



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114230771 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 25

(21) 申请号 202111479310.2 *C08K 7/26* (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.03 *A61L 24/00* (2006.01)

(71) 申请人 中国地质大学(北京) *A61L 24/02* (2006.01)

地址 100000 北京市海淀区学院路29号

申请人 中国地质大学(北京)郑州研究院 *A61L 24/04* (2006.01)

(72) 发明人 岳文 王浩东 王青青 王尉
余丁顺 孟德忠 康嘉杰 朱丽娜
付志强

(74) 专利代理机构 深圳市优赛朝闻专利代理事
务所(普通合伙) 44454

代理人 原程

(51) Int. Cl.
C08G 63/08 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01)

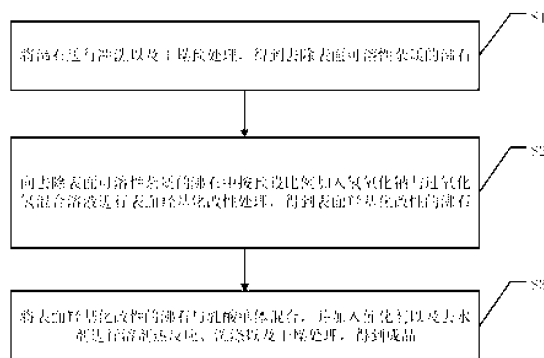
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种介孔沸石高分子材料的制备方法

(57) 摘要

本申请公开了一种介孔沸石高分子材料的制备方法,能够获得缓解止血过程的放热灼伤问题的沸石。本申请包括:步骤S1:将沸石进行冲洗以及干燥预处理,得到去除表面可溶性杂质的沸石;步骤S2:向所述去除表面可溶性杂质的沸石中按预设比例加入氢氧化钠与过氧化氢混合溶液进行表面羟基化改性处理,得到表面羟基化改性的沸石;步骤S3:将所述表面羟基化改性的沸石与乳酸单体混合,并加入催化剂以及去水剂进行溶剂热反应、洗涤以及干燥处理,得到成品。



1. 一种介孔沸石高分子材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1: 将沸石进行冲洗以及干燥预处理,得到去除表面可溶性杂质的沸石;

S2: 向所述去除表面可溶性杂质的沸石中按预设比例加入氢氧化钠与过氧化氢混合溶液进行表面羟基化改性处理,得到表面羟基化改性的沸石;

S3: 将所述表面羟基化改性的沸石与乳酸单体混合,并加入催化剂以及去水剂进行溶剂热反应、洗涤以及干燥处理,得到成品。

2. 根据权利要求1所述的介孔沸石高分子材料的制备方法,其特征在于,步骤S1中的沸石粒径范围为70~900 μm 。

3. 根据权利要求1所述的介孔沸石高分子材料的制备方法,其特征在于,步骤S1中所述预处理采用的冲洗试剂为去离子水,所述预处理采用的干燥处理方式为真空干燥,干燥温度为60~110 $^{\circ}\text{C}$,干燥时间为4~24h。

4. 根据权利要求1所述的介孔沸石高分子材料的制备方法,其特征在于,步骤S2中的沸石与氢氧化钠与过氧化氢混合溶液的比例为(0.3~1g):(30~100mL)。

5. 根据权利要求1所述的介孔沸石高分子材料的制备方法,其特征在于,步骤S2中的表面羟基化改性处理过程为:超声分散10~30min,浸渍30min~3h,30~110 $^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌回流1~4h,过滤后用乙醇和去离子水清洗,60~80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥6~12h。

6. 根据权利要求1所述的介孔沸石高分子材料的制备方法,其特征在于,步骤S3中所述沸石与乳酸单体质量比为1:(1~20)。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S3中所述催化剂为氯化亚锡、对甲苯磺酸或磺化乙酸中的一种或几种的组合物。

8. 根据权利要求1或7所述的介孔沸石高分子材料的制备方法,其特征在于,步骤S3中所述催化剂占乳酸单体的质量分数为0.5~3%。

9. 根据权利要求1所述的介孔沸石高分子材料的制备方法,其特征在于,步骤S3中所述去水剂为甲苯、二甲苯或甲醚中的一种或几种的组合物。

10. 根据权利要求1所述的介孔沸石高分子材料的制备方法,其特征在于,步骤S3中所述溶剂热反应的温度为100~150 $^{\circ}\text{C}$,反应时间为4~25h。

