

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 20/24 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810071810.0

[43] 公开日 2009年2月4日

[11] 公开号 CN 101357325A

[22] 申请日 2008.9.18

[21] 申请号 200810071810.0

[71] 申请人 福州大学

地址 350002 福建省福州市工业路 523 号

[72] 发明人 刘明华 池明霞 黄统琳

[74] 专利代理机构 福州元创专利代理有限公司
代理人 蔡学俊

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

一种含偕胺肟基和羧基的球形纤维素螯合吸附剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种含偕胺肟基和羧基的球形纤维素螯合吸附剂及其制备方法，该球形纤维素螯合吸附剂的平均孔径为 5 ~ 40nm，比表面积为 160 ~ 750m²/g，骨架密度为 0.94 ~ 1.45g/ml，表观密度为 0.35 ~ 0.78g/ml，孔容为 0.25 ~ 1.3ml/g，含水率为 45% ~ 70%，偕胺肟基和羧基含量分别为 10.6 ~ 15.0mmol/g 和 0.30 ~ 0.80mmol/g，制备步骤包括接枝共聚、皂化和偕胺肟化。本发明的产品具有高极性和良好的贵金属特殊吸附选择性，方法简单易行，生产成本低、且纤维素为丰富天然可再生的材料，因此能够在贵金属的富集回收等方面产生实际的经济效益和环境效益。

1. 一种含偕胺肟基和羧基的球形纤维素螯合吸附剂, 其特征在于: 所述的球形纤维素螯合吸附剂的粒径分布范围为 1~10 μm , 10~50 μm , 50~100 μm , 100~150 μm , 150~220 μm , 平均孔径为 5~40 nm, 比表面积为 160~750 m^2/g , 骨架密度为 0.94~1.45 g/ml, 表观密度为 0.35~0.78 g/ml, 孔容为 0.25~1.3 ml/g, 含水率为 45%~70%, 羧基含量为 0.30~0.80 mmol/g, 偕胺肟基含量为 10.6~15.0 mmol/g。
2. 根据权利要求 1 所述的含偕胺肟基和羧基的球形纤维素螯合吸附剂, 其特征在于: 所述球形纤维素螯合吸附剂原材料: 按照质量百分数:
 - 球形纤维素珠体: 2.0%~8.0%
 - 丙烯腈: 2.5%~20%
 - 引发剂: 0.01%~2.1%
 - 蒸馏水: 30%~50%
 - 氢氧化钠溶液: 10%~30%
 - 羟胺盐: 4%~12%
 - 无水碳酸钠: 3%~10%
 - 溶剂: 10%~40%。
3. 根据权利要求 2 所述的含偕胺肟基和羧基的球形纤维素螯合吸附剂, 其特征在于: 所述球形纤维素珠体平均孔径为 5~30 nm, 比表面积为 120~650 m^2/g , 含水率为 50%~75%。
4. 根据权利要求 2 所述的含偕胺肟基和羧基的球形纤维素螯合吸附剂, 其特征在于: 所采用的溶剂选自水或甲醇中一种, 或者是甲醇与水按照任意体积比的混合溶液。
5. 根据权利要求 2 所述的含偕胺肟基和羧基的球形纤维素螯合吸附剂, 其特征在于: 所述引发剂选自过硫酸钠、过磷酸钠、过硫酸钾、硝酸铈铵、硝酸铈铵/硝酸、 Fe^{3+} 、 V^{5+} 、 Cr^{6+} 、 Fe^{3+} /硫脲、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 或 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 中的一种或几种。
6. 根据权利要求 2 所述的含偕胺肟基和羧基的球形纤维素螯合吸附剂, 其特征在于: 羟胺盐为盐酸羟胺或硫酸羟胺。
7. 根据权利要求 2 所述的含偕胺肟基和羧基的球形纤维素螯合吸附剂, 其特征在于: 所述氢氧化钠溶液的浓度为 0.1~0.2 mol/L。
8. 一种如权利要求 1、2、3、4、5、6、7 或 8 所述的含偕胺肟基和羧基的球形纤维素螯合吸附剂的制备方法, 其特征在于: 制备步骤为:
 - (1) 接枝共聚: 在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中, 加入球形纤维素珠体, 蒸馏水和引发剂, 50~70 $^{\circ}\text{C}$ 范围内搅拌 10~15 min 后,

