



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114057979 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 03

(21) 申请号 202111540272.7

(22) 申请日 2021.12.16

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114057979 A

(43) 申请公布日 2022.02.18

(73) 专利权人 江西师范大学  
地址 330000 江西省南昌市紫阳大道99号

(72) 发明人 刘健 张小怡 高晓莹 陈蓉庆

(74) 专利代理机构 南昌贤达专利代理事务所  
(普通合伙) 36136  
专利代理师 董艳

(51) Int. Cl.  
C08G 18/64 (2006.01)  
C08J 9/00 (2006.01)  
C08L 75/04 (2006.01)  
B01J 20/30 (2006.01)  
C02F 1/28 (2006.01)  
B01J 20/26 (2006.01)  
C02F 101/34 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102120782 A, 2011.07.13  
US 2010076104 A1, 2010.03.25  
WO 2021053039 A1, 2021.03.25  
CN 102093529 A, 2011.06.15  
CN 112384489 A, 2021.02.19  
CN 108484800 A, 2018.09.04  
CN 103189398 A, 2013.07.03  
KR 20140111481 A, 2014.09.19

Sema Salgin, et al.. Synthesis and Characterization of  $\beta$ -Cyclodextrin Nanosponge and Its Application for the Removal of p-Nitrophenol from Water. 《Clean soil air water》. 2017, 第45卷(第10期), 1500837.

周玉青 等. 交联环糊精的制备及对苯酚吸附性能研究. 《生物加工过程》. 2011, 第9卷(第6期), 54-58.

审查员 滕思琦

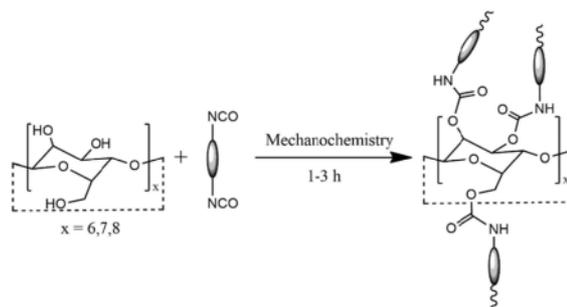
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

## (54) 发明名称

一种环糊精多孔聚合物及其机械化学制备方法与应用

## (57) 摘要

本发明涉及功能多孔吸附材料技术领域, 提供了一种环糊精多孔聚合物的机械化学制备方法, 以环糊精和二异氰酸酯为原料, 通过机械研磨使原料发生缩聚反应, 制备得到环糊精多孔聚合物。本发明提供的方法克服了传统环糊精多孔聚合物制备需要溶剂和催化剂(或缚酸剂)、反应时间长等缺点, 所述方法具有环保节能、制备时间短、操作简单、反应条件温和等优势, 制备所得的聚合物对水中有机酚类(如双酚A)去除效果明显。本发明利用机械化学法制备环糊精多孔聚合物, 无需溶剂、缚酸剂和催化剂参与, 是一种绿色环保的聚合物合成方法, 适用于大量生产和工业推广。



1. 一种环糊精多孔聚合物的机械化学制备方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

S1、取环糊精和二异氰酸酯原料,放入球磨机中,所述环糊精和二异氰酸酯的摩尔比为1:0.25~1:4;

S2、在研磨介质的机械转动下对原料进行研磨,所述研磨的转速600~800 rpm,研磨的时间为1~3 h,温度为20~30 °C;所述研磨介质的直径为 $\phi$  12 mm、 $\phi$  8 mm、 $\phi$  5 mm混合,三者比例为3:2:1;

S3、机械研磨结束后,取出产物,清洗,干燥,得到环糊精多孔聚合物;所述清洗具体包括:依次使用氢氧化钠溶液、水和有机溶剂洗涤,所述有机溶剂包括甲醇、四氢呋喃、丙酮、1,2-二氯乙烷中的一种或多种;所述干燥的温度为80~150 °C,时间为8~18 h。

2. 根据权利要求1所述的一种环糊精多孔聚合物的机械化学制备方法,其特征在于,所述球磨机的研磨介质包括氧化铝球、玛瑙球、氧化锆球、聚四氟乙烯球、碳化钨球或不锈钢球。

