



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107174969 B

(45)授权公告日 2019.06.25

(21)申请号 201710391103.9

(22)申请日 2017.05.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107174969 A

(43)申请公布日 2017.09.19

(73)专利权人 江苏梦及科技有限公司
地址 214205 江苏省无锡市宜兴环科园永安路南侧

(72)发明人 姚雪萍 常江 吴倩

(74)专利代理机构 南京思拓知识产权代理事务所(普通合伙) 32288

代理人 吕鹏涛

(51)Int.Cl.

B01D 69/12(2006.01)

B01D 67/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 102512972 A,2012.06.27,

CN 1735666 A,2006.02.15,

CN 103088629 A,2013.05.08,

审查员 裴雪菲

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种PET纺粘无纺布/PVDF复合多孔膜及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种PET纺粘无纺布/PVDF复合多孔膜及其制备方法,制备步骤依次为:(a)将PVDF、有机溶剂、致孔剂混合搅拌均匀,然后超声脱泡,得到铸膜液;(b)将PET纺粘无纺布用两亲性嵌段共聚物的四氢呋喃(THF)溶液喷淋完全后干燥;(c)将改性后的PET纺粘无纺布涂覆上铸膜液后,放入凝固浴中通过相转化法得到PVDF复合多孔膜。本发明提供的制备PVDF复合多孔膜的方法简单、易操作,与传统的制备聚偏氟乙烯膜方法相比,本方法所制PVDF膜支撑层与涂覆层紧密结合,抗高压反冲洗能力显著提高,应用更广。

1. 一种PET纺粘无纺布/PVDF复合多孔膜的制备方法,其特征在于包含如下步骤:
 - (a) 将PVDF、有机溶剂、致孔剂混合搅拌均匀,然后超声脱泡,得到铸膜液;所述的PVDF:致孔剂:有机溶剂的质量比为10~25:3~8:67~87;
 - (b) 将PET纺粘无纺布用两亲性嵌段共聚物的四氢呋喃溶液喷淋至其完全湿透后干燥;
 - (c) 将改性后的PET纺粘无纺布涂覆上铸膜液后,放入凝固浴中通过相转化法得到PET纺粘无纺布/PVDF复合多孔膜。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于包含以下步骤
 - a) 铸膜液的制备:将PVDF、有机溶剂、致孔剂按比例混合,搅拌3~8h,然后超声脱泡0.5~5h,得到铸膜液;
 - b) PET纺粘无纺布的改性:将两亲性嵌段共聚物溶解在四氢呋喃中,配制两亲性嵌段共聚物溶液;将PET纺粘无纺布用两亲性嵌段共聚物溶液喷淋至其完全湿透后80℃干燥30min~2h;
 - c) PET纺粘无纺布/PVDF复合多孔膜的制备:将步骤a)中配制好的铸膜液涂覆在步骤b)中改性的PET纺粘无纺布上,在空气中暴露一定时间后,迅速放入凝固浴中10~15min,然后在去离子水中浸泡45~48h,得到PVDF复合多孔膜。
3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于步骤a)中所述的PVDF分子量为30万~70万;所述的有机溶剂为N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮或N,N-二甲基甲酰胺;所述的致孔剂为聚乙烯吡咯烷酮PVP K17、聚乙烯吡咯烷酮PVP K30、聚乙烯吡咯烷酮PVP K60、聚乙烯吡咯烷酮PVP K90、氯化锂、聚乙二醇400、聚乙二醇800、聚乙二醇2000的一种或多种组合。
4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于步骤a)中所述的搅拌的温度为40℃~95℃。
5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于步骤b)中所述的两亲性嵌段共聚物由嵌段A 和嵌段B组成,其中嵌段A 为聚苯乙烯,嵌段B 为聚(2- 乙烯基吡啶)或聚(4- 乙烯基吡啶);嵌段B 占嵌段共聚物总体积的百分比为9~25% ;嵌段共聚物的总分子量为1 万~5 万道尔顿。
6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于步骤b)中所述的两亲性嵌段共聚物溶液质量浓度为0.3%~7%。
7. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于步骤c)中所述的暴露时间为10s~600s。
8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于步骤c)中所述的凝固浴为去离子水、乙醇、DMAc中的一种或几种混合。
9. 按照权利要求1-8中任一项所述的制备方法制备得到的PET纺粘无纺布/PVDF复合多孔膜。
10. 权利要求9所述的PET纺粘无纺布/PVDF复合多孔膜在废水处理中的应用。

