

一种用于吸附水中染料的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜及其制备方法

申请号：[201610717247.4](#)

申请日：2016-08-24

申请(专利权)人 [上海交通大学](#)
地址 200240 上海市闵行区东川路800号
发明(设计)人 [姜学松](#) [季柯佳](#) [印杰](#)
主分类号 [B01D71/78\(2006.01\)I](#)
分类号 [B01D71/78\(2006.01\)I](#) [B01D71/34\(2006.01\)I](#)
[B01D69/12\(2006.01\)I](#) [B01D67/00\(2006.01\)I](#)
[B01J20/26\(2006.01\)I](#) [B01J20/28\(2006.01\)I](#) [C02F1/28\(2006.01\)I](#)
[C08G83/00\(2006.01\)I](#)
公开(公告)号 106179003A
公开(公告)日 2016-12-07
专利代理机构 [上海新天专利代理有限公司](#) 31213
代理人 [张宁展](#)



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106179003 B

(45)授权公告日 2017.09.26

(21)申请号 201610717247.4 *B01D 67/00*(2006.01)

(22)申请日 2016.08.24 *B01J 20/26*(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号 *B01J 20/28*(2006.01)

申请公布号 CN 106179003 A *C02F 1/28*(2006.01)

(43)申请公布日 2016.12.07 *C08G 83/00*(2006.01)

(73)专利权人 上海交通大学
地址 200240 上海市闵行区东川路800号

(72)发明人 姜学松 季柯佳 印杰

(74)专利代理机构 上海恒慧知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 31317
代理人 张宁展

(51)Int. Cl.
B01D 71/78(2006.01)
B01D 71/34(2006.01)
B01D 69/12(2006.01)

审查员 王辉

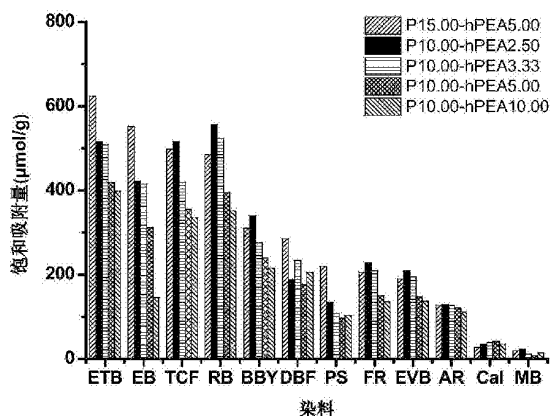
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

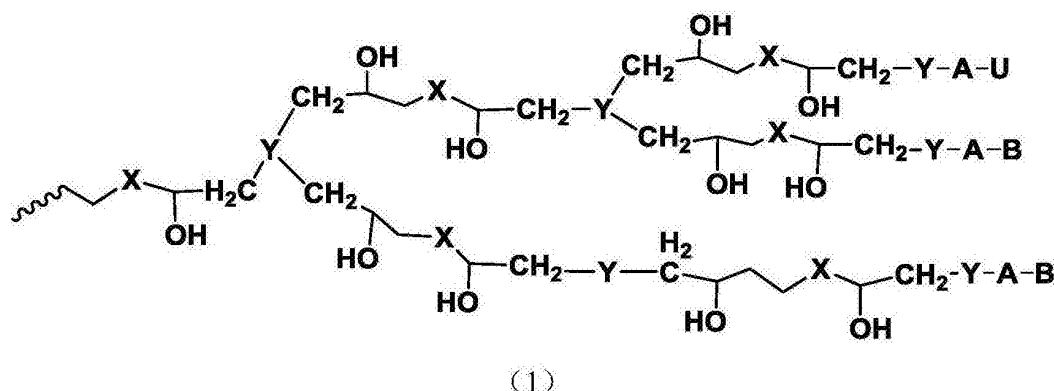
一种用于吸附水中染料的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜及其制备方法


(57)摘要

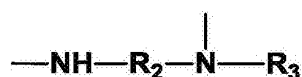
本发明公开了一种用于吸附水中染料的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜及其制备方法。本发明先将小分子光交联剂与含氟碳链接枝到超支化聚醚胺链上,再通过光交联的方法使接枝后的超支化聚醚胺交联在聚偏氟乙烯膜表面得到聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜。本发明制备工艺简单,易于操作;本发明的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜,由于引入了超支化聚醚胺,具有良好的亲水性和染料吸附性能;由于具有多孔结构,因此能快速分离污染水。



1. 一种用于吸附水中染料的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜,其特征在于,该复合多孔膜由聚偏氟乙烯和接枝聚醚胺交联得到;其中:所述接枝聚醚胺的结构如式(1)所示:



其中,X表示聚醚链;A为  或不存在;B表示氟原子部分或者完全取代的碳原子数为1-30的烷基或烷氧基链;U表示光交联剂分子残基;Y表示共引发剂胺分子残基,其具有式(3)所示结构:

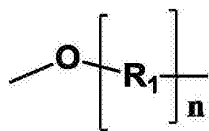


(3)

其中,R₂为C₂-C₁₀直链或支链烷基,R₃为氢或完全取代的C₁-C₃₀的烷基。

2. 根据权利要求1所述的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜,其特征在于,聚偏氟乙烯和接枝聚醚胺的质量比为1:15~20:1。

