



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111760474 A

(43) 申请公布日 2020.10.13

(21) 申请号 202010690176.X

(22) 申请日 2020.07.17

(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 韩娜 张雅琪 张兴祥 张总宣  
张浩然

(74) 专利代理机构 天津翰林知识产权代理事务  
所(普通合伙) 12210

代理人 王瑞

(51) Int.Cl.

B01D 71/72 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 61/00 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

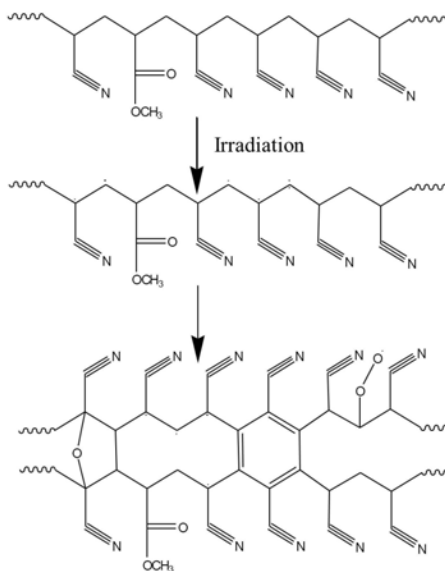
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

一种COFs@HPAN纳滤复合膜的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种COFs@HPAN纳滤复合膜的制备方法,通过高速混炼技术将COFs与可熔融PAN基共聚物充分共混制备分布均一的COFs-PAN母粒,然后制备出COFs分布均一的COFs-PAN共混膜,再通过依次进行的三个级别的交联得到COFs@HPAN纳滤复合膜。本方法通过调变水解、辐照、预氧化反应的工艺参数利用依次进行的水解-辐照-预氧化反应对COFs-PAN共混膜进行处理,构筑多层次可调节的网络交联结构,可根据不同用途的需要调控纳滤复合膜的网络交联结构,以达到不同的孔径尺寸,从而实现高效脱色、脱盐和脱除病毒的功能。制得的非对称结构COFs@HPAN纳滤复合膜具有优异的渗透性和选择性、孔隙率高、孔径分布均匀,热力学稳定性、耐化学性、可循环稳定性优异,可应用于苛刻水环境中分离净化。



1. 一种COFs@HPAN纳滤复合膜的制备方法,其特征在于该方法包括如下步骤:

1) 将COFs与可熔融PAN基共聚物混炼后获得COFs-PAN母粒;COFs的质量是COFs与可熔融PAN基共聚物的质量之和的3-95%;

2) 以步骤1)得到的COFs-PAN母粒为原料,得到COFs-PAN共混膜;

3) 将步骤2)得到的COFs-PAN共混膜依次进行一级交联、二级交联和三级交联后,得到COFs@HPAN纳滤复合膜。

2. 根据权利要求1所述的COFs@HPAN纳滤复合膜的制备方法,其特征在于步骤1)中,COFs与可熔融PAN基共聚物在转速500~1500rpm、温度200~230℃的双转子高速混炼机中高速混炼5~60min后获得COFs-PAN母粒。

3. 根据权利要求1所述的COFs@HPAN纳滤复合膜的制备方法,其特征在于步骤1)中,所述COFs可以为但不限于COF-1、COF-5、COF-8、COF-10、COF-DhaTab、COF-TpPa-1、COF-TpPa-2、COF-TpBD、COF-TpBD-Me<sub>2</sub>、COF-TpBD-(OMe)<sub>2</sub>、COF-TpTGe1、COF-SDU1、COF-SDU2或COF-LZU10。

4. 根据权利要求1所述的COFs@HPAN纳滤复合膜的制备方法,其特征在于COFs的质量是COFs与可熔融PAN基共聚物的质量之和的60-95%。

5. 根据权利要求1或4所述的COFs@HPAN纳滤复合膜的制备方法,其特征在于COFs的质量是COFs与可熔融PAN基共聚物的质量之和的87-95%。

6. 根据权利要求1所述的COFs@HPAN纳滤复合膜的制备方法,其特征在于步骤2)中的成膜工艺是:

①将步骤1)得到的COFs-PAN母粒和复合稀释剂在130~170℃、惰性气体保护下充分混合至均一溶液,脱泡后得到COFs-PAN铸膜液;

COFs-PAN母粒占COFs-PAN母粒与复合稀释剂的质量之和的15~35%;

所述复合稀释剂由主稀释剂和副稀释剂构成,主稀释剂占复合稀释剂质量的40~90%;主稀释剂为碳酸乙烯酯、己内酰胺、二苯砜、二苯甲酮、碳酸二苯酯、二甲亚砜、环己基吡咯烷酮或二苯乙醇酮中的至少一种;副稀释剂为丙三醇、三乙酸甘油酯、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚乙二醇单甲醚、聚乙二醇二甲醚、癸二酸二丁酯、邻苯二甲酸二甲酯或乙酰胺中的至少一种;

②制备平板膜:将COFs-PAN铸膜液倒入已预热至90~150℃的模具中压延成型,再经冷却固化,然后在萃取剂中脱除复合稀释剂后,得到COFs-PAN共混平板膜;

制备中空纤维膜:将COFs-PAN铸膜液倒入柱塞式纺丝机、单螺杆或双螺杆中,在90~230℃的温度、中心管通惰性气体或者芯液条件下挤出,再经冷却固化,然后在萃取剂中脱除复合稀释剂后,得到COFs-PAN共混中空纤维膜;

所述冷却固化的工艺条件为20~50℃的空气浴或水浴中固化6~24h;

所述萃取剂为水溶液或水与乙醇的混合溶液。

7. 根据权利要求1所述的COFs@HPAN纳滤复合膜的制备方法,其特征在于步骤3)中,所述一级交联为水解,水解工艺是:将步骤2)得到的COFs-PAN共混膜在质量分数为1~25wt%的碱溶液中水解0.5~8h,取出后除去膜表面的碱溶液,再进行干燥处理;

所述碱溶液为KOH、NaOH、Mg(OH)<sub>2</sub>或NaHCO<sub>3</sub>溶液;

所述干燥处理的工艺条件为40~80℃的真空烘箱中干燥12~36h。

8. 根据权利要求1所述的COFs@HPAN纳滤复合膜的制备方法,其特征在于步骤3)中,所述二级交联为辐照,辐照工艺是:将一级交联得到的膜在环境气体中进行强光辐照;

辐照光源为紫外光、 $\gamma$ 射线或电子束;辐照的时间为1~24h;环境气体为氮气、氧气、氩气、氧气/氮气混合气体或氧气/氩气混合气体;混合气体中氧气体积占总气体体积的10~50%。

