



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110339726 B

(45) 授权公告日 2021.09.07

(21) 申请号 201910618372.3	C08F 112/08 (2006.01)
(22) 申请日 2019.07.10	C08F 2/44 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 110339726 A	C08K 7/24 (2006.01)
(43) 申请公布日 2019.10.18	(56) 对比文件
(73) 专利权人 浙江海印数码科技有限公司 地址 312000 浙江省绍兴市越城区临海路 西侧4幢一层西侧	CN 104607072 A, 2015.05.13
(72) 发明人 宋水友 宋丽娜	CN 108404685 A, 2018.08.17
(74) 专利代理机构 杭州鼎乎专利代理事务所 (普通合伙) 33377	CN 108404685 A, 2018.08.17
代理人 邢剑杰	CN 103110946 A, 2013.05.22
(51) Int. Cl.	KR 2002-0007591 A, 2002.01.29
B01D 71/68 (2006.01)	US 2010/0323573 A1, 2010.12.23
B01D 61/02 (2006.01)	审查员 张潇

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜及其制备方法、应用

(57) 摘要

本发明提供一种聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜,该纳滤膜以聚醚砜为基质膜,基质膜中掺杂有纳米氧化硅,纳米氧化硅表面包覆有壳聚糖,所述基质膜表面还沉积有碳纳米管;该纳滤膜厚度为80-100nm,所述碳纳米管表面包覆有聚多巴胺,聚多巴胺与碳纳米管之间还沉积有聚苯乙烯微球。本发明制得的杂化聚醚砜纳滤膜可用于染料制备过程中的除盐处理,有效提高染料的纯度,且该纳滤膜力学性能好,抗污染能力强。

1. 一种聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜,其特征在于,该纳滤膜以聚醚砜为基质膜,基质膜中掺杂有纳米氧化硅,纳米氧化硅表面包覆有壳聚糖,所述基质膜表面还沉积有碳纳米管;该纳滤膜厚度为80-100nm,所述碳纳米管表面包覆有聚多巴胺,聚多巴胺与碳纳米管之间还沉积有聚苯乙烯微球。

2. 一种权利要求1所述的聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将1ml四乙氧基硅烷溶于无水乙醇中,加入1ml去离子水搅拌水解20-60min,然后缓慢滴加5ml的10wt%氨水溶液,搅拌处理30min,制得硅溶胶,室温下静置陈化处理10-20h,制得硅凝胶,将硅凝胶干燥后制得的凝胶粉末于马弗炉内煅烧处理,制得纳米二氧化硅;

(2) 将壳聚糖溶于质量浓度为3%的醋酸溶液中,制得混合液;将步骤(1)制得的纳米二氧化硅、硅烷偶联剂和水混合搅拌制得纳米二氧化硅分散液,将混合液和二氧化硅分散液混合,然后加入13wt%的戊二醛水溶液,在40-50℃下搅拌反应30-90min,冷却至室温,过滤,将过滤滤渣采用去离子水洗涤后80℃下干燥3h,制得壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末;将聚醚砜溶于DMF中,然后加入上述制得的壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末,搅拌混合均匀制得成膜溶液,将成膜溶液采用流延成膜的方法制得杂化基质膜;

(3) 称量苯乙烯单体、过硫酸钾;将称量的苯乙烯单体的1/3加入到十二烷基苯磺酸钠、去离子水的溶液中,超声混合1h,然后加入称量的过硫酸钾的一半,在70℃下搅拌反应30min,冷却至室温,制得种子乳液;在种子乳液中加入羧基化碳纳米管,搅拌混合后滴加剩余的苯乙烯单体和过硫酸钾,继续升温至70℃下搅拌反应30-80min,反应结束后冷却至室温,过滤,得到的沉淀采用无水乙醇洗涤后干燥处理,制得聚苯乙烯微球修饰碳纳米管材料;

(4) 将上述制得的聚苯乙烯微球修饰碳纳米管材料加入到含有多巴胺盐酸盐的Tris-HCl溶液中,搅拌混合反应1h,制得聚多巴胺修饰材料;将制得的聚多巴胺修饰材料加入到去离子水中,然后加入占聚多巴胺修饰材料质量3%的硅烷偶联剂,搅拌混合后制得涂膜液,加入步骤(2)制得的杂化基质膜浸涂处理,取出基质膜,80-100℃下干燥处理,制得聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜。

3. 根据权利要求2所述的一种聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述煅烧温度为200-300℃,煅烧时间为10-40min。