加入计算量的丙烯腈，反应 30~210 min 后，降至常温，保温静置，取出过滤，水洗、丙酮洗、乙醚洗，于 50℃ 下干燥至恒定质量，即得到纤维素珠体和丙烯腈的接枝共聚物；

- (2) 皂化：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入上述干燥后的接枝共聚物和计量的氢氧化钠水溶液，在 70~80 ℃ 下慢搅 60 min，恒温静置 60 min，使得反应物充分反应；反应结束后取出，水洗，晾干，得到含羧基的皂化产物；
- (3) 偕胺脒化：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入羟胺盐、无水碳酸钠和溶剂，反应温度为 5~40℃，搅拌，待完全溶解，以 1~5℃/min 的速度将温度升至 60~90℃，加入上述皂化产物，并将转速控制在 200 r/min，反应 1~8 h 后，降至常温，即可得到不同粒径的偕胺脒化球形纤维素螯合吸附树脂，该工艺步骤可在常压下进行。

一种含偕胺肟基和羧基的球形纤维素螯合吸附剂及其制备方法

技术领域

本发明属于功能高分子材料领域，特别涉及到一种含偕胺肟基和羧基的球形纤维素螯合吸附剂及其制备方法。

背景技术

当今世界，石油、天然气资源的储备有限，而且对它们研究、开发和利用给地球生态环境带来的影响日趋严重，这促使了以天然资源为原料的高分子材料得以大力发展。纤维素是地球上最丰富的、可以恢复的天然资源，具有价廉、可降解并对环境不产生污染等特点，因此世界各国都十分重视对纤维素的研究与开发。纤维素吸附剂是目前纤维素功能高分子材料的重要发展方向之一。这类吸附剂既具有活性炭的吸附能力，又比吸附树脂容易再生，而且稳定性高，吸附选择性特殊，吸附价格也远低于吸附树脂，因此，充分利用地球上最丰富的再生性资源，进一步研制和开发新型的纤维素类吸附剂并扩大其应用范围将是吸附剂的研究重点之一。

纤维素及其衍生物具有开放的长链结构，广泛用于色谱材料及生物活性材料的载体。纤维素类吸附剂和纤维素离子交换剂的研制和应用早在上世纪 50 年代就已经开始。但是由于纤维素及其衍生物呈纤维状、粉末状或微粒状，存在水力学特性差，流动阻力大等缺点，阻碍了它的大规模工业应用。而珠（球）状纤维素具有良好的亲水性网络、大的比表面积和通透性以及很低的非特异性吸附，作为吸附剂吸附效果更好，并可以通过交联、接枝、制备复合材料等手段进一步改善珠状纤维素的功能。

球形纤维素吸附剂不仅具有疏松的亲水性网络结构的基体，并具有比表面积大、通透性能和水力学性能好等优点，很适合床式吸附操作。而且球形纤维素被广泛应用于生命科学的许多方面，如血液中不良成分的去和血液分析，各种酶的分离纯化，医药、生化工程材料以及普通蛋白质的分离纯化等。此外，它还被用作凝胶色谱、亲和色谱的固定相，并可用于分离、鉴定、回收无机金属离子以及从海水中提取的铀、金等贵金属等。因此球形纤维素吸附剂成为了纤维素类吸附剂研究的一个焦点。

含偕胺肟基的高分子螯合剂对铀有较高的选择性和吸附量，于海水中提铀方面已得到广泛的研究，此外，在回收、分离和提取其它金属，如 Cu、Ag、Au 等也都得到有效的应用。因此，近年来人们对这类材料的研究的兴趣日增。本发明以廉价的纤维素为原料，结合前期的工作基础上，通过接枝改性赋予官能团制备出具有高选择性和吸附性能的含偕胺肟基和羧基的球形纤维素螯合吸附剂，可望在贵金属的富集回收、海水提铀等方面有实际应用价

值。

发明内容

本发明的目的在于提供一种含偕胺肟基和羧基的球形纤维素螯合吸附剂及其制备方法；整合球形纤维素吸附剂和偕胺肟基以及羧基的优点，将不同粒径的球形纤维素吸附剂制成含偕胺肟基和羧基的高极性高吸附选择性的螯合吸附剂，极大拓宽纤维素吸附剂的应用领域，制备的吸附剂具有高极性和良好的贵金属特殊吸附选择性。本发明方法简单易行，生产成本低、且纤维素为丰富的天然可再生的材料，因此能够在贵金属的富集回收等方面产生实际的经济效益和环境效益。