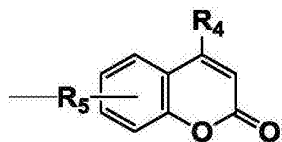
3. 根据权利要求1所述的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜,其特征在于,所述接枝聚醚胺中,X具有如下(2)所示结构:



(2)

其中,R₁为C₁-C₂₀直链或支链烷基,0<n<20。

4. 根据权利要求1所述的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜,其特征在于,所述接枝聚醚胺中,U具有式(4)所示结构:



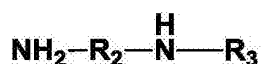
(4)

其中,R₄、R₅分别独立地选自氢、C₁-C₂₀直链或支链烷基。

5. 一种根据权利要求1~4之一所述的用于吸附水中染料的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 按照摩尔比为1:10~10:1将含有伯胺和仲胺的有机胺和含双环氧基团的聚醚溶于

醇中,在惰性气体的保护下,常温搅拌混合12h~60h,然后60~120℃下反应12h~60h,反应结束后,将有机溶剂旋蒸除去,干燥,得到超支化聚醚胺;其中:所述含有伯胺和仲胺的有机胺单体的结构式如(5)所示:



(5)

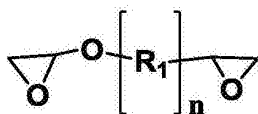
其中, R_2 为 C_2 - C_{10} 直链或支链烷基, R_3 为氢或完全取代的 C_1 - C_{30} 的烷基;

(2) 将超支化聚醚胺与带有官能团的小分子光交联剂溶于醇中,在60~120℃下反应12h~60h,再加入含氟碳链的单体,反应结束后,旋蒸除去有机溶剂,在沉淀剂中进行沉淀,干燥,得到接枝聚醚胺;其中:超支化聚醚胺、带有官能团的小分子光交联剂和含氟碳链的单体的摩尔比为(1~10):(1~10):(1~10);

(3) 将聚偏氟乙烯溶于二甲基乙酰胺制得质量分数为1%~50%的聚偏氟乙烯溶液,然后将步骤(2)得到的接枝聚醚胺和聚偏氟乙烯溶液共混,使得接枝聚醚胺在共混液中的质量分数为1~20wt%,聚偏氟乙烯在共混液中的质量分数为1~15wt%,在30~100℃下搅拌12h~60h,制得铸膜液;

(4) 将步骤(3)所得的铸膜液刮于玻璃板上,浸没于10~40℃的水槽中,5~30s后将膜玻璃板上揭下,在10~150℃温度下晾干,干燥后在紫外光下光照12~60h,即得聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,含双环氧基团的聚醚的结构式如(6)所示:



(6)

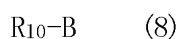
其中, R_1 为 C_1 - C_{20} 直链或支链烷基, $0 < n < 20$ 。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,带官能团的小分子光交联剂的结构式如(7)所示:



其中,U表示光交联剂分子残基, R_9 为环氧基团。

8. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,含氟碳链的单体的结构式如(8)所示:



其中,B表示氟原子部分或者完全取代的碳原子数为1-30的烷基或烷氧基链, R_{10} 为环氧基团。

9. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,沉淀剂为正己烷或石油醚。

10. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,惰性气体为氮气。

一种用于吸附水中染料的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于水处理领域中的改性高分子膜材料技术领域,具体地说,本发明涉及一种用于吸附水中染料的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 染料在织物、印刷、涂料、食品等领域得到普遍的应用,但其在带来巨大经济效益的同时,也成为了水污染的重要来源。大部分染料都具有毒性,且大部分染料不能被生物降解,因此它对动物和人类都带来了生存威胁。吸附法是移除水中染料的一种有效方法。聚醚胺是一种良好的染料吸附剂,可以通过复合在凝胶、膜材料上来发挥其作用。

[0003] 聚偏氟乙烯由于其具有良好的机械性能、热力学稳定性、抗化学腐蚀性、抗老化性等,在膜分离技术中逐渐受到人们的重视。其本身具有疏水性,限制了其在水处理领域中的应用。为了改善其亲水性,可以通过添加聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、乙纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮等高分子聚合物。对于聚偏氟乙烯的亲水性改性,存在着材料相容性、稳定性以及操作繁琐等问题,因而仍停留在实验室研究阶段,因此开发具有新型的亲水性聚偏氟乙烯膜材料势在必行。而对聚偏氟乙烯膜进行功能化改性,是扩大其应用领域的有效途径。