4. 根据权利要求2所述的一种聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述壳聚糖、纳米二氧化硅、硅烷偶联剂、戊二醛的质量比为3:(0.5-2.5):0.001:(0.1-0.2)。

5. 根据权利要求2所述的一种聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述成膜溶液中聚醚砜、壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末的质量浓度分别为20%、1-4%。

6. 根据权利要求2所述的一种聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,以重量份计,各组分用量具体为:苯乙烯单体6-12份、十二烷基苯磺酸钠0.15-0.3份、过硫酸钾0.1-0.5份、羧基化碳纳米管1-3份、去离子水20-30份。

7. 根据权利要求2所述的一种聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜

的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,所述多巴胺盐酸盐的Tris-HCl溶液中多巴胺盐酸盐的浓度为1-2mg/ml,Tris-HCl的pH为8-9,浓度为10mmol/L。

8.根据权利要求2所述的一种聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,所述聚苯乙烯微球修饰碳纳米管材料、多巴胺盐酸盐的质量比为1:0.005-0.01。

9.一种权利要求1所述的聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜的应用,其特征在于,所述的应用为聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜应用在染料制备过程中的除盐处理,具体除盐工艺为:将染料水溶液经过0.65 μ m的混合纤维膜过滤后注入到具有所述聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜的纳滤设备中在0.1-0.2MPa下进行处理,得到纯化染料溶液。

10.根据权利要求9所述的一种聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜的应用,其特征在于,所述染料水溶液中染料分子的质量浓度为85.5%,氯化钠的质量浓度为3.5%,硫酸钠的质量浓度为6.5%。

一种聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜及其制备方法、应用

技术领域：

[0001] 本发明涉及染料制备领域，具体涉及一种聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜及其制备方法、应用。

背景技术：

[0002] 国内数码喷墨印花墨水生产企业所使用的高纯染料，主要从国外进口，价格较高，将国产商品染料提纯，制备数码喷墨印花用高纯染料替代进口品，对于促进国内数码喷墨印花行业的发展具有重要意义。对于现有技术中染料合成技术，会产生低分子量的中间产物、残留化合物、电解质、这些杂质的存在会严重影响着染料的稳定性、纯度和品质。而且，传统的盐析方法不仅会产生大量的含高盐度染料废水，而且染料产品的纯度较低，生产成本高，工艺复杂。另一方面，在染色过程中，会加入一定量的无机盐，来提高织物的上染率，产生的高盐度染料废水直接处理不仅污染环境，而且也造成了电解质的大量损失。因此，对于高质量染料的制备技术中有效实现染料与高浓度盐的有效分离是关键。

[0003] 染料中杂质的去除方法主要有溶剂提纯法、色谱分离法、膜分离提纯法等。利用膜分离技术提纯染料是目前研究的热点。基于国内外染料脱盐技术分析，工业上使用超滤膜一步脱盐处理，但是超滤膜孔径较大，在脱盐的过程中会造成大量染料分子流失，增大了染料脱盐成本，而且对环境有一定的污染。纳滤膜孔径较小，在脱盐过程中对于染料分子的截留率较高，但是对于Cl⁻或硫酸根离子透过率较高，可有效除去染料中的杂质。纳滤膜主要有以下特点：操作压力较低，一般低于1.5MPa；纳滤膜一般分为荷正电纳滤膜、荷负电纳滤膜和双极膜，其分离机理相对复杂，主要由筛分效应和Donnan效应共同影响。纳滤膜孔径一般介于0.5-2nm。采用纳滤技术用于分离活性染料分子中的无机盐，对于染料的纯化、脱盐和浓缩，提高染料的稳定性、纯度和品质，具有重要的意义。

[0004] 如中国发明专利申请号：200610013983.8，申请日：20060531，发明名称一种直接染料生产中膜分离去除盐分及副染料的方法，其公开了直接染料生产中膜分离去除盐分及副染料的方法，步骤如下：采用两套相互联通的膜分离装置，选用对分子大小为0.5-1nm的溶解组分进行分离的纳滤膜，在通过计量槽加入染料液并与去离子水混合进行膜分离渗透过程中不断往复循环去除盐分及副染料；染料液浓度为15-20%，染料液与去离子水的体积比为1:0.5-1.5，pH为5.5-7.5，工作温度为25-40℃，压力为10-25bar，在膜面积为200m²时其通量为200-600LMH；在截留500以上大分子量染料分子的同时，渗透滤出小分子量的无机盐、副染料和水，并浓缩染料液，监测电导率保持在0.8-1.9μs/cm，控制含盐量为0.05-0.1%。该方法虽然能除去染料分子中的无机盐，但是其对硫酸根的洗脱率较低。

