



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113491955 A

(43) 申请公布日 2021.10.12

(21) 申请号 202110621994.9

(22) 申请日 2021.06.04

(71) 申请人 中国石油大学(华东)

地址 266580 山东省青岛市黄岛区长江西路66号

(72) 发明人 蒋驰 侯影飞 田蕾 李鹏

(74) 专利代理机构 青岛智地领创专利代理有限公司 37252

代理人 刘文霞

(51) Int. Cl.

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01)

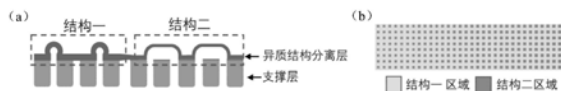
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种具有异质结构分离层的复合膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种具有异质结构分离层的复合膜及其制备方法,其采用多孔支撑基膜吸附一种水相有机胺单体后通过喷墨打印在其表面的特定区域可控沉积第二种水相有机胺单体,利用不同区域中界面聚合反应的差异,形成由至少由两种不同结构组成的连续分离层,即异质结构分离层或通过喷墨打印方式在多孔支撑基膜表面构建由至少两种区域组成的图案化中间层,随后在其表面进行界面聚合反应,利用不同中间层区域中聚合反应的差异,形成异质结构分离层。本发明通过改变异质结构分离层中不同结构的分配比例分布,实现对膜渗透性的大小及空间分布的精确调控,将复合膜用于水处理过程中,可实现膜组件内通量分布的控制与优化。



1. 一种具有异质结构分离层的复合膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将含多官能团的有机胺溶于水中得到第一水相溶液;

(2) 将多孔支撑基膜浸于第一水相溶液中,浸泡1-5分钟后取出,然后用风刀或辊轮将膜表面残余的水相溶液吹干或辊干;

(3) 将另一种含多官能团的有机胺溶于水中得到第二水相溶液,并添加至喷墨打印设备空白墨盒中作为打印墨汁;

(4) 设计空白区域与填充区域比例为1/99~99/1的打印图案,通过喷墨打印的方式按照设计好的图案在步骤(2)所得到的多孔支撑基膜表面喷涂步骤(3)中所述第二水相溶液,其中第二水相溶液的喷涂位置取决于打印图案填充区域的位置;

(5) 将含多官能团的有机酰氯溶于有机溶剂,得到有机酰氯油相溶液;

(6) 将步骤(5)所得的有机酰氯油相溶液缓慢倾倒至步骤(4)得到的多孔支撑基膜的上表面,持续10~120秒,进行聚合反应形成聚酰胺层;

(7) 将步骤(6)得到的膜进行热处理,得到具有异质结构分离层的复合膜。

2. 根据权利要求1所述的一种具有异质结构分离层的复合膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)及步骤(3)中有机胺为哌嗪、间苯二胺,临苯二胺,对苯二胺,2-甲基哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、2,6-二甲基哌嗪、1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、乙二胺、N,N-双(2-氨基乙基)乙二胺、二乙烯基三胺或聚乙烯亚胺中的至少一种,且步骤(1)与步骤(3)中有机胺的种类不同;

所述步骤(5)中有机酰氯为均苯三甲酰氯、对苯二甲酰氯、邻苯二甲酰氯、均苯四甲酰氯、环己三甲酰氯、环丁四甲酰氯、环戊四甲酰氯,丙二酰氯、戊二酰氯和富马酰氯;步骤(3)所述有机溶剂优选如下至少一种或其结合:正己烷、环己烷、正庚烷、甲苯、苯、isopar G、isopar E、isopar H、isopar L或isopar M中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的一种具有异质结构分离层的复合膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中多孔支撑基膜为聚砜超滤膜、聚醚砜超滤膜、聚酰亚胺超滤膜、聚丙烯腈超滤膜、聚乙烯微滤膜或聚丙烯微滤膜的一种。

4. 根据权利要求1所述的一种具有异质结构分离层的复合膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)第一水相溶液中有机胺的质量浓度为0.1%~5%;

所述步骤(3)第二水相溶液中有机胺的质量浓度为0.1%~5%;

所述步骤(5)中有机酰氯油相溶液中有机酰氯的质量浓度为0.01%~2%。

5. 一种具有异质结构分离层的复合膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将中间层材料溶解或分散于去离子水中形成中间层前驱溶液,并添加至喷墨打印设备空白墨盒内作为打印墨汁;

