



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103537263 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201310444860. X

WO 2009105881 A1, 2009. 09. 03,

(22) 申请日 2013. 09. 26

CN 103209606 A, 2013. 07. 17,

(73) 专利权人 湖南中烟工业有限责任公司

审查员 程三飞

地址 410007 湖南省长沙市雨花区万家丽中路三段 188 号

(72) 发明人 银董红 黄嘉若 文建辉 秦亮生
成乐为

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 魏娟

(51) Int. Cl.

B01J 20/22(2006. 01)

B01J 20/30(2006. 01)

C01B 31/04(2006. 01)

A24D 3/14(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1709171 A, 2005. 12. 21,

权利要求书2页 说明书12页 附图1页

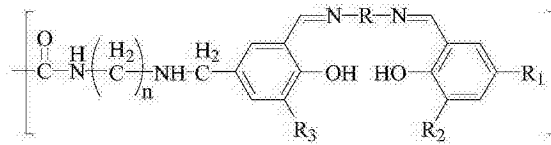
(54) 发明名称

一种氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开一种氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物及其制备方法和应用, 制备方法是将鳞片石墨采用改进 Hummers 法氧化后, 和脂肪烃二胺进行酰胺化反应, 再接枝 Schiff 碱, 即得; 该制备方法过程简单, 易操作, 可工业化生产; 制得的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物对烟气中的重金属具有吸附容量大, 吸附能力强的特点, 添加少量在卷烟滤棒中就可达到有效选择性降低卷烟主流烟气中重金属释放量的效果。

1. 一种氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物,其特征在於,由氧化石墨表面接枝具有式 1 结构的基团构成;



式 1

其中, n 为 2 ~ 4;



R₁、R₂和 R₃各自独立地选自氢原子、甲基或叔丁基中一种。

2. 如权利要求 1 所述的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物,其特征在於,R₁和 R₂为相同取代基团。

3. 如权利要求 1 所述的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物,其特征在於,所述的氧化石墨是由改进 Hummers 法氧化鳞片石墨制得。

4. 如权利要求 3 所述的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物,其特征在於,所述的改进 Hummers 法氧化鳞片石墨是将鳞片石墨分散在硫酸溶液中,先用鳞片石墨质量 3 ~ 4 倍的 KMnO₄在不大于 5℃的条件下氧化 1 ~ 2h 后,升温到 30 ~ 40℃继续氧化 1.5 ~ 2.5h,再用双氧水溶液在 90 ~ 100℃进一步氧化,直到反应液变成金黄色。

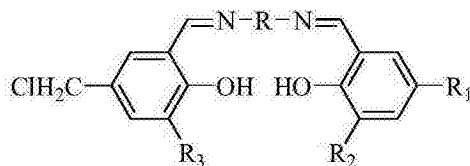
5. 一种如权利要求 1 ~ 4 任一项所述的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物的应用,其特征在於,将所述的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物作为吸附剂添加在卷烟滤棒中应用于选择性降低卷烟主流烟气中重金属 Cd、Pb 和 Cr 的释放量。

6. 如权利要求 5 所述的应用,其特征在於,所述的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物在卷烟滤棒中的添加量为 1 ~ 10mg/支。

7. 如权利要求 6 所述的应用,其特征在於,所述的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物在卷烟滤棒中的添加量为 2 ~ 6mg/支。

8. 如权利要求 5 所述的应用,其特征在於,所述的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物添加在卷烟二元复合滤棒的靠近烟丝段,或者三元复合滤棒的中间段。

9. 一种如权利要求 1 ~ 4 任一项所述的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物的制备方法,其特征在於,将鳞片石墨采用改进 hummers 法氧化成表面含羧基的氧化石墨,再将含羧基的氧化石墨和脂肪烃二胺进行酰胺化反应,得到氧化石墨表面接枝氨基化合物;所得氧化石墨表面接枝氨基化合物和具有式 2 结构的 Schiff 碱发生取代反应,即得;所述的脂肪烃二胺包括乙二胺、1,3-丙二胺或 1,4-丁二胺;

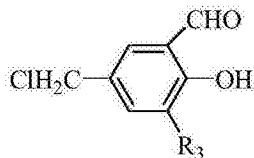


式 2

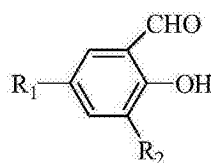
R 为  取代基团中一种；

R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢原子、甲基或叔丁基中一种。

10. 如权利要求 9 所述的制备方法,其特征在于,所述的 Schiff 碱是由乙二胺、1, 2- 环己二胺或邻苯二胺先与具有式 4 结构的 3, 5- 二取代基水杨醛进行胺醛缩合反应,再与具有式 3 结构的 5- 氯甲基 -3- 取代基水杨醛进行胺醛缩合反应得到；



式 3



式 4

R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢原子、甲基或叔丁基中一种。

11. 如权利要求 10 所述的制备方法,其特征在于,所述的 R_1 和 R_2 为相同取代基。

一种氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氧化石墨表面接枝 Schiff 碱高分子化合物及其制备方法和应用,属于新型卷烟降焦和降重金属吸附材料领域。

背景技术

[0002] 卷烟烟气中的重金属主要来源于烟草本身,而烟草中的重金属元素主要来源于烟草种植环境中含有重金属污染的土壤、水和空气等。烟草中的铅、砷、镉、铬、汞等重金属元素能以气溶胶或金属氧化物的形式通过烟气进入人体,在形成累积后,可能给人体造成伤害。研究发现一支卷烟的烟气中,最容易被吸收的重金属是镉。对于烟草中重金属含量的控制,目前主要采用两种思路,一方面是对烟叶产地环境重金属的有效控制,研究的重点集中在烟叶品种筛选和生物技术方面。产烟区土壤中重金属的含量及存在形态直接影响着烟叶对重金属的吸收率,一般土壤中可溶性重金属的含量越高,烟叶对重金属的吸收率也越高,其吸收率受到土壤 pH、粘粒、有机质和阳离子代换量等因素的影响。另一方面是在卷烟生产过程中采用一些技术来降低主流烟气中重金属含量,研究的重点集中在滤嘴吸附截留技术。一般认为滤嘴可吸附烟气中的重金属颗粒物,减少其对人体的危害。现在已研制出活性炭滤嘴及其它一些效果较好的新型复合滤嘴,对有毒有害的微量元素(镉、镍、砷)及有机化合物等具有吸附作用,有研究结果表明活性炭滤嘴对 Cd、Ni 和 As 的吸附能力分别为醋酸纤维滤嘴的 4.25、3.58 和 1.61 倍,吸附效果明显增强。醋酸纤维与黄芩制备的复合滤嘴,能有效减少香烟主流烟气中镉和铅的诱变物,对于减少吸烟者吸入重金属铅、镉的累积接触剂量与在肺内沉积具有积极意义。此外,含壳聚糖的活性炭复合滤嘴对烟气中的重金属和其他有害物质有着更强的选择吸收能力。周国俊等的研究结果表明,将叶绿素铜和叶绿酸钠中的一种或者两种加入到醋酸甘油三酯,喷洒到丝束中,或者制备成 40-80 目颗粒添加到嘴棒中,能够有效截留重金属。王莹等的研究表明,碳纳米管对 Cd、Pb 等重金属有比较强的选择性吸附作用。但是现有技术中的这些重金属吸附剂的添加量大,且吸附效果不明显。

