



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109456422 B

(45)授权公告日 2020.04.14

(21)申请号 201811354485.9

C02F 1/28(2006.01)

(22)申请日 2018.11.14

C02F 101/30(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109456422 A

(43)申请公布日 2019.03.12

(73)专利权人 河北科技大学

地址 050000 河北省石家庄市裕华区裕翔街26号

(72)发明人 张林雅 薛伟 顾丽敏

(74)专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

代理人 刘奇

(51)Int.Cl.

C08B 37/14(2006.01)

B01J 20/26(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

(56)对比文件

CN 107243330 A,2017.10.13,

CN 101974109 A,2011.02.16,

US 8975387 B1,2015.03.10,

CN 104275161 A,2015.01.14,

CN 101864034 A,2010.10.20,

CN 101041516 A,2007.09.26,

刘廷国等.交替共聚物改性甲壳素对染料吸附性能的初步研究.《化工新型材料》.2017,(第10期),

高婷等.马来酸酐/丙烯酸水凝胶对亚甲基蓝染料的吸附.《吉林大学学报(理学版)》.2017,(第04期),

审查员 李青莲

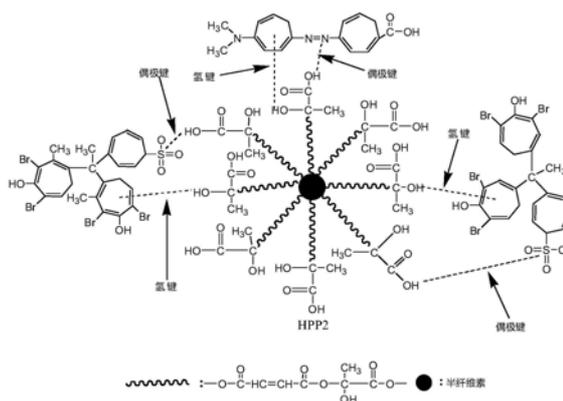
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

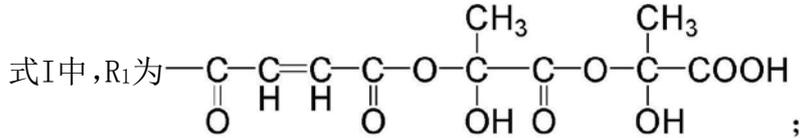
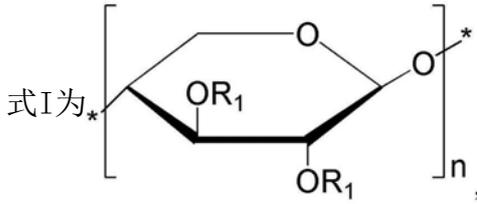
一种超支化半纤维素聚合物及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供了一种超支化半纤维素聚合物及其制备方法和应用,涉及聚合物吸附材料技术领域,具体涉及一种超支化半纤维素聚合物及其制备方法和应用。本发明采用从废液中提取的半纤维素为原料,经马来酸酐、二羟甲基丙酸逐步改性,得到超支化半纤维素聚合物,制备方法操作简便易行,成本低廉,绿色环保。本发明提供的超支化半纤维素聚合物具有大量的端羧基和大量支化结构,形成空间网状结构,对酸性染料具有很好的吸附效果,对甲基红染料的吸附量可达到720~825mg/g,对溴甲酚绿染料的吸附量可达到515~675mg/g,对溴酚蓝染料的吸附量可达到825~912mg/g,同时具有可降解性,具备良好的经济效益和发展前景。



1. 一种超支化半纤维素聚合物,具有式I所示结构:



所述超支化半纤维素聚合物的取代度为0.58~0.80;

述超支化半纤维素聚合物的聚合度为60~130。

2. 一种权利要求1所述的超支化半纤维素聚合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将半纤维素与马来酸酐进行第一酯化反应,得到半纤维素马来酸酯;所述马来酸酐与半纤维素的摩尔比为(2~6):1;

(2) 将所述半纤维素马来酸酯与二羟甲基丙酸进行第二酯化反应,得到超支化半纤维素聚合物前驱体;所述二羟甲基丙酸与半纤维素马来酸酯的摩尔比为(2~6):1;

(3) 将所述超支化半纤维素聚合物前驱体与二羟甲基丙酸进行第三酯化反应,得到具有式I所示结构的超支化半纤维素聚合物;所述二羟甲基丙酸与超支化半纤维素聚合物前驱体的摩尔比为(2~6):1。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述半纤维素是由粘胶纤维生产废液中提取得到;

所述半纤维素的组成包括:木糖75~83%,甘露糖10~12%,葡萄糖6~11%,半乳糖0.9~1.4%,余量为葡萄糖醛酸。

4. 根据权利要求2~3任一项所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)具体包括:在无水氯化锂、N-溴代丁二酰亚胺和N,N-二甲基甲酰胺存在条件下,将半纤维素与马来酸酐在50~70℃条件下进行第一酯化反应,至体系酸值不变,得到半纤维素马来酸酯。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)具体包括:在对甲苯磺酸和N,N-二甲基甲酰胺存在条件下,将所述半纤维素马来酸酯与二羟甲基丙酸在120~140℃条件下进行第二酯化反应,至体系酸值不变,得到超支化半纤维素聚合物前驱体。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)具体包括:在对甲苯磺酸和N,N-二甲基甲酰胺存在条件下,将所述超支化半纤维素聚合物前驱体与二羟甲基丙酸在130~150℃条件下进行第三酯化反应,至体系酸值不变,得到超支化半纤维素聚合物。

7. 权利要求1所述的超支化半纤维素聚合物或者是权利要求2~6任一项所述制备方法制备得到的超支化半纤维素聚合物在吸附酸性染料中的应用。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于,所述酸性染料包括甲基红染料、溴甲酚绿染料或溴酚蓝染料。