一种PET纺粘无纺布/PVDF复合多孔膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于分离膜领域,涉及一种PET纺粘无纺布/PVDF复合多孔膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 毋庸置疑,水资源是人类赖以生存以及发展的基本条件。然而,日益严重的水资源短缺、严重的水环境污染已成为制约社会经济可持续发展的重要因素。我国亦是一个水资源短缺的国家,水资源的分布也十分不均匀。面临水资源匮乏这一严峻的现状,做好节约用水势在必行,同时还需加强废水资源化与再利用。

[0003] 膜分离技术就是以分离膜为界面,在压力差、电位差或浓度差的推动力下,各组分透过膜的速率不同,使各组分在膜的两侧分别富集,以达到分离、浓缩提纯及回收利用的目的。它已在电镀废水资源化处理、垃圾渗透液资源化处理、造纸废水资源化处理、印染废水资源化处理以及生活污水中水回用等领域作出了突出贡献。分离膜材料可分为有机膜和无机膜,其中无机膜主要以陶瓷膜为主。有机膜种类繁多,有聚偏氟乙烯、聚砜、聚醚砜、聚四氟乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚碳酸酯等,可满足不同的使用需求。分离膜按孔径大小可分为微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)、反渗透(RO)等等。若以微滤膜或者超滤膜等大孔材料作为支撑层,在其表面复合一层几百纳米或者更小的膜层作为分离层,可在保证膜截留能力的前提下,大大提高渗透通量。其中,关键技术就是解决分离层与大孔支撑材料的结合力问题。在本发明中,开创提出使用具有两亲性的嵌段共聚物改性PET纺粘无纺布打孔材料作为基底,PVDF作为分离层,制备了可进行大压力反洗的高性能复合多孔膜。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种方法简单、易操作的PET纺粘无纺布/PVDF复合多孔膜的制备方法。

[0005] 本发明的技术方案为:

[0006] 一种PET纺粘无纺布/PVDF复合多孔膜的制备方法,具体步骤如下:

[0007] (a) 将PVDF、有机溶剂、致孔剂混合搅拌均匀,然后超声脱泡,得到铸膜液;所述的PVDF:致孔剂:有机溶剂的质量比为10~25:3~8:67~87;

[0008] (b) 将PET纺粘无纺布用两亲性嵌段共聚物的四氢呋喃溶液喷淋至其完全湿透后干燥;

[0009] (c) 将改性后的PET纺粘无纺布涂覆上铸膜液后,放入凝固浴中通过相转化法得到PET纺粘无纺布/PVDF复合多孔膜。

[0010] 本发明制备方法优选包含以下步骤:

[0011] a) 铸膜液的制备:将PVDF、有机溶剂、致孔剂按一定比例混合,一定温度下搅拌3~8h,然后超声脱泡0.5~5h,得到铸膜液;所述的PVDF:致孔剂:有机溶剂的质量比为10~20:3~8:75~87,优选10~18:3~6:78~86;

[0012] b) PET纺粘无纺布的改性:将一定量的两亲性嵌段共聚物溶解在THF中,配制一定浓度的BCP溶液;将PET纺粘无纺布用两亲性嵌段共聚物溶液喷淋至其完全湿透后80℃干燥30min~2h;

[0013] c) PET纺粘无纺布/PVDF复合多孔膜的制备:将步骤a)中配制好的铸膜液用刮膜棒涂覆在步骤b)中改性的PET纺粘无纺布上,在空气中暴露一定时间后,迅速放入凝固浴中10~15min,然后在去离子水中浸泡45~48h,得到PVDF复合多孔膜。

[0014] 本发明中,步骤a)中所述的PVDF分子量进一步优选30万~70万。

[0015] 本发明中,步骤a)中所述的溶剂进一步优选N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)或N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。

[0016] 本发明中,步骤a)中所述的致孔剂进一步优选聚乙烯吡咯烷酮PVP K17、聚乙烯吡咯烷酮PVP K30、聚乙烯吡咯烷酮PVP K60、聚乙烯吡咯烷酮PVP K90、氯化锂(LiCl)、聚乙二醇400(PEG 400)、聚乙二醇800(PEG 800)、聚乙二醇2000(PEG 2000)的一种或多种组合。