发明内容

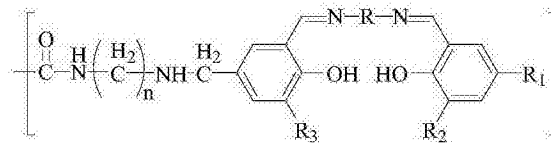
[0003] 本发明针对现有技术中的重金属吸附剂的存在添加量大,且吸附效果不明显的缺陷,目的是在于提供一种对卷烟烟气中重金属具有吸附容量大、吸附作用强的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物。

[0004] 本发明的第二个目的是在于提供一种所述的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物的应用,将少量氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物添加在卷烟滤棒中,就可达到有效选择性降低卷烟烟气中的重金属释放量的作用。

[0005] 本发明的第三个目的是在于提供一种过程简单、易操作制备所述的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物的方法,该方法有利于工业化生产。

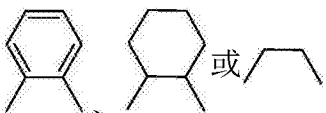
[0006] 本发明提供了一种氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物,该化合物是由氧化石墨表面接枝具有式 1 结构的基团构成;

[0007]



式 1

[0008] 其中, n 为 2 ~ 4;

[0009] R 为  取代基团中一种;

[0010] R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢原子、甲基或叔丁基中一种。

[0011] 优选的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物, R_1 和 R_2 为相同取代基团。

[0012] 所述的氧化石墨是由改进 Hummers 法氧化鳞片石墨制得。

[0013] 所述的改进 Hummers 法氧化鳞片石墨是将鳞片石墨分散在硫酸溶液中,先用鳞片石墨质量 3 ~ 4 倍的 $KMnO_4$ 在不大于 $5^\circ C$ 的条件下氧化 1 ~ 2h 后,升温到 $30 \sim 40^\circ C$ 继续氧化 1.5 ~ 2.5h,再用双氧水溶液在 $90 \sim 100^\circ C$ 进一步氧化,直到反应液变成金黄色。

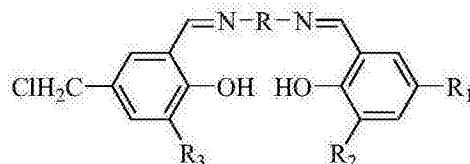
[0014] 本发明还提供了一种所述的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物的应用,该应用是将所述的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物作为吸附剂添加在卷烟滤棒中应用于选择性降低卷烟主流烟气中重金属的释放量。

[0015] 所述的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物在卷烟滤棒中的添加量为 1 ~ 10mg/支;优选为 2 ~ 6mg/支。

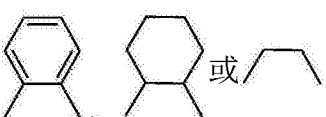
[0016] 所述的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物添加在卷烟二元复合滤棒的靠近烟丝段,或者三元复合滤棒的中间段。

[0017] 本发明还提供了一种所述的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物的制备方法,该制备方法是,将鳞片石墨采用改进 hummers 法氧化成表面含羧基的氧化石墨,再将含羧基的氧化石墨和脂肪烃二胺进行酰胺化反应,得到氧化石墨表面接枝氨基化合物;所得氧化石墨表面接枝氨基化合物和具有式 2 结构的 Schiff 碱发生取代反应,即得;所述的脂肪烃二胺包括乙二胺、1,3-丙二胺或 1,4-丁二胺;

[0018]



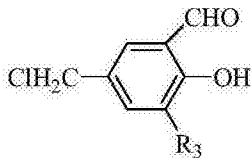
式 2

[0019] R 为  取代基团中一种;

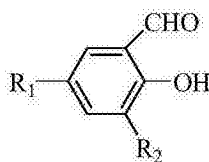
[0020] R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢原子、甲基或叔丁基中一种。

[0021] 所述的 Schiff 碱是由乙二胺、环己二胺或邻苯二胺先与具有式 4 结构的 3,5-二取代基水杨醛进行胺醛缩合反应,再与具有式 3 结构的 5-氯甲基-3-取代基水杨醛进行胺醛缩合反应得到;

[0022]



式 3



式 4

[0023] R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢原子、甲基或叔丁基中一种。

[0024] 所述的制备方法,优选的 3,5-二取代基水杨醛, R_1 和 R_2 为相同取代基。

[0025] 所述的制备方法,改进 hummers 法氧化鳞片石墨制成的氧化石墨,其表面均匀分布丰富的羧基。

[0026] 本发明的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物的制备方法包括以下步骤:

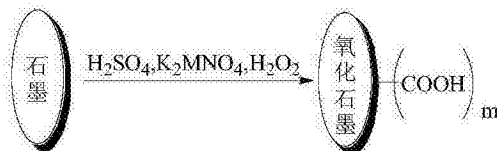
[0027] (1)改进的 hummers 法制备氧化石墨:

[0028] 将天然鳞片石墨置于浓硫酸中,先用高锰酸钾(与石墨质量比为 3 ~ 4:1)在不大于 5℃的条件下,搅拌氧化反应 60 ~ 120min,再升温到 30 ~ 40℃氧化 1.5 ~ 2.5h,直到溶液变成紫绿色;再加入双氧水溶液在 90 ~ 100℃进行进一步氧化反应,直到反应液变成金黄色,用盐酸洗涤,再水洗至中性,干燥,获得表面含有大量羧基的片状氧化石墨;

[0029] 双氧水溶液的加入量以质量百分比浓度为 30%的双氧水相对石墨的加入量为 3 ~ 5mL/1g 计量;

[0030] 合成路线如下:

[0031]



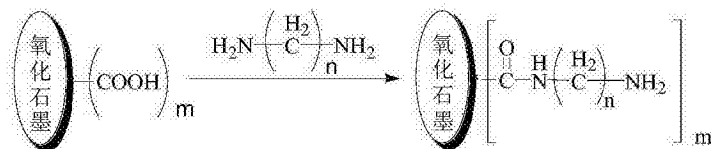
[0032] m 为氧化石墨表面的羧基数目;

