



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107866155 A

(43)申请公布日 2018.04.03

(21)申请号 201610854536.9

(22)申请日 2016.09.26

(71)申请人 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 王薇 董林 殷艳艳

(51)Int.Cl.

*B01D 71/72*(2006.01)

*B01D 69/08*(2006.01)

*B01D 61/14*(2006.01)

*B01D 67/00*(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

### (54)发明名称

一种采用热致相分离法制备聚合物基MOFs中空纤维超滤膜的方法

### (57)摘要

本发明公布了一种制备PVDF/MOFs中空纤维超滤膜的方法,属于膜技术领域。技术特征在于采用热致相分离法制备一种高亲水性内压式PVDF/MOFs中空纤维超滤膜。制备方法:将制备的MOFs材料HKUST-1超声分散在稀释剂中4h,加入聚偏氟乙烯和制孔剂,在180℃下搅拌24h混合均匀,配成铸膜液,冷却固化;将固化的铸膜液剪成合适大小的立方块,加入双螺杆挤出机,设置温度以及转速,纺制中空纤维膜;料液从喷丝板挤出,经过一段空气浴后进入凝固浴中相转化成膜;将纺制好的中空纤维膜浸泡在萃取剂中24h,萃取出稀释剂,再经水洗,甘油和去离子水的混合液处理后保湿定型。该方法制备的内压式PVDF/MOFs中空纤维超滤膜不仅具有较高的亲水性,而且具有较高的水通量和截留率,能够广泛应用于水净化,环保,医用等方面。

1. 一种制备PVDF/MOFs中空纤维超滤膜的方法,属于膜技术领域。其技术特征在于采用热致相分离法制备一种PVDF/MOFs中空纤维超滤膜。该制备方法是:将制备的MOFs材料HKUST-1超声分散在稀释剂中4h,依次加入聚偏氟乙烯和制孔剂,在180℃下搅拌24h混合均匀,配成铸膜液,倒出冷却固化;将固化的铸膜液剪成合适大小的立方块,加入双螺杆挤出机,设置温度以及转速,纺制中空纤维膜;料液从喷丝板挤出,经过一段空气浴后进入凝固浴中发生相转化成膜;将纺制好的中空纤维膜浸泡在萃取剂中24h,萃取出稀释剂,再经水洗,甘油和去离子水的混合液处理后保湿定型。

2. 如权利要求1所述的一种制备PVDF/MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:所述制备金属有机骨架材料HKUST-1过程如下:将三水硝酸铜、均苯三甲酸溶于无水乙醇,搅拌;将制备好的溶液加入到反应釜中,放入烘箱中于130℃下反应12h;冷却至室温,用去离子水充分洗涤得到下层蓝色产品,置于烘箱中90℃烘干6h,取出待用。

3. 如权利要求1所述的一种制备PVDF/MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:聚偏氟乙烯的质量分数为25-35%,稀释剂的质量分数为50-65%,制孔剂的质量分数为5-15%,HKUST-1的质量分数为0.1-5%。

4. 如权利要求1所述的一种制备PVDF/MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:双螺杆挤出机的温度控制在180-210℃之间。

5. 如权利要求1所述的一种制备PVDF/MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:稀释剂为邻苯二甲酸二辛酯。

6. 如权利要求1所述的一种制备PVDF/MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:制孔剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇-400、无水氯化锂的一种或几种。

7. 如权利要求1所述的一种制备PVDF/MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:萃取剂为无水乙醇。

8. 如权利要求1所述的一种制备PVDF/MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:凝固浴为去离子水,凝固浴温度为10℃。

9. 如权利要求1所述的一种制备PVDF/MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:芯液为纯水或氮气。

10. 如权利要求1所述的一种制备PVDF/MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:该方法制备的中空纤维超滤膜的接触角为45-60°,孔隙率为70-80%,拉伸强度为30-48MPa,在0.1MPa下,纯水通量为450-550L/m<sup>2</sup>.h,对牛血清蛋白的截留率为95-99%,爆破压力为0.7MPa以上。

11. 一种制备PVDF/MOFs中空纤维超滤膜的方法,通过权利要求1-10任一项所述的方法制备得到。

12. 权利要求11所述的一种制备PVDF/MOFs中空纤维超滤膜的方法在蛋白废水处理领域中的应用。

## 一种采用热致相分离法制备聚合物基MOFs中空纤维超滤膜的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种采用热致相分离法制备聚合物基MOFs中空纤维超滤膜的方法,属于中空纤维超滤膜制备技术领域。

