



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113185827 A

(43) 申请公布日 2021.07.30

(21) 申请号 202110432150.X

C02F 1/28 (2006.01)

(22) 申请日 2021.04.21

C02F 101/20 (2006.01)

(71) 申请人 湖南省林业科学院

地址 410004 湖南省长沙市韶山南路658号

(72) 发明人 李昌珠 刘汝宽 肖志红 刘思思
李力

(74) 专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责
任公司 43113

代理人 卢宏

(51) Int. Cl.

C08L 71/02 (2006.01)

C08L 79/02 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种含硅聚乙烯亚胺复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种含硅聚乙烯亚胺复合材料及其制备方法,先制备含PEI和水溶性硅酸盐混合溶液,再加入聚醚混合均匀,并依次通过静置、洗涤、干燥获得了一种含硅PEI复合材料;除了传统的吸水效率及除去重金属能力外,该复合材料解决了传统含硅PEI复合材料没有弹性和柔韧性的难题,在弯曲和压缩之后,可以恢复原始形状;并且,产品形状可根据所需进行任意调控,该制备方法工艺简单,容易操作,无需加热或冷却,实用性强,易实现工业化推广。

1. 一种含硅聚乙烯亚胺复合材料,其特征在于:包括PEI、聚醚和水溶性硅酸盐,所述PEI和聚醚交联而成网络结构,所述水溶性硅酸盐分散在由PEI和聚醚形成的交联网络之间,其中PEI的重均分子量为300-70000,聚醚数均分子量的为200-60000;所述复合材料中Si元素的质量百分比为0.5%-1.2%,O元素的质量百分比为30%-40%。

2. 根据权利要求1所述的一种含硅聚乙烯亚胺复合材料,其特征在于,所述聚醚为聚乙二醇二缩水甘油醚。

3. 根据权利要求1所述的一种含硅聚乙烯亚胺复合材料,其特征在于,所述水溶性硅酸盐为 Na_2SiO_3 、 K_2SiO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$ 中的至少一种。

4. 一种含硅聚乙烯亚胺复合材料的制备方法,其特征在于制备方法如下:

S1、制备含PEI和水溶性硅酸盐的水溶液,并搅拌至完全溶解,获得混合溶液A;

S2、在混合溶液A中加入聚醚,并搅拌至完全溶解,获得混合溶液B;

S3、将混合溶液B静置2~10h后,获得含硅聚乙烯亚胺凝胶;

S4、将S4所得凝胶依次进行洗涤、干燥,获得含硅聚乙烯亚胺复合材料。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,S1中,所述混合溶液A的制备方法包括如下步骤:

(1) 制备含PEI的水溶液;

(2) 在上述含PEI的水溶液中加入水溶性硅酸盐,并搅拌至完全溶解,获得混合溶液A。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述水溶液中PEI的质量分数为5%-7%。

7. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,S2中,所述混合溶液B中,PEI、水溶性硅酸盐和聚醚的质量比为1:1.1-1.6:1.5-2。

8. 根据权利要求4-7所述的任意一种制备方法,其特征在于,所述聚醚为聚乙二醇二缩水甘油醚。

9. 根据权利要求4-7所述的任意一种制备方法,其特征在于,所述水溶性硅酸盐为 Na_2SiO_3 、 K_2SiO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$ 中的至少一种。

一种含硅聚乙烯亚胺复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域,具体涉及一种含硅聚乙烯亚胺复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚乙烯亚胺简称PEI,是一种典型水溶性高分子。因其优异的吸附性能,常与二氧化硅复合制备而成聚乙烯亚胺/二氧化硅(PEI/Si)复合材料,并应用于重金属离子物理吸附领域。传统的PEI/Si复合材料是通过物理涂覆或化学接枝将PEI固载到介孔纳米硅胶上。物理涂覆制备的PEI/Si复合材料对重金属离子脱除效率较低,PEI易从纳米硅胶上脱离或渗漏。相比之下,化学接枝的PEI/Si复合材料对重金属离子的脱除效率有所提高,PEI不易从纳米硅胶上脱离或渗漏。但不幸地是,化学接枝的PEI/Si复合材料粒径非常小,在使用后难以从水溶液中回收;并且其制备工艺复杂常用原料昂贵且毒性高,不符合绿色化学要求;更重要的是,该复合材料由PEI纳米硅胶组成,成型困难,这会大大加深将PEI/Si复合材料加工成所需形状(如膜状)的难度。基于这些问题,传统PEI/Si复合材料的潜在应用大大受限。