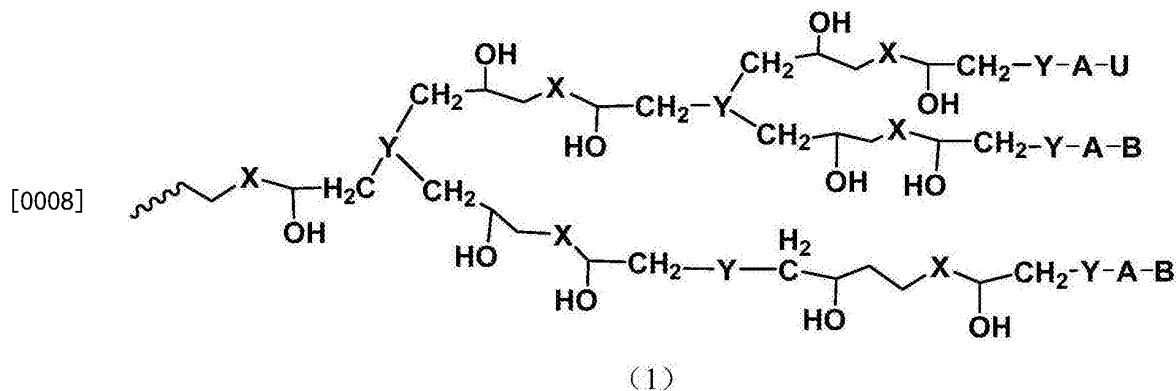
发明内容

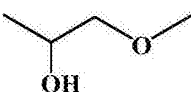
[0004] 本发明的目的在于针对目前现有技术的不足,提供一种用于吸附水中染料的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜及其制备方法。该复合多孔膜具有良好的亲水性,能快速分离水中的染料,制备工艺简单,适合工业化生产。

[0005] 为实现上述目的,本发明将小分子光交联剂与含氟碳链接枝到超支化聚醚胺链上,通过光交联的方法使接枝后的超支化聚醚胺交联在聚偏氟乙烯膜表面制得聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜。

[0006] 本发明的技术方案具体介绍如下。

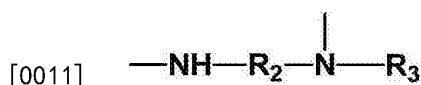
[0007] 本发明提供一种用于吸附水中染料的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜,该复合多孔膜由聚偏氟乙烯和接枝聚醚胺交联得到;其中:所述接枝聚醚胺的结构如式(1)所示:



[0009] 其中, X表示聚醚链; A为  或不存在; B表示氟原子部分或者完全取代

的碳原子数为1-30的烷基或烷氧基链; U表示光交联剂分子残基;

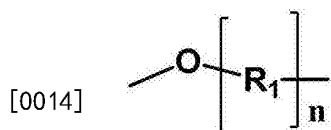
[0010] Y表示共引发剂胺分子残基, 其具有式(3)所示结构:



(3)

[0012] 其中, R₂为C₂-C₁₀直链或支链烷基, C₂-C₁₀烷氧基, 环烷基或被烷基取代氢的哌啶; R₃为氢、卤原子、完全取代的C₁-C₃₀的烷基或烷氧基链或杂环式基、羟基、羧基、酯基、环烷基、苯基或萘基。

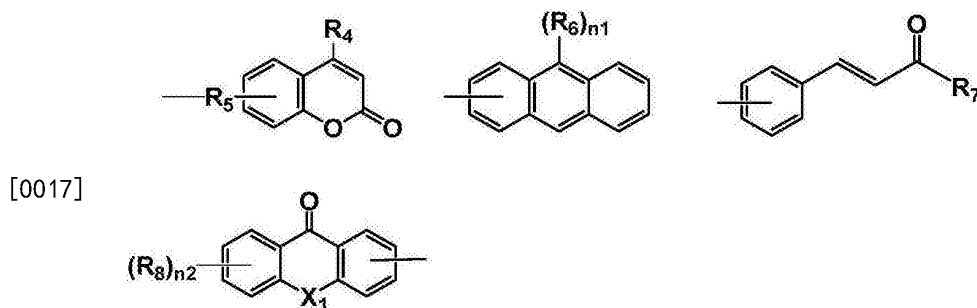
[0013] 本发明中, 所述接枝聚醚胺中, X具有如下(2)所示结构:



(2)

[0015] 其中, R₁为C₁-C₂₀直链或支链烷基, C₁-C₂₀烷氧基, 环烷基, 苯基, 萘基, 杂环式基或这些基团氢原子被取代基取代的产物, 0 < n < 20。

[0016] 本发明中, 所述接枝聚醚胺中, U具有式(4)所示结构:

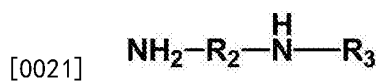


(4)

[0018] 其中, R₄、R₅、R₆、R₇、R₈分别独立地选自氢、卤素、C₁-C₂₀直链或支链烷基、C₁-C₂₀烷氧基、环氧基、硝基、氨基、羟基、羧基、腈基、磺酸基、酯基、环烷基、苯基或萘基; X₁为亚甲基, 氧, 硫或氮原子; n₁、n₂为整数, 0 < n₁, 2 < n₂。

[0019] 本发明还提供一种上述的用于吸附水中染料的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜的制备方法, 具体步骤如下:

[0020] (1) 按照摩尔比为1:10~10:1将含有伯胺和仲胺的有机胺和含双环氧基团的聚醚溶于醇中, 在惰性气体的保护下, 常温搅拌混合12h~60h, 然后60~120℃下反应12h~60h, 反应结束后, 将有机溶剂旋蒸除去, 干燥, 得到超支化聚醚胺; 其中: 所述含有伯胺和仲胺的有机胺单体的结构式如(5)所示:



(5)

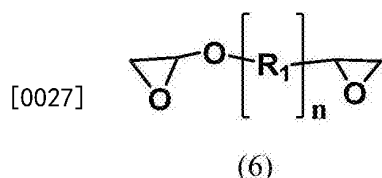
[0022] 其中, R_2 为 C_2-C_{10} 直链或支链烷基, C_2-C_{10} 烷氧基, 环烷基或被烷基取代氢的哌嗪; R_3 为氢、 C_1-C_{10} 直链或支链烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、羟基、羧基、酯基、环烷基、苯基、萘基或杂环式基;

