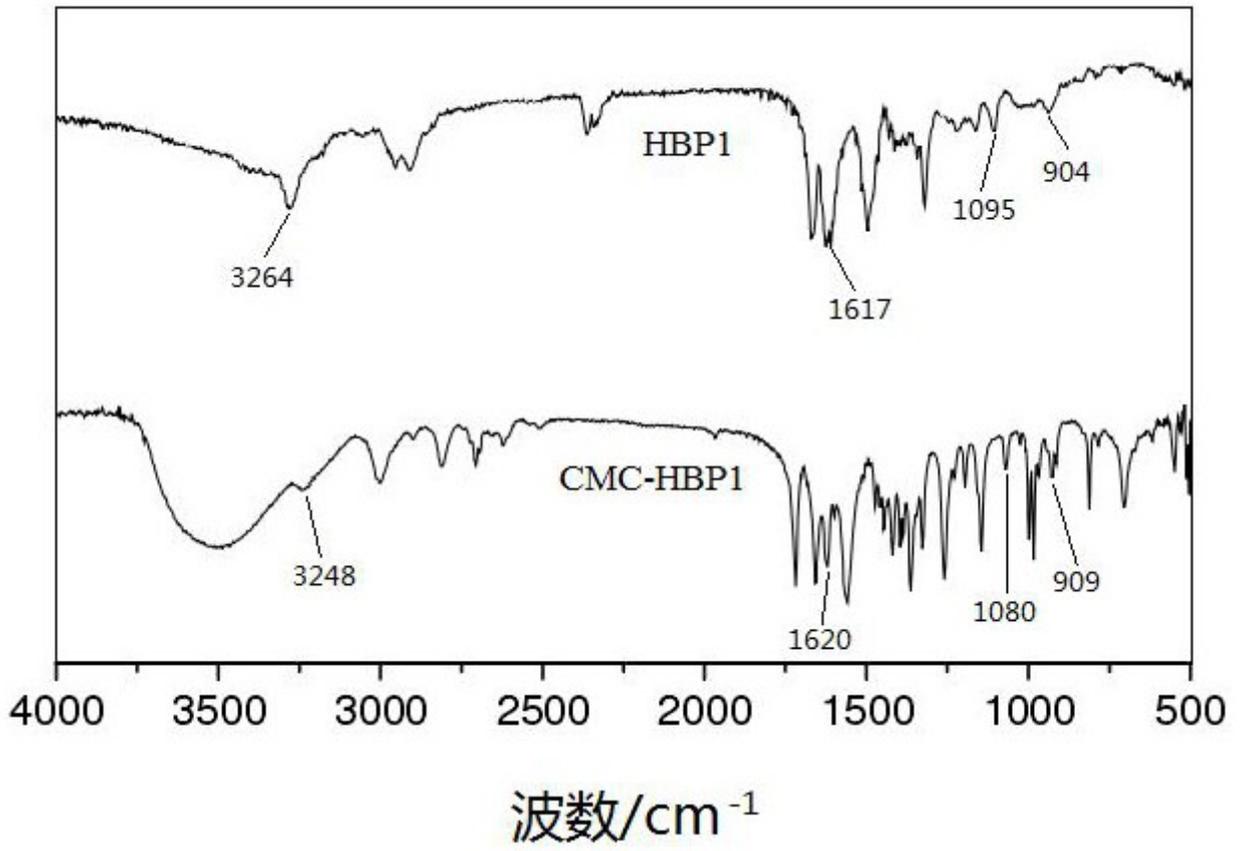


图 2

