



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107930413 B

(45) 授权公告日 2021.03.30

(21) 申请号 201711158940.3

B01D 67/00 (2006.01)

(22) 申请日 2017.11.20

B01D 71/64 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 季小菊

申请公布号 CN 107930413 A

(43) 申请公布日 2018.04.20

(73) 专利权人 哈尔滨工业大学宜兴环保研究院

地址 214200 江苏省无锡市宜兴市环科园  
绿园路501号

(72) 发明人 邵路 张艳秋

(74) 专利代理机构 无锡市天宇知识产权代理事

务所(普通合伙) 32208

代理人 周舟

(51) Int. Cl.

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01)

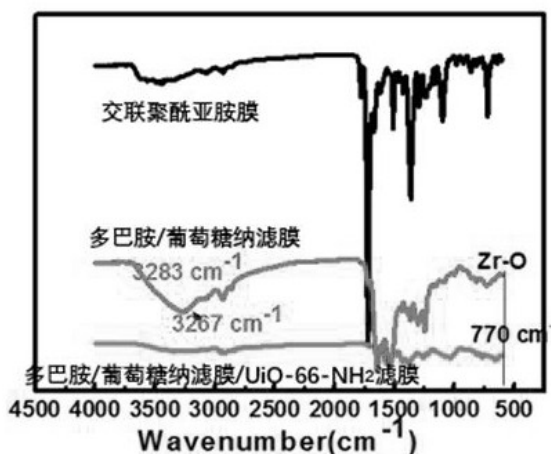
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种基于天然材料的高通量耐溶剂纳米混合纳滤膜的制备方法

(57) 摘要

一种基于天然材料的高通量耐溶剂纳米混合纳滤膜的制备方法,涉及膜的制备方法,制备方法为:一、制备无水份的聚酰亚胺超滤基膜;二、配置己二胺的醇胺溶液,将所成的膜放入上述配制的己二胺的醇溶液中进行交联改性;三、配置缓冲溶液,加入多巴胺,将交联聚酰亚胺浸没在多巴胺的缓冲溶液中;四、合成金属有机框架(Zr-MOF);五、配置酰氯溶液;六、配置葡萄糖溶液,将多巴胺修饰的聚酰亚胺膜浸泡在葡萄糖和Zr-MOF的溶液中,得到基于天然材料的纳米混合纳滤膜。本发明制备的纳米混合纳滤膜具有对有机溶剂渗透通量大而且染料截留率高等优点,本发明应用于纳滤膜制备领域。



1. 一种基于天然材料的高通量耐溶剂纳米混合纳滤膜的制备方法,包括以下步骤:称取质量分数为15% -22%聚酰亚胺,液体的质量分数:溶质质量分数=溶液中溶质质量与溶液质量之比\*100%,溶液质量=溶质质量+溶剂质量,配置聚合物溶液;

将聚合物溶液利用浸没沉淀相转化方法进行膜的制备,制成的膜用去离子水洗涤3-6次,得到聚合物原膜;

配置质量分数为0.5% -5% 的己二胺醇溶液;

将所述聚合物原膜置于所述己二胺醇溶液中静置4-12 h,得到交联纳滤膜;

配置浓度为0.05% -1%的多巴胺溶液,将所述交联纳滤膜置于多巴胺溶液中2 -12h,得到多巴胺修饰的纳滤膜;

其特征在于:

f. 合成不同种类的金属有机框架Zr-MOF;

g. 配置浓度为0.1-0.5% 酰氯溶液,用酰氯溶液浸泡干燥后的所述多巴胺修饰的纳滤膜10 s -120s,得到酰氯修饰的纳滤膜;

e. 配置质量分数0.5%-5%的葡萄糖溶液,质量分数0.1%-0.5% Zr-MOF置于所述葡萄糖溶液中,浸泡上述酰氯修饰的纳滤膜10 s -10 min,得到纳米混合纳滤膜。

2. 根据权利要求1所述的一种基于天然材料的高通量耐溶剂纳米混合纳滤膜的制备方法,其特征在于聚合物溶液中的溶剂为N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺。