(2) 设计空白区域与填充区域比例为1/99~99/1的打印图案,通过喷墨打印的方式按照设计好的图案在多孔支撑基膜表面喷涂步骤(1)中所述中间层前驱溶液,形成具有图案化中间层的多孔支撑基膜,其中前驱液的喷涂位置取决于打印图案填充区域的位置;

(3) 将含多官能团的有机胺溶于水中得到水相溶液;

(4) 将步骤(2)得到的多孔支撑基膜浸于步骤(3)所述水相溶液中,浸泡1-5分钟后取出,然后用风刀或辊轮将膜表面残余的水相溶液吹干或辊干;

(5) 将含多官能团的有机酰氯溶于有机溶剂,得到有机酰氯油相溶液;

(6) 将步骤(5)所得的得到有机酰氯油相溶液缓慢倾倒至步骤(4)得到的多孔支撑基膜的上表面,持续10~120秒,进行聚合反应形成聚酰胺层;

(7) 将步骤(6)得到的膜进行热处理,得到具有异质结构分离层的复合膜。

6. 根据权利要求5所述的一种具有异质结构分离层的复合膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中中间层材料为单宁酸-金属络合物、2-甲基咪唑锌盐(ZIF-8)、氧化石墨烯、碳纳米管、水轮酚、环糊精、葫芦脲或氢氧化铜纳米线中的至少一种。

7. 根据权利要求5所述的一种具有异质结构分离层的复合膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中多孔支撑基膜采用聚砜超滤膜、聚醚砜超滤膜、聚酰亚胺超滤膜、聚丙烯腈超滤膜、聚乙烯微滤膜、聚丙烯微滤膜的一种。

8. 根据权利要求5所述的一种具有异质结构分离层的复合膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中有机胺为哌嗪、间苯二胺,临苯二胺,对苯二胺,2-甲基哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、2,6-二甲基哌嗪、1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、乙二胺、N,N-双(2-氨基乙基)乙二胺、二乙烯基三胺或聚乙烯亚胺中的至少一种;

所述步骤(5)中有机酰氯为均苯三甲酰氯、对苯二甲酰氯、邻苯二甲酰氯、均苯四甲酰氯、环己三甲酰氯、环丁四甲酰氯、环戊四甲酰氯,丙二酰氯、戊二酰氯和富马酰氯;步骤(3)所述有机溶剂优选如下至少一种或其结合:正己烷、环己烷、正庚烷、甲苯、苯、isopar G、isopar E、isopar H、isopar L或isopar M中的至少一种。

9. 根据权利要求5所述的一种具有异质结构分离层的复合膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中中间层前驱溶液中中间层材料的质量浓度为0.1%~5%;

所述步骤(3)水相溶液中有机胺的质量浓度为0.1%~5%;

所述步骤(5)有机酰氯油相溶液中有机酰氯的质量浓度为0.01~2%。

10. 一种具有异质结构分离层的复合膜,其采用权利要求1或5所述的方法制备。

一种具有异质结构分离层的复合膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及膜制备技术领域,具体涉及一种具有异质结构分离层的复合膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 膜分离,作为一种简便、高效、环保的分离技术,在当今循环经济时代备受瞩目,被认为是解决水污染和净水资源短缺问题的关键性技术。其中,以反渗透和纳滤为代表的压力驱动型膜分离过程,已被广泛应用于工业废水的“零排放”与“资源化”、海水/苦咸水淡化等深度水处理领域,成为人与自然和谐发展的重要保障。膜分离技术的核心在于膜,目前市场上反渗透膜和纳滤膜主要为复合膜结构,由多孔支撑层和分离层构成。膜的分离性能主要取决于最上层的分离层,多孔支撑层主要为复合膜提供应用必要的机械强度。其中分离层主要是通过含多官能团有机胺的水相溶液和含多官能团有机酰氯的油相溶液之间的界面聚合反应制备而成。

[0003] 近年来,为提高膜系统的分离效率,众多科研人员致力于高通量复合膜的研发。但理论和实践均证实,膜自身的高通量并不等效于膜组件的高通量和膜分离系统的高效率。在以膜组件为基本单元连续膜分离过程中,由于溶质浓度(渗透压)的沿程上升和给水压力的沿程下降,组件内的局部产水通量会沿原水流动方向不断衰减,即通量失衡现象。膜渗透通量的大幅提高会加重失衡的程度,使过多的产水集中在前段,造成膜利用率的大幅下降。此外,前段偏高的通量不仅容易引发污染失衡,增加组件的污堵风险和清洗频率,而且会使原水流速迅速降低,加重后段的浓差极化,进而导致产水品质的下降。由此可见,通量失衡等放大效应已成为限制膜系统分离效率提升的主要因素,如何突破这一瓶颈,成为亟待解决的问题。