3. 一种环糊精多孔聚合物,其特征在于,根据权利要求1或2所述的制备方法制得。

4. 根据权利要求3所述的一种环糊精多孔聚合物在有机废水处理中的应用。

## 一种环糊精多孔聚合物及其机械化学制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及功能多孔吸附材料技术领域,尤其涉及一种环糊精多孔聚合物及其机械化学制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 环糊精(cyclodextrin,CD)是一种由淀粉经过酶作用而生成的绿色、可再生天然资源。CD分子包括 $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD和 $\gamma$ -CD三种类型,其结构分别由6、7和8个D-吡喃葡萄糖单元通过 $\alpha$ -1,4-糖苷键连接而成的一类寡聚糖环状低聚物。CD分子呈空腔状,具有“内疏水,外亲水”的特性。CD可通过范德华力、疏水作用力和氢键相互作用力等对客体分子进行选择吸附,从而实现物质的吸附分离。CD小口端C6位有伯羟基,大口端C2和C3位有仲羟基,CD水溶性特点限制了其直接应用于水体污染物处理。制备水不溶性环糊精聚合物不仅克服了CD溶于水缺点,而且丰富的多功能孔结构使其在水体污染物控制应用中展现特异性功能。

[0003] 将CD构筑成环糊精多孔聚合物,其构筑单元为有机小分子,构筑单元的多样化可实现目标材料结构和功能的有效调控。环糊精多孔聚合物是以共价键连接形成的空间网络结构,具有较好的热稳定性和化学稳定性。环糊精多孔聚合物可广泛应用于气体吸附和储存、气体分离、催化等领域。目前环糊精多孔聚合物的制备方法主要有溶剂热法、水热法、微波辐射法和表面控制合成法,其中溶剂热法最为普遍。相关文献可参考:

[0004] [1]Mhlanga,S.D.;Mamba,B.B.;Krause,R.W.;et al.,Removal of organic contaminants from water using nanosponge cyclodextrin polyurethanes, J.Chem.Technol.Biotechnol.82(4) (2007) .

[0005] [2]Selvasembian,R.;Gwenzi,W.;Chaukura,N.;et al.,Recent advances in the polyurethane-based adsorbents for the decontamination of hazardous wastewater pollutants,J.Hazard.Mater.125960(2021) .

[0006] [3]Xiao,P.;Corvini,P.F.X.;Dudal,Y.;et al.,Design and high-throughput synthesis of cyclodextrin-based polyurethanes with enhanced molecular recognition properties,Polym.Sci.4(4) (2013) .

[0007] [4]Wang,J.;Wang,X.;Zhang,X.Cyclic molecule aerogels:a robust cyclodextrin monolith with hierarchically porous structures for removal of micropollutants from water,J.Mater.Chem.A 5(9) (2017) .

[0008] [5]Mohamed,M.H.;Wilson,L.D.;Headley,J.V.Design and characterization of novel $\beta$ -cyclodextrin based copolymer materials,Carbohydr.Res.346(2) (2011) .

[0009] 采用溶剂热合成环糊精多孔聚合物具有较好的普适性,但合成时间较长,在合成和后处理过程中需要大量的有机溶剂,且其合成条件较为苛刻,通常需要较高温度条件。机械化学法主要依靠介质球和粉体原料之间的动态冲击作用,最终导致化学键的断裂和新键的生成,实现室温下新物质的生成。与溶剂热相比,机械化学法是一种绿色节能的合成方法,有望用于环糊精多孔聚合物的制备。

## 发明内容

[0010] 本发明旨在至少克服上述现有技术的缺点与不足其中之一,提供一种环糊精多孔聚合物及其机械化学制备方法与应用。本发明目的基于以下技术方案实现:

[0011] 本发明目的第一个方面,提供了一种环糊精多孔聚合物的机械化学制备方法,以环糊精和二异氰酸酯为原料,通过机械研磨使原料发生缩聚反应,制备得到环糊精多孔聚合物。

[0012] 优选地,本发明的一种环糊精多孔聚合物的机械化学制备方法,具体包括以下步骤:

[0013] S1、取环糊精和二异氰酸酯原料,放入机械研磨反应器中;

[0014] S2、在研磨介质的机械转动下对原料进行研磨,研磨的转速100~1000rpm,温度为20~30℃;

[0015] S3、机械研磨结束后,取出产物,清洗,干燥,得到环糊精多孔聚合物。

[0016] 优选地,所述二异氰酸酯包括1,4-苯二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯、甲苯-2,5-二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸基-3,3'-二甲基联苯、1,5-二异氰酸萘或4,4'-亚甲基双异氰酸苯酯。

[0017] 优选地,步骤S1中所述环糊精和二异氰酸酯的摩尔比为1:0.25~1:4。优选: $\alpha$ -环糊精和1,4-苯二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯、甲苯-2,5-二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸基-3,3'-二甲基联苯、1,5-二异氰酸萘、4,4'-亚甲基双异氰酸苯酯的比例分别为2:3、2:3、1:2、1:2、1:2、1:1、3:2; $\beta$ -环糊精和1,4-苯二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯、甲苯-2,5-二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸基-3,3'-二甲基联苯、1,5-二异氰酸萘、4,4'-亚甲基双异氰酸苯酯的比例分别为1:1、2:3、2:3、2:3、2:1、3:1、1:1; $\gamma$ -环糊精和1,4-二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯、甲苯-2,5-二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸基-3,3'-二甲基联苯、1,5-二异氰酸萘、4,4'-亚甲基双异氰酸苯酯的比例分别为1:1、2:3、1:2、1:2、2:5、1:1、5:2。

[0018] 优选地,步骤S1中所述机械研磨反应器包括振动磨、搅拌磨、剥片机、球磨机或砂磨机。

[0019] 优选地,所述球磨机的研磨介质包括氧化铝球、玛瑙球、氧化锆球、聚四氟乙烯球、碳化钨球或不锈钢球。

[0020] 优选地,所述球磨机的研磨介质的直径选自 $\phi 15\text{ mm}$ 、 $\phi 12\text{ mm}$ 、 $\phi 10\text{ mm}$ 、 $\phi 8\text{ mm}$ 、 $\phi 5\text{ mm}$ 中的一种或多种,优选为 $\phi 12\text{ mm}$ 、 $\phi 8\text{ mm}$ 、 $\phi 5\text{ mm}$ 混合,三者比例优选为3:2:1。

[0021] 优选地,步骤S2中所述研磨的时间为1~3h,优选为2小时。

[0022] 优选地,步骤S3中所述清洗具体包括:依次使用氢氧化钠溶液、水和有机溶剂洗涤。

[0023] 优选地,所述氢氧化钠溶液的pH=9~11。

[0024] 优选地,所述有机溶剂包括甲醇、四氢呋喃、丙酮、1,2-二氯乙烷中的一种或多种。

[0025] 优选地,步骤S3中所述干燥的温度为80~150℃,时间为8~18h。

[0026] 本发明目的第二个方面,提供了一种环糊精多孔聚合物,根据以上任一项所述的

制备方法制得。

[0027] 本发明目的第三个方面,提供了一种环糊精多孔聚合物在有机废水处理中的应用。

[0028] 本发明可至少取得如下有益效果其中之一:

[0029] 相比于溶剂热法,本发明提供的方法克服了传统环糊精多孔聚合物制备需要溶剂和催化剂(或缚酸剂)、反应时间长等缺点,利用机械化学法制备环糊精多孔聚合物,反应过程无需用到有机溶剂、催化剂和缚酸剂等,反应时间短,具有绿色环保、节能、操作简单、反应条件温和、成本低的优势,适用于大规模工业生产。

[0030] 本发明所制备的环糊精多孔聚合物结构稳定性好,对水中有机酚类去除效率高,吸附剂重复使用20次后仍具有较高吸附性能;吸附材料再生工艺简单,回收成本低,具有良好的实际应用前景,对相关污染指标的控制具有重要意义。

### 附图说明

[0031] 图1是本发明的环糊精多孔聚合物的合成方法示意图;