[0023] (2) 将超支化聚醚胺与带有官能团的小分子光交联剂溶于醇中, 在 $60\sim 120^\circ\text{C}$ 下反应 $12\text{h}\sim 60\text{h}$, 再加入含氟碳链的单体, 反应结束后, 旋蒸除去有机溶剂, 在沉淀剂中进行沉淀, 干燥, 得到接枝聚醚胺; 其中: 超支化聚醚胺、带有官能团的小分子光交联剂和含氟碳链的单体的摩尔比为 $(1\sim 10):(1\sim 10):(1\sim 10)$;

[0024] (3) 将聚偏氟乙烯溶于二甲基乙酰胺制得质量分数为 $1\%\sim 50\%$ 的聚偏氟乙烯溶液, 然后将步骤 (2) 得到的接枝聚醚胺和聚偏氟乙烯溶液共混, 使得接枝聚醚胺在共混液中的质量分数为 $1\sim 20\text{wt}\%$, 聚偏氟乙烯在共混液中的质量分数为 $1\sim 15\text{wt}\%$, 在 $30\sim 100^\circ\text{C}$ 下搅拌 $12\text{h}\sim 60\text{h}$, 制得铸膜液;

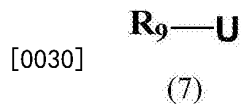
[0025] (4) 将步骤 (3) 所得的铸膜液刮于玻璃板上, 浸没于 $10\sim 40^\circ\text{C}$ 的水槽中, $5\sim 30\text{s}$ 后将膜玻璃板上揭下, 在 $10\sim 150^\circ\text{C}$ 温度下晾干, 干燥后在紫外光下光照 $12\sim 60\text{h}$, 即得聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜。

[0026] 上述步骤 (1) 中, 所述含双环氧基团的聚醚的结构式如 (6) 所示:



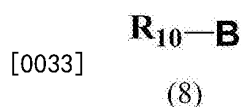
[0028] 其中, R_1 为 C_1-C_{20} 直链或支链烷基, C_1-C_{20} 烷氧基, 环烷基, 苯基, 萘基, 杂环式基或这些基团氢原子被取代基取代的产物, $0 < n < 20$ 。

[0029] 上述步骤 (2) 中, 带官能团的小分子光交联剂的结构式如 (7) 所示:



[0031] 其中, U 表示光交联剂分子残基, R_9 为环氧基团, 羧基或酯基。

[0032] 上述步骤 (2) 中, 含氟碳链的单体的结构式如 (8) 所示:



[0034] 其中, B 表示氟原子部分或者完全取代的碳原子数为 $1-30$ 的烷基或烷氧基链, R_{10} 为环氧基团, 羧基或酯基。

[0035] 上述步骤 (2) 中, 沉淀剂为正己烷或石油醚。

[0036] 上述步骤 (2) 中, 惰性气体为氮气。

[0037] 本发明的优点如下:

[0038] 1、本发明所制备的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜, 由于其中含有聚醚胺, 所以相比于聚偏氟乙烯膜, 其亲水性得到了提高; 聚醚胺具有吸附染料分子的功能, 因此该复合多孔膜也具备了吸附染料的性能。聚偏氟乙烯其具有多孔结构, 能快速分离污染水, 与聚醚胺结合后, 能够快速分离污染水中的染料。本发明的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜, 可用于吸附水中染料, 染料包括赤藓红 (ETB)、曙红 (EB)、3, 4, 5, 6-四氯代荧光素 (TCF) 和玫瑰红

(RB) 等。

[0039] 2、本发明制备聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜的工艺简单,易于操作,因此在水处理领域有着广阔的应用前景。

附图说明

[0040] 图1是实施例1所合成的接枝聚醚胺(hPEA211-EC-CF6)的红外谱图。

[0041] 图2是实施例6所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA3.33)的全谱扫描图。

[0042] 图3中,(a1)是聚偏氟乙烯膜断面形貌电镜照片,(a2)是聚偏氟乙烯膜表面形貌电镜照片;(b1)是实施例5所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA2.50)断面形貌电镜照片,(b2)是实施例5所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA2.50)表面形貌电镜照片;(c1)是实施例6所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA3.33)断面形貌电镜照片,(c2)是实施例6所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA3.33)表面形貌电镜照片;(d1)是实施例7所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA5.00)断面形貌电镜照片,(d2)是实施例7所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA5.00)表面形貌电镜照片;(e1)是实施例8所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA10.00)断面形貌电镜照片,(e2)是实施例8所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA10.00)表面形貌电镜照片;(f1)是实施例9所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P15.00-hPEA5.00)断面形貌电镜照片,(f2)是实施例9所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P15.00-hPEA5.00)表面形貌电镜照片。

[0043] 图4为实施例5合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA2.50)、实施例6合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA3.33)、实施例7合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA5.00)、实施例8合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA10.00)和实施例9合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P15.00-hPEA5.00)对于不同染料的饱和吸附量图。

具体实施方式

[0044] 下面,用实施例来进一步说明本发明内容,但本发明的保护范围并不受限于实施例。对本领域的技术人员在不背离本发明精神和保护范围的情况下做出的其他的变化和修改,仍包括在本发明保护范围之内。