发明内容

[0003] 针对现有技术的不足,本发明的目的之一在于提供一种工艺流程简单、有较好的弹性和韧性易于成型且具有吸水性和吸附重金属离子性能的含硅聚乙烯亚胺复合材料;本发明的目的之二在于提供一种含硅聚乙烯亚胺复合材料的制备方法。

[0004] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案为:

一种含硅聚乙烯亚胺复合材料,包括PEI、聚醚和水溶性硅酸盐,所述PEI和聚醚交联而成网络结构,所述水溶性硅酸盐分散在由PEI和聚醚形成的交联网络之间(交联网络之间指分散在交联网状结构的孔隙内和相邻的交联网络之间),其中PEI的重均分子量为300-70000,进一步为1000-60000,优选为5000-50000;聚醚数均分子量的为200-60000,进一步为1000-50000,优选为5000-40000;所述复合材料中Si元素的质量百分比为0.5%-1.2%。O元素的质量百分比为30%-40%。

[0005] 进一步地,所述聚醚优选为聚乙二醇二缩水甘油醚;

进一步地,所述水溶性硅酸盐优选为 Na_2SiO_3 、 K_2SiO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$ 中的至少一种。

[0006] 基于同一发明构思,本发明还提供一种上述硅聚乙烯亚胺复合材料的制备方法,包括如下步骤:

S1、制备含PEI和水溶性硅酸盐的水溶液,并搅拌至完全溶解,获得混合溶液A;

S2、在A中加入聚醚,并搅拌至完全溶解,获得混合溶液B;

S3、将混合溶液B静置2~10h后,获得含硅聚乙烯亚胺凝胶;

S4、将S4所得凝胶依次进行洗涤、干燥,获得含硅聚乙烯亚胺复合材料。

[0007] 进一步地,S1中所述的混合溶液A的制备方法包括如下步骤:

(1) 制备含PEI的水溶液,将PEI溶于水中,搅拌使PEI完全溶解;

其中,所述水溶液中PEI的质量分数为5%~7%,所述搅拌方式优选为磁力搅拌;

(2) 在上述含PEI的水溶液中加入水溶性硅酸盐,并搅拌至完全溶解,获得混合溶液A;

其中,所述混合溶液A中PEI与水溶性硅酸盐的质量比为1:1.1-1.6,所述搅拌方式优选为磁力搅拌;

进一步地,在S1中,所述水溶性硅酸盐优选为 Na_2SiO_3 、 K_2SiO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$ 中的至少一种。

[0008] 进一步地,在S2中,所述聚醚优选为聚乙二醇二缩水甘油醚。

[0009] 进一步地,在S2中,所述混合溶液B中,PEI、水溶性硅酸盐和聚醚的质量比为1:1.1-1.6:1.5-2。

[0010] 进一步地,在S2中,所述搅拌方式优选为快速磁力搅拌。

[0011] 快速的磁力搅拌方式能够有效防止PEI和聚醚交联时分子量过大,并且还能使水溶性硅酸盐均匀的分散在PEI和聚醚所形成的交联网络之前,当水溶性硅酸盐分散得越均匀时,复合材料的韧性和弹性越好,越利于材料的加工成型。

