

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710056397.6

[51] Int. Cl.

*B01J 20/26 (2006.01)*

*C02F 1/28 (2006.01)*

*C02F 1/62 (2006.01)*

[43] 公开日 2008年9月3日

[11] 公开号 CN 101254457A

[22] 申请日 2007.12.6

[21] 申请号 200710056397.6

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

[72] 发明人 王丕新 陈强 王记华 宋春雷

杨清波 张文德

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书1页 说明书7页

[54] 发明名称

一种重金属离子吸附膜及制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种重金属离子吸附膜及制备方法，该重金属离子吸附膜由聚乙烯醇和胺基聚合物组成，聚乙烯醇：胺基聚合物的质量比为(95：5)~(20：80)；所述的胺基聚合物为聚乙烯胺、聚烯丙基胺和支化聚乙烯亚胺。在聚乙烯醇水溶液中引入胺基聚合物，通过交联剂交联形成三维聚合物网络。该方法简单易行，制备过程中不使用有机溶剂。胺基的引入有效的增强了聚乙烯醇膜的水溶胀性，同时使得膜对重金属离子的吸附能力有很大的提高。

1、一种重金属离子吸附膜，其特征在于，由聚乙烯醇和胺基聚合物组成，聚乙烯醇：胺基聚合物的质量比为(95：5)～(20：80)；所述的胺基聚合物为聚乙烯胺、聚烯丙基胺和支化聚乙烯亚胺。

2、如权利要求1所述的一种重金属离子吸附膜的制备方法，其特征在于，步骤和条件如下：

首先将聚乙烯醇和胺基聚合物按质量比(95：5)～(20：80)的比例混合溶解成质量分数为2～5%的均匀水溶液；将上述混合溶液中分别加入交联剂戊二醛以及与其相同质量的催化剂盐酸，搅拌均匀后置于容器中30～50℃下干燥成膜，该膜用去离子水溶胀，洗去催化用的酸，然后真空干燥，得到重金属离子吸附膜；

所述的胺基聚合物为聚乙烯胺，聚烯丙基胺或支化聚乙烯亚胺，所述的交联剂戊二醛用量为聚乙烯醇和胺基聚合物总质量的1～5%。

## 一种重金属离子吸附膜及制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种重金属离子吸附膜及制备方法，特别涉及一种胺基聚合物功能化的聚乙烯醇膜以及将聚乙烯醇与胺基聚合物共混形成交联聚合物网络膜的制备方法。

### 技术背景

重金属一般以天然浓度广泛存在于自然界中，但由于人类对重金属的开采、冶炼、加工及商业制造活动日益增多，造成不少重金属如铅、汞、镉、钴等进入大气、水、土壤环境，引起严重的环境污染。吸附是常用的处理含重金属离子污水的方法之一。通常所用的吸附剂如活性炭等虽然对重金属离子有一定吸附作用，但由于它是粉末状态，存在着运输和后处理复杂等缺点。聚合物膜作为吸附剂有着明显的优势，其制备方法简单易行，吸附速度快，并且可以通过调节聚合物膜的组分对其功能化。

聚乙烯醇是一种常用的成膜材料，它亲水性强、易发生交联反应，并且有着良好的生物相容性。但交联的聚乙烯醇膜在水中溶胀小，吸附重金属离子的能力弱。因此，在聚乙烯醇膜所具有的固有特性的基础上，通过物理或化学的方式将它进行处理，增加其某些功能性基团，可改善聚乙烯醇膜的对重金属的吸附性能，使其更适用于一定应用的要求。

中国专利 CN 1359750A 公开了一种硅胶交联壳聚糖合成重金属吸

附剂的方法，但该方法制备过程复杂且采用了毒性大的有机溶剂，易对环境造成污染。

中国专利 CN 1869105A 公开了一种制备巯基聚天冬氨酸与壳聚糖共聚物的方法，在聚合物中引入大量的胺基，使得聚合物的重金属吸附能力增强，但制备工艺复杂。

## 发明内容

本发明的目的是制备一种重金属离子吸附膜。其由聚乙烯醇和胺基聚合物组成，聚乙烯醇：胺基聚合物的质量比为（95：5）～（20：80）；所述的胺基聚合物为聚乙烯胺、聚烯丙基胺和支化聚乙烯亚胺。