[0017] 本发明中,步骤a)中所述的搅拌温度进一步优选40℃~95℃。

[0018] 本发明中,步骤b)中所述的两亲性嵌段共聚物BCP进一步优选由嵌段A和嵌段B组成,其中嵌段A优选聚苯乙烯,嵌段B优选聚(2-乙基吡啶)或聚(4-乙基吡啶);其中嵌段B占嵌段共聚物总体积的百分比优选9~25%;嵌段共聚物的总分子量优选1万~5万道尔顿。该种类两亲性嵌段共聚物胶束已有专利报道,如201210107974.0、201110192571.6、201310066924.7。本发明为直接购买的加拿大POLYMERSOURCE公司产品。但本领域技术人员既可以购买市售的两亲性嵌段共聚物,也可以根据现有技术中公开的方法制备。

[0019] 本发明中,步骤b)中所述的BCP溶液质量浓度进一步优选0.3%~7%。

[0020] 本发明中,步骤c)中所述的暴露时间进一步优选10s~600s。

[0021] 本发明中,步骤c)中所述的凝固浴进一步优选去离子水、乙醇、DMAc中的一种或几种混合。

[0022] 按照上述的制备方法制备得到的PET纺粘无纺布/PVDF复合多孔膜。

[0023] 所述的PET纺粘无纺布/PVDF复合多孔膜在废水处理中的应用。

[0024] 本发明具有以下优点:

[0025] (1) PET纺粘无纺布改性过程中,两亲性嵌段共聚物亲水链段和疏水链段通过氢键分别与PET纺粘无纺布和PVDF紧密相连,在PET纺粘无纺布和PVDF之间起到了“桥梁作用”。

[0026] (2) 经过改性,PET纺粘无纺布表面的亲疏水性发生了转变,由原来的亲水性向后来的疏水性变化。基于PET纺粘无纺布表面性质的改变,聚合物PVDF的铸膜液涂覆到PET基底上时,疏水性PVDF链段可以更好的在PET基底铺展,从而增加了PVDF分离层与基底的接触面积,提高了PVDF与基底的结合力。

[0027] (3) 在实际使用过程中,复合多孔膜可用更高的反洗压力进行清洗,更快地恢复膜原始通量,且最大程度上维持膜原有的截留能力。

[0028] (4) 两亲性嵌段共聚物使用的浓度极稀,仅在不织布纤维表层喷淋薄薄的一层,对复合多孔膜的渗透性能造成的影响可忽略,而且两亲性嵌段共聚物的使用量极少,有利用节约成本,促进工业化应用的发展。

[0029] 本发明提供的制备PVDF复合多孔膜的方法简单、易操作,与传统的制备聚偏氟乙烯膜方法相比,本方法所制PVDF膜支撑层与涂覆层紧密结合,抗高压反冲洗能力显著提高,

应用更广。

具体实施方式

[0030] 以下结合具体实施例对本发明进行进一步的描述,但所给实施例不构成对本发明权利要求饱和范围的限制。

[0031] 实施例1

[0032] a) 将分子量为30万的PVDF、DMAc、LiCl混合,50℃下搅拌3h,然后超声脱泡1h,得到铸膜液;

[0033] 其中,PVDF:LiCl:DMAc质量比为10:4:86。

[0034] b) 将聚苯乙烯-聚(2-乙烯基吡啶)两亲性嵌段共聚物溶解在THF中,配制质量分数为4%的BCP溶液;将PET纺粘无纺布用该两亲性嵌段共聚物溶液喷淋完全后80℃干燥30min;

[0035] 其中嵌段聚(2-乙烯基吡啶)占嵌段共聚物总体积的百分比为10%;嵌段共聚物的总分子量为2.5万道尔顿。

[0036] c) 将步骤a)中配制好的铸膜液用刮膜棒涂覆在步骤b)中改性的PET纺粘无纺布上,在空气中暴露10s后,迅速放入乙醇凝固浴中10min,然后在去离子水中浸泡48h,得到PVDF复合多孔膜。

[0037] 所述的PVDF多孔膜在25℃,1bar压力下,通量为 $850\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,膜最大反洗压力3.6bar。

[0038] 实施例2

[0039] a) 将分子量为50万的PVDF、DMAc、LiCl混合,60℃下搅拌4h,然后超声脱泡1.5h,得到铸膜液;