[0032] 图2是实施例8的 $\beta$ -环糊精多孔聚合物的透射电镜图;

[0033] 图3是实施例8的 $\beta$ -环糊精、1,4-苯二异氰酸酯和 $\beta$ -环糊精多孔聚合物的红外谱图;

[0034] 图4是实施例8的 $\beta$ -环糊精多孔聚合物的X-射线光电子能谱图;

[0035] 图5是实施例8以 $\beta$ -环糊精和1,4-苯二异氰酸酯为例合成 $\beta$ -环糊精多孔聚合物的合成方法示意图。

### 具体实施方式

[0036] 下面将结合本发明的实施例中的附图,对本发明的实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0037] 本发明优选实施例中,所用的球磨机为行星式球磨机,原料反应使用的反应罐为与球磨机配套的双罐或四罐,氧化锆球直径为 $\phi 12\text{ mm}$ 、 $\phi 8\text{ mm}$ 、 $\phi 5\text{ mm}$ 混合,三者比例为3:2:1。本发明所得环糊精多孔聚合物的形貌和结构组成,通过透射电镜、红外光谱、X-射线光电子能谱进行分析测试。

[0038] 通过紫外-可见吸收光谱测试分析环糊精多孔聚合物对双酚A吸附性能,测试方法如下:

[0039] 配置不同浓度双酚A溶液(11.4mg/l、22.8mg/l、34.2mg/l、45.6mg/l、57mg/l、68.4mg/l、79.8mg/l、91.2mg/l、102.6mg/l、114mg/l),取20mg环糊精多孔聚合物分别分散于20mL梯度浓度的双酚A溶液中,在室温下震荡吸附3小时。利用紫外-可见吸收光谱测试吸附前后溶液中双酚A的吸光度,评价环糊精多孔材料对双酚A吸附性能。

[0040] 实施例1:

[0041]  $\alpha$ -环糊精( $\alpha$ -CD)和1,4-苯二异氰酸酯(p-PDI)为原料通过机械化学法合成 $\alpha$ -环糊精多孔聚合物(p-PDI- $\alpha$ -CDs),具体步骤如下:

[0042] 将 $\alpha$ -CD和p-PDI按摩尔比2:3加入球磨机反应罐中,在反应罐中加入氧化锆介质球,介质球和粉体原料总体积不超过反应罐总体积2/3。盖好反应罐盖,固定好反应罐,盖好球磨机外盖。设置球磨机转速为700rpm,球磨时间2小时。球磨结束后将样品取出,依次用pH=10氢氧化钠溶液、超纯水和甲醇分别清洗后,在120℃烘箱真空干燥12小时,得到p-PDI- $\alpha$ -CDPs。

[0043] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为83%。

[0044] 实施例2:

[0045]  $\alpha$ -CD和1,3-苯二异氰酸酯(m-PDI)为原料通过机械化学法合成m-PDI- $\alpha$ -CDPs,本实施例的制备方法与实施例1基本相同,不同之处在于 $\alpha$ -CD和m-PDI的摩尔比为2:3。

[0046] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为81%。

[0047] 实施例3:

[0048]  $\alpha$ -CD和甲苯-2,5-苯二异氰酸酯(TDI)为原料通过机械化学法合成TDI- $\alpha$ -CDPs,本实施例的制备方法与实施例1基本相同,不同之处在于 $\alpha$ -CD和TDI的摩尔比为1:2。

[0049] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为85%。

[0050] 实施例4:

[0051]  $\alpha$ -CD和六亚甲基二异氰酸酯(HM)为原料通过机械化学法合成HM- $\alpha$ -CDPs,本实施例的制备方法与实施例1基本相同,不同之处在于 $\alpha$ -CD和HM的摩尔比为1:2。

[0052] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为89%。

[0053] 实施例5:

[0054]  $\alpha$ -CD和4,4'-二异氰酸基-3,3'-二甲基联苯(DMP)为原料通过机械化学法合成DMP- $\alpha$ -CDPs,本实施例的制备方法与实施例1基本相同,不同之处在于 $\alpha$ -CD和DMP的摩尔比为1:2。

[0055] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为92%。

[0056] 实施例6:

[0057]  $\alpha$ -CD和1,5-二异氰酸萘(NDI)为原料通过机械化学法合成NDI- $\alpha$ -CDPs,本实施例的制备方法与实施例1基本相同,不同之处在于 $\alpha$ -CD和NDI的摩尔比为1:1。

[0058] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为88%。

[0059] 实施例7:

[0060]  $\alpha$ -CD和4,4'-亚甲基双异氰酸苯酯(MDI)为原料通过机械化学法合成MDI- $\alpha$ -CDPs,本实施例的制备方法与实施例1基本相同,不同之处在于 $\alpha$ -CD和MDI的摩尔比为3:2。

[0061] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为93%。

[0062] 实施例8:

[0063]  $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)和1,4-苯二异氰酸酯(p-PDI)为原料通过机械化学法合成 $\beta$ -环糊精多孔聚合物(p-PDI- $\beta$ -CDPs),如图5所示,具体步骤如下:

[0064] 将 $\beta$ -CD和p-PDI按摩尔比1:1加入球磨机反应罐中,在反应罐中加入氧化锆介质球,介质球和粉体原料总体积不超过反应罐总体积2/3。盖好反应罐盖,固定好反应罐后,盖好球磨机外盖。设置球磨机转速为700rpm,球磨时间2小时。球磨结束后将样品取出,依次用pH=10氢氧化钠溶液、超纯水和甲醇分别清洗后,在120℃烘箱真空干燥12小时,得到p-PDI- $\beta$ -CDPs。

[0065] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为98%。

[0066] 实施例9:

[0067]  $\beta$ -CD和1,3-苯二异氰酸酯(m-PDI)为原料通过机械化学法合成m-PDI- $\beta$ -CDPs,本实施例的制备方法与实施例8基本相同,不同之处在于 $\beta$ -CD和m-PDI的摩尔比为2:3。

[0068] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为97%。

[0069] 实施例10:

[0070]  $\beta$ -CD和甲苯-2,5-苯二异氰酸酯(TDI)为原料通过机械化学法合成TDI- $\beta$ -CDPs,本实施例的制备方法与实施例8基本相同,不同之处在于 $\beta$ -CD和TDI的摩尔比为2:3。

[0071] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为97%。

[0072] 实施例11:

[0073]  $\beta$ -CD和六亚甲基二异氰酸酯(HM)为原料通过机械化学法合成HM- $\beta$ -CDPs,本实施例的制备方法与实施例8基本相同,不同之处在于 $\beta$ -CD和HM的摩尔比为2:3。

[0074] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为91%。

[0075] 实施例12:

[0076]  $\beta$ -CD和4,4'-二异氰酸基-3,3'-二甲基联苯(DMP)为原料通过机械化学法合成DMP- $\beta$ -CDPs),本实施例的制备方法与实施例8基本相同,不同之处在于 $\beta$ -CD和DMP的摩尔比为2:1。

[0077] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为93%。

[0078] 实施例13:

[0079]  $\beta$ -CD和1,5-二异氰酸萘(NDI)为原料通过机械化学法合成NDI- $\beta$ -CDPs,本实施例的制备方法与实施例8基本相同,不同之处在于 $\beta$ -CD和NDI的摩尔比为3:1。

[0080] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为94%。

[0081] 实施例14:

[0082]  $\beta$ -CD和4,4'-亚甲基双异氰酸苯酯(MDI)为原料通过机械化学法合成MDI- $\beta$ -CDPs,本实施例的制备方法与实施例8基本相同,不同之处在于 $\beta$ -CD和MDI的摩尔比为1:1。

[0083] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为92%。

[0084] 实验发现 $\beta$ -环糊精多孔聚合物对双酚A有良好的去除效果,对相关污染指标的控制有着重要意义。

[0085] 实施例15:

[0086]  $\gamma$ -环糊精( $\gamma$ -CD)和1,4-苯二异氰酸酯(p-PDI)为原料通过机械化学法合成 $\beta$ -环糊精多孔聚合物(p-PDI- $\gamma$ -CDPs),具体步骤如下:

[0087] 将 $\gamma$ -CD和p-PDI按摩尔比1:1加入球磨机反应罐中,在反应罐中加入氧化锆介质球,介质球和粉体原料总体积不超过反应罐总体积2/3。盖好反应罐盖,固定好反应罐后,盖好球磨机外盖。设置球磨机转速为700rpm,球磨时间2小时。球磨结束后将样品取出,依次用pH=10氢氧化钠溶液、超纯水和甲醇分别清洗后,在120℃烘箱真空干燥12小时,得到p-PDI- $\gamma$ -CDPs。

[0088] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为95%。

[0089] 实施例16:

[0090]  $\gamma$ -CD和1,3-苯二异氰酸酯(m-PDI)为原料通过机械化学法合成 $\gamma$ -环糊精多孔聚

合物(m-PDI- $\gamma$ -CDPs),本实施例的制备方法与实施例15基本相同,不同之处在于 $\gamma$ -CD和m-PDI的摩尔比为2:3。

[0091] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为94%。

[0092] 实施例17:

[0093]  $\gamma$ -CD和甲苯-2,5-苯二异氰酸酯(TDI)为原料通过机械化学法合成TDI- $\gamma$ -CDPs,本实施例的制备方法与实施例15基本相同,不同之处在于 $\gamma$ -CD和TDI的摩尔比为1:2。

[0094] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为95%。

[0095] 实施例18:

[0096]  $\gamma$ -CD和六亚甲基二异氰酸酯(HM)为原料通过机械化学法合成HM- $\gamma$ -CDPs,本实施例的制备方法与实施例15基本相同,不同之处在于 $\gamma$ -CD和HM的摩尔比为1:2。

[0097] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为91%。

[0098] 实施例19:

[0099]  $\gamma$ -CD和4,4'-二异氰酸基-3,3'-二甲基联苯(DMF)为原料通过机械化学法合成DMP- $\gamma$ -CDPs,本实施例的制备方法与实施例15基本相同,不同之处在于 $\gamma$ -CD和DMP的摩尔比为2:5。

[0100] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为90%。

[0101] 实施例20:

[0102]  $\gamma$ -CD和1,5-二异氰酸萘(NDI)为原料通过机械化学法合成NDI- $\gamma$ -CDPs,本实施例的制备方法与实施例15基本相同,不同之处在于 $\gamma$ -CD和NDI的摩尔比为1:1。

[0103] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为81%。

[0104] 实施例21:

[0105]  $\gamma$ -CD和4,4'-亚甲基双异氰酸苯酯(MDI)为原料通过机械化学法合成MDI- $\gamma$ -CDPs,本实施例的制备方法与实施例15基本相同,不同之处在于 $\gamma$ -CD和MDI的摩尔比为5:2。

[0106] 本实施例所得环糊精多孔聚合物对双酚A吸附率为92%。

[0107] 实施例22:

[0108] 本实施例为实施例8中 $\beta$ -环糊精多孔聚合物(p-PDI- $\beta$ -CDPs)的结构表征,具体如下:

[0109] 1.透射电镜图

[0110] 如图2所示,p-PDI- $\beta$ -CDPs块体结构形貌不规则,呈无定型态。

[0111] 2.红外谱图

[0112] 如图3所示,与 $\beta$ -CD类似,p-PDI- $\beta$ -CDPs在波数 $1026\text{cm}^{-1}$ 处出现了C-O-C的伸缩振动峰,证明球磨后产物中 $\beta$ -CD吡喃环结构没有被破坏。p-PDI- $\beta$ -CDPs不再出现原料中异氰酸酯基团的特征峰( $2273\text{cm}^{-1}$ ),p-PDI- $\beta$ -CDPs中出现了C=O( $1614\text{cm}^{-1}$ )和NH(C=O)( $1714\text{cm}^{-1}$ )伸缩振动峰,证明p-PDI- $\beta$ -CDPs是通过酰胺脲键交联缩聚而成。