[0045] 本发明的红外谱图是通过实时红外仪器(Thermo IS10傅里叶红外光谱仪器)测得的。

[0046] 本发明的X射线光电子能谱是通过X射线光电子能谱仪(Axis Ultra DLDX射线光电子能谱仪)测得的。

[0047] 本发明的表面形貌图是通过电子显微镜(SM-7401电子显微镜)测得的,电压为5kV,所有的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜在观察前均需喷金。

[0048] 本发明的饱和吸附量图是通过双光束紫外可见分光光度计(UV-2550分光光度计)测得的。

[0049] 实施例1

[0050] (a) 将2摩尔N-乙基乙二胺 (NEED), 1摩尔聚乙二醇二缩水甘油醚 (PEGDE) 和1摩尔聚环氧丙烷二缩水甘油醚 (PPGDE) 溶于乙醇中并置于三口烧瓶中, 在氮气的保护下, 常温搅拌混合48h, 然后78℃下反应24h, 反应结束后, 旋蒸除去乙醇, 于60℃恒温真空烘箱中干燥得到超支化聚醚胺 (hPEA211);

[0051] (b) 将1摩尔超支化聚醚胺 (hPEA211) 与0.33摩尔7-(2,3-环氧丙氧基)-4-甲基香豆素 (EC) 溶于乙醇中并置于三口烧瓶中, 在80℃下反应24h, 再在三口烧瓶中加入0.67摩尔3-(2-全氟己基乙氧基)-1,2-环氧丙烷 (CF6), 反应结束后, 旋蒸除去乙醇, 在正己烷中进行沉淀, 于60℃恒温真空烘箱中干燥, 得到接枝聚醚胺 (hPEA211-EC-CF6)。

[0052] 图1是目标产物的结构图和红外谱图: FT-IR (KBr): 1726 cm^{-1} , 1614 cm^{-1} (苯环), 1241 cm^{-1} , 1203 cm^{-1} (C-F)。

[0053] 实施例2

[0054] (a) 将3摩尔N-乙基乙二胺 (NEED), 2摩尔聚乙二醇二缩水甘油醚 (PEGDE) 和1摩尔聚环氧丙烷二缩水甘油醚 (PPGDE) 溶于乙醇中并置于三口烧瓶中, 在氮气的保护下, 常温搅拌混合48h, 然后78℃下反应24h, 反应结束后, 旋蒸除去乙醇, 于60℃恒温真空烘箱中干燥得到超支化聚醚胺 (hPEA321);

[0055] (b) 将1摩尔超支化聚醚胺 (hPEA321) 与0.33摩尔7-(2,3-环氧丙氧基)-4-甲基香豆素 (EC) 溶于乙醇中并置于三口烧瓶中, 在80℃下反应24h, 再在三口烧瓶中加入0.67摩尔3-(2-全氟己基乙氧基)-1,2-环氧丙烷 (CF6), 反应结束后, 旋蒸除去乙醇, 在正己烷中进行沉淀, 于60℃恒温真空烘箱中干燥, 得到接枝聚醚胺 (hPEA321-EC-CF6)。

[0056] 实施例3

[0057] (a) 将2摩尔N-乙基乙二胺 (NEED), 1摩尔聚乙二醇二缩水甘油醚 (PEGDE) 和1摩尔聚环氧丙烷二缩水甘油醚 (PPGDE) 溶于乙醇中并置于三口烧瓶中, 在氮气的保护下, 常温搅拌混合48h, 然后78℃下反应24h, 反应结束后, 旋蒸除去乙醇, 于60℃恒温真空烘箱中干燥得到超支化聚醚胺 (hPEA211);

[0058] (b) 将1摩尔超支化聚醚胺 (hPEA211) 与0.33摩尔7-(2,3-环氧丙氧基)-4-甲基香豆素 (EC) 溶于乙醇中并置于三口烧瓶中, 在80℃下反应24h, 再在三口烧瓶中加入0.67摩尔3-(2-全氟辛基乙氧基)-1,2-环氧丙烷 (CF8), 反应结束后, 旋蒸除去乙醇, 在正己烷中进行沉淀, 于60℃恒温真空烘箱中干燥, 得到接枝聚醚胺 (hPEA211-EC-CF8)。

[0059] 实施例4

[0060] (a) 将2摩尔N-乙基乙二胺 (NEED), 1摩尔聚乙二醇二缩水甘油醚 (PEGDE) 和1摩尔聚环氧丙烷二缩水甘油醚 (PPGDE) 溶于乙醇中并置于三口烧瓶中, 在氮气的保护下, 常温搅拌混合48h, 然后78℃下反应24h, 反应结束后, 旋蒸除去乙醇, 于60℃恒温真空烘箱中干燥得到超支化聚醚胺 (hPEA211);

[0061] (b) 将1摩尔超支化聚醚胺 (hPEA211) 与0.33摩尔9-蒎甲氧基缩水甘油醚 (E-AN) 溶于乙醇中并置于三口烧瓶中, 在80℃下反应24h, 再在三口烧瓶中加入0.67摩尔3-(2-全氟己基乙氧基)-1,2-环氧丙烷 (CF6), 反应结束后, 旋蒸除去乙醇, 在正己烷中进行沉淀, 于60℃恒温真空烘箱中干燥, 得到接枝聚醚胺 (hPEA211-AN-CF6)。