一种介孔沸石高分子材料的制备方法

技术领域

[0001] 本申请涉及止血材料技术领域,特别涉及一种介孔沸石高分子材料的制备方法。

背景技术

[0002] 沸石是一种多孔晶状铝硅酸盐,其特殊的分子架构可以形成较大静电引力,能够在短时间内吸收伤口流出血液中的水分,使红细胞、血小板和其他凝血因子聚集浓缩。同时,因其具有长期的物理和化学稳定性,没有生物毒性,成为制备止血剂的理想材料。

[0003] 但因为沸石中含有大量的孔道结构,沸石与水相互作用时,吸附过程以及氢键的形成过程都是一个放热的过程,因此沸石在用于止血时,会吸附血液中的水分并与水相互作用,从而释放出热量,导致伤口局部温度升高,甚至可能高达90℃以上,进而导致皮肤灼伤并影响伤口愈合。

发明内容

[0004] 为了解决上述技术问题,本申请提供了一种介孔沸石高分子材料的制备方法,能够获得缓解止血过程的放热灼伤问题的沸石,具体参考下述例子。

[0005] 本申请提供了一种介孔沸石高分子材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] S1:将沸石进行冲洗以及干燥预处理,得到去除表面可溶性杂质的沸石;

[0007] S2:向所述去除表面可溶性杂质的沸石中按预设比例加入氢氧化钠与过氧化氢混合溶液进行表面羟基化改性处理,得到表面羟基化改性的沸石;

[0008] S3:将所述表面羟基化改性的沸石与乳酸单体混合,并加入催化剂以及去水剂进行溶剂热反应、洗涤以及干燥处理,得到成品。

[0009] 可选地,步骤S1中的沸石粒径范围为70~900 μm 。

[0010] 可选地,步骤S1中所述预处理采用的冲洗试剂为去离子水,所述预处理采用的干燥处理方式为真空干燥,干燥温度为60~110℃,干燥时间为4~24h。

[0011] 可选地,步骤S2中的沸石与氢氧化钠与过氧化氢混合溶液的比例为(0.3~1g):(30~100mL)。

[0012] 可选地,步骤S2中的表面羟基化改性处理过程为:超声分散10~30min,浸渍30min~3h,30~110℃加热搅拌回流1~4h,过滤后用乙醇和去离子水清洗,60~80℃真空干燥6~12h。

[0013] 可选地,步骤S3中所述沸石与乳酸单体质量比为1:(1~20)。

[0014] 可选地,步骤S3中所述催化剂为氯化亚锡、对甲苯磺酸或磺化乙酸中的一种或几种的组合物。

[0015] 可选地,步骤S3中所述催化剂占乳酸单体的质量分数为0.5~3%。

[0016] 可选地,步骤S3中所述去水剂为甲苯、二甲苯或甲醚中的一种或几种的组合物。

[0017] 可选地,步骤S3中所述溶剂热反应的温度为100~150℃,反应时间为4~25h。

[0018] 可选地,步骤S3中所述乳酸单体与去水剂的比例为(2~10)g:1ml。

[0019] 可选地,步骤S3中所述洗涤处理采用的洗涤剂为丙酮和去离子水。

[0020] 可选地,步骤S3中所述干燥的处理方式为真空干燥,干燥温度为40~80℃,干燥时间为8~24h。

[0021] 从以上技术方案可以看出,本申请具有以下优点:

[0022] 通过对沸石进行预处理;再对预处理的沸石进行表面羟基化改性处理;接着将经过表面羟基化改性处理的沸石与乳酸单体混合,并加入催化剂以及去水剂进行溶剂热反应、洗涤以及干燥处理,得到成品。通过在沸石表面进行羟基化改性,并在改性沸石表面进行乳酸单体的接枝和缩聚反应,能够充分利用乳酸单体和乳酸低聚物的亲水性,聚合的同时形成改性沸石与聚乳酸分子链的良好润湿和化学键合,使两者牢固地结合,少量聚合物的引入有利于分散沸石,可以缓解沸石在止血过程中的散热问题。

