



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103657609 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310632078. 0

(22) 申请日 2013. 11. 29

(71) 申请人 黎明职业大学

地址 362000 福建省泉州市丰泽区东海镇疏港路

(72) 发明人 李大刚 张青海 袁淑芳 陈汝盼

(74) 专利代理机构 泉州市文华专利代理有限公司 35205

代理人 陈雪莹

(51) Int. Cl.

B01J 20/26 (2006. 01)

B01J 20/28 (2006. 01)

B01J 20/30 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种用于植物多酚物质提取的高强度超大孔分离介质及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种用于植物多酚物质提取的高强度超大孔分离介质,分离介质整体成型于分离柱中,具有胺基功能基团,压缩强度为5~10MPa,孔隙率60~95%,孔隙尺寸10~500 μ m,孔隙连续分布于介质中。制备时,将聚乙烯醇水溶液和交联剂混合,添加催化剂后逐步降温冷冻,结晶和交联反应后取出融化形成超大孔PVA交联支架;再将壳聚糖酸溶液与交联剂、引发剂置换支架中水,结晶并发生壳聚糖交联反应后取出融化形成超大孔PVA-CTS双网络交联连续床;再通过连续床与胺基化反应生成具有胺基功能基团的超大孔分离介质。本发明的分离介质可广泛应用于植物多酚类物质的提取,亦可作为吸附分离介质用于重金属、阴离子染料等废水处理等领域。

1. 一种用于植物多酚物质提取的高强度超大孔分离介质,其特征在于:分离介质整体成型于分离柱中,具有胺基功能基团,压缩强度为 5 ~ 10MPa,孔隙率 60 ~ 95%,孔隙尺寸 10 ~ 500 μm ,孔隙连续分布于介质中。

2. 一种用于植物多酚物质提取的高强度超大孔分离介质的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

步骤(1),将聚乙醇水溶液质量分数为 2 ~ 20% 和质量分数为 0.1 ~ 5% 交联剂配置混合溶液,冷却溶液至 $0^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 添加质量分数为 0.01 ~ 1% 催化剂,置于制冷装置中变温冷冻,溶剂结晶和交联反应 6 ~ 20h,之后取出逐步升温融化冰晶,形成连续超大孔 PVA 交联支架,用去离子水冲洗,洗去未参与反应物质;

步骤(2),将质量分数为 3 ~ 20% 壳聚糖酸溶液与质量分数为 1 ~ 5% 交联剂、0.1 ~ 1% 引发剂在 $0^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 快速通过恒流泵置换 PVA 交联支架中水后,置于冷冻装置中变温冷冻结晶并发生壳聚糖交联反应 3 ~ 18h,之后取出,逐步融化冰晶,形成超大孔 PVA-CTS 双网络交联连续床,用去离子水冲洗,洗去未参与反应物质;

步骤(3),通过恒流泵将质量分数为 20 ~ 50% 氢氧化钠,质量分数为 10 ~ 60% 二甲基亚砷以及质量分数为 10 ~ 30% 的环氧氯丙烷混合液泵入 PVA-CTS 双网络交联连续床,于 30 ~ 50°C 水浴中反应 1 ~ 2h,使 PVA-CTS 网络中引入环氧基;

步骤(4),将胺基化试剂配置成质量分数为 10 ~ 80% 水溶液,通过恒流泵泵入整个 PVA-CTS 床层中于 $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 水浴中反应 2 ~ 4h,结束后通过去离子水冲洗整个床层,获得胺基化高强度超大孔分离介质。

3. 如权利要求 2 所述的一种用于植物多酚物质提取的高强度超大孔分离介质的制备方法,其特征在于步骤(1)所述的交联剂为甲醛、乙二醛、丙二醛和戊二醛中一种或者几种,催化剂为硫酸、盐酸和磷酸中的一种或几种。