[0062] 实施例5

[0063] (a) 将聚偏氟乙烯 (PVDF) 溶于二甲基乙酰胺 (DMAc) 制得质量分数为17wt%的聚偏

氟乙烯溶液,然后将接枝聚醚胺(hPEA211-EC-CF6)和聚偏氟乙烯溶液共混,使得接枝聚醚胺在共混液中的质量分数为2.50wt%,聚偏氟乙烯在共混液中的质量分数为10wt%,在40℃下搅拌24h,制得铸膜液;

[0064] (b)将步骤(a)所得的铸膜液刮于玻璃板上,浸没于20℃的水槽中,5s后将膜玻璃板上揭下,在20℃晾干,干燥后在365nm的紫外光下光照12h,即得聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA2.50)。

[0065] 图3中,(a1)是聚偏氟乙烯膜断面形貌电镜照片,(a2)是聚偏氟乙烯膜表面形貌电镜照片;图3(b1)是实施例5所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA2.50)断面形貌电镜照片,(b2)是实施例5所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA2.50)表面形貌电镜照片。

[0066] 实施例6

[0067] (a)将聚偏氟乙烯(PVDF)溶于二甲基乙酰胺(DMAc)制得质量分数为17wt%的聚偏氟乙烯溶液,然后将接枝聚醚胺(hPEA211-EC-CF6)和聚偏氟乙烯溶液共混,使得接枝聚醚胺在共混液中的质量分数为3.33wt%,聚偏氟乙烯在共混液中的质量分数为10wt%,在40℃下搅拌24h,制得铸膜液;

[0068] (b)将步骤(a)所得的铸膜液刮于玻璃板上,浸没于20℃的水槽中,5s后将膜玻璃板上揭下,在20℃晾干,干燥后在365nm的紫外光下光照12h,即得聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA3.33)。

[0069] 图3(c1)是实施例3所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA3.33)断面形貌电镜照片,(c2)是实施例6所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA3.33)表面形貌电镜照片;图2是实施例6所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA3.33)的全谱扫描图。

[0070] 实施例7

[0071] (a)将聚偏氟乙烯(PVDF)溶于二甲基乙酰胺(DMAc)制得质量分数为17wt%的聚偏氟乙烯溶液,然后将接枝聚醚胺(hPEA211-EC-CF6)和聚偏氟乙烯溶液共混,使得接枝聚醚胺在共混液中的质量分数为5.00wt%,聚偏氟乙烯在共混液中的质量分数为10wt%,在40℃下搅拌24h,制得铸膜液;

[0072] (b)将步骤(a)所得的铸膜液刮于玻璃板上,浸没于20℃的水槽中,5s后将膜玻璃板上揭下,在20℃晾干,干燥后在365nm的紫外光下光照12h,即得聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA5.00)。

[0073] 图3(d1)是实施例7所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA5.00)断面形貌电镜照片,(d2)是实施例7所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA5.00)表面形貌电镜照片。

[0074] 实施例8

[0075] (a)将聚偏氟乙烯(PVDF)溶于二甲基乙酰胺(DMAc)制得质量分数为17wt%的聚偏氟乙烯溶液,然后将接枝聚醚胺(hPEA211-EC-CF6)和聚偏氟乙烯溶液共混,使得接枝聚醚胺在共混液中的质量分数为10.00wt%,聚偏氟乙烯在共混液中的质量分数为10wt%,在40℃下搅拌24h,制得铸膜液;

[0076] (b)将步骤(a)所得的铸膜液刮于玻璃板上,浸没于20℃的水槽中,5s后将膜玻璃

板上揭下,在20℃晾干,干燥后在365nm的紫外光下光照12h,即得聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA10.00)。

[0077] 图3(e1)是实施例8所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA10.00)断面形貌电镜照片,(e2)是实施例8所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P10.00-hPEA10.00)表面形貌电镜照片。

[0078] 实施例9

[0079] (a)将聚偏氟乙烯(PVDF)溶于二甲基乙酰胺(DMAc)制得质量分数为17wt%的聚偏氟乙烯溶液,然后将接枝聚醚胺(hPEA211-EC-CF6)和聚偏氟乙烯溶液共混,使得接枝聚醚胺在共混液中的质量分数为5.00wt%,聚偏氟乙烯在共混液中的质量分数为15wt%,在40℃下搅拌24h,制得铸膜液;

[0080] (b)将步骤(a)所得的铸膜液刮于玻璃板上,浸没于20℃的水槽中,5s后将膜玻璃板上揭下,在20℃晾干,干燥后在365nm的紫外光下光照12h,即得聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P15.00-hPEA5.00)。

[0081] 图3(f1)是实施例9所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P15.00-hPEA5.00)断面形貌电镜照片,(f2)是实施例9所合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜(P15.00-hPEA5.00)表面形貌电镜照片。

[0082] 实施例10

[0083] 本发明的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜与传统的聚偏氟乙烯膜相比,亲水性得到了提高,并且由于其中含有聚醚胺,所以还兼具了吸附染料分子的性能。因此该复合多孔膜可以用来分离水中的染料。本发明对膜染料吸附性能进行,具体方法如下:

[0084] 在实验中使用了12种亲水性染料:荧光素(FR)、4',5'-二溴代荧光素(DBF)、曙红B(EB)、赤藓红(ETB)、3,4,5,6-四氯代荧光素(TCF)、玫瑰红(RB)、钙黄素(Ca1)、丽春红S(PS)、俾斯麦棕(BBY)、酸性红(AR)、亚甲基蓝(MB)、伊文思蓝(EVB)。在25℃的条件下,将15mg复合膜加到15ml染料溶液中,染料的初始浓度为300 $\mu\text{mol/L}$,吸附染料直至平衡。通过紫外可见光谱,测出吸附前后染料的浓度,据此算出吸附染料的摩尔数,吸附染料的摩尔数除以复合多孔膜中接枝聚醚胺的质量,即得饱和吸附量。