本发明的含偕胺肟基和羧基的球形纤维素螯合吸附剂粒径分布范围为 1~10 μm ，10~50 μm ，50~100 μm ，100~150 μm ，150~220 μm ，平均孔径为 5~40 nm，比表面积为 160~750 m^2/g ，骨架密度为 0.94~1.45 g/ml ，表观密度为 0.35~0.78 g/ml ，孔容为 0.25~1.3 ml/g ，含水率为 45%~70%，羧基含量为 0.30~0.80 mmol/g ，偕胺肟基含量为 10.6~15.0 mmol/g 。

本发明的含偕胺肟基和羧基的球形纤维素螯合吸附剂的制备方法，其特征在于：所述制备步骤为：

- (1) 接枝共聚：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入球形纤维素珠体，蒸馏水和引发剂，50~70 $^{\circ}\text{C}$ 范围内搅拌 10~15 min 后，加入计算量的丙烯腈，反应 30~210 min 后，降至常温，保温静置，取出过滤，水洗、丙酮洗、乙醚洗，于 50 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒定质量，即得到纤维素珠体和丙烯腈的接枝共聚物；
- (2) 皂化：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入上述干燥后的接枝共聚物和计量的氢氧化钠水溶液，在 70~80 $^{\circ}\text{C}$ 下慢搅 60 min，恒温静置 60 min，使得反应物充分反应；反应结束后取出，水洗，晾干，得到含羧基的皂化产物；
- (3) 偕胺肟化：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入羟胺盐、无水碳酸钠和溶剂，反应温度为 5~40 $^{\circ}\text{C}$ ，搅拌，待完全溶解，以 1~5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度将温度升至 60~90 $^{\circ}\text{C}$ ，加入上述皂化产物，并将转速控制在 200 r/min ，反应 1~8 h 后，降至常温，即可得到不同粒径的偕胺肟化球形纤维素螯合吸附树脂，该工艺步骤可在常压下进行。

本发明具有以下优点和有益效果：

- (1) 利用地球上最丰富的、可再生、无污染的天然资源—纤维素制备螯合吸附剂，具有经济和社会双重效益。

- (2) 研制出不同粒径的球形纤维素螯合吸附剂,使之适合于不同的用途,如各种酶、氨基酸的分离纯化,医药、生化工程材料;分离、鉴定、回收无机金属离子以及从海水中提取铀、金等贵金属等。
- (3) 研制出的球形纤维素螯合吸附剂同时含有羧基和偕胺肟基两种基团,兼具了高极性和螯合吸附能力,可望在贵金属的富集回收、海水提铀等方面有实际应用价值。
- (4) 该螯合吸附剂显交联型,机械性能好,不易断裂,重复利用率高。
- (5) 本发明吸附剂的偕胺肟基和羧基含量分别为 10.6~15.0 mmol/g 和 0.30~0.80 mmol/g,具有高极性和良好的贵金属特殊吸附选择性。本发明方法简单易行,生产成本低、且纤维素为丰富的天然可再生的材料,因此能够在贵金属的富集回收等方面产生实际的经济效益和环境效益。

具体实施方式

原材料:按照质量百分数:

球形纤维素珠体: 2.0%~8.0%

丙烯腈: 2.5%~20%

引发剂: 0.01%~2.1%

蒸馏水: 30%~50%

氢氧化钠溶液: 10%~30%

羟胺盐: 4%~12%

无水碳酸钠: 3%~10%

溶剂: 10%~40%。

所述球形纤维素珠体平均孔径为 5~30 nm,比表面积为 120~650 m²/g,含水率为 50%~75%,该纤维素珠体的制备根据本发明人刘明华等的国家发明专利“交联球形再生纤维素珠体及程序降温反相悬浮技术的清洁化制备方法”(ZL03118969.5)。

所采用的溶剂选自水或甲醇中一种,或者是甲醇与水按照任意体积比的混合溶液。

所述引发剂选自过硫酸钠、过磷酸钠、过硫酸钾、硝酸铈铵、硝酸铈铵/硝酸、Fe³⁺、V⁵⁺、Cr⁶⁺、Fe³⁺/硫脲、Fe³⁺/Fe²⁺或 H₂O₂/Fe²⁺中的一种或几种。