[0004] 膜的实际分离性能既取决于膜自身的分离特性(渗透性、选择性等),又受到所处理料液条件(压力、浓度、流速等)的影响。在连续膜分离过程中,料液条件沿流动方向不断发生变化,而膜的渗透性却保持一致,这是造成通量失衡的直接原因。基于以上分析,为解决通量失衡及其引发的系列问题,本发明提出赋予复合膜沿程变化的渗透性,使膜渗透性与料液条件在膜组件内及全流程尺度保持匹配,进而使产水通量在膜组件内均匀分布。

[0005] 为了实现这一目标,需要对膜组件内任意位置膜的渗透性(即膜渗透性的空间分布)进行精确调控,为此本发明引入一种有效的、不同于传统复合膜分离层的异质结构分离层,即将在分子结构、厚度、形貌等结构特性方面存在显著差异的两种及以上结构引入同一分离层,形成异质结构的特殊设计,其中不同结构的比例可以均匀分布也可以沿特定方向梯度变化。利用结构对性能的决定作用,通过改变不同结构在膜平面维度上的分配比例,影响膜渗透性的大小及空间分布。众所周知,目前复合膜的分离性能在膜平面维度是均一分布的,由于现有膜结构及制膜方法的限制,难以实现对膜渗透性大小及空间分布的精确调控。

发明内容

[0006] 本发明的目的是一种新型的具有异质结构分离层的复合膜,以解决目前复合膜渗透性大小及其空间分布难以精确调控的问题,优化膜组件内通量分布。

[0007] 本发明具体采用如下技术方案:

[0008] 本发明的目的之一是一种具有异质结构分离层的复合膜的制备方法,其采用多孔支撑基膜吸附一种水相有机胺单体后通过喷墨打印在其表面的特定区域可控沉积第二种水相有机胺单体,利用不同区域中界面聚合反应的差异,形成由至少由两种不同结构组成的连续分离层,即异质结构分离层,具体包括如下步骤:

[0009] (1) 将含多官能团的有机胺溶于水中得到第一水相溶液;

[0010] (2) 将多孔支撑基膜浸于第一水相溶液中,浸泡1-5分钟后取出,然后用风刀或辊轮将膜表面残余的水相溶液吹干或辊干;

[0011] (3) 将另一种含多官能团的有机胺溶于水中得到第二水相溶液,并添加至喷墨打印设备空白墨盒中作为打印墨汁;

[0012] (4) 设计空白区域与填充区域比例为1/99~99/1的打印图案,通过喷墨打印的方式按照设计好的图案在步骤(2)所得到的多孔支撑基膜表面喷涂步骤(3)中所述第二水相溶液,其中第二水相溶液的喷涂位置取决于打印图案填充区域的位置;

[0013] (5) 将含多官能团的有机酰氯溶于有机溶剂,得到有机酰氯油相溶液;

[0014] (6) 将步骤(5)所得的有机酰氯油相溶液缓慢倾倒至步骤(4)得到的多孔支撑基膜的上表面,持续10~120秒,进行聚合反应形成聚酰胺层;

[0015] (7) 将步骤(6)得到的膜进行热处理,得到具有异质结构分离层的复合膜。

[0016] 进一步地,所述步骤(1)及步骤(3)中有机胺为哌嗪、间苯二胺,临苯二胺,对苯二胺,2-甲基哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、2,6-二甲基哌嗪、1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、乙二胺、N,N-双(2-氨基乙基)乙二胺、二乙烯基三胺或聚乙烯亚胺中的至少一种,且步骤(1)与步骤(3)中有机胺的种类不同。

[0017] 进一步地,所述步骤(2)中多孔支撑基膜为聚砜超滤膜、聚醚砜超滤膜、聚酰亚胺超滤膜、聚丙烯腈超滤膜、聚乙烯微滤膜或聚丙烯微滤膜的一种。

[0018] 进一步地,所述步骤(5)中有机酰氯为均苯三甲酰氯、对苯二甲酰氯、邻苯二甲酰氯、均苯四甲酰氯、环己三甲酰氯、环丁四甲酰氯、环戊四甲酰氯,丙二酰氯、戊二酰氯和富马酰氯;步骤(3)所述有机溶剂优选如下至少一种或其结合:正己烷、环己烷、正庚烷、甲苯、苯、isopar G、isopar E、isopar H、isopar L或isopar M中的至少一种。