[0113] 3.X-射线光电子能谱图

[0114] 如图4所示,分析p-PDI- $\beta$ -CDPs的C1s、N 1s、O 1s等去卷积分峰结果,发现C1s在288.3eV,O 1s在531.8eV,N 1s在399.8eV分别出现属于酰胺脲键NH(C=O)的特征峰。而N1s在400.6eV出现的-NH<sub>2</sub>特征峰来源于异氰酸酯水解成氨基。X-射线光电子能谱分析证明p-

PDI- $\beta$ -CDPs是通过酰胺脲键交联缩聚而成。

[0115] 实施例23:

[0116] 环糊精多孔聚合物的循环再生性:将吸附双酚A的环糊精多孔聚合物置于甲醇溶液中,震荡浸泡10分钟。离心去除离心液,固体再次浸泡甲醇中,重复上述操作,直至离心液不含双酚A。固体在120℃烘干,将再生的环糊精多孔聚合物用于循环吸附双酚A。

[0117] 实施例8所得环糊精多孔聚合物的循环吸附性能数据列于表1。

[0118] 表1

| 循环次数 | 去除率 |
|------|-----|
| 1    | 97% |
| 2    | 93% |
| 3    | 92% |
| 4    | 93% |
| 5    | 89% |
| 20   | 85% |

[0120] 由表1数据可知,本发明所制备的环糊精多孔聚合物结构稳定性好,对水中有机酚类去除效率高,吸附剂重复使用20次后仍具有较高吸附性能;吸附材料再生工艺简单,回收成本低。

[0121] 本发明提供一种环糊精多孔聚合物的机械化学制备方法,操作简单、合成快速、绿色环保,为环糊精多孔聚合物的大量生产提供了可能性。所得环糊精多孔聚合物对有机酚类具有优异的吸附性能,循环使用性能优良,具有广阔的应用前景。

