



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112295409 B

(45) 授权公告日 2022.04.05

(21) 申请号 201910700241.X

(22) 申请日 2019.07.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112295409 A

(43) 申请公布日 2021.02.02

(73) 专利权人 天津工业大学
地址 300387 天津市西青区宾水西道399号

(72) 发明人 武春瑞 张仁伟 杜军璇 吕晓龙
唐文勇 阎安

(74) 专利代理机构 天津盛理知识产权代理有限公司 12209

代理人 陈娟

(51) Int. Cl.

B01D 61/36 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101279211 A, 2008.10.08

CN 107073411 A, 2017.08.18

CN 102512984 A, 2012.06.27

CN 102512984 A, 2012.06.27

CN 101632903 A, 2010.01.27

CN 101874988 A, 2010.11.03

CN 105032211 A, 2015.11.11

CN 107970789 A, 2018.05.01

CN 108114610 A, 2018.06.05

US 2003/0192826 A1, 2003.10.16

US 2003/0209485 A1, 2003.11.13

审查员 姚芳芳

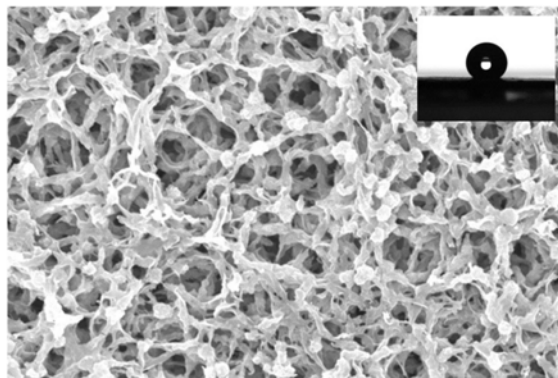
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

具有开放网络表面结构的超疏水膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种具有开放网络表面结构的超疏水膜及其制备方法,该具有开放网络表面结构的超疏水膜,包括超疏水膜表面,其改进之处是,该超疏水膜表面一体成型有开放网络结构;其制备方法是:一,将非溶剂添加剂、溶剂及聚合物混合,在80℃至100℃下恒温搅拌至混合均匀,成均一铸膜液;二,将均一铸膜液在玻璃板或PET无纺布上流延成膜后在20℃至30℃空气中放置,形成初生膜;三,将初生膜浸没于20℃至30℃凝固浴中,之后转移到20℃至30℃的自来水中浸泡后晾干,得到成品;增加膜表面粗糙度,提高膜疏水性。



1. 一种具有开放网络表面结构的超疏水膜的制备方法,其特征在于:通过相转化法调节铸膜液组成、空气湿度以及在空气中放置的时间制备而成;通过向铸膜液中添加非溶剂添加剂,之后在空气中放置暴露较短时间,通过铸膜液中非溶剂与空气中的水蒸汽的协同作用,膜表面形成凝胶化,使得膜表面结构在浸入凝固浴前被固定,在膜表面形成开放网络结构的超疏水膜,在成膜过程中使膜表面形成开放网络结构,制备出超疏水表面;

包括以下步骤:

第一步,将非溶剂添加剂、溶剂以及聚合物进行混合,在80℃至100℃下恒温搅拌至混合均匀,形成均一的铸膜液;

所述非溶剂添加剂为丙二醇与水的混合物,非溶剂添加剂的质量百分含量为20%至25%,非溶剂添加剂与水的质量比为40:1至5:1;聚合物为聚偏氟乙烯,聚合物的质量百分含量为15%至20%;溶剂为二甲基乙酰胺,溶剂的质量百分含量为55%至60%;

第二步,将均一的铸膜液在玻璃板或PET无纺布上流延成膜后在20℃至30℃且湿度为70%至80%空气中放置60s至120s,通过铸膜液中非溶剂与空气中的水蒸汽的协同作用,膜表面形成凝胶化,形成初生膜;

