



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114891133 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 21

(21) 申请号 202210440274.7
 (22) 申请日 2020.02.13
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 114891133 A
 (43) 申请公布日 2022.08.12
 (30) 优先权数据
 62/805,505 2019.02.14 US

B01J 20/24 (2006.01)
 B01J 20/28 (2006.01)
 B01J 20/30 (2006.01)
 B01D 15/08 (2006.01)
 B01D 53/02 (2006.01)
 C02F 1/28 (2006.01)
 C02F 101/36 (2006.01)

(62) 分案原申请数据
 202080005776.6 2020.02.13
 (73) 专利权人 赛克洛珀股份有限公司
 地址 美国加利福尼亚州
 (72) 发明人 G.巴林 J.M.斯普鲁尔 M.布朗
 S.李

(56) 对比文件

KR 20100122878 A, 2010.11.23
 CN 107709441 A, 2018.02.16
 WO 2018200857 A1, 2018.11.01
 US 2011008222 A1, 2011.01.13
 US 2015273389 A1, 2015.10.01
 CN 109046280 A, 2018.12.21
 CN 102659206 A, 2012.09.12
 WO 2012090018 A1, 2012.07.05
 KR 20100122880 A, 2010.11.23

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
 11105
 专利代理师 李真

审查员 冯春辉

(51) Int. Cl.
 C08B 37/16 (2006.01)

权利要求书8页 说明书44页 附图13页

(54) 发明名称

带有电荷的环糊精聚合物材料及其制造和使用方法

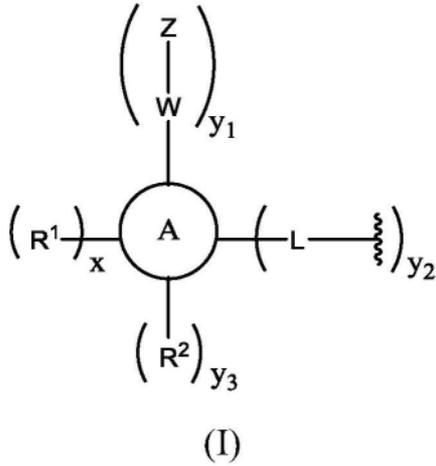
(57) 摘要

本发明涉及带有电荷的环糊精聚合物材料及其制造和使用方法。本公开内容涉及带有电荷的聚合物材料及其用于纯化流体样品而除去微量污染物比如阴离子型微量污染物的方法。

在0.5h内的%除去	交联剂	GenX	PFBA	PFHxA	PFHpA	PFDA	PFUnA	PFDA	PFUnA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS
SL4420-3	4,4'-MDI	0%	6%	18%	19%	25%	41%	63%	80%	60%	16%	29%	62%
SL4420-4	4,4'-MDI	-8%	0%	1%	3%	0%	2%	1%	-2%	-16%	-9%	-5%	-10%
SL4-010A	2,4-TDI	4%	8%	21%	33%	70%	88%	96%	97%	90%	22%	63%	96%
SL4-010B	2,4-TDI	7%	9%	12%	14%	9%	15%	18%	22%	26%	7%	8%	3%
MB4-036	TRI+CC	74%	68%	80%	82%	83%	85%	89%	90%	91%	86%	85%	91%
MB4-037	TRI+CC	64%	101%	95%	96%	96%	96%	94%	91%	88%	96%	96%	92%

在48h内的%除去	交联剂	GenX	PFBA	PFHxA	PFHpA	PFDA	PFUnA	PFDA	PFUnA	PFBS	PFHxS	PFOS	
SL4420-3	4,4'-MDI	8%	9%	14%	14%	76%	96%	98%	98%	88%	33%	64%	98%
SL4420-4	4,4'-MDI	-13%	-7%	4%	4%	4%	-3%	-111%	-202%	5%	-7%	-1%	-48%
SL4-010A	2,4-TDI	8%	6%	13%	18%	87%	99%	100%	99%	50%	6%	69%	99%
SL4-010B	2,4-TDI	6%	6%	14%	17%	19%	23%	49%	-249%	-75%	14%	15%	-7%
MB4-036	TRI+CC	97%	88%	99%	99%	99%	99%	99%	98%	90%	99%	99%	98%
MB4-037	TRI+CC	99%	108%	99%	99%	99%	99%	99%	94%	83%	99%	99%	98%

1. 多孔聚合物材料,其包括用多个包括式(I)的交联体交联的多个环糊精:



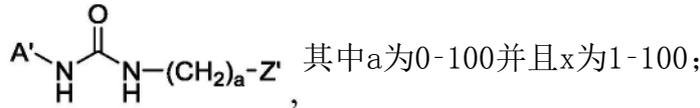
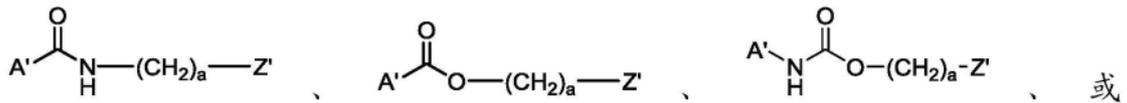
其中

A为芳基或杂芳基部分;

各R¹独立地选自-CN、和-NCO;

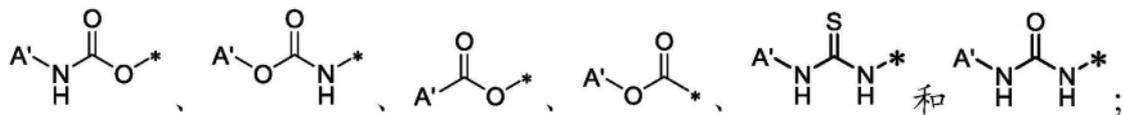
各R²独立地为H或烷基;

各W独立地为-(-O-(CH₂)_a-)_x-、-(-NH-(CH₂)_a-)_x-、-(-S-(CH₂)_a-)_x-、



各Z为阳离子部分,所述阳离子部分包括-N(R³)₃⁺,各R³独立地为-H、-C₁-C₆烷基、-C₁-C₃卤代烷基、-芳基、-C(O)N(R^a)(R^b)、-C(O)R^c、-CO₂R^c、-SO₂N(R^a)(R^b)、或-SOR^c,并且各R^a和R^b独立地为H、或C₁-C₆烷基;

各L独立地为选自如下的连接部分: -O-、-S-、-N-、A'-O-C(=O)-O*、



A' 为与A的共价键;

Z' 为与Z的共价键;

*为与ζ的共价键;

ζ为与多个环糊精碳原子的连接点;

x为0-8;

y₁为1-4;

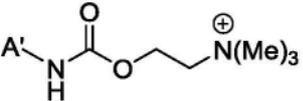
y₂为1-4;和

y₃为0-4。

2. 如权利要求1所述的多孔聚合物材料,其中阳离子部分包括-N(Me)₃⁺。

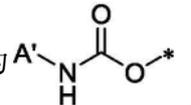
3. 如权利要求2所述的多孔聚合物材料,其中:

(a) 各情况的-W-Z结合在一起形成-O-CH₂-CH₂-N(Me)₃⁺;或

(b) 各情况的-W-Z结合在一起形成 。

4. 如权利要求1所述的多孔聚合物材料,其中:

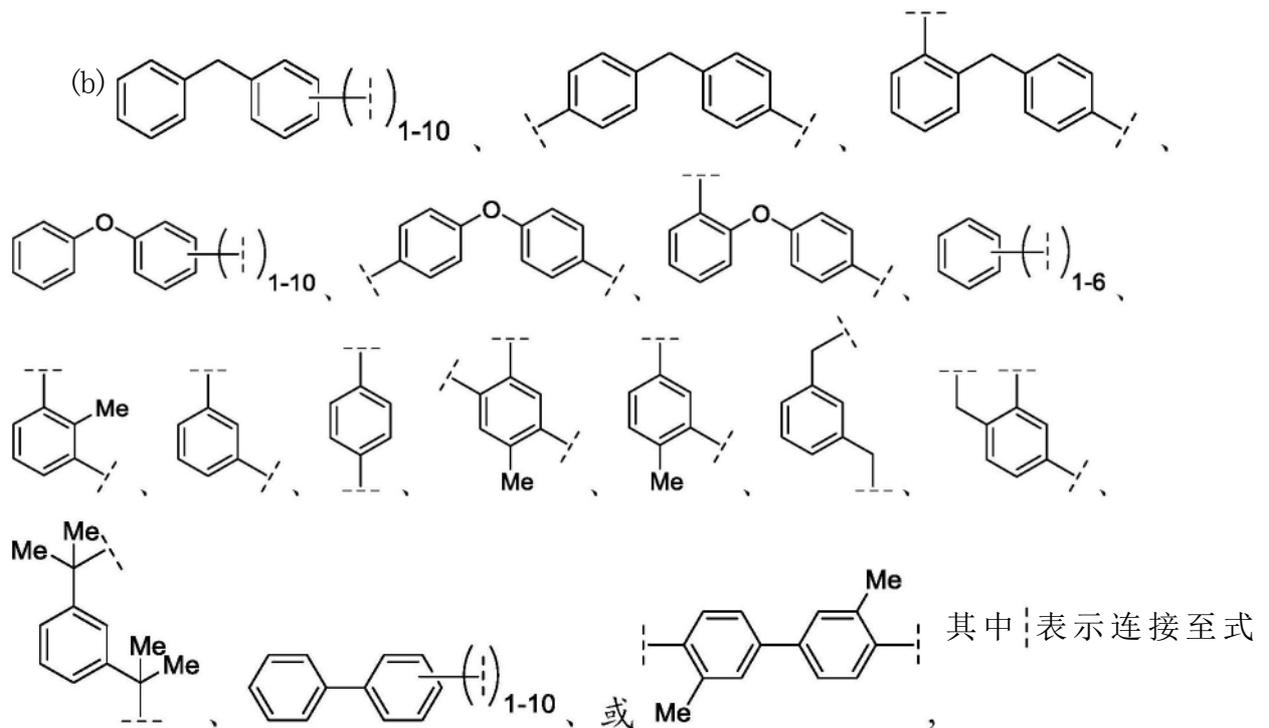
(a) 各L为-O-;或

(b) 各L为 。

5. 如权利要求1所述的多孔聚合物材料,其中A为通过选自以下的连接体接合的两个芳基环:-CH₂-、C(烷基)₂-、-SO₂-、-SO-、-NH-、-N(烷基)-和-O-。

6. 如权利要求1所述的多孔聚合物材料,其中A为:

(a) 苯基、联苯基、萘基、蒽基、非那烯基、菲基、茛满基、茛基、四氢萘基或四氢苯并轮烯基;



(I) 中的A的任意取代基,并且-Me基团对应于R²基团;或

(c) 二异氰酸酯的聚合产物。

7. 如权利要求1所述的多孔聚合物材料,其中各环糊精选自α-环糊精、β-环糊精、γ-环糊精、及其组合。

8. 如权利要求1所述的多孔聚合物材料,其中:

(a) x为1-4;

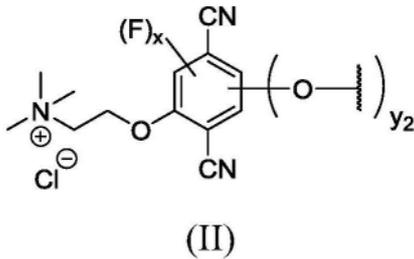
(b) y₁为1-2;

(c) y₂为1-2;和/或

(d) y_3 为0。

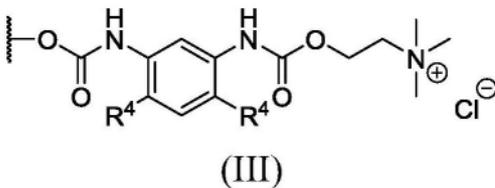
9. 如权利要求1所述的多孔聚合物材料,其中交联体包括:

(a) 式(II):



其中 y_2 为1或2并且 x 为1或2;或

(b) 式(III):



其中一个 R^4 为-H并且一个 R^4 为-Me。

10. 如权利要求1或9所述的多孔聚合物材料,其中:

(a) 环糊精对式(I)、(II)或(III)的交联体的摩尔比范围为1:1至1:X,其中X为环糊精中葡萄糖子单元的平均数量的三倍;和/或

(b) 所述多孔聚合物材料具有 $10\text{m}^2/\text{g}$ - $2000\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

11. 负载的多孔聚合物材料,其包括固着至固体基底的多孔粒子,其中所述多孔粒子包括如权利要求1所述的多孔聚合物材料。

12. 如权利要求11所述的负载的多孔聚合物材料,其中固体基底选自微晶纤维素、纤维素纳米晶体、纤维素浆粕、丙烯酸酯材料、甲基丙烯酸酯材料、苯乙烯类材料、聚苯乙烯材料、聚酯材料、尼龙材料、硅酸盐、有机硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、二氧化钪、含有羟基的聚合物珠粒、含有羟基的不规则粒子、含有氨基的聚合物珠粒、含有氨基的不规则粒子、纤维状材料、纺成纱、连续长丝纱线、短纤维非织造物、连续长丝非织造物、编织布料、织造布料、非织造布料、薄膜型膜、螺旋卷绕膜、中空纤维膜、布膜、粉末、固体表面、聚乙烯基胺、聚乙烯亚胺、蛋白质、基于蛋白质的纤维、羊毛、壳聚糖、带有胺的纤维素衍生物、聚酰胺、氯乙烯、乙酸乙烯酯、聚氨基甲酸酯、三聚氰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酰基类、ABS、Barnox、PVC、尼龙、EVA、PET、硝酸纤维素、醋酸纤维素、混合纤维素酯、聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、硅、硅氧化物、玻璃、玻璃微纤维、磷官能材料、硫醇官能材料、原纤化聚烯烃材料、原纤化再生纤维素材料、原纤化丙烯酸类材料、及其组合。

13. 纯化包括一种或多种污染物的流体样品的方法,所述方法包括使所述流体样品与如权利要求1所述的多孔聚合物材料或权利要求11所述的负载的多孔聚合物材料接触,由此所述流体样品中的所述一种或多种污染物的总量的至少50重量%被所述多孔聚合物材料吸附。

14. 如权利要求13所述的方法,其中:

(a) 所述流体样品穿过、环绕、或通过所述多孔聚合物材料或者负载的聚合物材料流

动；

(b) 使所述流体样品与所述多孔聚合物材料或负载的聚合物材料在静态条件下接触达培育期并且在该培育期之后将所述流体样品与所述多孔聚合物材料分离；

(c) 所述流体样品为饮用水、废水、地下水、来自被玷污的土壤的含水萃取物、或垃圾填埋渗滤液；

(d) 所述流体样品处于气相中；或

(e) 所述污染物为如下的一种或多种：阴离子型微量污染物、重金属、和/或染料。

15. 从流体样品除去一种或多种化合物或者确定流体样品中是否存在一种或多种化合物的方法，其包括：a) 使所述样品与如权利要求1所述的多孔聚合物材料或者如权利要求11所述的负载的多孔聚合物材料接触达培育期；b) 在该培育期之后将所述多孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料与所述样品分离；和c) 将步骤b) 中分离的多孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料加热，或使步骤b) 中分离的多孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料与溶剂接触，从而从所述多孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料释放一种或多种化合物的至少一部分。

16. 如权利要求15所述的方法，其中：

(a) 所述样品为食物并且所述化合物为挥发性有机化合物；或

(b) 所述样品为香精或香料并且所述化合物为挥发性有机化合物；或

(c) 所述化合物为阴离子型微量污染物、重金属、和/或染料。

17. 制造的物品，其包括如权利要求1所述的多孔聚合物材料或者如权利要求11所述的负载的多孔聚合物材料。

18. 如权利要求17所述的制造的物品，其中所述物品为：

(a) 防护装备；或

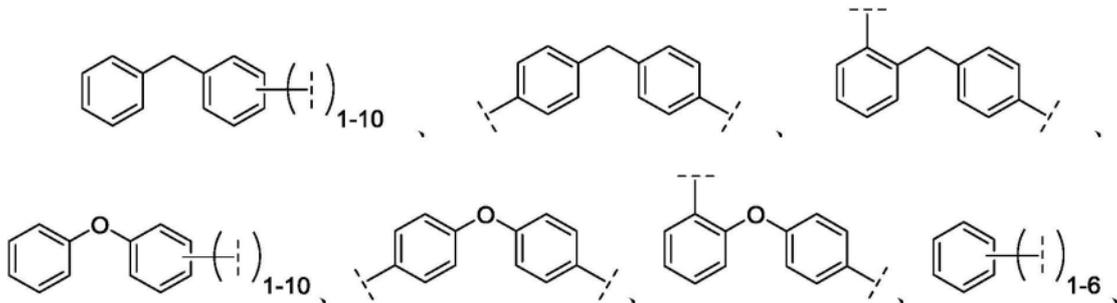
(b) 过滤介质。

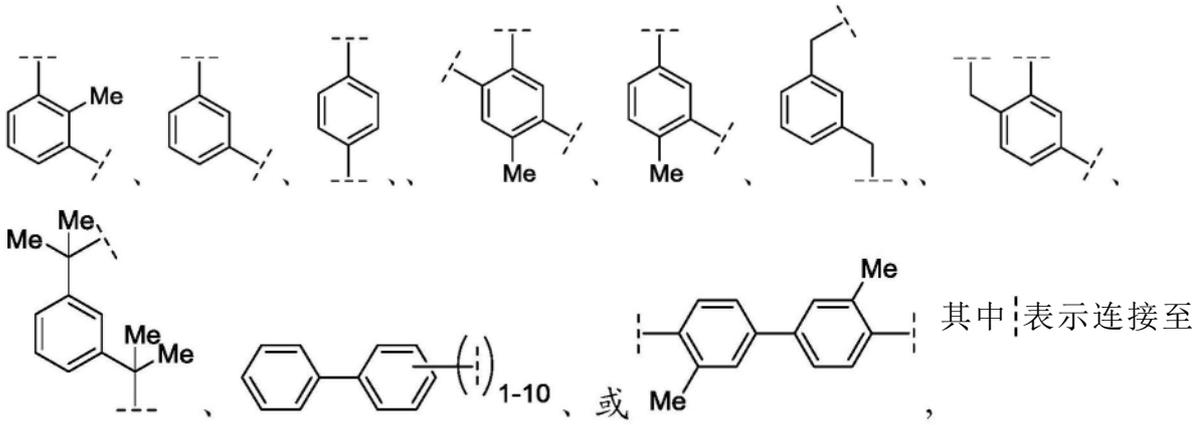
19. 如权利要求1所述的多孔聚合物材料，其中所述多个交联体包括一种或多种多异氰酸酯。

20. 如权利要求19所述的多孔聚合物材料，其中各环糊精选自 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精、及其组合。

21. 如权利要求19所述的多孔聚合物材料，其中x和 y_3 各自为0。

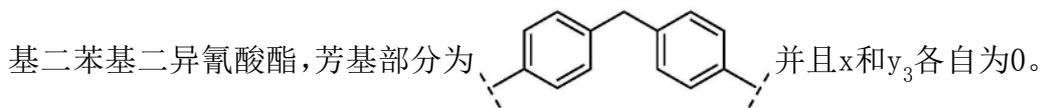
22. 如权利要求19所述的多孔聚合物材料，其中芳基部分为





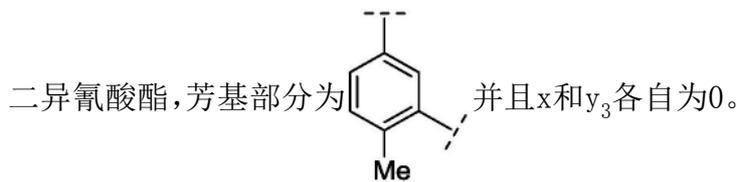
式(I)中的A的任意取代基,并且-Me基团对应于R²基团。

23.如权利要求22所述的多孔聚合物材料,其中一种或多种多异氰酸酯包括4,4'-亚甲



24.如权利要求23所述的多孔聚合物材料,其中各环糊精为β-环糊精。

25.如权利要求22所述的多孔聚合物材料,其中一种或多种多异氰酸酯包括甲苯2,4-



26.如权利要求25所述的多孔聚合物材料,其中各环糊精为β-环糊精。

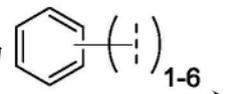
27.如权利要求19所述的多孔聚合物材料,其中所述聚合物具有10m²/g-2000m²/g的表面积。

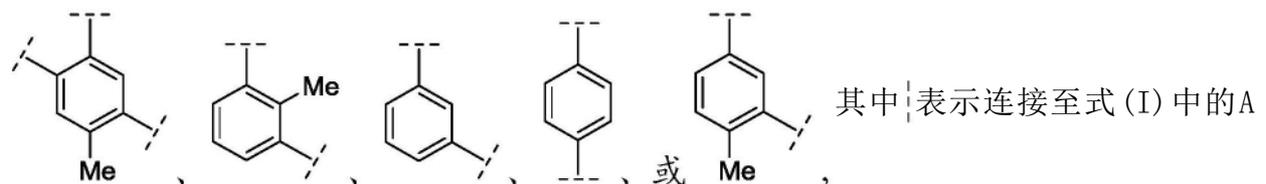
28.如权利要求1所述的多孔聚合物材料,其中多个交联体包括多种含活化的羧酸的交联剂,或含活化的酰卤的交联剂。

29.如权利要求28所述的多孔聚合物材料,其中各阳离子部分包括-N(Me)₃⁺。

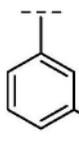
30.如权利要求28所述的多孔聚合物材料,其中各环糊精选自α-环糊精、β-环糊精、γ-环糊精、及其组合。

31.如权利要求28所述的多孔聚合物材料,其中x和y₃各自为0。

32.如权利要求28所述的多孔聚合物材料,其中芳基部分为  1-6、

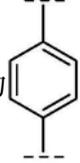


的任意取代基,并且-Me基团对应于R²基团。

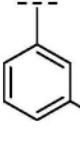
33. 如权利要求32所述的多孔聚合物材料,其中芳基部分为  或 , 并且x和

y_3 各自为0。

34. 如权利要求33所述的多孔聚合物材料,其中各环糊精为 β -环糊精。

35. 如权利要求32所述的多孔聚合物材料,其中芳基部分为 , 并且x和 y_3 各自为0。

36. 如权利要求35所述的多孔聚合物材料,其中各环糊精为 β -环糊精。

37. 如权利要求32所述的多孔聚合物材料,其中芳基部分为 , 并且x和 y_3 各自为

0。

38. 如权利要求37所述的多孔聚合物材料,其中各环糊精为 β -环糊精。

39. 如权利要求28所述的多孔聚合物材料,其中所述聚合物具有 $10\text{m}^2/\text{g}$ - $2000\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

40. 纯化包括一种或多种污染物的流体样品的方法,所述方法包括使所述流体样品与如权利要求19所述的多孔聚合物材料接触,由此所述流体样品中的所述一种或多种污染物的总量的至少50重量%被所述多孔聚合物材料吸附。

41. 纯化包括一种或多种污染物的流体样品的方法,所述方法包括使所述流体样品与如权利要求24所述的多孔聚合物材料接触,由此所述流体样品中的所述一种或多种污染物的总量的至少50重量%被所述多孔聚合物材料吸附。

42. 纯化包括一种或多种污染物的流体样品的方法,所述方法包括使所述流体样品与如权利要求28所述的多孔聚合物材料接触,由此所述流体样品中的所述一种或多种污染物的总量的至少50重量%被所述多孔聚合物材料吸附。

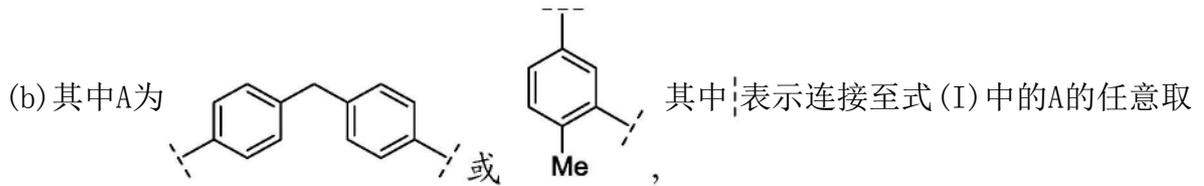
43. 纯化包括一种或多种污染物的流体样品的方法,所述方法包括使所述流体样品与如权利要求36所述的多孔聚合物材料接触,由此所述流体样品中的所述一种或多种污染物的总量的至少50重量%被所述多孔聚合物材料吸附。

44. 纯化包括一种或多种污染物的流体样品的方法,所述方法包括使所述流体样品与如权利要求38所述的多孔聚合物材料接触,由此所述流体样品中的所述一种或多种污染物的总量的至少50重量%被所述多孔聚合物材料吸附。

45. 如权利要求5所述的多孔聚合物材料,其中A为亚甲基二苯基或氧基二苯基。

46. 如权利要求6所述的多孔聚合物材料,其中A为

(a) 苯基;

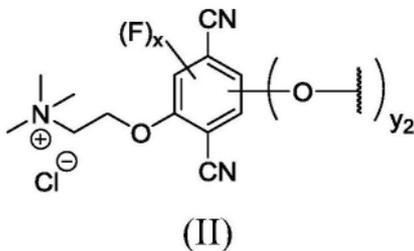


(c) 二异氰酸酯的聚合产物; 其中二异氰酸酯包括选自以下的芳基二异氰酸酯: 2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯、2,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸基甲基)苯、1,3-双(1-异氰酸基-1-甲基乙基)苯、3,3'-二甲基-4,4'-亚联苯基二异氰酸酯、4,4'-氧基双(苯基异氰酸酯)、1,3-亚苯基二异氰酸酯、和1,4-亚苯基二异氰酸酯。

47. 如权利要求7所述的多孔聚合物材料, 其中各环糊精为β-环糊精。

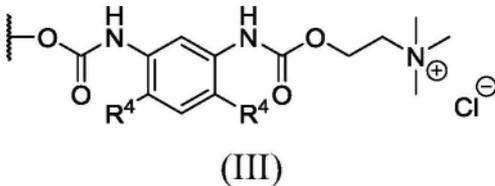
48. 如权利要求9所述的多孔聚合物材料, 其中交联体包括:

(a) 式(II):



其中 y_2 为2并且 x 为1和/或各环糊精为β-环糊精; 或

(b) 式(III):



其中各环糊精为β-环糊精。

49. 如权利要求10所述的多孔聚合物材料, 其中环糊精对式(I)、(II)或(III)的交联体的摩尔比为1:6、1:5、1:4、1:3、1:2; 或1:1。

50. 如权利要求12所述的多孔聚合物材料, 其中

所述纤维状材料选自浆粕纤维、短切纤维、短纤维、连续长丝纤维、和纤维素纤维; 其中所述纤维素纤维选自木浆、纸、纸纤维、棉花、再生纤维素、纤维素酯、纤维素醚、淀粉、聚乙烯醇、聚乙烯基苯酚类、及其衍生物。

51. 如权利要求12所述的多孔聚合物材料, 其中所述基底为微晶纤维素。

52. 如权利要求14所述的方法, 其中所述流体样品包括一种或多种挥发性有机化合物和空气。

53. 如权利要求14所述的方法, 其中污染物为多氟化的烷基化合物和/或全氟化的烷基化合物。

54. 如权利要求53所述的方法, 其中所述全氟化的烷基化合物为PFOA和/或PFOS。

55. 如权利要求14所述的方法, 其中所述污染物为 Pb^{2+} 。

56. 如权利要求15所述的方法,其中该方法包括d1) 离析在步骤c) 中释放的一种或多种化合物的至少一部分;或者d2) 确定是否存在步骤c) 中释放的一种或多种化合物,其中一种或多种化合物的存在与所述样品中的所述一种或多种化合物的存在相关联。

57. 如权利要求56所述的方法,其中所述确定通过气体色谱法、液体色谱法、超临界流体色谱法、或质谱法进行。

58. 如权利要求18所述的制造的物品,其中所述物品为:

- (a) 衣物;或
- (b) 萃取设备。

59. 如权利要求58所述的制造的物品,其中所述萃取设备为能够吸附极性和半极性有机分子的固相萃取设备。

60. 如权利要求14所述的方法,其中所述污染物为阴离子型微量污染物。

61. 如权利要求14所述的方法,其中所述污染物为重金属。

62. 如权利要求12所述的负载的多孔聚合物材料,其中所述基底为微晶纤维素、纤维素纳米晶体、二氧化硅、玻璃、或由含有羟基或氨基的合成聚合物制成的珠粒。

带有电荷的环糊精聚合物材料以及其制造和使用方法

[0001] 本申请是申请号为202080005776.6、申请日为2020年2月13日、优先权日为2019年2月14日、发明名称为“带有电荷的环糊精聚合物材料以及其制造和使用方法”的专利申请的分案申请。

背景技术

[0002] 由于人类活动的结果,有机微量污染物(MP)以 ng L^{-1} 至 $\mu\text{g L}^{-1}$ 浓度存在于水资源中^{1,2}。对于它们对人类健康³⁻⁷和环境⁸⁻¹⁰的负面影响的关注促使开发更有效地除去MP的技术¹¹⁻¹⁶。MP跨越了宽种类的物理化学性质,包括表面电荷、尺寸、和化学官能度。带电的MP可为阳离子型、阴离子型、或两性离子型并且典型地在复杂基质成分如天然有机物质(NOM)存在下使用常规吸附方法如活性炭难以除去。在阴离子型MP之中,PFAS由于它们的抗生物降解性以及和负面健康效应的关联性而呈现出特别的环境问题。PFAS已经被用于数千种消费品的配方中¹并且存在于用于抑制训练场景中的航空火灾的含水泡沫配方中^{18,19}。结果,它们玷污了在数千机场和军事设施附近的地表水和地下水²⁰。2016年,Hu和合作者表明,至少6百万美国人被供应了被PFAS玷污的饮用水,所述PFAS处于或高出US EPA 2016对于全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)而言 70ng L^{-1} 的健康咨询限值²¹。PFAS已经与癌症³、肝损伤⁴、甲状腺疾病⁵和其它健康问题⁶联系起来。