[0012] 进一步地,在S3中,将混合溶液B倒入自制模具中,先静置后脱模。

[0013] 倒入模具成型能够使得产品形状可根据所需进行任意调控,提高该复合材料的商业价值。

[0014] 进一步地,在S4中,所述洗涤方式为将含硅聚乙烯亚胺凝胶浸泡于蒸馏水中每隔20分钟洗涤一次,洗涤3-7次。

[0015] 进一步地,在S4中,所述干燥方式为冷冻干燥和自然干燥,且冷冻时间为12~24h。

[0016] 基于同一发明构思,本发明还提供如上所述的制备方法制备而成的含硅聚乙烯亚胺复合材料在吸水和/或吸附重金属离子中的应用。

[0017] 进一步地,将所述含硅聚乙烯亚胺复合材料置于含重金属离子(如铜离子和铅离子)的水溶液中,调节水溶液中的pH值为2-6,并在恒温振荡器中以200r/min的转速振荡吸附;优选地,每1 L所述水溶液中投加0.5g含硅聚乙烯亚胺复合材料;振荡吸附过程中,温度为30-40℃。

[0018] 进一步地,将所述含硅聚乙烯亚胺复合材料置于水中;优选地,每1 L所述水溶液中投加0.5g-127g含硅聚乙烯亚胺复合材料。

[0019] 本发明先制得PEI和水溶性硅酸盐混合溶液,再将聚醚与之共混,随后倒入模具,并依次洗涤干燥,获得含硅聚乙烯亚胺复合材料。该材料具有传统的吸水性和吸附金属离子的性能之外,它还具有高弹高韧的特点,能制备成所需任意形状,且该制备方法工艺简单,利于推广。其中的基本原理为,PEI与聚醚交联而成网状结构,水溶性硅酸盐分散在交联网状结构的孔隙内和相邻的交联网络之间。PEI与聚醚交联的网状结构具有较好的吸附能力,而 Na_2SiO_3 能有效的增强材料的弹性和韧性,在弯曲和压缩之后,可以恢复原始形状。

[0020] 本发明的有益效果是:(1)该复合材料解决了传统含硅PEI复合材料没有弹性和柔韧性的难题,而且,在弯曲和压缩之后,可以恢复原始形状;(2)同时,该复合材料具有超快和超强的吸水效率及高效的除去重金属能力;(3)产品形状可根据所需进行任意调控;(4)该制备方法工艺简单,容易操作,无需加热或冷却,设备要求简单,可节约原料、降低投资成

本低,实用性强,易实现工业化推广。

附图说明

[0021] 图1 g-k是实施例1制备的PSP-1复合材料在弯曲和压缩之后的复原实物图;a-f是对比例1-6制备的复合材料所对应的实物图。

[0022] 图2是实施例1制备的PSP-1复合材料的SEM图。

[0023] 图3是实施例1制备的PSP-1复合材料的硅EDS图。

[0024] 图4是实施例2制备的PSP-2复合材料的SEM图。

[0025] 图5是实施例1制备的PSP-1复合材料吸附铜离子后的实物图。

[0026] 图6是实施例1制备的PSP-1复合材料吸附铜离子后的铜EDS图。

具体实施方式

[0027] 以下将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0028] 以下实施例和对比例当中原料PEI和聚乙二醇二缩水甘油醚的相对分子质量分别为:10000、500

实施例1 PSP-1复合材料的制备

S1:将PEI加入水中,磁力搅拌20分钟,使PEI完全溶解,制备质量分数为5%的PEI溶液。然后向上述制得的PEI溶液中加入 Na_2SiO_3 ,磁力搅拌使 Na_2SiO_3 完全溶解,得到PEI/ Na_2SiO_3 混合溶液A,其中PEI和 Na_2SiO_3 的质量比为1:1.5。

[0029] S2:向混合溶液A中加入聚乙二醇二缩水甘油醚,磁力搅拌10分钟使溶液混合均匀,获得PEI/ Na_2SiO_3 /聚醚混合溶液B,其中PEI、 Na_2SiO_3 和聚乙二醇二缩水甘油醚的质量比为1:1.3:1.5。

[0030] S3:将混合溶液B倒入模具中,转移至自制容器中,在环境温度下,静置5h,脱模得到凝胶膜。

[0031] S3:用蒸馏水浸泡20分钟之后并洗涤凝胶膜、并循环洗涤5次,将洗涤后的凝胶膜冷冻干燥16h获得产品PSP-1复合材料。

[0032] 图1中g-k为PSP-1复合材料在弯曲和压缩之后的复原图;图2为PSP-1的SEM图;图3为PSP-1的硅EDS图。

[0033] 对比例1

与实施例1的不同之处在于:

制备过程中没有加入 Na_2SiO_3 ;

所得复合材料P1,其实物图如图1 a所示。

[0034] 对比例2

与实施例1的不同之处在于:

步骤S1中混合溶液A中PEI和 Na_2SiO_3 的质量比为1:1.1,即混合溶液B中PEI、 Na_2SiO_3 和聚乙二醇二缩水甘油醚的质量比为1:1.1:1.5;

所得复合材料P2,其实物图如图1 b所示。

[0035] 对比例3

与实施例1的不同之处在于：

步骤S1中混合溶液A中PEI和 Na_2SiO_3 的质量比为1:1.2,即混合溶液B中PEI、 Na_2SiO_3 和聚乙二醇二缩水甘油醚的质量比为1:1.2:1.5;

所得复合材料P3,其实物图如图1 c所示。

[0036] 对比例4

与实施例1的不同之处在于：

步骤S1中混合溶液A中PEI和 Na_2SiO_3 的质量比为1:1.3,即混合溶液B中PEI、 Na_2SiO_3 和聚乙二醇二缩水甘油醚的质量比为1:1.3:1.5;

所得复合材料P4,其实物图如图1 d所示。

[0037] 对比例5

与实施例1的不同之处在于：

步骤S1中混合溶液A中PEI和 Na_2SiO_3 的质量比为1:1.4,即混合溶液B中PEI、 Na_2SiO_3 和聚乙二醇二缩水甘油醚的质量比为1:1.4:1.5;

所得复合材料P5,其实物图如图1 e所示。

[0038] 对比例6

与实施例1的不同之处在于：

步骤S1中混合溶液A中PEI和 Na_2SiO_3 的质量比为1:1.6,即混合溶液B中PEI、 Na_2SiO_3 和聚乙二醇二缩水甘油醚的质量比为1:1.6:1.5;

所得复合材料P6,其实物图如图1 f所示。

[0039] 由图1 a-f可以看出,没有加入 Na_2SiO_3 时材料是不能成形的,且容易破碎,加入 Na_2SiO_3 利于材料的成型,且在弯曲和压缩之后的能复原,说明 Na_2SiO_3 具有增强弹性和柔韧的效果。

[0040] 实施例2 PSP-2复合材料的制备

S1:将PEI加入水中,磁力搅拌20分钟,使PEI完全溶解,制备质量分数为6%的PEI溶液。然后向上述制得的PEI溶液中加入 Na_2SiO_3 ,磁力搅拌使 Na_2SiO_3 完全溶解,得到PEI/ Na_2SiO_3 混合溶液A,其中PEI和 Na_2SiO_3 的质量比为1:1.5。

[0041] S2:向混合溶液A中加入聚乙二醇二缩水甘油醚,磁力搅拌10分钟使溶液混合均匀,获得PEI/ Na_2SiO_3 /聚醚混合溶液B,其中PEI、 Na_2SiO_3 和聚乙二醇二缩水甘油醚的质量比为1:1.5:2。

[0042] S3:将混合溶液B倒入模具中,转移至自制容器中,在环境温度下,静置3h,脱模得到凝胶膜。

[0043] S3:用蒸馏水浸泡20分钟之后并洗涤凝胶膜、并循环洗涤7次,将洗涤后的凝胶膜冷冻干燥16h获得产品PSP-2复合材料。

[0044] 图4为PSP-2的SEM图。

[0045] 实施例3 PSP-1复合材料吸水性能的应用

取1.0g实施例1中制备而成的PSP-1复合材料,投入1L水中,记录水被PSP-1复合材料完全吸收的时间,吸水后PSP复合材料的质量,计算吸水率(%) = (吸水后PSP复合材料质量 - 吸水前PSP复合材料质量) / 吸水前PSP复合材料质量) × 100,所述PSP-1复合材料30秒内吸水率高达785 wt.%。

[0046] 实施例4 PSP-1复合材料吸附铜离子的应用

将实施例1制备的PSP-1复合材料放入硝酸铜水溶液中,吸附铜离子。固定PSP-1复合材料的用量为0.5g/L、吸附温度为30℃,初始铜离子溶液浓度为50mg/L、调节溶液的pH值为6,在恒温振荡器中以200r/min的转速振荡吸附,吸附时间为48h。铜离子的脱去率高达99.8%.