9. 根据权利要求7或8所述的应用,其特征在于,所述超支化半纤维素聚合物吸附酸性染料的条件包括:吸附温度为30~70℃,pH值为5~9,离子强度≤0.08mol/L。

一种超支化半纤维素聚合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物吸附材料技术领域,具体涉及一种超支化半纤维素聚合物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 目前,废水尤其是染料废液中有机污染物成分复杂,大部分为芳香族卤化物、芳香族硝基化合物、芳香族胺类化学物、联苯等多苯环取代化合物,以及重金属等,生物毒性都较大,能够致癌、致畸、致突变,而且含量高,对环境污染的危害非常大。如果染料废水不加处理直接排放,将会对日益紧张的饮用水源造成极大的威胁。因此,人们对废水的处理提出了迫切要求。

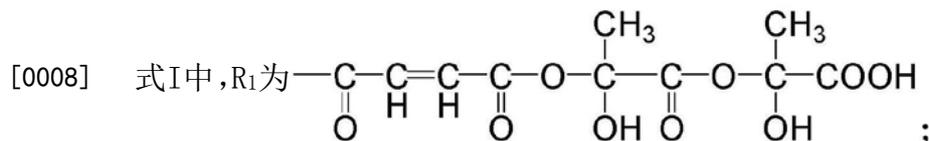
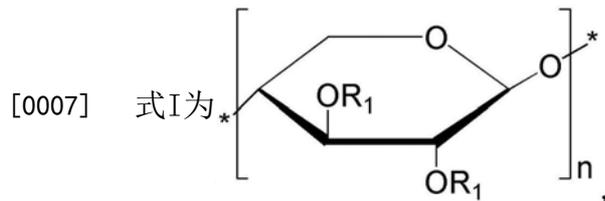
[0003] 常用的废水处理方法有絮凝沉淀法、化学氧化法、电化学法、膜分离法、吸附法等方法。其中,吸附法是处理水污染的一种常规且简便有效的方法。然而现有技术中常用吸附剂的吸附效果不理想且不易自然降解,因此,制备选择性吸附能力强、绿色环保的新型吸附剂已刻不容缓。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种超支化半纤维素聚合物及其制备方法和应用,本发明提供的超支化半纤维素聚合物对于酸性染料吸附效果好且可生物降解。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0006] 本发明提供了一种超支化半纤维素聚合物,具有式I所示结构:



[0009] 所述超支化半纤维素聚合物的取代度为0.58~0.80;

[0010] 述超支化半纤维素聚合物的聚合度为60~130。

[0011] 本发明提供了一种超支化半纤维素聚合物的制备方法,包括以下步骤:

[0012] (1) 将半纤维素与马来酸酐进行第一酯化反应,得到半纤维素马来酸酯;

[0013] (2) 将所述半纤维素马来酸酯与二羟甲基丙酸进行第二酯化反应,得到超支化半纤维素聚合物前驱体;

[0014] (3) 将所述超支化半纤维素聚合物前驱体与二羟甲基丙酸进行第三酯化反应,得到具有式I所示结构的超支化半纤维素聚合物。

[0015] 优选地,所述马来酸酐与半纤维素的摩尔比为(2~6):1;所述二羟甲基丙酸与半纤维素马来酸酯的摩尔比为(2~6):1;所述二羟甲基丙酸与超支化半纤维素聚合物前驱体的摩尔比为(2~6):1。

[0016] 优选地,所述半纤维素是由粘胶纤维生产废液中提取得到。

[0017] 优选地,所述半纤维素的组成包括:木糖75~83%,甘露糖10~12%,葡萄糖6~11%,半乳糖0.9~1.4%,余量为葡萄糖醛酸。

[0018] 优选地,所述步骤(1)具体包括:在无水氯化锂、N-溴代丁二酰亚胺和N,N-二甲基甲酰胺存在条件下,将半纤维素与马来酸酐在50~70℃条件下进行第一酯化反应,至体系酸值不变,得到半纤维素马来酸酯。

[0019] 优选地,所述步骤(2)具体包括:在对甲苯磺酸和N,N-二甲基甲酰胺存在条件下,将所述半纤维素马来酸酯与二羟甲基丙酸在120~140℃条件下进行第二酯化反应,至体系酸值不变,得到超支化半纤维素聚合物前驱体。

[0020] 优选地,所述步骤(3)具体包括:在对甲苯磺酸和N,N-二甲基甲酰胺存在条件下,将所述超支化半纤维素聚合物前驱体与二羟甲基丙酸在130~150℃条件下进行第三酯化反应,至体系酸值不变,得到超支化半纤维素聚合物。

[0021] 本发明提供了上述技术方案所述超支化半纤维素聚合物或上述技术方案所述制备方法制备得到的超支化半纤维素聚合物在吸附酸性染料中的应用。

[0022] 优选地,所述酸性染料包括甲基红染料、溴甲酚绿染料或溴酚蓝染料。

[0023] 优选地,所述超支化半纤维素聚合物吸附酸性染料的条件包括:吸附温度为30~70℃,pH值为5~9,离子强度为 $\leq 0.08\text{mol/L}$ 。

[0024] 本发明提供了一种具有式I所示结构的超支化半纤维素聚合物,所述超支化半纤维素聚合物的聚合度为60~130。本发明提供的超支化半纤维素聚合物具有很好的生物可降解性;而且具有大量的端羧基,亲水性好,用其羟基、端羧基与酸性染料基团之间的氢键以及偶极键的吸引力达到吸附酸性染料的目的;同时,本发明提供的超支化半纤维素聚合物还具有大量的支化结构,会形成空间网状结构,大大提高了对于酸性染料的吸附能力。实施例的结果表明,在温度为30~70℃,pH值为5~9,离子强度 $\leq 0.08\text{mol/L}$ 条件下,本发明提供的超支化半纤维素聚合物对甲基红染料的吸附量为720~825mg/g,对溴甲酚绿染料的吸附量为515~675mg/g,对溴酚蓝染料的吸附量为825~912mg/g。而且本发明提供的超支化半纤维素聚合物具有可降解性,绿色环保。

