



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109999764 A

(43)申请公布日 2019.07.12

(21)申请号 201910283795.4

(22)申请日 2019.04.10

(71)申请人 浙江飞剑科技有限公司

地址 321300 浙江省金华市永康市经济开发
区华夏路387号1号楼第二层

(72)发明人 夏飞剑 吴银秋 欧阳陈汉

(74)专利代理机构 杭州之江专利事务所(普通
合伙) 33216

代理人 张费微

(51) Int. Cl.

B01J 20/26(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附
材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,包括以下步骤:取磁性明胶、水、丙烯酸混合,得到丙烯酸接枝的磁性明胶固体,取含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料、甲苯、催化剂A,加入丙烯酸缩水甘油酯,获得聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料并与丙烯酸接枝的磁性明胶固体、蒸馏水、引发剂A混合得到磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料,取 β -环糊精聚合物、无水二甲基甲酰胺、催化剂B,加入丙烯酸缩水甘油酯搅拌,获得GMA- β -环糊精聚合物并与磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料、水、引发剂B混合,得到磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料。该材料能够直接应用于食用的液体中,能够有效吸附可食用液体中的重金属,保证人们的饮食健康。

1. 磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(a) 取磁性明胶并分散到水中,然后往水中加入丙烯酸得到混合溶液,所述磁性明胶、水、丙烯酸的质量比为0.1:40:0.3~0.3:60:0.5,将混合溶液在室温下保温孵育12~24小时,得到丙烯酸接枝的磁性明胶溶液并经干燥后得到丙烯酸接枝的磁性明胶固体;

(b) 将含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料浸入甲苯中,并加入过量的催化剂A,得到混合物A,所述含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料与甲苯的质量比为1:20~1:60,将混合物A在室温下搅拌直至不释放气体,并过滤除去剩余的催化剂A,接着加入丙烯酸缩水甘油酯,并通过伴随开环过程的偶联反应使丙烯酸缩水甘油酯连接在含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料上,然后通过乙酸乙酯洗涤数次后获得纯净的聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料;

(c) 将丙烯酸接枝的磁性明胶固体溶于蒸馏水中,得到丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液,然后将聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料浸入丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液中,然后加入引发剂A,所述聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料、丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液、蒸馏水、引发剂A的质量比为1:20:0.4:0.02,在37°C下温育摇动12~24小时,将聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料上的丙烯酸缩水甘油酯基团与丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液中的丙烯酸基团连接,并经洗涤后得到干净的磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料;

(d) 取 β -环糊精聚合物溶于无水二甲基甲酰胺中,并加入过量的催化剂B,得到混合物B,将混合物B在室温下搅拌直至不释放气体,并过滤除去剩余的催化剂B,接着加入丙烯酸缩水甘油酯,所述 β -环糊精聚合物、丙烯酸缩水甘油酯的质量比为3:1,在惰性气体保护下于90°C搅拌4~6小时,并通过伴随开环过程的偶联反应使丙烯酸缩水甘油酯与 β -环糊精聚合物相连接,然后通过乙酸乙酯洗涤数次并干燥后获得GMA- β -环糊精聚合物;

(e) 将磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料浸入水中,并加入GMA- β -环糊精聚合物和引发剂B,所述磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料、水、GMA- β -环糊精聚合物、引发剂B的质量比为1:20:0.4:0.02,在37°C下温育摇动12~24小时,将GMA- β -环糊精聚合物聚合在磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料上,并经洗涤、干燥后得到磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料。

2. 根据权利要求1所述的磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,其特征在于:所述磁性明胶的通过以下步骤制备:

(a1) 将明胶浸泡在55°C的去离子水中并将明胶溶解,然后加入无水氯化铁、硫酸亚铁并将得到的溶液搅拌均匀,最后再将质量浓度为25%~28%的氨水逐滴加到溶液中,得到混合物C,所述混合物C中明胶、去离子水、无水氯化铁、硫酸亚铁、氨水的质量比为1:40:1:0.5:4~5:60:1.5:1:6;

(a2) 将混合物C室温反应6-10小时后,磁性收集混合物C中的产物并将收集到的产物用蒸馏水和乙醇分别洗涤,最后通过真空干燥烤箱干燥,得到所述磁性明胶。

3. 根据权利要求1所述的磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,其特征在于:所述含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料通过以下步骤制备:

(b1) 在惰性气体保护下,将聚偏氟乙烯材料置于浓度为0.5mol/L~0.8mol/L的碱性溶液和质量浓度为2%~4%的高锰酸钾溶液的混合物D中摇晃反应15~30分钟,所述聚偏氟乙烯材料与混合物D的质量比为1:20~1:60,所述混合物D中碱性溶液和高锰酸钾溶液的质量比为100:1~100:5,得到脱去HF的聚偏氟乙烯脱氟材料;

(b2) 将得到的聚偏氟乙烯脱氟材料浸入质量浓度为4%~6%的硫酸与质量浓度为2%~4%的亚硫酸氢钠溶液的混合物E中,所述聚偏氟乙烯脱氟材料与混合物E的质量比为1:20~1:60,所述混合物E中硫酸与亚硫酸氢钠溶液的质量比为1:0.5~1:1.5,以在聚偏氟乙烯脱氟材料表面上获得活性基团羟基,从而得到含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料。

4. 根据权利要求3所述的磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,其特征在于:所述碱性溶液为氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化钙溶液、碳酸钾溶液、碳酸钠溶液、碳酸氢钠溶液、氨水中的任一种。

5. 根据权利要求1或3所述的磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,其特征在于:所述惰性气体为氮气或氩气。

6. 根据权利要求1所述的磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(d)中,所述 β -环糊精聚合物的制备方法为:

(d1) 将四氢呋喃和二甲基甲酰胺混合后形成混合物F,所述混合物F中四氢呋喃和二甲基甲酰胺的质量比为19:1~9:1,将 β -环糊精、四氟对苯二甲腈、碳酸钾以2:1:3的比例加入到混合物F中,并在85℃油浴中以500转/分钟的速度搅拌2天,得到混合物G;

(d2) 将所得混合物G冷却并通过离心分离得到混合物H,用水、四氢呋喃和二氯甲烷依次洗涤混合物H以除去残留的反应物,得到 β -环糊精聚合物。

7. 根据权利要求6所述的磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(d2)中,将得到的 β -环糊精聚合物在温度为-20~-30℃的真空冷冻干燥器中干燥24~48小时。

8. 根据权利要求1所述的磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,其特征在于:所述催化剂A、催化剂B分别为氢化钠、硼氢化钠、三氟化硼乙醚、三乙胺中的任一种。

9. 根据权利要求1所述的磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,其特征在于:所述的引发剂A、引发剂B分别为过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢、过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈中的任一种。

磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及吸附材料的制备方法,尤其涉及磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法。

背景技术

[0002] 重金属污染指由重金属或其化合物造成的环境污染,其主要由采矿、废气排放、污水灌溉和使用重金属超标制品等人为因素所致,因人类活动导致环境中的重金属含量增加,超出正常范围。这些重金属污染通过水资源和食物链而直接危害人体健康,并导致环境质量恶化,特别是一些直接食用液体如饮用水、茶水、果汁饮料、中药汤汁等液体中重金属的污染更是与广大消费者的食用安全和身体健康息息相关。在人们饮用这些液体之前,能高效快速地除去这些液体中的重金属残留就显得非常重要。

[0003] 通过一系列科技文献相比较可见,由He Junyong等人制备的 β -环糊精聚合物(Rapid adsorption of Pb, Cu and Cd from aqueous solutions by β -cyclodextrin polymers, Applied Surface Science, 426:29-39, 2017)表现出比其它重金属吸附材料更优秀的性能。

[0004] 而从最近的中国专利获悉,如公开号为“CN106076286A”、名称为“一种络合剂接枝聚偏氟乙烯吸附膜的制备方法”专利申请公开文献中,崔学军等人应用具有足够机械强度和耐高温的高分子膜—聚偏氟乙烯(PVDF)作为载体,将小分子络合剂接枝到PVDF膜上,制备出重金属离子吸附膜。

[0005] 如公开号为“CN106621842A”、名称为“一种螯合微滤膜的制备方法、再生方法和应用”专利申请公开文献中,刘福强等人将小分子螯合剂三聚氰胺接枝到PVDF膜上,制备出能富集重金属的螯合微滤膜。