[0003] 被玷污的水系典型地用粒料状活性炭(GAC)来补救,但是其对PFAS、特别是短链衍生物的温和的亲水性使得其是昂贵且权宜的方案^{23,24}。在最近的报道中^{14,15},发现,官能团的非共价相互作用和静电学影响PFAS对吸附剂的亲水性。例如,十氟联苯连接的CDP中交联剂的亲氟相互作用和较低浓度的阴离子型带电官能团的组合导致高的从水除去PFOA和PFOS。相比之下,通过环氧氯丙烷交联的CDP呈现出差的PFAS除去²⁵。

[0004] 可使用吸附工艺来从流体如空气和水除去特定玷污物或玷污物类别。活性炭(AC)是用于除去有机污染物的最普遍的吸着剂,并且它们的效力主要源自它们高的表面积、纳米结构孔、和疏水性。然而,没有单一类型的AC良好地除去所有玷污物、特别是阴离子型MP。由于它们非明确定义的结构和结合位点变化,最佳吸附选择性要求在新设施处进行经验筛选,从而排除了理性设计和改进。此外,对失效的AC进行再生是能量密集的(加热至500-900 $^{\circ}\text{C}$ 或者其它能量密集的程序)并且未恢复全部性能。AC还具有缓慢的污染物摄取速率,从而在数小时至数天内实现其摄取平衡,使得更快速的玷污物除去需要过量的吸着剂。最后,对于许多出现的玷污物、特别是相对亲水性的那些,AC可表现得差。

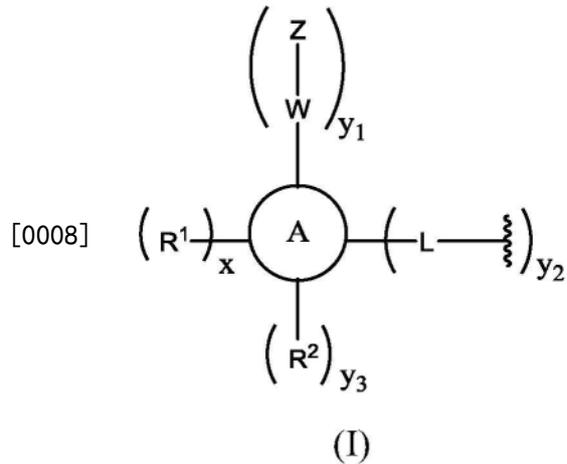
[0005] 可由聚合物型环糊精材料制造替代的吸附剂材料,所述聚合物型环糊精材料由 β -环糊精(β -CD)的不溶性聚合物制造,所述不溶性聚合物是内腔能够结合有机化合物的包括七个葡萄糖单元的环形大环。 β -CD是衍生自玉米淀粉(其被广泛用于配制和稳定药物、食用调味剂、和香料,以及用于手性色谱固定相中)的便宜的并且可持续地生产的单体。不溶性 β -CD聚合物一直是通过用环氧氯丙烷和其它反应性化合物交联而形成的,并且特征在于明确定义的结合位点和高的缔合常数。已经研究了用环氧氯丙烷交联的不溶性 β -CD聚合物作为AC的替代物来用于水纯化(净化),但是它们低的表面积导致相对于AC而言差的吸着剂性

能。

[0006] 因此,需要解决AC等的不足并且对于MP(比如阴离子型MP)提供更有效的吸着和/或截存(整合、隔离,sequestration)性质的新型吸着剂。需要提供快速的阴离子型MP萃取、高的总摄取、和容易的再生和再使用程序的吸附剂。本发明满足这些需要。

发明内容

[0007] 在一些实施方式中,本公开内容提供多孔聚合物材料,其包括用多个包括式(I)的交联体交联的多个环糊精:



[0009] 其中

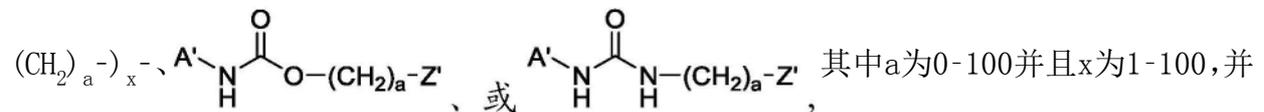
[0010] A为芳基或杂芳基部分;

[0011] 各R¹独立地选自H、C₁-C₆烷基、C₁-C₃卤代烷基、芳基、杂芳基、-CF₃、-SO₃H、-CN、-NO₂、-NH₂、-NCO、-C(O)₂R³、-C(O)N(R³)₂、和-卤素;

[0012] 各R²独立地为H、-OH、-O-金属阳离子、烷基、芳基、杂芳基、-SH、-S-金属阳离子、-S-烷基、-C(O)₂H、或-C(O)NH₂;

[0013] 各R³独立地为-H、-C₁-C₆烷基、-C₁-C₃卤代烷基、-芳基、-C(O)N(R^a)(R^b)、-C(O)R^c、-CO₂R^c、-SO₂N(R^a)(R^b)、或-SOR^c,并且各R^a和R^b独立地为H、或C₁-C₆烷基。

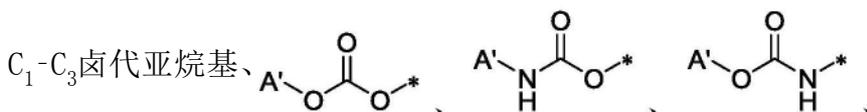
[0014] 各W独立地为键、亚烷基基团、亚芳基基团、亚杂芳基基团、-O-亚芳基-、-(CH₂)_a-亚芳基-、-SO₂-亚芳基-、-NH-亚芳基-、-S-亚芳基-、-O-亚杂芳基-、-(CH₂)_a-亚杂芳基-、-SO₂-亚杂芳基-、-NH-亚杂芳基-、-S-亚杂芳基-、-(-O-(CH₂)_a-)_x-、-(-NH-(CH₂)_a-)_x-、-(-S-

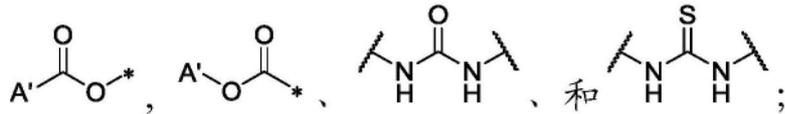


且各亚芳基或亚杂芳基部分可为取代或未取代的;

[0015] 各Z为阳离子型部分或阴离子型部分;

[0016] 各L独立地为选自如下的连接部分:-O-、-S-、-N-、C₁-C₆取代或未取代的亚烷基、





[0017] A' 为与A的共价键；

[0018] Z' 为与Z的共价键；

[0019] *为与 ξ 的共价键；

[0020] ξ 为与多个环糊精碳原子的连接点；

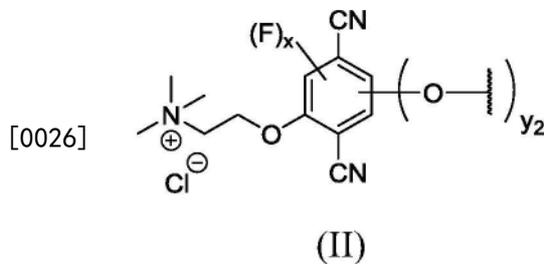
[0021] x为0-8；

[0022] y_1 为1-4；

[0023] y_2 为1-4；和

[0024] y_3 为0-4。

[0025] 在一些实施方式中,所述多孔聚合物材料的交联体包括式(II)：

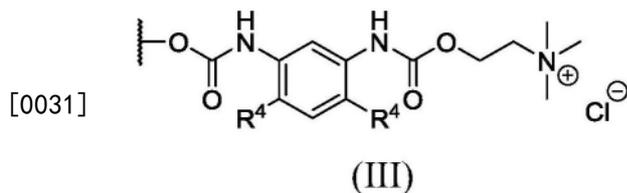


[0027] 其中

[0028] y_2 为1或2；和

[0029] x为1或2。

[0030] 在一些实施方式中,本公开内容的多孔聚合物材料包括多个具有式(III)的连接体：



[0032] 其中一个R⁴为-H并且一个R⁴为-Me。

[0033] 在一些实施方式中,本公开内容提供负载的多孔聚合物材料,其包括固着至固体基底的多孔粒子,其中所述多孔粒子包括多个环糊精部分与多个包括式(I)、(II)、或(III)的交联体。

[0034] 在一些实施方式中,本公开内容提供纯化包括一种或多种污染物的流体样品的方法,所述方法包括使所述流体样品与本公开内容的多孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料接触,由此所述流体样品中的所述一种或多种污染物的总量的至少50重量%被所述多孔聚合物材料吸附。

[0035] 在一些实施方式中,本公开内容提供从流体样品除去一种或多种化合物或者确定流体样品中是否存在一种或多种化合物的方法,其包括:a)使所述样品与本公开内容的多孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料接触达培育(incubation)期;b)在培育期之后将所

述多孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料与所述样品分离;和c)将步骤b)中分离的多孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料加热,或使步骤b)中分离的多孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料与溶剂接触,从而从所述多孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料释放至少一部分化合物;和d1)任选地离析在步骤c)中释放的化合物的至少一部分;或d2)确定是否存在步骤c)中释放的化合物,其中一种或多种化合物的存在与所述样品中的所述一种或多种化合物的存在相关联。

[0036] 在一些实施方式中,本公开内容提供包括本公开内容的多孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料的制造的物品。

附图说明

[0037] 图1显示本公开内容的聚合物在0.5小时(顶部)和48小时(底部)的PFAS摄取能力的对比。

[0038] 图2显示两种经氯化胆碱改性的TFN-CDP聚合物和 β -CD-TDI聚合物之间对于PFOA摄取(顶部)和PFOS摄取(底部)的对比。

[0039] 图3显示 β -CD-TDI聚合物(顶部)和 β -CD(底部)的 ^1H NMR光谱。

[0040] 图4显示在添加 D_2O 时 β -CD-TDI聚合物的 ^1H NMR光谱的变化。

[0041] 图5显示用不同 β -CD:TDI摩尔当量制成的多种 β -CD-TDI聚合物的对比。

[0042] 图6显示用不同摩尔当量的氯化胆碱制成的经氯化胆碱改性的 β -CD-TDI聚合物的对比。

[0043] 图7显示用亚甲基蓝(顶部)和甲基橙(底部)进行的经氯化胆碱改性的 β -CD-TFN摄取研究。

[0044] 图8显示用1.5(顶部)和3.0(中间)当量氯化胆碱的改性TFN-CDP聚合物、和未改性TFN-CDP(底部)的MO摄取等温线。圆点表示实验数据点并且直线是使用朗缪尔模型的拟合曲线。

[0045] 图9显示用1.5(顶部)和3.0(中间)当量氯化胆碱的改性TFN-CDP聚合物、和未改性TFN-CDP(底部)的BPA摄取等温线。圆点表示实验数据点并且直线是使用朗缪尔模型的拟合曲线。

[0046] 图10显示用1:6:1摩尔当量的 β -CD:TDI:氯化胆碱制成的经氯化胆碱改性的 β -CD-TDI聚合物的 ^1H NMR光谱。

[0047] 图11显示经氯化胆碱改性的 β -CD-TDI聚合物和 β -CD-TDI聚合物的对比。

[0048] 图12显示具有不同氯化胆碱加载量的三种经氯化胆碱改性的 β -CD-TDI聚合物之间的对比。

[0049] 图13显示经氯化胆碱改性的 β -CD-TDI聚合物的PFOA摄取。

具体实施方式

[0050] 本文中引用的所有文献出于所有目的而在相同的程度上完全引入作为参考,仿佛各单独文献被具体且单独地指明被引入作为参考一般。

[0051] 如以上以及贯穿本公开内容使用的,以下术语,除非另有说明,否则应被理解为具有以下含义。如果术语缺失,则以如本领域技术人员已知的常规术语为准。

[0052] 如本文中使用的,术语“包含”、“含有”、和“包括”是以其开放、非限制性意义使用的。

[0053] 冠词“a”和“an”在本公开内容中用于指代该冠词的语法对象的一个(种)或多于一个(种)(即,至少一个(种))。举例来说,“元素”意指一种元素或多于一种元素。

[0054] 术语“和/或”在本公开内容中用于意指“和”以及“或”,除非另有说明。

[0055] 为了提供更简明的描述,本文中给出的数量表述的一些未用术语“约”修饰。理解,无论是否明确地使用术语“约”,本文中给出的每个数量均意图指的是实际的给出值,并且其还意图指的是基于本领域中的普通技能会合理推断出的与这样的给出值的近似,包括对于这样的给出值而言由于实验和/或测量条件引起的等同和近似。无论何时产率作为百分比给出时,这样的产率指的是针对给出该产率的实体相对于在具体化学计量条件下可以获得的相同实体的最大量而言的质量。作为百分比给出的浓度指的是质量比率,除非有不同说明。

[0056] 术语吸附剂或吸附用于指代本公开内容的组合物或方法,指代如本文中描述的固体材料,其涉及从流体介质比如液体(例如,水)或气体(例如,空气或者其它商业上有用的气体比如氮气、氩气、氦气、二氧化碳、麻醉气体等)除去玷污物或污染物,典型地但是非排他性地有机分子。这样的术语不暗示任何特定的物理机理(例如,吸附对吸收)。

[0057] 术语“环糊精”包括任何已知的环糊精比如含有六至十二个葡萄糖单元的未取代的环糊精,尤其是 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精和/或它们的衍生物和/或其混合物。 α -环糊精由六个葡萄糖单元构成, β -环糊精由七个葡萄糖单元构成,并且 γ -环糊精由排列成甜甜圈形状的环的八个葡萄糖单元构成。葡萄糖单元的特定耦合和构象赋予环糊精以具有特定体积的中空内部的刚性的、圆锥形分子结构。各内腔的“衬里”是由氢原子和糖苷(配糖)桥联氧原子形成的;因此,该表面是相当地疏水性的。所述腔的独特形状和物理化学性质使得环糊精分子能够吸收(与其形成包合物)可配合到所述腔中的有机分子或有机分子的部分。

[0058] 除非另有说明,术语“交联剂”或“交联体”或“连接体”指的是能够与一个或多个环糊精或聚合物反应或者在一个或多个环糊精或聚合物之间形成共价键的单体。例如,如果交联剂在聚合物链的末端处反应,则其可与聚合物的一个环糊精部分(例如,经由环糊精的糖苷氧)共价反应。交联剂可或者可不进一步与其它单体或环糊精单元或聚合物链反应以例如延长聚合物链或者将两个或更多个聚合物链连接在一起。例如交联剂可结合至1、2、3、或4+个单体或环糊精单元或聚合物。

[0059] 术语“阳离子型部分”指的是携带正电荷(例如+1、+2等)的基团,例如,铵,单-、二-或三烷基铵,二烷基铊和三烷基磷。

[0060] 术语“阴离子型部分”指的是携带负电荷(例如-1、-2等)的基团,例如,磷酸根、羧酸根、烷氧根、和硫酸根。

[0061] 如本文中使用的,“烷基”意指具有1-10个碳原子的直链或支化的饱和链。代表性的饱和烷基基团包括,但不限于,甲基、乙基、正丙基、异丙基、2-甲基-1-丙基、2-甲基-2-丙基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-1-丁基、2-甲基-3-丁基、2,2-二甲基-1-丙基、2-甲基-1-戊基、3-甲基-1-戊基、4-甲基-1-戊基、2-甲基-2-戊基、3-甲基-2-戊基、4-甲基-2-戊基、2,2-二甲基-1-丁基、3,3-二甲基-1-丁基、2-乙基-1-丁基、丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、

新戊基、正己基等,以及更长的烷基基团比如庚基、和辛基等。烷基基团可为未取代的或取代的。含有三个或更多个碳原子的烷基基团可为直链或支化的。如本文中使用的,“低级烷基”意指具有1-6个碳原子的烷基。

[0062] 术语“亚烷基”指的是直链和支链亚烷基基团。典型的亚烷基基团包括,例如,亚甲基(-CH₂-)、亚乙基(-CH₂CH₂-)、亚丙基(-CH₂CH₂CH₂-)、亚异丙基(-CH(CH₃)CH₂-)、亚正丁基(-CH₂CH₂CH₂CH₂-)、亚仲丁基(-CH(CH₂CH₃)CH₂-)等。

[0063] 术语“羟基”意指OH基团;

[0064] 还应注意,本文中的正文、方案、实施例和表格中的任何具有不饱和化合价的碳以及杂原子被假定为具有足够数量的氢原子来满足化合价。

[0065] 术语“卤代”或“卤素”指的是氟、氯、溴、或碘。

[0066] 如本文中使用的术语“氰基”意指具有通过三键与氮结合的碳原子的取代基,即C≡N。

[0067] 如本文中使用的术语“胺”或“氨基”意指含有至少一个氮原子的取代基。特别地, NH₂、-NH(烷基)或烷基氨基、-N(烷基)₂或二烷基氨基、酰胺、氨甲酰、脲、和磺酰胺取代基包括在术语“氨基”中。

[0068] 除非另有具体定义,否则术语“芳基”指的是具有1-3个芳族环的环状的、芳族烃基团,包括单环或双环基团比如苯基、联苯基或萘基。当含有两个芳族环(双环等)时,芳基基团的芳族环可为以单个点结合的(例如,联苯)、或稠合的(例如,萘基)。此外,在本公开内容的范围中,采用术语芳基来指代通过短的连接体比如-CH₂-、CR₂- (其中R可为H、烷基等)、-SO₂-、-SO-、-NR- (其中R可为H、烷基等)、或-O-接合的两个芳基环;例如,芳基可分别指代亚甲基二苯基或氧基二苯基)。芳基基团可任选地被一个或多个取代基例如1-5个取代基在任意连接点处取代。取代基自身可任选地被取代。此外,当含有两个稠合的环时,本文中定义的芳基基团可具有与完全饱和的环稠合的不饱和的或者部分地饱和的环。这些芳基基团的示例性环体系包括,但不限于,苯基、联苯基、萘基、蒽基、非那烯基(phenalenyl, 蒽基)、菲基、茛满基、茛基、四氢萘基、四氢苯并轮烯基(tetrahydrobenzoannulenyl, 四氢苯并茴香烯)等。

[0069] 除非另有具体定义,否则“杂芳基”意指5-18个环原子的单价单环或多环芳族自由基或者含有一个或多个选自N、O、或S的环杂原子,剩余环原子为C的多环芳族自由基。如本文中定义的杂芳基还意指其中杂原子选自N、O、或S的多环(例如,双环)杂芳族基团。芳族自由基任选地独立地被一个或多个本文中描述的取代基取代。取代基自身可任选地被取代。实例包括,但不限于,苯并噁吩、呋喃基、噁吩基、吡咯基、吡啶基、吡嗪基、吡啉基、哒嗪基、咪唑基、咪唑基、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、吡嗪基、吡啉基、噁吩-2-基、喹啉基、苯并吡喃基、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、噁吩并[3,2-b]噁吩、三唑基、三嗪基、咪唑并[1,2-b]吡啉基、呋喃并[2,3-c]吡啉基、咪唑并[1,2-a]吡啉基、吡啉基、吡咯并[2,3-c]吡啉基、吡咯并[3,2-c]吡啉基、吡啉并[3,4-c]吡啉基、苯并咪唑基、噁吩并[3,2-c]吡啉基、噁吩并[2,3-c]吡啉基、噁吩并[2,3-b]吡啉基、苯并噁唑基、吡啉基、吡啉满基(indolinyl)、吡啉满基(indolinonyl)、二氢苯并苯硫基、二氢苯并呋喃基、苯并呋喃、苯并二氢吡喃基、硫代苯并二氢吡喃基、四氢喹啉基、二氢苯并噁唑基、二氢苯并噁烷(oxanyl)基、喹啉基、异喹啉基、1,6-萘啉基、苯并[de]异喹啉基、吡啉并[4,3-b][1,6]萘啉基、噁吩并[2,3-b]吡嗪基、喹啉

基、四唑并[1,5-a]吡啶基、[1,2,4]三唑并[4,3-a]吡啶基、异吡啶基、吡咯并[2,3-b]吡啶基、吡咯并[3,4-b]吡啶基、吡咯并[3,2-b]吡啶基、咪唑并[5,4-b]吡啶基、吡咯并[1,2-a]嘧啶基、四氢吡咯并[1,2-a]嘧啶基、3,4-二氢-2H-1 λ^2 -吡咯并[2,1-b]嘧啶、二苯并[b,d]噻吩、吡啶-2-酮、呋喃并[3,2-c]吡啶基、呋喃并[2,3-c]吡啶基、1H-吡啶并[3,4-b][1,4]噻吩基、苯并噁唑基、苯并异噁唑基、呋喃并[2,3-b]吡啶基、苯并苯硫基、1,5-萘啶基、呋喃并[3,2-b]吡啶、[1,2,4]三唑并[1,5-a]吡啶基、苯并[1,2,3]三唑基、咪唑并[1,2-a]嘧啶基、[1,2,4]三唑并[4,3-b]噻吩基、苯并[c][1,2,5]噻二唑基、苯并[c][1,2,5]噁二唑、1,3-二氢-2H-苯并[d]咪唑-2-酮、3,4-二氢-2H-吡啶并[1,5-b][1,2]噁唑基、4,5,6,7-四氢吡啶并[1,5-a]吡啶基、噻唑并[5,4-d]噻唑基、咪唑并[2,1-b][1,3,4]噻二唑基、噻吩并[2,3-b]吡咯基、3H-吡啶基、及其衍生物。此外,当含有两个稠合的环时,本文中定义的杂芳基基团可具有与完全饱和的环稠合的不饱和的或者部分地饱和的环。

[0070] 如本文中使用的数值范围意图包括连续的整数,除非另有说明。例如,表示为“0-5”的范围包括0、1、2、3、4和5。

[0071] 本公开内容提供多孔(例如微孔或中孔)、典型地高表面积的空隙聚合物材料(P-CDP),以及这些材料的制造和使用方法。P-CDP包括环糊精的不溶性聚合物,环糊精是葡萄糖的便宜、可持续地生产的大环。所述环糊精聚合物用如本文中描述的连接基团交联。所述环糊精聚合物包括衍生自环糊精的环糊精部分。所述环糊精部分(一个或多个)可衍生自天然存在的环糊精(例如, α -、 β -、和 γ - ,其分别包括6、7、和8个葡萄糖单元)或合成环糊精。所述环糊精部分具有至少一个环糊精(所述环糊精部分由其衍生而来)上的一OH基团衍生的一O—键。所述环糊精部分可包括3-20个葡萄糖单元,包括3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、和20个葡萄糖单元,包括在其间的所有范围。在许多实施方式中,所述环糊精部分衍生自淀粉,并且包括6-9个葡萄糖单元。所述聚合物材料可包括两个或更多个不同的环糊精部分。在具体实施方式中,P-CDP包括 β -环糊精(β -CD)的不溶性聚合物。

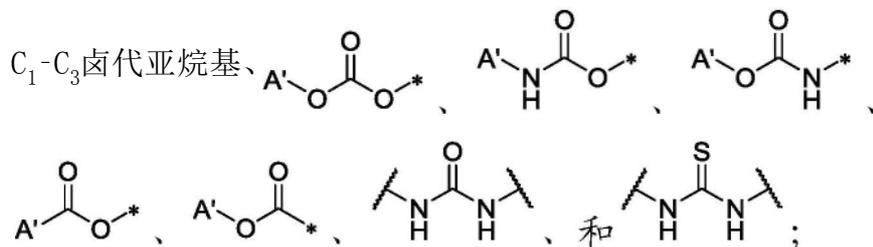
[0072] P-CDP还可包括环糊精衍生物或改性环糊精。所述环糊精的衍生物主要由其中OH基团中的一些被转化为OR基团的分子组成。所述环糊精衍生物可,例如,具有提供另外的功能性比如期望的溶解性行为或亲和性特性的一个或多个另外的部分。合适的环糊精衍生物材料的实例包括甲基化环糊精(例如,RAMEB、无规甲基化的 β -环糊精)、羟烷基化环糊精(例如,羟丙基- β -环糊精和羟丙基- γ -环糊精)、乙酰化环糊精(例如,乙酰基- γ -环糊精)、反应性环糊精(例如,氯三嗪基- β -CD)、支化的环糊精(例如,葡糖基- β -环糊精和麦芽糖基- β -环糊精)、磺丁基- β -环糊精、和硫酸化环糊精。例如,所述环糊精部分进一步包括(例如,特异性地)结合金属比如砷、镉、铜、或铅的部分。

[0073] P-CDP还可包括如美国专利No. 6,881,712中公开的环糊精衍生物,包括例如具有短链烷基基团的环糊精衍生物比如甲基化环糊精、和乙基化环糊精,其中R为甲基或乙基基团;具有羟烷基取代的基团的那些,比如羟丙基环糊精和/或羟乙基环糊精,其中R为一 $\text{CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_3$ 或 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$ 基团;支化的环糊精比如麦芽糖键合的环糊精;阳离子型环糊精比如含有2-羟基-3-(二甲基氨基)丙基醚的那些,其中R为 $\text{CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—N(CH}_3)_2$,其在低的pH下是阳离子性的;季铵,例如,氯化2-羟基-3-(三甲基铵基)丙基醚基团,其中R为 $\text{CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$;阴离子型环糊精比如羧甲基环糊精、环糊精硫酸盐、和环糊精琥珀酸盐;两性环糊精比如羧甲基/季铵环糊精;其中至少一个吡喃葡萄糖单

且各亚芳基或亚杂芳基部分可为取代或未取代的；

[0082] 各Z为阳离子型部分或阴离子型部分；

[0083] 各L独立地为选自如下的连接部分： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N-$ 、 C_1-C_6 取代或未取代的亚烷基、



[0084] A' 为与A的共价键；

[0085] Z' 为与Z的共价键；

[0086] *为与 ξ 的共价键；

[0087] ξ 为与多个环糊精碳原子的连接点；

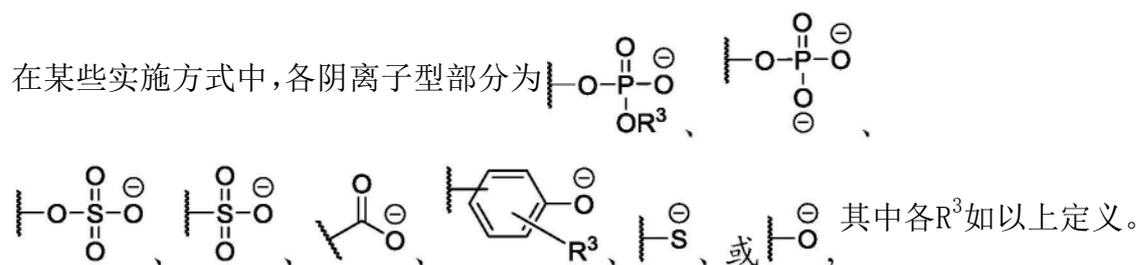
[0088] x 为0-8；

[0089] y_1 为1-4；

[0090] y_2 为1-4；和

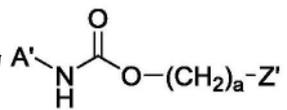
[0091] y_3 为0-4。

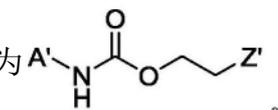
[0092] 各Z为阳离子型部分或阴离子型部分。例如，在一些实施方式中，各Z为阳离子型部分。在某些实施方式中，各阳离子型部分独立地为 $-N(R^3)_3^+$ 、 $-P(R^3)_3^+$ 、 $-S(R^3)_2^+$ 、或-杂芳基 $^+$ ，其中各 R^3 独立地为 $-H$ 、 $-C_1-C_6$ 烷基、 $-C_1-C_3$ 卤代烷基、-芳基、 $-C(O)N(R^a)(R^b)$ 、 $-C(O)R^c$ 、 $-CO_2R^c$ 、 $-SO_2N(R^a)(R^b)$ 、或 $-SOR^c$ ，并且各 R^a 和 R^b 独立地为 H 、或 C_1-C_6 烷基。例如，在一些实施方式中，各阳离子型部分为 $-N(R^3)_3^+$ ，其中各 R^3 为 H 、或 C_1-C_6 烷基。因此，在一些实施方式中，各阳离子型部分为 $-N(Me)_3^+$ 或者为 $-NH_3^+$ 。在一些实施方式中，各阳离子型部分为 $-N(Me)_3^+$ 。在一些实施方式中，各阳离子型部分独立地为-杂芳基 $^+$ 。在本公开内容的范围中设想各种各样的带电的杂芳基并且其是技术人员容易明晰的。例如，在一些实施方式中，-杂芳基 $^+$ 可指代吡啶鎓、吡咯烷鎓、咪唑鎓、三唑鎓、四唑鎓等。在一些实施方式中，各Z为阴离子型部分。