3. 根据权利要求1所述的一种基于天然材料的高通量耐溶剂纳米混合纳滤膜的制备方法,其特征在于己二胺醇溶液中的二胺为己二胺,醇为甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇的一种或组合。

4. 根据权利要求1所述的一种基于天然材料的高通量耐溶剂纳米混合纳滤膜的制备方法,其特征在于Zr-MOF为UiO-66或UiO-66-NH<sub>2</sub>。

## 一种基于天然材料的高通量耐溶剂纳米混合纳滤膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及膜的制备方法,尤其涉及高通量耐溶剂纳米混合纳滤膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 膜分离具有低能耗、低成本、高效率、环保等突出优点并且紧密围绕国家支持的战略新兴产业,已经成为学术界和工业界密切关注的“绿色”技术。纳滤膜作为最为重要的膜技术之一,其具有独特的孔径分布(0.5-2 nm)与表面电荷特征,可以实现分子尺度上的分离。而有机耐溶剂纳滤膜,是最近兴起的主要用于有机溶剂提纯的纳滤膜。目前工业化纳滤膜主要通过界面聚合法制备,该方法利用两种分别溶于不同相(水相或有机相)、反应活性高的单体在两相界面处聚合成膜。现代工业对纳滤技术有迫切的需求,而现有纳滤膜材料在耐有机溶剂方面性能较低、有待大幅度提高;尤其在当今日益严重的环境污染背景下,高性能耐溶剂纳滤膜的研究方兴未艾。

[0003] 而类贻贝材料多巴胺近些年,引起了广泛的关注,在纳滤膜应用方面具有比较广泛的应用。然而,这些纳滤膜大多数是用来处理水。同时,来自于自然的葡萄糖,由于其价格便宜、易得而受到大家的广泛应用。但是由于其需要特殊的反应条件,并未引起大家将其应用于有机耐溶剂纳滤膜方面。

[0004] 目前现有技术也有将金属有机框架应用于纳滤膜中用以提高其膜通量,例如:CN 105597577 A一种基于金属有机骨架/氧化石墨烯复合物的荷正电纳滤膜的制备方法,但该技术方案是

[0005] 针对于水体系将金属有机框架应用于纳滤膜中。并且,金属有机框架应用在纳滤膜时,其在膜中的分散性和相容性以及有机溶剂中的稳定性是现在面领的难题。

[0006] 上述技术问题有待改进。

### 发明内容

[0007] 本发明是要解决现有制备纳米混合纳滤膜中相容性不好,渗透量低,在有机溶剂中不稳定的技术问题,从而提供了一种高通量、在有机溶剂中稳定的基于天然材料的高通量耐溶剂纳米混合纳滤膜的制备方法。

[0008] 为实现本发明目的,提供了以下技术方案:一种基于天然材料的高通量耐溶剂纳米混合纳滤膜的制备方法,包括以下步骤:

[0009] a.称取质量分数为15%~22%聚酰亚胺,液体的质量分数:质量分数=溶液中溶质质量与溶液质量\*100%,溶液质量=溶质质量+溶剂质量,配置聚合物溶液;

[0010] b.将聚合物溶液利用浸没沉淀相转化方法进行膜的制备,制成的膜用去离子水洗涤3~6次,得到聚合物原膜;

[0011] c.配置质量分数为0.5%~5%的己二胺醇溶液;

[0012] d.将所述聚合物原膜置于所述己二胺醇溶液中静置4~12 h,得到交联纳滤膜;

[0013] e.配置浓度为0.05%~1%的多巴胺溶液,将所述交联纳滤膜置于多巴胺溶液中2~12h,得到多巴胺修饰的纳滤膜;

[0014] 其特征在于:

[0015] f.合成不同种类的金属有机框架Zr-MOF;

[0016] g.配置浓度为0.1~0.5% 酰氯溶液,用酰氯溶液浸泡干燥后的所述多巴胺修饰的纳滤膜10 s~120s,得到酰氯修饰的纳滤膜;