附图说明

[0023] 为了更清楚地说明本申请中的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0024] 图1为本申请中的一种介孔沸石高分子材料的制备方法的一个流程示意图。

具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明做各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0026] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,并参照附图1,对本发明进一步详细说明。

[0027] 在介绍本发明的具体实施内容之前,先对该实施内容中涉及到的名词进行简要的说明介绍:

[0028] 沸石:沸石族矿物的总称,是一种含水的具有连通孔道的呈架状构造的碱或碱土金属的硅酸盐或铝硅酸盐矿物,通常其具有很好的热稳定性和吸附性能。

[0029] 乳酸单体:乳酸中一部分组成,乳酸是一种羧酸,含有羟基,属于 α -羟酸(AHA),在水溶液中,其羧基释放出一个质子而产生乳酸根离子。

[0030] 氢氧化钠:一般化学式为NaOH,也称苛性钠、烧碱、固碱、火碱、苛性苏打。氢氧化钠具有强碱性,腐蚀性极强,可作酸中和剂、配合掩蔽剂、沉淀剂、沉淀掩蔽剂、显色剂、皂化剂、去皮剂、洗涤剂,用途非常广泛。

[0031] 过氧化氢:可任意比例与水混溶,是一种强氧化剂,水溶液俗称双氧水,为无色透明液体。

[0032] 本申请提供了一种介孔沸石高分子材料的制备方法,能够获得缓解止血过程的放热灼伤问题的沸石。

[0033] 具体而言,该介孔沸石高分子材料的制备方法,以下简称为制备方法,包括以下步骤:

- [0034] S1:将沸石进行冲洗以及干燥预处理,得到去除表面可溶性杂质的沸石;
- [0035] S2:向去除表面可溶性杂质的沸石中按预设比例加入氢氧化钠与过氧化氢混合溶液进行进行表面羟基化改性处理,得到表面羟基化改性的沸石;
- [0036] S3:将表面羟基化改性的沸石与乳酸单体混合,并加入催化剂以及去水剂进行溶剂热反应、洗涤以及干燥处理,得到成品。
- [0037] 值得一提的是,聚乳酸作为生物基高分子材料,因具有良好的抗菌能力、生物活性、生物相容性和生物可吸收性而备受关注。而聚乳酸作为一种聚酯呈疏水性,沸石的表面呈亲水性,两者之间不易形成良好的界面结合。
- [0038] 特别值得一提的是,本申请中的介孔沸石高分子材料的制备方法能够在沸石表面进行羟基化改性,并在改性沸石表面进行乳酸单体的接枝和缩聚反应,能够充分利用乳酸单体和乳酸低聚物的亲水性,聚合的同时形成改性沸石与聚乳酸分子链的良好润湿和化学键合,使两者牢固地结合,少量聚合物的引入有利于分散沸石,可以缓解沸石在止血过程中与水相互作用反应产生的问题。
- [0039] 可选地,步骤S1中的沸石粒径范围为70~900 μm 。
- [0040] 可选地,步骤S1中预处理采用的冲洗试剂为去离子水,该预处理采用的干燥处理方式为真空干燥,干燥温度为60~110 $^{\circ}\text{C}$,干燥时间为4~24h。
- [0041] 需要说明的是,使用离子水冲洗可以洗去沸石表面的可溶性无机物,为了不妨碍对沸石进行的后续操作反应,可以使用数显电热恒温干燥箱以干燥温度70 $^{\circ}\text{C}$ 干燥8小时。
- [0042] 可选地,步骤S2中的沸石与氢氧化钠与过氧化氢混合溶液的比例为(0.3~1g):(30~100mL)。
- [0043] 需要说明的是,其中氢氧化钠与过氧化氢混合溶液中的氢氧化钠与过氧化氢在水溶液中的占比分别为0.5%与2%。
- [0044] 可选地,步骤S2中的表面羟基化改性处理过程为:超声分散10~30min,浸渍30min~3h,30~110 $^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌回流1~4h,过滤后用乙醇和去离子水清洗,60~80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥6~12h。
- [0045] 可选地,步骤S3中沸石与乳酸单体质量比为1:(1~20)。可以理解的是,该步骤S3中的沸石可以为经过步骤S2处理所得的沸石的一部分,即取用经过步骤S2处理所得的沸石的一部分。例如:在烧杯中加入3g改性过的沸石,加入15g乳酸单体。
- [0046] 可选地,步骤S3中催化剂为氯化亚锡、对甲苯磺酸或磺化乙酸中的一种或几种的组合物。
- [0047] 可选地,步骤S3催化剂占乳酸单体的质量分数为0.5~3%。
- [0048] 可选地,步骤S3中去水剂为甲苯、二甲苯或甲醚中的一种或几种的组合物。
- [0049] 可选地,步骤S3中溶剂热反应的温度为100~150 $^{\circ}\text{C}$,反应时间为4~25h。可以理解的是,步骤S3中进行溶剂热反应处理后需要对得到的产物进行室温冷却处理,再对得到的产物进行冲洗、干燥等处理,从而得到成品。
- [0050] 可选地,步骤S3中乳酸单体与去水剂比例为(2~10)g:1ml。
- [0051] 可选地,步骤S3中洗涤处理采用的洗涤剂为丙酮和去离子水。
- [0052] 可选地,步骤S3中干燥的处理方式为真空干燥,干燥温度为40~80 $^{\circ}\text{C}$,干燥时间为8~24h。