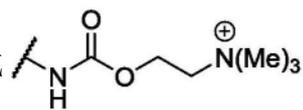
[0093] 根据本公开内容的某些实施方式，各W独立地为键、亚烷基基团（例如 C_1-C_{10} 、 $C_{10}-C_{20}$ 、或 $C_{20}-C_{100}$ ）、亚芳基基团、亚杂芳基基团、 $-O-$ 亚芳基-、 $-(CH_2)_a-$ 亚芳基-、 $-SO_2-$ 亚芳基-、 $-NH-$ 亚芳基-、 $-S-$ 亚芳基-、 $-O-$ 亚杂芳基-、 $-(CH_2)_a-$ 亚杂芳基-、 $-SO_2-$ 亚杂芳基-、 $-NH-$ 亚杂芳基-、 $-S-$ 亚杂芳基-、 $-(-O-(CH_2)_a-)_x-$ 、 $-(-NH-(CH_2)_a-)_x-$ 、或 $-(-S-(CH_2)_a-)_x-$ ，其中 a 为0-100并且 x 为1-100，并且各亚芳基或亚杂芳基部分可为取代或未取代的。术语“亚芳基”指的是通过从两个环碳除去氢原子而衍生自芳基基团（如本文中描述的，包括苯基、联苯基、萘基等）的二价基团。例如，亚芳基可包括其中两个化合价位于邻、间、或对位的苯基。对

于多环亚芳基,两个化合价可在相同的环上,或者在不同的环上。亚芳基可衍生自本文中描述的任何芳族环,并且可为取代或未取代的。类似地,术语“亚杂芳基”指的是通过从两个环原子(其可为碳或杂原子)除去氢原子而衍生自杂芳基基团(如本文中描述的,包括咪喃基、吡啶基等)的二价基团。化合价可在相同的环或(在多环杂芳族的情况下)不同的环上并且可在任意两个环原子上。亚杂芳基可衍生自本文中描述的任意杂芳族环,并且可为取代或未取代的。因此,在一些实施方式中,各W为键(即共价键)。在其它实施方式中,各W为亚烷基基团。例如,各W可为亚甲基(-CH₂-)、亚乙基(-CH₂CH₂-)、亚丙基(-CH₂CH₂CH₂-)、亚异丙基(-CH(CH₃)CH₂-)、亚正丁基(-CH₂CH₂CH₂CH₂-)、亚仲丁基(-CH₂(CH₂CH₃)CH₂-)等。在一些实施方式中,各W为亚甲基(-CH₂-)。在一些实施方式中,各W为亚芳基基团(亚苯基)。在一些实施方式中,各W为亚杂芳基基团(咪喃基、吡啶基)。在一些实施方式中,各W为-O-亚芳基(-O-亚苯基)。在一些实施方式中,各W为-(CH₂)_a-亚芳基(-CH₂-亚苯基)。在一些实施方式中,各W为-SO₂-亚芳基(-SO₂-亚苯基)。在一些实施方式中,各W为-NH-亚芳基(-NH-亚苯基)。在一些实施方式中,各W为-S-亚芳基(-S-亚苯基)。在一些实施方式中,各W为亚杂芳基基团(亚咪喃基、亚吡啶基)。在一些实施方式中,各W为-O-亚杂芳基(-O-亚吡啶基)。在一些实施方式中,各W为-(CH₂)_a-亚杂芳基(-CH₂-亚吡啶基)。在一些实施方式中,各W为-SO₂-亚杂芳基(-SO₂-亚吡啶基)。在一些实施方式中,各W为-NH-亚杂芳基(-NH-亚吡啶基)。在一些实施方式中,各W为-S-亚杂芳基(-S-亚吡啶基)。在一些实施方式中,W为-(O-CH₂-CH₂)_x-。在

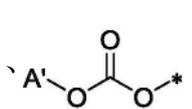
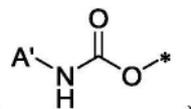
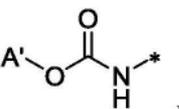
一些实施方式中,W为-O-CH₂-CH₂-。在一些实施方式中,W为  ,

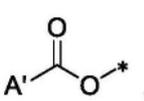
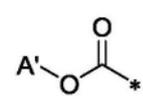
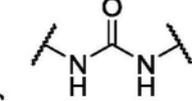
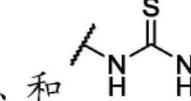
与A的共价键并且Z'为与Z的共价键;。在一些实施方式中,W为  。

[0094] 在一些实施方式中,将各情况的-W-Z结合在一起以形成-O-CH₂-CH₂-N(R)₃⁺。在一些实施方式中,将各情况的-W-Z结合在一起以形成-O-CH₂-CH₂-N(Me)₃⁺。在一些实施方式

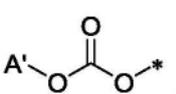
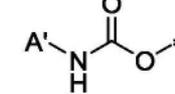
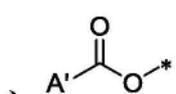
中,将各情况的-W-Z结合在一起以形成  。

[0095] 在一些实施方式中,各L为连接部分。在一些实施方式中,各L独立地为选自如下的

连接部分:-O-、-S-、-N-、、、、

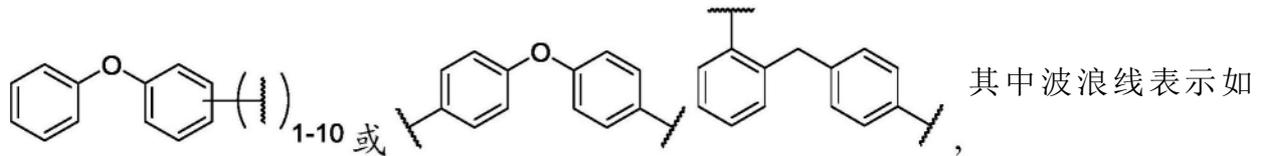
、、、和  ,

§ (其如本文中描述,表示与多个环糊精碳原子的连接点)的共价键。在一些实施方式中,各L

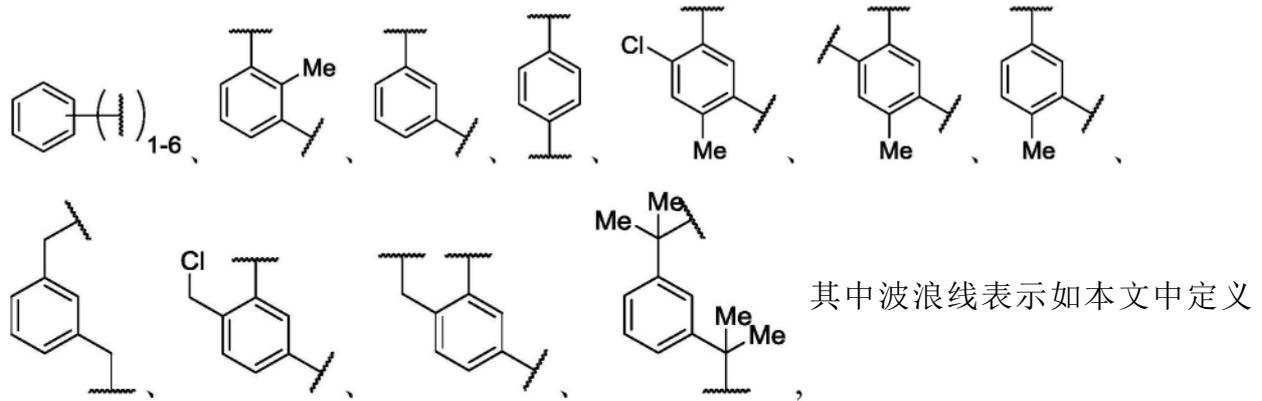
独立地为-O-。在某些实施方式中,当各L独立地为 、、 。

或-O-时,氧原子可为来自本公开内容的多孔聚合物材料的多个环糊精的糖苷氧。例如,在

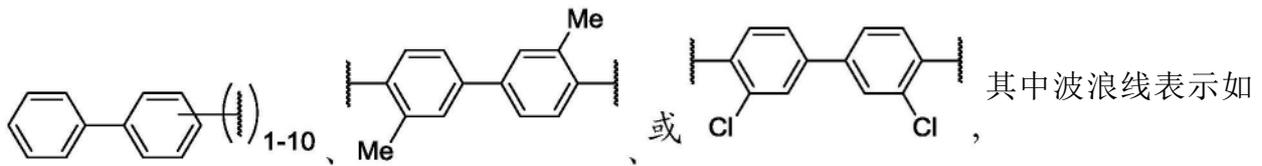
示如本文中定义的连接至A的任意取代基。在一些实施方式中，A为



本文中定义的连接至A的任意取代基。在一些实施方式中，A为



的连接至A的任意取代基，前述结构中结合至芳基环的-Me、-Cl、和-CH₂-Cl基团对应于R¹基团，并且结合至芳基环的-CH₂-和-C(Me)₂-基团对应于L基团。在一些实施方式中，A为



本文中定义的连接至A的任意取代基，并且前述结构中结合至芳基环的-Me和-Cl基团对应于R¹基团。

[0098] 本公开内容的多孔聚合物材料包括多个环糊精与多个包括式(I)的交联体。本公开内容的所述多个环糊精可为含有六至十二个葡萄糖单元的任意环糊精。例如，在一些实施方式中，本公开内容的所述多个环糊精选自 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精、及其组合。在一些实施方式中，各环糊精为 β -环糊精。

[0099] 所述多个包括式(I)的交联体的R¹基团为独立地选自H、C₁-C₆烷基、C₁-C₃卤代烷基、芳基、杂芳基、-CF₃、-SO₃H、-CN、-NO₂、-NH₂、-NCO、-C(O)₂R³、-C(O)N(R³)₂、和-卤素的各R¹。在某些实施方式中，各R¹独立地选自H、C₁-C₆烷基、C₁-C₃卤代烷基、芳基、杂芳基、-CF₃、-SO₃H、-CN、-NO₂、-NH₂、-NCO、-C(O)₂R³、-C(O)N(R³)₂、和-卤素。在某些实施方式中，在所述多个包括式(I)的交联体上存在0-8个R¹基团。例如，在各单独的包括式(I)的交联体上存在0、1、2、3、4、5、6、7、或8个R¹基团。应理解，A未被R¹、R²、-W-Z或-L-取代的任意位置会是未取代的或者具有为了满足该位置的化合价而需要的一个或多个H原子。如技术人员将领会的，在本公开内容的多孔聚合物材料中，各单独的具有式(I)的交联体上的R¹基团的数量可变化。例如，当R¹为-F并且将本发明的聚合的多孔材料暴露于能够进行取代的反应物(例如氯化胆碱)时，一些交联体上的-F基团将被取代，而在其它交联体中，-F基团可被有效地与反应物隔绝并且因此不反应。因此，本公开内容的多孔聚合物材料可存在有多个具有式(I)的连接基团，并且各个单独的连接基团可独立地具有0-8(例如1, 2、或3)个R¹基团。

[0100] 在一些实施方式中,本公开内容的多孔聚合物材料可特征在于平均在各个交联用基团中具有某一分数值的 R^1 、 R^2 、-W-Z或-L-基团。取代基的该分数值可通过将所述多孔聚合物材料中此类基团的总数除以交联体的总数而计算。例如,如果将一半的交联用基团用- $O-CH_2-CH_2-N(Me)_3^+$ 基团官能化(例如,在W为- $O-CH_2-CH_2-$ 和Z为- $N(Me)_3$ 的情况下),则每个交联用基团的对应于-W-Z的- $O-CH_2-CH_2-N(Me)_3^+$ 基团的平均数量(或分数)为0.5。对于 R^1 ,此类基团的分数值包括如下的值:约0、约0.1、约0.2、约0.3、约0.4、约0.5、约0.6、约0.7、约0.8、约0.9、约1.0、约1.1、约1.2、约1.3、约1.4、约1.5、约1.6、约1.7、约1.8、约1.9、约2.0、约2.1、约2.2、约2.3、约2.4、约2.5、约2.5、约2.7、约2.8、约2.9、约3.0、约3.1、约3.2、约3.3、约3.4、约3.5、约3.6、约3.7、约3.8、约3.9、约4.0、约4.1、约4.2、约4.3、约4.4、约4.5、约4.6、约4.7、约4.8、约4.9、约5.0、约5.1、约5.2、约5.3、约5.4、约5.5、约5.6、约5.7、约5.8、约5.9、约6.0、约6.1、约6.2、约6.3、约6.4、约6.5、约6.6、约6.7、约6.8、约6.9、约7.0、约7.1、约7.2、约7.3、约7.4、约7.5、约7.6、约7.7、约7.8、约7.9、或约8.0,包括在任意这些值之间的所有范围。对于 R^2 ,此类基团的分数值包括如下值:约0、约0.1、约0.2、约0.3、约0.4、约0.5、约0.6、约0.7、约0.8、约0.9、约1.0、约1.1、约1.2、约1.3、约1.4、约1.5、约1.6、约1.7、约1.8、约1.9、约2.0、约2.1、约2.2、约2.3、约2.4、约2.5、约2.5、约2.7、约2.8、约2.9、约3.0、约3.1、约3.2、约3.3、约3.4、约3.5、约3.6、约3.7、约3.8、约3.9、或约4.0,包括在任意这些值之间的所有范围。对于-W-Z,此类基团的分数值包括如下值:约1.0、约1.1、约1.2、约1.3、约1.4、约1.5、约1.6、约1.7、约1.8、约1.9、约2.0、约2.1、约2.2、约2.3、约2.4、约2.5、约2.5、约2.7、约2.8、约2.9、约3.0、约3.1、约3.2、约3.3、约3.4、约3.5、约3.6、约3.7、约3.8、约3.9、或约4.0,包括在任意这些值之间的所有范围。对于-L-,此类基团的分数值包括如下值:约1.0、约1.1、约1.2、约1.3、约1.4、约1.5、约1.6、约1.7、约1.8、约1.9、约2.0、约2.1、约2.2、约2.3、约2.4、约2.5、约2.5、约2.7、约2.8、约2.9、约3.0、约3.1、约3.2、约3.3、约3.4、约3.5、约3.6、约3.7、约3.8、约3.9、或约4.0,包括在任意这些值之间的所有范围。

[0101] 各 R^2 独立地为H、-OH、-O-金属阳离子、烷基、芳基、杂芳基、-SH、-S-金属阳离子、-S-烷基、-C(O)₂H、或-C(O)NH₂。在一些实施方式中,各 R^2 为H。在一些实施方式中,各 R^2 为-OH。在一些实施方式中,各 R^2 为-O-金属阳离子。在一些实施方式中,各 R^2 为烷基。在一些实施方式中,各 R^2 为芳基(例如,取代或未取代的苯基或萘基)。在一些实施方式中,各 R^2 为杂芳基(例如,具有一个、两个、或三个选自O、S、或N的环杂原子的取代或未取代的5或6元杂芳基环)。在一些实施方式中,各 R^2 为-SH。在一些实施方式中,各 R^2 为-S-金属阳离子。在一些实施方式中,各 R^2 为-S-烷基。根据本公开内容的实施方式,可存在1、2、3、或4个 R^2 基团。例如,在所述多个包括式(I)的交联体上存在0、1、2、3、或4个 R^2 基团。如技术人员将领会的,在本公开内容的多孔聚合物材料中,该单独的多个包括式(I)的连接基团的每一个上的 R^2 基团的数量可通过各个单独的连接基团而改变。因此,本公开内容的多孔聚合物材料可存在有多个具有式(I)的连接基团,并且各个单独的连接基团可独立地具有例如0、1、2、3、或4个 R^2 基团。当在所述多个具有式(I)的连接基团上存在多于一个 R^2 基团时, R^2 基团可相同或不同。例如,在一些实施方式中,一个或多个 R^2 基团为-O-金属阳离子并且一个或多个 R^2 基团为-OH。

[0102] 各 R^3 独立地为-H、-C₁-C₆烷基、-C₁-C₃卤代烷基、-芳基、-C(O)N(R^a)(R^b)、-C(O)R^c、-CO₂R^c、-SO₂N(R^a)(R^b)、或-SOR^c,并且各R^a和R^b独立地为H、或C₁-C₆烷基。在一些实施方式中,各 R^3 为Me。在一些实施方式中,各 R^3 为H。当 R^3 为芳基时,所述芳基可为,例如,取代或未取代

的苯基或萘基。

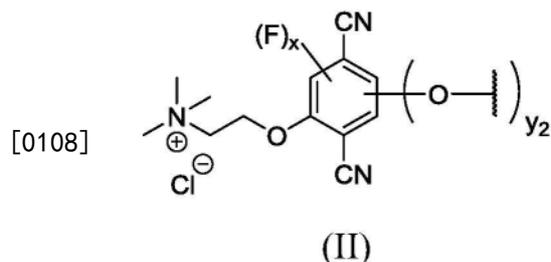
[0103] 在某些实施方式中, x 为 1-4。例如, x 可为 1、2、3、或 4。在一些实施方式中, x 为 1 或 2 并且 R^1 为 -F。

[0104] 在某些实施方式中, y_1 为 1-4。例如, y_1 可为 1、2、3、或 4。在一些实施方式中, y_1 为 1-2。

[0105] 在某些实施方式中, y_2 为 1 或 2。

[0106] 在某些实施方式中, y_3 为 0 或 1。

[0107] 在某些实施方式中, 本公开内容的多孔聚合物材料包括用多个包括式 (II) 的交联体交联的多个环糊精:

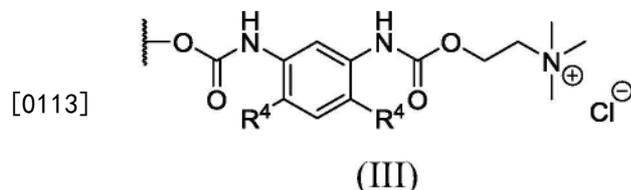


[0109] 其中

[0110] y_2 为 1 或 2; 和

[0111] x 为 1 或 2。在一些实施方式中, y_2 为 2 并且 x 为 1。在一些实施方式中, 各环糊精为 β -环糊精。

[0112] 在某些实施方式中, 本公开内容的多孔聚合物材料包括多个具有式 (III) 的连接体:

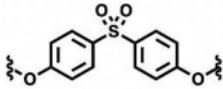


[0114] 其中一个 R^4 为 -H 并且一个 R^4 为 -Me。在一些实施方式中, 各环糊精为 β -环糊精。

[0115] 在多种实施方式中, 本公开内容的多孔聚合物材料是通过将相同结构的环糊精用相同结构的交联剂交联而制备的。在一些实施方式中, 本公开内容的多孔聚合物材料是通过将相同结构的环糊精用两种、三种、四种或更多种不同的交联剂交联而制备的。在多种实施方式中, 本公开内容的多孔聚合物材料是通过将两种、三种、或四种不同的环糊精(即, 具有不同的结构)用相同结构的交联剂交联而制备的。在一些实施方式中, 本公开内容的多孔聚合物材料是通过将两种、三种、或四种不同的环糊精用两种、三种、四种、或更多种不同的交联剂交联而制备的。

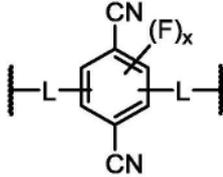
[0116] 在一些实施方式中, 所述多孔聚合物材料的交联体的一些不包括阳离子型或阴离子型部分(即, 对应于式 (I) 的基团“Z”)。在此类实施方式中, 所述多孔聚合物材料包括多个具有式 (I) 的交联剂和多个如下的交联剂: 其具有与式 (I) 的结构类似的结构, 除了不存在对应于基团“Z”的阳离子型或阴离子型部分之外。因此, 例如, 此类没有阳离子型或阴离子型部分的交联剂可具有美国专利 No. 10,086,360(将其引入本文作为参考用于所有目的)中描述的任意交联剂结构, 包括, 例如多个具有以下结构 (a) 或以下结构 (b) 或者结构 (a) 和

(b)的组合的交联剂:



结构(a)

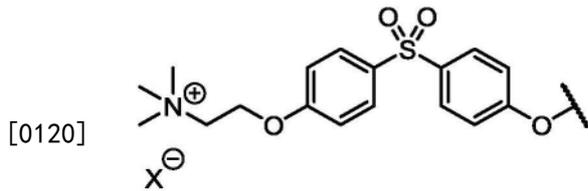
[0117]



结构(b),

[0118] (其中结构(b)中的x为0、1、2、3、或4)。在具有拥有结构(a)和/或结构(b)的交联剂的多孔聚合物材料的此类实施方式中,此类材料还包括如本文中描述的式(I)的带电交联剂。

[0119] 在其它实施方式中,本公开内容的多孔聚合物材料包括多个具有以下结构(c)的阳离子型交联剂:



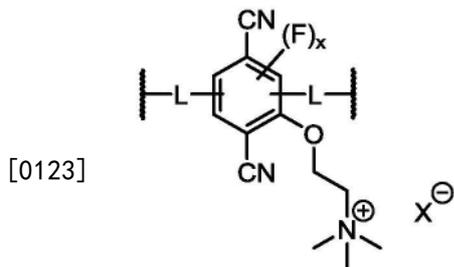
[0120]



结构(c)

[0121] (其中X⁻为药学上可接受的阴离子型抗衡离子比如Cl⁻)。

[0122] 在其它实施方式中,本公开内容的多孔聚合物材料包括多个具有以下结构(d)的阳离子型交联剂:



[0123]

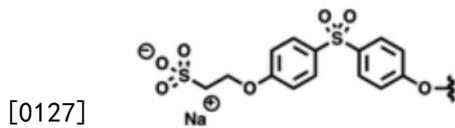


结构(d)

[0124] (其中结构(d)中的x为0、1、2、3、或4;并且X⁻为药学上可接受的阴离子型抗衡离子比如Cl⁻)。

[0125] 在其它实施方式中,本公开内容的多孔聚合物材料包括多个具有结构(c)的阳离子型交联剂和多个具有结构(d)的阳离子型交联剂。如本文中描述的,可将具有芳族卤化物基团的本公开内容的任意交联剂改性、例如通过与氯化胆碱在如本文中描述的合适条件下反应而改性,以提供带电部分。

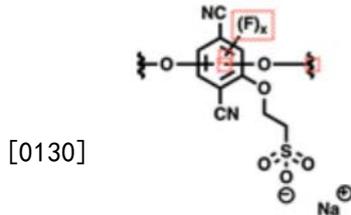
[0126] 在其它实施方式中,本公开内容的多孔聚合物材料包括多个具有以下结构(e)的阴离子型交联剂:



结构(e)。

[0128] 结构(e)的阳离子型抗衡离子(描绘为 Na^+)可替代地为任意其它药学上可接受的阳离子型抗衡离子,例如 H^+ 或 K^+ 而没有限制。

[0129] 在其它实施方式中,本公开内容的多孔聚合物材料包括多个具有以下结构(f)的阴离子型交联剂:



结构(f)

[0131] (其中结构(f)中的x为0、1、2、3、或4)。

[0132] 在其它实施方式中,本公开内容的多孔聚合物材料包括多个具有结构(e)的阳离子型交联剂和多个具有结构(f)的阳离子型交联剂。

[0133] 在一些实施方式中,本公开内容提供包括通过一种或多种多异氰酸酯交联的多个环糊精部分的多孔聚合物材料。在一些实施方式中,所述多个环糊精为 β -环糊精。在一些实施方式中,所述一种或多种多异氰酸酯为芳基二异氰酸酯,所述芳基二异氰酸酯包括但不限于2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯、2,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸基甲基)苯、1,3-双(1-异氰酸基-1-甲基乙基)苯、3,3'-二氯-4,4'-二异氰酸基-1,1'-联苯、3,3'-二甲基-4,4'-亚联苯基二异氰酸酯、4,4'-氧基双(苯基异氰酸酯)、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、4-氯-6-甲基-1,3-亚苯基二异氰酸酯、和1-氯甲基-2,4-二异氰酸基苯、及其组合。在一些实施方式中,所述芳基二异氰酸酯为2,4-甲苯二异氰酸酯。在一些实施方式中,所述一种或多种多异氰酸酯为脂族二异氰酸酯,所述脂族二异氰酸酯包括但不限于4,4'-二异氰酸基-亚甲基二环己烷(HMDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、L-赖氨酸二异氰酸酯(LDI)、三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、1,3-双(异氰酸基甲基)环己烷、1,4-二异氰酸基丁烷、三甲基-1,6-二异氰酸基己烷、1,6-二异氰酸基-2,2,4-三甲基己烷、反式-1,4-亚环己基二异氰酸酯、1,8-二异氰酸基辛烷、1,12-二异氰酸基十二烷、及其组合。在一些实施方式中,所述多个环糊精为 β -环糊精并且所述一种或多种多异氰酸酯为2,4-甲苯二异氰酸酯。在一些实施方式中,所述多孔聚合物材料具有约 $10\text{m}^2/\text{g}$ - $2000\text{m}^2/\text{g}$ 的布鲁诺-埃梅特-特勒(BET)表面积。例如,在一些实施方式中,所述多孔聚合物材料具有如下的BET表面积:约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 、 $40\text{m}^2/\text{g}$ 、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、 $75\text{m}^2/\text{g}$ 、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 、 $250\text{m}^2/\text{g}$ 、 $300\text{m}^2/\text{g}$ 、 $350\text{m}^2/\text{g}$ 、 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、 $450\text{m}^2/\text{g}$ 、 $500\text{m}^2/\text{g}$ 、 $550\text{m}^2/\text{g}$ 、 $600\text{m}^2/\text{g}$ 、 $650\text{m}^2/\text{g}$ 、 $700\text{m}^2/\text{g}$ 、 $750\text{m}^2/\text{g}$ 、 $800\text{m}^2/\text{g}$ 、 $850\text{m}^2/\text{g}$ 、 $900\text{m}^2/\text{g}$ 、 $950\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1050\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1150\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1250\text{m}^2/\text{g}$ 、

1300m²/g、1350m²/g、1400m²/g、1450m²/g、1500m²/g、1550m²/g、1600m²/g、1650m²/g、1700m²/g、1750m²/g、1800m²/g、1850m²/g、1900m²/g、1950m²/g至约2000m²/g,包括在其间的所有整数和范围。在一些实施方式中,所述多孔聚合物材料具有约0mmol/g-约1.0mmol/g的胺含量。在一些实施方式中,所述多孔聚合物材料具有约0.1mmol/g-约1.0mmol/g的胺含量。在一些实施方式中,所述多孔聚合物材料具有约0.15mmol/g-约0.35mmol/g的胺含量。例如,在一些实施方式中,胺含量可为约0.15mmol/g、约0.16mmol/g、约0.17mmol/g、约0.18mmol/g、约0.19mmol/g、约0.20mmol/g、约0.21mmol/g、约0.22mmol/g、约0.23mmol/g、约0.24mmol/g、约0.25mmol/g、约0.26mmol/g、约0.27mmol/g、约0.28mmol/g、约0.29mmol/g、约0.30mmol/g、约0.31mmol/g、约0.32mmol/g、约0.33mmol/g、约0.34mmol/g、和约0.35mmol/g,包括在其间的所有范围。不受任何具体理论制约,发现,通过在聚合物合成中使用原样CD(即未经干燥的),所得聚合物具有比现有技术中描述的类似聚合物高的胺含量,这导致对于一些微量污染物比如PFAS更高的亲和性。

[0134] 在某些实施方式中,环糊精对式(I)、(II)、或(III)的连接基团的摩尔比范围为约1:1-约1:X,其中X为环糊精中葡萄糖子单元的平均数量的三倍。在某些实施方式中,环糊精对式(I)、(II)、或(III)的连接基团的摩尔比为约1:6。在某些实施方式中,环糊精对式(I)、(II)、或(III)的连接基团的摩尔比为约1:5。在某些实施方式中,环糊精对式(I)、(II)、或(III)的连接基团的摩尔比为约1:4。在某些实施方式中,环糊精对式(I)、(II)、或(III)的连接基团的摩尔比为约1:3。在某些实施方式中,环糊精对式(I)、(II)、或(III)的连接基团的摩尔比为约1:2。在多种实施方式中,环糊精部分对芳基交联用部分的摩尔比为约1:1-约1:24,包括约1:1、约1:1.5、约1:2、约1:2.5、约1:3、约1:3.5、约1:4、约1:4.5、约1:5、约1:5.5、约1:6、约1:6.5、约1:7、约1:7.5、约1:8、约1:8.5、约1:9、约1:9.5、约1:10、约1:10.5、约1:11、约1:11.5、约1:12、约1:12.5、约1:13、约1:13.5、约1:14、约1:14.5、约1:15、约1:15.5、约1:16、约1:16.5、约1:17、约1:17.5、约1:18、约1:18.5、约1:19、约1:19.5、约1:20、约1:20.5、约1:21、约1:21.5、约1:22、约1:22.5、约1:23、约1:23.5、或约1:24,包括在其间的所有比率范围。在一种实施方式中,环糊精部分对芳基交联用部分的摩尔比为约1:2.5-约1:10。

[0135] 在一些实施方式中,根据本公开内容的组合物包括一种或多种本公开内容的多孔聚合物材料和一种或多种载体材料,其中所述多孔聚合物材料结合(例如,如本文中描述的,以共价方式、以胶粘方式、或以机械方式结合)至所述载体材料。例如,在一些实施方式中,所述组合物包括包含用多个包括式(I)、和/或(II)、和/或(III)的交联体交联的多个环糊精的多孔聚合物材料。载体材料的实例包括纤维素(例如,纤维素纤维),基于碳的材料比如活性炭、氧化石墨烯、和氧化的碳材料,二氧化硅,氧化铝,天然或合成聚合物,和被改性为包括表面羟基基团的合成或天然聚合物。本领域技术人员将认识到任意的如下材料:其具有适合于充当载体的机械或其它性质(所述材料可以共价结合至所述多孔聚合物材料),或如果将所述多孔聚合物材料经由合适的粘结剂材料以胶粘方式结合至所述载体,其可充当合适的载体材料。在一种实施方式中,所述组合物为膜或柱填充材料的形式。在一种实施方式中,所述载体为纤维(例如,纤维素、尼龙、聚烯烃或聚酯纤维)。在一种实施方式中,所述载体为多孔颗粒材料(例如,多孔二氧化硅和多孔氧化铝)。在一种实施方式中,所述载体为织造或非织造布料。在一种实施方式中,所述载体为服装(比如防护服装)或手术或医用