9. 根据权利要求8所述的COFs@HPAN纳滤复合膜的制备方法,其特征在于使用紫外光辐照时,辐照源为汞弧灯,在80~120℃下,辐照1~24h;使用 $\gamma$ 射线辐照时,辐照源为 $^{60}\text{Co}$ ,辐射剂量为5~560kGy;使用电子束辐照时,通过电子加速器进行辐照,辐照能量为0.5~3MeV,辐照剂量为20~400kGy。

10. 根据权利要求1所述的COFs@HPAN纳滤复合膜的制备方法,其特征在于步骤3)中,所述三级交联为预氧化反应,预氧化反应是:将二级交联得到的膜置于管式炉中,升温至在250~350℃的环境氛围中预氧化处理0.5~12h后降至室温,得到COFs@HPAN纳滤复合膜;

环境氛围为氮气、氧气或氩气中的一种;升温速率为0.5~10℃/min;降温速率为5~30℃/min。

## 一种COFs@HPAN纳滤复合膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于COFs纳滤膜领域,具体是一种COFs@HPAN纳滤复合膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 印染废水含有复杂且难以降解的染料与盐类物质,具有高色度、高盐度与高毒性的特点,对生态环境与人类健康造成极大的危害。随着我国对印染废水排放标准的不断提高,如何将印染废水中的染料与盐类物质分离与脱除,使印染废水达到可排放的标准,受到广泛的关注。

[0003] 膜分离技术是利用分离膜对不同粒径污染物的选择渗透性实现对多组分混合物分级、分离、提纯和富集的工艺。由于具有应用成本低、操作简单、节能环保等优点被广泛应用于工业生产污水、生活废水等各种水体的净化处理。膜分离技术包括超滤、微滤、电渗析、反渗透、纳滤、膜生物反应器等。纳滤膜的孔径为1~2nm,可有效截留染料分子、高价盐等溶质组分,实现分子尺度的“绿色”分离,被认为是处理印染废水的最佳选择之一。

[0004] 纳滤膜是纳滤技术处理印染废水的关键,通常以聚酰亚胺、聚酰胺、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈等高分子材料为基体经交联而成。传统纳滤膜由于结构较为致密、孔隙率低且缺乏有效、可调节的孔道结构,渗透通量偏低。因此常将石墨烯、MOF、COF、纳米金属氧化物等物质作为功能性添加剂引入到纳滤膜基体中,构建稳定的有机小分子选择性传质通道,从而提高纳滤膜的渗透通量。目前制备COFs复合膜主要有两种方法:一是COFs多孔材料作为填料与聚合物基体共混制备混合基质膜(MMM);二是多孔材料生长或旋涂在聚合物基体层的表面。COFs纳米材料作为填料可提高纳滤膜的选择性和渗透性能。但是COFs添加量少,纳滤膜的渗透性-选择性trade-off现象未能得到解决,即渗透性能提高,截留率降低;反之,选择性升高,渗透性能下降。随着体系中COFs含量的增加,纳米填料发生团聚,体系的粘度剧烈上升,带来加工困难、膜的脆性增加、表面出现裂纹等问题。因此,目前报道非溶剂致相分离(NIPS)法制备的MMM中COFs的最大添加量低于10%。表面生长法或旋涂法制备COFs复合膜时,纳滤分离层结晶不够完善或与基体之间作用力较弱,随着层数的增加,COFs复合膜选择性增加的同时渗透性能显著下降,抗污染性和通量恢复率不稳定。

[0005] 申请号201911048401.3的文献公开了一种共价有机骨架杂化膜的制备方法,其通过超声搅拌制备COFs与聚醚共聚酰胺(PERAX)的成膜液,再通过浸渍提拉法将成膜液涂覆在无机多孔膜表面,然后热处理使PERAX自交联成膜,从而获得共价有机骨架杂化膜,但其杂化膜COFs最大掺杂量仅为10%,且COFs在杂化膜内分布不均,导致获得的杂化膜力学性能和使用稳定性较差。文献《Shi X.S.,Wang R.,Xiao.A.K,et al.ACS Applied Nano Materials,2018,1(11):6320-26》中,以水解的聚丙烯腈(HPAN)微滤膜为基体,采用层层生长法制备了COFs复合膜(TpBD-HPAN),实验结果表明:当COFs的层数从3层增加至11层,复合膜的纯水通量从 $415\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 降低至 $2\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ,复合膜的耐化学稳定性和循环稳定性未见报道。

## 发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明拟解决的技术问题是,提供一种COFs@HPAN纳滤复合膜的制备方法。

[0007] 本发明解决所述技术问题的技术方案是,提供一种COFs@HPAN纳滤复合膜的制备方法,其特征在于该方法包括如下步骤:

[0008] 1) 将COFs与可熔融PAN基共聚物混炼后获得COFs-PAN母粒;COFs的质量是COFs与可熔融PAN基共聚物的质量之和的3-95%;

[0009] 2) 以步骤1)得到的COFs-PAN母粒为原料,得到COFs-PAN共混膜;

[0010] 3) 将步骤2)得到的COFs-PAN共混膜依次进行一级交联、二级交联和三级交联后,得到COFs@HPAN纳滤复合膜。

[0011] 与现有技术相比,本发明有益效果在于:

[0012] (1) 本方法通过高速混炼技术将COFs与可熔融PAN基共聚物充分共混制备分布均一的COFs-PAN母粒,然后通过TIPS法制备出COFs分布均一的COFs-PAN共混膜,再通过依次进行的三个级别的交联得到COFs@HPAN纳滤复合膜。该方法工艺简单,清洁生产,适于工业化实施。制得的非对称结构COFs@HPAN纳滤复合膜具有优异的渗透性和选择性、孔隙率高、孔径分布均匀,且热力学稳定性、耐化学性、可循环稳定性优异,可应用于苛刻水环境中不同粒径污染物的高效脱除、分离净化。

[0013] (2) TIPS法结合高速混炼技术制备的COFs-PAN共混膜中COFs的最高含量可达95%,且分布均一,缺陷更少,重复性好,产品的连通性、孔径的均一性、截留性能以及物理机械性能更为优异,制备效率高。

[0014] (3) TIPS工艺省去了大量的溶剂回收及三废处理,制备工艺绿色环保。

[0015] (4) 本方法通过调变水解、辐照、预氧化反应的工艺参数利用依次进行的水解-辐照-预氧化反应对COFs-PAN共混膜进行处理,构筑多层次可调节的网络交联结构,可根据不同用途的需要(染料分子与盐类分子的尺寸等)调控纳滤复合膜的网络交联结构,以达到不同的孔径尺寸,制备出符合应用要求的纳滤复合膜,从而实现高效脱色、脱盐和脱除病毒的功能。