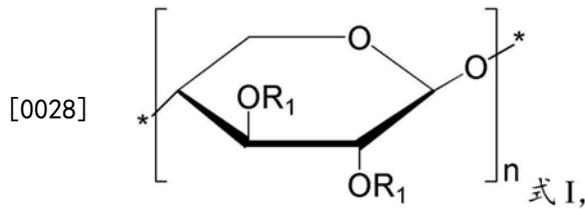
[0025] 本发明提供了所述超支化半纤维素聚合物的制备方法,包括以下步骤:将半纤维素与马来酸酐进行第一酯化反应,得到半纤维素马来酸酯;将所述半纤维素马来酸酯与二羟甲基丙酸进行第二酯化反应,得到超支化半纤维素聚合物前驱体;将所述超支化半纤维素聚合物前驱体与二羟甲基丙酸进行第三酯化反应,得到超支化半纤维素聚合物。本发明采用从废液中提取的半纤维素为原料,合理地解决了染料污染以及植物资源循环利用问题;经马来酸酐、二羟甲基丙酸逐步改性,得到超支化半纤维素聚合物,制备方法操作简便易行,成本低廉,绿色环保。

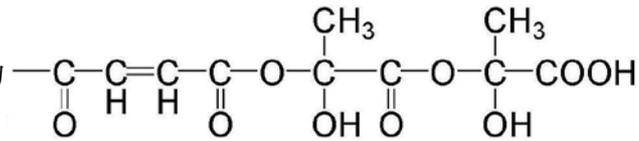
附图说明

[0026] 图1为超支化半纤维素聚合物对于酸性染料的吸附机理示意图。

具体实施方式

[0027] 本发明提供了一种超支化半纤维素聚合物,具有式I所示结构:



[0029] 式I中, R₁为  ;

聚合物的取代度为0.58~0.80;述超支化半纤维素聚合物的聚合度为60~130。

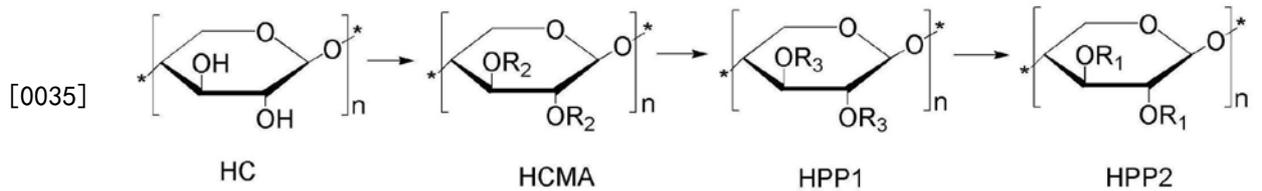
[0030] 本发明提供了一种超支化半纤维素聚合物的制备方法,包括以下步骤:

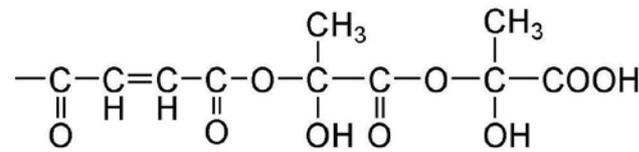
[0031] (1) 将半纤维素与马来酸酐进行第一酯化反应,得到半纤维素马来酸酯;

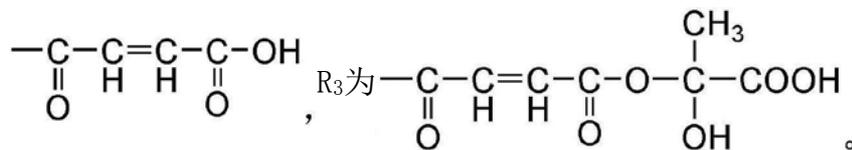
[0032] (2) 将所述半纤维素马来酸酯与二羟甲基丙酸进行第二酯化反应,得到超支化半纤维素聚合物前驱体;

[0033] (3) 将所述超支化半纤维素聚合物前驱体与二羟甲基丙酸进行第三酯化反应,得到具有式I所示结构的超支化半纤维素聚合物。

[0034] 本发明以半纤维素为原料,经马来酸酐、二羟甲基丙酸逐步改性,得到超支化半纤维素聚合物。在本发明中,所述超支化半纤维素聚合物的反应路线为:



[0036] 其中, R₁为  , R₂为 -H 或



[0037] 本发明将半纤维素与马来酸酐进行第一酯化反应,得到半纤维素马来酸酯;优选具体包括:在无水氯化锂、N-溴代丁二酰亚胺和N,N-二甲基甲酰胺存在条件下,将半纤维素与马来酸酐在50~70℃条件下进行第一酯化反应,至体系酸值不变,得到半纤维素马来酸酯(HCMA)。

[0038] 在本发明中,所述半纤维素优选是由粘胶纤维生产废液中提取得到。本发明对于所述提取的具体方法没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的提取方法即可。在本发明中,所述半纤维素的提取方法优选包括:采用包括半纤维素含量为20~45g/L、碱含量为200~220g/L的粘胶纤维生产废液,经过滤器预处理,通过过滤面积为0.8m²的膜分离装置浓缩,所述膜分离装置中操作温度为50℃,进口压力为6bar,出口压力为4bar,加入粘胶纤

维生产废液体积的3~4倍的水,连续透析过滤,得到含碱半纤维素浓缩液,将所述含碱半纤维素浓缩液用乙醇洗涤,在40℃真空干燥24h,得到半纤维素。本发明利用从废液中提取的半纤维素为原料,是对废弃资源再次利用,有效解决了植物资源利用率低的问题。