[0005] 又如中国发明专利申请号：201410641402.X、申请日：20171114、发明名称一种低压中空纤维纳滤膜，其公开了一种低压中空纤维纳滤膜，包括聚砜中空纤维基膜，所述基膜经干燥处理后，在以丙烯酸树脂、羧基型氯醋树脂、二苯基甲烷二异氰酸酯为溶质，乙酸丁酯和碳酸二甲酯为溶剂组成的成膜液中浸渍提拉上致密膜后制备得到低压中空纤维纳滤

膜。该低压中空纤维纳滤膜,不仅能有效的去除水中大部分二价离子和小部分一价离子,达到除盐净水效果的同时,能使人体补充到微量的矿物质;另外,还能有效提高家用净水器的得水率和产水量,同时由于低压运行,家用净水器的运行成本和制造成本也大大的降低了。但是该低压中空纤维纳滤膜耐水性不好,通量较小,易受到污染。

[0006] 再如中国发明专利申请号:201510586136.X、申请日:20150915、发明名称一种层层自组装法制备纳滤膜的方法,其解决现有方法制备的纳滤膜不能同时具有良好的截留性能和较高水通量的问题,方法具体为:制备聚丙烯腈溶液,制备聚丙烯腈基膜,制备处理后的聚丙烯腈基膜,组装一层聚乙烯亚胺,组装一层氧化石墨烯,重复组装聚乙烯亚胺和氧化石墨烯,即完成。该方法利用层层自组装技术,使聚乙烯亚胺和氧化石墨烯改性PAN膜,使其亲水性和膜表面的孔径大小得到有效的调控,并且膜比较薄,可以获得比较大的通量,同时得到的纳滤膜具有良好的截留性能,该方法应用于抗生素的分离、果汁浓缩和海水除盐领域。但是基膜表面的组装层之间的结合性能较差,且其制备成本较高。

发明内容:

[0007] 本发明是从解决现有染料除盐技术中采用的纳滤膜通量小,易受到污染,且制备成本高的问题出发,提供一种聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜及其制备方法、应用,本发明提供的聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜具有较高的通量,亲水性好,耐污染性能优异,而且机械性能好。

[0008] 为了更好的解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案:

[0009] 一种聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜,该纳滤膜以聚醚砜为基质膜,基质膜中掺杂有纳米氧化硅,纳米氧化硅表面包覆有壳聚糖,所述基质膜表面还沉积有碳纳米管;该纳滤膜厚度为80-100nm,所述碳纳米管表面包覆有聚多巴胺,聚多巴胺与碳纳米管之间还沉积有聚苯乙烯微球。

[0010] 进一步,本发明还公开了该聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜的制备方法,具体包括以下步骤:

[0011] (1) 将1ml四乙氧基硅烷溶于无水乙醇中,加入1ml去离子水搅拌水解20-60min,然后缓慢滴加5ml的10wt%氨水溶液,搅拌处理30min,制得硅溶胶,室温下静置陈化处理10-20h,制得硅凝胶,将硅凝胶干燥后制得的凝胶粉末于马弗炉内煅烧处理,制得纳米二氧化硅;

[0012] (2) 将壳聚糖溶于质量浓度为3%的醋酸溶液中,制得混合液;将步骤(1)制得的纳米二氧化硅、硅烷偶联剂和水混合搅拌制得纳米二氧化硅分散液,将混合液和二氧化硅分散液混合,然后加入13wt%的戊二醛水溶液,在40-50℃下搅拌反应30-90min,冷却至室温,过滤,将过滤滤渣采用去离子水洗涤后80℃下干燥3h,制得壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末;将聚醚砜溶于DMF中,然后加入上述制得的壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末,搅拌混合均匀制得成膜溶液,将成膜溶液采用流延成膜的方法制得杂化基质膜;

[0013] (3) 称量苯乙烯单体、过硫酸钾;将称量的苯乙烯单体的1/3加入到十二烷基苯磺酸钠、去离子水的溶液中,超声混合1h,然后加入称量的过硫酸钾的一半,在70℃下搅拌反应30min,冷却至室温,制得种子乳液;在种子乳液中加入羧基化碳纳米管,搅拌混合后滴加剩余的苯乙烯单体和过硫酸钾,继续升温至70℃下搅拌反应30-80min,反应结束后冷却至