### 背景技术

[0002] 膜分离技术是一种利用隔膜使溶剂与溶质或悬浮物分离的高新技术,包括电渗析技术、扩散渗析技术、反渗透技术、微滤技术、超滤技术、纳滤技术等。膜分离技术由于其种类多、效率高、工艺简单、稳定持久等等优点,被广泛地应用于当今人类生产、生活的各个领域之中,并且带来了极其巨大的经济效益、生态效益以及社会效益。

[0003] 金属有机骨架化合物(Metal-Organic Frameworks, MOFs)也叫配位聚合物,有无限的晶格,主要由无机的晶格和有机网络结构两种主要成分构成(金属离子或者团簇),这两个主要成分通过配位键彼此链接,同时也与其它间接的分子相互反应,形成带有被溶剂分子占据孔道结构的无限拓扑结构。MOFs这些独特的结构使之与传统的多孔材料在在光学、催化、磁学、气体分离和储存、修饰客体分子、纳米颗粒、纳米反应、薄膜、传感和识别等方面有更加优良的性质,成为具有完美物理特性的多孔能材料。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明的目的是提供一种采用热致相分离法制备聚合物基MOFs中空纤维超滤膜的方法。该方法制备的这种内压式聚合物基MOFs中空纤维超滤膜不仅具有稳定的化学性质,较大的比表面积,较高的亲水性、机械性能、孔隙率,而且具有较高的水通量和截留率,耐高温、可导电,能够广泛应用于水净化,环保,医用,气体储存与分离等方面。

[0005] 本发明的内容是:一种采用热致相分离法制备聚合物基MOFs中空纤维超滤膜的方法,属于膜技术领域。其技术特征在于采用热致相分离法制备一种高亲水性内压式聚合物基MOFs中空纤维超滤膜。

[0006] 本发明目的通过以下技术方案实现:

[0007] 一种采用热致相分离法制备聚合物基MOFs中空纤维超滤膜的方法,包括以下制备步骤:

[0008] (1)制备MOFs材料HKUST-1、MIL-101;

[0009] (2)将制备的MOFs材料HKUST-1或MIL-101超声分散在稀释剂中4h,依次加入聚合物和制孔剂,在180℃下搅拌24h混合均匀,配成铸膜液,倒出冷却固化;

[0010] (3)将固化的铸膜液剪成合适大小的立方块,加入双螺杆挤出机,设置温度以及转速,纺制中空纤维膜;

[0011] (4)料液从喷丝板挤出,经过一段空气浴后进入凝固浴中发生相转化成膜;

[0012] (5)将纺制好的中空纤维膜浸泡在萃取剂中24h,萃取出稀释剂,再经水洗,甘油和

去离子水的混合液处理后保湿定型。

[0013] 所述制备金属有机骨架材料HKUST-1过程如下:将三水硝酸铜、均苯三甲酸溶于无水乙醇,搅拌;将制备好的溶液加入到反应釜中,放入烘箱中于130℃下反应12h;冷却至室温,用去离子水充分洗涤得到下层蓝色产品,置于烘箱中90℃烘干6h,取出待用。

[0014] 所述制备金属有机骨架材料MIL-101过程如下:将 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,氢氟酸HF(48%),对苯二甲酸溶于去离子水,搅拌;将制备好的溶液加入到反应釜中,在220℃下反应8h;反应结束后,在1h内快速降温至150℃,缓慢降温至室温,分别用二甲基甲酰胺和乙醇清洗材料,除去杂质,得到的MIL-101材料,在90℃下烘干6h,取出待用。

[0015] 一种制备聚合物基MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:聚合物的质量分数为25-35%,稀释剂的质量分数为50-65%,制孔剂的质量分数为5-15%,HKUST-1的质量分数为0.1-5%。

[0016] 一种制备聚合物基MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:双螺杆挤出机的温度控制在180-210℃之间。

[0017] 一种采用热致相分离法制备聚合物基MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:聚合物为聚合物、聚砜、聚醚砜的一种或几种。

[0018] 一种制备聚合物基MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:稀释剂为邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯的一种或几种。