[0039] 在本发明中,所述半纤维素的组成优选包括:木糖75~83%,甘露糖10~12%,葡萄糖6~11%,半乳糖0.9~1.4%,余量为葡萄糖醛酸;所述半纤维素的组成更优选包括:木糖77~81%,甘露糖10.5~11.5%,葡萄糖8~10%,半乳糖1.1~1.3%,余量为葡萄糖醛酸;所述半纤维素的组成最优选包括:木糖78~80%,甘露糖11%,葡萄糖9%,半乳糖1.2%,余量为葡萄糖醛酸。

[0040] 在本发明中,所述马来酸酐与半纤维素的摩尔比优选为(2~6):1,更优选为(3~5):1,最优选为(3.5~4.5):1。

[0041] 在本发明中,所述无水氯化锂和N-溴代丁二酰亚胺作为催化剂。本发明对于所述催化剂的用量没有特殊限定,采用本领域技术人员熟知的催化剂的添加量即可;在本发明中,所述无水氯化锂的质量优选为半纤维素质量的0.5~2.5倍,更优选为1~2倍,最优选为1.3~1.7倍;在本发明中,所述N-溴代丁二酰亚胺的质量优选为半纤维素与马来酸酐质量总和的1~7%,更优选2~6%,最优选为3~5%。

[0042] 在本发明中,所述N,N-二甲基甲酰胺作为有机溶剂,为所述第一酯化反应提供反应环境;本发明对于所述有机溶剂的用量没有特殊限定,能够保证所述第一酯化反应顺利进行即可。

[0043] 在本发明中,在进行所述第一酯化反应前各物料的混合方式优选包括:将无水氯化锂溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,在80~90℃条件下向所得混合物料中加入半纤维素使其完全溶解,然后降温至45~55℃,向所得体系中加入N-溴代丁二酰亚胺(NBS)和马来酸酐。

[0044] 将各物料混合后,本发明在50~70℃条件下进行第一酯化反应,至体系酸值不变,得到半纤维素马来酸酯(HCMA)。在本发明中,所述第一酯化反应的温度优选为50~70℃,更优选为55~65℃,最优选为58~62℃。在本发明中,所述第一酯化反应的时间优选为至体系酸值不变;所述第一酯化反应结束时体系的酸值优选为58~198mgKOH/g,更优选为90~170mgKOH/g,最优选为100~150mgKOH/g。

[0045] 完成所述第一酯化反应后,本发明优选将所得反应至酸值不变体系用乙醇洗涤,将洗涤后得到的体系静置分层,然后进行沉淀,将沉淀所得固体进行真空干燥,得到半纤维素马来酸酯。

[0046] 本发明对于所述乙醇洗涤的次数没有特殊限定,优选为能够除去所得体系中未反应的原料即可。本发明对于所述静置分层的时间没有特殊限定,能够保证固液分离即可。本发明对于所述沉淀的方式没有特殊限定,采用本领域技术人员公知的沉淀方式即可,具体的如采用布氏漏斗抽滤分离。在本发明中,所述真空干燥的时间优选为18~28h,更优选为22~26h,最优选为24h;所述真空干燥的温度优选为35~45℃,更优选为38~42℃,最优选为40℃。

[0047] 得到半纤维素马来酸酯后,本发明将所述半纤维素马来酸酯与二羟甲基丙酸进行第二酯化反应,得到超支化半纤维素聚合物前驱体;优选具体包括:在对甲苯磺酸和N,N-二甲基甲酰胺存在条件下,将所述半纤维素马来酸酯与二羟甲基丙酸在120~140℃条件下进

行第二酯化反应,至体系酸值不变,得到超支化半纤维素聚合物前驱体(HPP1)。

[0048] 在本发明中,所述二羟甲基丙酸与半纤维素马来酸酯的摩尔比优选为(2~6):1,更优选为(3~5):1,最优选为(3.5~4.5):1。

[0049] 在本发明中,所述对甲苯磺酸作为催化剂;本发明对于所述催化剂用量的用量没有特殊的限定,采用本领域熟知的催化剂用量即可;在本发明中,所述催化剂用量优选为半纤维素马来酸酯与二羟甲基丙酸质量总和的1~7%,更优选为2~6%,最优选为3~5%。

[0050] 在本发明中,所述N,N-二甲基甲酰胺作为有机溶剂,为所述第二酯化反应提供反应环境;本发明对于所述有机溶剂的用量没有特殊限定,能够保证所述第二酯化反应顺利进行即可。

[0051] 在本发明中,在进行所述第二酯化反应前各物料的混合方式优选包括:在45~55℃条件下将半纤维素马来酸酯(HCMA)溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,向所得混合物料中加入对甲苯磺酸(P-TSA)和二羟甲基丙酸(DMPA)。

[0052] 将各物料混合后,本发明在120~140℃条件下进行第二酯化反应,至体系酸值不变,得到超支化半纤维素聚合物前驱体。在本发明中,所述第二酯化反应的温度为120~140℃,优选为125~135℃,最优选为130℃。在本发明中,所述第二酯化反应的时间优选为至体系酸值不变;所述第二酯化反应结束时体系的酸值优选为97~211mgKOH/g,更优选为140~205mgKOH/g,最优选为160~200mgKOH/g。

[0053] 完成所述第二酯化反应后,本发明优选将反应至酸值不变所得体系用乙醇洗涤,将洗涤后得到的体系静置分层,然后进行沉淀,将沉淀所得固体进行真空干燥,得到超支化半纤维素聚合物前驱体。

[0054] 本发明对于所述乙醇洗涤的次数没有特殊限定,优选为能够除去所得体系中未反应的原料即可。本发明对于所述静置分层的时间没有特殊限定,能够保证固液分离即可。本发明对于所述沉淀的方式没有特殊限定,采用本领域技术人员公知的沉淀方式即可,具体的如采用布氏漏斗抽滤分离。在本发明中,所述真空干燥的时间优选为18~28h,更优选为22~26h,最优选为24h;所述真空干燥的温度优选为35~45℃,更优选为38~42℃,最优选为40℃