室温,过滤,得到的沉淀采用无水乙醇洗涤后干燥处理,制得聚苯乙烯微球修饰碳纳米管材料;

[0014] (4) 将上述制得的聚苯乙烯微球修饰碳纳米管材料加入到含有多巴胺盐酸盐的 Tris-HCl 溶液中,搅拌混合反应 1h,制得聚多巴胺修饰材料;将制得的聚多巴胺修饰材料加入到去离子水中,然后加入占聚多巴胺修饰材料质量的 3% 的硅烷偶联剂,搅拌混合后制得涂膜液,加入步骤 (2) 制得的杂化基质膜浸涂处理,取出基质膜,80-100℃ 下干燥处理,制得聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜。

[0015] 煅烧温度和时间对于纳米二氧化硅粉末粒径的大小、形貌有一定的影响。作为优选,本发明控制煅烧温度为 200-300℃,煅烧时间为 10-40min,制得的纳米二氧化硅的粒径大小为 20-30nm。

[0016] 作为上述技术方案的优选,步骤 (2) 中,所述壳聚糖、纳米二氧化硅、硅烷偶联剂、戊二醛的质量比为 3:(0.5-2.5):0.001:(0.1-0.2)。

[0017] 作为上述技术方案的优选,步骤 (2) 中,所述成膜溶液中聚醚砜、壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末的质量浓度分别为 20%、1-4%。

[0018] 作为上述技术方案的优选,步骤 (3) 中,以重量份计,各组分用量具体为:苯乙烯单体 6-12 份、十二烷基苯磺酸钠 0.15-0.3 份、过硫酸钾 0.1-0.5 份、羧基化碳纳米管 1-3 份、去离子水 20-30 份。

[0019] 作为上述技术方案的优选,步骤 (4) 中,所述多巴胺盐酸盐的 Tris-HCl 溶液中多巴胺盐酸盐的浓度为 1-2mg/ml,Tris-HCl 的 pH 为 8-9,浓度为 10mmol/L。

[0020] 作为上述技术方案的优选,步骤 (4) 中,所述聚苯乙烯微球修饰碳纳米管材料、多巴胺盐酸盐的质量比为 1:0.005-0.01。

[0021] 本发明制得的聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜可用于染料制备过程中的除盐处理。除盐处理工艺具体为:将染料水溶液经过 0.65 μ m 的混合纤维膜过滤后注入到由本发明制得的杂化聚醚砜纳滤膜的纳滤设备中在 0.1-0.2MPa 下进行处理,得到纯化染料溶液。

[0022] 作为上述技术方案的优选,染料水溶液中活性黑的质量浓度为 85.5%,氯化钠的质量浓度为 3.5%,硫酸钠的质量浓度为 6.5%,其余为其他杂质。

[0023] 本发明采用的原料厂家以及性状如下:

[0024] 四乙氧基硅烷:无色液体,密度 0.94g/cm³;壳聚糖:购自广州卡芬生物科技有限公司,分子量为 163.172,淡米色固体;十二烷基苯磺酸钠:购自武汉远城科技发展有限公司,纯度为 90%,挥发物含量 1.5%,无机盐总含量 2.0%;多巴胺盐酸盐:购自湖北艺康源化工有限公司,灰白色晶体,纯度大于 99%;0.65 μ m 混合纤维滤膜:购自海宁市亚东过滤设备有限公司。羧基化碳纳米管:购自深圳市中森领行科技有限公司,纯度 \geq 95wt%,长度为 10-30 μ m。

[0025] 本发明具有以下有益效果:

[0026] 聚醚砜膜具有耐高温、耐化学腐蚀和力学性能等优点,可用于染料制备过程中除盐处理,但是在除盐过程中,染料液中的杂质离子与膜材料相互作用,从而会造成膜孔堵塞,大大降低纳滤膜的分离性能,使得除盐效率有效降低。为了解决该技术问题,本发明在聚醚砜基质膜中掺杂纳米二氧化硅,且为了提高纳米二氧化硅与聚醚砜的相容性,本发明

将制得的纳米二氧化硅粉末在硅烷偶联剂的作用下分散于去离子水中,制得分散均匀的分散液,然后将其加入到壳聚糖的醋酸溶液中,壳聚糖分子可与硅烷偶联剂相互作用吸附于纳米二氧化硅表面,然后加入戊二醛溶液,进行反应,在戊二醛的作用下,壳聚糖发生交联,在纳米二氧化硅表面形成三维网络包覆膜,改性后的纳米二氧化硅与聚醚砜的相容性好,结合力强,从而制得的杂化基质膜力学性能好。