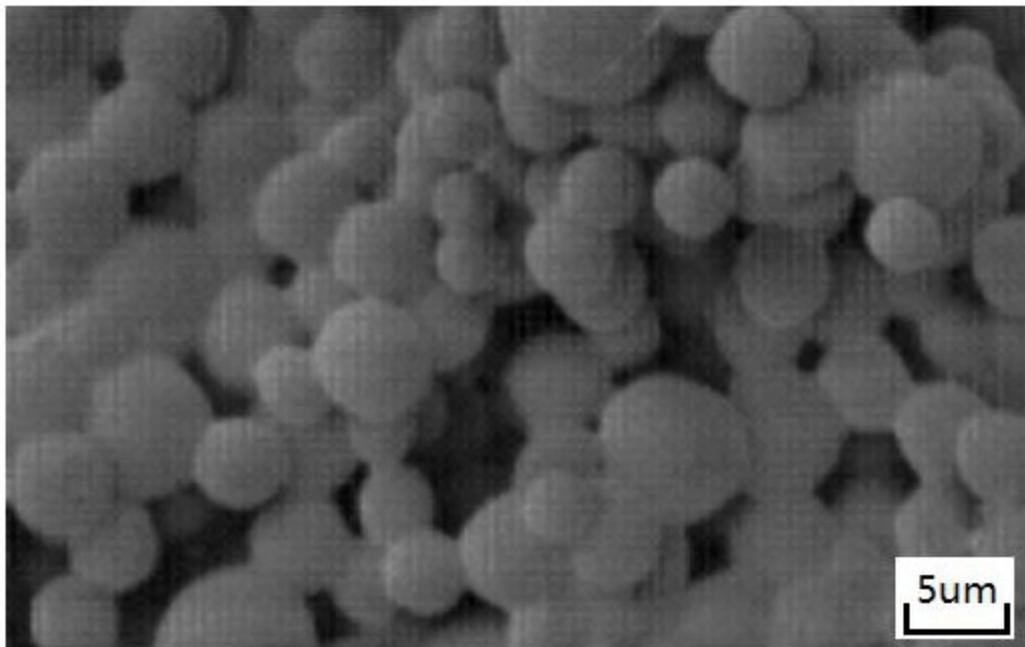


图 3

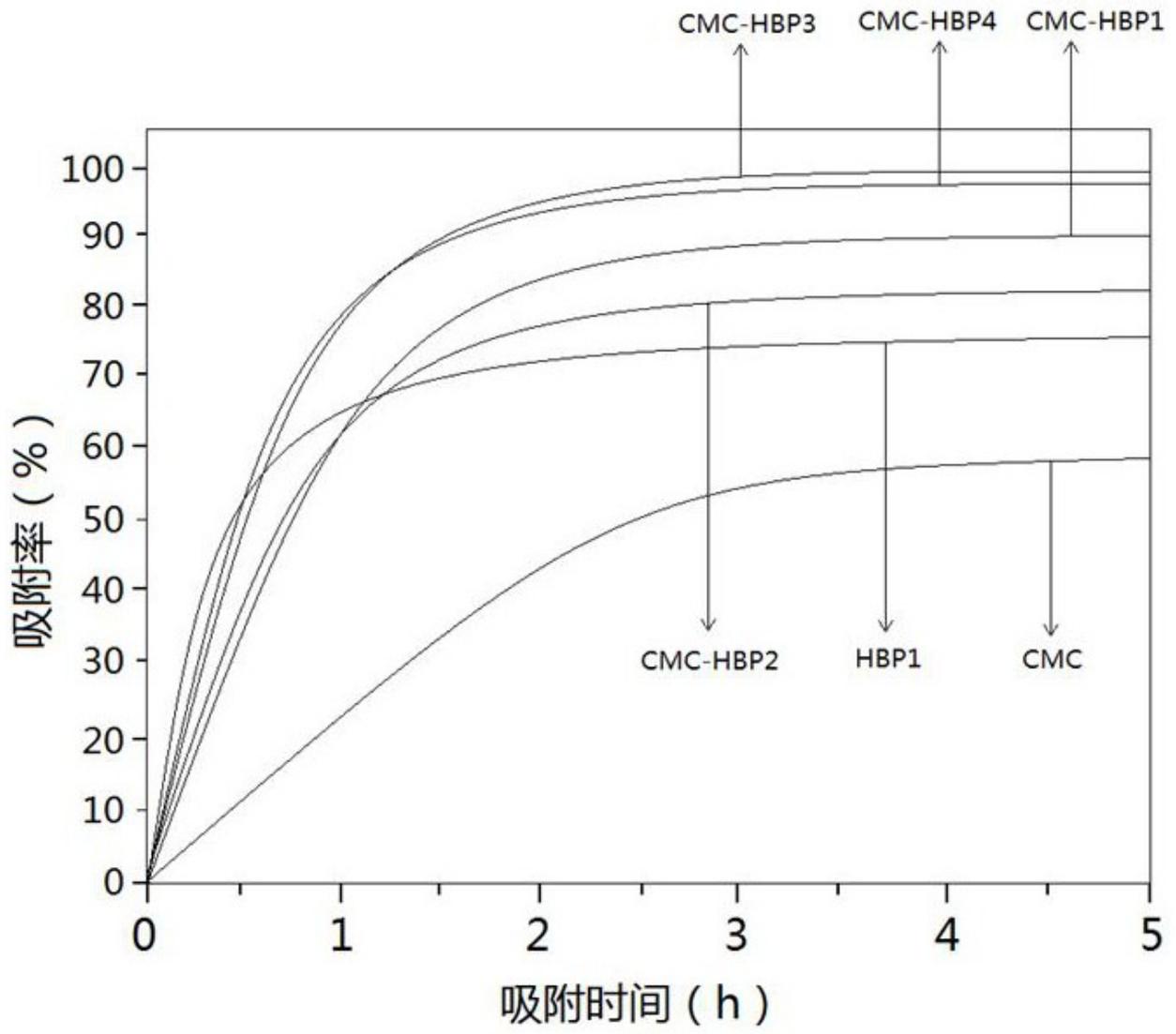