铺单、敷料、或卫生物品。

[0136] 在一些实施方式中,可将P-CDP接枝或结合(例如,化学或者机械结合)到载体上以提供其中粒子尺寸和形态良好受控以赋予理想的流动特性的吸附剂。术语“机械结合”指的是通过压力、超声附着、和/或没有有意施加热的其它机械结合工艺比如机械缠结而在两材料之间形成的结合。微原纤维物理缠结和包裹而固定微米尺寸的颗粒物质为机械结合的主要实例。术语机械结合不包括使用胶粘剂或化学接枝而形成的结合。在一些实施方式中,可将P-CDP接枝或结合(例如,化学或机械结合)到载体上以提供吸附剂,其中粒子尺寸和形态(例如,通过造粒或研磨)而被进一步设计以提供具有良好受控的尺寸和形态以赋予理想的流动特性的粒子。

[0137] P-CDP-载体复合物可通过各种各样的方法、包括常规接枝方法制备。如本文中使用的,术语“接枝”指的是通过P-CDP上的一个或多个官能团和基底上的一个或多个官能团之间的偶联反应将P-CDP共价附着(连接)至基底表面。在一些实施方式中,接枝包括如本文中描述的“原位”工艺,其中使环糊精、本公开内容的连接基团、和具有表面结合的亲核体(例如,羟基)的基底一起反应,使得本公开内容的连接基团与环糊精的羟基基团和基底的表面亲核体反应,从而形成经由一个或多个本公开内容的连接基团部分地结合至基底的P-CDP。具有表面结合的亲核体的基底包括,但不限于羟基(比如微晶纤维素)、胺、膦、和硫醇。

[0138] 在一些实施方式中,“接枝的”P-CDP-载体复合物是通过如下制备的:首先在专用化学反应器中在充分控制反应条件的情况下合成P-CDP并且进行材料纯化以产生最优化的P-CDP粒子。然后使P-CDP与适当地官能化的基底化学反应。例如,用羧酸基团(或者本领域中已知的其活化形式比如酰卤、酸酐等)官能化的基底可与P-CDP上的一个或多个羟基反应以与基底形成酯键。替代地,可将P-CDP通过P-CDP的后续改性而适当地官能化(例如,通过选择如本文中描述的官能化的环糊精),使得其可与基底上的合适官能团反应。可设想任意合适的反应化学,比如羧酸(及其衍生物)和羟基之间反应以形成酯键,羧酸(及其衍生物)和胺基团之间反应以形成酰胺键,异氰酸酯和醇之间反应以产生氨基甲酸酯,异氰酸酯和胺之间反应以产生脲,环状碳酸酯和胺之间反应以产生氨基甲酸酯,硫醇和烯烃或炔烃之间反应以产生硫醚,环氧化物和胺基团之间反应,丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、硫醇等和烯烃之间光化学反应,诸如此类。本文中描述的反应性官能团可在P-CDP或基底的任一个上,条件是反应在基底和P-CDP之间形成共价键。例如,反应性官能团中有羟基和羧酸(在反应之后形成酯键),羟基基团可存在于P-CDP上并且羧基基团在基底上,反之亦然。

[0139] 在其它实施方式中,基底可涂覆有具有如以上描述的反应性官能团的“底漆”。所述底漆粘附至基底的表面,并且在合适的反应条件下可与适当地官能化的P-CDP反应以在P-CDP和底漆之间形成共价键。

[0140] 可设计P-CDP粒子以实现特定的粒子尺寸。在一些实施方式中,将P-CDP制造成交联粒子形式,其可要求进一步降低尺寸(例如,为了形成稳定的分散体或浆料,或就提供最佳流动特性而言)。可采用技术人员容易明晰的各种各样的手段来降低意指P-CDP的粒子尺寸,比如碾磨或研磨。碾磨和研磨可用于产生尺寸小于1微米的较小粒子。技术人员可采用典型的研磨操作并且其包括湿法和干法研磨两种。研磨可通过各种各样的方法使用,所述方法包括,但不限于:球磨机、自磨机、SAG磨机、砾磨机、棒磨机、磨盘式磨粉机、塔式磨机、立轴式冲击器磨机等。研磨介质包括,但不限于:以包括棒、球、和不规则形状在内的各种形

状因子的金属、硅酸盐、和其它无机材料。在一些实施方式中,研磨对干燥的P-CDP粉末材料以干法工艺进行以产生更细的干燥粉末或者对具有或不具有乳化剂的P-CDP粉末的湿的含水浆料进行以产生更细的颗粒分散体。可使用乳化剂并且其是技术人员容易明晰的,乳化剂包括,但不限于:具有非离子、阴离子、或阳离子特性的小分子和聚合物表面活性剂化合物。技术人员将领会,使用细小的颗粒形状因子将使得实现各种各样的益处,比如(1)通过抵抗分离而随着时间流逝保持均匀的更稳定的含水分散体,(2)使得能够在分散体中实现以重量计高的材料加载量,其中值为50%重量或更高,(3)产生如下的颗粒物质:其可被均匀地涂覆或者施加至各种基底、表面、纤维、纱线、布料等以产生在“手”中具有最低的可感知变化的成品材料,和(4)产生对于用其它乳液或溶液比如粘结剂、表面活性剂、润湿剂、或软化剂稀释和与其共混而言稳定的分散体。在一些实施方式中,最终的粒子直径包括<1微米、1-5微米、5-10微米、10-15微米、和15-20微米、或者在其间的范围。

[0141] 如果期望更大的粒子尺寸,则可将所述组合物造粒以形成更大粒子尺寸的附聚物。因此,在一些实施方式中,由各种尺寸的P-CDP粒子粉末制造粒料(例如,自支撑粒料)。一般来说,该工艺将处于范围为1-30微米的尺寸状态的P-CDP粒子粉末转变成超过100微米、200微米、300微米、和更大的粒料。该工艺可经由制药工业常见的造粒技术(Handbook of Granulation Technology, Ed. Parikh, D.M., 2005, Taylor&Francis Group)实现,其中将粉末以间歇或连续模式经由物理和/或化学手段结合在一起。在最简单形式中,将P-CDP的粒子与(例如,含水的)流体混合物机械共混,所述混合物含有胶粘性粘结剂-典型地合成、半合成、或天然聚合物。可使用的合适的半合成聚合物包括纤维素醚,特别是乙基纤维素、甲基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素,淀粉和淀粉衍生物等。可使用合适的全合成聚合物比如聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙二醇。其它合适的粘结剂包括织物工业和造纸工业中使用的施胶剂和其它涂料,包括聚酰胺胺环氧氯丙烷(PAE)或聚合型乙二醛交联剂、聚乙烯醇、和基于淀粉的施胶剂。为了产生在水或其它溶剂中抗溶解的鲁棒的粒料,可经由添加小分子交联剂比如乙二醛、甲醛、二异氰酸酯、和/或二环氧物官能度而促进进一步的共价交联。除了共价交联之外,还可利用聚电解质的静电附聚作为结合基元(motif),其中当在P-CDP粉末和/或载体结构存在下与阴离子型聚电解质共混时,阳离子型聚电解质形成合适的胶粘性。聚阳离子可包括对于絮凝所常用的那些,包括,但不限于聚氯化二烯丙基二甲基铵(聚DADMAC)、酸性聚乙烯亚胺、和聚丙烯酰胺。聚阴离子可包括对于絮凝所常用的那些,包括,但不限于聚丙烯酸钠、聚苯乙烯磺酸钠和聚乙烯基磺酸盐。

[0142] 造粒期间的机械共混可经由低剪切工艺比如转鼓混合或高架式机械搅拌而实现。如技术人员将容易明晰的,搅拌速率和总的搅拌时长影响粒料尺寸。造粒还可在流化床中或者经由喷雾干燥技术进行。在每种情况下,将P-CDP粒子与含有粘结剂化合物的含水或溶剂型混合物组合并且在规定的剪切下进行机械或物理搅动达确定数量的循环。所得粒子将在其平均直径方面显示出阶梯式(step)生长变化并且还可显示出变化的多分散性。这些粒料的物理性质取决于所选择的粘结剂、交联化学、以及在其造粒中使用的物理过程。这些更大的粒料粒子将适合于常用于水过滤和工业分离的填料床柱过滤。

[0143] 在一些实施方式中,本公开内容提供包括P-CDP粒子的稳定的含水分散体。在一些实施方式中,可用于此类稳定的含水分散体中的本公开内容的P-CDP粒子为约1 μ m-约150 μ m。例如,所述P-CDP粒子为从约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、

21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100、101、102、103、104、105、106、107、108、109、110、111、112、113、114、115、116、117、118、119、120、121、122、123、124、125、126、127、128、129、130、131、132、133、134、135、136、137、138、139、140、141、142、143、144、145、146、147、148、149、至约150 μm 。稳定的含水分散体可用于“接枝”应用。例如，所述稳定的含水分散体可用于使用化学粘结剂或原纤化纤维来进行机械负载和粘结的应用中，和引入到热粘结的颗粒压制形式(形状)中和溶液加工的聚合物形状因子中。

[0144] 本公开内容的P-CDP材料还可在载体材料(替代地称作“基底”)上制备,例如共价结合、胶粘结合、或机械附着至载体比如纤维基底。所述载体材料可为具有一种或多种可与交联用试剂或环糊精形成相互作用(例如,共价或机械结合)的基团(例如,羟基或氨基、硫醇、或膦、或如本文中描述的其它基团)的任意材料。例如,交联用试剂(例如,式(I)、(II)、和/或(III)的连接基团)的一个末端共价结合至基底材料并且交联用试剂的另一末端共价结合至环糊精葡萄糖单元、或者在改性环糊精上的反应性中心(比如结合至环糊精的酰卤或活化的酯)。期望的是,载体材料在使用条件下不溶解(例如,在通过例如目视观察、重量分析方法、或者光谱方法可观察的程度上),例如在含水介质中不溶解。载体材料的实例包括,但不限于,微晶纤维素、纤维素纳米晶体、聚合物材料(例如,丙烯酸酯材料、甲基丙烯酸酯材料、苯乙烯类材料(例如,聚苯乙烯)、聚酯材料、尼龙材料、及其组合或无机材料(例如,硅酸盐、有机硅、金属氧化物比如氧化铝、二氧化钛、氧化锆、和二氧化铅、及其组合)。在多种实例中,所述聚合物材料为均聚物、共聚物、或树脂(例如,包括聚合物材料的树脂)。载体材料可为含有羟基或氨基的聚合物珠粒或不规则粒子。载体材料可为如下形式:纤维(例如,浆粕、短切、短纤维(切断纤维)、和连续长丝)、纤维束(例如,纱线-纺成和连续长丝两者)、纤维毡(例如,非织造物-短和连续长丝两者)、布(例如,编织物、织造物、非织造物)、膜(例如,薄膜(film)、螺旋卷绕物、和中空纤维、布(cloth)、颗粒(例如,粉末)、或固体表面。在一些实施方式中,所述纤维基底为纤维素基底。纤维素基底可包括任意合适形式的纤维素,比如衍生自植物来源比如木浆(例如,纸或纸纤维)的纤维素、棉花、再生纤维素、改性纤维素例如纤维素酯和/或醚等、淀粉、聚乙烯醇及其衍生物。所述纤维素基底可为布料比如织造或非织造布料形式,或者作为纤维、薄膜、或任意其它合适的形状、特别是提供高表面积或孔隙度的形状。在一种具体实施方式中,本公开内容的P-CDP材料结合(粘合)至纤维例如纤维素纤维或布、比如棉花。

[0145] 除了前一段落中列出的基底之外,基底还可包括以下中的任意者:聚乙烯基胺、聚乙烯亚胺、蛋白质、基于蛋白质的纤维(例如,羊毛)、壳聚糖和带有胺的纤维素衍生物、聚酰胺、氯乙烯、乙酸乙烯酯、聚氨基甲酸酯(聚氨酯)、三聚氰胺、聚酰亚胺、聚苯乙烯、聚丙烯酰胺类、聚酰胺、丙烯酸酯丁二烯苯乙烯(ABS)、Barnox、PVC、尼龙、EVA、PET、硝酸纤维素、乙酸纤维素、混合纤维素酯、聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯(PVDF)或聚四氟乙烯(PFTE或Teflon R.)、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、膦或硫醇官能材料、和有机硅或其组合。基底还可包括(由如下组成):硅或硅氧化物、或玻璃(例如作为微纤维)。合适的材料进一步包括织物或者基于合成或天然纤维的材料。所述材料可呈现任意形式或形状并且可例如为片材、珠粒、粒

料、棒、纤维、泡沫体或管的形式,并且可为刚性的、柔性的或弹性的。

[0146] 如果必要,可将材料表面通过本领域中已知的任意方法比如已知的表面活化技术活化,所述表面活化技术包括例如电晕处理、氧等离子体、氩等离子体、选择性等离子体溴化、化学接枝、烯丙基化学、反应性基团的化学气相沉积(CVD)、等离子体活化、溅射涂覆、蚀刻、或任意其它已知技术。譬如在玻璃表面的情况下,通常不需要此类活化,因为此类表面在本文中被认为是已经活化的。将表面活化的目的是提供适合于表面改性用官能度或(直接地)底漆聚合物的共价附着的表面。在其任选的活化之后,可将表面进一步官能化。将表面官能化的目的是提供适合于共价附着预涂层聚合物的官能团。

[0147] 技术人员公知将聚合物附着至任选地被活化的表面的各种可能性。这些技术通常涉及将氨基-、硅烷-、硫醇-、羟基-和/或环氧-官能度引入至表面,并且随后将其附着至聚合物。

[0148] 官能化还可包括将间隔体或连接体引入至表面以将底漆聚合物以预定的距离附着至表面。合适的间隔体譬如为通过使表面与譬如氨基烷基硅烷反应而烷基化。

[0149] 可将P-CDP经由本公开内容的连接基团(例如经由所述连接基团的羟基或氨基基团)结合至基底。“连接体部分”指的是在P-CDP和基底之间的居间原子。本文中的术语“连接体”和“连接部分”指代将基底和P-CDP彼此连接的任意部分。所述连接部分可为将P-CDP直接连接至基底的共价键或化学官能团。所述连接部分可含有一系列共价结合的原子和它们的取代基,其被总称为连接基团。在一些实施方式中,连接部分特征在于,将P-CDP键合至连接体基团的第一末端的第一共价键或化学官能团,和将连接体基团的第二末端键合至基底的第二共价键或化学官能团。所述第一和第二官能度(其独立地可存在或可不存在)和连接体基团被总称为连接体部分。连接体部分由如下限定:连接基团、如果存在的第一官能度和如果存在的第二官能度。在某些实施方式中,连接体部分含有介于P-CDP和基底之间的原子,而与这些原子的来源以及用于合成该缀合物(conjugate)的反应顺序无关。在一些实施方式中,连接体部分为如本文中描述的芳基部分。在一些实施方式中,连接体具有以下官能度的一种或多种:多官能异氰酸酯(例如,二异氰酸酯)、环氧、羧酸、酯、活化的酯、氰脲酰氯、氰脲酸、酰氯、卤素、羟基、氨基、硫醇、和磷。

[0150] 在一些实施方式中,将P-CDP接枝或结合到微晶纤维素(CMC)上。CMC可以如下的各种各样的中值粒子尺寸获得的:约10-约500 μm ,包括约10 μm 、20 μm 、45 μm 、50 μm 、65 μm 、75 μm 、100 μm 、150 μm 、180 μm 、190 μm 、200 μm 、225 μm 、250 μm 、275 μm 、300 μm 、325 μm 、350 μm 、375 μm 、400 μm 、425 μm 、450 μm 、475 μm 、和约500 μm 以及在其间的所有粒子尺寸。在一些实施方式中,将P-CDP接枝或结合到具有约50 μm 的中值粒子尺寸的CMC上。在一个实例中,CMC是作为Avicel™商品化的。在其它实施方式中,将P-CDP接枝或结合到如本文中描述的除了纤维素之外的聚合物基底上,其中将表面处理以产生如本文中公开的表面官能团,比如羟基基团。

[0151] 在一些实施方式中,P-CDP-基底复合物(例如,用式(I)的芳基连接体交联的P-CDP-CMC基底复合物)具有在约1nm至约2000nm之间的聚合物厚度(即,在基底表面上的多孔P-CDP粒子的厚度)。例如,P-CDP-基底复合物具有如下的聚合物厚度:约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、150、200、250、300、350、400、450、500、550、600、650、700、750、800、850、900、950、1000、1050、1100、1150、1200、1250、1300、1350、1400、1450、1500、1550、1600、1650、1700、1750、1800、1850、1900、1950、至约2000nm。在一些实施方式

中,P-CDP-基底复合物具有小于1000nm的聚合物厚度。在一些实施方式中,P-CDP-基底复合物具有约800nm的聚合物厚度。如技术人员将容易明晰的,具有较低的厚度(例如,小于1000nm)将容许对于吸收玷污物例如水性(含水)玷污物而言更快的动力学。

[0152] 在一些实施方式中,P-CDP-基底复合物(例如,用式(I)的芳基连接体交联的P-CDP-CMC基底复合物)具有最高达500mg玷污物/g CD的玷污物吸附容量。例如,吸附容量可最高达约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、105、110、115、120、125、130、135、140、145、150、155、160、165、170、175、180、185、190、195、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290、300、310、320、330、340、350、360、370、380、390、400、410、420、430、440、450、460、470、480、490、至约500mg玷污物/g CD。在一些实施方式中,吸附容量最高达约200mg玷污物/g CD。在一些实施方式中,玷污物为阴离子型微量污染物(例如PFAS)。在一些实施方式中,所述环糊精为 β -环糊精。在一些实施方式中,连接基团为式(I)、(II)、和/或(III)的连接基团。

[0153] 在一些实施方式中,P-CDP-基底复合物(例如,用式(I)的芳基连接体交联的P-CDP-CMC基底复合物)具有最高达500mg玷污物/g CD的平衡玷污物吸附容量。例如,平衡吸附容量可最高达约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、105、110、115、120、125、130、135、140、145、150、155、160、165、170、175、180、185、190、195、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290、300、310、320、330、340、350、360、370、380、390、400、410、420、430、440、450、460、470、480、490、至约500mg玷污物/g CD。在一些实施方式中,平衡吸附容量最高达约200mg玷污物/g CD。在一些实施方式中,玷污物为阴离子型微量污染物(例如PFAS)。在一些实施方式中,环糊精为 β -环糊精。在一些实施方式中,连接基团为式(I)、(II)、和/或(III)的连接基团。

[0154] 在一些实施方式中,P-CDP-基底复合物(例如,用式(I)的芳基连接体交联的P-CDP-CMC基底复合物)具有小于2分钟的弛豫时间。如技术人员将领会的,其中具有高的弛豫时间的过程缓慢地达到平衡,而具有小的弛豫时间的过程快速地适应于平衡。在一些实施方式中,玷污物为阴离子型微量污染物(例如PFAS)。在一些实施方式中,环糊精为 β -环糊精。在一些实施方式中,连接基团为式(I)、(II)、或(III)的连接基团。

[0155] 在一些实施方式中,将本文中公开的任意P-CDP材料直接地或者经由如本文中定义的连接体基团接枝或结合(键合)到CMC上。在一些实施方式中,P-CDP在CMC表面上均匀地分布。在一些实施方式中,所述芳基连接体为式(I)的芳基连接体。在一些实施方式中,所述芳基连接体为式(II)的连接基团。在一些实施方式中,所述芳基连接体为式(III)的连接基团。在一些实施方式中,中值粒子尺寸为约50 μm 。在其它实施方式中,中值粒子尺寸为约1-约250 μm 。

[0156] CMC还可通过粒子形状区分,已知粒子形状尤其是影响流动特性。粒子形状的非限制性列表包括球形的(圆形形状的)、棒形的、和针状的。粒子还可被描述为扁平的、扁平 and 细长的,或通过它们的纵横比表征。在一些实施方式中,CMC具有球形的粒子形状。在一些实施方式中,CMC以较小CMC粒子的附聚物形式存在。此类CMC附聚物可具有在200 μm -约2mm的范围内的粒子尺寸。例如,CMC附聚物的粒子尺寸可为约200 μm 、约300 μm 、约400 μm 、约500 μm 、约600 μm 、约700 μm 、约800 μm 、约900 μm 、约1mm、约1.2mm、约1.3mm、约1.4mm、约1.5mm、约1.6mm、约1.7mm、约1.8mm、约1.9mm、或约2mm,包括在其间的所有范围。

[0157] 在一些实施方式中,将P-CDP经由式(I)的连接基团接枝或结合到CMC上。在一些实施方式中,将P-CDP经由式(Ia)的连接基团接枝或结合到CMC上。在一些实施方式中,将P-CDP经由式(II)的连接基团接枝或结合到CMC上。在一些实施方式中,将P-CDP经由式(III)的连接基团接枝或结合到CMC上。

[0158] 在一些实施方式中,将本公开内容的P-CDP经由芳基连接体接枝或结合到CMC上,并且芳基连接体在CMC晶体上均匀地分布。在一些实施方式中,中值粒子尺寸为约100nm。

[0159] 除了使用如本文中所示出的CMC之外,其它潜在载体材料的实例包括以上描述的那些材料,比如活性炭、氧化石墨烯、以及二氧化硅和氧化铝。

[0160] 在一些实施方式中,期望的是,本文中公开的负载的P-CDP材料(例如,用式(I)的芳基连接体交联的P-CDP-CMC基底复合物)为具有窄的粒子尺寸分散性的粒子的形式。在一些实施方式中,粒子尺寸分布具有约5或更小的低的相对跨度,其中相对跨度通过比率($D_{90}-D_{10}$)/ D_{50} 定义,其中 D_{90} 、 D_{50} 、和 D_{10} 分别为如下直径:在所述直径处,分布中的粒子的90%、50%、和10%具有更小的直径。合适的跨度不大于5、4.5、4、3.5、3、2.5、2、1、0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2、或0.1,包括在其间的所有范围。

[0161] 在其它多种实施方式中,可将P-CDP接枝或结合到纤维素纳米晶体(CNC)上。CNC为在机械、化学、和酶处理之后获得的纤维素微原纤维的结晶性区域。取决于来源和制备方法,CNC可以范围约1-1000nm的长度和范围约3-50nm的宽度(包括在其间的所有值)获得。例如,CNC具有约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、150、200、250、300、350、400、450、500、550、600、650、700、750、800、850、900、950、至约1000nm的长度。CNC具有约3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、或约50的宽度。在一些实施方式中,P-CDP-CNC基底的尺寸(长度和宽度)可为未结合的CNC的2-3倍。CNC进一步特征在于范围约2-100的纵横比值(L/D)(George, J., et al., Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. Nanotechnology, Science and Applications. 2015; 8: 45-54)。例如,CNC具有约2、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、105、110、115、120、125、130、135、140、145、150、155、160、165、170、175、180、185、190、195、或100的纵横比。

[0162] 在一些实施方式中,将P-CDP经由为如本文中描述的式(I)、(II)、和/或(III)的连接基团的连接基团接枝或结合到CNC上。在一些实施方式中,将P-CDP经由式(I)的连接基团接枝或结合到CMC上。在一些实施方式中,将P-CDP经由式(II)的连接基团接枝或结合到CMC上。在一些实施方式中,将P-CDP经由式(III)的连接基团接枝或结合到CMC上。

[0163] 在一些实施方式中,将P-CDP经由连接体接枝或结合到CNC上,并且所述连接体在CNC晶体上均匀地分布。在一些实施方式中,中值粒子尺寸为约100nm。

[0164] CNC还可通过粒子形状区分,已知粒子形状尤其是影响流动特性。粒子形状的非限制性列表包括球形的(圆形形状的)、棒形的、和针状的。粒子还可被描述为扁平的、扁平 and 细长的,或者通过它们的纵横比表征。在一些实施方式中,CNC具有在约5至约100之间的纵横比。例如,纵横比可为约5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95至约100。在一些实施方式中,CNC纵横比为约20-25。在一些实施方式中,CNC为针状的。在一

些实施方式中,CNC以较小CNC粒子的附聚物形式存在。此类CNC附聚物具有的粒子尺寸可为单独粒子的尺寸的5-100倍大,这取决于构成聚集体的粒子的尺寸和数量。

[0165] 在一些实施方式中,基底为布料或纤维。因此,在一些实施方式中,本公开内容提供组合物,其包括接枝或结合(例如,以化学方式或以机械方式)至纤维的P-CDP。在一些实施方式中,将P-CDP经由如本文中描述的式(I)、(II)、和/或(III)的连接体接枝或结合到纤维上。在一些实施方式中,所述纤维为非织造纤维。在一些实施方式中,本公开内容提供组合物,其包括接枝或结合(例如,以化学方式、以胶粘方式、或以机械方式)至布料的P-CDP。在一些实施方式中,将P-CDP经由式(I)、(II)、或(III)的连接体接枝或结合到布料上。

[0166] 适合使用的纤维包括,但不限于包括本文中公开的任意聚合物的纤维,例如由高度取向的聚合物制成的纤维、比如凝胶纺丝超高分子量聚乙烯纤维(例如,来自Honeywell Advanced Fibers of Morristown,N.J.的SPECTRA®纤维和来自DSM High Performance Fibers Co.of the Netherlands的DYNEMA®纤维)、熔体纺丝聚乙烯纤维(例如,来自Celanese Fibers of Charlotte,N.C.的CERTRAN®纤维)、熔体纺丝尼龙纤维(例如,来自Invista of Wichita,Kans.的高韧性型尼龙6,6纤维)、熔体纺丝聚酯纤维(例如,来自Invista of Wichita,Kans.的高韧性型聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维)、和烧结聚乙烯纤维(例如,来自ITS of Charlotte,N.C.的TENSYLON®纤维)。合适的纤维还包括由刚性棒状聚合物比如溶致性(易溶的)刚性棒状聚合物、杂环状的刚性棒状聚合物、和热致性(向温性的)液晶聚合物制成的那些。合适的纤维还包括由再生纤维素制成的那些,包括反应性湿纺粘胶人造丝(来自印度Birla或奥地利Lenzing的粘胶)、基于铜铵的人造丝(来自日本Asahi Kasei的Cupro®Bemberg),或者由NMMO溶剂气隙纺丝(来自奥地利Lenzing的Tencel®)。由溶致性刚性棒状聚合物制成的合适的纤维包括芳纶纤维,比如聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)纤维(例如,来自DuPont of Wilmington,Del.的KEVLAR®纤维和来自日本Teijin的TWARON®纤维)和由3,4'-二氨基二苯基醚和对苯二胺的1:1共聚对苯二甲酰胺制成的纤维(例如,来自日本Teijin的TECHNORA®纤维)。由杂环状的刚性棒状聚合物(比如对亚苯基杂环物)制成的合适的纤维包括聚(对亚苯基-2,6-苯并二噁唑)纤维(PBO纤维)(例如,来自日本Toyobo的ZYLON®纤维)、聚(对亚苯基-2,6-苯并二噻唑)纤维(PBZT纤维)、和聚[2,6-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]亚吡啶基-1,4-(2,5-二羟基)亚苯基]纤维(PIPD纤维)(例如,来自DuPont of Wilmington,Del.的M5®纤维)。由热致性液晶聚合物制成的合适的纤维包括聚(6-羟基-2-萘甲酸-共聚-4-羟基苯甲酸)纤维(例如,来自Celanese of Charlotte,N.C.的VECTRAN®纤维)。合适的纤维还包括碳纤维,比如由如下的高温热解而制成的那些:人造丝、聚丙烯腈(例如,来自Dow of Midland, Mich.的OPF®纤维)、和介晶炔焦油(例如,来自Cytec of Greenville,S.C.的THORNEL®纤维)。在某些可能优选的实施方式中,织物层的纱线或纤维包括选自如下的纤维:凝胶纺丝超高分子量聚乙烯纤维、熔体纺丝聚乙烯纤维、熔体纺丝尼龙纤维、熔体纺丝聚酯纤维、烧结聚乙烯纤维、芳纶纤维、PBO纤维、PBZT纤维、PIPD纤维、聚(6-羟基-2-萘甲酸-共聚-4-羟基苯甲酸)纤维、碳纤维、及其组合。

[0167] 可将本公开内容的P-CDP材料通过如本文中描述的合适的粘结剂聚合物粘附至此类纤维,或者通过将纤维的表面如本文中描述的那样官能化(例如,表面氧化以产生表面羟基基团)以及,或者在纤维表面上原位形成P-CDP、或者通过使适当官能化的P-CDP与官能化的纤维表面直接地反应、或者间接地经由如本文中描述的连接体部分而以化学方式结合至此类纤维。

[0168] 可通过不同的粘结方法将所述纤维转化为非织造物(在P-CDP的附着之前或之后)。连续纤维可使用工业标准纺粘型技术形成为幅材,而短纤维可使用工业标准梳理、气流成网、或湿法成网技术形成为幅材。典型的粘结方法包括:压延(研光,calendar)(压力和热)、空气穿透加热、机械缠结、水力缠结、针刺、和化学粘结和/或树脂粘结。压延、空气穿透加热、和化学粘结对于淀粉聚合物纤维而言是优选的粘结方法。对于加压加热和空气穿透加热粘结方法,需要可热粘结的纤维。