[0027] 为了进一步改善膜的抗污染性能以及渗透性能,本发明在羧基化碳纳米管表面沉积聚苯乙烯微球,其不仅能改善碳纳米管与基质膜的结合性能,且可以改善膜的截留性能;本发明还在聚苯乙烯微球/碳纳米管复合材料表面自组装制备聚多巴胺层,在一定程度上提高了涂层与基质膜的结合性能,而且还改善了膜的亲水性能,从而使得染料液中的疏水分子不易在膜材料表面沉积,从而提高了膜的抗污染性能。

具体实施方式:

[0028] 为了更好的理解本发明,下面通过实施例对本发明进一步说明,实施例只用于解释本发明,不会对本发明构成任何的限定。

[0029] 实施例1

[0030] (1) 将1ml四乙氧基硅烷溶于无水乙醇中,加入1ml去离子水搅拌水解20min,然后缓慢滴加5ml的10wt%氨水溶液,搅拌处理30min,制得硅溶胶,室温下静置陈化处理10h,制得硅凝胶,将硅凝胶干燥后制得的凝胶粉末于马弗炉内200-300℃下煅烧处理20min,制得纳米二氧化硅;

[0031] (2) 将壳聚糖溶于质量浓度为3%的醋酸溶液中,制得混合液;将纳米二氧化硅、硅烷偶联剂和水混合搅拌制得纳米二氧化硅分散液,将混合液和二氧化硅分散液混合,然后加入13wt%的戊二醛水溶液,在40-50℃下搅拌反应30min,冷却至室温,过滤,将过滤滤渣采用去离子水洗涤后80℃下干燥3h,制得壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末;其中,壳聚糖、纳米二氧化硅、硅烷偶联剂、戊二醛的质量比为3:0.5:0.001:0.1;将聚醚砜溶于DMF中,然后加入上述制得的壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末,搅拌混合均匀制得成膜溶液,成膜溶液中聚醚砜、壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末的质量浓度分别为20%、1%,将成膜溶液采用流延成膜的方法制得杂化基质膜;

[0032] (3) 将1/3的苯乙烯单体加入到十二烷基苯磺酸钠、去离子水的溶液中,超声混合1h,然后加入1/2过硫酸钾,在70℃下搅拌反应30min,冷却至室温,制得种子乳液;在种子乳液中加入羧基化碳纳米管,搅拌混合后滴加剩余的苯乙烯单体和过硫酸钾,继续升温至70℃下搅拌反应30min,反应结束后冷却至室温,过滤,得到的沉淀采用无水乙醇洗涤后干燥处理,制得聚苯乙烯微球修饰碳纳米管材料;其中,以重量份计,各组分用量具体为:苯乙烯单体6份、十二烷基苯磺酸钠0.15份、过硫酸钾0.1份、羧基化碳纳米管1份、去离子水20份;

[0033] (4) 将上述制得的聚苯乙烯微球修饰碳纳米管材料加入到含有多巴胺盐酸盐的Tris-HCl溶液中,搅拌混合反应1h,制得聚多巴胺修饰材料;将制得的聚多巴胺修饰材料加入到去离子水中,然后加入占聚多巴胺修饰材料质量的3%的硅烷偶联剂,搅拌混合后制得涂膜液,加入上述制得的杂化基质膜浸涂处理,取出基质膜,80-100℃下干燥处理,制得聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜。

[0034] 实施例2

[0035] (1) 将1ml四乙氧基硅烷溶于无水乙醇中,加入1ml去离子水搅拌水解60min,然后缓慢滴加5ml的10wt%氨水溶液,搅拌处理30min,制得硅溶胶,室温下静置陈化处理20h,制得硅凝胶,将硅凝胶干燥后制得的凝胶粉末于马弗炉内200-300℃下煅烧处理40min,制得纳米二氧化硅;

[0036] (2) 将壳聚糖溶于质量浓度为3%的醋酸溶液中,制得混合液;将纳米二氧化硅、硅烷偶联剂和水混合搅拌制得纳米二氧化硅分散液,将混合液和二氧化硅分散液混合,然后加入13wt%的戊二醛水溶液,在40-50℃下搅拌反应90min,冷却至室温,过滤,将过滤滤渣采用去离子水洗涤后80℃下干燥3h,制得壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末;其中,壳聚糖、纳米二氧化硅、硅烷偶联剂、戊二醛的质量比为3:2.5:0.001:0.2;将聚醚砜溶于DMF中,然后加入上述制得的壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末,搅拌混合均匀制得成膜溶液,成膜溶液中聚醚砜、壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末的质量浓度分别为20%、4%,将成膜溶液采用流延成膜的方法制得杂化基质膜;