[0053] 根据上述的方法步骤描述,对本申请提供的一种介孔沸石高分子材料的制备方法进行实施例的详细描述:

[0054] 实施例一:

[0055] (1) 沸石预处理:选取粒径范围为70~900 μm 的沸石,用去离子水冲洗数次,洗去表面可溶性无机物,然后用数显电热恒温干燥箱60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥12h。

[0056] (2) 沸石表面羟基化改性:将经过预处理后的沸石与氢氧化钠与过氧化氢混合溶液按0.3g:30ml的比例混合,超声分散10min,浸渍30min,60 $^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌回流2h,过滤后用乙醇和去离子水清洗数次,经60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥12h后获得表面羟基化改性的沸石,其中氢氧化钠与过氧化氢混合溶液中的氢氧化钠与过氧化氢在水溶液中的占比分别为0.5%与2%。

[0057] (3) 在烧杯中加入2g改性过的沸石,加入10g乳酸单体,0.005g甲苯磺酸,5mL去水剂二甲苯,搅拌30min后,超声分散均匀,得到中间混合物以备用。

[0058] (4) 将中间混合物转移至反应釜中,在烘箱内120 $^{\circ}\text{C}$ 反应20h,取出冷却至室温,以得到粗产品。

[0059] (5) 取出粗产品,使用丙酮和去离子水清洗数次,转移至真空干燥箱,60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干12h,获得成品。

[0060] 实施例二:

[0061] (1) 沸石预处理:选取粒径范围为70~900 μm 的沸石,用去离子水冲洗数次,洗去表面可溶性无机物,然后用数显电热恒温干燥箱70 $^{\circ}\text{C}$ 干燥8h。

[0062] (2) 沸石表面羟基化改性:将经过预处理后的沸石与氢氧化钠与过氧化氢混合溶液按0.5g:50ml的比例混合,超声分散20min,浸渍40min,80 $^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌回流2h,过滤后用乙醇和去离子水清洗数次,经70 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥8h后获得表面羟基化改性的沸石,其中氢氧化钠与过氧化氢混合溶液中的氢氧化钠与过氧化氢在水溶液中的占比分别为0.5%与2%。

[0063] (3) 在烧杯中加入3g改性过的沸石,加入15g乳酸单体,0.005g甲苯磺酸,6mL去水剂二甲苯,搅拌40min后,超声分散均匀,得到中间混合物以备用。

[0064] (4) 将中间混合物转移至反应釜中,在烘箱内120 $^{\circ}\text{C}$ 反应22h,取出冷却至室温,以得到粗产品。

[0065] (5) 取出粗产品,使用丙酮和去离子水清洗数次,转移至真空干燥箱,65 $^{\circ}\text{C}$ 烘干10h,获得成品。

[0066] 实施例三:

[0067] (1) 沸石预处理:选取粒径范围为70~900 μm 的沸石,用去离子水冲洗数次,洗去表面可溶性无机物,然后用数显电热恒温干燥箱80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥6h。