[0033] (2)酰胺化制备氧化石墨表面接枝氨基化合物:

[0034] 将步骤(1)所得的含羧基氧化石墨与脂肪烃二胺在 60℃下,搅拌回流反应 6 小时后,稀释,过滤,用无水乙醇洗涤,干燥,得到氧化石墨表面接枝氨基化合物:

[0035] 合成路线如下:

[0036]



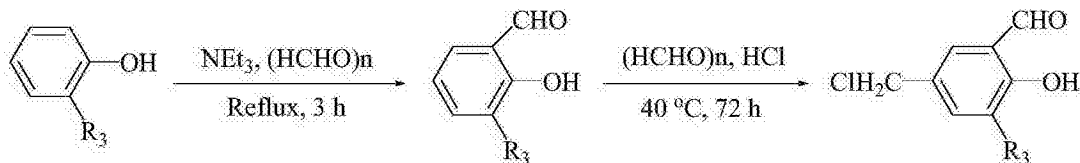
[0037] n 为 2 ~ 4 ;

[0038] (3) 合成 Schiff 碱 :

[0039] a、合成 5- 氯甲基 -3- 取代水杨醛 :

[0040] 由格氏试剂处理过的 2- 取代苯酚与多聚甲醛在三乙胺中回流反应 3h, 制备 3- 取代水杨醛, 然后以制备的 3- 取代水杨醛为原料, 在四丁基溴化铵催化下, 由 3- 取代水杨醛和多聚甲醛的盐酸溶液在 40°C 反应 72h, 制备 5- 氯甲基 -3- 取代水杨醛, 合成路线如下 :

[0041]

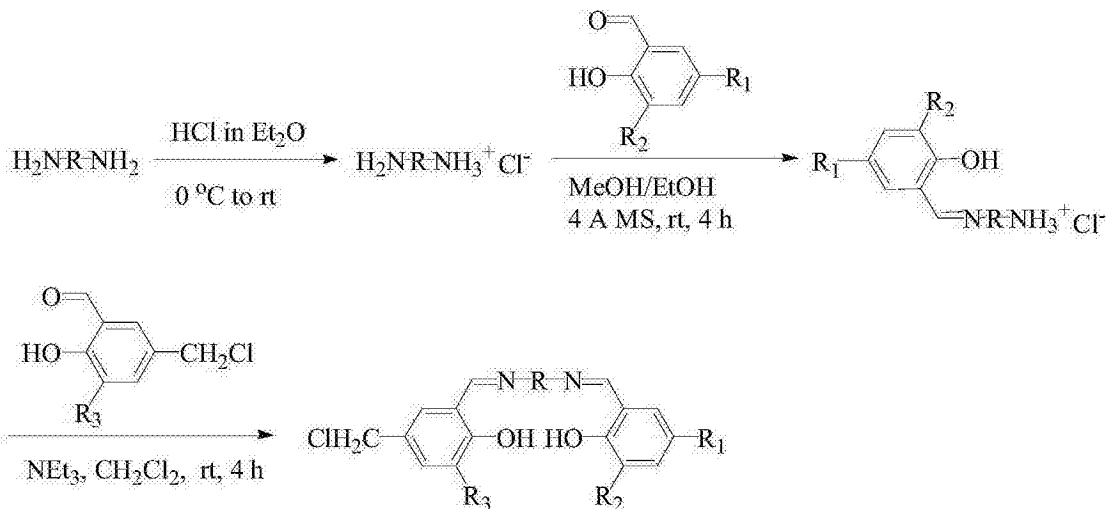


[0042] R₃选自氢原子、甲基或叔丁基中一种 ;

[0043] b、合成 Schiff 碱 :

[0044] 加入盐酸将二胺一端氨基保护后, 先与 3, 5- 二取代基水杨在室温下胺醛缩合反应 4h, 再与 5- 氯甲基 -3- 取代基水杨醛胺醛缩合反应 4h, 制备得到含有 5- 氯甲基型 Schiff 碱, 合成路线如下 :

[0045]



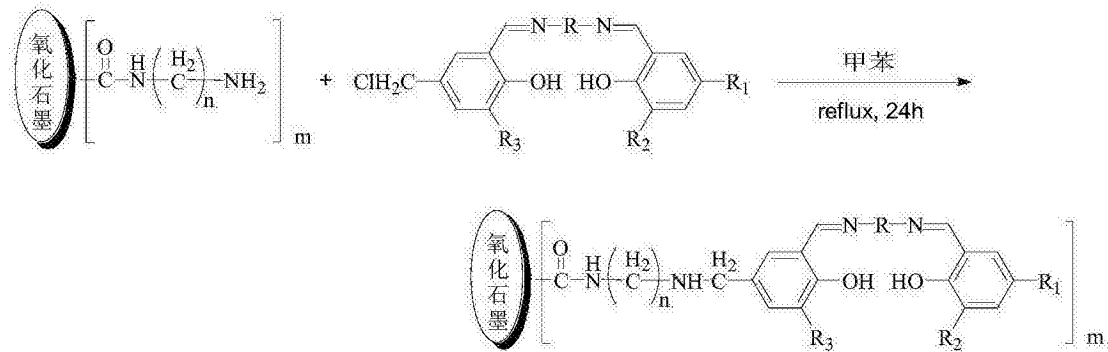
[0046] R₁和 R₂各自独立地选自氢原子、甲基或叔丁基中一种 ;

[0047] R 为 取代基团中一种 ;

[0048] (4) 取代反应制备氧化石墨表面接枝 Schiff 碱高分子化合物 :

[0049] 将步骤(2)所得的氧化石墨表面接枝氨基化合物和步骤(3)合成的 Schiff 碱, 在氮气保护下, 在甲苯中回流 24 小时后, 过滤, 用无水乙醚洗涤, 然后用二氯甲烷索提 24h, 干燥, 得到氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物 ;

[0050]



[0051] 本发明的有益效果：本发明首次合成了一种带氯甲基的双 Schiff 碱，并通过脂肪二胺接枝到氧化石墨表面，合成了一种氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物，该化合物添加在卷烟滤棒中能有效降低卷烟主流烟气中的重金属释放量。本发明首先通过改进 hummers 法制备氧化石墨，使氧化石墨的表面均匀分布更多的羧基；再通过脂肪二胺引入 Schiff 碱，引入的 Schiff 碱对重金属具有很好地螯合作用，并且脂肪二胺上的氮原子及生成的酰胺基团本身也是供电子体，对重金属有一定的配位作用，同时也可以和 Schiff 碱之间产生协同配位吸附重金属的作用，进一步增加了氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物吸附重金属的能力。因此本发明的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物具有吸附金属能力强，吸附量大的特点，只需要在卷烟滤棒中添加少量就可以起到很好的降低卷烟主流烟气中重金属的效果；特别适用于对 Cd、Pb 和 Cr 的吸附；大量实验证明：将本发明的氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物以 5mg/支添加在卷烟中，Cd 的降低率可达 25.2%，Pb 的降低率可达 15.3%；Cr 的降低率可达 23.1%。此外，该聚酰胺-胺型树枝状高分子负载 Schiff 碱化合物为高分子固体物，使用安全，且制备过程简单，易于工业化生产。