[0037] (3) 将1/3的苯乙烯单体加入到十二烷基苯磺酸钠、去离子水的溶液中,超声混合1h,然后加入1/2过硫酸钾,在70℃下搅拌反应30min,冷却至室温,制得种子乳液;在种子乳液中加入羧基化碳纳米管,搅拌混合后滴加剩余的苯乙烯单体和过硫酸钾,继续升温至70℃下搅拌反应80min,反应结束后冷却至室温,过滤,得到的沉淀采用无水乙醇洗涤后干燥处理,制得聚苯乙烯微球修饰碳纳米管材料;其中,以重量份计,各组分用量具体为:苯乙烯单体12份、十二烷基苯磺酸钠0.3份、过硫酸钾0.5份、羧基化碳纳米管3份、去离子水30份;

[0038] (4) 将上述制得的聚苯乙烯微球修饰碳纳米管材料加入到含有多巴胺盐酸盐的Tris-HCl溶液中,搅拌混合反应1h,制得聚多巴胺修饰材料;将制得的聚多巴胺修饰材料加入到去离子水中,然后加入占聚多巴胺修饰材料质量的3%的硅烷偶联剂,搅拌混合后制得涂膜液,加入上述制得的杂化基质膜浸涂处理,取出基质膜,80-100℃下干燥处理,制得聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜。

[0039] 实施例3

[0040] (1) 将1ml四乙氧基硅烷溶于无水乙醇中,加入1ml去离子水搅拌水解30min,然后缓慢滴加5ml的10wt%氨水溶液,搅拌处理30min,制得硅溶胶,室温下静置陈化处理12h,制得硅凝胶,将硅凝胶干燥后制得的凝胶粉末于马弗炉内200-300℃下煅烧处理20-40min,制得纳米二氧化硅;

[0041] (2) 将壳聚糖溶于质量浓度为3%的醋酸溶液中,制得混合液;将纳米二氧化硅、硅烷偶联剂和水混合搅拌制得纳米二氧化硅分散液,将混合液和二氧化硅分散液混合,然后加入13wt%的戊二醛水溶液,在40-50℃下搅拌反应40min,冷却至室温,过滤,将过滤滤渣采用去离子水洗涤后80℃下干燥3h,制得壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末;其中,壳聚糖、纳米二氧化硅、硅烷偶联剂、戊二醛的质量比为3:1:0.001:0.1;将聚醚砜溶于DMF中,然后加入上述制得的壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末,搅拌混合均匀制得成膜溶液,成膜溶液中聚醚砜、壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末的质量浓度分别为20%、2%,将成膜溶液采用流延成膜的方法制得杂化基质膜;

[0042] (3) 将1/3的苯乙烯单体加入到十二烷基苯磺酸钠、去离子水的溶液中,超声混合1h,然后加入1/2过硫酸钾,在70℃下搅拌反应30min,冷却至室温,制得种子乳液;在种子乳液中加入羧基化碳纳米管,搅拌混合后滴加剩余的苯乙烯单体和过硫酸钾,继续升温至70

℃下搅拌反应40min,反应结束后冷却至室温,过滤,得到的沉淀采用无水乙醇洗涤后干燥处理,制得聚苯乙烯微球修饰碳纳米管材料;其中,以重量份计,各组分用量具体为:苯乙烯单体7份、十二烷基苯磺酸钠0.2份、过硫酸钾0.2份、羧基化碳纳米管1.5份、去离子水22份;

[0043] (4) 将上述制得的聚苯乙烯微球修饰碳纳米管材料加入到含有多巴胺盐酸盐的Tris-HCl溶液中,搅拌混合反应1h,制得聚多巴胺修饰材料;将制得的聚多巴胺修饰材料加入到去离子水中,然后加入占聚多巴胺修饰材料质量的3%的硅烷偶联剂,搅拌混合后制得涂膜液,加入上述制得的杂化基质膜浸涂处理,取出基质膜,80-100℃下干燥处理,制得聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜。