[0169] 本发明的纤维还可与其它合成或天然纤维结合(粘结)或组合以制造非织造物品。所述合成或天然纤维可在成型过程中混在一起,或者用于离散层中。合适的合成纤维包括由聚丙烯、聚乙烯、聚酯、聚丙烯酸酯、及其共聚物和其混合物制成的纤维。天然纤维包括纤维素纤维及其衍生物。合适的纤维素纤维包括衍生自任意树木或草本的那些,包括阔叶木纤维、针叶木纤维、大麻、和棉花。还包括由经加工的天然纤维素资源制成的纤维比如人造丝。

[0170] 本发明的纤维可用于制造非织造物、以及其它合适的物品。非织造物品定义为如下物品:其含有大于15%的多个(种)纤维,所述纤维是连续或不连续的并且彼此以物理方式和/或以化学方式附着。所述非织造物可与另外的非织造物或薄膜组合以产生层状产品,其单独地或者作为其它材料的复杂组合中的组分使用。优选的物品为一次性非织造物品。所得产品可在如下中得到应用:用于空气、油和水的过滤器;织物布料比如微纤维或具有改善的水分和气味吸收以及穿着柔软性的透气性布料;用于收集和除去灰尘和污染物的带静电的、结构化幅材;医用织物比如手术铺单、伤口敷料、绷带、皮肤贴片;用于溢油或溢水清除中的用于吸收水和油的织物、等等。本发明的物品还可包括用于卫生和医疗应用以吸收异味的一次性非织造物。卫生应用包括诸如如下的物品:擦拭物;尿布,特别是顶部片材或背面片材;和女性护垫或产品、特别是顶部片材。

[0171] 所述织物层的纱线或纤维可具有任意合适的单位长度的重量(例如,旦)。典型地,所述纤维具有约1-约50旦/长丝(1-约50g/9000米)的单位长度的重量。所述纱线含有10-约5000根的多根长丝。

[0172] 在一些实施方式中,将P-CDP经由粘结剂以胶粘方式结合至基底比如纤维或布料。在一些实施方式中,将P-CDP经由粘结剂涂覆在基底比如纤维或布料上。在一些实施方式中,通过如下将P-CDP经由粘结剂结合至或涂覆在基底比如纤维或布料上:将表面引入至P-CDP粒子连同粘结剂的稳定的含水分散体。所述P-CDP粒子分散体可为1-50%重量并且聚合物粘结剂材料可以1-50%重量存在于乳液或溶液中。例如,所述P-CDP粒子分散体可以约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、或约50%重量存在。所述聚合物粘结剂材料可以约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、

46、47、48、49、或约50%重量存在于乳液或溶液中。可使用另外的助剂作为用于控制被基底润湿(润湿剂)、溶液发泡或消泡的按重量计的次要组分,用于基底手的柔软剂,和/或用于粘结剂固化的催化剂。

[0173] 可应用本领域中已知的各种各样的涂覆技术,比如:将配制的溶液浸蘸和挤压、溶液流延、发泡涂覆、或喷射到感兴趣的基底上。基底包括,但不限于:织造、编织或非织造布料,连续长丝纱线、纺成纱(spun yarn,细纱)、纺成纤维、木材表面、和热塑性塑料表面。在一些实施方式中,在将所配制的溶液施加至基底时,该组合体系将被干燥以除去水溶剂,此时将存在与聚合物粘结剂混合的P-CDP粒子的均匀薄膜。在干燥过程期间,作为乳化的聚合物存在的粘结剂材料将一起流动并且变成连续相。取决于粘结剂的选择,可将P-CDP粒子通过机械手段或者粘附至仅粘结剂连续相而固定,或者如果选择可固化的粘结剂,则可存在另外的共价连接。此类共价连接(键)可延伸下面的基底,这可进一步提高P-CDP粒子涂层的耐久性。

[0174] 如技术人员将容易明晰的,所得P-CDP粒子薄膜与下面的基底共形并且对于物理磨损和洗涤而言是耐久的,使得可部署所述物品。此外,如果在该涂层内P-CDP粒子可以接近水相或气相,则它们将展现出与单片(整块)粒子相同的选择性且高亲和性小分子吸附特性。此类形状因子可被转化为滤筒(过滤器筒)、折叠过滤器、非织造针刺过滤器、卫生非织造物、和衣服。

[0175] 在本公开内容的范围中可使用技术人员已知的各种各样的粘结剂,比如美国专利申请No.2014/0178457A1(将其特此完全引入作为参考)中公开的任意那些。合适的粘结剂包括,但不限于,胶乳粘结剂、异氰酸酯粘结剂(例如,被封端的异氰酸酯粘结剂)、丙烯酸类粘结剂(例如,非离子型丙烯酸类粘结剂)、聚氨基甲酸酯粘结剂(例如,脂族聚氨基甲酸酯粘结剂和基于聚醚的聚氨基甲酸酯粘结剂)、环氧粘结剂、脲/甲醛树脂、三聚氰胺/甲醛树脂、聚乙烯醇(PvOH)树脂(公开于美国专利No.5,496,649中,将其特此完全引入作为参考)及其交联形式、聚乙烯醇(EvOH)及其交联形式、聚乙烯乙酸乙烯酯(EVA)、淀粉和淀粉衍生物、纤维素醚衍生物、和纤维素酯衍生物。可另外使用小分子、聚合物或无机交联用试剂,其包括甲醛、乙二醛、二异氰酸酯、二环氧化物、和/或四硼酸钠、及其组合。

[0176] 在一些实施方式中,将P-CDP粒子以机械方式结合至表面、比如原纤化纤维。使用原纤化纤维来产生高表面积、延伸的网络,所述网络可围裹和俘获颗粒物质。将纤维比如原纤化聚烯烃(比如Mitsui **Fybre**®)、原纤化再生纤维素(比如Lenzing **Tencel**TM)或原纤化丙烯酸类(比如Sterling Fibers **CFF**TM)以湿法成网工艺部署以产生具有优异的机械性质、良好的湿强度、和保持颗粒物质的能力的特种纸(美国专利No.4,565,727,将其特此完全引入作为参考),Onxy Specialty Papers,Helsa Corporation,和其它。特别地,将直径大于5微米的粉末状活性炭粒子加载到特种碳纸中,将所述特种碳纸部署在液体和蒸气过滤应用中,比如水过滤器或客舱空气过滤器的使用位点。

[0177] 在造纸过程中,将短切纤维(比如木浆、聚酯、尼龙、或聚烯烃)的含水分散体或浆料共混物、原纤化纤维(比如**Fybre**®、**Tencel**TM、或**CFF**TM)、和粒子粉末材料(例如,在高剪切下)混合。然后可使该混合物快速地通过非织造网或筛以沉积湿法成网的非织造幅材。将该幅材(例如,在热空气烘箱中或者在加热的辊上)干燥以除去水载剂。可通过如下实现进

一步的粘结:以平坦形式或者使用图案化的辊进行冷或热压延以产生粘结的特种纸。所使用的颗粒粉末可为限定粒子尺寸的P-CDP颗粒的分散体。颗粒尺寸可经由如之前定义的碾磨和研磨技术设定。成品非织造物中的颗粒加载量可高达60%重量。颗粒可单独使用或者与其它颗粒比如粉末状活性炭共混。可使用另外的化学粘结剂,比如本文中描述的那些,以改变或者增强纸的性质并且其将如本领域技术人员那样应用。

[0178] 所得加载有粉末的纸能适应以用于水和/或空气过滤的便捷型纸过滤器形状因子来接受高加载量的P-CDP吸附剂粒子。所述纸可以平坦形式使用,切割成各种各样(多种)的形状,或者折叠和粘结成过滤器介质筒。

[0179] 在一些实施方式中,将P-CDP粒子机械缠结在纱线(例如,连续长丝纱线)中。在一些实施方式中,将P-CDP粒子机械缠结在连续长丝纱线中。如技术人员将容易明晰的,在一些情况下,纱线整理的一个特殊子集使得能够将颗粒物质机械结合在连续长丝纱线内。当纱线(例如,连续长丝)包含在各长丝表面上具有微原纤化倾向的典型的合成聚合物比如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚酰胺(尼龙6或尼龙6,6)的多个长丝时,存在将颗粒引入到纱线束内的可能性。本公开内容的P-CDP粒子可以各种各样的方式引入到所述纱线中。一个非限制性实例是在假捻变形工艺期间将感兴趣的P-CDP粒子的分散体经由浸涂或油辊施加而施加到移动的纱线束上。在该工艺中,将长丝经由首先在一个方向上,之后在相反方向上捻制而机械地分离。在该首先的捻制之后,将所述长丝个体化并且在纱线束内呈现出空隙空间。在该工艺内的该点处施加所述分散体溶液,之后将所述束捻制回标准取向并且将所述纱线加热以干燥所述溶液。该工艺使得能够将分散体粒子施加在所述纱线束内,所述分散体粒子被所述连续长丝和从所述连续长丝表面散发的微原纤维固定。此类方法已经被用于向连续长丝纱线施加各种微米尺寸的粒子,包括微胶囊(美国专利公开No.2005/0262646A1,将其特此完全引入作为参考)、金属银微粒(美国专利公开No.2015/0361595A1,将其特此完全引入作为参考)、和(美国专利公开No.2006/0067965A1,将其特此完全引入作为参考)其它功能粒子,以合成纤维纱线束。然后可将这些有纹理的并且加载有粒子的纱线通过典型的手段加工以产生用于衣服、室内装潢、医疗、陈列、或其它用途中的编织和织造布料。

[0180] 在一些实施方式中,将P-CDP粒子引入到热粘结的、颗粒压制形式中。粉末状吸附剂材料的常见形状因子是热粘结的压制形式。此类形状因子可含有高达95%重量的P-CDP粒子,其中添加原纤化纤维(Fybrel[®], Tencel[™]、或CFF[™])、有时添加无机材料比如凹凸棒粘土、和最后添加有机粘结剂材料(最典型地纤维素酯和类似的衍生物)以产生对于中等压力过滤应用比如水龙头过滤器和冰箱过滤器而言具有足够的机械强度和颗粒保持效率的多孔复合结构(美国专利No.5,488,021和8,167,141,将其两者均特此完全引入作为参考)。

[0181] P-CDP干燥粒子或分散体可用于代替其它吸附剂材料或者与其它吸附剂材料共混以形成如以上描述的含有此类复合吸附剂P-CDP颗粒的形式。在此类实施方式中,可将固体干燥组分干混,其任选地包括干燥的P-CDP粒子和有机粘结剂粉末并且具有或不具有无机粘土和/或原纤化纤维。如果使用P-CDP粒子的含水分散体,则可将它们用水稀释并且添加至混合物。添加水(例如,以80-150重量%)并且将混合物(例如,在高剪切下)共混以产生塑性材料。可将该材料成型为期望的形状因子,干燥并且在范围为125-250°C的温度下固化。该最终形状因子将P-CDP吸附剂粒子呈现为对于水过滤器使用点而言常见并且有用的形状

因子。

[0182] 在一些实施方式中,将P-CDP粒子引入到经溶液加工的聚合物形状因子中。各种各样的手段可用于生产过滤器膜材料。例如,经由溶液流延薄膜或者挤出膜聚合物的中空纤维,其中受控的凝结产生受控孔尺寸的凝聚薄膜。在一些实施方式中,使用溶解在水混溶性有机溶剂比如NMP、DMSO、或THF中的聚合物比如乙酸钠纤维素。可在水浴中将该溶液流延为薄膜,水浴导致乙酸钠纤维素聚合物的快速凝结和该薄膜的致密化。可将这些薄膜在辊对辊设备上加工并且缠绕许多层以产生用于微滤、超滤、气体过滤、或反渗透应用中的螺旋卷绕膜过滤器。代替乙酸钠纤维素,使用的常用聚合物包括聚酰胺、聚烯烃、聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯、和类似的工程热塑性塑料。还可将中空纤维挤出到含水溶液中以通过相反转工艺产生膜纤维,所述膜纤维称作中空纤维膜,其常用于透析、反渗透、和脱盐应用。

[0183] 在一些实施方式中,将P-CDP粒子物质引入到膜材料中以提升膜材料的性能。例如,可在含水凝结浴中存在有少量的P-CDP粒子分散体,其将在相反转过程期间变成引入到膜的致密部分或多孔部分中。将P-CDP粒子引入到膜中的第二种方式是将少量的良好分散的粒子引入到膜聚合物的有机溶液中,在凝结之后其变成包封在膜中。通过这些方法的每一种,可使得能够产生加载有P-CDP的聚合物形式。在多种实施方式比如微滤、超滤、和反渗透中,P-CDP粒子的引入用于增强膜体系的微量污染物除去。

[0184] 在一些实施方式中,将P-CDP粒子引入到熔融挤出的热塑性塑料(例如,纤维和模塑部件)中。使用低多分散性的小直径干燥粉末P-CDP粒子材料使得能够将其引入到熔融加工的聚合物形式(包括纤维和模塑部件)中。有用的典型热塑性塑料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、共聚酯、聚烯烃、和聚酰胺。典型的挤出温度在250-300℃之间并且因此要求P-CDP粒子在空气(最优选的)或惰性气氛下对于这些温度的稳定性。使用单或双螺杆挤出来将粉末状材料与最高达5重量%的热塑性塑料在升高的温度下在剪切下共混和混合。一旦充分混合,可将经共混的组分通过小的圆形或者其它形状的孔挤出并且牵引以产生线密度范围为1-20旦/长丝的带有颗粒物质的纤维。添加至大多数热塑性纤维的常见粒子是二氧化钛,其是为了使纤维变白和褪光而添加的。将P-CDP粒子以类似方式添加。在最理想的实施方式中,P-CDP粒子由于它们更高的表面能将迁移至纤维的表面并且浮散(bloom),使得一部分粒子存在并且可被气相或液相接近。在其它实施方式中,作为将聚合物熔体通过小孔挤出的替代,可将聚合物熔体吹塑或者以其它方式熔融加工以产生塑料部件。该塑料部件也将带有P-CDP粒子,其浮散至表面并且对于从气相和液相除去小分子微量污染物(例如阴离子型MP)变成活性的。

[0185] 可将本公开内容的P-CDP负载或者形成为适合于多种应用的各种各样的形状(或者形状因子)。例如,本公开内容的P-CDP材料可为粉末、粒料的形式,形成为例如以纤维素材料比如纸或其它非织造形式的圆盘,或者挤出或压制为如本文中描述的适合于例如过滤、水处理、样品吸收等的各种形状。

[0186] 虽然提供负载形式的吸附剂并非未知的,但是重要的是,用于将吸附剂固着至基底或载体的方法鲁棒到足以经受住使用条件。进一步地,附着至基底的手段应当不妨碍或者阻止所述吸附剂的吸附机理。可将本文中公开的吸附剂如本文中描述的那样附着至载体,使得所得性能特性仅在最低程度上受附着方法影响。在多种实施方式中,本发明的负载的聚合物材料提供如下的性能特性:当在相同条件下测量时,其为由在没有载体材料的情

况下制备的相同组成吸附剂(基于吸附剂的当量量)所提供的相同性能特性的至少50%。因此例如接枝至微晶纤维素的多孔材料(例如,用式(I)的芳基连接体交联的P-CDP-CMC基底复合物)可具有在相同条件下测试的未负载的多孔材料中发现的具体性能特性的一种或多种的至少50%。

[0187] 在一些实施方式中,所述性能特性可为具体污染物的摄取量(吸附容量),其是作为在具体条件下每克P-CDP粒子所吸附的污染物的毫克数度量的。在其它实施方式中,所述性能特性可为平衡吸附容量(q_e),如本文中讨论定义为:

$$[0188] \quad q_e = q_{max} \frac{C_e K_L}{C_e K_L + 1}$$

[0189] 其中 q_{max} (mg污染物/g吸附剂)为在平衡时吸附剂对于具体污染物的最大吸附容量, K_L (mol^{-1})为平衡常数,并且 c_e (mM)为平衡时的污染物浓度。

[0190] 在还其它实施方式中,所述性能特性为达到污染物的平衡吸附的速率(对于具体吸附剂而言平衡吸附的速率。该速率可表示为对于具体的吸附物种(或污染物),本公开内容的负载或未负载的P-CDP达到平衡所需要的时间。

[0191] 在还其它实施方式中,所述性能特性为竞争性吸附剂截存污染物时的速率。竞争性吸附剂可为如本文中描述的未负载的P-CDP、或其它试剂比如活性炭(粉末状或粒料状)、离子交换树脂、和用于固相微萃取的专用树脂(例如,HLB)。

[0192] 对于以上公开的任意这些性能特性,与相同组成的未负载的P-CDP相比,本公开内容的负载的P-CDP的性能为至少约50%、60%、70%、80%、90%、100%、120%、140%、160%、180%、200%、220%、240%、260%、280%、300%、350%、400%、450%、500%或更大,包括在其间的所有值、范围和子范围,所述性能是在基本上相同的条件下例如使用相同的污染物、温度、压力、暴露时间等测试的。

[0193] 本公开内容的性能特性可例如基于双酚A或PFAS或者如本文中公开的其它合适物种,通过技术人员容易明晰的各种各样的方法测量。例如,玷污物可在任意含水样品中的BPA或其它合适物种的初始浓度范围为1ppb(或者1毫克/L或5nM)至1ppt(或者1g/L或5mM)时测量,所述含水样品包括但不限于饮用水、废水、地下水、来自被玷污的土壤的含水萃取物、垃圾填埋渗滤液、纯化水、或者含有盐或其它有机物质的其它水。pH可范围为0-14。例如,pH可为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、或14,包括在其间的所有范围。所述性能特性可基本上如本文中(例如,在实施例1和2中)描述的那样测量,其中常规改动(比如温度和压力)也是预想到的。

[0194] 在一些实施方式中,本公开内容提供制造的物品,其包括本公开内容的一种或多种P-CDP或者一种或多种P-CDP-基底复合物。

[0195] 在一种实施方式中,所述制造的物品为防护装备。在一种实施方式中,所述制造的物品为衣物。例如,所述制造的物品为包括本公开内容的一种或多种P-CDP或者一种或多种P-CDP-基底复合物的衣物(例如,比如至少部分地涂覆有所述多孔聚合物材料或组合物的制服的衣物)。在另一实例中,所述物品为包括本公开内容的一种或多种P-CDP或者一种或多种P-CDP-基底复合物的过滤介质。所述过滤介质可用作防毒面具(气体面具)过滤器。在一种实施方式中,所述物品为包括所述过滤介质的防毒面具。在一些实施方式中,所述物品为萃取设备。

[0196] 在另一实施方式中,所述物品为包括本公开内容的一种或多种P-CDP或者一种或多种P-CDP-基底复合物的固相微相(SPME)萃取设备,其中所述P-CDP或P-CDP-基底复合物是所述设备的萃取相。

[0197] 在另一实施方式中,所述物品为用于极性和半极性有机分子的固相萃取的设备。所述设备包括本公开内容的一种或多种P-CDP或者一种或多种P-CDP-基底复合物代替HLB介质(亲水性/亲脂性平衡的)。具有所述一种或多种P-CDP或者一种或多种P-CDP-基底复合物的所述物品胜过HLB介质。

[0198] 在另一实施方式中,所述物品为用于极性和半极性有机分子的液体过滤的设备。所述设备包括粘附在纤维幅材内的本公开内容的一种或多种P-CDP或者一种或多种P-CDP-基底复合物(如在美国专利No.7,655,112公开的,将其特此完全引入作为参考)。其它实施方式包括包含如下的设备:P-CDP粉末,其经由热塑性粘结剂聚合物熔接以产生多孔整块过滤介质(如在美国专利No.4,753,728中公开的,将其特此完全引入作为参考)。

[0199] 本公开内容的P-CDP材料,以本文中公开的各种形式和形状因子(包括负载和未负载的P-CDP材料),可用于其中期望将化合物(例如,阴离子型或阳离子型MP)从流体(气体比如空气,液体比如水、水性饮料、生物流体等)分离的任意应用中。所述P-CDP材料可用于:“捕捉”或吸附期望的物种用于进一步分析或量化(例如,在对空气或水中的环境污染物的分析测试中);分离混合物(例如,在色谱分离中);或者离析在流体中作为稀释形式存在的期望的或者有价值的物种。在一些实施方式中,本公开内容的P-CDP材料可用于纯化流体(例如,通过除去不期望的或有害的杂质),或者可用于从混合物或者稀流体溶液离析期望的化合物。

[0200] 在一些实施方式中,本公开内容提供从流体样品除去一种或多种化合物(例如阴离子型MP)或者确定流体样品中是否存在一种或多种化合物的方法,其包括:a)使所述样品与本公开内容的多孔聚合物材料或者本公开内容的负载的多孔聚合物材料接触达培育期;b)在培育期之后将所述多孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料与所述样品分离;和c)将步骤b)中分离的多孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料加热,或使步骤b)中分离的多孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料与溶剂接触,从而从所述多孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料释放至少一部分化合物;和d1)任选地离析在步骤c)中释放的化合物的至少一部分;或者d2)确定是否存在步骤c)中释放的化合物,其中一种或多种化合物的存在与所述样品中的所述一种或多种化合物的存在相关联。在一些实施方式中,所述一种或多种环糊精部分为 β -环糊精部分。在一些实施方式中,所述确定通过气体色谱法、液体色谱法、超临界流体色谱法、或质谱法进行。在一些实施方式中,所述接触是通过使水相穿过所述负载的多孔聚合物材料、在其上面、环绕或者通过其流动。在一些实施方式中,使所述含水样品与所述P-CDP-基底复合物在静态条件下接触达培育期并且在所述培育期之后将所述含水样品与所述多孔聚合物材料分离。在一些实施方式中,所述样品为食物并且所述化合物为挥发性有机化合物。在一些实施方式中,所述含水样品为饮用水、废水、地下水、来自被玷污的土壤的含水萃取物、或垃圾填埋渗滤液。在一些实施方式中,所述样品为香精或香料并且所述化合物为挥发性有机化合物。在一些实施方式中,所述化合物为阴离子型微量污染物、重金属、和/或染料。在一些实施方式中,所述化合物为阴离子型MP比如PFAS(例如多氟化的烷基化合物和/或全氟化的烷基化合物)。在一些实施方式中,所述PFAS为PFOA和/或PFOS。

[0201] 在一种实施方式中,提供纯化包括一种或多种有机化合物的含水样品的方法,所述方法包括使所述含水样品与本公开内容的多孔聚合物材料或者本公开内容的负载的多孔聚合物材料接触,使得例如,所述一种或多种污染物的至少50%-至少99%结合至所述多孔聚合物材料的一种或多种环糊精(例如, β -环糊精)部分。例如,使所述含水样品穿过、环绕、或通过所述多孔聚合物材料流动。在另一实例中,所述含水样品与所述多孔聚合物材料或所述负载的多孔聚合物材料在静态条件下接触达培育期并且在所述培育期之后,将所述含水样品(例如,通过过滤)与所述多孔聚合物材料分离。所述方法可用于纯化含水样品比如饮用水、废水、地下水、来自被玷污的土壤的含水萃取物、和垃圾填埋渗滤液。在一些实施方式中,所述有机化合物为阴离子型MP比如PFAS。

[0202] 在一种实施方式中,确定样品中是否存在化合物(例如,阴离子型MP)的方法包括:a)使所述样品与本公开内容的多孔聚合物材料或者本公开内容的负载的多孔聚合物材料接触达培育期(例如,1分钟或更少、5分钟或更少、或10分钟或更少);b)将来自a)的复合物与所述样品分离;和c)将来自b)的复合物材料加热或者使来自b)的复合物与溶剂(例如,甲醇)接触,使得于是由所述多孔材料释放至少一部分化合物;和d)确定是否存在任何化合物,其中一种或多种化合物的存在与所述样品中的所述一种或多种化合物的存在相关联,或(例如,通过过滤)离析所述化合物。例如,所述确定(例如,分析)通过气体色谱法或质谱法进行。例如,所述样品为食物或饮料(例如,牛奶、酒、果汁(例如橙汁、苹果汁、和葡萄汁)、或酒精饮料(例如,啤酒和烈酒))并且所述化合物为挥发性有机化合物。所述多孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料可为固相微萃取(SPME)设备中的萃取相。在一些实施方式中,所述有机化合物为阴离子型MP比如PFAS。

[0203] 在一种实施方式中,从样品除去化合物(例如,有机化合物)的方法包括:a)使所述样品与本公开内容的多孔聚合物材料或者本公开内容的负载的多孔聚合物材料接触达培育期,使得所述化合物的至少一些被截存在所述聚合物中;b)将来自a)的复合物从所述样品离析;c)将来自b)的复合物加热或者使来自b)的复合物与溶剂(例如,甲醇)接触,使得由所述多孔聚合物材料释放至少一部分化合物;和d)任选地,离析所述化合物的至少一部分。在一些实施方式中,所述化合物为阴离子型MP比如PFAS。

[0204] 所述方法中可涉及(例如,截存、检测、和/或离析)各种各样的化合物。所述化合物可为有机化合物。所述化合物可为期望的化合物比如食用调味剂(例如,影响食物适口性的化合物)或者药物化合物(或者药物中间体)、玷污物(例如,PCB、PBA等)、和/或掺杂物。在一些实施方式中,所述化合物为阴离子型MP比如PFAS。在一些实施方式中,所述化合物为选自如下的阴离子型MP:吉非罗齐(gemfibrozil)、氧苯酮、双氯芬酸(diclofenac)、碘苯腈(ioxynil)、酮洛芬(ketoprofen)、萘普生(naproxen)、磺胺甲噁唑、华法林(warfarin)、2,4-二氯苯氧基乙酸、氯贝酸(clofibric acid)、布洛芬(ibuprofen)、2-甲基-4-氯苯氧基乙酸、2-甲-4-氯丙酸(mecoprop)、缬沙坦(valsartan)、全氟丁酸、全氟丁烷磺酸、全氟戊酸、全氟戊烷磺酸、全氟己酸、全氟己烷磺酸、全氟庚酸、全氟庚烷磺酸、全氟辛酸、全氟辛烷磺酸、全氟壬酸、全氟壬烷磺酸、全氟癸酸、全氟癸烷磺酸、全氟十一酸、全氟十二酸、全氟十三酸、全氟十四酸、2,3,3,3-四氟-2-(七氟丙氧基)丙酸酯、及其组合。+

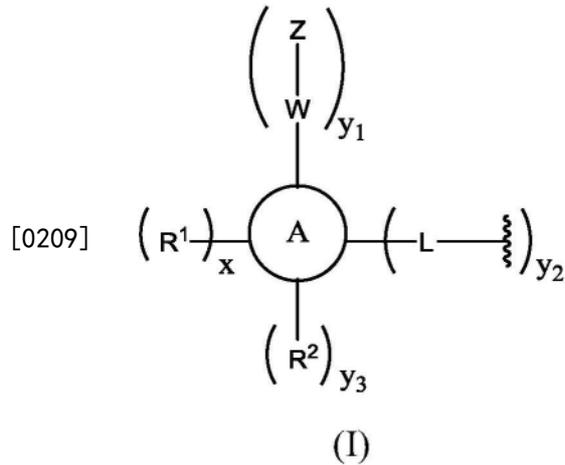
[0205] 所述环糊精是手性的。在一种实施方式中,截存、检测、和/或离析手性化合物。在一种实施方式中,使用手性柱(例如,将制备规模或分析规模柱用手性的多孔聚合物材料或

者包括手性的多孔聚合物材料的组合物填充)以分离和检测或离析化合物的单一对映异构体(或者至少显著地使所述样品富含一种对映异构体)。

[0206] 在所述方法中,可将所述多孔聚合物材料或者所述负载的多孔聚合物材料再生(例如,以再用于所述方法中)。例如,将所述多孔聚合物材料通过加热和/或暴露于溶剂(例如,醇比如甲醇或乙醇、以及其含水混合物)而再生。

[0207] 本发明涉及以下以下实施方式。

[0208] 1. 多孔聚合物材料,其包括用多个包括式(I)的交联体交联的多个环糊精:



[0210] 其中

[0211] A为芳基或杂芳基部分;

[0212] 各R¹独立地选自H、C₁-C₆烷基、C₁-C₃卤代烷基、芳基、杂芳基、-CF₃、-SO₃H、-CN、-NO₂、-NH₂、-NCO、-C(O)₂R³、-C(O)N(R³)₂、和-卤素;

[0213] 各R²独立地为H、-OH、-O-金属阳离子、烷基、芳基、杂芳基、-SH、-S-金属阳离子、-S-烷基、-C(O)₂H、或-C(O)NH₂;

[0214] 各R³独立地为-H、-C₁-C₆烷基、-C₁-C₃卤代烷基、-芳基、-C(O)N(R^a)(R^b)、-C(O)R^c、-CO₂R^c、-SO₂N(R^a)(R^b)、或-SOR^c,并且各R^a和R^b独立地为H、或C₁-C₆烷基;

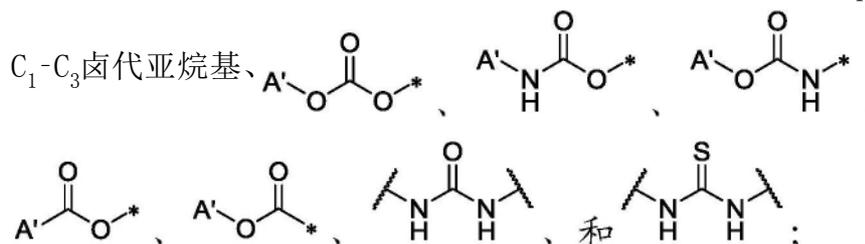
[0215] 各W独立地为键、亚烷基基团、亚芳基基团、亚杂芳基基团、-O-亚芳基-、-(CH₂)_a-亚芳基-、-SO₂-亚芳基-、-NH-亚芳基-、-S-亚芳基-、-O-亚杂芳基-、-(CH₂)_a-亚杂芳基-、-SO₂-亚杂芳基-、-NH-亚杂芳基-、-S-亚杂芳基-、-(-O-(CH₂)_a-)_x-、-(-NH-(CH₂)_a-)_x-、-(-S-