[0016] (5) 水解过程中,由于COFs与PAN基膜间存在巨大密度差,部分COFs从聚合物基体的包裹中脱出并迁移至膜的表面,通过调控水解工艺参数,可调控膜表面COFs分离层的厚度和分布密度,同时复合膜的断面呈非对称结构(如图1所示)。COFs表面的-OH或-NH<sub>2</sub>与水解后的PAN基膜表面以及膜孔内部的-COOH发生氢键作用,COFs与基体间形成相互作用力,可避免应用过程中COFs功能纳米粒子的脱落,且极大程度地提高膜表面的粗糙度和亲水性。

[0017] (6) 高能辐照的作用下,射线穿透COFs@HPAN杂化膜将能量带到PAN分子链上,某一原子受电离和激发,释放出核外电子,形成自由基,相邻PAN分子链间发生交联反应(如图2所示),形成网络结构,辐照后的PAN基膜的致密性、物理力学性能、耐溶剂性得到显著提高。

[0018] (7) 高温预氧化反应,将PAN基膜上部分-CN基团转化为芳环结构,提高COFs@HPAN纳滤复合膜的尺寸稳定性、化学稳定性、热力学稳定性和物理力学性能(如图3所示)。

## 附图说明

[0019] 图1为本发明的一级交联的原理示意图；

[0020] 图2为本发明的二级交联的原理示意图；

[0021] 图3为本发明的三级交联的原理示意图；

## 具体实施方式

[0022] 下面给出本发明的具体实施例。具体实施例仅用于进一步详细说明本发明，不限制本申请权利要求的保护范围。

[0023] 本发明提供了一种COFs@HPAN纳滤复合膜的制备方法(简称方法)，其特征在于该方法包括如下步骤：

[0024] 1) 将COFs与可熔融PAN基共聚物加入到双转子高速混炼机中，在转速500~1500rpm、温度200~230℃条件下高速混炼5~60min后获得COFs-PAN母粒；

[0025] 步骤1)中，可熔融PAN基共聚物可采用专利ZL201510694690.X或ZL200810053936.5中公开的物质或制备方法制备得到。

[0026] 步骤1)中，所述COFs可以为但不限于COF-1(孔径1.5nm)、COF-5(孔径2.7nm)、COF-8(孔径1.64nm)、COF-10(孔径3.2nm)、COF-DhaTab(孔径3.7nm)、COF-TpPa-1(孔径1.8nm)、COF-TpPa-2(孔径1.5nm)、COF-TpBD(孔径2.4nm)、COF-TpBD-Me<sub>2</sub>(孔径2.3nm)、COF-TpBD-(OMe)<sub>2</sub>(孔径2.3nm)、COF-TpTGc1(孔径1.3nm)、COF-SDU1(孔径3.7nm)、COF-SDU2(孔径3.1nm)或COF-LZU10(孔径1.1nm)中的至少一种；

[0027] 步骤1)中，COFs的质量是COFs与可熔融PAN基共聚物的质量之和的3-95%，优选10-95%，进一步优选60-95%，进一步优选87-95%；

[0028] 2) 以步骤1)得到的COFs-PAN母粒为原料，经热致相分离法(TIPS法)成膜，得到COFs-PAN共混膜；所述共混膜可以为平板膜或中空纤维膜。

[0029] 步骤2)中，成膜工艺采用热致相分离法(TIPS法)成膜，所述TIPS法成膜的工艺是：

[0030] ①将步骤1)得到的COFs-PAN母粒和复合稀释剂在130~170℃、惰性气体保护下充分混合至均一溶液，脱泡后得到COFs-PAN铸膜液；

[0031] COFs-PAN母粒占COFs-PAN母粒与复合稀释剂的质量之和的15~35%；

[0032] 所述复合稀释剂由主稀释剂和副稀释剂构成，主稀释剂占复合稀释剂质量的40~90%；主稀释剂为碳酸乙烯酯、己内酰胺、二苯砜、二苯甲酮、碳酸二苯酯、二甲亚砜、环己基吡咯烷酮或二苯乙醇酮中的至少一种；副稀释剂为丙三醇、三乙酸甘油酯、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚乙二醇单甲醚、聚乙二醇二甲醚、癸二酸二丁酯、邻苯二甲酸二甲酯或乙酰胺中的至少一种；

[0033] ②制备平板膜：将COFs-PAN铸膜液倒入已预热至90~150℃的模具中压延成型，再经冷却固化，然后在萃取剂中脱除复合稀释剂后，得到COFs-PAN共混平板膜；

[0034] 制备中空纤维膜：将COFs-PAN铸膜液倒入柱塞式纺丝机、单螺杆或双螺杆中，在90~230℃的温度、中心管通惰性气体或者芯液条件下挤出，再经冷却固化，然后在萃取剂中脱除复合稀释剂后，得到COFs-PAN共混中空纤维膜。

[0035] 所述冷却固化的工艺条件为20~50℃的空气浴或水浴中固化6~24h；

[0036] 所述萃取剂为水溶液或水与乙醇的混合溶液；

[0037] 3) 将步骤2)得到的COFs-PAN共混膜依次进行一级交联、二级交联和三级交联后,得到COFs@HPAN纳滤复合膜;

[0038] 步骤3)中,所述一级交联为水解,水解工艺是:将步骤2)得到的COFs-PAN共混膜在质量分数为1~25wt%的碱溶液中水解0.5~8h,取出后用乙醇与蒸馏水冲洗除去膜表面的碱溶液,再进行干燥处理,得到COFs@HPAN杂化膜。在水解的过程中COFs向膜表面迁移,COFs表面的-OH或-NH<sub>2</sub>与PAN水解后形成的部分-COOH形成氢键作用,即一级交联。经过一级交联,COFs-PAN共混膜转变为COFs@HPAN杂化膜,但膜的物理机械性能、耐化学稳定性、热力学稳定性有待改善;

[0039] 所述碱溶液为KOH、NaOH、Mg(OH)<sub>2</sub>或NaHCO<sub>3</sub>溶液;

[0040] 所述干燥处理的工艺条件为40~80℃的真空烘箱中干燥12~36h;

[0041] 步骤3)中,所述二级交联为辐照,辐照工艺是:将一级交联得到的COFs@HPAN杂化膜在环境气体中进行强光辐照;在辐照的过程中,PAN分子链间发生部分交联反应,形成网络结构,膜的物理力学性能、耐溶剂性得到显著提高;

[0042] 辐照光源可以为紫外光、γ射线或电子束中的任意一种;辐照的时间为1~24h;环境气体为氮气、氧气、氩气、氧气/氮气混合气体或氧气/氩气混合气体;氧气/氮气混合气体和氧气/氩气混合气体中氧气体积占总气体体积的10~50%;