4. 如权利要求 2 所述的一种用于植物多酚物质提取的高强度超大孔分离介质的制备方法,其特征在于步骤(2)所述的引发剂为复配氧化-还原引发剂,为过硫酸盐-抗坏血酸、高锰酸钾-草酸、过硫酸盐- $\text{Fe}(\text{II})$ 和过氧化氢- $\text{Fe}(\text{II})$ 中的一种,交联剂为 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺。

5. 如权利要求 2 所述的一种用于植物多酚物质提取的高强度超大孔分离介质的制备方法,其特征在于步骤(4)所述的胺基化试剂为甲胺、二甲胺、乙二胺或 1,6-己二胺。

6. 如权利要求 2 所述的一种用于植物多酚物质提取的高强度超大孔分离介质的制备方法,其特征在于步骤(1)变温冷冻 0 ~ 1h 内,由 0°C 降温至 $-10 \sim -20^{\circ}\text{C}$,并维持最终温度 5 ~ 18h。

7. 如权利要求 2 所述的一种用于植物多酚物质提取的高强度超大孔分离介质的制备方法,其特征在于步骤(2)变温冷冻 0 ~ 1h 内,由 0°C 降温至 $-10 \sim -20^{\circ}\text{C}$,并维持最终温度 2 ~ 16h。

一种用于植物多酚物质提取的高强度超大孔分离介质及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于植物多酚物质提取的高强度超大孔分离介质及其制备方法，属于功能高分子材料制备及其应用技术领域。

背景技术

[0002] 植物多酚类物质是从植物中提取含有多个酚羟基具有广泛应用价值的活性物质，如茶多酚、葡多酚、苹果多酚等。以茶多酚为例，主要包含了几茶素类、黄酮类、黄烷醇类、酚酸类化合物，是天然的抗氧化剂，已被广泛应用于食品行业、医药以及精细化工等领域中。因此，植物多酚类物提取以及纯化一直是研究的热点。树脂吸附法提取多酚类物质主要利用树脂对处理液中植物多酚类物质通过某种吸附方式来富集，再借助溶剂脱附手段将植物多酚进行洗脱、精制的方法。目前应用于植物多酚类物质吸附分离的树脂种类多为商品化的散装树脂颗粒，如大孔吸附树脂，聚酰胺树脂等。使用时将散装树脂颗粒预处理后填充至分离柱中成为植物多酚的传质与分离场所。散装树脂颗粒堆填于分离柱中，树脂颗粒内部孔隙以及树脂颗粒之间的空隙存在严重不均一性，降低了植物多酚的传质效率，处理液流过树脂层需要较大的操作压力，传质通量小。因此开发大通量、低操作压力、高效率、性能稳定的用于植物有效成分提取的分离介质逐渐得到重视和关注。

[0003] 整体柱分离介质继散装树脂填充分离介质之后开发一种新型分离介质，其制备材料整体成型于分离柱中。整体柱内部充满连续分布的空隙结构，以提供一定的比表面积以及使流通的处理液可以在较高的流速下均匀穿过分离介质。整体柱本身材质多以交联高分子材料作为基质，在其孔隙的内部可以通过化学修饰以及物理镶嵌等方式赋予整体柱在传质过程中具有特殊的选择性，以此提高传质的通量。因此，与常规的散装树脂颗粒相比，经化学修饰后的高孔隙整体柱作为传质场有高效率、低压降以及高通量等优点。