[0017] h.配置质量分数0.5%~5%的葡萄糖溶液,质量分数0.1%~0.5% Zr-MOF置于所述葡萄糖溶液中,浸泡上述酰氯修饰的纳滤膜10s~10min,得到纳米混合纳滤膜。

[0018] 上述反应中葡萄糖能构与Zr-MOF 结构中所含的有机配体发生氢键作用,促进葡萄糖与Zr-MOF的相容性,有利于Zr-MOF在纳滤膜中的分散,而多巴胺的引入能够增加纳滤膜分离层与支持层间的相互作用力,能够提高混合基质膜的稳定性,获得高性能化的耐溶剂纳米混合纳滤膜。

[0019] 作为优选,聚合物溶液中的溶剂为N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺。

[0020] 作为优选,己二胺醇溶液中的二胺为己二胺,醇为甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇的一种或组合。

[0021] 作为优选,Zr-MOF为UiO-66或UiO-66-NH<sub>2</sub>。

[0022] 本发明有益效果:本发明制备的天然材料纳米混合基纳滤膜具有独特的交联网状孔结构、和液体通道,有机溶剂渗透通量高( $>15 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ),孟加拉红的截留率高达99.3%,以上本发明的方法适合用于有机耐溶剂纳滤分离过程。

## 附图说明

[0023] 图1是实施例1中天然材料纳米混合基纳滤膜红外光谱图。

[0024] 图2是实施例1中天然材料纳米混合基纳滤膜的SEM谱图。

[0025] 图3是实施例1中UiO-66-NH<sub>2</sub>,UiO-66-NH<sub>2</sub>纳滤膜对不同有机溶剂的分离性能。

## 具体实施方式

[0026] 一种基于天然材料的高通量耐溶剂纳米混合纳滤膜的制备方法,包括以下步骤:

[0027] 称取质量分数为15%~22%聚酰亚胺,液体的质量分数:质量分数=溶液中溶质质量与溶液质量\*100%,溶液质量=溶质质量+溶剂质量,配置聚合物溶液,所述溶剂为N-甲基吡咯烷酮;将聚合物溶液利用浸没沉淀相转化方法进行膜的制备,制成的膜用去离子水洗涤3~6次,得到聚合物原膜;配置质量分数为0.5%~5% 的己二胺醇溶液,己二胺醇溶液中的二胺为己二胺,醇为甲醇;将所述聚合物原膜置于所述己二胺醇溶液中静置4~12 h,得到交联纳滤膜;配置浓度为0.05%~1%的多巴胺溶液,将所述交联纳滤膜置于多巴胺溶液中2~12h,得到多巴胺修饰的纳滤膜;合成不同种类的金属有机框架Zr-MOF,Zr-MOF为UiO-66;配置浓度为0.1~0.5% 酰氯溶液,用酰氯溶液浸泡干燥后的所述多巴胺修饰的纳滤膜10 s~120s,得到酰氯修饰的纳滤膜;配置质量分数0.5%~5%的葡萄糖溶液,质量分数0.1%~0.5% Zr-MOF置于所述葡萄糖溶液中,浸泡酰氯修饰的纳滤膜10s~10min,得到纳米混合纳滤膜。

[0028] 实施例2:参照实施例1,聚合物溶液中的溶剂为二甲基亚砷、二甲基甲酰胺或二甲

基乙酰胺的一种。

[0029] 实施例3:参照实施例1,己二胺醇溶液中的二胺为己二胺,醇为乙醇、异丙醇、正丁醇的一种或组合。

[0030] 实施例4:参照实施例1,Zr-MOF为UiO-66-NH<sub>2</sub>。

[0031] 通过以下试验验证本发明的有益效果

[0032] 试验一:本试验的一种基于天然材料的高通量纳米混合纳滤膜的制备方法

[0033] 是按以下步骤实现的:

[0034] 一、称取质量分数为18%聚酰亚胺溶于N-甲基吡咯烷酮溶液;

[0035] 二、将聚合物溶液利用浸没沉淀相转化方法进行膜的制备,制成的膜用去离子水洗涤3次,得到聚合物原膜;

[0036] 三、配置质量分数为2 %的己二胺醇溶液;