[0055] 得到超支化半纤维素聚合物前驱体后,本发明将所述超支化半纤维素聚合物前驱体与二羟甲基丙酸进行第三酯化反应,得到具有式I所示结构的超支化半纤维素聚合物;优选具体包括:在对甲苯磺酸和N,N-二甲基甲酰胺存在条件下,将所述超支化半纤维素聚合物前驱体与二羟甲基丙酸在130~150℃条件下进行第三酯化反应,至体系酸值不变,得到具有式I所示结构的超支化半纤维素聚合物(HPP2)。

[0056] 在本发明中,所述二羟甲基丙酸与超支化半纤维素聚合物前驱体的摩尔比优选为(2~6):1,更优选为(3~5):1,最优选为(3.5~4.5):1。

[0057] 在本发明中,所述对甲苯磺酸作为催化剂;本发明对于所述催化剂用量的用量没有特殊的限定,采用本领域熟知的催化剂用量即可;在本发明中,所述催化剂用量优选为半纤维素马来酸酯与二羟甲基丙酸质量总和的1~7%,更优选为2~6%,最优选为3~5%。

[0058] 在本发明中,所述N,N-二甲基甲酰胺作为有机溶剂,为所述第三酯化反应提供反应环境;本发明对于所述有机溶剂的用量没有特殊限定,能够保证所述第三酯化反应顺利进行即可。

[0059] 在本发明中,在进行所述第三酯化反应前各物料的混合方式优选包括:在55~65℃下将超支化半纤维素聚合物前驱体(HPP1)溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,向所得混合物料中加入对甲苯磺酸(P-TSA)和二羟甲基丙酸(DMPA)。

[0060] 将各物料混合后,本发明优选在130~150℃条件下进行第三酯化反应,至体系酸值不变,得到具有式I所示结构的超支化半纤维素聚合物(HPP2)。在本发明中,所述第三酯化反应的温度优选为130~150℃,更优选为135~145℃,最优选为138~142℃。在本发明中,所述第三酯化反应的时间优选为至体系酸值不变;所述第三酯化反应结束时体系的酸值优选为138~279mgKOH/g,更优选为180~260mgKOH/g,最优选为210~250mgKOH/g。

[0061] 完成所述第三酯化反应后,本发明优选将反应至酸值不变所得体系用乙醇洗涤,将洗涤后得到的体系静置分层,然后进行沉淀,将沉淀所得固体进行真空干燥,得到具有式I所示结构的超支化半纤维素聚合物。

[0062] 本发明对于所述乙醇洗涤的次数没有特殊限定,优选为能够除去所得体系中未反应的原料即可。本发明对于所述静置分层的时间没有特殊限定,能够保证固液分离即可。本发明对于所述沉淀的方式没有特殊限定,采用本领域技术人员公知的沉淀方式即可,具体的如采用布氏漏斗抽滤分离。在本发明中,所述真空干燥的时间优选为18~28h,更优选为22~26h,最优选为24h;所述真空干燥的温度优选为35~45℃,更优选为38~42℃,最优选为40℃。

[0063] 本发明采用酸值来表征半纤维素马来酸酯、超支化半纤维素聚合物前驱体和超支化半纤维素聚合物中含有的羧基量,酸值反映了反应的程度;酸值越大表明反应的转化率越高,所得产品的取代度大;同时羧基含量多,产品的亲水性能增加,有利于吸附性能的提高。

[0064] 本发明提供了上述技术方案所述超支化半纤维素聚合物或上述技术方案所述制备方法制备得到的超支化半纤维素聚合物在吸附酸性染料中的应用。

[0065] 在本发明中,所述酸性染料优选包括甲基红染料、溴甲酚绿染料或溴酚蓝染料。在本发明中,所述超支化半纤维素聚合物吸附酸性染料的条件优选包括:吸附温度为30~70℃,pH值为5~9,离子强度为 $\leq 0.08\text{mol/L}$ 。

[0066] 在本发明中,超支化半纤维素聚合物对于染料的吸附是依靠所述超支化半纤维素聚合物的羟基、端羧基与酸性染料之间的氢键以及偶极键的吸引力。本发明提供的超支化半纤维素聚合物不但具有大量的端羧基,同时利用其自身的大量支化结构,有利于形成空间网状结构,对于酸性染料具有极好的吸附能力,对甲基红的吸附量可达到815mg/g,对溴甲酚绿的吸附量可达到655mg/g,对溴酚蓝的吸附量可达到905mg/g。

[0067] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明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。

[0068] 实施例1

[0069] (1) 首先将3.67g无水氯化锂完全溶解于20mLN,N-二甲基甲酰胺(DMF)中;升温至80℃,加入半纤维素(1.58g,0.035mol),待半纤维素完全溶解后降温至50℃,加入催化剂N-溴代丁二酰亚胺(NBS,0.38g)和马来酸酐(MA,6.86g,0.07mol),在50℃温度下反应至酸值

不变(酸值为58mgKOH/g),反应结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,用乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥22h,得到半纤维素马来酸酯(HCMA);

[0070] 其中,所述半纤维素组成为木糖75.23%,甘露糖11.98%,葡萄糖10.64%,半乳糖1.36%,余量为葡萄糖醛酸;

[0071] (2)在50℃条件下将所述半纤维素马来酸酯(HCMA,4.29g,0.01mol)完全溶解于30mL DMF中;加入对甲苯磺酸催化剂(P-TSA,0.35g);加入二羟甲基丙酸(DMPA,2.68g,0.02mol),在120℃条件下反应至酸值不变(酸值为97mgKOH/g),反应结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥28h,得到超支化半纤维素聚合物前驱体(HPP1);

[0072] (3)在60℃条件下将所述超支化半纤维素聚合物前驱体(HPP1,6.59g,0.01mol)完全溶解于30mL DMF中;加入0.46g催化剂对甲苯磺酸;加入二羟甲基丙酸(2.68g,0.02mol);在130℃条件下反应至酸值不变(酸值为138mgKOH/g)结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,用乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥22h,得到聚合度为60~130、取代度为0.58的超支化半纤维素聚合物HPP2;