[0004] 高分子材料成孔技术多见于如冷冻干燥法、相分离法、模板法、致孔剂法、发泡法、波聚合法等。冷冻干燥法主要是先将预先制备的聚合物水凝胶冷冻后，减压使固体冰升华留下孔隙的方法，制备周期长，聚合物冷冻后体积增大容易胀裂使孔隙不均匀；模板法制备出材料孔隙多为纳米级别且常见于无机材料中；致孔剂法在聚合体系中添加可溶性的致孔剂，聚合完毕后，通过溶剂洗去致孔剂，浸洗致孔剂耗去大量的制备时间；发泡法采用物理或者化学发泡剂生产气体在聚合物中留下孔隙，制备出的材料孔隙不均匀，难以连续充满整个材料；波聚合法是利用聚合热传递给已成凝胶的部位，反应热致凝胶中溶剂气化后制得孔隙，体系需为高浓度单体、引发剂体系，因此，用于其它其他材料的体系将受到限制。变温冷冻反应法利用的原理是将反应物配置成一定浓度的水溶液，逐步变温冷冻以获得溶剂均匀结晶，冷冻过程中溶剂水结晶，非结晶区域反应物浓度增高易于进行交联或者聚合反应，变温冷冻促使溶剂生成冰晶粒径较为均一，反应完全后，逐步升温，冰晶融化后得到连续分布、孔隙均匀整体材料。该致孔技术利用溶剂结晶来作为致孔剂，致孔过程与交联或者聚合反应同时发生，聚合反应完毕后直接解冻便获取产物，无需通过冷冻干燥，适当的变温

冷冻可以获得孔隙均匀以及高孔隙率的分离介质,具有优良的重现性,可以制备整体型多孔材料。

[0005] CTS 主要将虾、蟹等节肢动物的甲壳中提取物甲壳素(CHO)脱乙酰化后的产物。自然界中每年生物合成的 CHO 将近 100 亿吨,仅次于纤维素类产量的一种天然多糖产物。CTS 来源十分丰富,生产设备简单易实现,近年来,其价值逐渐被人们发现和利用。CTS 分子链上有许多活泼羟基、胺基等极性基团,部分胺基(羟基)可以通过与交联剂反应制备具有空间网络结构的凝胶,或者可以将某些烯类单体以接枝聚合的方式与 CTS 进行共聚合。利用 CTS 可以制备多种吸附材料,如用于重金属吸附、或者蛋白质富集、分离等。单纯 CTS 交联物在使用过程中机械性能极差,影响到分离介质的重复利用。PVA 是一种水溶性聚合物,有较好的生物相容性以及有一定的韧性,通过与交联剂反应可以生成机械强度较高的空间网络结构的交联物。若将 PVA 制备成超大孔整体柱作为支架,将 CTS 作为第二网络交联于 PVA 网络之上,必然会提升整个分离介质的机械强度,可以多次重复利用。为了使所制备的整体柱分离介质对植物多酚类物质具有较高的选择吸附性以及高传质通量,另一有效手段是将制备的 PVA-CTS 超大孔整体柱进行化学修饰。由于 PVA-CTS 的侧基分布着大量的羟基,一种有效的方法是将其羟基进行胺基化。植物多酚类物质的酚羟基有一定弱酸性,或能与分离介质中的胺基形成氢键,因此,胺基化后的分离介质能选择性地吸附植物多酚类物质,传质的通量取决于胺基的数量以及分离介质的孔隙率。该胺基化后的 PVA-CTS 超大孔整体柱同样适用于某些重金属的吸附或者蛋白质的分离技术领域。

发明内容

[0006] 本发明目的在于提供一种用于植物多酚物质提取的高强度超大孔分离介质及其制备方法。此超大孔整体分离介质具有一定机械强度,能有效吸附植物多酚物质。本发明综合利用变温冷冻技术制备了具有超大孔结构的连续分离介质,整体成型于分离柱中,利用 PVA 提高聚合物材料机械强度以及对 CTS 经化学改性后达到对植物多酚类物质可选择性吸附并提高吸附容量。所制备的分离介质多孔且相互贯穿,操作时有较低的床层阻力,可以在较高的流速下完成对植物多酚类物质的吸附分离。

[0007] 为了达成上述目的,本发明的解决方案是:

[0008] 一种用于植物多酚物质提取的高强度超大孔分离介质,其特征在于:分离介质整体成型于分离柱中,具有胺基功能基团,压缩强度为 5 ~ 10MPa,孔隙率 60 ~ 95%,孔隙尺寸 10 ~ 500 μm ,孔隙连续分布于介质中。

[0009] 一种用于植物多酚物质提取的高强度超大孔分离介质的制备方法,包括如下步骤:

[0010] 步骤(1),将聚乙醇(PVA)水溶液质量分数为 2 ~ 20% 和质量分数为 0.1 ~ 5% 交联剂配置混合溶液,冷却溶液至 $0^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 添加质量分数为 0.01 ~ 1% 催化剂,置于制冷装置中变温冷冻,溶剂结晶和交联反应 6 ~ 20h,之后取出逐步升温融化冰晶,形成连续超大孔 PVA 交联支架,用去离子水冲洗多次,洗去未参与反应物质;

[0011] 步骤(2),将质量分数为 3 ~ 20% 壳聚糖(CTS)酸溶液与质量分数为 1 ~ 5% 交联剂、0.1 ~ 1% 引发剂在 $0^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 快速通过恒流泵置换 PVA 交联支架中水后,置于冷冻装置中变温冷冻结晶并发生壳聚糖交联反应 3 ~ 18h,之后取出,逐步融化冰晶,形成超大孔

PVA-CTS 双网络交联连续床,用去离子水冲洗多次,洗去未参与反应物质;

[0012] 步骤(3),通过恒流泵将质量分数为 20 ~ 50% 氢氧化钠,质量分数为 10 ~ 60% 二甲基亚砷以及质量分数为 10 ~ 30% 的环氧氯丙烷混合液泵入 PVA-CTS 双网络交联连续床,于 30 ~ 50℃ 水浴中反应 1 ~ 2h,使 PVA-CTS 网络中引入环氧基;

[0013] 步骤(4),将胺基化试剂配置成质量分数为 10 ~ 80% 水溶液,通过恒流泵泵入整个 PVA-CTS 床层中于 50 ~ 70℃ 水浴中反应 2 ~ 4h,结束后通过去离子水冲洗整个床层,获得胺基化高强度超大孔分离介质。

[0014] 步骤(1)所述的交联剂为甲醛、乙二醛、丙二醛和戊二醛中一种或者几种,催化剂为硫酸、盐酸和磷酸中的一种或几种;变温冷冻 0 ~ 1h 内,由 0℃ 降温至 -10 ~ -20℃,并维持最终温度 5 ~ 18h。

[0015] 步骤(2)所述的引发剂为复配氧化-还原引发剂,具有较低的活化能,可以为过硫酸盐-抗坏血酸、高锰酸钾-草酸、过硫酸盐-Fe(II)和过氧化氢-Fe(II)等复配氧化还原引发剂中一种,交联剂为 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和 N,N'-双烯丙酰基乙二胺中一种,变温冷冻 0 ~ 1h 内,由 0℃ 降温至 -10 ~ -20℃,并维持最终温度 2 ~ 16h。

[0016] 步骤(4)所述的胺基化试剂可以为甲胺、二甲胺、乙二胺或 1,6-己二胺等。

[0017] 采用上述方案后,本发明有益效果为:采用变温冷冻法制备超大孔整体分离介质,孔隙均匀且相互贯通,方法简单易实现,冷冻溶剂结晶与非结晶区交联或聚合反应同时进行,之后直接解冻获得超大孔连续整体柱,无需通过负压干燥来获得孔隙,可以有效快速制备出整体分离介质。该分离介质作为植物多酚物质吸附分离场所较传统散装吸附树脂有较低的操作阻力,目标物在床层内流动速度快,停留时间短等优点,可以大幅度减低生产周期。具有一定韧性的交联 PVA 作为支架可以很好提高分离介质的机械强度,这样在吸附饱和后采用溶剂洗脱植物多酚可以依旧维持整体柱的形貌。此外,高强度的连续分离介质可以进行多次重复利用。CTS 是一种天然多糖,来源广泛,无毒副作用,在自然中可以进行生物降解,是一种环境友好型的天然聚合物。为了提高 PVA-CTS 双网络整体柱对植物多酚的吸附选择性以及高吸附容量,有效方法是将 CTS 以及 PVA 侧基中大量的羟基进行胺基化,胺基化后使整体分离介质具有大量的碱性基团能有效与植物多酚中的酚羟基以氢键的方式缔合,因此可以提高整体分离介质的吸附选择性以及高吸附容量。进一步,该高强度胺基化超大孔连续分离介质同样可以用于重金属离子吸附以及蛋白质类生物分离领域用分离介质。