(CH₂)_a-)_x-、A'-NH-C(=O)-O-(CH₂)_a-Z'、或 A'-NH-C(=O)-NH-(CH₂)_a-Z'、其中a为0-100并且x为1-100,并

且各亚芳基或亚杂芳基部分可为取代或未取代的;

[0216] 各Z为阳离子型部分或阴离子型部分;

[0217] 各L独立地为选自如下的连接部分:-O-、-S-、-N-、C₁-C₆取代或未取代的亚烷基、



[0218] A' 为与A的共价键；

[0219] Z' 为与Z的共价键；

[0220] *为与 ξ 的共价键；

[0221] ξ 为与多个环糊精碳原子的连接点；

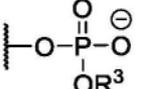
[0222] x为0-8；

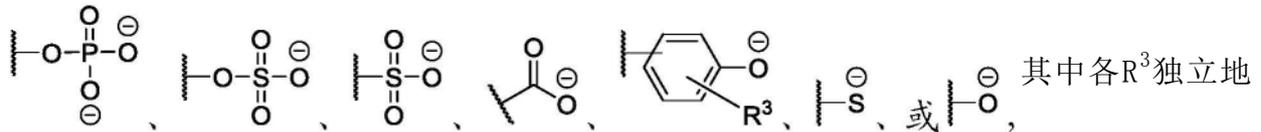
[0223] y_1 为1-4；

[0224] y_2 为1-4；和

[0225] y_3 为0-4。

[0226] 2. 如项1所述的多孔聚合物材料，其中所述阳离子型部分为 $-N(R^3)_3^+$ 、 $-P(R^3)_3^+$ 、 $-S(R^3)_2^+$ 、或-杂芳基⁺。

[0227] 3. 如项1所述的多孔聚合物材料，其中所述阴离子型部分为 、



其中各 R^3 独立地为-H、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、芳基、 $-C(O)N(R^a)(R^b)$ 、 $-C(O)R^c$ 、 $-CO_2R^c$ 、 $-SO_2N(R^a)(R^b)$ 、或 $-SOR^c$ ，并且各 R^a 和 R^b 独立地为H、或 C_1-C_6 烷基。

[0228] 4. 如项2所述的多孔聚合物材料，其中各阳离子型部分为 $-N(R^3)_3^+$ 。

[0229] 5. 如项4所述的多孔聚合物材料，其中各阳离子型部分为 $-N(Me)_3^+$ 。

[0230] 6. 如项5所述的多孔聚合物材料，其中各情况的-W-Z结合在一起形成 $-O-CH_2-CH_2-N(Me)_3^+$ 。

[0231] 7. 如前述项任一项所述的多孔聚合物材料，其中各L为-O-。

[0232] 8. 如前述项任一项所述的多孔聚合物材料部分，其中A为芳基并且选自苯基、萘基、吡啶基、苯并呋喃基、吡嗪基、哒嗪基、嘧啶基、三嗪基、喹啉、苯并咪唑、苯并噻唑、1H-苯并咪唑、异喹啉、喹啉、喹喔啉、吡咯、吡啶、联苯基、茈基、葱基。

[0233] 9. 如前述项任一项所述的多孔聚合物材料，其中A为苯基。

[0234] 10. 如前述项任一项所述的多孔聚合物材料，其中各环糊精选自 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精、及其组合。

[0235] 11. 如项10所述的多孔聚合物材料，其中各环糊精为 β -环糊精。

[0236] 12. 如前述项任一项所述的多孔聚合物材料，其中各 R^1 为-F、-Me、-CN、或 $-NH_2$ 。

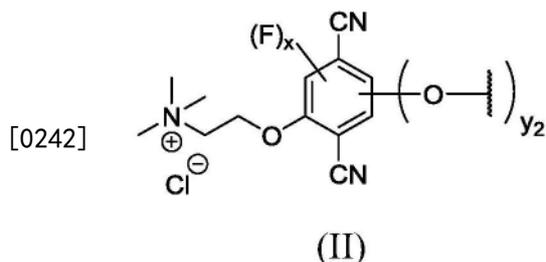
[0237] 13. 如前述项任一项所述的多孔聚合物材料，其中x为1-4。

[0238] 14. 如前述项任一项所述的多孔聚合物材料，其中 y_1 为1-2。

[0239] 15. 如前述项任一项所述的多孔聚合物材料，其中 y_2 为1-2。

[0240] 16. 如前述项任一项所述的多孔聚合物材料，其中 y_3 为0。

[0241] 17. 如项1所述的多孔聚合物材料，其中所述交联体包括式(II)：



[0243] 其中

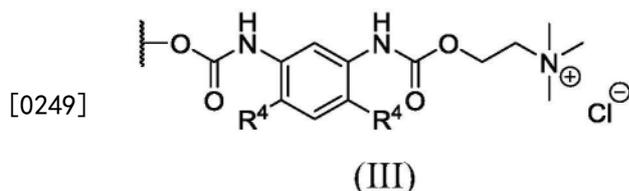
[0244] y_2 为1或2; 和

[0245] x 为1或2。

[0246] 18. 如项17所述的多孔聚合物材料, 其中 y_2 为2并且 x 为1。

[0247] 19. 如项17或18所述的多孔聚合物材料, 其中各环糊精为 β -环糊精。

[0248] 20. 如项1所述的多孔聚合物材料, 其包括多个具有式(III)的连接体:



[0250] 其中一个 R^4 为-H并且一个 R^4 为-Me。

[0251] 21. 如项20所述的多孔聚合物材料, 其中各环糊精为 β -环糊精。

[0252] 22. 如前述项任一项所述的多孔聚合物材料, 其中环糊精对式(I)、(II)、或(III)的交联体的摩尔比范围为约1:1至约1:X, 其中X为环糊精中的葡萄糖子单元的平均数量的三倍。

[0253] 23. 如项23所述的多孔聚合物材料, 其中环糊精对式(I)、(II)、或(III)的连接基团的摩尔比约为约1:6、约1:5、约1:4、约1:3、或约1:2。

[0254] 24. 如前述项任一项所述的多孔聚合物材料, 其中所述聚合物具有约 $10\text{m}^2/\text{g}$ -约2,000 m^2/g 的表面积。

[0255] 25. 负载的多孔聚合物材料, 其包括固着至固体基底的多孔粒子, 其中所述多孔粒子包括多个环糊精部分与多个包括式(I)、(II)、或(III)的交联体。

[0256] 26. 如项25所述的负载的多孔聚合物材料, 其中所述固体基底选自微晶纤维素、纤维素纳米晶体、纤维素浆粕、丙烯酸酯材料、甲基丙烯酸酯材料、苯乙烯类材料、聚苯乙烯材料、聚酯材料、尼龙材料、硅酸盐、有机硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、二氧化铪、含有羟基的聚合物珠粒、含有羟基的不规则粒子、含有氨基的聚合物珠粒、含有氨基的不规则粒子、纤维状材料、纺成纱、连续长丝纱线、短纤维非织造物、连续长丝非织造物、编织布料、织造布料、非织造布料、薄膜型膜、螺旋卷绕膜、中空纤维膜、布膜、粉末、固体表面、聚乙烯基胺、聚乙烯亚胺、蛋白质、基于蛋白质的纤维、羊毛、壳聚糖、带有胺的纤维素衍生物、聚酰胺、氯乙烯、乙酸乙烯酯、聚氨基甲酸酯、三聚氰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酰基类、聚酰胺、丙烯酸酯丁二烯苯乙烯(ABS)、Barnox、PVC、尼龙、EVA、PET、硝酸纤维素、乙酸纤维素、混合纤维素酯、聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、硅、硅氧化物、玻璃、玻璃微纤维、磷官能材料、硫醇官能材料、原纤化聚烯烃材料、原纤化再生纤维素材料、原纤化丙烯酸类材料、及其组合。

[0257] 27. 如项26所述的负载的多孔聚合物材料,其中所述纤维状材料选自浆粕纤维、短切纤维、短纤维、连续长丝纤维、和纤维素纤维;

[0258] 其中所述纤维素纤维选自木浆、纸、纸纤维、棉花、再生纤维素、纤维素酯、纤维素醚、淀粉、聚乙烯醇、聚乙烯基苯酚类、及其衍生物。

[0259] 28. 如项26所述的负载的多孔聚合物材料,其中所述基底为微晶纤维素、纤维素纳米晶体、二氧化硅、玻璃、或由合成聚合物制成的珠粒。

[0260] 29. 如项28所述的负载的多孔聚合物材料,其中所述基底为微晶纤维素。

[0261] 30. 纯化包括一种或多种污染物的流体样品的方法,所述方法包括使所述流体样品与如项1-24任一项所述的多孔聚合物材料或者如项25-29所述的负载的多孔聚合物材料接触,由此所述流体样品中的所述一种或多种污染物的总量的至少50重量%被所述中孔聚合物材料吸附。

[0262] 31. 如项30所述的方法,其中所述流体样品穿过、环绕、或通过所述中孔聚合物材料或者负载的聚合物材料流动。

[0263] 32. 如项30所述的方法,其中使所述流体样品与所述多孔聚合物材料或负载的聚合物材料在静态条件下接触达培育期并且在该培育期之后将所述流体样品与所述中孔聚合物材料分离。

[0264] 33. 如项30所述的方法,其中所述流体样品为饮用水、废水、地下水、来自被玷污的土壤的含水萃取物、或垃圾填埋渗滤液。

[0265] 34. 如项30所述的方法,其中所述流体样品处于气相中。

[0266] 35. 如项34所述的方法,其中所述流体样品包括一种或多种挥发性有机化合物和空气。

[0267] 36. 如项30所述的方法,其中所述污染物为如下的一种或多种:阴离子型微量污染物、重金属、和/或染料。

[0268] 37. 如项36所述的方法,其中所述污染物为阴离子型微量污染物。

[0269] 38. 如项37所述的方法,其中所述阴离子型微量污染物为多氟化的烷基化合物和/或全氟化的烷基化合物。

[0270] 39. 如项38所述的方法,其中所述全氟化的烷基化合物为PFOA和/或PFOS。

[0271] 40. 如项36所述的方法,其中所述污染物为重金属。

[0272] 41. 如项40所述的方法,其中所述重金属为 Pb^{2+} 。

[0273] 42. 从流体样品除去一种或多种化合物或者确定流体样品中是否存在一种或多种化合物的方法,其包括:a)使所述样品与如项1-24任一项所述的多孔聚合物材料或者如项25-29所述的负载的多孔聚合物材料接触达培育期;b)在该培育期之后将所述中孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料与所述样品分离;和c)将步骤b)中分离的中孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料加热,或使步骤b)中分离的中孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料与溶剂接触,从而从所述中孔聚合物材料或负载的多孔聚合物材料释放至少一部分化合物;和d1)任选地离析在步骤c)中释放的化合物的至少一部分;或者d2)确定是否存在步骤c)中释放的化合物,其中一种或多种化合物的存在与所述样品中的所述一种或多种化合物的存在相关联。

[0274] 43. 如项42所述的方法,其中所述确定通过气体色谱法、液体色谱法。超临界流体

色谱法、或质谱法进行。

[0275] 44. 如项42所述的方法,其中所述样品为食物并且所述化合物为挥发性有机化合物。

[0276] 45. 如项42所述的方法,其中所述样品为香精或香料并且所述化合物为挥发性有机化合物。

[0277] 46. 如项42所述的方法,其中所述化合物为阴离子型微量污染物、重金属、和/或染料。

[0278] 47. 制造的物品,其包括如项1-24任一项所述的多孔聚合物材料或者如项25-29所述的负载的多孔聚合物材料。

[0279] 48. 如项47所述的制造的物品,其中所述物品为防护装备。

[0280] 49. 如项48所述的制造的物品,其中所述物品为衣物。

[0281] 50. 如项43所述的物品,其中所述物品为过滤介质。

[0282] 51. 如项47所述的物品,其中所述物品为萃取设备。

[0283] 52. 如项51所述的物品,其中所述萃取设备为能够吸附极性和半极性有机分子的固相萃取设备。

[0284] 以下实施例是为了说明本公开内容而提供的,并且不应被解释为对其进行限制。

[0285] 实施例1:β-CD-TDI聚合物的合成

[0286] 试剂:β-CD:Wacker,Cavamax W7(原样使用);甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI):Sigma Aldrich,95%,产品#T39853;N,N-二甲基甲酰胺(DMF):Fisher Chemical,认证的ACS等级,目录#D119-4;水:来自Milli-Q System的去离子(DI)水

[0287] 程序:在500mL单颈圆底烧瓶中在400rpm的磁力搅拌速率下将β-CD(60.0g,0.0529mol,1个当量)溶解在120mL DMF中并且将温度设置为80°C。使用装备有热电偶的油浴来加热。在将β-CD完全溶解之后,随后在80°C下向该烧瓶添加TDI(36.8g,0.2115mol,4个当量)。观察到气泡,这有可能是由于在反应介质中存在水。当不产生气泡时在约1分钟之后,将该烧瓶用橡胶隔片盖上。在3h之后,通过添加30mL甲醇并且关闭加热而停止反应。将所得粘稠的清亮溶液在1.2L甲醇中沉淀以获得白色粉末产物。在1h搅拌之后,将粗产物使用布氏漏斗在真空下过滤。将过滤的聚合物粉末转移回2-L烧杯并且用1.5L DI水×2次和1.2L甲醇×1次再次洗涤。在各周期期间,洗涤时间为1h。在最终过滤之后,将湿的固体产物转移至蒸发皿,将其在真空烘箱中在80°C下放置以产生72.6g干燥聚合物。观察到,以6当量以上的TDI开始,获得硬凝胶,其难以整理。相比之下,在2:1-5:1的范围内的TDI:CD比率在用甲醇停止反应时提供粉末材料(表1)。这些聚合物也能溶于多种溶剂比如DMF中,但是不能溶于水。对于表1的聚合物的进一步对比,参见图5。

[0288] 表1:β-CD-TDI聚合物的合成

	材料	β -CD:TDI 比率	溶剂	T(°C)	时间	产率	注释
[0289]	SL-2-001A	1:4	无水DMF	80	16 h	58%	白色粉末*
	SL-2-002B	1:6	无水DMF	80	16 h	n/a	凝胶
	SL-2-002C	1:8	无水DMF	80	16 h	n/a	凝胶
	SL-2-002D	1:10	无水DMF	80	16 h	n/a	凝胶
	SL-2-004A	1:2	无水DMF	80	3 h	36%	白色粉末
	SL-2-004B	1:3	无水DMF	80	3 h	55%	白色粉末
	SL-2-004C	1:4	无水DMF	80	3 h	61%	白色粉末
	SL-2-004D	1:5	无水DMF	80	3 h	72%	白色粉末
	SL-2-004E	1:6	无水DMF	80	3 h	n/a	凝胶

[0290] *用甲醇x1、水x2、和甲醇x1洗涤。

[0291] β -CD-TDI优化研究

[0292] 通过检查 β -CD(原样和经干燥的)在普通和无水DMF中的溶解性而进一步优化 β -CD-TDI聚合物,其结果示于表2中。原样 β -CD具有在12-14%水的范围内的水含量。

[0293] 表2: β -CD-TDI聚合物的合成中溶剂和 β -CD水含量对比

	溶解性试验	普通DMF	无水DMF
[0294]	原样 β -CD	0.5 g/mL	0.5 g/mL
	经干燥的 β -CD	0.25 g/mL	0.22 g/mL

[0295] 如表2中所示, β -CD的溶解性基于其水含量而受显著影响。因此,当使用经干燥的 β -CD时,聚合可在较低的初始浓度下进行,这影响反应产率。相比之下,DMF的水含量无关紧要并且因此对溶解性具有较小的影响,从而促使我们在反应中使用普通DMF。以下在表3中显示了经由小和大规模批次制成的 β -CD-TDI聚合物的对比。

[0296] 表3:经由小和大规模批次制成的 β -CD-TDI聚合物的对比

	材料	β -CD:TDI 比率	DMF (无水) 体积	[TDI] (mol/L)	T(°C)	时间	产率
[0297]	SL-1-010A	1:4.7	4 mL	1.76	80	3 h	79%
	SL-2-003	1:4.7	120 mL	1.76	80	3 h	82%

[0298] 所用 β -CD的水含量:14%

[0299] 以前理解,经干燥的 β -CD和无水溶剂的使用对于制造聚氨基甲酸酯型CD聚合物是关键的;然而,如本文中描述的,使用“湿”溶剂(也称作“普通”溶剂)比如DMF和/或原样 β -CD,所得聚合物在结构上不同于文献中描述的聚合物并且对于PFAS截存而言有效得多。惊讶地发现,使用湿/普通溶剂导致部分异氰酸酯还原,其对于TDI而言显示于方案1中。

[0300] 方案1:水对TDI的异氰酸酯基团的影响。



[0302] 相信聚合反应中胺基团的存在导致除了由 β -CD和TDI在无水条件(例如完全无水条件)下交联而产生的氨基甲酸酯连接(linkage)之外还形成脲连接。另外,相信在 β -CD-TDI聚合物中游离胺的存在有助于PFAS除去。高的胺和脲含量提供了在结构上与现有技术不同并且更有利于除去阴离子型微量污染物(例如PFAS)的聚合物。

[0303] 元素分析数据显示,当使用1:4的进料比率时,最终的CD:TDI比率为1:8-1:10,这暗示在环糊精上存在过量TDI单元。另外, ^1H NMR光谱法显示得自胺官能化苯基单元的 $-\text{CH}_3$ 质子的存在(图3)。胺基团可使用源自其上具有胺基团的TDI单元的在 $\sim 1.9\text{ppm}$ 处的 $-\text{CH}_3$ 峰量化。该积分对 $-\text{CH}_3$ 峰的总积分的比率提供具有胺的TDI的百分比。由于可从元素分析数据计算绝对TDI密度,因此可通过将NMR和EA数据关联而计算聚合物中胺基团的浓度(mmol/g)。参见表4。 β -CD-TDI聚合物另外在氯醌试验中测试呈阳性,从而进一步证实了胺的存在。

[0304] 表4:用普通DMF制成的 β -CD-TDI聚合物的胺含量的测定

样品	CD:TDI 进料比率	NMR积分(基于一个 β -CD单元)				元素分析		[胺] mmol/g
		CH_3 (总计)	CH_3 (胺)	TDI:CD 比率	胺(%)	TDI:CD 比率	[TDI] mmol/g	
SL-1-010A	1:4.7	38.18	1.77	12.7	4.6%	9.6	3.32	0.15
[0305] SL-2-001A	1:4	25.23	1.59	8.4	6.3%	6.2	2.69	0.17
SL-2-003	1:4.7	31.68	1.78	10.6	5.6%	6.8	2.82	0.16
SL-2-004A	1:2	43.16	4.19	14.4	9.7%	11.3	3.52	0.34
SL-2-004B	1:3	39.38	2.66	13.1	6.7%	9.5	3.30	0.22
SL-2-004C	1:4	37.76	2.45	12.6	6.5%	9.2	3.23	0.21
SL-2-004D	1:5	39	1.92	13.0	4.9%	9.2	3.24	0.16

[0306] 将含有胺的 β -CD-TDI聚合物针对一组12种PFAS(图1)以及针对PFOA和PFOS的二元混合物(图2)进行进一步测试。在该组研究中,用4个当量的TDI制成的聚合物(SL-1-010A)在仅30分钟内就显示出PFOA的70%除去和PFOS的优异除去(96%)并且经48h达到几乎90%PFOA和100%PFOS除去。当对PFOA和PFOS的二元混合物进行测试时也观察到类似的除去性能。

[0307] 实施例2: β -CD-异氰酸酯聚合物的合成和PFAS除去活性

[0308] 按照实施例1中概述的一般程序,合成由4,4'-MDI获得的 β -CD-异氰酸酯聚合物并且测试它们除去PFAS的能力。

[0309] 对表5的聚合物测试它们除去PFAS的能力。所有实验是用各自为1000ng/L的12种PFAS和10mg/L吸附剂进行的。对照实验是在不使用吸附剂的情况下进行的。这些实验是一式三份进行的。在以下时间取样:0h、0.5h、9h、和48h。图1显示0.5和48h时的结果,其中由4,4'-MDI和2,4-TDI制成的聚合物在PFAS截存方面特别有效。虽然在TDI聚合物(SL-1-010A)中观察到了更快的除去动力学,但是MDI聚合物(SL-0420-3)在48h的过程中也具有良好除去性能。由6个当量的TDI和MDI获得的聚合物未呈现出PFOA或PFOS的良好除去,这最有可能是由于在它们的合成期间形成了硬凝胶,这使得在粒子中结合位点是不可接近的。

[0310] 表5:用不同异氰酸酯制成的 β -CD聚合物

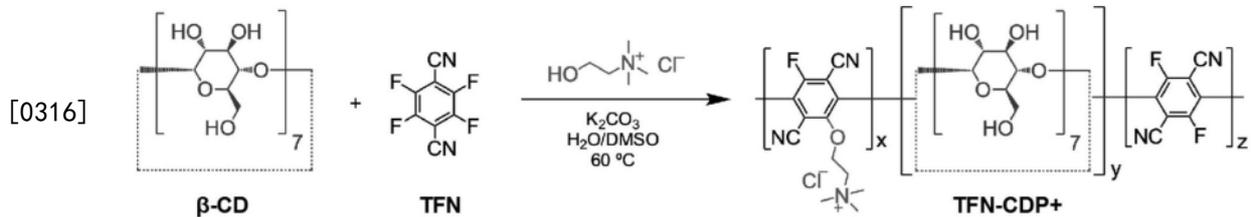
聚合物	交联剂	CD:异氰酸酯比率	筛选自
[0311] SL-1-010A	2,4-TDI	1:4	230目
SL-1-010A	2,4-TDI	1:6	80目
SL-1-0420-3	4,4'-MDI	1:4	230目

[0312] SL-1-0420-4 4,4'-MDI 1:6 80目

[0313] 实施例3:经氯化胆碱改性的β-CD-TFN聚合物的合成和PFAS除去活性

[0314] 在该实施例中,将正电荷添加到CD聚合物上以增强对阴离子型PFAS的结合亲和性。不受任何具体理论制约,据信,在聚合期间在副反应中产生的酚基团的存在在聚合物上导致阴离子电荷并且使聚合物的PFOA和PFOS摄取变小。在另一聚合物配方TFN-CDP中在实验中观察到该效果,这展现了对于除了包括PFAS在内的带负电的微量污染物之外的宽范围的微量污染物良好的除去性能。TFN-CDP可使用四氟对苯二甲腈(TFN)作为交联剂以相对大的规模生产。因此,通过在聚合物骨架上引入正电荷而改变对PFAS的吸附性质是期望的。在该实施例中,选择氯化胆碱—具有羟基基团的季铵盐作为TFN-CDP聚合反应的添加剂。氯化胆碱可就像β-CD一样与TFN反应并且因此被引入到聚合物中,该聚合物在下文中被称作TFN-CDP+(方案2)。

[0315] 方案2:经氯化胆碱改性的β-CD-TFN聚合物的合成综述



[0317] 表6:TFN-CDP+聚合物的合成条件和产率

样品名称	β-CD 当量	TFN 当量	K ₂ CO ₃ 当量	CC 当量	产率 (%)	交联剂:CD	[β-CD] (mmol/g)	[CC] (mmol/g)	BPA 摄取 (%)	MO 摄取 (%)
MB-1-036	1	6	20	3	81	5.5	0.37	0.63	74	>99%
MB-1-037	1	6	20	6	74	5.6	0.35	0.96	67	>99%

[0319] *CC:氯化胆碱。BPA摄取在以下条件下测量:[BPA]₀=23ppm,[聚合物]=1mg/mL,接触时间=1分钟。MO摄取在以下条件下测量:[MO]₀=10ppm,[聚合物]=1mg/mL,接触时间=1h。

[0320] 表7:TFN-CDP+聚合物的孔隙率对比

样品	氯化胆碱(当量)	表面积(m ² /g)
MB-1-036	3	574
MB-1-037	6	19

[0322] 表8:TFN-CDP+聚合物的元素分析

样品	进料当量			比率					TFN:C D 比率	C (mmol/g)	F (mmol/g)	Cl (mmol/g)
	β-CD	TF N	C	C:N	N:F	N:C	F:C	C:Cl				
MB-1-036	1	6	3	7.4 5	2.2 3	7.51	3.36	55.9 8	5.49	35.2	2.1	0.63
MB-1-037	1	6	6	7.1 9	2.7 3	5.07	1.86	36.4 4	5.64	35.1	1.8	0.96

[0325] 在测量PFAS除去之前,进行TFN-CDP和TFN-CDP+的BPA(中性分子)和甲基橙(MO,带

负电荷的染料分子)摄取的对比。虽然BPA摄取不受影响,但是MO摄取从TFN-CDP的~30%显著改善至TFN-CDP+的>99%。如所预期的,与TFN-CDP相比,TFN-CDP+聚合物对带正电的分子比如亚甲基蓝展现出明显更低的亲和性(表9;图7)。受到该初步数据的鼓舞,测试TFN-CDP+在环境相关浓度下的PFOA和PFOS的除去。

[0326] 表9:经氯化胆碱改性的和未改性的TFN-CDP的MP除去效率

	样品	BPA	甲基橙	亚甲基蓝
[0327]	MB-1-036	74%	99%	34%
	MB-1-037	67%	99%	10%
	TFN-CDP	80%	30%	100%

[0328] 虽然需要进一步的实验来充分表征吸附机理,但是该方法容许人们(1)在单一材料中同时利用双重结合机理(与 β -CD的包合物和离子相互作用),和/或(2)通过在CD腔附近存在正电荷而提升包合物的结合亲和性。此外,TFN-CDP+还是在一个步骤中合成的并且所引入的正电荷的量可通过改变反应中使用的氯化胆碱的量而容易地改变。

[0329] 实验:将 β -CD(1g, 0.881mmol)、TFN(1.06g, 5.286mmol)、 K_2CO_3 (2.44g, 17.621mmol)、氯化胆碱(0.37g, 2.643mmol)、和5.4mL $H_2O/DMSO$ (2:3, v/v)添加至装备有磁力搅拌棒的20-mL闪烁瓶。将混合物在60°C下搅拌20h。在第一个小时的搅拌之后添加另外的溶剂(1mL)。在20h之后,添加10mL水并且搅拌以将聚合物分散30分钟。在过滤之后,将粗产物转移至离心管。将样品用热甲醇(~40mL)洗涤三次(每个周期30分钟)。在将甲醇滗析之后,添加DI水(~30mL)。在将样品搅拌的同时滴加1M HCl,直至pH稳定在3-4之间。将粗产物进一步用热甲醇(~40mL)再洗涤两次。将最终的甲醇洗涤物在真空下过滤并且将产物在80°C下过夜干燥。

[0330] 测试PFOA和PFOS除去性能-进行PFAS吸附实验以测量不同TFN-CDP+聚合物的除去性能。为了促进大量聚合物配方的筛选过程,在超纯(纳米纯)水中使用12种PFAS的混合物进行吸附动力学。吸附动力学的理解是必要的,因为其揭示了关于对于处理过程而言相关的吸附剂剂量和所需接触时间的信息。除了提供对PFOA和PFOS摄取的洞察之外,该组研究还容许评价对于其它PFAS比如GenX以及短链和长链PFAS的性能以确定这些聚合物的广谱PFAS除去能力。总结于图1中的结果显示在30分钟和48h接触时间时各PFAS的除去百分比。这些实验是在超纯水中在12种PFAS各自为~1ppb的情况下在10mg/L的聚合物加载量下一式三份进行的。还在不使用吸附剂的情况下进行对照实验并且所报道的除去百分比对在对照实验期间观察到的任何损失而得到了修正。所有聚合物是用230目筛分的。

[0331] 印象深刻的是,TFN-CDP+的两种衍生物(即,分别由3和6个当量的氯化胆碱制成的MB-1-036和MB-1-037)在所测试的所有聚合物中展现出最佳除去性能,其中在该组中所有PFAS几乎完全除去。经30分钟,MB-1-037除了PFOA和PFOS之外还显示出GenX和短链PFAS的有效除去,这大概是由于其更高的季铵加载量引起的(图2)。

[0332] 在根据该组研究进行初始筛选之后,将除去评价收窄以使用PFOA和PFOS的二元混合物选择聚合物(表10)。在该具体任务中,所有吸附实验是使用0.5ppb的PFOA和1ppb的PFOS在10mg/L的聚合物加载量下进行的。在不使用吸附剂的情况下进行对照实验并且所有测量是一式三份进行的。在预定时间点取来自各溶液的样品进行分析:0、0.5、2、4、8、和24h。对于这些测量而言所选择的聚合物为SL-1-010A(TDI)、MB-1-036(TFN+CC)、和MB-1-

037 (TFN+CC)。所测试的所有聚合物经24h都展现出PFOS的高除去,但是SL-1-010A(TDI)和两种TFN-CDP+衍生物在仅30分钟就显示出高除去(>90%)。对于PFOA的除去,即使SL-1-010A(TDI)显示出与该组研究类似的性能,就动力学和除去容量两者而言在24h内MB-1-036和MB-1-037胜过其它两种聚合物。