[0006] 虽然这些聚偏氟乙烯吸附膜和螯合微滤膜的成功制备很大程度上提高了重金属吸附和富集的实际应用性,但对于直接食用的液体中的应用,具有络合或螯合性能的小分子化学试剂显然是不合适的。而最理想的方法是应用一些符合国家食品添加剂使用标准,并已经被广泛用于医药辅料和食品添加剂的天然高分子如壳聚糖或天然环状低聚糖— β -环糊精聚合物等作为食品级高分子吸附材料。

发明内容

[0007] 本发明针对现有技术中存在的聚偏氟乙烯吸附膜和螯合微滤膜无法应用于直接食用的液体等缺陷,提供了一种新的磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法。

[0008] 为了解决上述技术问题,本发明通过以下技术方案实现:

磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,包括以下步骤:

(a)取磁性明胶并分散到水中,然后往水中加入丙烯酸得到混合溶液,所述磁性明胶、水、丙烯酸的质量比为0.1:40:0.3~0.3:60:0.5,将混合溶液在室温下保温孵育12~24小

时,得到丙烯酸接枝的磁性明胶溶液并经干燥后得到丙烯酸接枝的磁性明胶固体;

(b)将含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料浸入甲苯中,并加入过量的催化剂A,得到混合物A,所述含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料与甲苯的质量比为1:20~1:60,将混合物A在室温下搅拌直至不释放气体,并过滤除去剩余的催化剂A,接着加入丙烯酸缩水甘油酯,并通过伴随开环过程的偶联反应使丙烯酸缩水甘油酯连接在含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料上,然后通过乙酸乙酯洗涤数次后获得纯净的聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料;

(c)将丙烯酸接枝的磁性明胶固体溶于蒸馏水中,得到丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液,然后将聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料浸入丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液中,然后加入引发剂A,所述聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料、丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液、蒸馏水、引发剂A的质量比为1:20:0.4:0.02,在37℃下温育摇动12~24小时,将聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料上的丙烯酸缩水甘油酯基团与丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液中的丙烯酸基团连接,并经洗涤后得到干净的磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料;

(d)取β-环糊精聚合物溶于无水二甲基甲酰胺中,并加入过量的催化剂B,得到混合物B,将混合物B在室温下搅拌直至不释放气体,并过滤除去剩余的催化剂B,接着加入丙烯酸缩水甘油酯,所述β-环糊精聚合物、丙烯酸缩水甘油酯的质量比为3:1,在惰性气体保护下于90℃搅拌4~6小时,并通过伴随开环过程的偶联反应使丙烯酸缩水甘油酯与β-环糊精聚合物相连接,然后通过乙酸乙酯洗涤数次并干燥后获得GMA-β-环糊精聚合物;

(e)将磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料浸入水中,并加入GMA-β-环糊精聚合物和引发剂B,所述磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料、水、GMA-β-环糊精聚合物、引发剂B的质量比为1:20:0.4:0.02,在37℃下温育摇动12~24小时,将GMA-β-环糊精聚合物聚合在磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料上,并经洗涤、干燥后得到磁性β-环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料。

[0009] 步骤(a)将磁性明胶分散到通过丙烯酸调节的酸性混合溶液中。在低pH溶液中,磁性明胶的氨基基团(-NH₂)被质子化,并且通过丙烯酸的羧基和磁性明胶的氨基之间的静电吸引实现丙烯酸的高吸附容量,从而将丙烯酸中的双键成功引入到磁性明胶的表面上。

[0010] 步骤(b)则通过含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料上的羟基(OH)与丙烯酸缩水甘油酯上的环氧基之间的开环偶联反应,将丙烯酸缩水甘油酯分子接枝到聚偏氟乙烯羟基材料上,从而为聚偏氟乙烯羟基材料上进行双键聚合反应提供了功能性条件。

[0011] 步骤(c)是通过丙烯酸接枝的磁性明胶中的双键与聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料上的双键进行聚合反应,将磁性明胶接枝到聚偏氟乙烯材料上。

[0012] 步骤(d)是通过在β-环糊精聚合物上进行丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的接枝来引进为β-环糊精聚合物进行材料上聚合反应所必需的功能性双键。

[0013] 而步骤(e)则是通过磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料上丙烯酸(AA)中的双键与GMA-β-环糊精聚合物上的丙烯酸缩水甘油酯(GMA)中双键之间的聚合反应(AA-GMA),最终将β-环糊精聚合物接枝到磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料上,从而获得能吸附重金属离子的磁性β-环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料。

[0014] 作为优选,上述所述的磁性β-环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,所述磁性明胶的通过以下步骤制备:

(a1)将明胶浸泡在55℃的去离子水中并将明胶溶解,然后加入无水氯化铁、硫酸亚铁并将得到的溶液搅拌均匀,最后再将质量浓度为25%-28%的氨水逐滴加到溶液中,得到混合

物C,所述混合物C中明胶、去离子水、无水氯化铁、硫酸亚铁、氨水的质量比为1:40:1:0.5:4~5:60:1.5:1:6;

(a2)将混合物C室温反应6-10小时后,磁性收集混合物C中的产物并将收集到的产物用蒸馏水和乙醇分别洗涤,最后通过真空干燥烤箱干燥,得到所述磁性明胶。

[0015] 明胶是一种传统的水溶性生物聚合物,具有无毒、可生物降解、成本低等独特优点。步骤(a1)能够将明胶中官能团如-OH、-NH₂和COOH充当结合位点,在氨水中让明胶表面上带有净负电荷。具有表面负电荷的明胶通过极性或离子相互作用充当氧化铁纳米颗粒的有效吸附剂,从而使磁性氧化铁纳米颗粒在明胶中很均匀地分布。而步骤(a2)则是应用外部磁场将制备的磁性明胶与悬浮游离的明胶分离开来,并通过洗涤和干燥来获得纯净的磁性明胶。

[0016] 作为优选,上述所述的磁性β-环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,所述含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料通过以下步骤制备:

(b1)在惰性气体保护下,将聚偏氟乙烯材料置于浓度为0.5mol/L~0.8mol/L的碱性溶液和质量浓度为2%~4%的高锰酸钾溶液的混合物D中摇晃反应15~30分钟,所述聚偏氟乙烯材料与混合物D的质量比为1:20~1:60,所述混合物D中碱性溶液和高锰酸钾溶液的质量比为100:1~100:5,得到脱去HF的聚偏氟乙烯脱氟材料;

(b2)将得到的聚偏氟乙烯脱氟材料浸入质量浓度为4%~6%的硫酸与质量浓度为2%~4%的亚硫酸氢钠溶液的混合物E中,所述聚偏氟乙烯脱氟材料与混合物E的质量比为1:20~1:60,所述混合物E中硫酸与亚硫酸氢钠溶液的质量比为1:0.5~1:1.5,以在聚偏氟乙烯脱氟材料表面上获得活性基团羟基,从而得到含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料。

[0017] 步骤(b1)通过低浓度碱性溶液和高锰酸钾溶液的混合物D处理,在聚偏氟乙烯材料上成功脱氟并形成C=C双键结构。步骤(b2)通过双键亲核加成反应在聚偏氟乙烯材料上引入羟基(OH),从而获得具有表面亲水化的聚偏氟乙烯羟基材料。其制备速率较快,成本较低。

[0018] 作为优选,上述所述的磁性β-环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,所述碱性溶液为氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化钙溶液、碳酸钾溶液、碳酸钠溶液、碳酸氢钠溶液、氨水中的任一种。

[0019] 碱性溶液选用以上几种能够进一步提高聚偏氟乙烯材料的脱氟反应效率。

[0020] 作为优选,上述所述的磁性β-环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,所述惰性气体为氮气或氩气。

[0021] 使用惰性气体如氮气或氩气能够避免空气中的氧气对化学反应造成的影响,保证反应的稳定性。

[0022] 作为优选,上述所述的磁性β-环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,所述步骤(d)中,所述β-环糊精聚合物的制备方法为:

(d1)将四氢呋喃和二甲基甲酰胺混合后形成混合物F,所述混合物F中四氢呋喃和二甲基甲酰胺的质量比为19:1~9:1,将β-环糊精、四氟对苯二甲腈、碳酸钾以2:1:3的比例加入到混合物F中,并在85℃油浴中以500转/分钟的速度搅拌2天,得到混合物G;

(d2)将所得混合物G冷却并通过离心分离得到混合物H,用水、四氢呋喃和二氯甲烷依次洗涤混合物H以除去残留的反应物,得到β-环糊精聚合物。

[0023] 通过以上步骤,能够将 β -环糊精单体聚合成高密度的 β -环糊精聚合物,且以上步骤易于操作,能够方便地得到 β -环糊精聚合物。

[0024] 作为优选,上述所述的磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,所述步骤(d2)中,将得到的 β -环糊精聚合物在温度为 $-20\sim-30^{\circ}\text{C}$ 的真空冷冻干燥器中干燥24~48小时。