[0019] 进一步地,所述步骤(1)第一水相溶液中有有机胺的质量浓度为0.1%~5%;

[0020] 所述步骤(3)第二水相溶液中有有机胺的质量浓度为0.1%~5%;

[0021] 所述步骤(5)中有机酰氯油相溶液中有有机酰氯的质量浓度为0.01%~2%。

[0022] 另外,本发明还提供了另一种具有异质结构分离层的复合膜的制备方法,该方法通过喷墨打印方式在多孔支撑基膜表面构建由至少两种区域组成的图案化中间层,随后在其表面进行界面聚合反应,利用不同中间层区域中聚合反应的差异,形成异质结构分离层,具体包括如下步骤:

[0023] (1) 将中间层材料溶解或分散于去离子水中形成中间层前驱溶液,并添加至喷墨打印设备空白墨盒内作为打印墨汁;

[0024] (2) 设计空白区域与填充区域比例为1/99~99/1的打印图案,通过喷墨打印的方式按照设计好的图案在多孔支撑基膜表面喷涂步骤(1)中所述中间层前驱溶液,形成具有图案化中间层的多孔支撑基膜,其中前驱液的喷涂位置取决于打印图案填充区域的位置;

[0025] (3) 将含多官能团的有机胺溶于水中得到水相溶液;

[0026] (4) 将步骤(2)得到的多孔支撑基膜浸于步骤(3)所述水相溶液中,浸泡1-5分钟后取出,然后用风刀或辊轮将膜表面残余的水相溶液吹干或辊干;

[0027] (5) 将含多官能团的有机酰氯溶于有机溶剂,得到有机酰氯油相溶液;

[0028] (6) 将步骤(5)所得的得到有机酰氯油相溶液缓慢倾倒至步骤(4)得到的多孔支撑基膜的上表面,持续10~120秒,进行聚合反应形成聚酰胺层;

[0029] (7) 将步骤(6)得到的膜进行热处理,得到具有异质结构分离层的复合膜。

[0030] 进一步地,所述步骤(1)中中间层材料为单宁酸-金属络合物、2-甲基咪唑锌盐(ZIF-8)、氧化石墨烯、碳纳米管、水轮酚、环糊精、葫芦脲或氢氧化铜纳米线中的至少一种。

[0031] 进一步地,所述步骤(2)中多孔支撑基膜采用聚砜超滤膜、聚醚砜超滤膜、聚酰亚胺超滤膜、聚丙烯腈超滤膜、聚乙烯微滤膜、聚丙烯微滤膜的一种

[0032] 进一步地,所述步骤(3)中有机胺为哌嗪、间苯二胺,临苯二胺,对苯二胺,2-甲基哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、2,6-二甲基哌嗪、1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、乙二胺、N,N-双(2-氨基乙基)乙二胺、二乙烯基三胺或聚乙烯亚胺中的至少一种。

[0033] 进一步地,所述步骤(5)中有机酰氯为均苯三甲酰氯、对苯二甲酰氯、邻苯二甲酰氯、均苯四甲酰氯、环己三甲酰氯、环丁四甲酰氯、环戊四甲酰氯,丙二酰氯、戊二酰氯和富马酰氯;步骤(3)所述有机溶剂优选如下至少一种或其结合:正己烷、环己烷、正庚烷、甲苯、苯、isopar G、isopar E、isopar H、isopar L或isopar M中的至少一种。

[0034] 进一步地,所述步骤(1)中中间层前驱溶液中中间层材料的质量浓度为0.1%~5%;

[0035] 所述步骤(3)水相溶液中有有机胺的质量浓度为0.1%~5%;

[0036] 所述步骤(5)有机酰氯油相溶液中有有机酰氯的质量浓度为0.01~2%。

[0037] 本发明的另一目的是提供一种具有异质结构分离层的复合膜,其采用上述两种方法制备。

[0038] 本发明具有如下有益效果:

[0039] (1) 本发明通过多孔基膜吸附一种水相单体后再利用喷墨打印在其表面的特定区域可控沉积第二种水相单体或通过喷墨打印在支撑层表面构建图案化中间层间接影响分离层形成的方式,将两种及以上不同结构(包括分子结构等微观结构特性,也包括厚度、形貌等介观结构特性)可控的引入同一分离层,形成异质结构分离层,显著提高膜结构调控的灵活性和可控性;