[0333] 表10:对于PFOA(0.5ppb)和PFOS(1ppb)混合物而言所选聚合物的除去数据。

PFOA的%除去	交联剂	0.5h	2h	4h	8h	24h
SL-1-010A	2,4-TDI	56%	76%	81%	84%	85%
MB-1-036	TFN+CC	93%	98%	99%	99%	99%
MB-1-037	TFN+CC	96%	99%	99%	99%	99%

[0334]

PFOS的%除去	交联剂	0.5h	2h	4h	8h	24h
SL-1-010A	2,4-TDI	90%	96%	97%	98%	98%
MB-1-036	TFN+CC	93%	97%	98%	98%	98%
MB-1-037	TFN+CC	95%	98%	98%	99%	99%

[0335] 微量污染物吸附研究

[0336] 已知 β -CD与微量污染物形成稳定的包合物。选择BPA和MO作为模型化合物来分别研究中性和带负电的微量污染物的摄取,以理解在经氯化胆碱改性的TFN-CDP聚合物中的吸附机理。此外,将作为浓度函数的微量污染物吸附数据对于朗缪尔模型(方程1和2)进行拟合使得能够确定所测试材料的热力学参数。

[0337] 考虑均匀吸附表面的单位点朗缪尔模型是作为如下给出的:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot c_e}{1 + K_L \cdot c_e}$$

[0338]

(方程 1)

[0339] 其中 q_e (mg/g)为平衡时每克吸附剂吸附的MP的量。 q_{max} (mg/g)为饱和时吸附剂的最大吸附容量, K_L (L/mg)是平衡常数并且 c_e (mg/L或ppm)为平衡时的浓度。考虑两种不同吸附位点的双位点朗缪尔模型作为如下给出:

$$q_e = \frac{q_{max,1} \cdot K_{L,1} \cdot c_e}{1 + K_{L,1} \cdot c_e} + \frac{q_{max,2} \cdot K_{L,2} \cdot c_e}{1 + K_{L,2} \cdot c_e}$$

[0340]

(方程 2)

[0341] 其中 q_e (mg/g)为平衡时每克吸附剂吸附的MP的量。 $q_{max,1}$ 和 $q_{max,2}$ (mg/g)为在饱和时对于各位点而言吸附剂的最大吸附容量, $K_{L,1}$ 和 $K_{L,2}$ (L/mg)是平衡常数并且 c_e (mg/L或ppm)是平衡时的浓度。通过使用非线性回归对实验吸附数据进行拟合,可获得 q_{max} 和 K_L 参数。单位点朗缪尔模型被确定为适合于拟合BPA吸附数据,而MO吸附数据使用双位点模型拟合得最好。

[0342] 对于经氯化胆碱改性的TFN-CDP聚合物,对于第一吸附位点,分别地,对于用1.5和3.0当量的氯化胆碱制成的聚合物,发现46.6和78.8mg/g的最大MO容量($q_{max,1}$) (表11;图8)。第二吸附位点($q_{max,2}$)显示出37.3和33.0mg/g的最大摄取容量,这两者都相当类似于未改性TFN-CDP的最大容量($q_{max}=37.6$ mg/g)。该数据,以及在 $K_{L,1}$ 和 $K_{L,2}$ 值之间的相似性,暗示经氯

化胆碱改性的TFN-CDP聚合物中的第二吸附位点与CD腔内的MO吸附有关。 $K_{L,1}$ 和 $K_{L,2}$ 值之间的对比还表明明显更强的第一吸附位点有可能源自阴离子型MO分子与季铵位点的相互作用。使用单位点朗缪尔模型将BPA吸附数据拟合并且对于所有三种聚合物测得类似的 K_L 值,表明对于中性分子而言存在类似的吸附位点。对于两种经氯化胆碱改性的TFN-CDP聚合物发现112.1和100.1mg/g的最大BPA容量并且对于未改性的TFN-CDP测得106.1mg/g的容量(表11;图9)。特别地,这些饱和摄取值与这些聚合物中的CD位点的密度良好地吻合。该观察结果还暗示,BPA吸附发生在CD的腔内。

[0343] 表11:针对BPA和MO吸附的朗缪尔拟合参数

样品	MP	$q_{max,1}$	$K_{L,1}$	$q_{max,2}$	$K_{L,2}$	R^2	[CD] (mmol/g)	[N+] (mmol/g)	对[CD]计 算的 q_{max} [mg/g]	对[N+]计 算的 q_{max} [mg/g]	计算的 总 q_{max} [mg/g]
MB-1-051 (1.5当量CC)	MO	46.6	27.9	37.3	0.37	0.9828	0.48	0.15	157	49	206
MB-1-036 (3当量CC)	MO	78.8	54.4	33.0	0.19	0.9970	0.37	0.63	121	206	327

		q_{max}	K_L	R^2	[CD] (mmol/g)	对[CD]计 算的 q_{max} [mg/g]	计算的 总 q_{max} [mg/g]
TFN-CDP	MO	37.6	0.02	0.9828	0.51	167	167
MB-1-051 (1.5当量CC)	BPA	112.1	0.10	0.9711	0.48	109	109
MB-1-036 (3当量CC)	BPA	100.6	0.09	0.9651	0.37	84	84
TFN-CDP	BPA	106.1	0.14	0.9714	0.51	116	116

[0344]

[0345] 实施例4:经氯化胆碱改性的 β -CD-TDI聚合物的合成和PFAS除去活性

[0346] 在装备有磁力搅拌棒的20mL闪烁瓶之中在400rpm的搅拌速率和80°C的温度下将 β -CD(2g, 1.76mmol, 1个当量)溶解在5mL DMF中。在80°C下将4g氯化胆碱溶解在10mL DMSO中以实现0.4g/mL的浓度。在80°C下将各种各样的化学计量比率的氯化胆碱溶液((0.3075mL, 0.1230g, 0.5个当量)、(0.6150mL, 0.2460g, 1个当量)、(0.9225mL, 0.369g, 1.5个当量)、或(1.2300mL, 0.492g, 2个当量))添加至 β -CD溶液。在80°C下混合5分钟之后,随后添加甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI, 1.8417g, 10.57mmol, 6个当量)。在二异氰酸酯添加之后观察到气泡,这大概是由于反应体系中的水分引起的。在鼓泡平息时约1分钟之后,将该瓶盖上。在3h之后,通过添加10mL甲醇和关闭加热而停止反应。在添加甲醇之后白色粉末产物沉淀出来。将混合物转移至50mL聚丙烯离心管。在离心之后,将溶剂滗析并且将粗产物用水(40mL \times 2次)、和甲醇(40mL \times 2次)洗涤。在各洗涤周期中,将混合物搅拌30分钟并且之后离心。在最后的周期中,将甲醇中的产物在真空下过滤并且在80°C下过夜干燥。图10显示用1:6:1摩尔当量的 β -CD:TDI:氯化胆碱在5mL的DMF中在80°C用3小时制成的经氯化胆碱改性的 β -CD-TDI聚合物的 ^1H NMR光谱。在7.75-9.5ppm处氨基甲酸酯和脲基团的出现表明氯化胆碱成功引入到聚合物中。在 ^1H NMR光谱中还发现以下化学位移:6.75-7.75ppm(来自TDI中的芳族环的质子);5.5-6ppm(来自 β -CD中的连接至C2和C3的-OH基团的质子);4.8-5ppm(β -CD中连接至C1的质子);4.25-4.75ppm(来自 β -CD中连接至C6的-OH基团的质子);4.1ppm(来自氯化胆碱中的-O-CH₂-基团的质子);3.5-4ppm(β -CD中连接至C2-C6的质子);3.3-3.5ppm(来自水的质子);3.1-3.2ppm(来自氯化胆碱中的-CH₃基团的质子);2.5ppm(DMSO);1.9-2.1ppm(来自TDI中的-CH₃基团的质子);标注有星形的峰来自残留溶剂。图11显示经氯化胆碱改性的 β -CD-TDI聚合物和 β -CD-TDI聚合物的对比,其中关键差异是以3.13ppm为中心的宽峰。4.1ppm和3.1-3.2ppm处的尖峰源自未反应的氯化胆碱。图12显示具有不同氯化胆碱加载量的三种经氯化胆碱改性的 β -CD-TDI聚合物之间的对比,其支持了如下观点:随着氯化胆碱的量增加,在3.13ppm处峰强度增加。

[0347] 根据以上概述的合成程序,用如以下在表12中所显示的变化了的化学计量当量制造各种各样的聚合物。此外,对聚合物测试它们的PFOA摄取。结果显示,通过将氯化胆碱引入到 β -CD-TDI聚合物中,可以受控方式将阳离子电荷添加至所述聚合物,导致当与SL-1-010A聚合物相比时PFOA摄取从70%增加至99%(表12)。还参见图13。

[0348] 表12:经氯化胆碱改性的 β -CD-TDI聚合物的合成

	材料	β -CD:TDI:CC 比率	溶剂	T(°C)	时间	产率	PFOA摄取*	注释
	SL-2-004E	1:6:0	DMF	80	3 h	n/a	n/a	凝胶
[0349]	SL-2-005A	1:6:0.5	DMF	80	3 h	n/a	n/a	凝胶
	SL-2-005B	1:6:1	DMF	80	3 h	73%	98%	
	SL-2-005C	1:6:1.5	DMF	80	3 h	73%	99%	
	SL-2-005D	1:6:2	DMF	80	3 h	60%	99%	

[0350] *500ppt PFOA/1000ppt PFOS,10mg/L聚合物加载量,0.5h之时。

[0351] 等同物

[0352] 虽然已经结合以上阐述的具体实施方式描述了本发明,但是其许多替代、改进、和其它变型将是本领域普通技术人员明晰的。所有此类替代、改动和变型意图落在本发明的精神和范围内。

[0353] 参考文献

[0354] (1)Richardson,S.D.;Ternes,T.A.Anal.Chem.2018,90,398-428.

[0355] (2)Carpenter,C.M.G.;Helbling,D.E.Environ.Sci.Technol.2018,52,6187-6196.

[0356] (3)Barry,V.Winquist,A.Steenland,K.Environ.Health Perspect.2013,121,1313-1318.

[0357] (4)Gallo,V.;Leonardi,G.;Genser,B.;Lopez-Espinosa,M.-J.;Frisbee,S.J.;Karlsson,L.;Ducatman,A.M.;Fletcher,T.Environ.Health Perspect.2012,120,655-660.

[0358] (5)Melzer,D.;Rice,N.;Depledge,M.H.;Henley,W.E.;Galloway,T.S.Environ.Health Perspect.2010,118,686-692.

[0359] (6)DeWitt,J.C.Dietert,R.R.,Ed.;Molecular and Integrative Toxicology;Springer International Publishing:Cham,2015.

[0360] (7)Diamanti-Kandarakis,E.;Bourguignon,J.-P.;Giudice,L.C.;Hauser,R.;Prins,G.S.;Soto,A.M.;Zoeller,R.T.;Gore,A.C.Endocr.Rev.2009,30,293-342.

[0361] (8)Vajda,A.M.;Barber,L.B.;Gray,J.L.;Lopez,E.M.;Woodling,J.D.;Norris,D.O.Environ.Sci.Technol.2008,42,3407-3414.

[0362] (9)Tetreault,G.R.;Bennett,C.J.;Shires,K.;Knight,B.;Servos,M.R.;McMaster,M.E.Aquat.Toxicol.2011,104,278-290.

[0363] (10)Gagné,F.;Bouchard,B.;André,C.;Farcy,E.;Fournier,M.Comp.Biochem.Physiol.-C Toxicol.Pharmacol.2011,153,99-106.

[0364] (11)Alsbaiee,A.;Smith,B.J.;Xiao,L.;Ling,Y.;Helbling,D.E.;Dichtel,W.R.Nature 2016,529,190-194.

- [0365] (12) Alzate-Sánchez, D.M.; Smith, B.J.; Alsaiee, A.; Hinestroza, J.P.; Dichtel, W.R. *Chem. Mater.* 2016, 28, 8340-8346.
- [0366] (13) Ling, Y.; Klemes, M.J.; Xiao, L.; Alsaiee, A.; Dichtel, W.R.; Helbling, D.E. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 7590-7598.
- [0367] (14) Xiao, L.; Ling, Y.; Alsaiee, A.; Li, C.; Helbling, D.E.; Dichtel, W.R. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 7689-7692.
- [0368] (15) Ji, W.; Xiao, L.; Ling, Y.; Ching, C.; Matsumoto, M.; Bisbey, R.P.; Helbling, D.E.; Dichtel, W.R. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 12677-12681.
- [0369] (16) Klemes, M.J.; Ling, Y.; Chiapasco, M.; Alsaiee, A.; Helbling, D.E.; Dichtel, W.R. *Chem. Sci.* 2018, 9, 8883-8889.
- [0370] (17) Li, C.; Klemes, M.J.; Dichtel, W.R.; Helbling, D.E. *J. Chromatogr. A* 2018, 1541, 52-56.
- [0371] (18) D'Agostino, L.A.; Mabury, S.A. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 13603-13613.
- [0372] (19) Barzen-Hanson, K.A.; Roberts, S.C.; Choyke, S.; Oetjen, K.; McAlees, A.; Riddell, N.; McCrindle, R.; Ferguson, P.L.; Higgins, C.P.; Field, J.A. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 2047-2057.
- [0373] (20) Breysse, P.N. U.S. Department of Health and Human Services: Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Toxicological profile for Perfluoroalkyls. 2018.
- [0374] (21) Hu, X.C.; Andrews, D.Q.; Lindstrom, A.B.; Bruton, T.A.; Schaidler, L.A.; Grandjean, P.; Lohmann, R.; Carignan, C.C.; Blum, A.; Balan, S.A.; et al. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2016, 3, 344-350.
- [0375] (22) Kannan, K.; Corsolini, S.; Falandysz, J.; Fillmann, G.; Kumar, K.S.; Loganathan, B.G.; Mohd, M.A.; Olivero, J.; Van Wouwe, N.; Yang, J.H.; et al. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4489-4495.
- [0376] (23) Sun, M.; Arevalo, E.; Strynar, M.; Lindstrom, A.; Richardson, M.; Kearns, B.; Pickett, A.; Smith, C.; Knappe, D.R. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2016, 3, 415-419.
- [0377] (24) Eschauzier, C.; Beerendonk, E.; Scholte-Veenendaal, P.; De Voogt, P. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 1708-1715.
- [0378] (25) Xiao, L.; Ching, C.; Ling, Y.; Nasiri, M.; Klemes, M.J.; Reineke, T.M.; Helbling, D.E.; Dichtel, W.R. (Submitted to *Chem. Mater.* December 2018) 2019, 1-9.
- [0379] (26) Mason, C.R.; Maynard-Atem, L.; Heard, K.W.J.; Satilmis, B.; Budd, P.M.; Friess, K.; **Lanc**, M.; Bernardo, P.; Clarizia, G.; Jansen, J.C. *Macromolecules* 2014, 47, 1021-1029.
- [0380] (27) Vojtkovsk, T. *Pept. Res.* 1995, 8, 236-237.
- [0381] (28) **Mařík**, J.; Song, A.; Lam, K.S. *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 4319-4320.
- [0382] (29) Buckley, D.; Henbest, H.B.; Slade, P.J. *Chem. Soc.* 1957, 4891, 4891.

在0.5h内的%除去													
交联剂	GenX	PFBA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFIIA	PFDA	PFUnA	PFDOA	PFBS	PFHxS	PFOS	
4,4'-MDI	0%	6%	18%	19%	29%	41%	63%	80%	83%	16%	29%	62%	
4,4'-MDI	-8%	0%	1%	3%	0%	2%	1%	-3%	-15%	-9%	-5%	-10%	
2,4-TDI	4%	8%	21%	33%	70%	89%	96%	97%	90%	22%	63%	96%	
2,4-TDI	7%	9%	12%	14%	9%	15%	18%	22%	26%	7%	8%	3%	
TFH+CC	74%	68%	80%	82%	83%	85%	89%	90%	91%	86%	89%	91%	
TFH+CC	94%	101%	95%	95%	95%	95%	94%	91%	88%	96%	96%	92%	
在48h内的%除去													
交联剂	GenX	PFBA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFIIA	PFDA	PFUnA	PFDOA	PFBS	PFHxS	PFOS	
4,4'-MDI	8%	9%	14%	34%	76%	95%	98%	98%	89%	33%	64%	98%	
4,4'-MDI	-13%	-7%	4%	4%	4%	-3%	-11%	-203%	5%	-7%	-1%	-46%	
2,4-TDI	8%	6%	13%	38%	87%	99%	100%	99%	93%	6%	69%	99%	
2,4-TDI	6%	8%	14%	17%	19%	23%	-69%	-249%	-75%	14%	19%	-7%	
TFH+CC	97%	88%	99%	99%	99%	99%	99%	98%	93%	99%	99%	98%	
TFH+CC	99%	106%	99%	99%	99%	99%	98%	94%	83%	99%	99%	98%	

图1

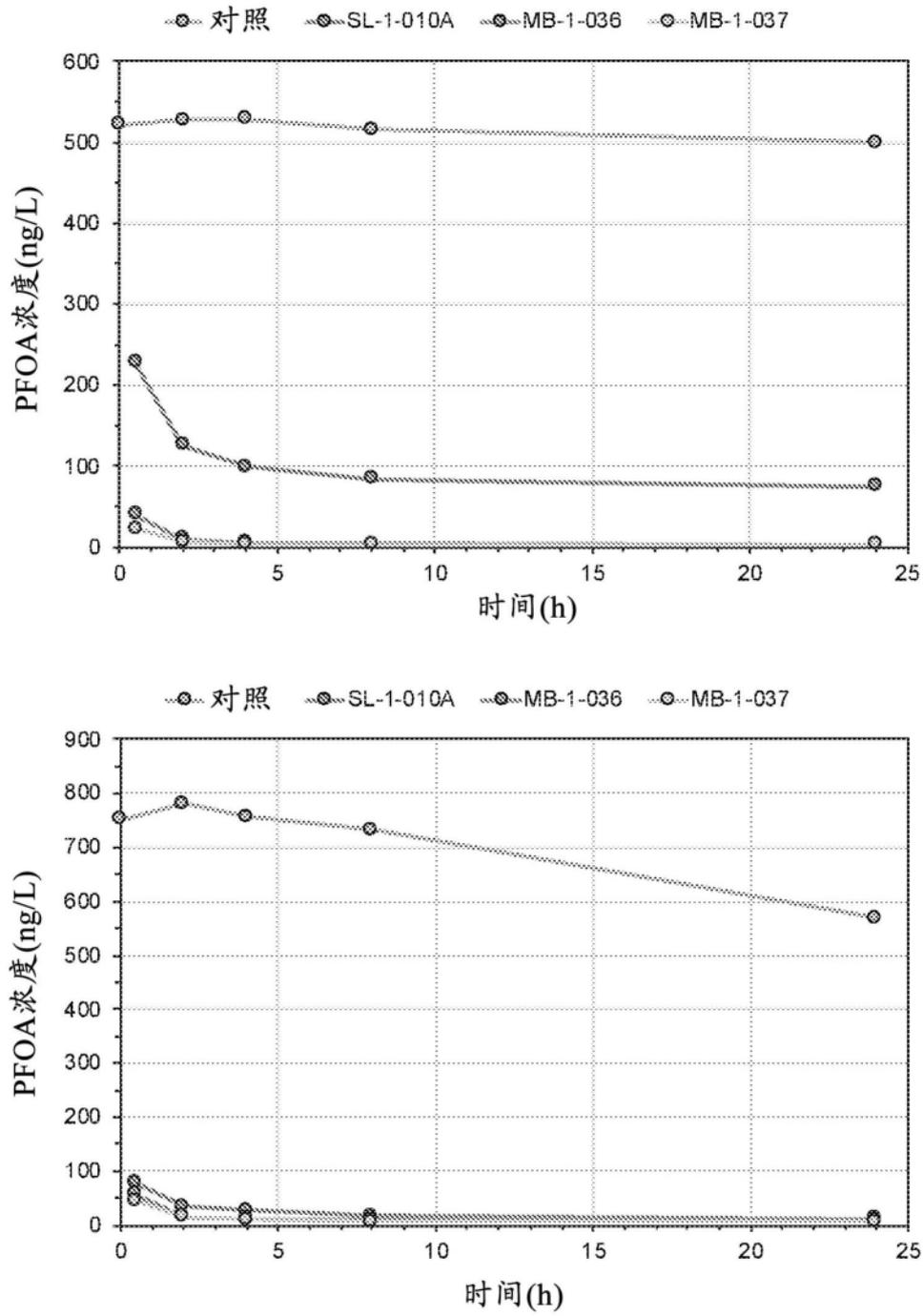
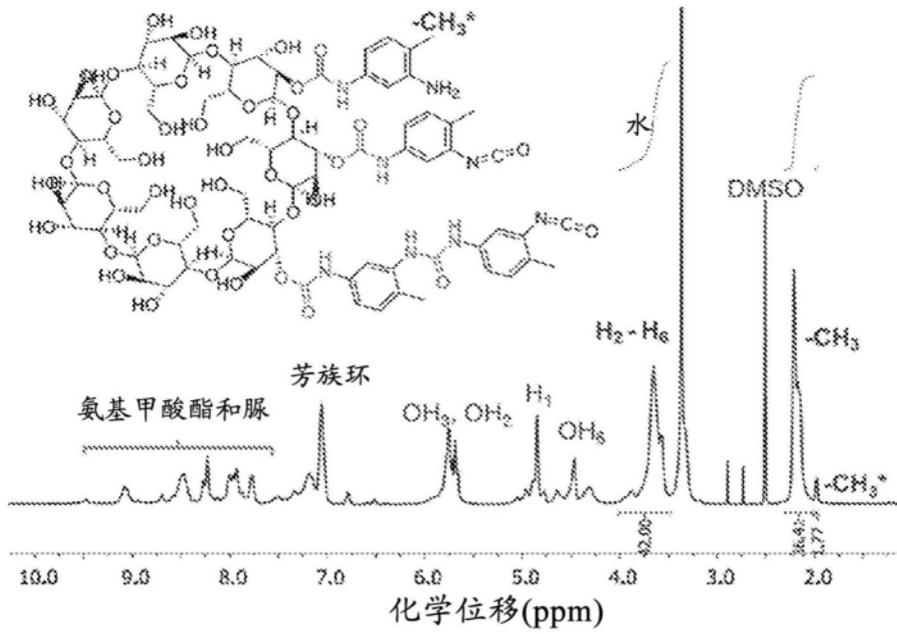