本发明涉及的一种重金属离子吸附膜及制备方法的步骤和条件如下：

首先将聚乙烯醇和胺基聚合物按质量比为（95：5）～（20：80）的比例混合溶解成质量分数为 2～5% 的均匀水溶液；将上述混合溶液中分别加入交联剂戊二醛以及与其相同质量的催化剂盐酸，搅拌均匀后置于容器中 30～50℃ 下干燥成膜，该膜用去离子水溶胀，洗去催化用的酸，然后真空干燥，得到重金属离子吸附膜；所述的胺基聚合物为聚乙烯胺，聚烯丙基胺或支化聚乙烯亚胺；所述的交联剂戊二醛用量为聚乙烯醇和胺基聚合物总质量的 1～5%。

所得的膜材料直接浸泡在含金属离子的水中进行吸附。

本发明的主要优点和效果如下：（1）稳定性好、操作方便。膜材料中由于加入了交联剂，聚合物间形成了稳定的三维网络结构，使得有效成份不会由于在水溶液的浸泡中丧失。直接将膜材料置于含金属

离子的水中, 搅拌条件下使之充分接触即达到有效吸附重金属离子的目的, 操作方便快捷。(2) 吸附能力强。将膜直接置于含金属离子的水中进行吸附实验, 利用紫外可见分光光度计检测重金属离子浓度。各种组分的含胺基聚合物膜的吸附能力都比纯聚乙烯醇膜都有较大提高。比如纯的聚乙烯醇每克聚合物最大吸附  $\text{Cu}^{2+}$  30mg,  $\text{Pb}^{2+}$  24mg,  $\text{Cd}^{2+}$  26mg, 而聚乙烯醇: 聚乙烯胺为 95: 5 的膜每克聚合物最大吸附  $\text{Cu}^{2+}$  60mg,  $\text{Pb}^{2+}$  40mg,  $\text{Cd}^{2+}$  50mg。(3) 再生性好。将吸附了重金属离子的膜浸泡在盐酸溶液中, 一段时间后, 重金属离子就会从膜中解吸附, 从而膜就可以重复利用。

本发明利用胺基聚合物的高亲水性及其对重金属离子的强螯合性, 有效的改善了吸附膜的水溶胀性质和吸附重金属离子的能力。由于制备的膜中主要成分是聚乙烯醇, 所以该材料成本低; 制备过程都是在水介质中进行, 对环境不会造成二次污染。

## 具体实施方式

### 实施例 1

制备聚乙烯醇与聚乙烯胺质量比为 95: 5 的重金属离子吸附膜: 先称取 95 克聚乙烯醇, 然后再称取 5 克聚乙烯胺, 加入水使得总质量为 2000 克, 溶解得到质量分数为 5% 的均匀混合溶液; 向上述的混合溶液中加入质量分数为 5% 的戊二醛水溶液 20 克, 交联剂用量占聚合物总质量的 1%; 再向其中加入 20 克盐酸, 搅拌均匀后把上述溶液置于培养皿中 30~50°C 烘干成膜; 所得到的膜用去离子水充分溶胀出去多余的酸, 然后真空干燥, 得到聚乙烯胺功能化的聚乙烯醇重

金属离子吸附膜。该膜对重金属吸附实验的结果是：每克聚合物膜最大吸附  $\text{Cu}^{2+}$  60mg,  $\text{Pb}^{2+}$  40mg,  $\text{Cd}^{2+}$  50mg。

#### 实施例 2

所用的材料为聚乙烯醇与聚烯丙基胺，其他条件同实施例 1，得到聚烯丙基胺功能化的聚乙烯醇重金属离子吸附膜。该膜对重金属吸附实验的结果是：每克聚合物膜最大吸附  $\text{Cu}^{2+}$  65mg,  $\text{Pb}^{2+}$  48mg,  $\text{Cd}^{2+}$  52mg。