[0037] 四、将步骤一所得的原膜置于步骤三的二胺醇溶液中静置12 h,得到交联纳滤膜;

[0038] 五、配置浓度为0.2%的多巴胺溶液,将步骤四的交联纳滤膜置于多巴胺溶液中8h,得到多巴胺纳滤膜;

[0039] 六、合成金属有机框架UiO-66-NH<sub>2</sub>;

[0040] 七、配置0.2%酰氯溶液,用酰氯溶液浸泡步骤六的干燥的纳滤膜3min;

[0041] 八、配置质量分数2%的葡萄糖溶液,加入0.2%的UiO-66-NH<sub>2</sub> 于葡萄糖溶液中,浸泡步骤七的纳滤膜5 min。

[0042] 采用红外光谱仪检测本试验制备的高通量纳米混合基纳滤膜,检测结果如图1所示,图1是红外光谱图,由图可知:与交联聚酰亚胺原膜相比,多巴胺和葡萄糖改性后的复合纳滤膜在3100 cm<sup>-1</sup>-3600 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰强度增加,这是由于图中引入了-OH官能团。红外结果和电子扫描电镜表明我们成功的将多巴胺和葡萄糖引入了聚酰胺的膜中。与原来聚酰亚胺葡萄糖膜相比,加入UiO-66-NH<sub>2</sub>后的膜在3100 cm<sup>-1</sup>-3600 cm<sup>-1</sup>峰强有降低,这是由于膜的上面原位生长的一层UiO-66-NH<sub>2</sub>。红外结果表明我们成功的将UiO-66-NH<sub>2</sub>引入了纳滤膜中。

[0043] 采用SEM检测本试验制备的高通量纳米混合基纳滤膜,由图2可看到在膜的表面出现了明显的UiO-66-NH<sub>2</sub> 纳米粒子。

[0044] 试验二:本试验的一种基于天然材料的高通量纳米混合纳滤膜的制备方法是按以下步骤实现的:

[0045] 一、称取质量分数为18%聚酰亚胺溶于N-甲基吡咯烷酮溶液;

[0046] 二、将聚合物溶液利用浸没沉淀相转化方法进行膜的制备,制成的膜用去离子水洗涤3次,得到聚合物原膜;

[0047] 三、配置质量分数为2 %的己二胺醇溶液;

[0048] 四、将步骤一所得的原膜置于步骤三的二胺醇溶液中静置12 h,得到交联纳滤膜;

[0049] 五、配置浓度为0.2%的多巴胺溶液,将步骤四的交联纳滤膜置于多巴胺溶液中8h,得到多巴胺纳滤膜;

[0050] 六、合成金属有机框架UiO-66-NH<sub>2</sub>;

[0051] 七、配置0.2%酰氯溶液,用酰氯溶液浸泡步骤六的干燥的纳滤膜3min;

[0052] 八、配置质量分数2%的葡萄糖溶液,加入0.3%的UiO-66-NH<sub>2</sub> 于葡萄糖溶液中,浸泡

步骤七的纳滤膜5 min。

[0053] 试验三:本试验的一种基于天然材料的高通量纳米混合纳滤膜的制备方法是按以下步骤实现的:

[0054] 一、称取质量分数为18% 聚酰亚胺溶于N-甲基吡咯烷酮溶液;

[0055] 二、将聚合物溶液利用浸没沉淀相转化方法进行膜的制备,制成的膜用去离子水洗涤3次,得到聚合物原膜;

[0056] 三、配置质量分数为2 %的己二胺醇溶液;

[0057] 四、将步骤一所得的原膜置于步骤三的二胺醇溶液中静置12 h,得到交联纳滤膜;

[0058] 五、配置浓度为0.2% 的多巴胺溶液,将步骤四的交联纳滤膜置于多巴胺溶液中8 h,得到多巴胺纳滤膜;

[0059] 六、合成金属有机框架UiO-66-NH<sub>2</sub>;

[0060] 七、配置0.2% 酰氯溶液,用酰氯溶液浸泡步骤六的干燥的纳滤膜3min;