[0085] 图4是使用本发明的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜对水溶液中的染料的饱和吸附量图。饱和吸附量是指在平衡状态下每克接枝聚醚胺吸收染料的量,在实际应用中,饱和吸附量是衡量吸附剂吸附效果的重要参数。具体来说,图4为实施例5合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜P10.00-hPEA2.50,实施案例6合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜P10.00-hPEA3.33,实施例7合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜P10.00-hPEA5.00,实施例8合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜P10.00-hPEA10.00和实施例9合成的聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜P15.00-hPEA5.00对水溶液中染料饱和吸附量图。

[0086] 从图4可知,聚醚胺/聚偏氟乙烯复合多孔膜对ETB、EB、TCF、RB有较好的吸附量,吸附量在500 $\mu\text{mol/L}$ 左右;而对于Ca1、MB等染料吸附量较少。该复合多孔膜带正电,但对带负电的Ca1却吸附量较少,这表明该复合多孔膜主体与客体染料间的静电作用力对染料的吸附没有明显影响。另外从图中也发现,对于所有染料总体的吸附量而言,P15.00-hPEA5.00的饱和吸附量最大,而P10.00-hPEA10.00的饱和吸附量最小,这是因为P15.00-hPEA5.00具有很高的比表面积所以有利于吸附染料。