第三步,将得到的初生膜浸没于20℃至30℃的去离子水中浸没10min,之后转移到20℃至30℃的自来水中浸泡48h后晾干,即得到具有开放网络表面结构的超疏水膜。

具有开放网络表面结构的超疏水膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及膜分离技术领域,尤其涉及一种具有开放网络表面结构的超疏水膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,膜分离技术被世界许多国家重视。膜蒸馏是一种以疏水性微孔膜为介质,膜两侧蒸汽压力差为传质驱动力膜分离技术。膜蒸馏由于操作简单,截留效率高等特点广泛应用在海水淡化、工业水处理、溶液浓缩等方面。在膜蒸馏工程中,热料液侧的挥发性组分通过膜孔,到达冷水侧进行冷凝,而热料液侧的不挥发性组分依然被阻拦在疏水侧,从而实现分离的效果。因此,膜的疏水性成为膜蒸馏中一个重要的参数,提高膜的疏水性,可以获得更高膜蒸馏通量和更长的膜蒸馏运行时间。所以,如何通过简易的方法来制备出超疏水膜成为研究的热点。

[0003] 通过向铸膜液中加入非溶剂添加剂来制备疏水膜是一种简单并且有效的方法。Khayet等人向铸膜液中加入醇类添加剂,发现可以提高膜的粗糙度和疏水性。

[0004] 除了醇类添加剂以外,水也常被用来作为非溶剂添加剂加入到铸膜液中制备分离膜。Lin等人探究水含量对于膜结构的影响,发现当水加入到铸膜液中后会增加铸膜液的粘度,诱导聚合物凝胶化的形成,从而抑制大孔隙的形成,制备出横截面均为海绵状结构的膜,所制备的膜是亲水的。使用水作为添加剂不只是用来制备亲水膜,也可以用来制备疏水膜。在专利CN107970789A中,使用水作为添加剂在膜表面形成微纳米结晶结构的疏水膜,接触角达到 105° 。从目前报道的文献中可以看出,水作为添加剂被用来探究对膜结构和性能的影响,所制备的疏水膜接触角最高可达 105° ,疏水性仍待提升,并没有制备出超疏水膜。

[0005] 蒸汽诱导相分离(VIPS)方法被常用来制备超疏水膜。将刮制的膜放置在空气湿度为100%的环境下长时间,空气中的水蒸汽与膜表面发生缓慢的相分离过程,从而在膜表面形成粗糙结构,获得超疏水膜。但是这种方法需要将膜放置在空气湿度为100%的环境下长时间才能获得超疏水膜,实验条件比较苛刻,实验方法繁琐,产业化难度高。

[0006] 目前还没有向铸膜液中加入非溶剂添加剂,在空气中放置较短的时间制备出具有开放网络表面结构的超疏水膜的报道。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于克服上述现有技术存在的缺陷而提供一种具有开放网络表面结构的超疏水膜及其制备方法,其是向由聚合物/溶剂组成的铸膜液体系中加入非溶剂添加剂,之后在空气中放置较短时间,通过铸膜液中非溶剂与空气中的水蒸汽的协同作用,膜表面形成凝胶化,使得膜表面结构在浸入凝固浴前被固定,从而在膜表面形成开放网络结构的超疏水膜。

[0008] 本发明的目的是由以下技术方案实现的。

[0009] 本发明具有开放网络表面结构的超疏水膜,包括超疏水膜表面,其特征在于,该超

疏水膜表面一体成型有开放网络结构。

[0010] 本发明具有开放网络表面结构的超疏水膜的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

[0011] 第一步,将非溶剂添加剂、溶剂以及聚合物进行混合,在80℃至100℃下恒温搅拌至混合均匀,形成均一的铸膜液;

[0012] 第二步,将均一的铸膜液在玻璃板或PET无纺布上流延成膜后在20℃至30℃的空气中放置,形成初生膜;

[0013] 第三步,将得到的初生膜浸没于20℃至30℃的凝固浴中,之后转移到20℃至30℃的自来水中浸泡后晾干,即得到具有开放网络表面结构的超疏水膜。

[0014] 前述的具有开放网络表面结构的超疏水膜的制备方法,其中:所述第一步,非溶剂添加剂为丙二醇、丁醇、戊醇、乙二醇中的一种或多种与水的混合物,非溶剂添加剂的质量百分含量为20%至25%,非溶剂添加剂与水的质量比为40:1至5:1;聚合物为聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯中的一种或其混合物,聚合物的质量百分含量为15%至20%;溶剂为二甲基乙酰胺,溶剂的质量百分含量为55%至60%;

[0015] 所述第二步,均一的铸膜液流延成膜后在空气中的放置时间为5s至120s,该空气湿度为50%至80%;所述第三步,凝固浴为去离子水,初生膜在凝固浴中浸没10min,之后转移到自来水中浸泡48h后晾干。