羟胺盐为盐酸羟胺或硫酸羟胺。

所述氢氧化钠溶液的浓度为 0.1~0.2 mol/L。

以上各原料配方的质量百分数总和为 100%。

制备步骤为:

- (1) 接枝共聚:在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器

中，加入球形纤维素珠体，蒸馏水和引发剂，50~70 °C范围内搅拌 10~15 min 后，加入计算量的丙烯腈，反应 30~210 min 后，降至常温，保温静置，取出过滤，水洗、丙酮洗、乙醚洗，于 50 °C 下干燥至恒定质量，即得到纤维素珠体和丙烯腈的接枝共聚物；

- (2) 皂化：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入上述干燥后的接枝共聚物和计量的氢氧化钠水溶液，在 70~80 °C 下慢搅 60 min，恒温静置 60 min，使得反应物充分反应；反应结束后取出，水洗，晾干，得到含羧基的皂化产物；
- (3) 偕胺脲化：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入羟胺盐、无水碳酸钠和溶剂，反应温度为 5~40 °C，搅拌，待完全溶解，以 1~5 °C/min 的速度将温度升至 60~90 °C，加入上述皂化产物，并将转速控制在 200 r/min，反应 1~8 h 后，降至常温，即可得到不同粒径的偕胺脲化球形纤维素螯合吸附树脂，该工艺步骤可在常压下进行。

以下结合实施例进一步阐述本发明，但是本发明不仅限于此。

实施例 1

本实施例的具体工艺步骤及次序如下：

球形纤维素珠体与丙烯腈的接枝共聚、皂化及皂化产物的偕胺脲化接枝共聚的原料及配方（单位—千克）

纤维素珠体：5.0 千克

丙烯腈：8.0 千克

引发剂：0.15 千克（其中包括 0.05 千克硝酸铈铵和 0.1 千克 0.83 mmol/L 硝酸溶液）

蒸馏水：45 千克

氢氧化钠溶液（0.13mol/L）：15 千克

盐酸羟胺：5 千克

无水碳酸钠：6.35 千克

溶剂（甲醇）：15.5 千克

接枝共聚反应的工艺步骤及工艺参数：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入球形纤维素珠体，蒸馏水和引发剂，50 °C 下搅拌 15 min 后，加入计算量的丙烯腈，反应 90 min 后，降至常温，保温静置，取出过滤，水洗、丙酮洗、乙醚洗，于 50 °C 下干燥至恒定质量，即得到纤维素珠体和丙烯腈的接枝共聚物。

皂化反应的工艺步骤及工艺参数：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动

加料装置的反应器中，加入上述干燥后的接枝共聚物和计量的氢氧化钠水溶液，在 70 °C 下慢搅 60 min，恒温静置 60 min，使得反应物充分反应；反应结束后取出，水洗，晾干，得到含羧基的皂化产物，本产品的羧基含量为 0.8 mmol/g。

偕胺肟化反应的工艺步骤及工艺参数：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入羟胺、无水碳酸钠和溶剂，反应温度为 25 °C，搅拌，待完全溶解，以 1 °C/min 的速度将温度升至 70 °C，加入上述的接枝共聚物，并将转速控制在 200 r/min，反应 3 h 后，降至常温，即可得到不同粒径的偕胺肟基球形纤维素整合吸附树脂，本产品的偕胺肟基含量为 10.8 mmol/g，该工艺步骤可在常压下进行。

实施例 2

本实施例的具体工艺步骤及次序如下：

球形纤维素珠体与丙烯腈的接枝共聚、皂化及皂化产物的偕胺肟化接枝共聚的原料及配方（单位一千克）

纤维素珠体：5.28 千克

丙烯腈：5.0 千克

引发剂：0.22 千克（其中包括 0.1 千克 H₂O₂ 和 0.12 千克硫酸亚铁）

蒸馏水：40 千克

氢氧化钠溶液（0.15 mol/L）：13 千克

盐酸羟胺：6 千克

无水碳酸钠：5.5 千克

溶剂（甲醇与水的体积比为 1：2）：25 千克

接枝共聚反应的工艺步骤及工艺参数：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入球形纤维素珠体，蒸馏水和引发剂，60 °C 下搅拌 12 min 后，加入计算量的丙烯腈，反应 200 min 后，降至常温，保温静置，取出过滤，水洗、丙酮洗、乙醚洗，于 50 °C 下干燥至恒定质量，即得到纤维素珠体和丙烯腈的接枝共聚物。