附图说明

[0052] 【图 1】为本发明实施例 1 制得的氧化石墨和氧化石墨表面接枝乙二胺化合物及氧化石墨表面接枝 Schiff 碱化合物的红外光谱图对比图：a 为氧化石墨，b 为氧化石墨表面接枝乙二胺化合物；c 为氧化石墨表面接枝 Schiff 碱。

具体实施方式

[0053] 以下实施例旨在进一步说明本发明，而不是对本发明保护范围的限定。

[0054] 实施例 1

[0055] (1) 氧化石墨的制备

[0056] 氧化石墨的制备采用改进 hummers 法，由天然鳞片石墨反应制备氧化石墨。在冰水浴中放入 1000mL 三口烧瓶，加入 110mL 浓 H_2SO_4 ，开启磁力搅拌器搅拌，将温度降至 $0^\circ C$ 左右。加入 100 目鳞片状石墨 5g，再加入 2.5g $NaNO_3$ ，然后缓慢加入 15g $KMnO_4$ ，整个过程中保持体系温度低于 $5^\circ C$ ，继续搅拌反应 90min，反应体系慢慢的变成浓稠的紫绿色糊状。然后，将冰水浴换成温水浴，搅拌下将温度控制在 $35^\circ C$ ，让其反应 120min，溶液呈紫绿色。缓慢加入 220mL 去离子水，加热保持温度 $95^\circ C$ 左右 30min，缓慢加入 20mL (30%) 双氧水，此时反应液变成金黄色。过滤，用 10% 的盐酸反复洗涤直至 $BaCl_2$ 检测无白色沉淀生成，说明没有

SO_4^{2-} 的存在,用去离子水多次离心洗涤接近中性,所得样品在 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 温度下烘干,即得到氧化石墨。并进行了红外表征(见附图 1(a)),FT-IR(KBr):3390, 1735, 1616, 1380, 1224, 1050, 830, 580cm^{-1} 。附图 1a 中结果表明,在 1735cm^{-1} 处出现了属于氧化石墨表面羧基 $-\text{COOH}$ 中的羰基的特征吸收峰,在 3390cm^{-1} 处出现 $-\text{COOH}$ 中羟基的较大的宽峰,证实了氧化石墨表面存在大量羧基。

[0057] (2) 氨基功能化氧化石墨的制备

[0058] 向 500mL 烧瓶中加入氧化石墨 (0.5g),N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂 150mL;超声分散 30 分钟,将混合液在室温下搅拌 1 小时,然后加入乙二胺 300mL,继续超声 15 分钟,室温下搅拌 1h,升温至 60°C ,搅拌回流 6h 后停止反应,用无水乙醇(500mL)稀释后过滤,并用无水乙醇反复洗涤未反应的二胺, 50°C 真空干燥,得到黑色的氨基功能化氧化石墨,并进行了红外表征(见附图 1(b)),FT-IR(KBr):3420, 3190, 2920, 2820, 1657, 1560, 1224, 1150, 968, 868, 571cm^{-1} 。附图 1b 中结果表明,与氧化石墨(附图 1a)相比,谱图中 1735cm^{-1} 和 3390cm^{-1} 处属于 $-\text{COOH}$ 的特征峰消失,而在 1657cm^{-1} 处形成了新的 $\text{CO}-\text{NH}$ 的酰胺基特征峰,证明氧化石墨表面羧基已与乙二胺的氨基($-\text{NH}_2$)反应形成了酰胺,在 3420cm^{-1} 左右产生了 $-\text{NH}_2$ 的特征峰,因此,附图 1b 说明氧化石墨表面已成功接枝了乙二胺。

[0059] (3) 合成 5-氯甲基-3-叔丁基水杨醛

[0060] 在 500mL 三口瓶中加入镁粉 (2.4g, 0.10mol) 和 50mL 无水乙醚,在搅拌下于 1h 内滴加溴乙烷 (0.10mol, 9mL),滴加完毕后慢慢升温回流 1h,待镁粉充分反应后恢复到室温,得到格氏试剂 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ 。将 2-叔丁基苯酚 (0.10mol) 溶于 60mL 四氢呋喃中,在室温下于 1h 内滴加入刚制备的格氏试剂中。当出现大量白色沉淀后,加入环己烷或苯 200mL。缓慢升高反应温度,蒸除掉约 100mL 溶剂,使体系内低沸点的溶剂尽量地被蒸出。再补加入 50mL 环己烷或苯,然后立即向反应液中加入三乙胺 (0.15mol) 和多聚甲醛 (22.5g)。加热回流 3h 后,TLC 跟踪反应进程,再冷却至室温。将反应液倾入 500mL 10% 盐酸溶液中,充分搅拌后,静置后分液,有机相用无水硫酸镁干燥后过滤,蒸馏除去有机溶剂后,用柱层析(正己烷:乙酸乙酯=50:1)分离,得到淡黄色液体产品 3-叔丁基水杨醛。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 500\text{MHz})$: δ_{H} , ppm: 1.42(s, 9H, Me), 6.93-6.98(t, 1H, Ar), 7.39-7.43(d, 1H, Ar), 7.52-7.55(d, 1H, Ar), 9.88(s, 1H, CHO), 11.79(s, 1H, OH)。

[0061] 在 100mL 圆底烧瓶中加入 (2.7g, 15.2mmol) 3-叔丁基水杨醛,多聚甲醛 (1.0g), 四丁基溴化铵 (1.46mmol, 0.47g) 和 11mL 浓盐酸, 40°C 下剧烈搅拌 72h,期间补充三次浓盐酸 5mL。反应结束后,用 $3 \times 15\text{mL}$ 无水乙醚萃取得到有机相,依次用 $4 \times 10\text{mL}$ 5% 的碳酸氢钠溶液和 $4 \times 10\text{mL}$ 饱和 NaCl 溶液洗涤,无水硫酸镁干燥。过滤后除去溶剂得到黄色固体产品 3-叔丁基-5-氯甲基水杨醛。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 500\text{MHz})$: δ_{H} , ppm: 1.43(s, 9H, Me), 4.59(s, 2H, CH_2), 7.44(d, 1H, Ar), 7.53(d, 1H, Ar), 9.87(s, 1H, CHO), 11.87(s, 1H, OH)。