[0122] 最后应说明的是:以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。



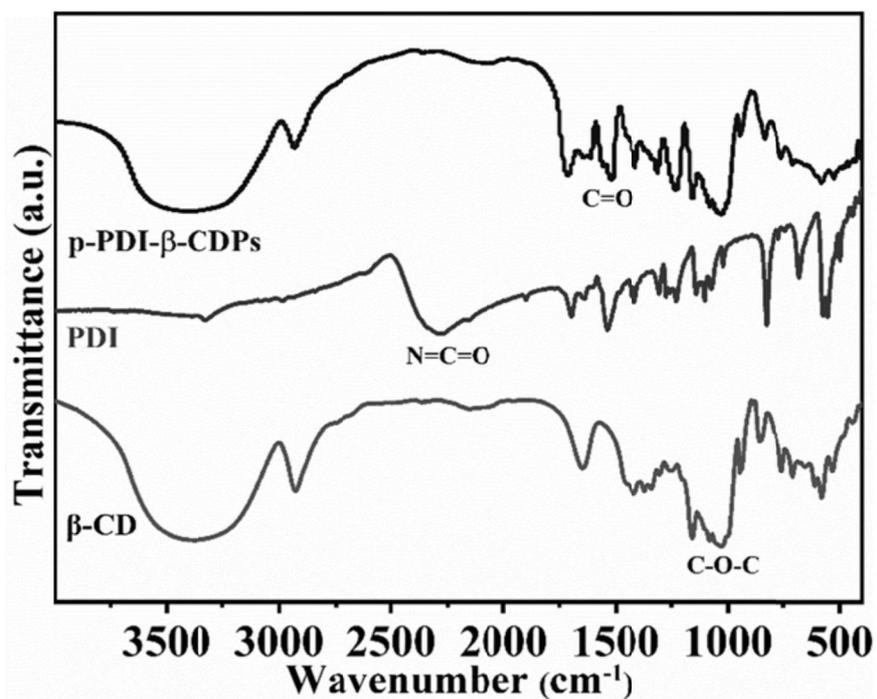


图3

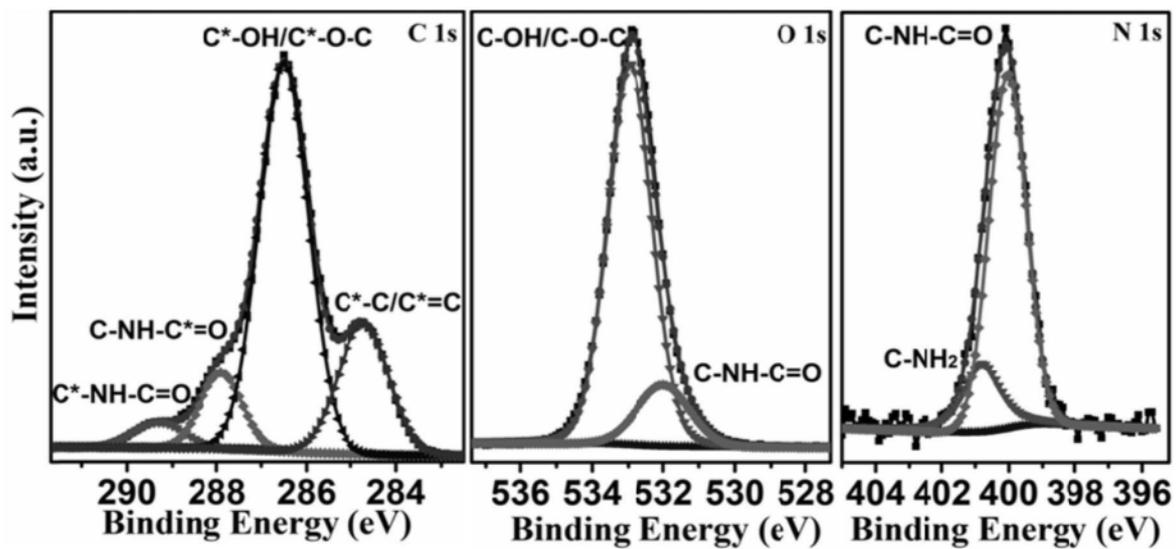


图4

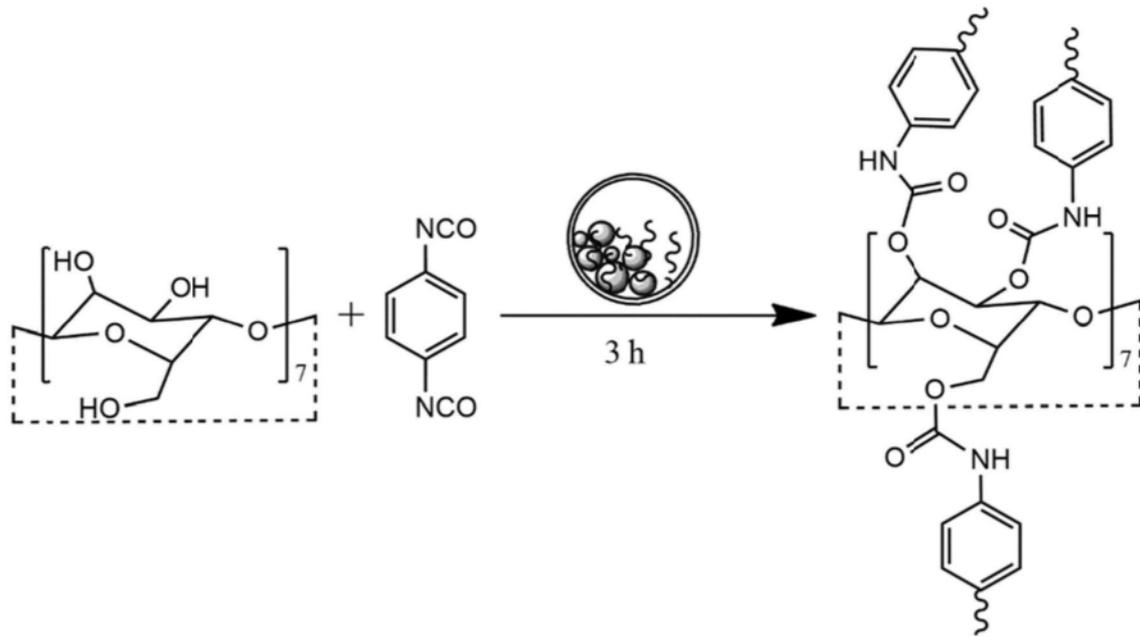


图5