[0073] (4)将所得超支化半纤维素聚合物分别加入到甲基红染料、溴甲酚绿染料和溴酚蓝染料中,在吸附温度为30℃、pH值为5、离子强度为0.02mol/L的吸附条件下,搅拌60分钟,测定超支化半纤维素聚合物对酸性染料甲基红、溴甲酚绿、溴酚蓝的吸附量。

[0074] 采用紫外分光光度计法测定超支化半纤维素聚合物的吸附量:配制浓度为100ppm的甲基红染料、溴甲酚绿染料及溴酚蓝染料,测定经本发明制备的超支化半纤维素聚合物吸附后,染料溶液中残留的染料量,计算染料溶液中减少的染料量来表示吸附量大小。

[0075] 实施例2

[0076] (1)首先将3.67g无水氯化锂完全溶解于20mL N,N-二甲基甲酰胺中;升温至80℃,加入0.035mol半纤维素,待半纤维素完全溶解后降温至50℃,加入0.51g N-溴代丁二酰亚胺和0.105mol马来酸酐,在50℃温度下反应至酸值不变(酸值为81mgKOH/g),反应结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,用乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥22h,得到半纤维素马来酸酯(HCMA);

[0077] 其中,所述半纤维素组成为木糖78.14%,甘露糖11.67%,葡萄糖8.11%,半乳糖1.32%,余量为葡萄糖醛酸;

[0078] (2)在50℃条件下将0.01mol所述半纤维素马来酸酯完全溶解于30mL N,N-二甲基甲酰胺中;加入0.42g对甲苯磺酸;加入0.03mol二羟甲基丙酸,在120℃条件下反应至酸值不变(酸值为128mgKOH/g),反应结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥27h,得到超支化半纤维素聚合物前驱体(HPP1);

[0079] (3)在60℃条件下将0.01mol所述超支化半纤维素聚合物前驱体完全溶解于30mL N,N-二甲基甲酰胺中;加入0.53g对甲苯磺酸;加入0.03mol二羟甲基丙酸;在130℃条件下反应至酸值不变(酸值为177mgKOH/g)结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,用乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥22h,得到聚合度为60~130、取代度为0.67的超支化半纤维素聚合物HPP2;

[0080] (4)将所得超支化半纤维素聚合物分别加入到甲基红染料、溴甲酚绿染料和溴酚蓝染料中,在吸附温度为30℃、pH值为6、离子强度为0.04mol/L的吸附条件下,搅拌60分钟,

测定超支化半纤维素聚合物对酸性染料甲基红、溴甲酚绿、溴酚蓝的吸附量。

[0081] 实施例3

[0082] (1) 首先将3.67g无水氯化锂完全溶解于20mLN,N-二甲基甲酰胺中;升温至80℃,加入0.035mol半纤维素,待半纤维素完全溶解后降温至60℃,加入0.65gN-溴代丁二酰亚胺和0.14mol马来酸酐,在60℃温度下反应至酸值不变(酸值为106mgKOH/g),反应结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,用乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥23h,得到半纤维素马来酸酯(HCMA);

[0083] 其中,所述半纤维素组成为木糖80.01%,甘露糖11.43%,葡萄糖6.53%,半乳糖1.29%,余量为葡萄糖醛酸;

[0084] (2) 在50℃条件下将0.01mol所述半纤维素马来酸酯完全溶解于30mL N,N-二甲基甲酰胺中;加入0.48g对甲苯磺酸;加入0.04mol二羟甲基丙酸,在130℃条件下反应至酸值不变(酸值为166mgKOH/g),反应结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥23h,得到超支化半纤维素聚合物前驱体(HPP1);

[0085] (3) 在60℃条件下将0.01mol所述超支化半纤维素聚合物前驱体完全溶解于30mLN,N-二甲基甲酰胺中;加入0.60g对甲苯磺酸;加入0.04mol二羟甲基丙酸;在140℃条件下反应至酸值不变(酸值为212mgKOH/g)结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,用乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥23h,得到聚合度为60~130、取代度为0.72的超支化半纤维素聚合物HPP2;

[0086] (4) 将所得超支化半纤维素聚合物分别加入到甲基红染料、溴甲酚绿染料和溴酚蓝染料中,在吸附温度为30℃、pH值为7、离子强度为0.06mol/L的吸附条件下,搅拌60分钟,测定超支化半纤维素聚合物对酸性染料甲基红、溴甲酚绿、溴酚蓝的吸附量。

[0087] 实施例4

[0088] (1) 首先将3.67g无水氯化锂完全溶解于20mLN,N-二甲基甲酰胺中;升温至80℃,加入0.035mol半纤维素,待半纤维素完全溶解后降温至60℃,加入0.79g N-溴代丁二酰亚胺和0.175mol马来酸酐,在60℃温度下反应至酸值不变(酸值为149mgKOH/g),反应结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,用乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥25h,得到半纤维素马来酸酯(HCMA);

[0089] 其中,所述半纤维素组成为木糖80.63%,甘露糖11.16%,葡萄糖6.26%,半乳糖1.22%,余量为葡萄糖醛酸;

[0090] (2) 在50℃条件下将0.01mol所述半纤维素马来酸酯完全溶解于30mL N,N-二甲基甲酰胺中;加入0.55g对甲苯磺酸;加入0.05mol二羟甲基丙酸,在130℃条件下反应至酸值不变(酸值为198mgKOH/g),反应结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥26h,得到超支化半纤维素聚合物前驱体(HPP1);

[0091] (3) 在60℃条件下将0.01mol所述超支化半纤维素聚合物前驱体完全溶解于30mLN,N-二甲基甲酰胺中;加入0.66g对甲苯磺酸;加入0.05mol二羟甲基丙酸;在140℃条件下反应至酸值不变(酸值为245mgKOH/g)结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,用乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥24h,得到聚合度为60~130、取代度为0.80的超支化半纤维素聚合物HPP2;