[0019] 一种制备聚合物基MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:制孔剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇-400、无水氯化锂的一种或几种。

[0020] 一种制备聚合物基MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:萃取剂为无水乙醇。

[0021] 一种制备聚合物基MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:凝固浴为去离子水,凝固浴温度为10℃。

[0022] 一种制备聚合物基MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:芯液为纯水或氮气。

[0023] 一种制备聚合物基MOFs中空纤维超滤膜的方法,其特征在于:该方法制备的中空纤维超滤膜的接触角为45-60°,孔隙率为70-80%,拉伸强度为30-48MPa,在0.1MPa下,纯水通量为450-550L/m<sup>2</sup>·h,对牛血清蛋白的截留率为95%以上,爆破压力为0.7MPa以上。

[0024] 本发明的制备方法及所得到的超滤膜具有如下优点:

[0025] (1)本发明所制备的聚合物基MOFs中空纤维超滤膜亲水性、渗透性、机械性能有显著增强,增强了抗污染性能,延长了膜的使用寿命;

[0026] (2)本发明所制备的这种内压式聚合物基MOFs中空纤维超滤膜化学性质稳定,比表面积较大,耐高温、可导电,能够广泛应用于水净化,环保,医用,气体储存与分离等方面。

[0027] (3)本发明的制备方法操作简便,生产成本低,效率高,适合规模化生产。

## 具体实施方式

[0028] 下面结合实例进一步叙述本发明:

[0029] 实施例1:

[0030] 金属有机骨架材料HKUST-1的制备:将17.5g三水硝酸铜、8.4g均苯三甲酸溶于400ml无水乙醇,搅拌;将制备好的溶液加入到反应釜中,放入烘箱中于130℃下反应12h;冷却至室温,用去离子水充分洗涤得到下层蓝色产品,置于烘箱中90℃烘干6h,取出待用。

[0031] 配置铸膜液:将1wt% HKUST-1加入50wt%的邻苯二甲酸二辛酯,超声分散4h,将30wt%的干燥后的聚偏氟乙烯,10wt%的聚乙烯吡咯烷酮,9wt%的聚乙二醇-400加入超声后的溶液中,在180℃加热充分搅拌12h,配成铸膜液,倒出冷却固化。

[0032] 中空纤维膜纺制:将固化的铸膜液剪成1cm×1cm的立方块,加入双螺杆挤出机,设置加热区温度为180℃,调节转速使中空纤维膜内径为0.75mm,外径为1.2mm;料液从喷丝板挤出,经过6cm空气浴后进入10℃的去离子水凝固浴中发生相转化成膜。

[0033] 后处理:将纺制好的中空纤维膜浸泡在无水乙醇中24h,萃取出稀释剂,再经水洗,质量比为1:3的甘油和去离子水的混合液处理后保湿定型。

[0034] 实施例2:

[0035] 金属有机骨架材料MIL-101的制备:将800mg $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,0.1mL氢氟酸HF(48%),332.6mg对苯二甲酸溶于9.6mL去离子水,搅拌;将制备好的溶液加入到反应釜中,在220℃下反应8h;反应结束后,在1h内快速降温至150℃,缓慢降温至室温,分别用二甲基甲酰胺和乙醇清洗材料,除去杂质,得到的MIL-101材料,在90℃下烘干6h,取出待用。

[0036] 配置铸膜液:将1wt%MIL-101加入50wt%的邻苯二甲酸二丁酯,超声分散4h,将30wt%的干燥后的聚砜,10wt%的聚乙烯吡咯烷酮,8wt%的聚乙二醇-400,1wt%的无水氯化锂加入超声后的溶液中,在180℃加热充分搅拌12h,配成铸膜液,倒出冷却固化。

[0037] 中空纤维膜纺制:将固化的铸膜液剪成1cm×1cm的立方块,加入双螺杆挤出机,设置加热区温度为180℃,调节转速使中空纤维膜内径为0.75mm,外径为1.2mm;料液从喷丝板挤出,经过8cm空气浴后进入15℃的去离子水凝固浴中发生相转化成膜。

[0038] 后处理:将纺制好的中空纤维膜浸泡在无水乙醇中24h,萃取出稀释剂,再经水洗,质量比为1:3的甘油和去离子水的混合液处理后保湿定型。