#### 实施例 3

所用的材料为聚乙烯醇与支化聚乙烯亚胺，其他条件同实施例 1，得到支化聚乙烯亚胺功能化的聚乙烯醇重金属离子吸附膜。该膜对重金属吸附实验的结果是：每克聚合物膜最大吸附  $\text{Cu}^{2+}$  58mg,  $\text{Pb}^{2+}$  35mg,  $\text{Cd}^{2+}$  46mg。

#### 实施例 4

制备聚乙烯醇与聚乙烯胺质量比为 80:20 的重金属离子吸附膜：先称取 80 克聚乙烯醇，然后再称取 20 克聚乙烯胺，加入水使得总质量为 2500 克，溶解得到质量分数为 4% 的均匀混合溶液；向上述的混合溶液中加入质量分数为 5% 的戊二醛水溶液 40 克，交联剂用量占聚合物总质量的 2%；再向其中加入 40 克盐酸，搅拌均匀后把上述溶液置于培养皿中 30~50°C 烘干成膜；所得到的膜用去离子水充分溶胀出去多余的酸，然后真空干燥，得到聚乙烯胺功能化的聚乙烯醇重金属离子吸附膜。该膜对重金属吸附实验的结果是：每克聚合物膜最大吸附  $\text{Cu}^{2+}$  260mg,  $\text{Pb}^{2+}$  240mg,  $\text{Cd}^{2+}$  180mg。

### 实施例 5

所用的材料为聚乙烯醇与聚烯丙基胺，其他条件同实施例 4，得到聚烯丙基胺功能化的聚乙烯醇重金属离子吸附膜。该膜对重金属吸附实验的结果是：每克聚合物膜最大吸附  $\text{Cu}^{2+}$  268mg， $\text{Pb}^{2+}$  242mg， $\text{Cd}^{2+}$  183mg。

### 实施例 6

所用的材料为聚乙烯醇与支化聚乙烯亚胺，其他条件同实施例 4，得到支化聚乙烯亚胺功能化的聚乙烯醇重金属离子吸附膜。该膜对重金属吸附实验的结果是：每克聚合物膜最大吸附  $\text{Cu}^{2+}$  250mg， $\text{Pb}^{2+}$  234mg， $\text{Cd}^{2+}$  174mg

### 实施例 7

制备聚乙烯醇与聚乙烯胺质量比为 60: 40 的重金属离子吸附膜：先称取 60 克聚乙烯醇，然后再称取 40 克聚乙烯胺，加入水使得总质量为 5000 克，溶解得到质量分数为 2% 的均匀混合溶液；向上述的混合溶液中加入质量分数为 5% 的戊二醛水溶液 100 克，交联剂用量占聚合物总质量的 5%；再向其中加入 100 克盐酸，搅拌均匀后把上述溶液置于培养皿中 30~50°C 烘干成膜；所得到的膜用去离子水充分溶胀出去多余的酸，然后真空干燥，得到聚乙烯胺功能化的聚乙烯醇重金属离子吸附膜。该膜对重金属吸附实验的结果是：每克聚合物膜最大吸附  $\text{Cu}^{2+}$  272mg， $\text{Pb}^{2+}$  250mg， $\text{Cd}^{2+}$  190mg。

### 实施例 8

所用的材料为聚乙烯醇与聚烯丙基胺，其他条件同实施例 7，得

到聚烯丙基胺功能化的聚乙烯醇重金属离子吸附膜。该膜对重金属吸附实验的结果是：每克聚合物膜最大吸附  $\text{Cu}^{2+}$  276mg,  $\text{Pb}^{2+}$  254mg,  $\text{Cd}^{2+}$  192mg。