[0043] 使用紫外光辐照时,辐照源为汞弧灯,在80~120℃下,辐照1~24h;使用γ射线辐照时,辐照源为<sup>60</sup>Co,在辐照剂量率为5~24kGy/h下,辐照1~24h,以达到辐射剂量为5~560kGy;使用电子束辐照时,通过电子加速器进行辐照,辐照能量为0.5~3MeV,辐照剂量为20~400kGy。

[0044] 步骤3)中,所述三级交联为预氧化反应,预氧化反应是:将二级交联得到的COFs@HPAN杂化膜置于管式炉中,升温至在250~350℃的环境氛围中预氧化处理0.5~12h后降至室温,得到COFs@HPAN纳滤复合膜;在预氧化过程中,膜网络结构中的PAN大分子侧链的部分-CN基团转化为芳环结构,进一步提高膜的力学性能、耐酸碱、热稳定性;

[0045] 预氧化的环境氛围为氮气、氧气或氩气中的一种;升温速率为0.5~10℃/min;降温速率为5~30℃/min;

[0046] 实施例中的测试方法是:

[0047] 孔径尺寸测试方法:通过Image J图像分析软件计算样品膜的SEM图像上的孔径尺寸。

[0048] 孔隙率测试方法:采用称重法测试。用去离子水浸泡样品膜24h后,吸去样品膜表面水分后称重(m<sub>1</sub>),将样品膜充分烘干后再次称重(m<sub>2</sub>),通过公式 $P = \frac{m_1 - m_2}{A l \rho} \times 100\%$ 测试其孔隙率(P)。A、l、ρ分别为样品膜的面积、厚度与去离子水的密度。

[0049] 纯水通量测试方法:将样品膜放置在砂芯过滤装置上,在压力为0.2MPa下进行测试。纯水通量(J<sub>w</sub>)通过公式 $J_w = \frac{V}{A \times \Delta t}$ 计算。V为滤液体积,A为有效过滤面积,Δt为分离时间。

[0050] 力学性能测试方法:使用万能强力试验机测试。制成30mm×10mm的样品膜,在夹具间距20mm,拉伸速率10mm/min的条件下测试。

[0051] 染料脱除效率的测试方法:在操作压力为0.2MPa的条件下,使用样品膜分离

200ppm的酸性橙水溶液与200ppm的亚甲基蓝水溶液。

[0052] 病毒脱除效率的测试方法:在操作压力为0.2MPa的条件下,使用样品膜分离50nm的模拟病毒溶液(TiO<sub>2</sub>水溶液)。

[0053] 截盐效率的测试方法:在操作压力为0.2MPa的条件下,使用样品膜过滤1g/L MgSO<sub>4</sub>水溶液。

[0054] 实施例1

[0055] 1) 将50g COF-TpBD-Me<sub>2</sub>与200g可熔融PAN在转速1000rpm、210℃条件下混炼20min,制备成COF-TpBD-Me<sub>2</sub>含量为20wt%的COFs-PAN母粒;

[0056] 2) 将180g COFs-PAN母粒与700g己内酰胺和320g三乙酸甘油酯组成的复合稀释剂在150℃、氮气保护下,搅拌3h、脱泡24h后得到均匀无泡的铸膜液;再将铸膜液倒入110℃的模具中压延成型,在25℃的空气浴中固化12h后,在水溶液中萃取脱除复合稀释剂,得到COFs-PAN共混平板膜;

[0057] 3) 一级交联:将步骤2)得到的COFs-PAN共混平板膜置于10wt%的NaOH溶液中水解2h后,用乙醇与蒸馏水进行冲洗除去膜表面NaOH,60℃真空烘箱中干燥24h得到干燥的COFs@HPAN杂化膜;

[0058] 二级交联:再将其置于气氛为氮气的汞弧灯、120℃下,辐照3h后取出;

[0059] 三级交联:然后将其置于气氛为氧气的管式炉中,以0.5℃/min的升温速率升温至300℃预氧化处理12h后,以30℃/min的降温速率降至25℃,得到COFs@HPAN纳滤复合膜。

[0060] 经测试,COFs@HPAN纳滤复合膜的平均孔径尺寸为2.2nm,孔隙率为86%;纯水通量为780L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·MPa<sup>-1</sup>;力学强度为23.7MPa;断裂伸长率为17.6%;酸性橙的脱除率为86.6%;亚甲基蓝的脱除率为89.4%;TiO<sub>2</sub>的脱除率为99.9%;MgSO<sub>4</sub>的脱除率为95.2%。

[0061] 实施例2

[0062] 1) 将100g COF-TpPa-2与150g可熔融PAN在转速500rpm、200℃条件下混炼40min,制备成COF-TpPa-2含量为40wt%的COFs-PAN母粒;

[0063] 2) 将220g COFs-PAN母粒与810g己内酰胺和90g癸二酸二丁酯组成的复合稀释剂中,在160℃、氩气保护下,搅拌3h、脱泡24h后得到均匀无泡的铸膜液;再将铸膜液倒入90℃的模具中压延成型,在20℃的空气浴中固化10h后,在水与乙醇的混合溶液中萃取脱除复合稀释剂,得到COFs-PAN共混平板膜;

[0064] 3) 一级交联:将步骤2)得到的COFs-PAN共混平板膜置于25wt%的KOH溶液中水解0.5h后,用乙醇与蒸馏水进行冲洗除去膜表面KOH,80℃真空烘箱中干燥15h得到干燥的COFs@HPAN杂化膜;

[0065] 二级交联:再将其置于气氛为氩气、辐照能量为3MeV、辐照剂量为20kGy的电子加速器中进行辐照后取出;

[0066] 三级交联:然后将其置于气氛为氩气的管式炉中,以5℃/min的升温速率升温至280℃预氧化处理6h后,以10℃/min的降温速率降至25℃,得到COFs@HPAN纳滤复合膜;

[0067] 经测试,COFs@HPAN纳滤复合膜的平均孔径尺寸为1.6nm,孔隙率为78%;纯水通量为635L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·MPa<sup>-1</sup>;力学强度为14.2MPa;断裂伸长率为16.5%;酸性橙的脱除率为95.8%;亚甲基蓝的脱除率为98.4%;TiO<sub>2</sub>的脱除率为99.7%;MgSO<sub>4</sub>的脱除率为98.1%。

[0068] 实施例3



[0069] 1) 将225g COF-1与25g可熔融PAN在转速1500rpm、230℃条件下混炼60min,制备成COF-1含量为90wt%的COFs-PAN母粒;

[0070] 2) 将220g COFs-PAN母粒与320g环己基吡咯烷酮和480g乙酰胺组成的复合稀释剂中,在170℃、氮气保护下,搅拌3h、脱泡24h后得到均匀无泡的铸膜液;倒入柱塞式纺丝机、单螺杆或双螺杆中,在140℃的温度下、中心管通惰性气体或者芯液的条件挤出,在25℃的水浴中固化6h后,在水溶液中萃取脱除复合稀释剂,得到COFs-PAN共混中空纤维膜;