[0062] (4) 合成 3,3',5'-三叔丁基-5-氯甲基型 Schiff 碱

[0063] 在 100mL 三颈烧瓶中加入 1,2-环己二胺(10mmol),加入 30mL 无水乙醇,通氩气保护,置于冰水浴冷却,磁力搅拌,用恒压滴液漏斗缓慢滴加 2mmol/L 的 $\text{HCl}/$ 乙醚溶液 (10mmol),1 小时内滴加完,溶液出现大量白色沉淀。室温条件下继续搅拌 12h,然后减压过滤,无水乙醚洗涤 ($5 \times 20\text{mL}$),真空干燥,得到无色偏白的固体粉末,得到单边保护的环己二胺盐酸盐。

[0064] 在 250mL 三颈烧瓶中分别加入单边保护的环己二胺盐酸盐(5mmol), 25mL 无水乙醇和 25mL 无水乙醚, 室温搅拌 10 分钟. 取 3, 5-二叔丁基水杨醛(5mmol), 用 50mL 无水乙醇溶解后, 用恒压滴液漏斗滴加, 同时加入一定量的 4A 分子筛脱去缩合反应中产生的水, 搅拌 4 小时, 溶液呈淡黄色. 滴加 5mmol 的三乙胺, 室温搅拌 1 小时, 然后取 3-氯甲基-5-叔丁基水杨醛(5mmol) 溶于 25mL 二氯甲烷, 用恒压滴液漏斗滴 30min 滴加完, 继续搅拌 2 小时. 除去 4A 分子筛后, 用二氯甲烷萃取, 旋转蒸发掉二氯甲烷, 得到紫红色固体, 即为 3, 3', 5'-三叔丁基-5-氯甲基型 Schiff 碱. Calc. for $C_{33}H_{47}ClN_2O_2$: C, 73. 51; H, 8. 79; N, 5. 20. Found: C, 73. 46; H, 8. 91; N, 5. 12%. 1H -NMR($CDCl_3$, 400MHz): δ ppm 14. 29(s, 1H), 13. 67(s, 1H), 8. 44(s, 1H), 8. 31(s, 1H), 7. 30(d, 1H), 7. 26(d, 1H), 6. 99(d, 1H), 6. 89(d, 1H), 4. 43(s, 2H), 3. 55-3. 32(m, 2H), 1. 97-1. 46(m, 8H), 1. 40(s, 9H), 1. 23(s, 18H). FT-IR(KBr): 3446, 2954, 2862, 1629, 1591, 1479, 1469, 1439, 1391, 1361, 1271, 1252, 1241, 1201, 1174, 1144, 1086, 1040, 981, 934, 879, 828, 803, 772, 731, 711, 644 cm^{-1} .

[0065] (5) 氧化石墨表面接枝 Schiff 碱的制备

[0066] 向 250mL 烧瓶中加入氨基功能化的氧化石墨(1. 0g), 100mL 甲苯, 3, 3', 5'-三叔丁基-5-氯甲基型 Schiff 碱(0. 5g), 将混合物在氮气保护下回流 24 小时, 过滤, 用无水乙醚洗涤, 然后用二氯甲烷索提 24h, 40 $^{\circ}C$ 真空干燥, 得到黑色的氧化石墨表面接枝 3, 3', 5'-三叔丁基-5-亚甲基型 Schiff 碱, 并对制备的样品进行了红外表征(见附图 1(c)), FT-IR(KBr): 3670, 2950, 2860, 3250, 1620, 1535, 1450, 1380, 1340, 1310, 1260, 1180, 1110, 1020, 935, 843, 748, 643, 568 cm^{-1} . 附图 1c 中结果表明, 与(图 1b)相比, 谱图中波数为 1657 cm^{-1} 属于酰胺基(CO-NH)的特征峰移动到 1648 cm^{-1} , 3420, cm^{-1} 的 $-NH_2$ 的特征峰消失, 此外, 在波数为 1620 cm^{-1} 处出现了 Schiff 碱配体结构中 C=N 的特征吸收峰; 因此, 附图 1c 说明氧化石墨表面已成功接枝了 3, 3', 5'-三叔丁基-5-亚甲基型 schiff 碱化合物。

[0067] 实施例 2

[0068] (1) 氧化石墨的制备

[0069] 同实施例 1。

[0070] (2) 氨基功能化氧化石墨的制备

[0071] 向 500mL 烧瓶中加入氧化石墨(0. 5g), N, N-二甲基甲酰胺(DMF) 溶剂 150mL; 超声分散 30 分钟, 将混合液在室温下搅拌 1 小时, 然后加入丙二胺 300mL, 继续超声 15 分钟, 室温下搅拌 1h, 升温至 60 $^{\circ}C$, 搅拌回流 6h 后停止反应, 用无水乙醇(500mL) 稀释后过滤, 并用无水乙醇反复洗涤未反应的二胺, 50 $^{\circ}C$ 真空干燥, 得到黑色的氨基功能化氧化石墨。

[0072] (3) 合成 5-氯甲基-3-甲基水杨醛

[0073] 在 500mL 三口瓶中加入镁粉(2. 4g, 0. 10mol) 和 50mL 无水乙醚, 在搅拌下于 1h 内滴加溴乙烷(0. 10mol, 9mL), 滴加完毕后慢慢升温回流 1h, 待镁粉充分反应后恢复到室温, 得到格氏试剂 CH_3CH_2MgBr . 将 2-甲基苯酚(0. 10mol) 溶于 60mL 四氢呋喃中, 在室温下于 1h 内滴加入刚制备的格氏试剂中. 当出现大量白色沉淀后, 加入环己烷或苯 200mL. 缓慢升高反应温度, 蒸除掉约 100mL 溶剂, 使体系内低沸点的溶剂尽量地被蒸出. 再补加入 50mL 环己烷或苯, 然后立即向反应液中加入三乙胺(0. 15mol) 和多聚甲醛(22. 5g). 加热回流 3h 后, TLC 跟踪反应进程, 再冷却至室温. 将反应液倾入 500mL 10% 盐酸溶液中, 充分搅拌后, 静置后分液, 有机相用无水硫酸镁干燥后过滤, 蒸馏除去有机溶剂后, 用柱层析(正己烷: 乙

酸乙酯 =50:1) 分离,得到淡黄色液体产品 3- 甲基水杨醛。

[0074] 在 100mL 圆底烧瓶中加入 (15.2mmol) 3- 甲基水杨醛,多聚甲醛 (1.0g),四丁基溴化铵 (1.46mmol,0.47g) 和 11mL 浓盐酸,40℃ 下剧烈搅拌 72h,期间补充三次浓盐酸 5mL。反应结束后,用 3×15mL 无水乙醚萃取得到有机相,依次用 4×10mL 5% 的碳酸氢钠溶液和 4×10mL 饱和 NaCl 溶液洗涤,无水硫酸镁干燥。过滤后除去溶剂得到黄色固体产品 3- 甲基-5- 氯甲基水杨醛。