[0040] (2) 本发明利用结构对性能的决定作用,通过改变异质结构分离层中不同结构的分配比例分布,实现对膜渗透性的大小及空间分布的精确调控,且制备方法操作简单,成本低廉;

[0041] (3) 通过本发明的制备方法所制备的复合膜可用于水处理过程,利用本发明的具有异质结构分离层的复合膜,通过调控异质结构分离层的比例和分布可以实现膜组件内通量分布的控制与优化,具有广阔的工业应用前景。

附图说明

[0042] 下面结合附图对本发明作进一步说明：

[0043] 图1中(a)是具有异质结构分离层的复合膜的界面微观示意图；(b)是具有异质结构分离层的复合膜的表面宏观示意图；

[0044] 图2是实施例1打印图案；

[0045] 图3是实施例1中填充区域占比为20%时形成的具有异质结构分离层的复合膜在不同区域的表面扫描电镜图；

[0046] 图4是实施例2中的打印填充区域占比40%时的异质结构分离层的表面原子力显微镜扫描图；

[0047] 图5是实施例3中的打印图案。

具体实施方式

[0048] 为了使本发明的优点、技术方案更加清楚、明确，下面结合具体实施例和附图对本发明做详细说明。

[0049] 本发明所需原料均可通过商业渠道购买获得。

[0050] 另外，在如下实施例中，还对所制备的具有异质结构分离层的复合膜进行了检测，具体为在1MPa、25℃、7LPM的条件下预压1小时后，测试其对2000mg/L硫酸钠或2000mg/L氯化钠的截留率及其产水通量，产水通量单位LMH为升/平方米/小时。

[0051] 实施例1

[0052] 本实施例1提供一种具有异质结构分离层的复合膜的制备方法，包括如下步骤：

[0053] (1) 将间苯二胺溶于水中得到第一水相溶液，间苯二胺质量浓度为2%；

[0054] (2) 将5张聚砜超滤基膜浸于第一水相溶液中，浸泡1分钟后取出，表面残余水相溶液通过风刀吹干；

[0055] (3) 将哌嗪溶于水中得到第二水相溶液，并添加至喷墨打印设备空白墨盒中作为打印墨汁，哌嗪质量浓度为0.1%；

[0056] (4) 如图2所示，设计5张棋盘式打印图案，其中填充区域占比分别为0%、20%、40%、60%和80%，通过喷墨打印的方式按照设计好的图案在步骤(2)所得聚砜超滤基膜表面喷涂步骤(3)所述第二水相溶液，其中第二水相溶液的喷涂位置取决于打印图案填充区域的位置；

[0057] (5) 将均苯三甲酰氯溶于正己烷，获得质量分数为0.1%的均苯三甲酰氯油相溶液；

[0058] (6) 将步骤(5)所得的均苯三甲酰氯油相溶液缓慢倾倒至步骤(4)获得的膜的上表面，持续60s进行聚合反应；

[0059] (7) 将步骤(6)所得的膜在50℃热处理5分钟，得到5张具有异质结构分离层且异质结构比例梯度变化的聚酰胺复合膜。

[0060] 对通过上述方法制备的具有异质结构分离层的复合膜进行分离性能测试，结果如表1所示。可以看出，所得复合膜的产水通量与第二水相单体喷涂覆盖率成正比，因此通过可控沉积第二水相单体形成异质结构复合膜，即通过控制第二水相单体的喷涂覆盖率即可实现控制异质结构的比例，进而实现膜渗透性的精确调控。

[0061] 表1实施例1所得5张复合膜的性能检测结果

	第二水相溶液喷涂覆盖率 (%)	复合膜产水通量 (LMH)	复合膜氯化钠截留率 (%)
	0%	11.3	99.1
[0062]	20%	24.5	98.7
	40%	36.6	98.1
	60%	47.9	97.8
	80%	60.5	97.5

[0063] 实施例2

[0064] 本实施例2提供一种具有异质结构分离层的复合膜的制备方法,包括如下步骤:

[0065] (1) 将单宁酸和六水合氯化铁溶于去离子水形成单宁酸-铁络合中间层前驱液,并添加至喷墨打印设备的空白墨盒内作为打印墨汁,单宁酸和六水合氯化铁的质量浓度均为0.1%;