[0040] 其中,PVDF:LiCl:DMF质量比为18:4:86。

[0041] b) 将聚苯乙烯-聚(2-乙烯基吡啶)两亲性嵌段共聚物溶解在THF中,配制质量分数为3%的BCP溶液;将PET纺粘无纺布用该两亲性嵌段共聚物溶液喷淋完全后80℃干燥30min;

[0042] 其中嵌段聚(2-乙烯基吡啶)占嵌段共聚物总体积的百分比为13%;嵌段共聚物的总分子量为3.5万道尔顿。

[0043] c) 将步骤a)中配制好的铸膜液用刮膜棒涂覆在步骤b)中改性的PET纺粘无纺布上,在空气中暴露20s后,迅速放入乙醇凝固浴中10min,然后在去离子水中浸泡48h,得到PVDF复合多孔膜。

[0044] 所述的PVDF多孔膜在25℃,1bar压力下,通量为 $113\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,膜最大反洗压力3.4bar。

[0045] 实施例3

[0046] a) 将分子量为67万的PVDF、NMP、PVP K30混合,70℃下搅拌4h,然后超声脱泡2h,得到铸膜液;

[0047] 其中,PVDF:PVP K30:DMAc质量比为16:6:78。

[0048] b) 将聚苯乙烯-聚(4-乙烯基吡啶)两亲性嵌段共聚物溶解在THF中,配制质量分数为6%的BCP溶液;将PET纺粘无纺布用该两亲性嵌段共聚物溶液喷淋完全后80℃干燥

30min;

[0049] 其中嵌段聚(4-乙烯基吡啶)占嵌段共聚物总体积的百分比为13%;嵌段共聚物的总分子量为4.5万道尔顿。

[0050] c) 将步骤a)中配制好的铸膜液用刮膜棒涂覆在步骤b)中改性的PET纺粘无纺布上,在空气中暴露15s后,迅速放入乙醇凝固浴中10min,然后在去离子水中浸泡48h,得到PVDF复合多孔膜。

[0051] 所述的PVDF多孔膜在25℃,1bar压力下,通量为 $313\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,膜最大反洗压力4.1bar。

[0052] 实施例4

[0053] a) 将分子量为43万的PVDF、DMAc、PEG 800混合,55℃下搅拌4h,然后超声脱泡1h,得到铸膜液;

[0054] 其中,PVDF:LiCl:DMAc质量比为13:4:83。

[0055] b) 将聚苯乙烯-聚(2-乙烯基吡啶)两亲性嵌段共聚物溶解在THF中,配制质量分数为4.5%的BCP溶液;将PET纺粘无纺布用该两亲性嵌段共聚物溶液喷淋完全后80℃干燥30min;

[0056] 其中嵌段聚(2-乙烯基吡啶)占嵌段共聚物总体积的百分比为15%;嵌段共聚物的总分子量为3万道尔顿。

[0057] c) 将步骤a)中配制好的铸膜液用刮膜棒涂覆在步骤b)中改性的PET纺粘无纺布上,在空气中暴露10s后,迅速放入乙醇凝固浴中10min,然后在去离子水中浸泡48h,得到PVDF复合多孔膜。

[0058] 所述的PVDF多孔膜在25℃,1bar压力下,通量为 $620\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,膜反洗压力3.8bar。

[0059] 实施例5

[0060] a) 将分子量为58万的PVDF、DMAc、PVP K90混合,55℃下搅拌4h,然后超声脱泡1h,得到铸膜液;

[0061] 其中,PVDF:PVP K90:DMAc质量比为15:3:82。

[0062] b) 将聚苯乙烯-聚(4-乙烯基吡啶)两亲性嵌段共聚物溶解在THF中,配制质量分数为5%的BCP溶液;将PET纺粘无纺布用该两亲性嵌段共聚物溶液喷淋完全后80℃干燥30min;

[0063] 其中嵌段聚(4-乙烯基吡啶)占嵌段共聚物总体积的百分比为20%;嵌段共聚物的总分子量为5万道尔顿。

[0064] c) 将步骤a)中配制好的铸膜液用刮膜棒涂覆在步骤b)中改性的PET纺粘无纺布上,在空气中暴露10s后,迅速放入乙醇凝固浴中10min,然后在去离子水中浸泡48h,得到PVDF复合多孔膜。

[0065] 所述的PVDF多孔膜在25℃,1bar压力下,通量为 $480\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,膜反洗压力4.3bar。