[0075] (4) 合成 3- 甲基-3',5'- 二叔丁基-5- 氯甲基型 Schiff 碱

[0076] 在 100mL 三颈烧瓶中加入 1,2- 环己二胺(10mmol),加入 30mL 无水乙醇,通氩气保护,置于冰水浴冷却,磁力搅拌,用恒压滴液漏斗缓慢滴加 2mmol/L 的 HCl/ 乙醚溶液 (10mmol),1 小时内滴加完,溶液出现大量白色沉淀。室温继条件下继续搅拌 12h,然后减压过滤,无水乙醚洗涤(5×20mL),真空干燥,得到无色偏白的固体粉末,得到单边保护的环己二胺盐酸盐。

[0077] 在 250mL 三颈烧瓶中分别加入单边保护的环己二胺盐酸盐(5mmol),25mL 无水乙醇和 25mL 无水乙醚,室温搅拌 10 分钟。取 3,5- 二叔丁基水杨醛 (5mmol),用 50mL 无水乙醇溶解后,用恒压滴液漏斗滴加,同时加入一定量的 4A 分子筛脱去缩合反应中产生的水,搅拌 4 小时,溶液呈淡黄色。滴加 5mmol 的三乙胺,室温搅拌 1 小时,然后取 3- 甲基-5- 氯甲基水杨醛溶于 25mL 二氯甲烷,用恒压滴液漏斗滴 30min 滴加完,继续搅拌 2 小时。除去 4A 分子筛后,用二氯甲烷萃取,旋转蒸发掉二氯甲烷,得到紫红色固体,即为 3- 甲基-3',5'- 二叔丁基-5- 氯甲基型 Schiff 碱。

[0078] (5) 氧化石墨表面接枝 Schiff 碱的制备

[0079] 向 250mL 烧瓶中加入氨基功能化氧化石墨的制备 (1.0g),100mL 甲苯,3- 甲基-3',5'- 二叔丁基-5- 氯甲基型 Schiff 碱 (1.0g),将混合物在氮气保护下回流 24 小时,过滤,用无水乙醚洗涤,然后用二氯甲烷索提 24h,40℃ 真空干燥,得到黑色的氧化石墨表面接枝的 3- 甲基-3',5'- 二叔丁基-5- 亚甲基型 Schiff 碱。

[0080] 实施例 3

[0081] (1) 氧化石墨的制备

[0082] 同实施例 1。

[0083] (2) 氨基功能化氧化石墨的制备

[0084] 向 500mL 烧瓶中加入氧化石墨 (0.5g),N,N- 二甲基甲酰胺(DMF) 溶剂 150mL;超声分散 30 分钟,将混合液在室温下搅拌 1 小时,然后加入丁二胺 300mL,继续超声 15 分钟,室温下搅拌 1h,升温至 60℃,搅拌回流 6h 后停止反应,用无水乙醇(500mL)稀释后过滤,并用无水乙醇反复洗涤未反应的二胺,50℃ 真空干燥,得到黑色的氨基功能化氧化石墨。

[0085] (3) 合成 5- 氯甲基-3- 叔丁基水杨醛

[0086] 同实施例 1。

[0087] (4) 合成 3- 叔丁基-5- 氯甲基型 Schiff 碱

[0088] 在 100mL 三颈烧瓶中加入 1,2- 环己二胺(10mmol),加入 30mL 无水乙醇,通氩气保护,置于冰水浴冷却,磁力搅拌,用恒压滴液漏斗缓慢滴加 2mmol/L 的 HCl/ 乙醚溶液 (10mmol),1 小时内滴加完,溶液出现大量白色沉淀。室温继条件下继续搅拌 12h,然后减压过滤,无水乙醚洗涤(5×20mL),真空干燥,得到无色偏白的固体粉末,得到单边保护的环

己二胺盐酸盐。

[0089] 在 250mL 三颈烧瓶中分别加入单边保护的环己二胺盐酸盐(5mmol), 25mL 无水乙醇和 25mL 无水乙醚, 室温搅拌 10 分钟。取水杨醛 (5mol), 用 50mL 无水乙醇溶解后, 用恒压滴液漏斗滴加, 同时加入一定量的 4A 分子筛脱去缩合反应中产生的水, 搅拌 4 小时, 溶液呈淡黄色。滴加 5mmol 的三乙胺, 室温搅拌 1 小时, 然后取 3- 甲基 -5- 氯甲基水杨醛溶于 25mL 二氯甲烷, 用恒压滴液漏斗滴 30min 滴加完, 继续搅拌 2 小时。除去 4A 分子筛后, 用二氯甲烷萃取, 旋转蒸发掉二氯甲烷, 得到紫红色固体, 即为 3- 叔丁基 -5- 氯甲基型 Schiff 碱。

[0090] (5) 氧化石墨表面接枝 Schiff 碱的制备

[0091] 向 250mL 烧瓶中加入氨基功能化氧化石墨 (1.0g), 100mL 甲苯, 3- 叔丁基 -5- 氯甲基型 Schiff 碱 (1.0g), 将混合物在氮气保护下回流 24 小时, 过滤, 用无水乙醚洗涤, 然后用二氯甲烷索提 24h, 40℃ 真空干燥, 得到黑色的氧化石墨表面接枝的 3- 叔丁基 -5- 亚甲基型 Schiff 碱。

[0092] 实施例 4

[0093] (1) 氧化石墨的制备

[0094] 同实施例 1。

[0095] (2) 氨基功能化氧化石墨的制备

[0096] 同实施例 1。

[0097] (3) 合成 5- 氯甲基 -3- 叔丁基水杨醛

[0098] 同实施例 1。

[0099] (4) 合成 3, 3', 5' - 三叔丁基 -5- 氯甲基型 Schiff 碱

[0100] 在 100mL 三颈烧瓶中加入乙二胺(10mmol), 加入 30mL 无水乙醇, 通氩气保护, 置于冰水浴冷却, 磁力搅拌, 用恒压滴液漏斗缓慢滴加 2mmol/L 的 HCl/ 乙醚溶液 (10mmol), 1 小时内滴加完, 溶液出现大量白色沉淀。室温条件下继续搅拌 12h, 然后减压过滤, 无水乙醚洗涤 (5×20mL), 真空干燥, 得到无色偏白的固体粉末, 得到单边保护的乙二胺盐酸盐。