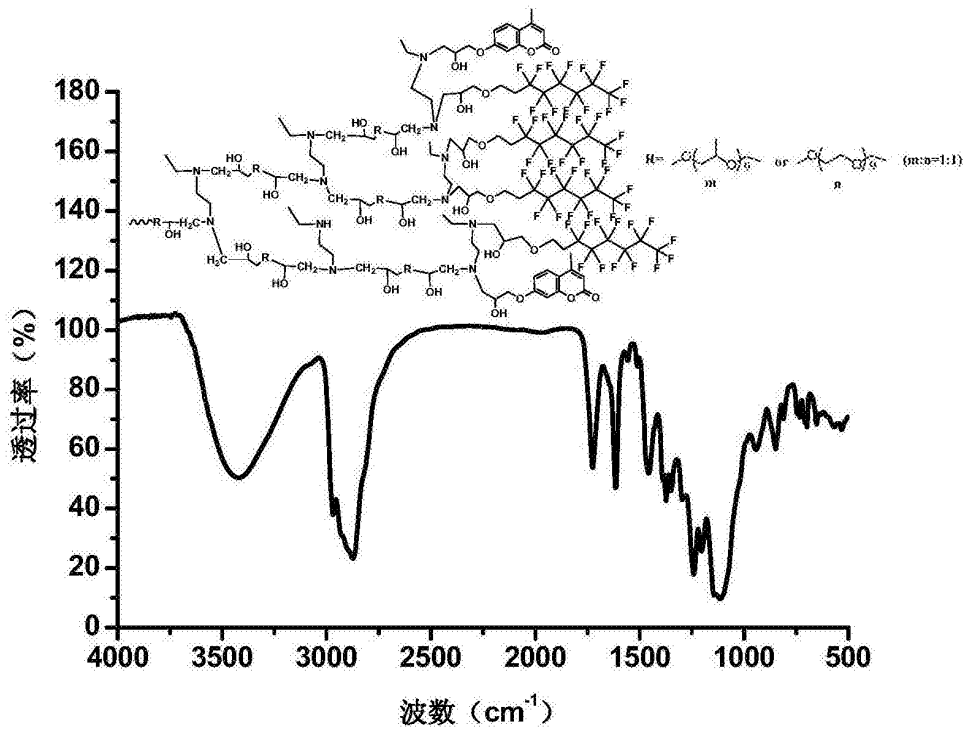


图1

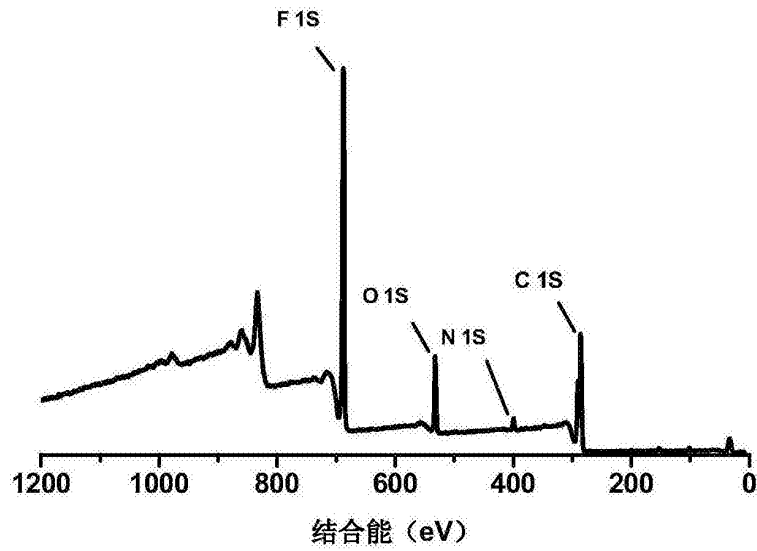


图2

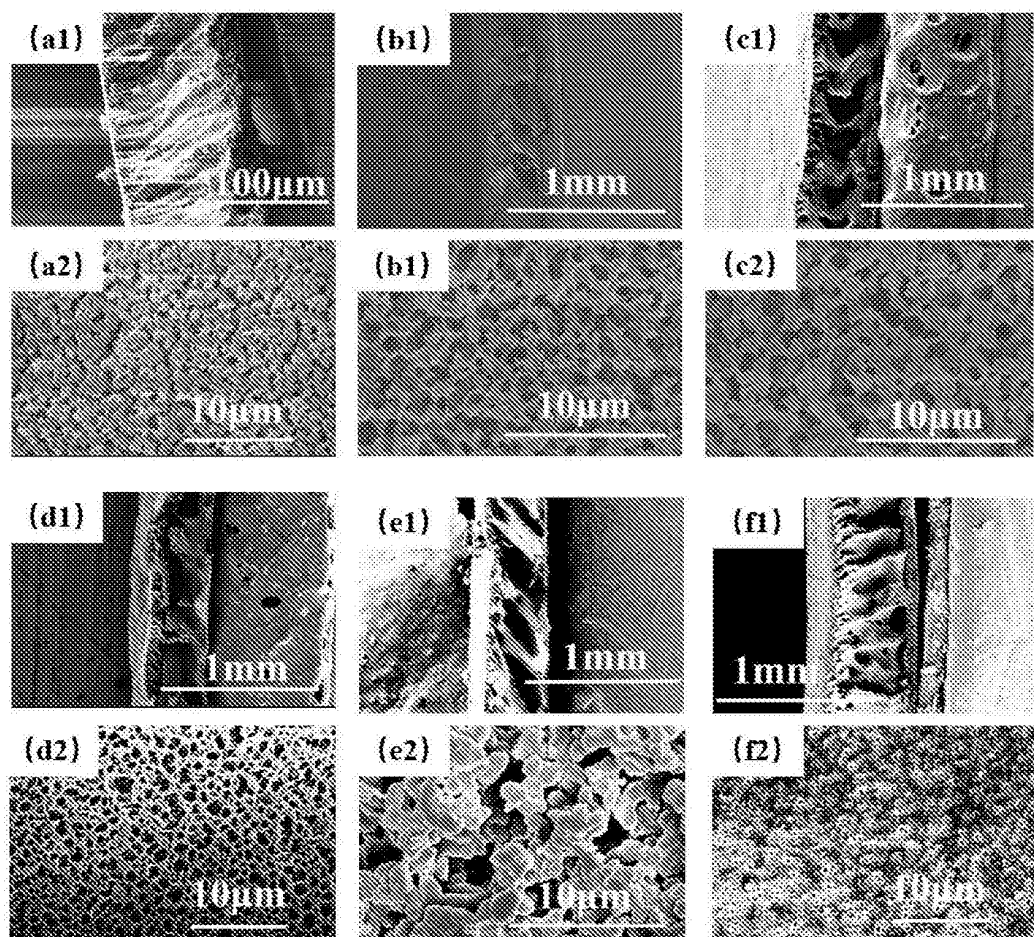


图3

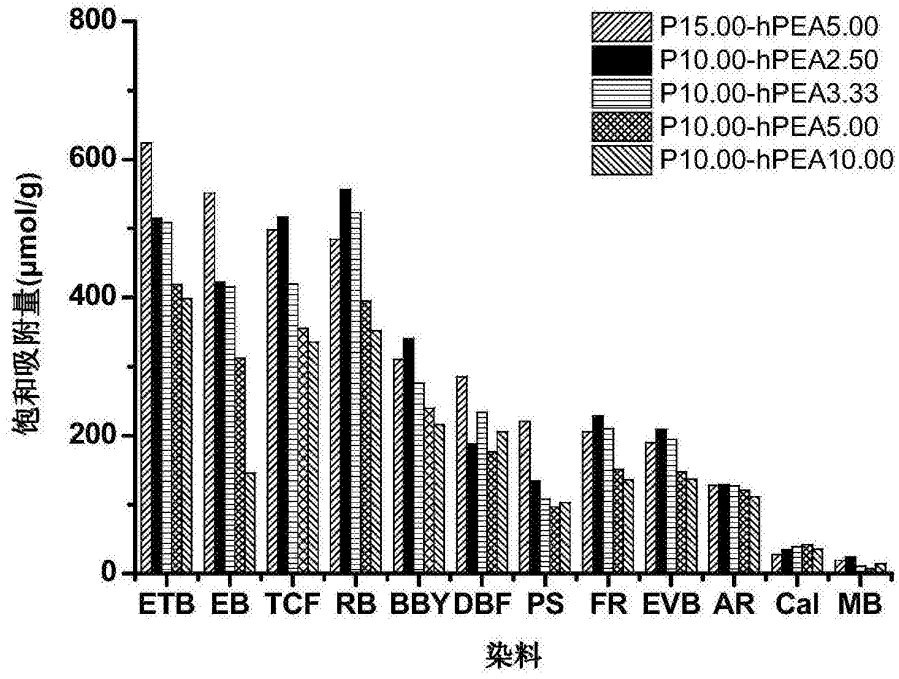


图4