图 4

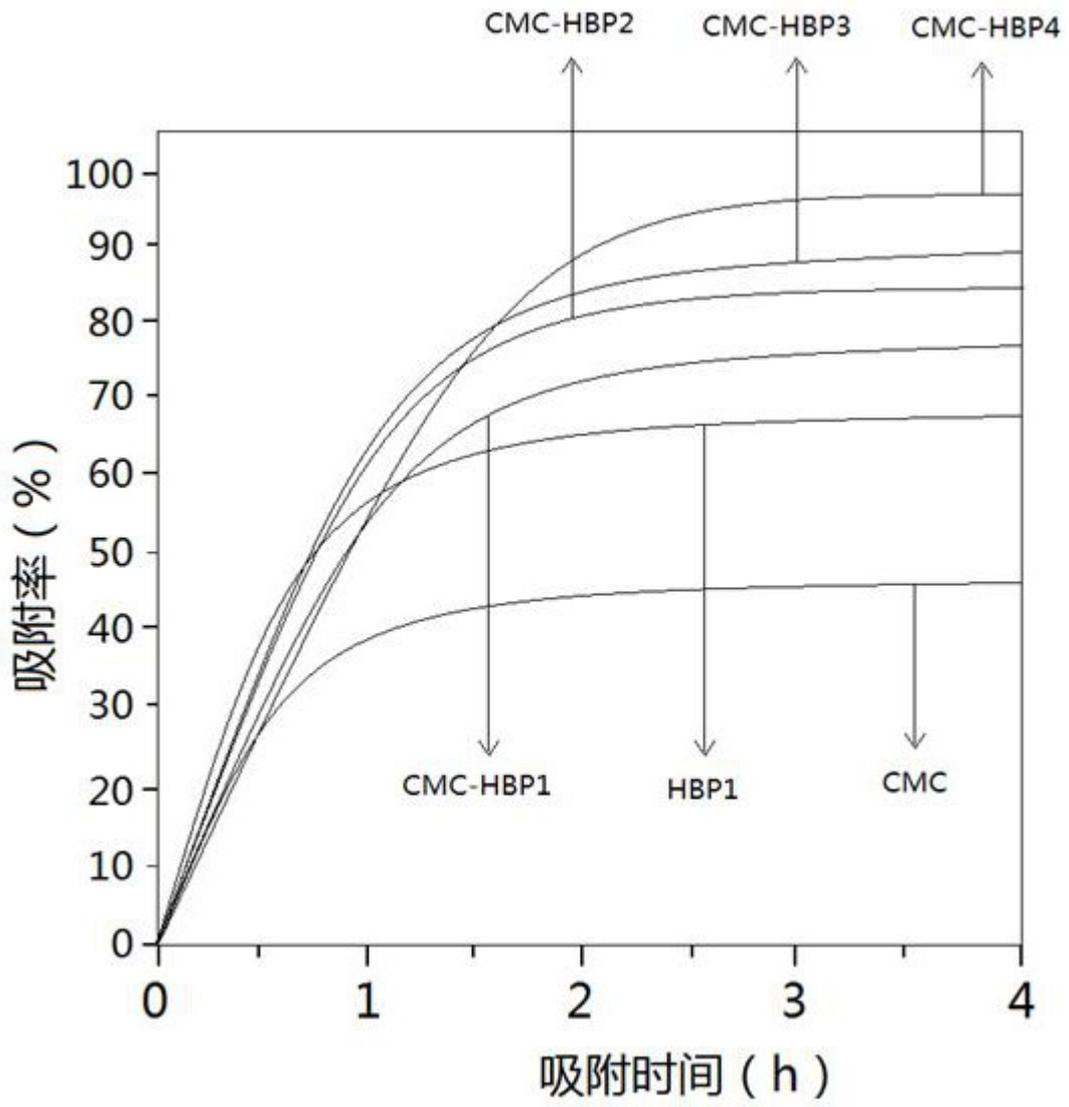