[0061] 八、配置质量分数2%的葡萄糖溶液,加入0.1%的UiO-66-NH<sub>2</sub> 于葡萄糖溶液中,浸泡步骤七的纳滤膜5 min。

[0062] 试验四:本试验的一种基于天然材料的高通量纳米混合纳滤膜的制备方法是按以下步骤实现的:

[0063] 一、称取质量分数为18% 聚酰亚胺溶于N-甲基吡咯烷酮溶液;

[0064] 二、将聚合物溶液利用浸没沉淀相转化方法进行膜的制备,制成的膜用去离子水洗涤3次,得到聚合物原膜;

[0065] 三、配置质量分数为2 %的己二胺醇溶液;

[0066] 四、将步骤一所得的原膜置于步骤三的二胺醇溶液中静置12 h,得到交联纳滤膜;

[0067] 五、配置浓度为0.2% 的多巴胺溶液,将步骤四的交联纳滤膜置于多巴胺溶液中8 h,得到多巴胺纳滤膜;

[0068] 六、合成金属有机框架UiO-66-NH<sub>2</sub>;

[0069] 七、配置0.2% 酰氯溶液,用酰氯溶液浸泡步骤六的干燥的纳滤膜3min;

[0070] 八、配置质量分数2%的葡萄糖溶液,加入0.05%的UiO-66-NH<sub>2</sub> 于葡萄糖溶液中,浸泡步骤七的纳滤膜5 min。

[0071] 对试验1-4制备的天然高通量纳米混合纳滤膜的性能进行测试,测试结果如图3所示。

[0072] 有机溶剂通量的测定方法为:

[0073] 取一定面积的纳滤膜样品在纳滤不锈钢杯中固定,在室温及0.5MPa (N<sub>2</sub>) 下用纯水将纳滤膜压实,60 min后透过溶剂计算纳滤膜的渗透通量PWP ,PWP的计算式为

[0074]  $Permeance = V / At \Delta P$

[0075] 式中, V为渗透量; A为膜的有效面积; t为过滤时间;  $\Delta P$ 为渗透压力。

[0076] 膜的截留率测定方法为:

[0077] 以纳滤膜对孟加拉玫瑰红的截留率来表征膜的截留性。在室温和0.5 MPa压力下,过滤适量浓度的染料,膜的截留率R按下式计算:

[0078]  $R = 1 - C_p / C_f$

[0079] 式中C<sub>p</sub>和C<sub>f</sub>分别代表透过液、原液中染料的浓度。

[0080] 由膜性能测试结果可知改性后,膜的截留率明显增高,同时有机溶剂通量增加,这说明了Zr-MOF 作为一种多孔材料具有优越的分离性能,葡萄糖-OH的引入,形成交联网状结构,使膜具有高的稳定性,同时使纳米粒子在膜表面均匀分散。