具体实施方式

[0018] 实施例 1

[0019] 将平均聚合度为 2000 的 PVA 于热水中溶解,选用甲醛作为交联剂,采用硫酸作为催化剂,以去离子水作为溶剂,控制 PVA、甲醛的质量分数分别为 15% 和 0.5%,搅拌均匀后置于冷冻设备中降温至 0℃ 左右时,添加浓度为 20% 的硫酸溶液 0.5ml,再将混合液倒入直径为 16mm,长为 200mm 的色谱柱中。在 1h 内将温度从 0℃ 降至 -18℃,体系冷冻出现冰晶,并维持 -18℃ 反应 12h 后,出色谱柱于室温中解冻,尔后以 6BV 容积的去离子水冲洗床层去除未参与反应的物质,得到 PVA 超大孔支架。

[0020] 将脱乙酰度为 85% 的 CTS 溶解于 2% 的乙酸溶液,选用 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺作

为交联剂,以过硫酸铵-抗坏血酸作为复配引发剂,控制 CTS 的质量分数为 16%、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺质量分数为 3%,过硫酸铵-抗坏血酸总质量分数为 1%,其中过硫酸铵与抗坏血酸的质量比为 2:1。先将 CTS 的乙酸溶液降温至 0℃,再将交联剂、引发剂配置成溶液添加其中,通过恒流泵输送将 PVA 超大孔支架中的水置换出。将色谱柱置于冷冻设备中在 1h 内将温度从 0℃降至 -18℃,体系冷冻出现冰晶,并维持 -18℃反应 10h 后,取出色谱柱于室温中解冻,尔后以 6BV 容积的去离子水冲洗床层去除未参与反应的物质,得到 PVA-CTS 超大孔整体柱。

[0021] 通过恒流泵将质量分数为 30% 氢氧化钠溶液,质量分数为 20% 二甲基亚砷以及质量分数为 25% 的环氧氯丙烷混合液泵入 PVA-CTS 双网络交联连续床,于 40℃水浴中反应 1h,使 PVA-CTS 网络中引入环氧基。以二甲胺为胺基化试剂,并配置成质量分数为 50% 水溶液,通过恒流泵输送整个 PVA-CTS 床层中于 60℃水浴中反应 2h,结束后通过去离子水冲洗整个床层,获得胺基化超大孔分离介质。

[0022] 该超大孔连续分离介质孔隙率为 86%,孔径范围为 10 ~ 400 μm,孔隙连续分布于整体柱中,其湿样压缩强度达到 5.6MPa;当去离子水以 1mL/min 流量流经分离介质时,床层压降梯度小于 4×10^3 Pa/cm;以茶多酚作为吸附质,最大吸附容量可以达 272.5mg/g,以 75% 的酸性乙醇水溶液作为解吸溶剂,该超大孔分离介质可以再生利用。

[0023] 实施例 2

[0024] 将聚合物度为 2000 的 PVA 于 90℃热水中溶解,选用乙二醛作为交联剂,采用硫酸作为催化剂,以去离子水作为溶剂,控制 PVA、乙二醛的质量分数分别为 12% 和 0.5%,搅拌均匀后置于冷冻设备中降温至 0℃左右时,添加浓度为 20% 的硫酸溶液 0.5ml,再将混合液倒入直径为 16mm,长为 200mm 的色谱柱中。在 1h 内将温度从 0℃降至 -20℃,体系冷冻结晶,并维持 -20℃反应 15h 后,取出色谱柱于室温中解冻,尔后以 6BV 容积的去离子水冲洗床层去除未参与反应的物质,得到 PVA 超大孔支架。