#### 实施例 9

所用的材料为聚乙烯醇与支化聚乙烯亚胺,其他条件同实施例7,得到支化聚乙烯亚胺功能化的聚乙烯醇重金属离子吸附膜。该膜对重金属吸附实验的结果是：每克聚合物膜最大吸附  $\text{Cu}^{2+}$  265mg,  $\text{Pb}^{2+}$  245mg,  $\text{Cd}^{2+}$  187mg。

#### 实施例 10

制备聚乙烯醇与聚乙烯胺质量比为 40:60 的重金属离子吸附膜：先称取 40 克聚乙烯醇,然后再称取 60 克聚乙烯胺,加入水使得总质量为 5000 克,溶解得到质量分数为 2%的均匀混合溶液；向上述的混合溶液中加入质量分数为 5%的戊二醛水溶液 100 克,交联剂用量占聚合物总质量的 5%；再向其中加入 100 克盐酸,搅拌均匀后把上述溶液置于培养皿中 30~50°C 烘干成膜；所得到的膜用去离子水充分溶胀出去多余的酸,然后真空干燥,得到聚乙烯胺功能化的聚乙烯醇重金属离子吸附膜。该膜对重金属吸附实验的结果是：每克聚合物膜最大吸附  $\text{Cu}^{2+}$  280mg,  $\text{Pb}^{2+}$  254mg,  $\text{Cd}^{2+}$  210mg。

#### 实施例 11

所用的材料为聚乙烯醇与聚烯丙基胺,其他条件同实施例7,得到聚烯丙基胺功能化的聚乙烯醇重金属离子吸附膜。该膜对重金属吸附实验的结果是：每克聚合物膜最大吸附  $\text{Cu}^{2+}$  283mg,  $\text{Pb}^{2+}$  256mg,  $\text{Cd}^{2+}$  214mg。



### 实施例 12

所用的材料为聚乙烯醇与支化聚乙烯亚胺，其他条件同实施例 7，得到支化聚乙烯亚胺功能化的聚乙烯醇重金属离子吸附膜。该膜对重金属吸附实验的结果是：每克聚合物膜最大吸附  $\text{Cu}^{2+}$  275mg,  $\text{Pb}^{2+}$  252mg,  $\text{Cd}^{2+}$  204mg。

### 实施例 13

制备聚乙烯醇与聚乙烯胺质量比为 20:80 的重金属离子吸附膜：先称取 20 克聚乙烯醇，然后再称取 80 克聚乙烯胺，加入水使得总质量为 5000 克，溶解得到质量分数为 2% 的均匀混合溶液；向上述的混合溶液中加入质量分数为 5% 的戊二醛水溶液 100 克，交联剂用量占聚合物总质量的 5%；再向其中加入 100 克盐酸，搅拌均匀后把上述溶液置于培养皿中 30~50℃ 烘干成膜；所得到的膜用去离子水充分溶胀出去多余的酸，然后真空干燥，得到聚乙烯胺功能化的聚乙烯醇重金属离子吸附膜。该膜对重金属吸附实验的结果是：每克聚合物膜最大吸附  $\text{Cu}^{2+}$  320mg,  $\text{Pb}^{2+}$  260mg,  $\text{Cd}^{2+}$  280mg。

### 实施例 14

所用的材料为聚乙烯醇与聚烯丙基胺，其他条件同实施例 7，得到聚烯丙基胺功能化的聚乙烯醇重金属离子吸附膜。该膜对重金属吸附实验的结果是：每克聚合物膜最大吸附  $\text{Cu}^{2+}$  325mg,  $\text{Pb}^{2+}$  261mg,  $\text{Cd}^{2+}$  287mg。

### 实施例 15

所用的材料为聚乙烯醇与支化聚乙烯亚胺，其他条件同实施例 7，得到支化聚乙烯亚胺功能化的聚乙烯醇重金属离子吸附膜。该膜对重金属吸附实验的结果是：每克聚合物膜最大吸附  $\text{Cu}^{2+}$  316mg,  $\text{Pb}^{2+}$  250mg,  $\text{Cd}^{2+}$  272mg。