[0101] 在 250mL 三颈烧瓶中分别加入单边保护的乙二胺盐酸盐(5mmol), 25mL 无水乙醇和 25mL 无水乙醚, 室温搅拌 10 分钟。取 3, 5- 二叔丁基水杨醛 (5mol), 用 50mL 无水乙醇溶解后, 用恒压滴液漏斗滴加, 同时加入一定量的 4A 分子筛脱去缩合反应中产生的水, 搅拌 4 小时, 溶液呈淡黄色。滴加 5mmol 的三乙胺, 室温搅拌 1 小时, 然后取 3- 氯甲基 -5- 叔丁基水杨醛 (5mmol) 溶于 25mL 二氯甲烷, 用恒压滴液漏斗滴 30min 滴加完, 继续搅拌 2 小时。除去 4A 分子筛后, 用二氯甲烷萃取, 旋转蒸发掉二氯甲烷, 得到紫红色固体, 即为 3, 3', 5' - 三叔丁基 -5- 氯甲基型 Schiff 碱。

[0102] (5) 氧化石墨表面接枝 Schiff 碱的制备

[0103] 向 250mL 烧瓶中加入氨基功能化氧化石墨 (1.0g), 100mL 甲苯, 3- 叔丁基 -5- 氯甲基型 Schiff 碱 (1.0g), 将混合物在氮气保护下回流 24 小时, 过滤, 用无水乙醚洗涤, 然后用二氯甲烷索提 24h, 40℃ 真空干燥, 得到黑色的氧化石墨表面接枝的 3, 3', 5' - 三叔丁基 -5- 亚甲基型 Schiff 碱。

[0104] 实施例 5

[0105] (1) 氧化石墨的制备

[0106] 同实施例 1。

[0107] (2) 氨基功能化氧化石墨的制备

[0108] 同实施例 2。

[0109] (3) 合成 5- 氯甲基 -3- 叔丁基水杨醛

[0110] 同实施例 1。

[0111] (4) 合成 3- 叔丁基 -5- 氯甲基型 Schiff 碱

[0112] 在 100mL 三颈烧瓶中加入 1, 2- 邻苯二胺(10mmol), 加入 30mL 无水乙醇, 通氩气保护, 置于冰水浴冷却, 磁力搅拌, 用恒压滴液漏斗缓慢滴加 2mmol/L 的 HCl/ 乙醚溶液 (10mmol), 1 小时内滴加完, 溶液出现大量白色沉淀。室温条件下继续搅拌 12h, 然后减压过滤, 无水乙醚洗涤 (5×20mL), 真空干燥, 得到无色偏白的固体粉末, 得到单边保护的邻苯二胺盐酸盐。

[0113] 在 250mL 三颈烧瓶中分别加入单边保护的邻苯二胺盐酸盐 (5mmol), 25mL 无水乙醇和 25mL 无水乙醚, 室温搅拌 10 分钟。取水杨醛 (5mmol), 用 50mL 无水乙醇溶解后, 用恒压滴液漏斗滴加, 同时加入一定量的 4A 分子筛脱去缩合反应中产生的水, 搅拌 4 小时, 溶液呈淡黄色。滴加 5mmol 的三乙胺, 室温搅拌 1 小时, 然后取 3- 甲基 -5- 氯甲基水杨醛溶于 25mL 二氯甲烷, 用恒压滴液漏斗滴 30min 滴加完, 继续搅拌 2 小时。除去 4A 分子筛后, 用二氯甲烷萃取, 旋转蒸发掉二氯甲烷, 得到紫红色固体, 即为 3- 叔丁基 -5- 氯甲基型 Schiff 碱。

[0114] (5) 氧化石墨表面接枝 Schiff 碱的制备

[0115] 向 250mL 烧瓶中加入氨基功能化氧化石墨 (1.0g), 100mL 甲苯, 3- 叔丁基 -5- 氯甲基型 Schiff 碱 (1.0g), 将混合物在氮气保护下回流 24 小时, 过滤, 用无水乙醚洗涤, 然后用二氯甲烷索提 24h, 40℃ 真空干燥, 得到黑色的氧化石墨表面接枝的 3- 叔丁基 -5- 亚甲基型 Schiff 碱。

[0116] 实施例 6

[0117] 将实施例 1 制备的氧化石墨表面接枝 3, 3', 5' - 三叔丁基 -5- 亚甲基型 Schiff 碱吸附剂以 2mg/ 支添加到卷烟二元复合滤嘴, 卷制成卷烟, 卷烟样品经温度湿度平衡、吸阻和重量筛选后, 用 R200H 型卷盘式吸烟机按照 GB/T16450-2004 进行卷烟抽吸, 主流烟气粒相成分中重金属采用静电捕集管进行捕集, 气相成分中重金属采用加有 20mL10% 的硝酸溶液的吸收瓶进行收集, 采用 YC/T379-2010 标准分析方法, 即等离子体电感耦合 - 质谱 (ICP-MS 方法) 分析法, 分别对两部分收集样品中的重金属 Cd、Pb 和 Cr 等元素进行分析。同时进行空白卷烟样品的对照试验。试验烟支与对照烟支的重金属 Cd、Pb 和 Cr 的降低率分别为 10.7%、5.3% 和 12.1%。

[0118] 实施例 7

[0119] 将实施例 1 制备的氧化石墨表面接枝 3, 3', 5' - 三叔丁基 -5- 亚甲基型 Schiff 碱吸附剂以 5mg/ 支添加到卷烟二元复合滤嘴, 卷制成卷烟, 卷烟样品经温度湿度平衡、吸阻和重量筛选后, 用 R200H 型卷盘式吸烟机按照 GB/T16450-2004 进行卷烟抽吸, 主流烟气粒相成分中重金属采用静电捕集管进行捕集, 气相成分中重金属采用加有 20mL10% 的硝酸溶液的吸收瓶进行收集, 采用 YC/T379-2010 标准分析方法, 即等离子体电感耦合 - 质谱 (ICP-MS 方法) 分析法, 分别对两部分收集样品中的重金属 Cd、Pb 和 Cr 等元素进行分析。

同时进行空白卷烟样品的对照试验。试验烟支与对照烟支的重金属 Cd、Pb 和 Cr 的降低率分别为 25.2%、15.3% 和 23.1%。

[0120] 实施例 8

[0121] 将实施例 1 制备的氧化石墨表面接枝 3,3',5'-三叔丁基-5-亚甲基型 Schiff 碱吸附剂以 10mg/支添加到卷烟二元复合滤嘴,卷制成卷烟,卷烟样品经温度湿度平衡、吸阻和重量筛选后,用 R200H 型卷盘式吸烟机按照 GB/T16450-2004 进行卷烟抽吸,主流烟气粒相成分中重金属采用静电捕集管进行捕集,气相成分中重金属采用加有 20mL10% 的硝酸溶液的吸收瓶进行收集,采用 YC/T379-2010 标准分析方法,即等离子体电感耦合-质谱(ICP-MS 方法)分析法,分别对两部分收集样品中的重金属 Cd、Pb 和 Cr 等元素进行分析。同时进行空白卷烟样品的对照试验。试验烟支与对照烟支的重金属 Cd、Pb 和 Cr 的降低率分别为 26.5%、19.6% 和 23.7%。