[0016] 本发明的有益效果是,本发明具有开放网络表面结构的超疏水膜是通过相转化法调节铸膜液组成、空气湿度以及在空气中放置的时间制备而成。本发明的制备方法是通过向铸膜液中添加非溶剂添加剂,之后在空气中放置暴露较短时间,通过铸膜液中非溶剂与空气中的水蒸汽的协同作用,膜表面形成凝胶化,使得膜表面结构在浸入凝固浴前被固定,在膜表面形成开放网络结构的超疏水膜。在成膜过程中使膜表面形成开放网络结构,可提高膜表面的粗糙度,从而提高膜的疏水性,制备出超疏水表面。

附图说明

[0017] 图1是实施例1制得的聚合物膜的上表面扫描电子显微镜照片(SEM)和接触角图。

[0018] 图2是对比例1制得的聚合物膜的上表面扫描电子显微镜照片(SEM)图和接触角图。

[0019] 图3是实施例1制得的聚合物超疏水膜的横截面扫描电子显微镜照片(SEM)图。

[0020] 图4是对比例1制得的聚合物膜的横截面扫描电子显微镜照片(SEM)图。

具体实施方式

[0021] 本发明具有开放网络表面结构的超疏水膜,包括超疏水膜表面,其改进之处在于,该超疏水膜表面一体成型有开放网络结构。

[0022] 本发明具有开放网络表面结构的超疏水膜的制备方法,其包括以下步骤:

[0023] 第一步,将非溶剂添加剂、溶剂以及聚合物进行混合,在80℃至100℃下恒温搅拌至混合均匀,形成均一的铸膜液;第二步,将均一的铸膜液在玻璃板或PET无纺布上流延成膜后在20℃至30℃的空气中放置,形成初生膜;第三步,将得到的初生膜浸没于20℃至30℃的凝固浴中,之后转移到20℃至30℃的自来水中浸泡后晾干,即得到具有开放网络表面结

构的超疏水膜。

[0024] 本发明具有开放网络表面结构的超疏水膜的制备方法,其中:第一步,非溶剂添加剂为丙二醇、丁醇、戊醇、乙二醇中的一种或多种与水的混合物,非溶剂添加剂的质量百分含量为20%至25%,非溶剂添加剂与水的质量比为40:1至5:1;聚合物为聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯中的一种或其混合物,聚合物的质量百分含量为15%至20%;溶剂为二甲基乙酰胺,溶剂的质量百分含量55%至60%;

[0025] 第二步,均一的铸膜液流延成膜后在空气中的放置时间为5s至120s,该空气湿度为50%至80%;所述第三步,凝固浴为去离子水,初生膜在凝固浴中浸没10min,之后转移到自来水中浸泡48h后晾干。

[0026] 实施例1:

[0027] 将110.6g二甲基乙酰胺(质量百分含量为60%),30g聚偏氟乙烯(质量百分含量为16%),45g丙二醇和水混合物(质量百分含量为24%,混合物质量比为8:1),在90℃下恒温搅拌至混合均匀,形成均一的铸膜液;铸膜液温度90℃,在玻璃板上流延成膜,空气湿度80%,空气温度23℃,暴露时间120s,形成初生膜;然后将该初生膜浸入25℃的凝固浴去离子水中浸没10min,之后转移到25℃的自来水中浸泡48h后晾干。所得膜的纯水接触角为151°。从附图1所示的扫描电子显微镜照片中可以看出,实施例1中制备的膜的表面为开放网络结构。从附图3所示的扫描电子显微镜照片中可以看出,实施例1中制备的膜横截面为海绵状结构。

[0028] 对比例1:

[0029] 将110.6g二甲基乙酰胺(质量百分含量为60%),30g聚偏氟乙烯(质量百分含量为16%),45g丙二醇(质量百分含量为24%),在90℃下恒温搅拌至混合均匀,形成均一的铸膜液;

[0030] 铸膜液温度90℃,在玻璃板上流延成膜,空气湿度70%,空气温度25℃,暴露时间60s,形成初生膜;然后将该初生膜浸入25℃的凝固浴去离子水中浸没10min,之后转移到25℃的自来水中浸泡48h后晾干。所得膜的纯水接触角为79°。从附图2所示的扫描电子显微镜照片中可以看出,对比例1中制备的膜的表面不具有开放网络结构。从附图4所示的扫描电子显微镜照片中可以看出,对比例1中制备的膜横截面为指状大孔结构。

[0031] 实施例2:

[0032] 将110.6g二甲基乙酰胺(质量百分含量为59%),30g聚偏氟乙烯(质量百分含量为16%),48g丙二醇和水混合物(质量百分含量为25%,质量比为5:1)在90℃下恒温搅拌至混合均匀,形成均一的铸膜液;铸膜液温度90℃,在PET无纺布上流延成膜,空气湿度70%,空气温度23℃,暴露时间60s,形成初生膜;然后将该初生膜浸入25℃的凝固浴去离子水中浸泡10min,之后转移到23℃的自来水中浸泡48h后晾干。所得膜的纯水接触角为150°。将所制备的膜用于直接接触膜蒸馏中,膜蒸馏通量为35L/m²·h。

[0033] 实施例3:

[0034] 将110.6g二甲基乙酰胺(质量百分含量为55%),40g聚偏氟乙烯(质量百分含量为20%),50g乙二醇和水混合物(质量百分含量为25%,质量比为9:1),形成均一的铸膜液;铸膜液温度90℃,在玻璃板上流延成膜,空气湿度60%,空气温度20℃,暴露时间5s,形成初生膜;然后将该初生膜浸入20℃的凝固浴去离子水中浸没10min,之后转移到20℃的自来水中浸

泡48h后晾干。所得膜的纯水接触角为74°。

[0035] 实施例4:

[0036] 将110.6g二甲基乙酰胺(质量百分含量为59%),30g聚偏氟乙烯(质量百分含量为16%),48g丁醇和水混合物,(质量百分含量为25%,质量比为5:1),在90℃下恒温搅拌至混合均匀,形成均一的铸膜液;铸膜液温度90℃,在玻璃板上流延成膜,空气湿度50%,空气温度30℃,暴露时间30s,形成初生膜;然后将该初生膜浸入30℃的凝固浴去离子水中浸没10min,之后转移到30℃的自来水中浸泡48h后晾干。所得膜的纯水接触角为97°。

[0037] 实施例5:

[0038] 将123g二甲基乙酰胺(质量百分含量为60%),41g聚偏氟乙烯(质量百分含量为20%),41g戊醇和水混合物,(质量百分含量为20%,质量比为40:1),在80℃下恒温搅拌至混合均匀,形成均一的铸膜液;铸膜液温度80℃,在玻璃板上流延成膜,空气湿度70%,空气温度25℃,暴露时间60s,形成初生膜;然后将该初生膜浸入22℃的凝固浴去离子水中浸没10min,之后转移到22℃的自来水中浸泡48h后晾干。所得膜的纯水接触角为83°。

[0039] 实施例6:

[0040] 将110.6g二甲基乙酰胺(质量百分含量为59%),30g聚偏氟乙烯(质量百分含量为16%),48g丙二醇和水混合物,(质量百分含量为25%,质量比为5:1),在100℃下恒温搅拌至混合均匀,形成均一的铸膜液;铸膜液温度100℃,在PET无纺布上流延成膜,空气湿度80%,空气温度22℃,暴露时间120s,形成初生膜;然后将该初生膜浸入25℃的凝固浴去离子水中浸没10min,之后转移到25℃的自来水中浸泡48h后晾干。所得膜的纯水接触角为150°。

[0041] 实施例7:

[0042] 将108g二甲基乙酰胺(质量百分含量为60%),27g聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯(质量百分含量为15%),45g丙二醇和水混合物,(质量百分含量为25%,质量比为8:1),在90℃下恒温搅拌至混合均匀,形成均一的铸膜液;铸膜液温度90℃,在PET无纺布上流延成膜,空气湿度70%,空气温度24℃,暴露时间60s,形成初生膜;然后将该初生膜浸入30℃的凝固浴去离子水中浸没10min,之后转移到30℃的自来水中浸泡48h后晾干。所得膜的纯水接触角为81°。