[0025] 通过将 β -环糊精聚合物进行真空冷冻干燥,能够提高 β -环糊精聚合物胶体纳米粒子的长期稳定性。

[0026] 作为优选,上述所述的磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,所述催化剂A、催化剂B分别为氢化钠、硼氢化钠、三氟化硼乙醚、三乙胺中的任一种。

[0027] 催化剂A选用以上物质能够更好地促进羟基与丙烯酸缩水甘油酯上的环氧基之间的开环偶联反应,催化剂B选用以上物质作为催化剂能够活化 β -环糊精聚合物上的羟基(OH),更好地帮助 β -环糊精聚合物的GMA接枝。

[0028] 作为优选,上述所述的磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,所述的引发剂A、引发剂B分别为过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢、过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈中的任一种。

[0029] 选用以上物质作为引发剂能够更好地引发双键聚合反应。

[0030] 通过本发明得到的磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料,能够直接应用于食用的液体中,例如应用于杯、壶等容器上,从而能够有效地吸附可食用液体中的重金属,保证人们的饮食健康。其中磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料在应用时可以根据需要具体制成膜、板材、颗粒、涂层等形式,从而便于生产制造。

具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细描述,但它们不是对本发明的限制:

实施例1

磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,包括以下步骤:

(a) 取磁性明胶并分散到水中,然后往水中加入丙烯酸得到混合溶液,所述磁性明胶、水、丙烯酸的质量比为0.1:40:0.3,将混合溶液在室温下保温孵育12小时,得到丙烯酸接枝的磁性明胶溶液并经干燥后得到丙烯酸接枝的磁性明胶固体;

(b) 将含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料浸入甲苯中,并加入过量的催化剂A,得到混合物A,所述含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料与甲苯的质量比为1:20,将混合物A在室温下搅拌直至不释放气体,并过滤除去剩余的催化剂A,接着加入丙烯酸缩水甘油酯,并通过伴随开环过程的偶联反应使丙烯酸缩水甘油酯连接在含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料上,然后通过乙酸乙酯洗涤数次后获得纯净的聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料;

(c) 将丙烯酸接枝的磁性明胶固体溶于蒸馏水中,得到丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液,然后将聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料浸入丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液中,然后加入引发剂A,所述聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料、丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液、蒸馏水、引发剂A的质量比为1:20:0.4:0.02,在 37°C 下温育摇动12小时,将聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料上的丙烯酸缩水甘油酯基团与丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液中的丙烯酸基团

连接,并经洗涤后得到干净的磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料;

(d)取 β -环糊精聚合物溶于无水二甲基甲酰胺中,并加入过量的催化剂B,得到混合物B,将混合物B在室温下搅拌直至不释放气体,并过滤除去剩余的催化剂B,接着加入丙烯酸缩水甘油酯,所述 β -环糊精聚合物、丙烯酸缩水甘油酯的质量比为3:1,在惰性气体保护下于90℃搅拌4小时,并通过伴随开环过程的偶联反应使丙烯酸缩水甘油酯与 β -环糊精聚合物相连接,然后通过乙酸乙酯洗涤数次并干燥后获得GMA- β -环糊精聚合物;

(e)将磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料浸入水中,并加入GMA- β -环糊精聚合物和引发剂B,所述磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料、水、GMA- β -环糊精聚合物、引发剂B的质量比为1:20:0.4:0.02,在37℃下温育摇动12小时,将GMA- β -环糊精聚合物聚合在磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料上,并经洗涤、干燥后得到磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料。

[0032] 作为优选,所述磁性明胶的通过以下步骤制备:

(a1)将明胶浸泡在55℃的去离子水中并将明胶溶解,然后加入无水氯化铁、硫酸亚铁并将得到的溶液搅拌均匀,最后再将质量浓度为25%的氨水逐滴加到溶液中,得到混合物C,所述混合物C中明胶、去离子水、无水氯化铁、硫酸亚铁、氨水的质量比为1:40:1:0.5:4;

(a2)将混合物C室温反应6小时后,磁性收集混合物C中的产物并将收集到的产物用蒸馏水和乙醇分别洗涤,最后通过真空干燥烤箱干燥,得到所述磁性明胶。

[0033] 作为优选,所述含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料通过以下步骤制备:

(b1)在惰性气体保护下,将聚偏氟乙烯材料置于浓度为0.5mol/L的碱性溶液和质量浓度为2%的高锰酸钾溶液的混合物D中摇晃反应15~30分钟,所述聚偏氟乙烯材料与混合物D的质量比为1:20,所述混合物D中碱性溶液和高锰酸钾溶液的质量比为100:1,得到脱去HF的聚偏氟乙烯脱氟材料;

(b2)将得到的聚偏氟乙烯脱氟材料浸入质量浓度为4%的硫酸与质量浓度为2%的亚硫酸氢钠溶液的混合物E中,所述聚偏氟乙烯脱氟材料与混合物E的质量比为1:20,所述混合物E中硫酸与亚硫酸氢钠溶液的质量比为1:0.5,以在聚偏氟乙烯脱氟材料表面上获得活性基团羟基,从而得到含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料。

[0034] 作为优选,所述碱性溶液为氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化钙溶液、碳酸钾溶液、碳酸钠溶液、碳酸氢钠溶液、氨水中的任一种。

[0035] 作为优选,所述惰性气体为氮气或氩气。

[0036] 作为优选,所述步骤(d)中,所述 β -环糊精聚合物的制备方法为:

(d1)将四氢呋喃和二甲基甲酰胺混合后形成混合物F,所述混合物F中四氢呋喃和二甲基甲酰胺的质量比为19:1,将 β -环糊精、四氟对苯二甲腈、碳酸钾以2:1:3的比例加入到混合物F中,并在85℃油浴中以500转/分钟的速度搅拌2天,得到混合物G;

(d2)将所得混合物G冷却并通过离心分离得到混合物H,用水、四氢呋喃和二氯甲烷依次洗涤混合物H以除去残留的反应物,得到 β -环糊精聚合物。

[0037] 作为优选,所述步骤(d2)中,将得到的 β -环糊精聚合物在温度为-20℃的真空冷冻干燥器中干燥24小时。

[0038] 作为优选,所述催化剂A、催化剂B分别为氢化钠、硼氢化钠、三氟化硼乙醚、三乙胺中的任一种。

[0039] 作为优选,所述的引发剂A、引发剂B分别为过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢、过氧化

苯甲酰、偶氮二异丁腈中的任一种。

[0040] 实施例2

磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,包括以下步骤:

(a)取磁性明胶并分散到水中,然后往水中加入丙烯酸得到混合溶液,所述磁性明胶、水、丙烯酸的质量比为0.3:60:0.5,将混合溶液在室温下保温孵育24小时,得到丙烯酸接枝的磁性明胶溶液并经干燥后得到丙烯酸接枝的磁性明胶固体;

(b)将含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料浸入甲苯中,并加入过量的催化剂A,得到混合物A,所述含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料与甲苯的质量比为1:60,将混合物A在室温下搅拌直至不释放气体,并过滤除去剩余的催化剂A,接着加入丙烯酸缩水甘油酯,并通过伴随开环过程的偶联反应使丙烯酸缩水甘油酯连接在含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料上,然后通过乙酸乙酯洗涤数次后获得纯净的聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料;

(c)将丙烯酸接枝的磁性明胶固体溶于蒸馏水中,得到丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液,然后将聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料浸入丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液中,然后加入引发剂A,所述聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料、丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液、蒸馏水、引发剂A的质量比为1:20:0.4:0.02,在37°C下温育摇动24小时,将聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料上的丙烯酸缩水甘油酯基团与丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液中的丙烯酸基团连接,并经洗涤后得到干净的磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料;

(d)取 β -环糊精聚合物溶于无水二甲基甲酰胺中,并加入过量的催化剂B,得到混合物B,将混合物B在室温下搅拌直至不释放气体,并过滤除去剩余的催化剂B,接着加入丙烯酸缩水甘油酯,所述 β -环糊精聚合物、丙烯酸缩水甘油酯的质量比为3:1,在惰性气体保护下于90°C搅拌6小时,并通过伴随开环过程的偶联反应使丙烯酸缩水甘油酯与 β -环糊精聚合物相连接,然后通过乙酸乙酯洗涤数次并干燥后获得GMA- β -环糊精聚合物;