[0066] (2) 设计5张棋盘式打印图案,其中填充区域占比分别为0%、20%、40%、60%和80%;通过喷墨打印的方式按照设计好的图案在聚醚砜超滤基膜表面喷涂步骤(1)所述中间层前驱液,形成5张具有图案化中间层且中间层覆盖率不同的基膜,其中前驱液的喷涂位置取决于打印图案填充区域的位置;

[0067] (3) 将哌嗪溶于水中得到哌嗪水相溶液,哌嗪质量浓度为0.5%;

[0068] (4) 将步骤(2)所得的5张基膜浸于步骤(3)所述哌嗪水相溶液中,浸泡2min后取出,表面残余水溶液通过辊轮辊干;

[0069] (5) 将环己三甲酰氯溶于isopar G,获得质量分数为0.15%的环己三甲酰氯油相溶液;

[0070] (6) 将步骤(5)所得的油相溶液缓慢倾倒至步骤(4)所得的基膜的上表面,持续10s进行聚合反应;

[0071] (7) 将步骤(6)所得的膜在60℃热处理2分钟,得到5张具有异质结构分离层且异质结构比例不同的复合膜。

[0072] 对通过上述方法制备的具有异质结构分离层的复合膜进行分离性能测试,结果如表2所示。可以看出,所得复合膜的产水通量与中间层喷涂区域覆盖率成正比,因此通过可控沉积图案化中间层间接诱导异质结构分离层形成,通过控制中间层喷涂区域的覆盖率即可控制异质结构的比例,可以实现膜渗透性的精确调控。

[0073] 表2实施例2所得5张复合膜的性能检测结果

	中间层覆盖率 (%)	复合膜产水通量 (LMH)	复合膜硫酸钠截留率 (%)
	0%	60.9	98.3
[0074]	20%	99.5	98.7
	40%	136.2	98.8
	60%	174.5	99.1
	80%	210.5	99.1

[0075] 实施例3

[0076] 本实施例3提供一种具有异质结构分离层的复合膜的制备方法,包括如下步骤:

[0077] (1) 将氧化石墨烯分散于去离子水形成中间层前驱液,并添加至喷墨打印设备的空白墨盒内作为打印墨汁,氧化石墨烯的质量浓度为0.2%;

[0078] (2) 参照图4,设计填充区域的占比沿横向从5%渐变到95%的打印图案,按照图案将步骤(1)所述中间层前驱液打印到长度为1米的聚丙烯腈超滤基膜表面,其中前驱液的喷涂位置取决于打印图案填充区域的位置;

[0079] (3) 将乙二醇溶于水得到乙二醇水相溶液,乙二醇质量浓度为2%;

[0080] (4) 将步骤(2)所得的聚砜超滤基膜浸于步骤(3)所述乙二醇水相溶液中,浸泡5min,取出,表面残余水溶液通过风刀吹干;

[0081] (5) 将环己三甲酰氯溶于环己烷,获得质量分数为0.5%的环己三甲酰氯油相溶液;

[0082] (6) 将步骤(5)所得的环己三甲酰氯油相溶液缓慢倾倒至步骤(4)所得的膜的上表面,持续120s进行聚合反应;

[0083] (7) 将步骤(6)所得的膜在70℃热处理2分钟,得到具有异质结构分离层的复合膜。

[0084] 对通过上述方法制备的有异质结构分离层的复合膜的不同位置进行分离性能测试,结果如表3所示。可以看出,其产水通量沿膜横向方向从72.3梯度增加至207.1LMH,硫酸钠截留率维持在98.1%至98.9%。

[0085] 表3实施例3所得复合膜不同位置的性能结果

	测试位置距离初始端 点的距离 (m)	测试位置中间层覆 盖率 (%)	测试位置复合膜通量 (LMH)	测试位置复合膜硫酸钠 截留率 (%)
	0.05	5	72.3	98.7
[0086]	0.2	20	94.1	98.9
	0.4	40	125.6	98.9
	0.6	60	153.3	98.5
	0.8	80	185.1	98.2
	0.95	95	207.1	98.1

[0087] 实施例4

[0088] 本实施例4提供一种具有异质结构分离层的复合膜的制备方法,包括如下步骤:

[0089] (1) 将碳纳米管分散于去离子水形成中间层前驱液,并添加至喷墨打印设备的空白墨盒内作为打印墨汁,碳纳米管的质量浓度均为0.1%;

[0090] (2) 设计空白区域与填充区域比例为1/99的打印图案,按照图案将步骤(1)所述中间层前驱液打印到聚丙烯腈超滤基膜表面,其中前驱液的喷涂位置取决于打印图案中填充区域的位置;