图5为PSP-1复合材料吸附铜离子后的实物图,材料由原来的白色转变为蓝色;图6为PSP-1复合材料吸附铜离子后的铜EDS图。

[0047] 实施例5 PSP-1复合材料吸附铅离子的应用

由实施例1制备的PSP-1复合材料放入硝酸铅水溶液中,吸附铅离子。固定PSP复合材料的用量为0.5g/L、吸附温度为40℃,初始铅离子溶液浓度为30mg/L、调节溶液的pH值为6,在恒温振荡器中以200r/min的转速振荡吸附,吸附时间为40h。铅离子的脱去率高达99.7%.

上述实施例阐明的内容应当理解为这些实施例仅用于更清楚地说明本发明,而并不用于限制本发明的范围,在阅读了本发明之后,本领域技术人员对本发明的各种等价形式的修改均落入本申请所附权利要求所限定的范围。

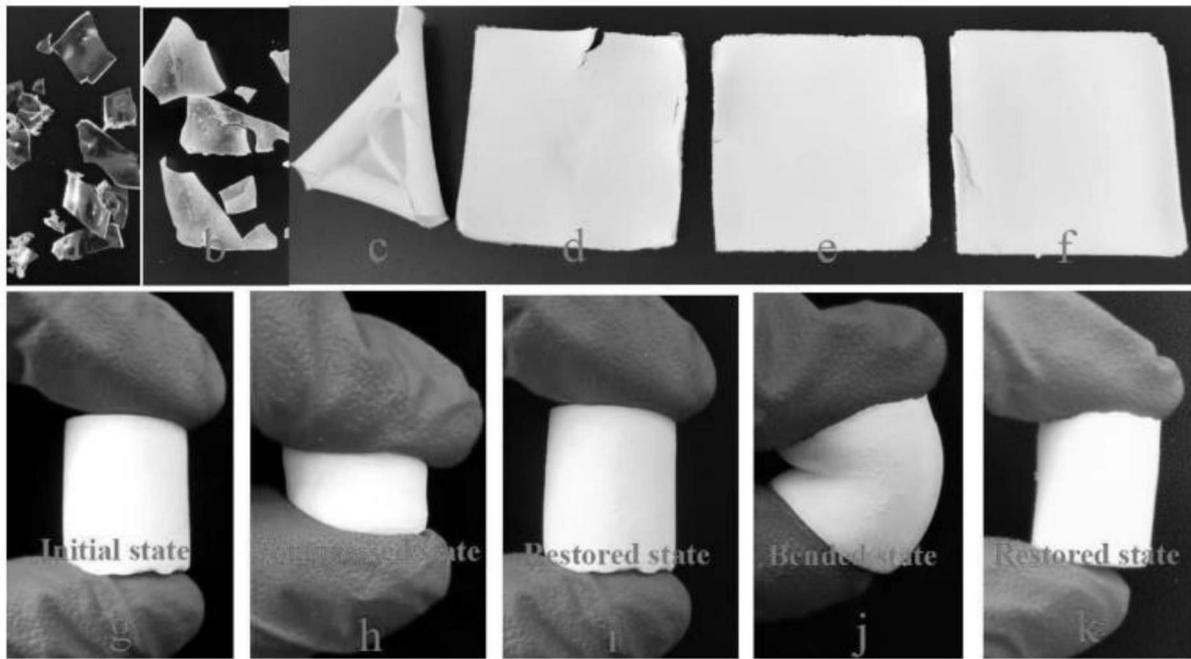


图1