(e)将磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料浸入水中,并加入GMA- β -环糊精聚合物和引发剂B,所述磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料、水、GMA- β -环糊精聚合物、引发剂B的质量比为1:20:0.4:0.02,在37°C下温育摇动24小时,将GMA- β -环糊精聚合物聚合在磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料上,并经洗涤、干燥后得到磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料。

[0041] 作为优选,所述磁性明胶的通过以下步骤制备:

(a1)将明胶浸泡在55°C的去离子水中并将明胶溶解,然后加入无水氯化铁、硫酸亚铁并将得到的溶液搅拌均匀,最后再将质量浓度为28%的氨水逐滴加入到溶液中,得到混合物C,所述混合物C中明胶、去离子水、无水氯化铁、硫酸亚铁、氨水的质量比为5:60:1.5:1:6;

(a2)将混合物C室温反应10小时后,磁性收集混合物C中的产物并将收集到的产物用蒸馏水和乙醇分别洗涤,最后通过真空干燥烤箱干燥,得到所述磁性明胶。

[0042] 作为优选,所述含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料通过以下步骤制备:

(b1)在惰性气体保护下,将聚偏氟乙烯材料置于浓度为0.8mol/L的碱性溶液和质量浓度为4%的高锰酸钾溶液的混合物D中摇晃反应30分钟,所述聚偏氟乙烯材料与混合物D的质量比为1:60,所述混合物D中碱性溶液和高锰酸钾溶液的质量比为100:5,得到脱去HF的聚偏氟乙烯脱氟材料;

(b2)将得到的聚偏氟乙烯脱氟材料浸入质量浓度为6%的硫酸与质量浓度为4%的亚硫酸氢钠溶液的混合物E中,所述聚偏氟乙烯脱氟材料与混合物E的质量比为1:60,所述混合

物E中硫酸与亚硫酸氢钠溶液的质量比为1:1.5,以在聚偏氟乙烯脱氟材料表面上获得活性基团羟基,从而得到含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料。

[0043] 作为优选,所述碱性溶液为氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化钙溶液、碳酸钾溶液、碳酸钠溶液、碳酸氢钠溶液、氨水中的任一种。

[0044] 作为优选,所述惰性气体为氮气或氩气。

[0045] 作为优选,所述步骤(d)中,所述 β -环糊精聚合物的制备方法为:

(d1)将四氢呋喃和二甲基甲酰胺混合后形成混合物F,所述混合物F中四氢呋喃和二甲基甲酰胺的质量比为9:1,将 β -环糊精、四氟对苯二甲腈、碳酸钾以2:1:3的比例加入到混合物F中,并在85℃油浴中以500转/分钟的速度搅拌2天,得到混合物G;

(d2)将所得混合物G冷却并通过离心分离得到混合物H,用水、四氢呋喃和二氯甲烷依次洗涤混合物H以除去残留的反应物,得到 β -环糊精聚合物。

[0046] 作为优选,所述步骤(d2)中,将得到的 β -环糊精聚合物在温度为-30℃的真空冷冻干燥器中干燥48小时。

[0047] 作为优选,所述催化剂A、催化剂B分别为氢化钠、硼氢化钠、三氟化硼乙醚、三乙胺中的任一种。

[0048] 作为优选,所述的引发剂A、引发剂B分别为过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢、过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈中的任一种。

[0049] 实施例3

磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料的制备方法,包括以下步骤:

(a)取磁性明胶并分散到水中,然后往水中加入丙烯酸得到混合溶液,所述磁性明胶、水、丙烯酸的质量比为0.2:50:0.4,将混合溶液在室温下保温孵育18小时,得到丙烯酸接枝的磁性明胶溶液并经干燥后得到丙烯酸接枝的磁性明胶固体;

(b)将含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料浸入甲苯中,并加入过量的催化剂A,得到混合物A,所述含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料与甲苯的质量比为1:40,将混合物A在室温下搅拌直至不释放气体,并过滤除去剩余的催化剂A,接着加入丙烯酸缩水甘油酯,并通过伴随开环过程的偶联反应使丙烯酸缩水甘油酯连接在含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料上,然后通过乙酸乙酯洗涤数次后获得纯净的聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料;

(c)将丙烯酸接枝的磁性明胶固体溶于蒸馏水中,得到丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液,然后将聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料浸入丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液中,然后加入引发剂A,所述聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料、丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液、蒸馏水、引发剂A的质量比为1:20:0.4:0.02,在37℃下温育摇动18小时,将聚偏氟乙烯丙烯酸缩水甘油酯材料上的丙烯酸缩水甘油酯基团与丙烯酸接枝的磁性明胶水溶液中的丙烯酸基团连接,并经洗涤后得到干净的磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料;