[0043] 本发明实施例中未进行说明的内容为现有技术,故,不再赘述。

[0044] 本发明的优点是:1、本发明采用向铸膜液中加入非溶剂添加剂,之后放置在空气中较短时间,通过铸膜液中非溶剂与空气中的水蒸汽的协同作用,膜表面形成凝胶化,使得膜表面结构在浸入凝固浴前被固定,在膜表面形成开放网络结构的超疏水膜。2、本发明采用丙二醇、丁醇、戊醇、乙二醇中的一种或多种与水的混合物作为非溶剂添加剂,混合添加剂中醇作为添加剂可以抑制成膜过程中的溶剂与非溶剂的交换速率,有利于聚合物的结晶,混合添加剂中的水,降低了铸膜液的热力学稳定性,对聚合物的预凝胶化有着促进作用。3、本发明将流延膜在空气中放置一段时间,通过铸膜液中非溶剂添加剂与空气中水蒸汽的协同作用,从而在膜表面形成具有开放网络结构的超疏水膜。4、本发明通过非溶剂与空气中水蒸汽的协同作用诱导膜凝胶化的形成制备超疏水膜,与单纯添加非溶剂制备膜相比,可以制备出超疏水表面;与单纯通过水蒸汽诱导制备超疏水膜相比,方法简单易行。5、本发明通过向铸膜液中添加非溶剂添加剂,绿色经济,简单易行。