[0122] 实施例 9

[0123] 将实施例 2 制备的氧化石墨表面接枝的 3-甲基-3',5'-二叔丁基-5-亚甲基型 Schiff 碱吸附剂以 6mg/支添加到卷烟二元复合滤嘴,卷制成卷烟,卷烟样品经温度湿度平衡、吸阻和重量筛选后,用 R200H 型卷盘式吸烟机按照 GB/T16450-2004 进行卷烟抽吸,主流烟气粒相成分中重金属采用静电捕集管进行捕集,气相成分中重金属采用加有 20mL10% 的硝酸溶液的吸收瓶进行收集,采用 YC/T379-2010 标准分析方法,即等离子体电感耦合-质谱(ICP-MS 方法)分析法,分别对两部分收集样品中的重金属 Cd、Pb 和 Cr 等元素进行分析。同时进行空白卷烟样品的对照试验。试验烟支与对照烟支的重金属 Cd、Pb 和 Cr 的降低率分别为 24.5%、20.3% 和 21.7%。

[0124] 实施例 10

[0125] 将实施例 3 制备的氧化石墨表面接枝的 3-叔丁基-5-亚甲基型 Schiff 碱吸附剂以 4mg/支添加到卷烟二元复合滤嘴,卷制成卷烟,卷烟样品经温度湿度平衡、吸阻和重量筛选后,用 R200H 型卷盘式吸烟机按照 GB/T16450-2004 进行卷烟抽吸,主流烟气粒相成分中重金属采用静电捕集管进行捕集,气相成分中重金属采用加有 20mL10% 的硝酸溶液的吸收瓶进行收集,采用 YC/T379-2010 标准分析方法,即等离子体电感耦合-质谱(ICP-MS 方法)分析法,分别对两部分收集样品中的重金属 Cd、Pb 和 Cr 等元素进行分析。同时进行空白卷烟样品的对照试验。试验烟支与对照烟支的重金属 Cd、Pb 和 Cr 的降低率分别为 17.3%、16.2% 和 21.1%。

[0126] 实施例 11

[0127] 将实施例 4 制备的氧化石墨表面接枝的 3,3',5'-三叔丁基-5-亚甲基型 Schiff 碱吸附剂以 5mg/支添加到卷烟二元复合滤嘴,卷制成卷烟,卷烟样品经温度湿度平衡、吸阻和重量筛选后,用 R200H 型卷盘式吸烟机按照 GB/T16450-2004 进行卷烟抽吸,主流烟气粒相成分中重金属采用静电捕集管进行捕集,气相成分中重金属采用加有 20mL10% 的硝酸溶液的吸收瓶进行收集,采用 YC/T379-2010 标准分析方法,即等离子体电感耦合-质谱(ICP-MS 方法)分析法,分别对两部分收集样品中的重金属 Cd、Pb 和 Cr 等元素进行分析。同时进行空白卷烟样品的对照试验。试验烟支与对照烟支的重金属 Cd、Pb 和 Cr 的降低率分别为 23.7%、18.5% 和 21.3%。

[0128] 实施例 12

[0129] 将实施例 5 制备的氧化石墨表面接枝的 3-叔丁基-5-亚甲基型 Schiff 碱吸附剂以 4mg/支添加到卷烟二元复合滤嘴,卷制成卷烟,卷烟样品经温度湿度平衡、吸阻和重量筛选后,用 R200H 型卷盘式吸烟机按照 GB/T16450-2004 进行卷烟抽吸,主流烟气粒相成分中重金属采用静电捕集管进行捕集,气相成分中重金属采用加有 20mL10% 的硝酸溶液的吸收瓶进行收集,采用 YC/T379-2010 标准分析方法,即等离子体电感耦合-质谱(ICP-MS 方法)分析法,分别对两部分收集样品中的重金属 Cd、Pb 和 Cr 等元素进行分析检测。同时进行空白卷烟样品的对照试验。试验烟支与对照烟支的重金属 Cd、Pb 和 Cr 的降低率分别为 20.1%、16.6% 和 19.7%。

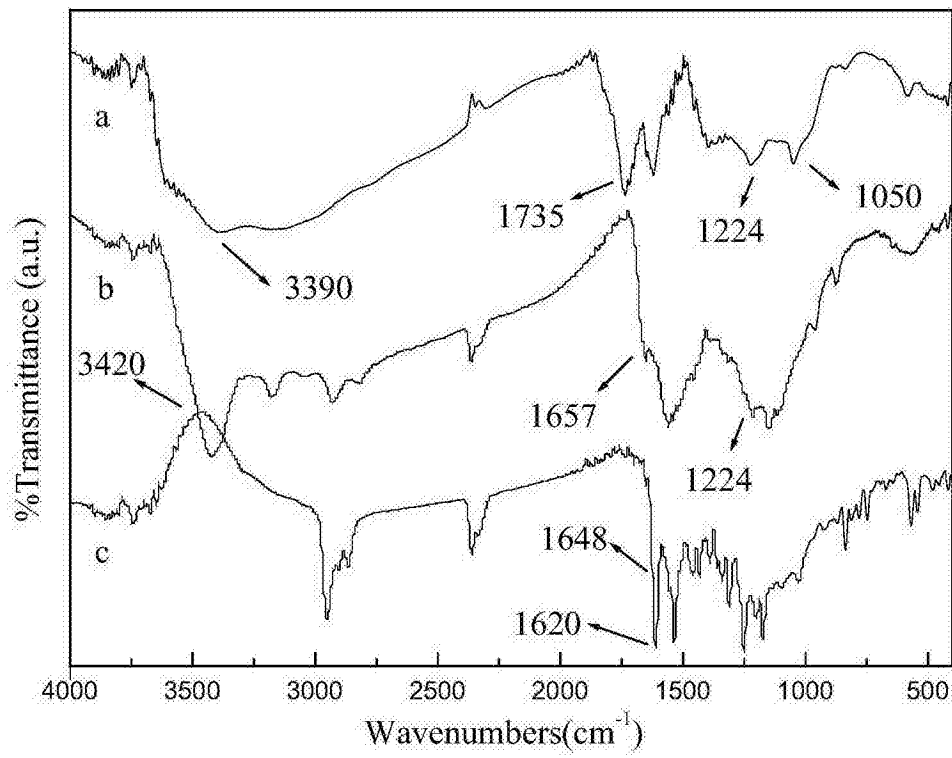


图 1