[0091] (3) 将哌嗪溶于水中得到哌嗪水相溶液,哌嗪质量浓度为0.5%;

[0092] (4) 将步骤(2)所得的膜浸于步骤(3)所述哌嗪水相溶液中,浸泡2min,取出,表面残余水溶液通过风刀吹干;

[0093] (5) 将环己三甲酰氯溶于isopar G,获得质量分数为0.01%的环己三甲酰氯油相溶液;

[0094] (6) 将步骤(5)所得的环己三甲酰氯油相溶液缓慢倾倒至步骤(4)所得的膜的上表面,持续180s进行聚合反应;

[0095] (7) 将步骤(6)所得的膜在80℃热处理1分钟,得到具有异质结构分离层的复合膜。

[0096] 对通过上述方法制备的具有异质结构分离层的复合膜进行分离性能测试,其产水通量为270.5LMH,硫酸钠截留率为98.5%。

[0097] 实施例5

[0098] 本实施例5提供一种具有异质结构分离层的复合膜的制备方法,包括如下步骤:

[0099] (1) 将间苯二胺和哌嗪溶于水中得到第一水相溶液,间苯二胺质量浓度为0.5%,哌嗪质量浓度为1%;

[0100] (2) 将聚丙烯腈超滤基膜浸于步骤(1)所述第一水相溶液中,浸泡5分钟,取出,表面残余水溶液通过风刀吹干;

[0101] (3) 将乙二胺溶于水中得到第二水相溶液,并添加至喷墨打印设备空白墨盒中作为打印墨汁,乙二胺质量浓度为5%;

[0102] (4) 设计空白区域与填充区域比例为50/50的打印图案,通过喷墨打印的方式按照设计好的图案在步骤(2)所得的基膜表面喷涂步骤(3)所述第二水相溶液,其中第二水相溶液的喷涂位置取决于打印图案填充区域的位置;

[0103] (5) 将环丁四甲酰氯溶于正己烷,获得质量分数为2%的环丁四甲酰氯油相溶液;

[0104] (6) 将步骤(5)所得的环丁四甲酰氯油相溶液缓慢倾倒至步骤(4)所得的膜的上表面,持续10s进行聚合反应;

[0105] (7) 将步骤(6)所得的膜在50℃热处理30分钟,得到具有异质结构分离层的复合膜。

[0106] 对通过上述方法制备的有异质结构分离层的复合膜进行分离性能测试,其产水通量为126.4LMH,硫酸钠截留率为98.5%。

[0107] 另外,参照图1(a)、(b),本发明还提供了具有异质结构分离层的复合膜的界面微观示意图及具有异质结构分离层的复合膜的表面宏观示意图,具体地,图1(a)表示在多孔支撑基膜的表面形成两种不同类型的结构,图1(b)表示结构一及结构二在多孔支撑基膜表面分布。本发明通过图1来表示通过多孔支撑基膜吸附一种水相有机胺单体后,再通过喷墨打印方式在其表面的特定区域可控沉积第二种水相有机胺单体,利用不同区域中界面聚合

反应的差异,形成由至少由两种不同结构组成的连续分离层。

[0108] 参照图2,图2是本发明实施例1的喷墨打印图案,采用棋盘式打印图案,其中填充区域占比分别为0%、20%、40%、60%和80%。

[0109] 参考图3,图3是本发明实施例1中打印填充率20%时形成异质结构分离层复合膜不同区域的表面扫描电镜图,其中,图3(a)、(b)分别为第二水相溶液打印空白区域及填充区域形成的分离层的表面扫描电镜图。从图3(a)中可以看出第二水相溶液打印空白区域(即只有第一水相溶液)形成的分离层结构为粗糙峰谷结构,从(b)中可以看出第二水相溶液打印填充区域(存在预先沉积的第一水相单体和后打印喷涂的第二水相单体)形成的分离层结构则相对光滑,两个区域的分离结构存在显著差异,为异质结构分离层。

[0110] 参照图4,图4是本发明实施例2中的打印填充率40%时的异质结构分离层中两种区域边界处的表面原子力显微镜扫描图,从图中可以看出分离层同时具备两种结构,且区域之间边界清晰。

[0111] 参照图5,图4是本发明实施例3中的喷墨打印图案,其填充区域的占比沿横向从5%渐变到95%。

[0112] 上述未述及的部分借鉴现有技术即可实现。

[0113] 当然,上述说明并非是对本发明的限制,本发明也并不仅限于上述举例,本技术领域的技术人员在本发明的实质范围内所做出的变化、改型、添加或替换,也应属于本发明的保护范围。