[0068] (2) 沸石表面羟基化改性:将经过预处理后的沸石与氢氧化钠与过氧化氢混合溶液按0.8g:80ml的比例混合,超声分散30min,浸渍45min,90 $^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌回流1h,过滤后用乙醇和去离子水清洗数次,经80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥6h后获得表面羟基化改性的沸石,其中氢氧化钠与过氧化氢混合溶液中的氢氧化钠与过氧化氢在水溶液中的占比分别为0.5%与2%。

[0069] (3) 在烧杯中加入4g改性过的沸石,加入20g乳酸单体,0.005g甲苯磺酸,8mL去水剂二甲苯,搅拌50min后,超声分散均匀,得到中间混合物以备用。

[0070] (4) 将中间混合物转移至反应釜中,在烘箱内120 $^{\circ}\text{C}$ 反应25h,取出冷却至室温,以得到粗产品。

[0071] (5) 取出粗产品,使用丙酮和去离子水清洗数次,转移至真空干燥箱,70℃烘干8h,获得成品。

[0072] 以上详细描述了本发明的较佳具体实施例。应当理解,本领域的普通技术人员无需创造性劳动就可以根据本发明的构思做出诸多修改和变化。因此,凡本技术领域中技术人员依本发明的构思在现有技术的基础上通过逻辑分析、推理或者有限的实验可以得到的技术方案,皆应在由权利要求书所确定的保护范围内。

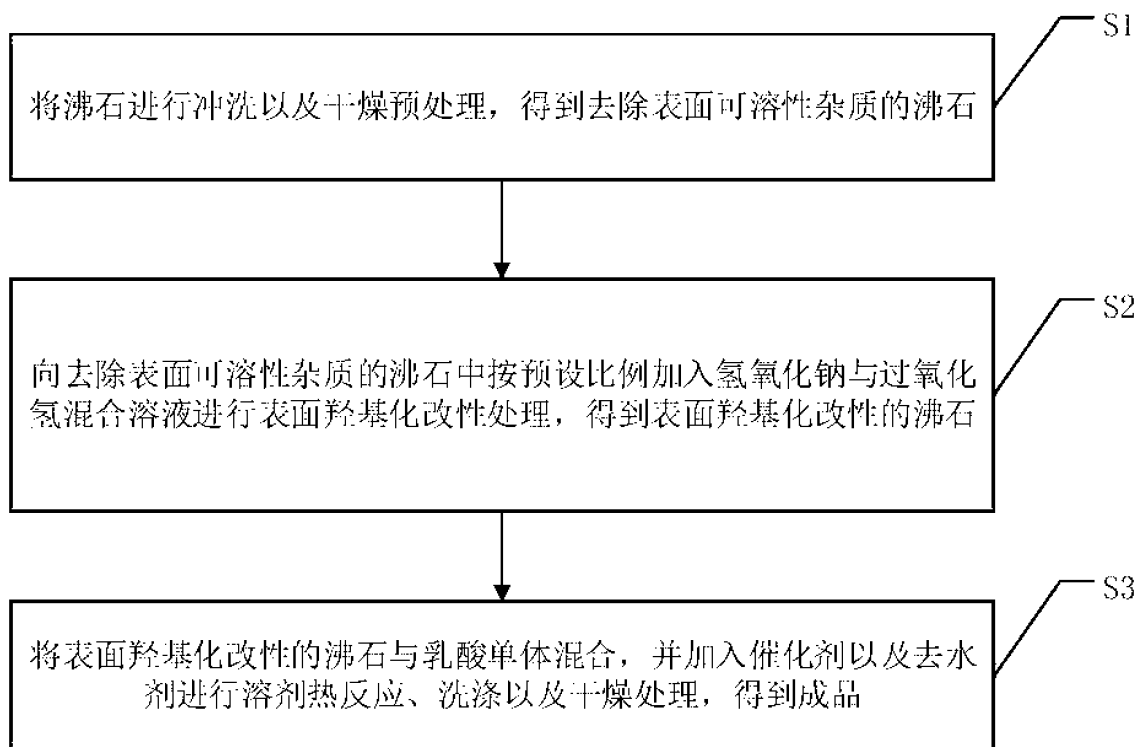


图1