[0071] 3) 一级交联:将步骤2)得到的COFs-PAN共混中空纤维膜置于3wt%的NaOH溶液中水解8h后,用乙醇与蒸馏水进行冲洗除去膜表面NaOH,50℃真空烘箱中干燥24h得到干燥的COFs@HPAN杂化膜;

[0072] 二级交联:再将其置于<sup>60</sup>Co辐照源、氧气的气氛下,以辐照剂量率为5kGy/h的条件下,辐照24h后取出;

[0073] 三级交联:然后将其置于气氛为氮气的管式炉中,以10℃/min的升温速率升温至300℃预氧化处理2h后,以5℃/min的降温速率降至25℃,得到COFs@HPAN纳滤复合膜;

[0074] 经测试,COFs@HPAN纳滤复合膜的平均孔径尺寸为1.2nm,孔隙率为83%;纯水通量为 $700\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$ ;力学强度为14.9MPa;断裂伸长率为15.9%;酸性橙的脱除率为98.0%;亚甲基蓝的脱除率为99.5%;TiO<sub>2</sub>的脱除率为99.5%;MgSO<sub>4</sub>的脱除率为98.8%。

[0075] 实施例4

[0076] 1) 将30g COF-LZU10与220g可熔融PAN在转速600rpm、200℃条件下混炼30min,制备成COF-LZU10含量为12wt%的COFs-PAN母粒;

[0077] 2) 将200g COFs-PAN母粒与500g环己基吡咯烷酮和400g三乙酸甘油酯组成的复合稀释剂中,在150℃、氮气保护下,搅拌3h、脱泡24h后得到均匀无泡的铸膜液;再将铸膜液倒入150℃的模具中压延成型,在50℃的空气浴中固化6h后,在水与乙醇的混合溶液中萃取脱除复合稀释剂,得到COFs-PAN共混平板膜;

[0078] 3) 一级交联:将步骤2)得到的COFs-PAN共混平板膜置于20wt%的Mg(OH)<sub>2</sub>溶液中水解1h后,用乙醇与蒸馏水进行冲洗除去膜表面Mg(OH)<sub>2</sub>,40℃真空烘箱中干燥36h得到干燥的COFs@HPAN杂化膜;

[0079] 二级交联:再将其置于气氛为含50%氧气的氮气混合气体的汞弧灯、80℃下,辐照1h后取出;

[0080] 三级交联:然后将其置于气氛为氧气的管式炉中,以10℃/min的升温速率升温至350℃预氧化处理12h后,以20℃/min的降温速率降至25℃,得到COFs@HPAN纳滤复合膜;

[0081] 经测试,COFs@HPAN纳滤复合膜的平均孔径尺寸为0.8nm,孔隙率为65%;纯水通量为 $620\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$ ;力学强度为15.9MPa;断裂伸长率为18.4%;酸性橙的脱除率为99.8%;亚甲基蓝的脱除率为99.1%;TiO<sub>2</sub>的脱除率为99.8%;MgSO<sub>4</sub>的脱除率为99.4%。

[0082] 实施例5

[0083] 1) 将100g COF-TpTGc1与150g可熔融PAN在转速1200rpm、220℃条件下混炼50min,制备成COF-TpTGc1含量为40wt%的COFs-PAN母粒;

[0084] 2) 将200g COFs-PAN母粒与600g己内酰胺和300g丙三醇组成的复合稀释剂中,在130℃、氮气保护下,搅拌3h、脱泡24h后得到均匀无泡的铸膜液;倒入柱塞式纺丝机、单螺杆或双螺杆中,在120℃的温度下、中心管通惰性气体或者芯液的条件挤出,在25℃的水浴

中固化24h后,在水溶液中萃取脱除复合稀释剂,得到COFs-PAN共混中空纤维膜;

[0085] 3) 一级交联:将步骤2)得到的COFs-PAN共混中空纤维膜置于15wt%的Mg(OH)<sub>2</sub>溶液中水解3h后,用乙醇与蒸馏水进行冲洗除去膜表面Mg(OH)<sub>2</sub>,50℃真空烘箱中干燥14h得到干燥的COFs@HPAN杂化膜;

[0086] 二级交联:再将其置于含10%氧气的氮气的气体氛围、辐照能量为0.5MeV、辐照剂量为400kGy的电子加速器中进行辐照后取出;

[0087] 三级交联:然后将其置于气氛为氧气的管式炉中,以0.5℃/min的升温速率升温至250℃预氧化处理10h后,以5℃/min的降温速率降至25℃,得到COFs@HPAN纳滤复合膜;

[0088] 经测试,COFs@HPAN纳滤复合膜的平均孔径尺寸为1.0nm,孔隙率为77%;纯水通量为630L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·MPa<sup>-1</sup>;力学强度为17.3MPa;断裂伸长率为16.7%;酸性橙的脱除率为98.7%;亚甲基蓝的脱除率为99.3%;TiO<sub>2</sub>的脱除率为99.4%;MgSO<sub>4</sub>的脱除率为99.4%。

[0089] 实施例6

[0090] 1) 将170g COF-SDU1与180g可熔融PAN在转速1500rpm、200℃条件下混炼50min,制备成COF-SDU1含量为68wt%的COFs-PAN母粒;

[0091] 2) 将210g COFs-PAN母粒与400g碳酸乙烯酯和300g聚乙二醇单甲醚组成的复合稀释剂中,在170℃、氮气保护下,搅拌3h、脱泡24h后得到均匀无泡的铸膜液;再将铸膜液倒入100℃的模具中压延成型,在30℃的水浴中固化24h后,在水与乙醇的混合溶液中萃取脱除复合稀释剂,得到COFs-PAN共混平板膜;

[0092] 3) 一级交联:将步骤2)得到的COFs-PAN共混平板膜置于20wt%的NaOH溶液中水解1h后,用乙醇与蒸馏水进行冲洗除去膜表面NaOH,70℃真空烘箱中干燥12h得到干燥的COFs@HPAN杂化膜;

[0093] 二级交联:再将其置于<sup>60</sup>Co辐照源、氮气的气氛下,以辐照剂量率为15kGy/h的条件下,辐照2h后取出;

[0094] 三级交联:然后将其置于气氛为氮气的管式炉中,以1℃/min的升温速率升温至350℃预氧化处理0.5h后,以10℃/min的降温速率降至25℃,得到COFs@HPAN纳滤复合膜;