[0044] 实施例4

[0045] (1) 将1ml四乙氧基硅烷溶于无水乙醇中,加入1ml去离子水搅拌水解40min,然后缓慢滴加5ml的10wt%氨水溶液,搅拌处理30min,制得硅溶胶,室温下静置陈化处理15h,制得硅凝胶,将硅凝胶干燥后制得的凝胶粉末于马弗炉内200-300℃下煅烧处理20-40min,制得纳米二氧化硅;

[0046] (2) 将壳聚糖溶于质量浓度为3%的醋酸溶液中,制得混合液;将纳米二氧化硅、硅烷偶联剂和水混合搅拌制得纳米二氧化硅分散液,将混合液和二氧化硅分散液混合,然后加入13wt%的戊二醛水溶液,在40-50℃下搅拌反应50min,冷却至室温,过滤,将过滤滤渣采用去离子水洗涤后80℃下干燥3h,制得壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末;其中,壳聚糖、纳米二氧化硅、硅烷偶联剂、戊二醛的质量比为3:1.5:0.001:0.15;将聚醚砜溶于DMF中,然后加入上述制得的壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末,搅拌混合均匀制得成膜溶液,成膜溶液中聚醚砜、壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末的质量浓度分别为20%、3%,将成膜溶液采用流延成膜的方法制得杂化基质膜;

[0047] (3) 将1/3的苯乙烯单体加入到十二烷基苯磺酸钠、去离子水的溶液中,超声混合1h,然后加入1/2过硫酸钾,在70℃下搅拌反应30min,冷却至室温,制得种子乳液;在种子乳液中加入羧基化碳纳米管,搅拌混合后滴加剩余的苯乙烯单体和过硫酸钾,继续升温至70℃下搅拌反应30-80min,反应结束后冷却至室温,过滤,得到的沉淀采用无水乙醇洗涤后干燥处理,制得聚苯乙烯微球修饰碳纳米管材料;其中,以重量份计,各组分用量具体为:苯乙烯单体8份、十二烷基苯磺酸钠0.25份、过硫酸钾0.3份、羧基化碳纳米管2份、去离子水24份;

[0048] (4) 将上述制得的聚苯乙烯微球修饰碳纳米管材料加入到含有多巴胺盐酸盐的Tris-HCl溶液中,搅拌混合反应1h,制得聚多巴胺修饰材料;将制得的聚多巴胺修饰材料加入到去离子水中,然后加入占聚多巴胺修饰材料质量的3%的硅烷偶联剂,搅拌混合后制得涂膜液,加入上述制得的杂化基质膜浸涂处理,取出基质膜,80-100℃下干燥处理,制得聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜。

[0049] 实施例5

[0050] (1) 将1ml四乙氧基硅烷溶于无水乙醇中,加入1ml去离子水搅拌水解50min,然后缓慢滴加5ml的10wt%氨水溶液,搅拌处理30min,制得硅溶胶,室温下静置陈化处理18h,制得硅凝胶,将硅凝胶干燥后制得的凝胶粉末于马弗炉内200-300℃下煅烧处理20-40min,制得纳米二氧化硅;

[0051] (2) 将壳聚糖溶于质量浓度为3%的醋酸溶液中,制得混合液;将纳米二氧化硅、硅

烷偶联剂和水混合搅拌制得纳米二氧化硅分散液,将混合液和二氧化硅分散液混合,然后加入13w%t的戊二醛水溶液,在40-50℃下搅拌反应60min,冷却至室温,过滤,将过滤滤渣采用去离子水洗涤后80℃下干燥3h,制得壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末;其中,壳聚糖、纳米二氧化硅、硅烷偶联剂、戊二醛的质量比为3:2:0.001:0.18;将聚醚砜溶于DMF中,然后加入上述制得的壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末,搅拌混合均匀制得成膜溶液,成膜溶液中聚醚砜、壳聚糖交联包覆二氧化硅粉末的质量浓度分别为20%、3.5%,将成膜溶液采用流延成膜的方法制得杂化基质膜;

[0052] (3) 将1/3的苯乙烯单体加入到十二烷基苯磺酸钠、去离子水的溶液中,超声混合1h,然后加入1/2过硫酸钾,在70℃下搅拌反应30min,冷却至室温,制得种子乳液;在种子乳液中加入羧基化碳纳米管,搅拌混合后滴加剩余的苯乙烯单体和过硫酸钾,继续升温至70℃下搅拌反应70min,反应结束后冷却至室温,过滤,得到的沉淀采用无水乙醇洗涤后干燥处理,制得聚苯乙烯微球修饰碳纳米管材料;其中,以重量份计,各组分用量具体为:苯乙烯单体10份、十二烷基苯磺酸钠0.25份、过硫酸钾0.4份、羧基化碳纳米管2.5份、去离子水28份;