皂化反应的工艺步骤及工艺参数：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入上述干燥后的接枝共聚物和计量的氢氧化钠水溶液，在 70 °C 下慢搅 60 min，恒温静置 60 min，使得反应物充分反应；反应结束后取出，水洗，晾干，得到含羧基的皂化产物，本产品的羧基含量为 0.69 mmol/g。

偕胺肟化反应的工艺步骤及工艺参数：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入羟胺、无水碳酸钠和溶剂，反应温度为 10 °C，搅拌，待完全溶解，以 3 °C/min 的速度将温度升至 80 °C，加入上述的接枝共聚物，并将转速控制在 250

r/min, 反应 5 h 后, 降至常温, 即可得到不同粒径的偕胺肟基球形纤维素螯合吸附树脂, 本产品的偕胺肟基含量为 13.0 mmol/g, 该工艺步骤可在常压下进行。

实施例 3

本实施例的具体工艺步骤及次序如下:

球形纤维素珠体与丙烯腈的接枝共聚、皂化及皂化产物的偕胺肟化接枝共聚的原料及配方 (单位—千克)

纤维素珠体: 6 千克

丙烯腈: 6.95 千克

引发剂: 0.53 千克 (其中包括 0.23 千克氯化铁和 0.3 千克硫脲)

蒸馏水: 42 千克

氢氧化钠溶液 (0.16 mol/L): 11 千克

盐酸羟胺: 7 千克

无水碳酸钠: 4.52 千克

溶剂 (甲醇与水的体积比为 1 : 1): 22 千克

接枝共聚反应的工艺步骤及工艺参数: 在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中, 加入球形纤维素珠体, 蒸馏水和引发剂 (及硝酸), 70 °C 下搅拌 15 min 后, 加入计算量的丙烯腈, 反应 120 min 后, 降至常温, 保温静置, 取出过滤, 水洗、丙酮洗、乙醚洗, 于 50 °C 下干燥至恒定质量, 即得到纤维素珠体和丙烯腈的接枝共聚物。

皂化反应的工艺步骤及工艺参数: 在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中, 加入上述干燥后的接枝共聚物和计量的氢氧化钠水溶液, 在 75 °C 下慢搅 60 min, 恒温静置 60 min, 使得反应物充分反应; 反应结束后取出, 水洗, 晾干, 得到含羧基的皂化产物, 本产品的羧基含量为 0.59 mmol/g。

偕胺肟化反应的工艺步骤及工艺参数: 在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中, 加入羟胺、无水碳酸钠和溶剂, 反应温度为 20 °C, 搅拌, 待完全溶解, 以 1 °C/min 的速度将温度升至 75 °C, 加入上述的接枝共聚物, 并将转速控制在 300 r/min, 反应 2 h 后, 降至常温, 即可得到不同粒径的偕胺肟基球形纤维素螯合吸附树脂, 本产品的偕胺肟基含量为 15.0 mmol/g, 该工艺步骤可在常压下进行。

实施例 4

本实施例的具体工艺步骤及次序如下:

球形纤维素珠体与丙烯腈的接枝共聚、皂化及皂化产物的偕胺肟化接枝共聚的原料及配方 (单位—千克)

纤维素珠体：8 千克
丙烯腈：12.0 千克
引发剂（过硫酸钾）：0.35 千克
蒸馏水：50 千克
氢氧化钠溶液（0.2 mol/L）：10 千克
盐酸羟胺：4.65 千克
无水碳酸钠：3 千克
溶剂（甲醇与水的体积比为 1：3）：12 千克

接枝共聚反应的工艺步骤及工艺参数：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入球形纤维素珠体，蒸馏水和引发剂，65 °C 下搅拌 15 min 后，加入计算量的丙烯腈，反应 180 min 后，降至常温，保温静置，取出过滤，水洗、丙酮洗、乙醚洗，于 50 °C 下干燥至恒定质量，即得到纤维素珠体和丙烯腈的接枝共聚物。

皂化反应的工艺步骤及工艺参数：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入上述干燥后的接枝共聚物和计量的氢氧化钠水溶液，在 75 °C 下慢搅 60 min，恒温静置 60 min，使得反应物充分反应；反应结束后取出，水洗，晾干，得到含羧基的皂化产物，本产品的羧基含量为 0.30 mmol/g。