[0081] 由上述结果可知,通过本发明制备纳米混合纳滤膜相容性好,渗透量高,在有机溶剂中稳定。在有机耐溶剂纳滤膜的研究方面具有重要的应用价值。

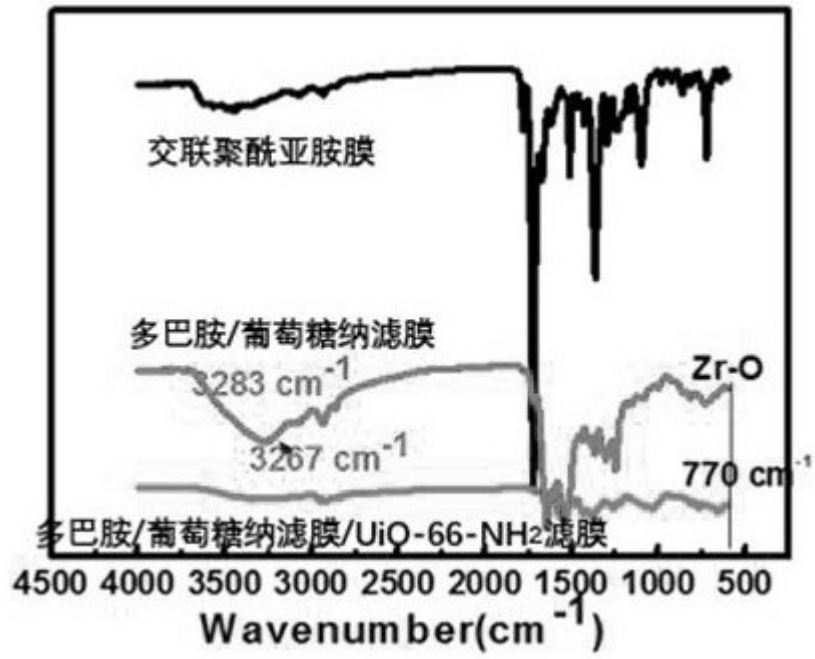


图1

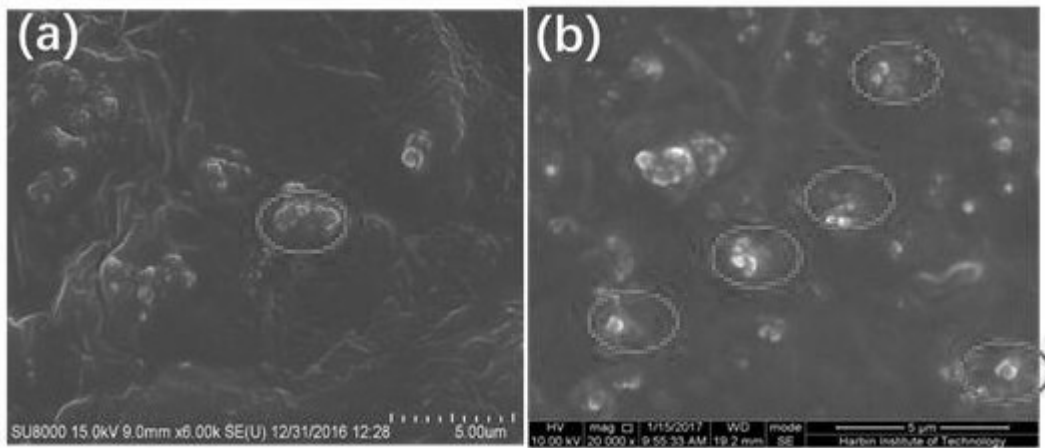


图2



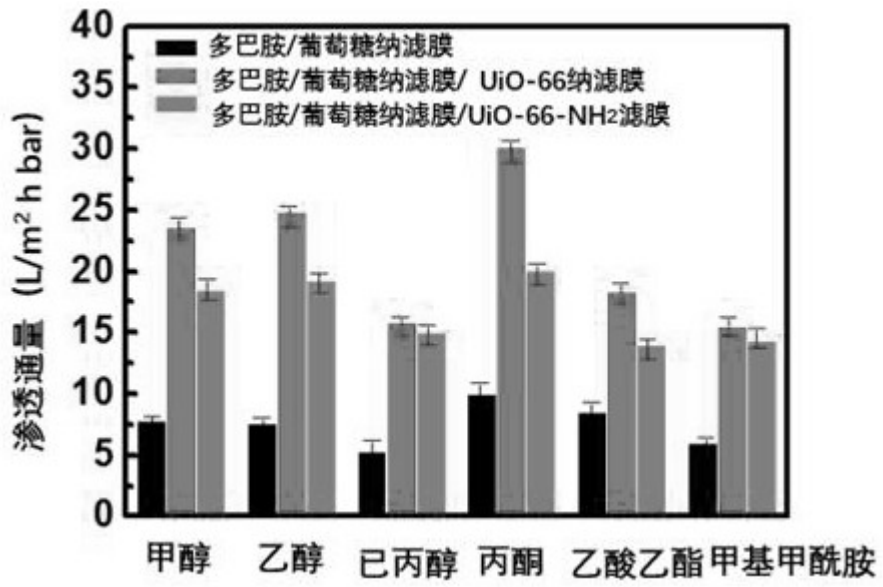


图3