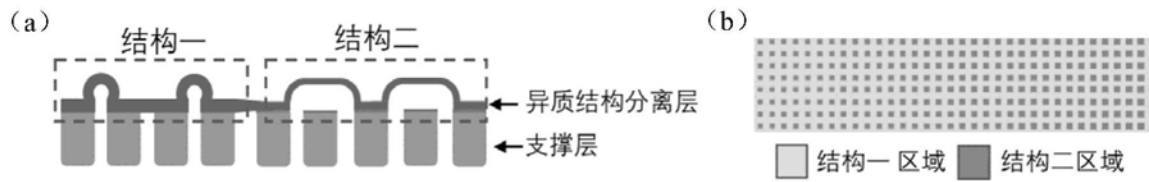


图1

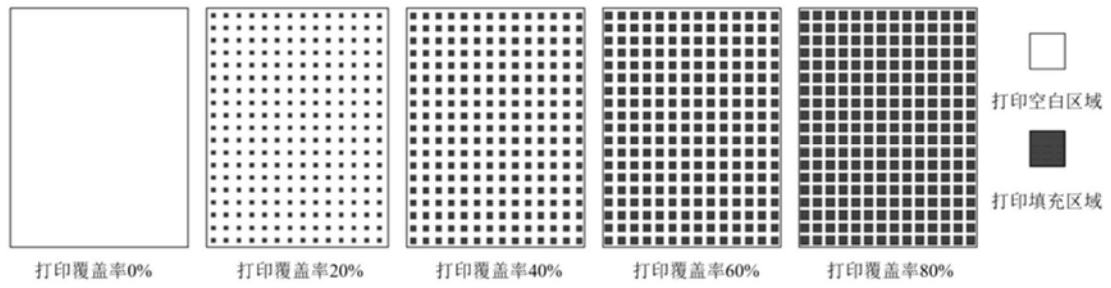


图2

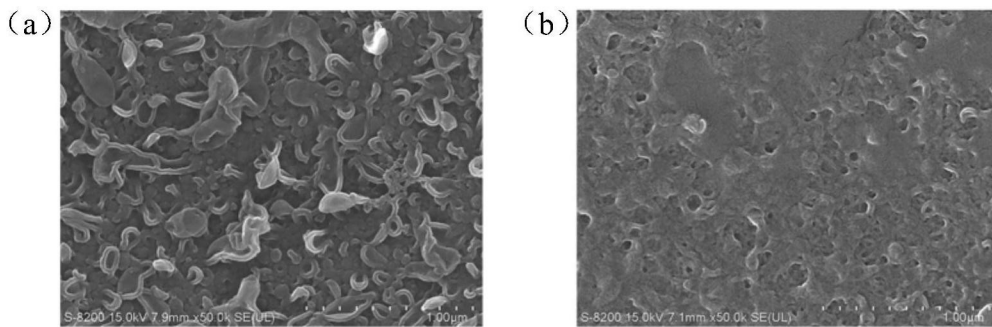


图3

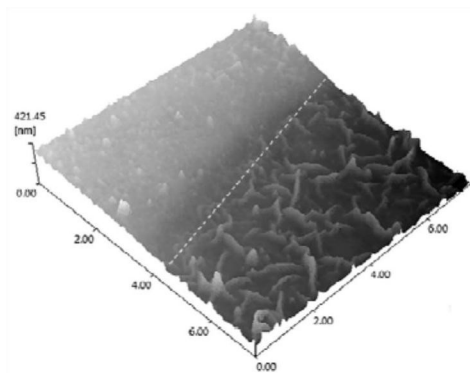


图4

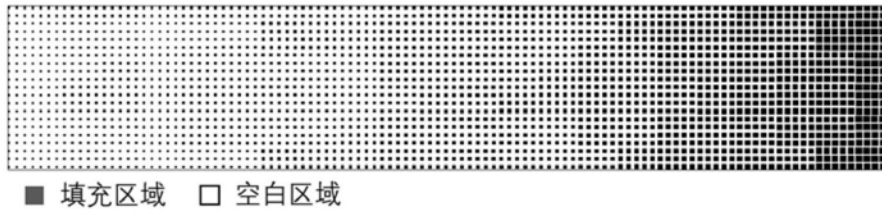


图5