[0025] 将脱乙酰度为 90% 的 CTS 溶解于 2% 的乙酸溶液,选用 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂,以高锰酸钾-乙二酸作为复配引发剂,控制 CTS 的质量分数为 13%、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺质量分数为 2.5%,高锰酸钾-草酸总质量分数为 1.8%,其中高锰酸钾-草酸的质量比为 2:1。先将 CTS 的乙酸溶液降温至 0℃,再将交联剂、引发剂配置成溶液添加其中,降温至 0℃左右,通过恒流泵输送将 PVA 超大孔支架中的水置换出。将色谱柱置于冷冻设备中在 1h 内将温度从 0℃降至 -18℃,体系冷冻出现冰晶,并维持 -18℃反应 10h 后,取出色谱柱于室温中解冻,尔后以 6BV 容积的去离子水冲洗床层去除未参与反应的物质,得到 PVA-CTS 超大孔整体柱。

[0026] 通过恒流泵将质量分数为 20% 氢氧化钠溶液,质量分数为 25% 二甲基亚砷以及质量分数为 30% 的环氧氯丙烷混合液泵入 PVA-CTS 双网络交联连续床,于 45℃水浴中反应 1h,使 PVA-CTS 网络中引入环氧基。以二乙胺为胺基化试剂,并配置成质量分数为 50% 水溶液,通过恒流泵输送整个 PVA-CTS 床层中于 60℃水浴中反应 2h,结束后通过去离子水冲洗整个床层,获得胺基化超大孔分离介质。

[0027] 该超大孔连续分离介质孔隙率为 80%,孔径范围为 10 ~ 600 μm,孔隙连续分布于整体柱中,其湿样压缩强度达到 6.8MPa;当去离子水以 1mL/min 流量流经分离介质时,床层压降梯度小于 3.5×10^3 Pa/cm;以厚朴酚作为吸附质,最大吸附容量可以达 189.6mg/g,以

60% 的酸性乙醇水溶液作为解吸溶剂。该超大孔分离介质可以再生利用。

[0028] 实施例 3

[0029] 将聚合度为 2600 的 PVA 于 95℃ 热水中溶解, 选用戊二醛作为交联剂, 采用盐酸作为催化剂, 以去离子水作为溶剂, 控制 PVA、戊二醛的质量分数分别为 12% 和 1.2%, 搅拌均匀后置于冷冻设备中降温至 0℃ 左右时, 添加浓度为 15% 的盐酸溶液 0.5ml, 再将混合液倒入直径为 12mm, 长为 200mm 的色谱柱中。在 1h 内将温度从 0℃ 降至 -18℃, 体系冻结结晶, 并维持 -18℃ 反应 12h 后, 取出色谱柱于室温中解冻, 尔后以 5BV 容积的去离子水冲洗床层去除未参与反应的物质, 得到 PVA 超大孔支架。

[0030] 将脱乙酰度为 90% 的 CTS 溶解于 2% 的乙酸溶液, 选用 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂, 以过硫酸钾 - Fe(II) 作为复配引发剂, 控制 CTS 的质量分数为 12%、N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺质量分数为 2.4%, 过硫酸钾 - Fe(II) 总质量分数为 0.4%, 其中过硫酸钾 - Fe(II) 的质量比为 2:1。先将 CTS 的乙酸溶液降温至 0℃, 再将交联剂、引发剂配置成溶液添加其中, 降温至 0℃ 左右, 通过恒流泵输送将 PVA 超大孔支架中的水置换出。将色谱柱置于冷冻设备中在 1h 内将温度从 0℃ 降至 -18℃, 体系冷冻出现冰晶, 并维持 -18℃ 反应 10h 后, 取出色谱柱于室温中解冻, 尔后以 5BV 容积的去离子水冲洗床层去除未参与反应的物质, 得到 PVA-CTS 超大孔整体柱。