[0092] (4) 将所得超支化半纤维素聚合物分别加入到甲基红染料、溴甲酚绿染料和溴酚

蓝染料中,在吸附温度为60℃、pH值为8、离子强度为0.08mol/L的吸附条件下,搅拌60分钟,测定超支化半纤维素聚合物对酸性染料甲基红、溴甲酚绿、溴酚蓝的吸附量。

[0093] 实施例5

[0094] (1) 首先将3.67g无水氯化锂完全溶解于20mLN,N-二甲基甲酰胺中;升温至80℃,加入0.035mol半纤维素,待半纤维素完全溶解后降温至70℃,加入0.93gN-溴代丁二酰亚胺和0.21mol马来酸酐,在70℃温度下反应至酸值不变(酸值为198mgKOH/g),反应结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,用乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥24h,得到半纤维素马来酸酯(HCMA);

[0095] 其中,所述半纤维素组成为木糖82.03%,甘露糖10.02%,葡萄糖6.11%,半乳糖1.16%,余量为葡萄糖醛酸;

[0096] (2) 在50℃条件下将0.01mol所述半纤维素马来酸酯完全溶解于30mL N,N-二甲基甲酰胺中;加入0.62g对甲苯磺酸;加入0.06mol二羟甲基丙酸,在140℃条件下反应至酸值不变(酸值为211mgKOH/g),反应结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥23h,得到超支化半纤维素聚合物前驱体(HPP1);

[0097] (3) 在60℃条件下将0.01mol所述超支化半纤维素聚合物前驱体完全溶解于30mLN,N-二甲基甲酰胺中;加入0.73g对甲苯磺酸;加入0.06mol二羟甲基丙酸;在150℃条件下反应至酸值不变(酸值为279mgKOH/g)结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,用乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥22h,得到聚合度为60~130、取代度为0.76的超支化半纤维素聚合物HPP2;

[0098] (4) 将所得超支化半纤维素聚合物分别加入到甲基红染料、溴甲酚绿染料和溴酚蓝染料中,在吸附温度为70℃、pH值为9、离子强度为0mol/L的吸附条件下,搅拌60分钟,测定超支化半纤维素聚合物对酸性染料甲基红、溴甲酚绿、溴酚蓝的吸附量。

[0099] 对照例1

[0100] (1) 首先将3.67g无水氯化锂完全溶解于20mLN,N-二甲基甲酰胺中;升温至80℃,加入0.035mol半纤维素,待半纤维素完全溶解后降温至60℃,加入0.34gN-溴代丁二酰亚胺和0.05mol马来酸酐,在60℃温度下反应至酸值不变(酸值为42mgKOH/g),反应结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,用乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥25h,得到半纤维素马来酸酯(HCMA);

[0101] 其中,所述半仙纤维素组成为木糖79.42%,甘露糖11.50%,葡萄糖7.01%,半乳糖1.29%,余量为葡萄糖醛酸;

[0102] (2) 在50℃条件下将0.01mol所述半纤维素马来酸酯完全溶解于30mL N,N-二甲基甲酰胺中;加入0.33g对甲苯磺酸;加入0.01mol二羟甲基丙酸,在130℃条件下反应至酸值不变(酸值为88mgKOH/g),反应结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥26h,得到超支化半纤维素聚合物前驱体(HPP1);

[0103] (3) 在60℃条件下将0.01mol所述超支化半纤维素聚合物前驱体完全溶解于30mLN,N-二甲基甲酰胺中;加入0.25g对甲苯磺酸;加入0.01mol二羟甲基丙酸;在130℃条件下反应至酸值不变(酸值为109mgKOH/g)结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,用乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥22h,得到聚合度为60~130、取代度为0.42的超支化半纤维素聚合物HPP2;

[0104] (4) 将所得超支化半纤维素聚合物分别加入到甲基红染料、溴甲酚绿染料和溴酚蓝染料中,在吸附温度为30℃、pH值为5、离子强度为0.02mol/L的吸附条件下,搅拌60分钟,测定超支化半纤维素聚合物对酸性染料甲基红、溴甲酚绿、溴酚蓝的吸附量。

[0105] 对照例2

[0106] (1) 首先将3.67g无水氯化锂完全溶解于20mLN,N-二甲基甲酰胺中;升温至80℃,加入0.035mol半纤维素,待半纤维素完全溶解后降温至50℃,加入0.98g N-溴代丁二酰亚胺和0.245mol马来酸酐,在60℃温度下反应至酸值不变(酸值为97mgKOH/g),反应结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,用乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥24h,得到半纤维素马来酸酯(HCMA);

[0107] 其中,所述半纤维素组成为木糖82.28%,甘露糖10.01%,葡萄糖6.04%,半乳糖0.95%,余量为葡萄糖醛酸;

[0108] (2) 在50℃条件下将0.01mol所述半纤维素马来酸酯完全溶解于30mL N,N-二甲基甲酰胺中;加入0.75g对甲苯磺酸;加入0.07mol二羟甲基丙酸,在130℃条件下反应至酸值不变(酸值为113mgKOH/g),反应结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥22h,得到超支化半纤维素聚合物前驱体(HPP1);

[0109] (3) 在60℃条件下将0.01mol所述超支化半纤维素聚合物前驱体完全溶解于30mLN,N-二甲基甲酰胺中;加入0.86g对甲苯磺酸;加入0.07mol二羟甲基丙酸;在135℃条件下反应至酸值不变(酸值为126mgKOH/g)结束;将所得体系依次进行冷却至室温,静置,用乙醇洗涤、沉淀、抽滤、真空干燥22h,得到聚合度为60~130、取代度为0.47的超支化半纤维素聚合物HPP2;