图 5

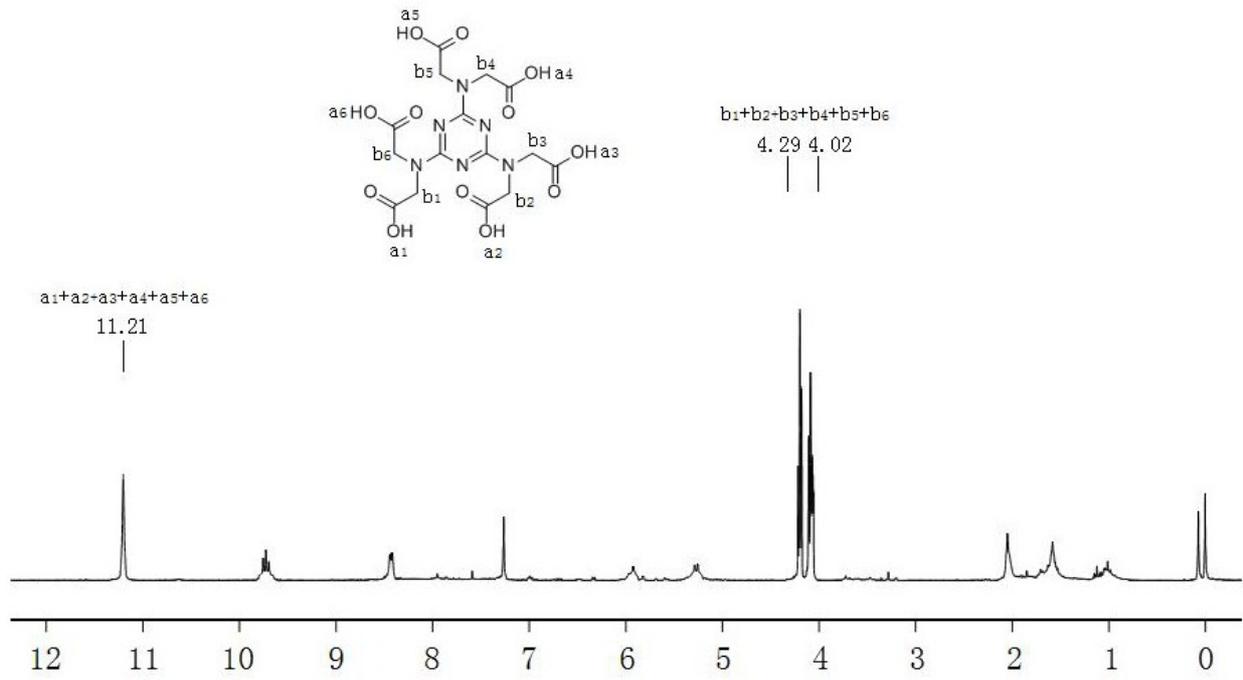


图 6