[0095] 经测试,COFs@HPAN纳滤复合膜的平均孔径尺寸为2.3nm,孔隙率为88%;纯水通量为750L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·MPa<sup>-1</sup>;力学强度为20.5MPa;断裂伸长率为14.4%;酸性橙的脱除率为88.4%;亚甲基蓝的脱除率为90.7%;TiO<sub>2</sub>的脱除率为99.6%;MgSO<sub>4</sub>的脱除率为89.6%。

[0096] 实施例7

[0097] 1) 将210g COF-8与40g可熔融PAN在转速1300rpm、230℃条件下混炼60min,制备成COF-8含量为84wt%的COFs-PAN母粒;

[0098] 2) 将200g COFs-PAN母粒与200g二苯乙醇酮和200g三乙酸甘油酯组成的复合稀释剂中,在160℃、氮气保护下,搅拌3h、脱泡24h后得到均匀无泡的铸膜液;再将铸膜液倒入140℃的模具中压延成型,在40℃的空气浴中固化12h后,在水溶液中萃取脱除复合稀释剂,得到COFs-PAN共混平板膜;

[0099] 3) 一级交联:将步骤2)得到的COFs-PAN共混平板膜置于10wt%的KOH溶液中水解4h后,用乙醇与蒸馏水进行冲洗除去膜表面KOH,60℃真空烘箱中干燥24h得到干燥的COFs@HPAN杂化膜;

[0100] 二级交联:再将其置于气氛为氮气的汞弧灯、100℃下,辐照24h后取出;

[0101] 三级交联:然后将其置于气氛为氮气中,以10°C/min的升温速率升温至300°C预氧化处理12h后,以5°C/min的降温速率降至25°C,得到COFs@HPAN纳滤复合膜;

[0102] 经测试,COFs@HPAN纳滤复合膜的平均孔径尺寸为1.3nm,孔隙率为81%;纯水通量为 $645\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$ ;力学强度为16.3MPa;断裂伸长率为18.1%;酸性橙的脱除率为98.1%;亚甲基蓝的脱除率为99.3%;TiO<sub>2</sub>的脱除率为99.9%;MgSO<sub>4</sub>的脱除率为98.6%。

[0103] 实施例8

[0104] 1) 将7.5g COF-TpPa-1与242.5g可熔融PAN在转速600rpm、200°C条件下混炼5min,制备成COF-TpPa-1含量为3wt%的COFs-PAN母粒;

[0105] 2) 将210g COFs-PAN母粒与250g己内酰胺和140g邻苯二甲酸二甲酯组成的复合稀释剂中,在140°C、氮气保护下,搅拌3h、脱泡24h后得到均匀无泡的铸膜液;再将铸膜液倒入140°C的模具中压延成型,在25°C的空气浴中固化12h后,在水溶液中萃取脱除复合稀释剂,得到COFs-PAN共混平板膜;

[0106] 3) 一级交联:将步骤2)得到的COFs-PAN共混平板膜置于1wt%的KOH溶液中水解7h后,用乙醇与蒸馏水进行冲洗除去膜表面KOH,50°C真空烘箱中干燥36h得到干燥的COFs@HPAN杂化膜;

[0107] 二级交联:再将其置于<sup>60</sup>Co辐照源、氩气的气氛下,以辐照剂量率为15kGy/h的条件下,辐照1h后取出;

[0108] 三级交联:然后将其置于气氛为氩气的管式炉中,以5°C/min的升温速率升温至250°C预氧化处理4h后,以5°C/min的降温速率降至25°C,得到COFs@HPAN纳滤复合膜;

[0109] 经测试,COFs@HPAN纳滤复合膜的平均孔径尺寸为1.4nm,孔隙率为85%;纯水通量为 $660\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$ ;力学强度为14.2MPa;断裂伸长率为14.6%;酸性橙的脱除率为95.2%;亚甲基蓝的脱除率为98.1%;TiO<sub>2</sub>的脱除率为99.7%;MgSO<sub>4</sub>的脱除率为94.4%。

[0110] 对比例1

[0111] 与实施例1的步骤2)和步骤3)完全相同,区别在于步骤1)未添加COF-TpBD-Me<sub>2</sub>,仅制备PAN母粒。

[0112] 具体为:

[0113] 1) 将250g可熔融PAN在转速1000rpm、210°C条件下混炼20min,制备成PAN母粒;

[0114] 2) 将180g PAN母粒与700g己内酰胺和320g三乙酸甘油酯组成的复合稀释剂在150°C、氮气保护下,搅拌3h、脱泡24h后得到均匀无泡的铸膜液;再将铸膜液倒入110°C的模具中压延成型,在25°C的空气浴中固化12h后,在水溶液中萃取脱除复合稀释剂,得到PAN平板膜;

[0115] 3) 一级交联:将步骤2)得到的PAN平板膜置于10wt%的NaOH溶液中水解2h后,用乙醇与蒸馏水进行冲洗除去膜表面NaOH,60°C真空烘箱中干燥24h得到干燥的PAN水解膜;

[0116] 二级交联:再将其置于气氛为氮气的汞弧灯、120°C下,辐照3h后取出;

[0117] 三级交联:然后将其置于气氛为氧气的管式炉中,以0.5°C/min的升温速率升温至300°C预氧化处理12h后,以30°C/min的降温速率降至25°C,得到HPAN纳滤膜;

[0118] 经测试,HPAN纳滤膜的平均孔径尺寸为3.8nm,孔隙率为74%;纯水通量为 $630\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$ ;力学强度为10.8MPa;断裂伸长率为7.6%;酸性橙的脱除率为61.2%;亚甲基蓝的脱除率为67.8%;TiO<sub>2</sub>的脱除率为92.7%;MgSO<sub>4</sub>的脱除率为40.4%。

[0119] 对比例2

[0120] 只采用了实施例1的步骤1)和步骤2),未进行步骤3);

[0121] 经测试,得到的COFs-PAN共混平板膜的平均孔径尺寸为254nm,孔隙率为67%;纯水通量为 $2140\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ ;力学强度为2.3MPa;断裂伸长率为5.6%;酸性橙的脱除率为20.1%;亚甲基蓝的脱除率为25.6%; $\text{TiO}_2$ 的脱除率为35.9%; $\text{MgSO}_4$ 的脱除率为10.4%。

[0122] 对比例3

[0123] 只采用了实施例1的步骤1)、步骤2)和步骤3)的一级交联;

[0124] 经测试,COFs@HPAN杂化膜的平均孔径尺寸为206nm,孔隙率为74%;纯水通量为 $1570\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ ;力学强度为7.2MPa;断裂伸长率为10.9%;酸性橙的脱除率为24.6%;亚甲基蓝的脱除率为27.4%; $\text{TiO}_2$ 的脱除率为40.4%; $\text{MgSO}_4$ 的脱除率为17.6%。