图2

β-CD-TDI的NMR



β-CD的NMR

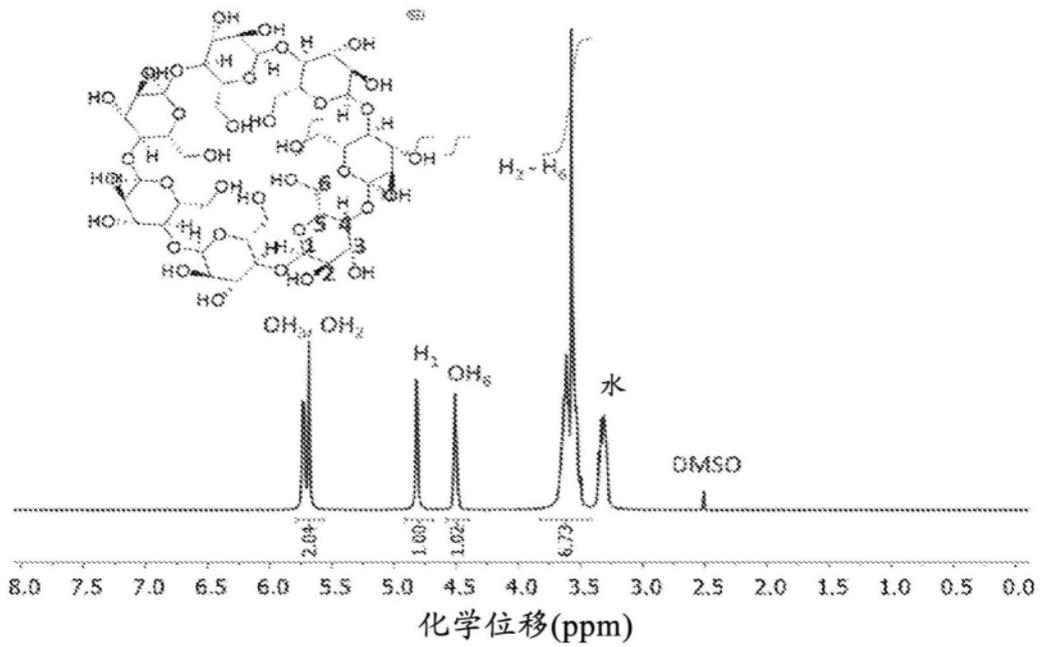


图3

红色: SL-1-010A

绿色: 添加D₂O之后的SL-1-010A

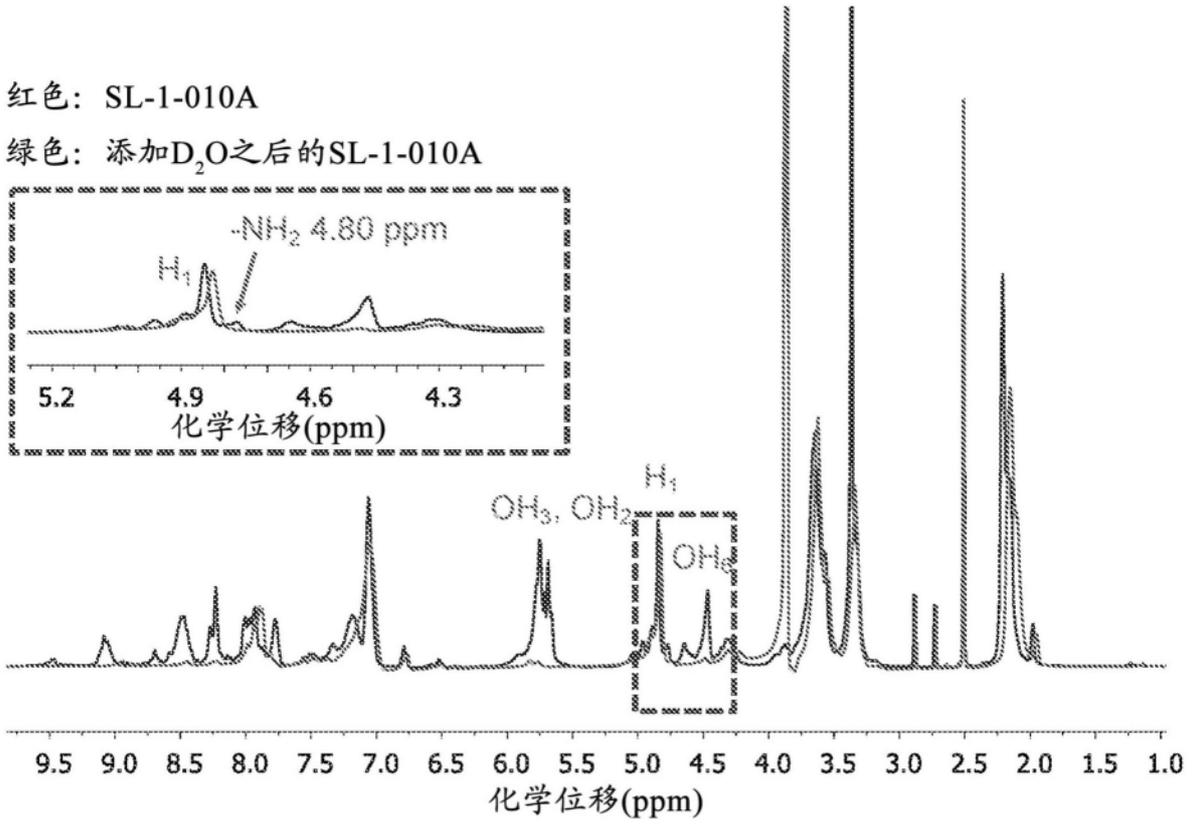


图4

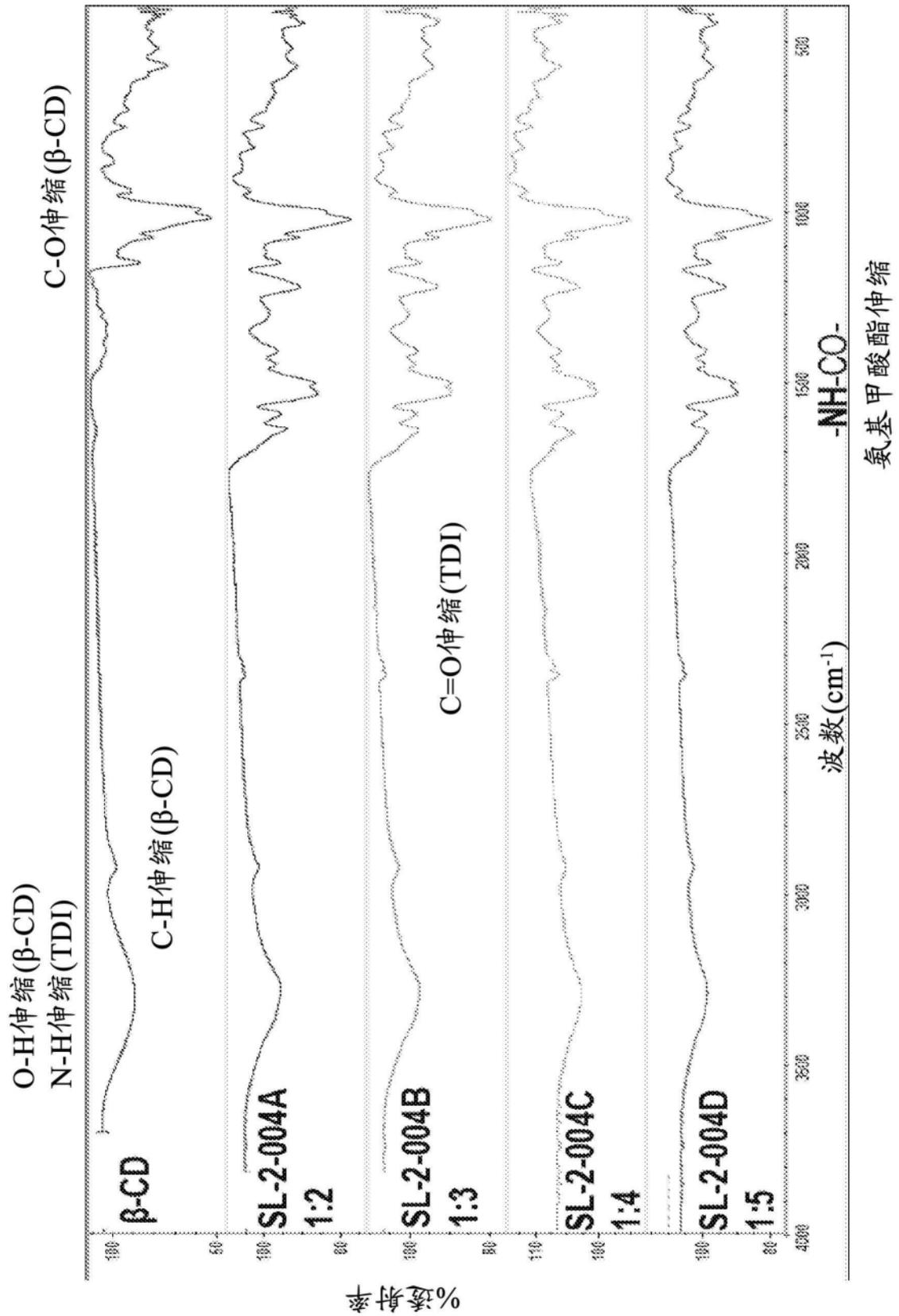


图5

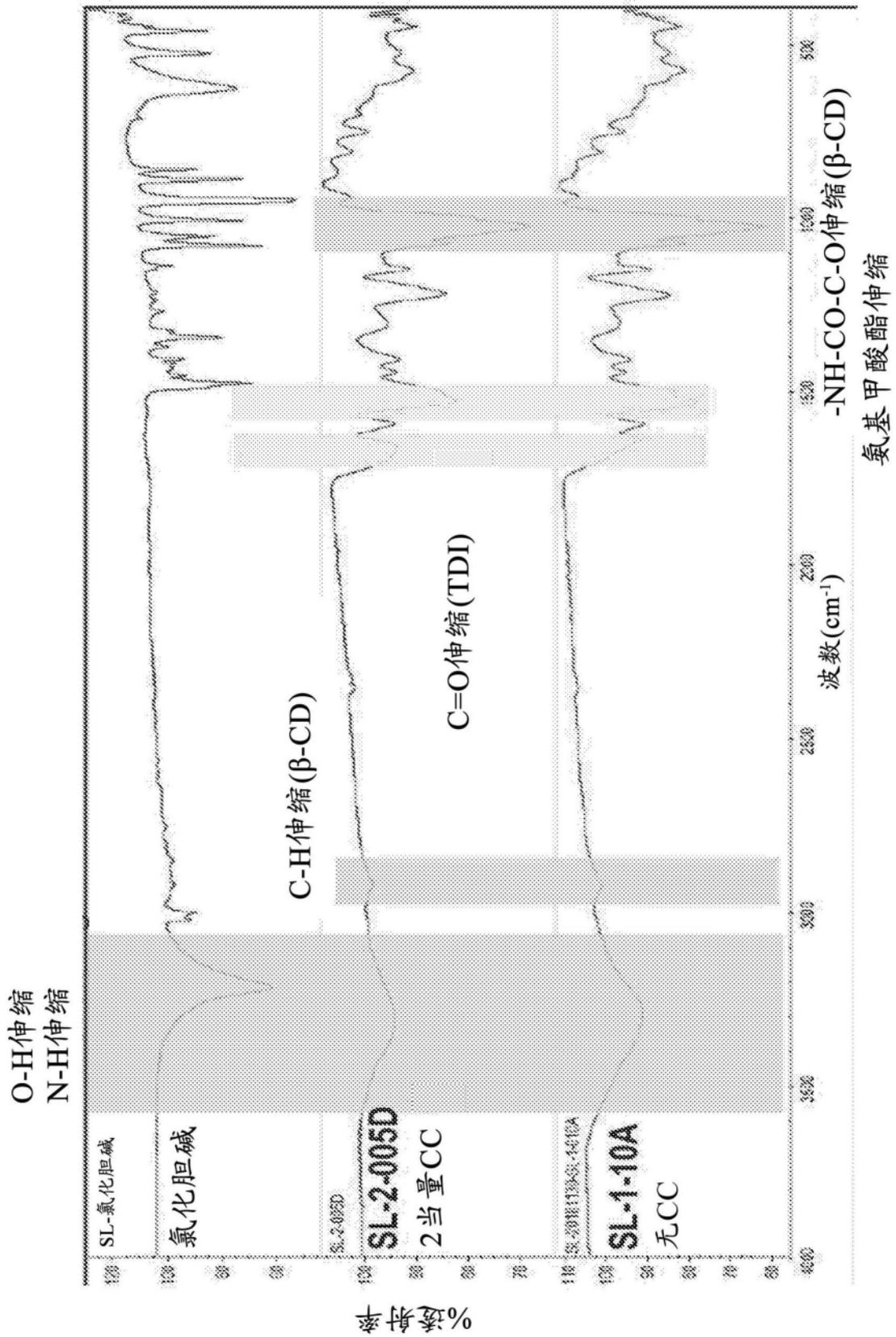


图6

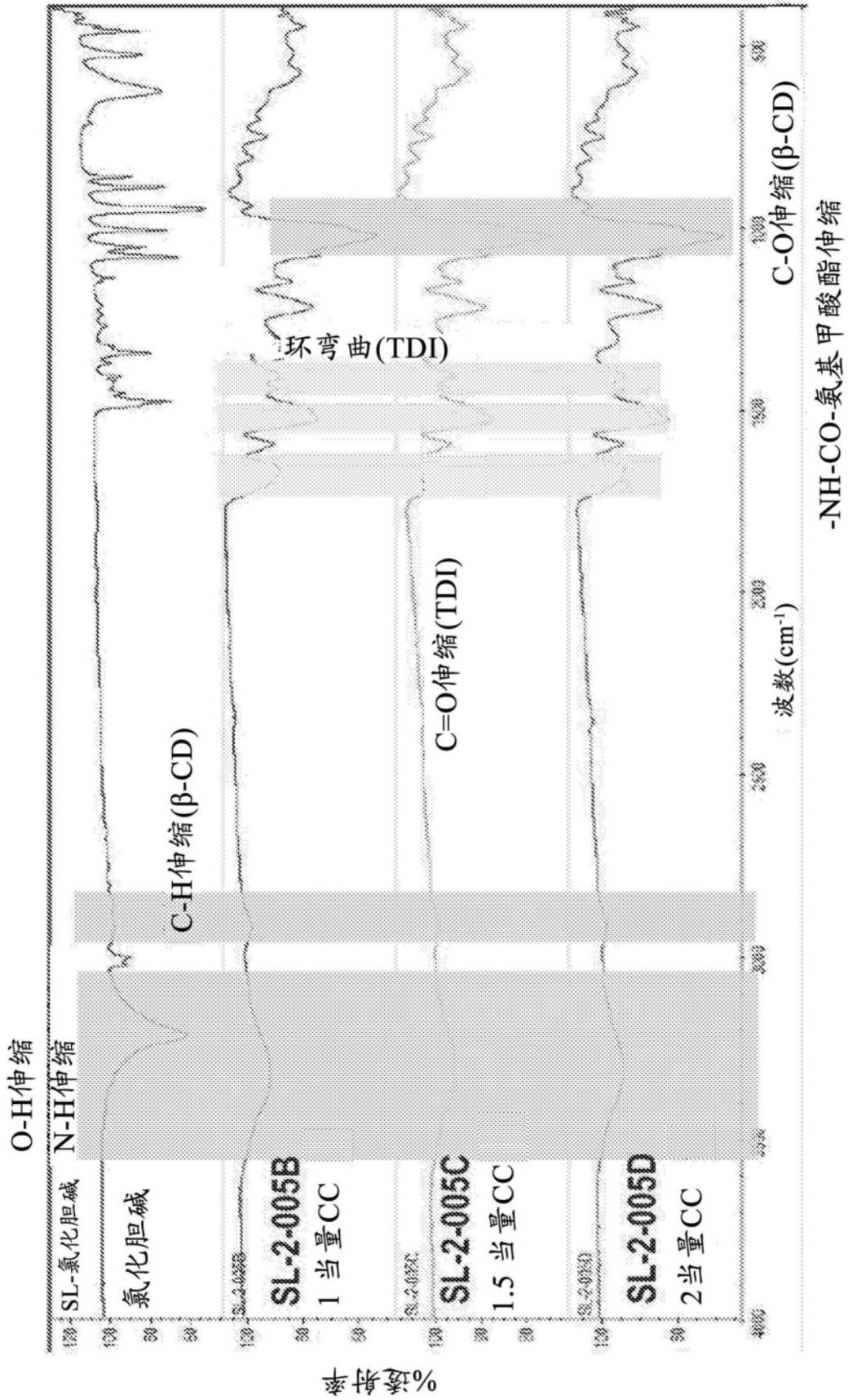


图6(续)

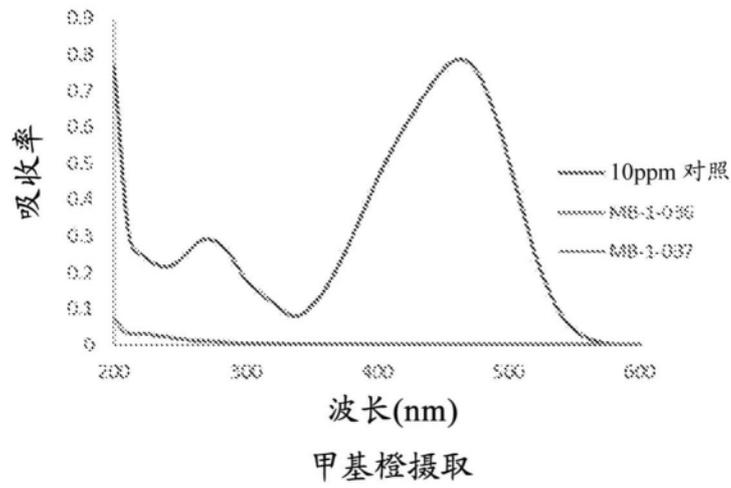
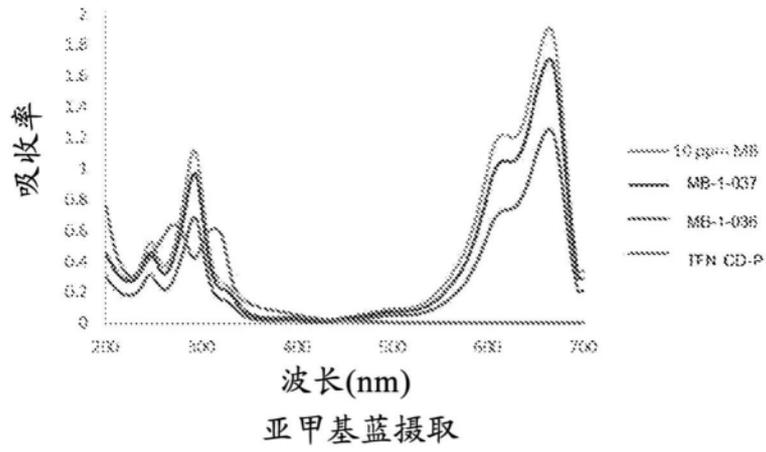


图7

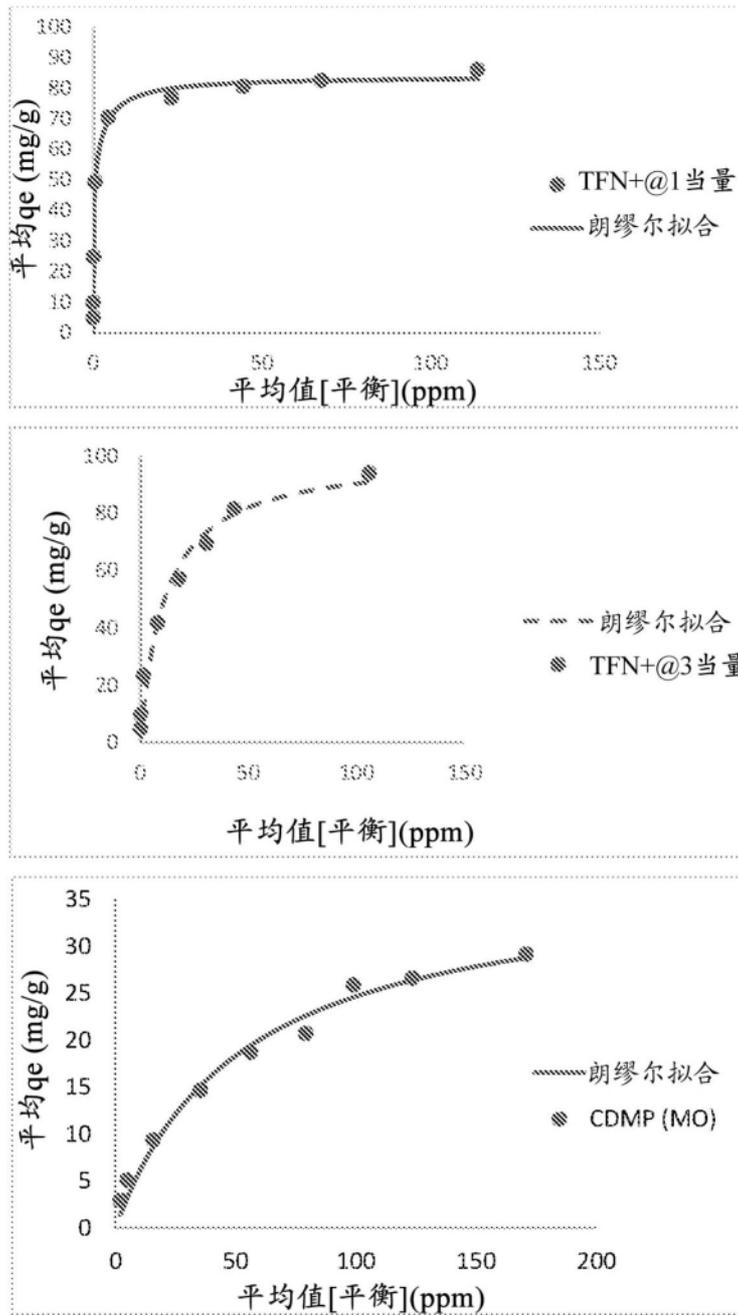


图8

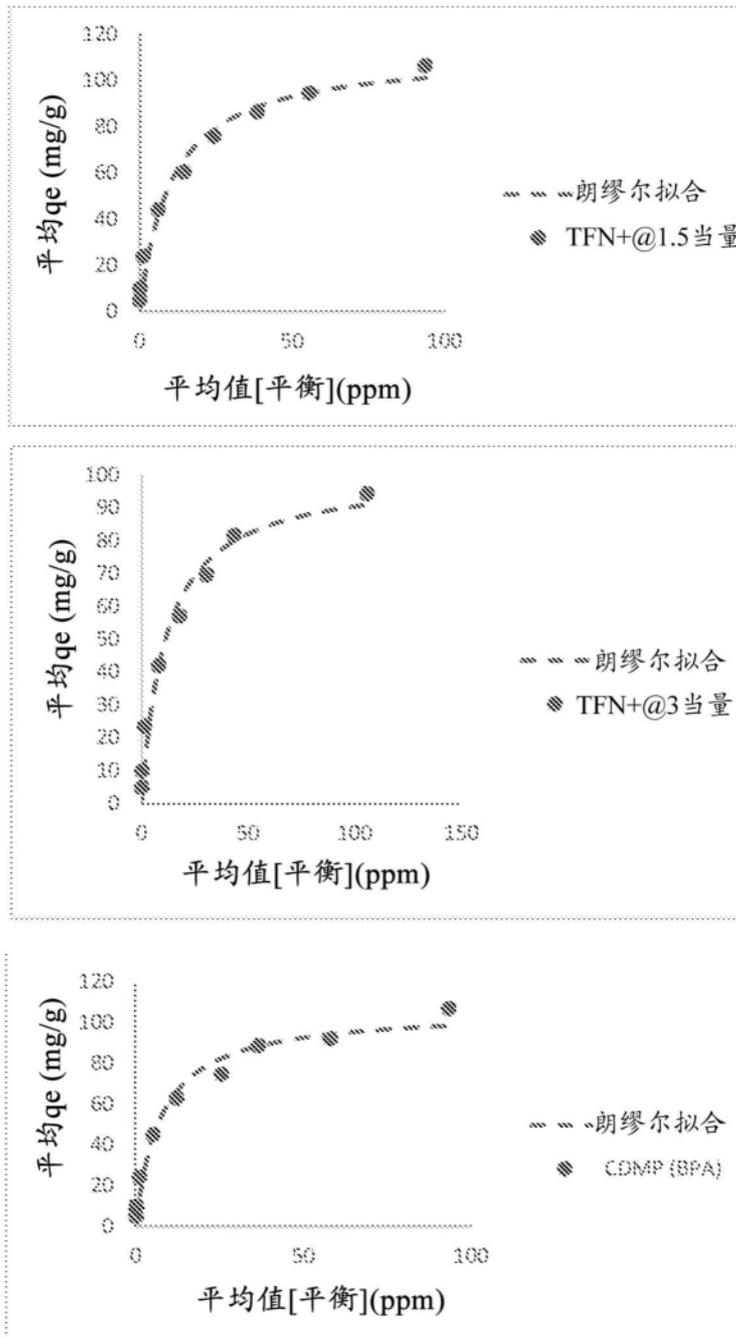


图9

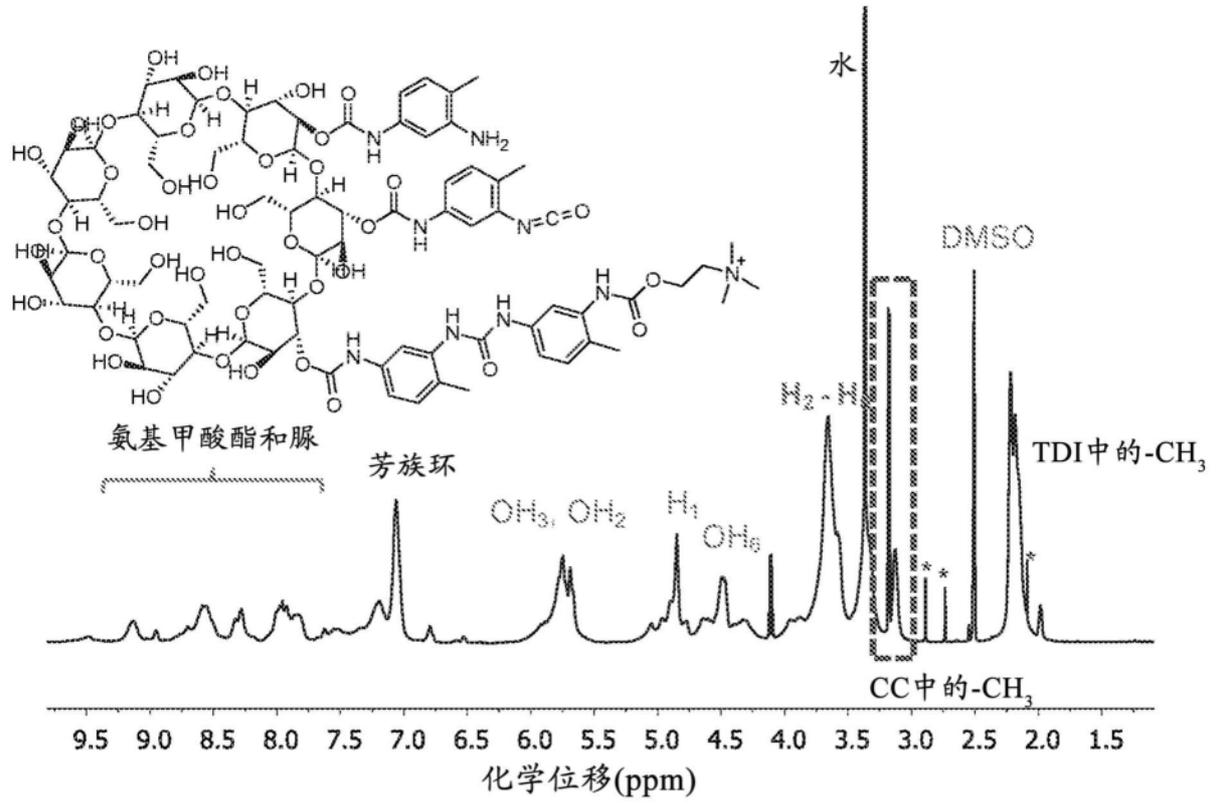


图10

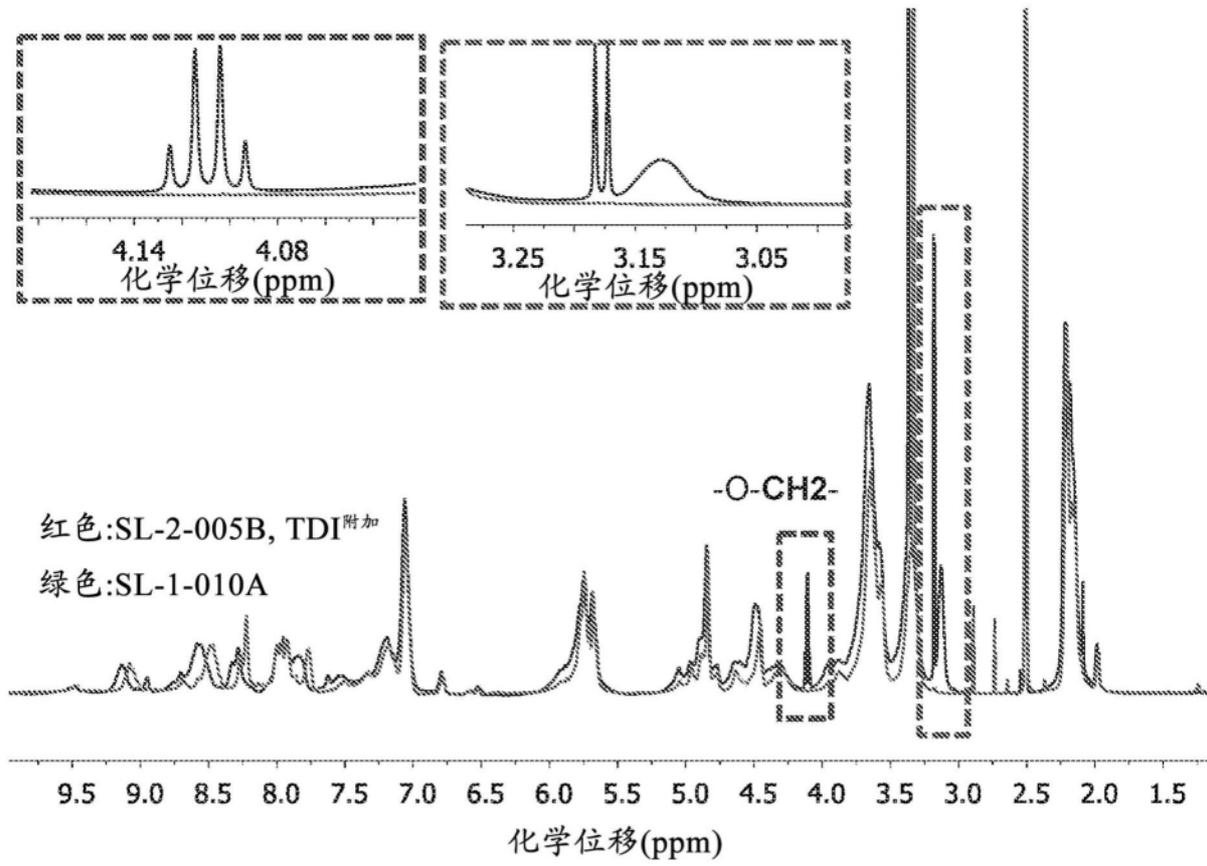


图11

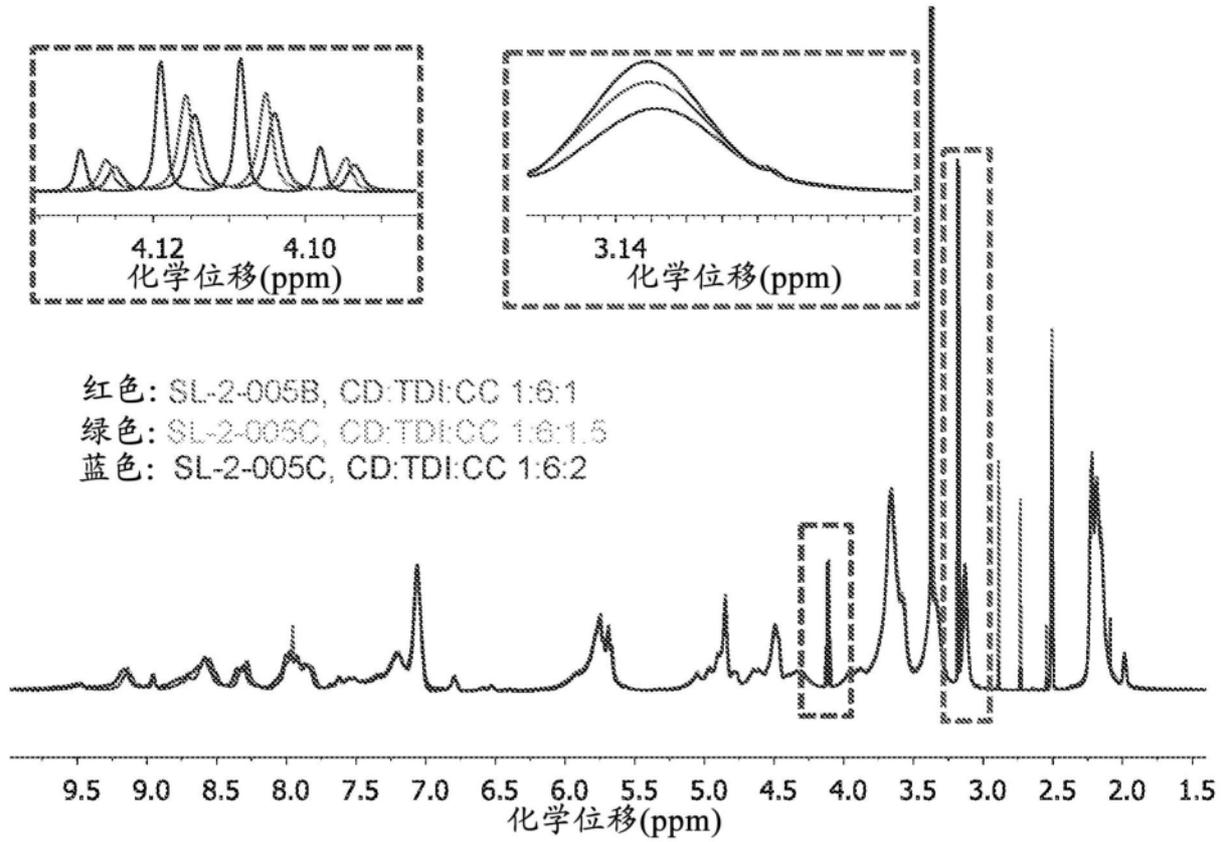


图12

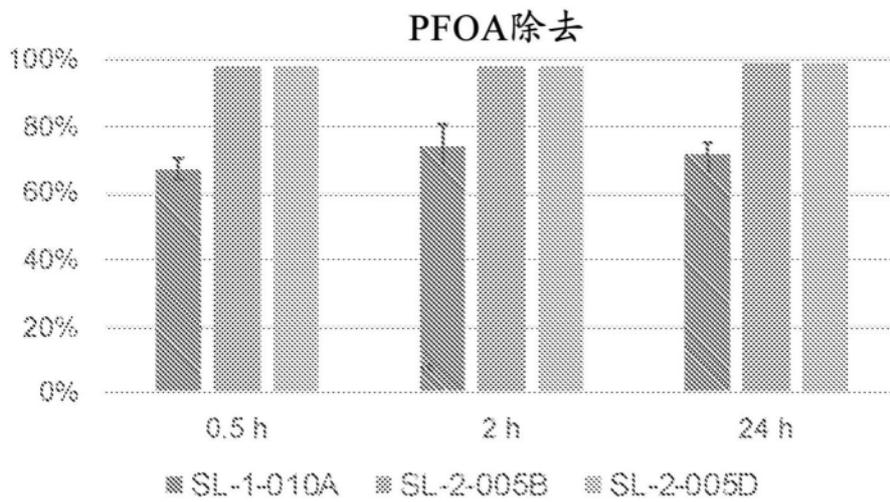


图13