偕胺肟化反应的工艺步骤及工艺参数：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入羟胺、无水碳酸钠和溶剂，反应温度为 30 °C，搅拌，待完全溶解，以 2 °C/min 的速度将温度升至 85 °C，加入上述的接枝共聚物，并将转速控制在 200 r/min，反应 4 h 后，降至常温，即可得到不同粒径的偕胺肟基球形纤维素螯合吸附树脂，本产品的偕胺肟基含量为 10.6 mmol/g，该工艺步骤可在常压下进行。

实施例 5

本实施例的具体工艺步骤及次序如下：

球形纤维素珠体与丙烯腈的接枝共聚、皂化及皂化产物的偕胺肟化接枝共聚的原料及配方（单位—千克）

纤维素珠体：4.25 千克
丙烯腈：6.0 千克
引发剂（过磷酸钠）：0.55 千克
蒸馏水：45 千克
氢氧化钠溶液（0.2 mol/L）：10.2 千克
盐酸羟胺：6.0 千克

无水碳酸钠：5.0 千克

溶剂（甲醇与水的体积比为 1：2.5）：23 千克

接枝共聚反应的工艺步骤及工艺参数：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入球形纤维素珠体，蒸馏水和引发剂，50 °C 下搅拌 15 min 后，加入计算量的丙烯腈，反应 120 min 后，降至常温，保温静置，取出过滤，水洗、丙酮洗、乙醚洗，于 50 °C 下干燥至恒定质量，即得到纤维素珠体和丙烯腈的接枝共聚物。

皂化反应的工艺步骤及工艺参数：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入上述干燥后的接枝共聚物和计量的氢氧化钠水溶液，在 80 °C 下慢搅 60 min，恒温静置 60 min，使得反应物充分反应；反应结束后取出，水洗，晾干，得到含羧基的皂化产物，本产品的羧基含量为 0.55 mmol/g。

偕胺肟化反应的工艺步骤及工艺参数：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入羟胺、无水碳酸钠和溶剂，反应温度为 35 °C，搅拌，待完全溶解，以 3 °C/min 的速度将温度升至 90 °C，加入上述的接枝共聚物，并将转速控制在 200 r/min，反应 3 h 后，降至常温，即可得到不同粒径的偕胺肟基球形纤维素螯合吸附树脂，本产品的偕胺肟基含量为 13.2 mmol/g，该工艺步骤可在常压下进行。

实施例 6

本实施例的具体工艺步骤及次序如下：

球形纤维素珠体与丙烯腈的接枝共聚、皂化及皂化产物的偕胺肟化接枝共聚的原料及配方（单位一千克）

纤维素珠体：7 千克

丙烯腈：7.25 千克

引发剂（硝酸铈铵）：0.25 千克

蒸馏水：35 千克

氢氧化钠溶液（0.1mol/L）：13.0 千克

盐酸羟胺：7.5 克

无水碳酸钠：5 千克

溶剂（水）：25 千克

接枝共聚反应的工艺步骤及工艺参数：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入球形纤维素珠体，蒸馏水和引发剂（及硝酸），50 °C 下搅拌 10 min 后，加入计算量的丙烯腈，反应 210 min 后，降至常温，保温静置，取出过滤，水洗、丙酮洗、乙醚洗，于 50 °C 下干燥至恒定质量，即得到纤维素珠体和丙烯腈的接枝共聚物。

在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入上述干燥后的接枝共聚物和计量的氢氧化钠水溶液，在 80 °C 下慢搅 60 min，恒温静置 60 min，使得反应物充分反应；反应结束后取出，水洗，晾干，得到含羧基的皂化产物，本产品的羧基含量为 0.70 mmol/g。

偕胺肟化反应的工艺步骤及工艺参数：在配备有搅拌、冷凝回流装置和内设恒温系统的自动加料装置的反应器中，加入羟胺、无水碳酸钠和溶剂，反应温度为 35 °C，搅拌，待完全溶解，以 2 °C/min 的速度将温度升至 75 °C，加入上述的接枝共聚物，并将转速控制在 250 r/min，反应 6 h 后，降至常温，即可得到不同粒径的偕胺肟基球形纤维素螯合吸附树脂，本产品的偕胺肟基含量为 14.8 mmol/g，该工艺步骤可在常压下进行。