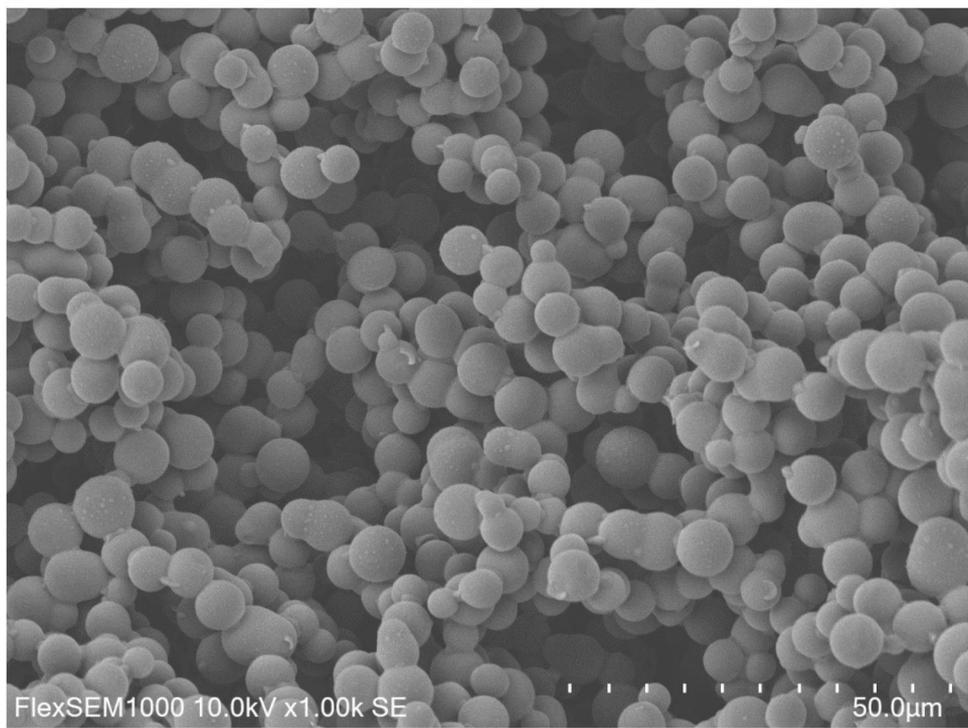


图2

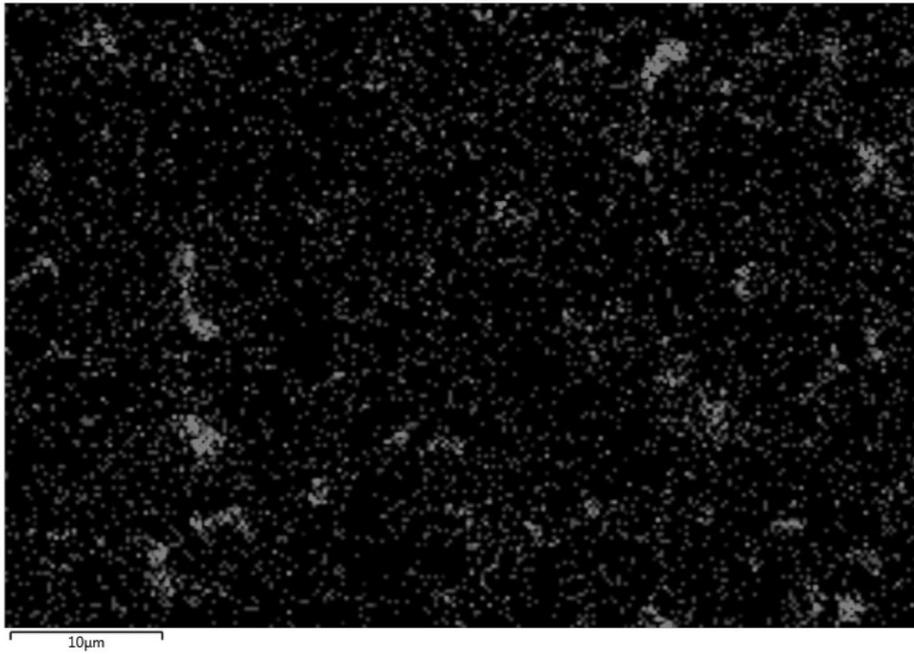


图3

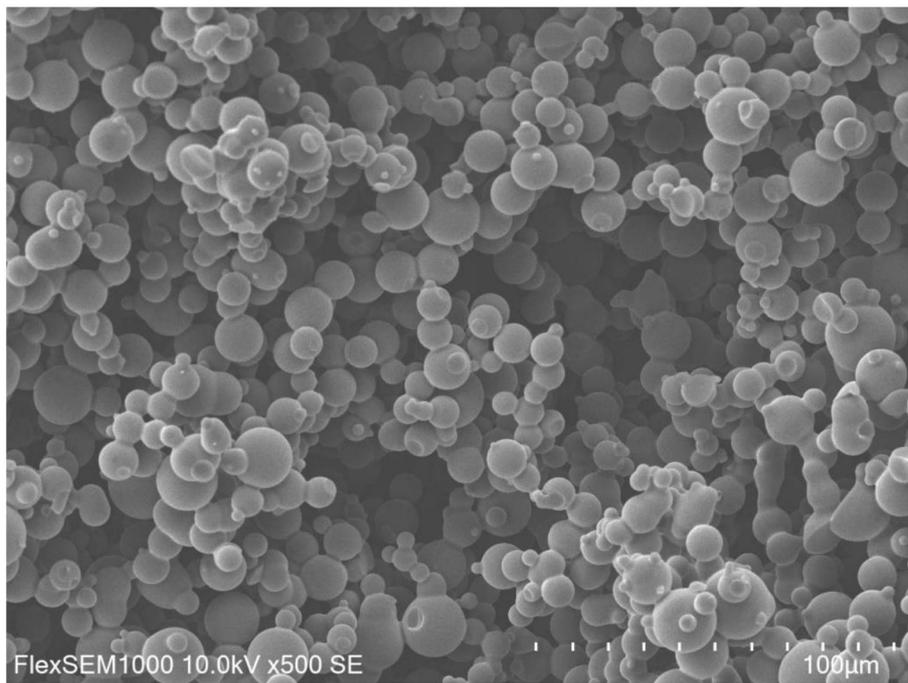


图4



图5

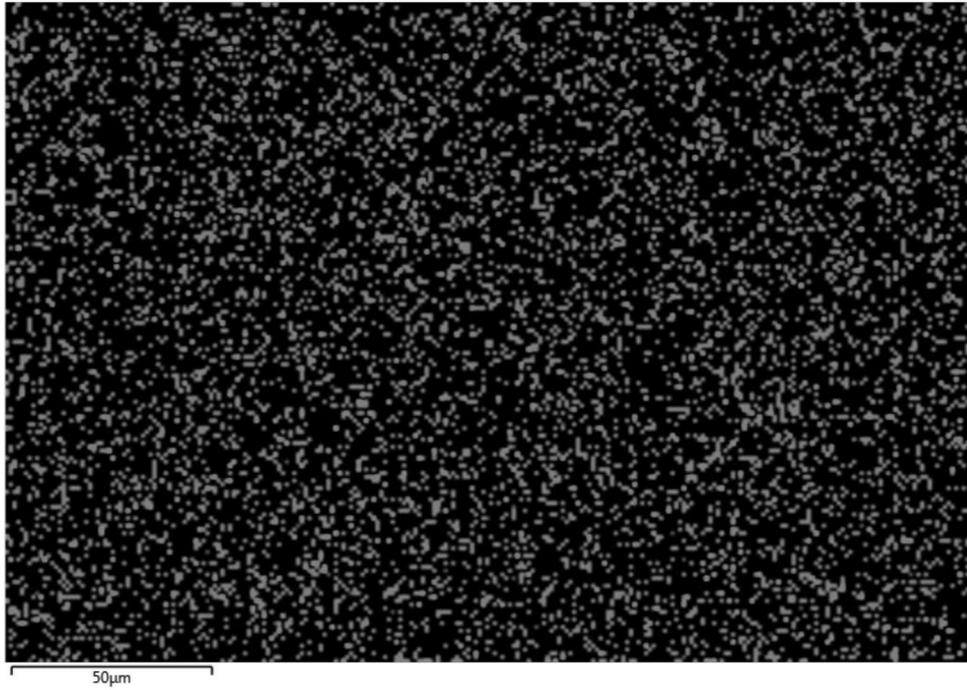


图6