[0053] (4) 将上述制得的聚苯乙烯微球修饰碳纳米管材料加入到含有多巴胺盐酸盐的Tris-HCl溶液中,搅拌混合反应1h,制得聚多巴胺修饰材料;将制得的聚多巴胺修饰材料加入到去离子水中,然后加入占聚多巴胺修饰材料质量的3%的硅烷偶联剂,搅拌混合后制得涂膜液,加入上述制得的杂化基质膜浸涂处理,取出基质膜,80-100℃下干燥处理,制得聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜。

[0054] 性能测试:

[0055] 1、聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜的力学性能测试:

[0056] 采用UTM2203型电子万能测试仪进行测试。选取表面平整的待测样品膜剪成10mm×40mm的矩形,聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜的厚度通过螺旋测微仪确定,传感器为100N,测试条件:拉伸速率为5mm/min,测试温度为室温。

[0057] 2、聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜的渗透性能

[0058] 本实验采用静态杯式膜性能装置,依次测定了聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜(以下简称纳滤膜)的纯水通量及对分子量为998.12的活性染料黑和两种盐溶液的截留率。主要操作如下:测试前,将纳滤膜固定在组件上,在0.6MPa下进行30min的预压,待系统稳定后再分别调至0.1MPa、0.2MPa下进行水通量测试。对膜截留性能的测试与水通量测试类似,先用去离子水在0.6MPa下预压30min后,将原料液换成待测液,然后调至0.1-0.2MPa进行测试。其中待测液为0.5g/L活性黑5(染料分子)、1g/LNa₂SO₄和1g/LNaCl的染料溶液。纯水通量和截留率的计算如下:

[0059] $J=V/A \Delta t$;

[0060] 其中,J为纯水通量,L/m²·h;V为Δt时间内的透水量,L;A为膜的有效面积,m²;Δt为透过时间,h。

[0061] $R=\frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100\%$;

[0062] 其中,R为截留率,%;C_f为原料液中溶质组分的浓度,mg/L;C_p为透过液中溶质组分的浓度,mg/L。

[0063] 3、聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜的抗污染性能测试

[0064] 本发明采用BSA动态过滤试验对纳滤膜的抗污染性能进行测试。具体过程为：在0.2MPa下测定纯水通量后，记录纯水通量 $J_{w,t}$ 随时间的变化。随后将进料液换为事先配置好的1g/L的BSA溶液（该溶液由pH=7.0的0.1M磷酸盐缓冲液配制得到），记录下BSA溶液的渗透通量 J_p 随时间的变化值直到渗透通量趋于稳定。然后再将料液换成去离子水洗涤一段时间直至通量趋于稳定，随后继续记录下水通量 $J_{w,2}$ 随时间的变化。如此循环数次，计算纳滤膜的总的污染率(R_t)，水清洗后的通量恢复率(FRR)。

$$[0065] \quad FRR = \frac{J_{w,2}}{J_{w,1}} \times 100\%, \quad R_t = \left(1 - \frac{J_p}{J_{w,1}}\right) \times 100\%。$$

[0066] 测试结果如下所示，其中对比例为纯的聚醚砜纳滤膜。

	纯水通量, L/m ² ·h	活性黑5 的截留 率, %	氯化钠的 截留率, %	硫酸钠的 截留率, %	FRR, %	断裂应力, N
实施例 1	172.3	97	5.5	9.5	92.5	9.5
[0067] 实施例 2	169.6	97	6.3	8.7	93.8	8.9
实施例 3	170.5	96	4.7	9.5	92.7	9.3
实施例 4	168.3	97	6	7.8	93.5	8.8
实施例 5	170.2	98	5.5	8.3	92.5	9.2
对比例	66.5	83	17	18	57.3	3.5

[0068] 从上述测试结果可以看出，相对于纯的聚醚砜纳滤膜，本发明制得的聚苯乙烯微球/碳纳米管复合修饰的杂化聚醚砜纳滤膜用于染料除盐处理时可有效纯化染料，且该纳滤膜抗污染性能好，力学性能佳。

[0069] 虽然已经对本发明的具体实施方案进行了描述，但是本发明的许多其他形式和改变对本领域技术人员而言是显而易见的。应理解所附权利要求和本发明通常涵盖本发明真实精神和范围内的所有这些明显的形式和改变。