[0125] 对比例4

[0126] 采用了实施例1的步骤1)和步骤2),将实施例1的步骤3)修改顺序为:二级交联-三级交联-一级交联;

[0127] 步骤3)具体为:

[0128] 辐照:将步骤2)得到的COFs-PAN共混平板膜置于气氛为氮气的汞弧灯、120℃下,辐照3h后取出;

[0129] 预氧化:然后将其置于气氛为氧气的管式炉中,以0.5℃/min的升温速率升温至300℃预氧化处理12h后,以30℃/min的降温速率降至25℃;

[0130] 水解:再将其置于10wt%的NaOH溶液中水解2h后,用乙醇与蒸馏水进行冲洗除去膜表面NaOH,60℃真空烘箱中干燥24h得到COFs@HPAN纳滤复合膜;

[0131] 经测试,COFs@HPAN纳滤复合膜的平均孔径尺寸为2.5nm,孔隙率为74%;纯水通量为 $485\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ ;力学强度为15.4MPa;断裂伸长率为5.7%;酸性橙的脱除率为71.2%;亚甲基蓝的脱除率为73.4%; $\text{TiO}_2$ 的脱除率为86.8%; $\text{MgSO}_4$ 的脱除率为85.9%。

[0132] 对比例5

[0133] 采用了实施例1的步骤1)和步骤2),将实施例1的步骤3)修改顺序为:三级交联-二级交联-一级交联;

[0134] 步骤3)具体为:

[0135] 预氧化:将步骤2)得到的COFs-PAN共混平板膜置于气氛为氧气的管式炉中,以0.5℃/min的升温速率升温至300℃预氧化处理12h后,以30℃/min的降温速率降至25℃;

[0136] 辐照:再将其置于气氛为氮气的汞弧灯、120℃下,辐照3h后取出;

[0137] 水解:然后将其置于10wt%的NaOH溶液中水解2h后,用乙醇与蒸馏水进行冲洗除去膜表面NaOH,60℃真空烘箱中干燥24h得到COFs@HPAN纳滤复合膜;

[0138] 经测试,COFs@HPAN纳滤复合膜的平均孔径尺寸为3.8nm,孔隙率为68%;纯水通量为 $370\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ ;力学强度为10.7MPa;断裂伸长率为4.7%;酸性橙的脱除率为52.1%;亚甲基蓝的脱除率为68.4%; $\text{TiO}_2$ 的脱除率为74.2%; $\text{MgSO}_4$ 的脱除率为80.9%。

[0139] 对比例6

[0140] 采用了实施例1的步骤1)和步骤2),将实施例1的步骤3)修改顺序为:二级交联-一级交联-三级交联;

[0141] 步骤3) 具体为:

[0142] 辐照: 将步骤2) 得到的COFs-PAN共混平板膜置于气氛为氮气的汞弧灯、120℃下, 辐照3h后取出;

[0143] 水解: 再将其置于10wt%的NaOH溶液中水解2h后, 用乙醇与蒸馏水进行冲洗除去膜表面NaOH, 60℃真空烘箱中干燥24h;

[0144] 预氧化: 然后将其置于气氛为氧气的管式炉中, 以0.5℃/min的升温速率升温至300℃预氧化处理12h后, 以30℃/min的降温速率降至25℃, 得到COFs@HPAN纳滤复合膜;

[0145] 经测试, COFs@HPAN纳滤复合膜的平均孔径尺寸为2.4nm, 孔隙率为80%; 纯水通量为 $490\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ ; 力学强度为13.2MPa; 断裂伸长率为6.8%; 酸性橙的脱除率为73.8%; 亚甲基蓝的脱除率为72.1%;  $\text{TiO}_2$ 的脱除率为92.0%;  $\text{MgSO}_4$ 的脱除率为78.5%。