[0031] 通过恒流泵将质量分数为 20% 氢氧化钠溶液, 质量分数为 30% 二甲基亚砷以及质量分数为 30% 的环氧氯丙烷混合液泵入 PVA-CTS 双网络交联连续床, 于 50℃ 水浴中反应 1h, 使 PVA-CTS 网络中引入环氧基。以乙二胺为胺基化试剂, 并配置成质量分数为 50% 水溶液, 通过恒流泵输送整个 PVA-CTS 床层中于 60℃ 水浴中反应 2h, 结束后通过去离子水冲洗整个床层, 获得胺基化超大孔分离介质。

[0032] 该超大孔连续分离介质孔隙率为 84%, 孔径范围为 10 ~ 600 μ m, 孔隙连续分布于整体柱中, 其湿样压缩强度达到 7.1MPa; 当去离子水以 1mL/min 流量流经分离介质时, 床层压降梯度小于 3.2×10^3 Pa/cm; 以穿心莲内酯作为吸附质, 最大吸附容量可以达 176.4mg/g, 以 80% 的酸性乙醇水溶液作为解吸溶剂。该超大孔分离介质可以再生利用。

[0033] 实施例 4

[0034] 将聚合度为 2000 的 PVA 于 90℃ 热水中溶解, 选用戊二醛作为交联剂, 采用磷酸作为催化剂, 以去离子水作为溶剂, 控制 PVA、戊二醛的质量分数分别为 12% 和 0.5%, 搅拌均匀后置于冷冻设备中降温至 0℃ 左右时, 添加浓度为 20% 的硫酸溶液 0.5ml, 再将混合液倒入直径为 16mm, 长为 200mm 的色谱柱中。在 1h 内将温度从 0℃ 降至 -20℃, 体系冻结结晶, 并维持 -20℃ 反应 15h 后, 取出色谱柱于室温中解冻, 尔后以 6BV 容积的去离子水冲洗床层去除未参与反应的物质, 得到 PVA 超大孔支架。

[0035] 将脱乙酰度为 90% 的 CTS 溶解于 2% 的乙酸溶液, 选用 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂, 以过硫酸钾 - 抗坏血酸作为复配引发剂, 控制 CTS 的质量分数为 13%、N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺质量分数为 2.5%, 过硫酸钾 - 抗坏血酸总质量分数为 1.8%, 其中过硫酸钾 - 抗坏血酸的质量比为 2:1。先将 CTS 的乙酸溶液降温至 0℃, 再将交联剂、引发剂配置成溶液添加其中, 降温至 0℃ 左右, 通过恒流泵输送将 PVA 超大孔支架中的水置换出。将色谱柱置于冷冻设备中在 1h 内将温度从 0℃ 降至 -18℃, 体系冷冻出现冰晶, 并维持 -18℃ 反应 10h 后, 取出色谱柱于室温中解冻, 尔后以 6BV 容积的去离子水冲洗床层去除未参与反应

的物质,得到 PVA-CTS 超大孔整体柱。

[0036] 通过恒流泵将质量分数为 26% 氢氧化钠溶液,质量分数为 30% 二甲基亚砷以及质量分数为 30% 的环氧氯丙烷混合液泵入 PVA-CTS 双网络交联连续床,于 45℃ 水浴中反应 1h,使 PVA-CTS 网络中引入环氧基。以 1,6-己二胺为胺基化试剂,并配置成质量分数为 30% 水溶液,通过恒流泵输送整个 PVA-CTS 床层中于 60℃ 水浴中反应 2h,结束后通过去离子水冲洗整个床层,获得胺基化超大孔分离介质。

[0037] 该超大孔连续分离介质孔隙率为 85%,孔径范围为 10 ~ 600 μm ,孔隙连续分布于整体柱中,其湿样压缩强度达到 5.4MPa;当去离子水以 1mL/min 流量流经分离介质时,床层压降梯度小于 $4.0 \times 10^3 \text{Pa/cm}$;以白藜芦醇作为吸附质,最大吸附容量可以达 218.2mg/g,以 80% 的酸性乙醇水溶液作为解吸溶剂。该超大孔分离介质可以再生利用。