[0045] 以上所述仅为本发明的优选实施方式,应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。

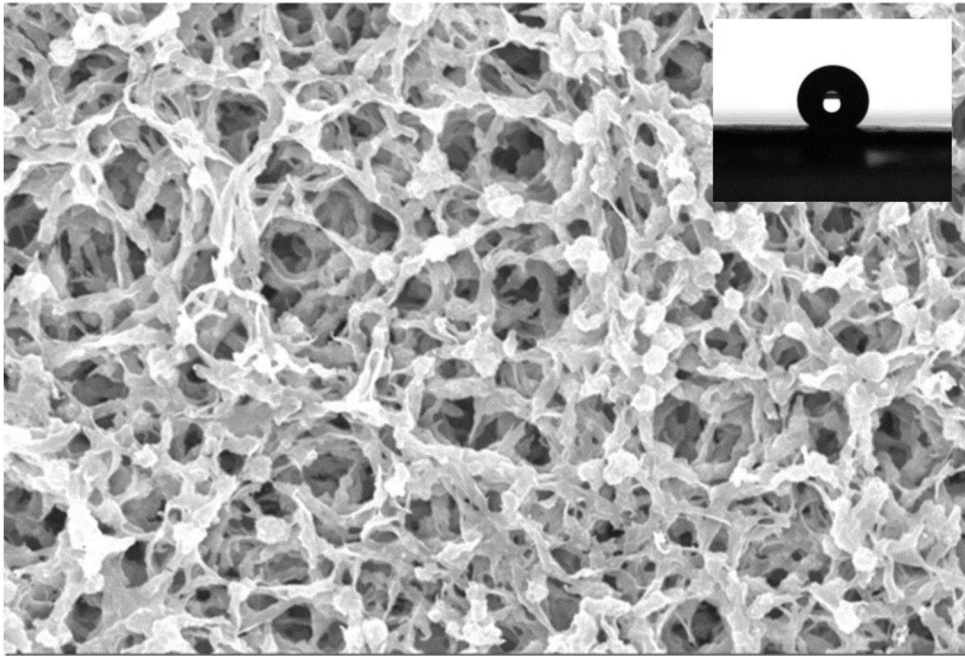


图1

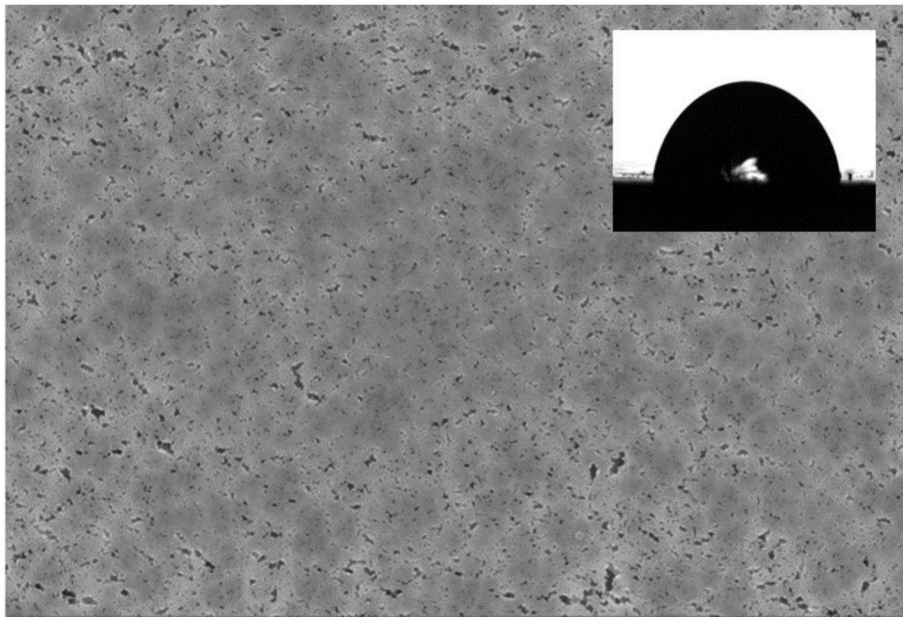


图2

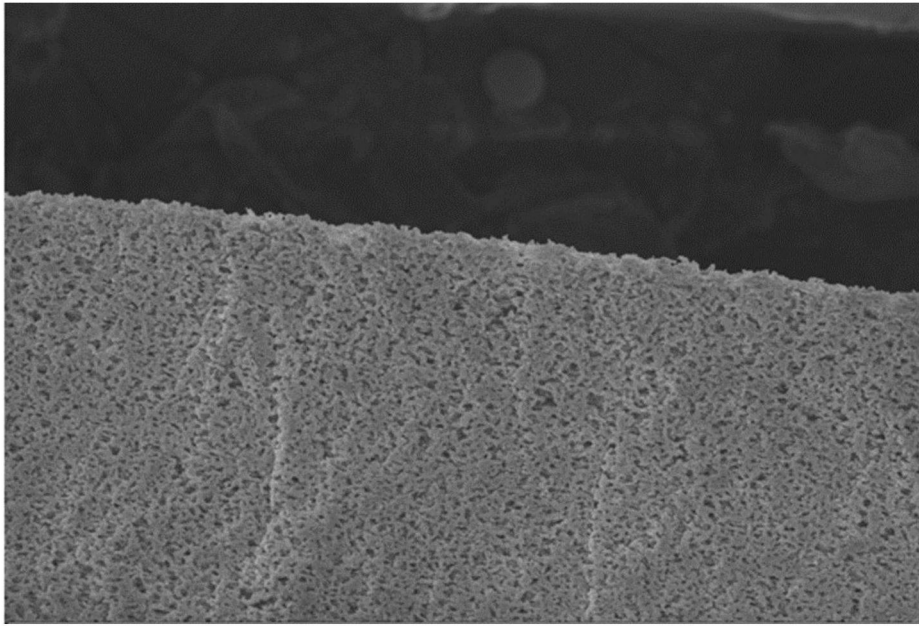


图3

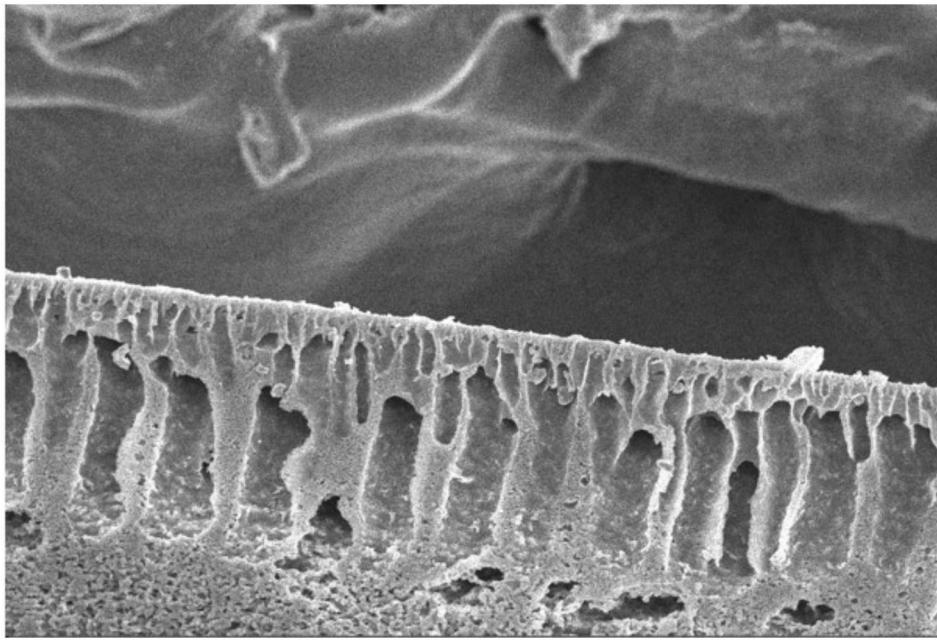


图4