[0110] (4) 将所得超支化半纤维素聚合物分别加入到甲基红染料、溴甲酚绿染料和溴酚蓝染料中,在吸附温度为30℃、pH值为5、离子强度为0.02mol/L的吸附条件下,搅拌60分钟,测定超支化半纤维素聚合物对酸性染料甲基红、溴甲酚绿、溴酚蓝的吸附量。

[0111] 实施例2~5和对照例1~2制备的超支化半纤维素聚合物的酸值、取代度和超支化半纤维素聚合物对甲基红染料、溴甲酚绿染料和溴酚蓝染料的吸附量如表1所示。

[0112] 表1超支化半纤维素聚合物的酸值、取代度和超支化半纤维素聚合物对甲基红染料、溴甲酚绿染料和溴酚蓝染料的吸附量

[0113]

实施例	酸值 (mgKOH/g)	取代度	对甲基红染料 的吸附量 (mg/g)	对溴甲酚绿染 料的吸附量 (mg/g)	对溴酚蓝染料 的吸附量 (mg/g)
实施例 1	138	0.58	720	515	825
实施例 2	177	0.67	750	550	875
实施例 3	212	0.72	805	625	885
实施例 4	245	0.80	825	675	912
实施例 5	279	0.76	815	655	905
对照例 1	109	0.42	445	285	425
对照例 2	126	0.47	460	305	480

[0114] 由表1可知,对照例制备得到的超支化半纤维素聚合物的酸值为109~126mgKOH/g,取代度为0.42~0.47,对甲基红、溴甲酚绿和溴酚蓝染料的吸附量分别为445~460mg/g、285~305mg/g和425~480mg/g。而本发明实施例1~5制备得到的超支化半纤维素聚合物的酸值为138~279mgKOH/g,取代度为0.58~0.80,对甲基红染料的吸附量为720~825mg/g,对溴甲酚绿染料的吸附量为515~675mg/g,对溴酚蓝染料的吸附量为825~912mg/g。表明本发明提供的超支化半纤维素聚合物的聚合度高,酸值高,对于酸性染料具有极好的吸附效果。

[0115] 图1为超支化半纤维素聚合物对于酸性染料的吸附机理示意图。本发明提供的超支化半纤维素聚合物具有大量的端羧基,亲水性好,利用其羟基、端羧基与酸性染料端羧基之间的氢键以及偶极键的吸引力达到吸附酸性染料的目的;同时,本发明提供的超支化半纤维素聚合物还具有大量的支化结构,会形成空间网状结构,大大提高了对于酸性染料的吸附能力。

[0116] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

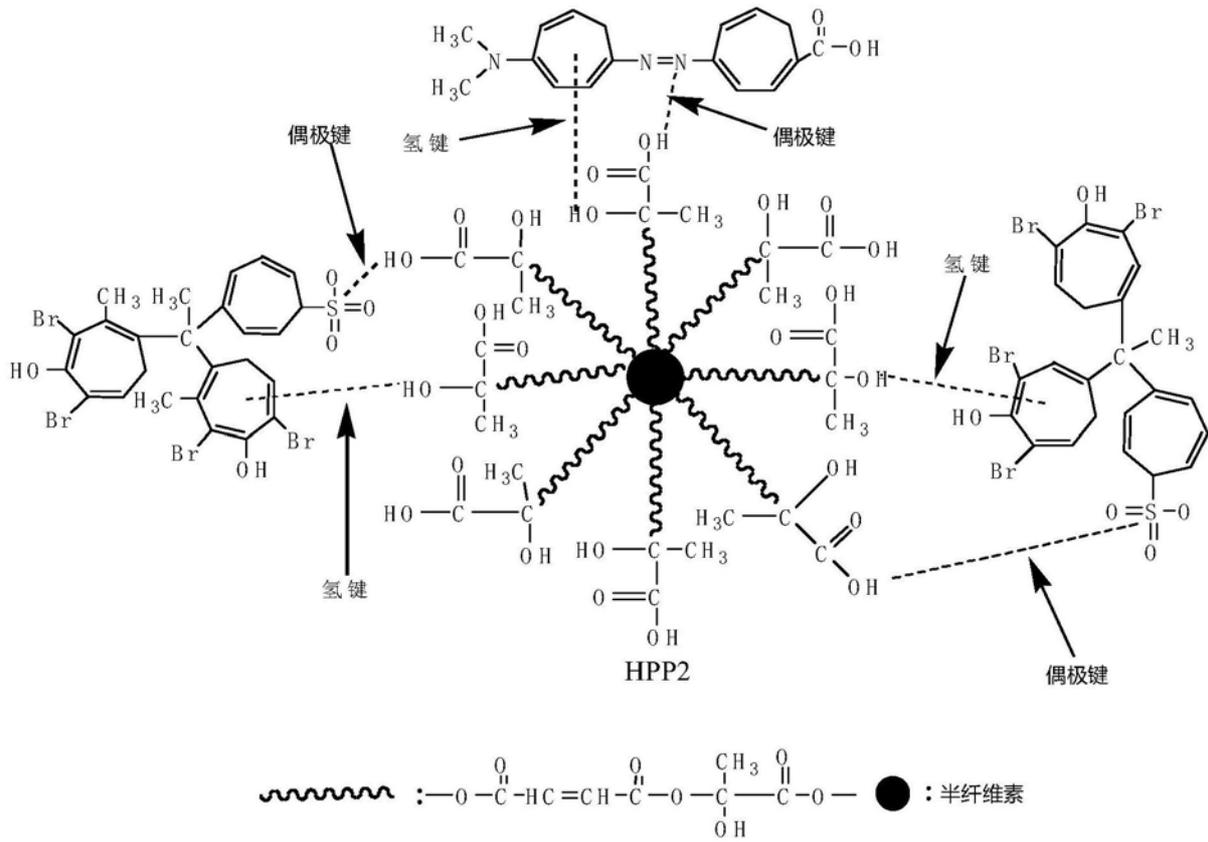


图1