(d)取 β -环糊精聚合物溶于无水二甲基甲酰胺中,并加入过量的催化剂B,得到混合物B,将混合物B在室温下搅拌直至不释放气体,并过滤除去剩余的催化剂B,接着加入丙烯酸缩水甘油酯,所述 β -环糊精聚合物、丙烯酸缩水甘油酯的质量比为3:1,在惰性气体保护下于90℃搅拌5小时,并通过伴随开环过程的偶联反应使丙烯酸缩水甘油酯与 β -环糊精聚合物相连接,然后通过乙酸乙酯洗涤数次并干燥后获得GMA- β -环糊精聚合物;

(e)将磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料浸入水中,并加入GMA- β -环糊精聚合物和引发剂B,

所述磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料、水、GMA- β -环糊精聚合物、引发剂B的质量比为1:20:0.4:0.02,在37℃下温育摇动18小时,将GMA- β -环糊精聚合物聚合在磁性聚偏氟乙烯丙烯酸材料上,并经洗涤、干燥后得到磁性 β -环糊精聚合物接枝聚偏氟乙烯吸附材料。

[0050] 作为优选,所述磁性明胶的通过以下步骤制备:

(a1)将明胶浸泡在55℃的去离子水中并将明胶溶解,然后加入无水氯化铁、硫酸亚铁并将得到的溶液搅拌均匀,最后再将质量浓度为27%的氨水逐滴加入到溶液中,得到混合物C,所述混合物C中明胶、去离子水、无水氯化铁、硫酸亚铁、氨水的质量比为3:50:1.3:0.7:5;

(a2)将混合物C室温反应8小时后,磁性收集混合物C中的产物并将收集到的产物用蒸馏水和乙醇分别洗涤,最后通过真空干燥烤箱干燥,得到所述磁性明胶。

[0051] 作为优选,所述含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料通过以下步骤制备:

(b1)在惰性气体保护下,将聚偏氟乙烯材料置于浓度为0.6mol/L的碱性溶液和质量浓度为3%的高锰酸钾溶液的混合物D中摇晃反应23分钟,所述聚偏氟乙烯材料与混合物D的质量比为1:40,所述混合物D中碱性溶液和高锰酸钾溶液的质量比为100:3,得到脱去HF的聚偏氟乙烯脱氟材料;

(b2)将得到的聚偏氟乙烯脱氟材料浸入质量浓度为5%的硫酸与质量浓度为3%的亚硫酸氢钠溶液的混合物E中,所述聚偏氟乙烯脱氟材料与混合物E的质量比为1:40,所述混合物E中硫酸与亚硫酸氢钠溶液的质量比为1:1,以在聚偏氟乙烯脱氟材料表面上获得活性基团羟基,从而得到含有羟基的聚偏氟乙烯羟基材料。

[0052] 作为优选,所述碱性溶液为氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化钙溶液、碳酸钾溶液、碳酸钠溶液、碳酸氢钠溶液、氨水中的任一种。

[0053] 作为优选,所述惰性气体为氮气或氩气。

[0054] 作为优选,所述步骤(d)中,所述 β -环糊精聚合物的制备方法为:

(d1)将四氢呋喃和二甲基甲酰胺混合后形成混合物F,所述混合物F中四氢呋喃和二甲基甲酰胺的质量比为14:1,将 β -环糊精、四氟对苯二甲腈、碳酸钾以2:1:3的比例加入到混合物F中,并在85℃油浴中以500转/分钟的速度搅拌2天,得到混合物G;

(d2)将所得混合物G冷却并通过离心分离得到混合物H,用水、四氢呋喃和二氯甲烷依次洗涤混合物H以除去残留的反应物,得到 β -环糊精聚合物。

[0055] 作为优选,所述步骤(d2)中,将得到的 β -环糊精聚合物在温度为-25℃的真空冷冻干燥器中干燥36小时。

[0056] 作为优选,所述催化剂A、催化剂B分别为氢化钠、硼氢化钠、三氟化硼乙醚、三乙胺中的任一种。

[0057] 作为优选,所述的引发剂A、引发剂B分别为过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢、过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈中的任一种。

[0058] 总之,以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利的范围所作的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。