[0146] 本发明未述及之处适用于现有技术。

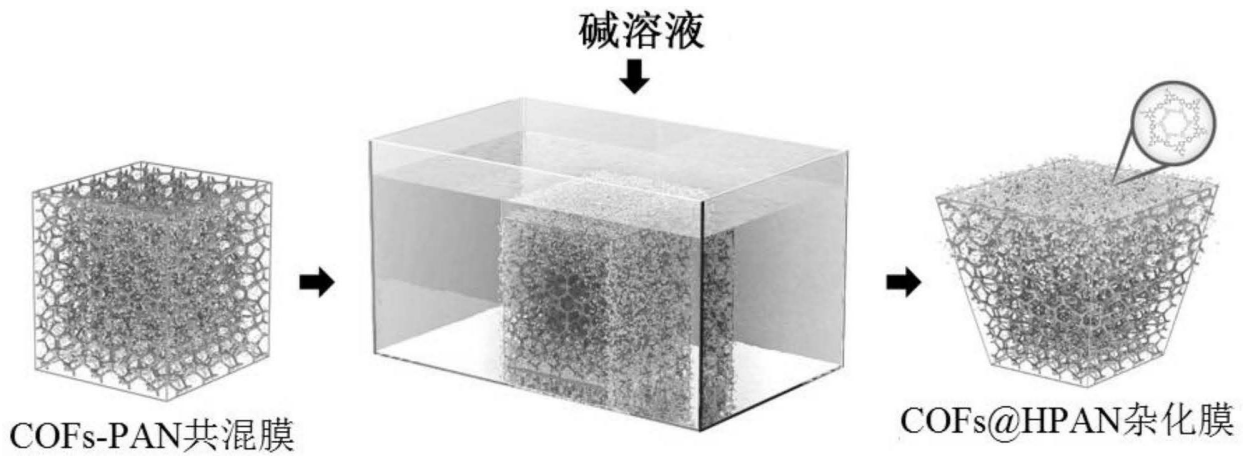


图1

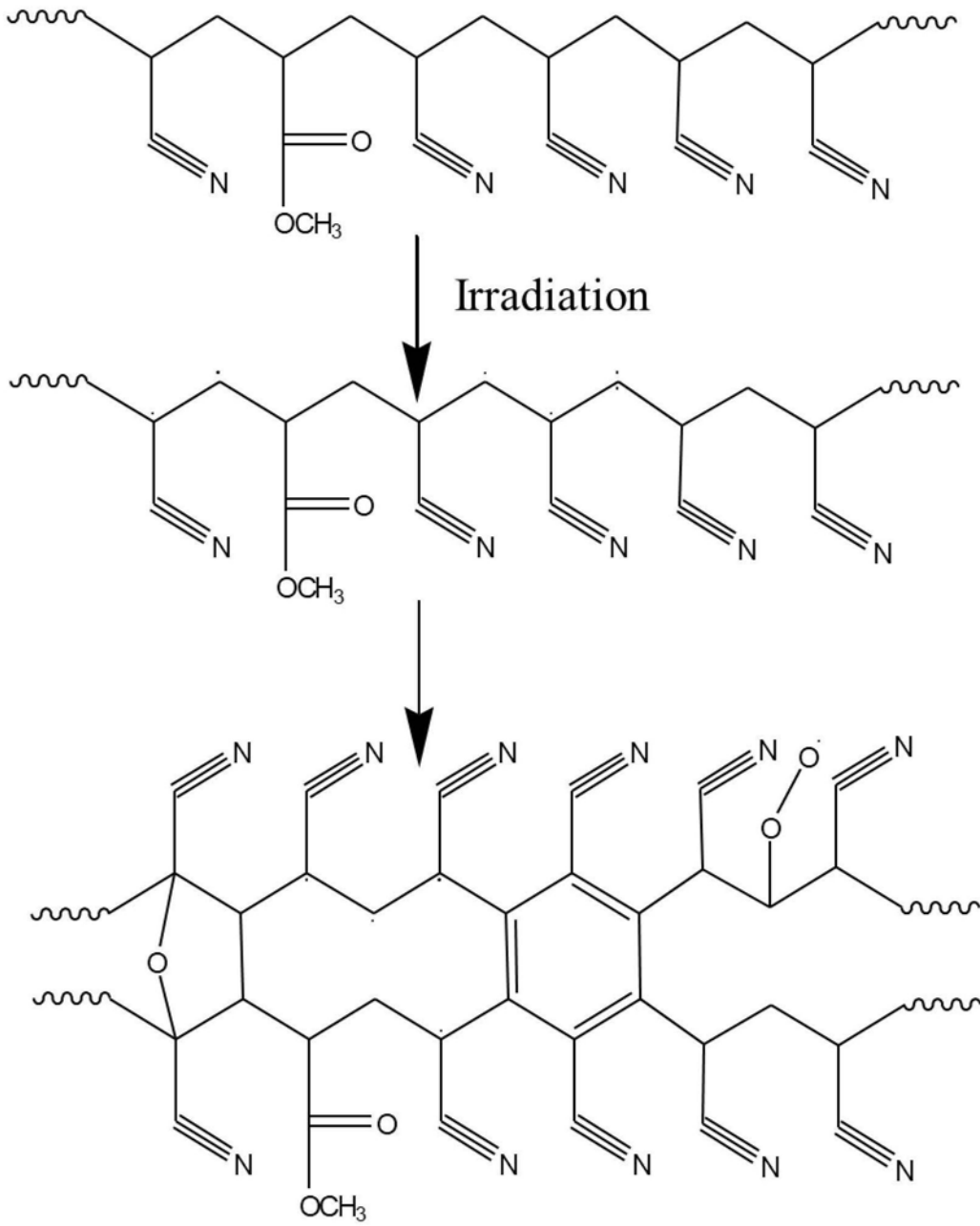


图2

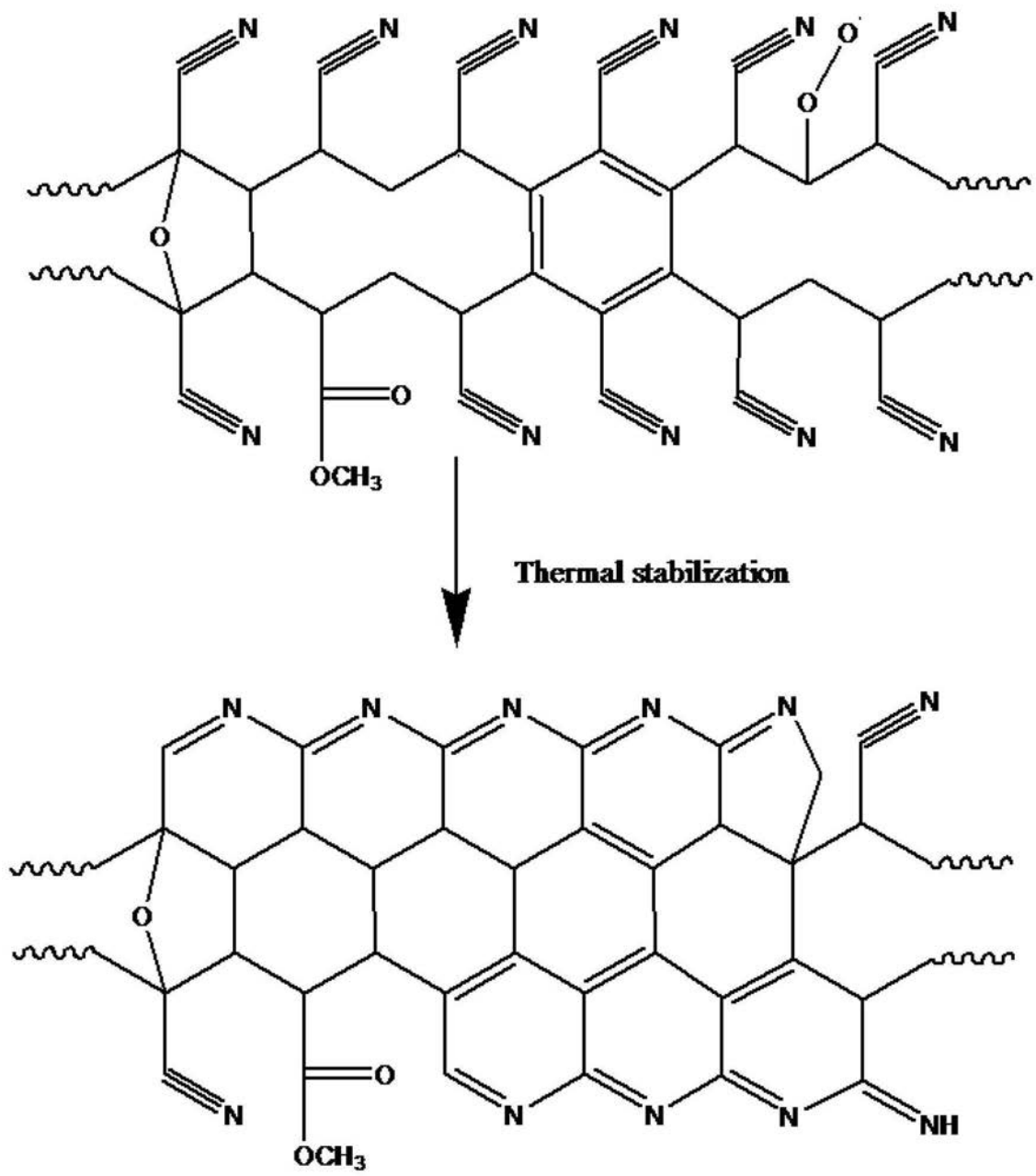


图3