



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106512750 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(21)申请号 201611202261.7

B01D 69/08(2006.01)

(22)申请日 2016.12.23

B01D 71/06(2006.01)

(66)本国优先权数据

201610180001.8 2016.03.25 CN

(71)申请人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市鼓楼区新模范
马路5号

(72)发明人 崔朝亮 汪朝晖 汪效祖 岳娟

邢卫红 范益群 徐南平

(74)专利代理机构 南京正联知识产权代理有限

公司 32243

代理人 邓唯

(51)Int.Cl.

B01D 67/00(2006.01)

B01D 69/06(2006.01)

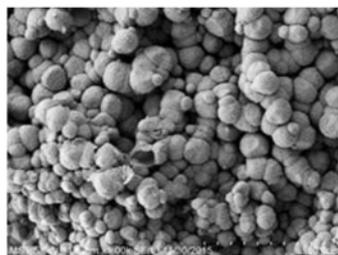
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种采用环保稀释剂制备聚合物膜的方法

(57)摘要

一种采用环保稀释剂制备聚合物膜的方法,涉及采用离子液体为稀释剂,利用热致相分离法制备聚合物多孔膜的方法,其步骤如下:在耐高温容器中加入质量百分比为15~70 wt%的聚合物和质量百分比为85~30 wt%的离子液体作为稀释剂,搅拌加热升温并静置脱泡后或采用双螺杆挤出机混合后,制成聚合物均相铸膜液;将铸膜液刮涂成平板状或通过喷丝头纺制成中空纤维状,然后浸入冷却液中淬冷,固化成膜;将形成的膜浸入萃取剂中,将稀释剂离子液体萃取出来,晾干后即制得聚合物多孔膜。本发明的特点是采用离子液体作为稀释剂制备聚合物多孔膜,制备工艺简单,过程绿色环保,制得的聚合物膜通量大,强度高,机械性能好。



1. 一种采用环保稀释剂制备聚合物膜的方法,其特征在于,包括如下步骤:

第1步,将聚合物与稀释剂相混合,升温至第一温度下使聚合物溶解于稀释剂中,并混合均匀;所述的稀释剂中包括有离子液体;第2步,将第1步得到的混合物刮涂成平板状或通过喷丝头纺制成中空纤维状,浸入冷却液中淬冷至第二温度;第3步,再使用溶剂将第2步中得到的膜中将离子液体萃取出,干燥后即得聚合物膜;其中,聚合物在第一温度下在稀释剂中的溶解度大于在第二温度下的溶解度。

2. 根据权利要求1所述的采用环保稀释剂制备聚合物膜的方法,其特征在于:所述的第一温度范围是130~250℃;所述的第二温度范围是0~100℃。

3. 根据权利要求1所述的采用环保稀释剂制备聚合物膜的方法,其特征在于:所述的第1步中,聚合物在两者的混合物中所占的重量百分比范围是15~70%,稀释剂在两者的混合物中所占的重量百分比范围是30~85wt%。

4. 根据权利要求1所述的采用环保稀释剂制备聚合物膜的方法,其特征在于:所述的第1步中,稀释剂中还包括有高温下能够溶解聚合物的非溶剂;稀释剂中还包括有功能添加剂。

5. 根据权利要求1所述的采用环保稀释剂制备聚合物膜的方法,其特征在于:第1步中,混合均匀是指通过机械搅拌并静置脱泡或者采用双螺杆挤出机混合。

6. 根据权利要求1所述的采用环保稀释剂制备聚合物膜的方法,其特征在于:冷却液为聚合物的不良溶剂,可以是水,或者水与其他溶剂、非溶剂的混合物。

7. 根据权利要求1所述的采用环保稀释剂制备聚合物膜的方法,其特征在于:第1步中,混合均匀是指通过机械搅拌并静置脱泡或者采用双螺杆挤出机混合。

8. 根据权利要求1所述的采用环保稀释剂制备聚合物膜的方法,其特征在于:所述的萃取剂是水、甲醇、乙醇、乙腈、乙醚、丙醇、正丁醇、异丁醇或乙二醇的一种或一种以上混合物;所述的离子液体选自咪唑型离子液体、吡啶型离子液体、哌啶型离子液体、吡咯烷型离子液体、季铵型离子液体、吗啉型离子液体、季磷型离子液体中的一种或几种的混合物。

9. 根据权利要求1所述的采用环保稀释剂制备聚合物膜的方法,其特征在于:所述的聚合物选自偏氟乙烯(PVDF)均聚物或者偏氟乙烯与其他单体的共聚物、聚丙烯(PP)、醋酸纤维素(CA)、乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)等结晶或半结晶聚合物。

10. 离子液体在热致相分离法制备聚合物中作为稀释剂的应用。

一种采用环保稀释剂制备聚合物膜的方法

[0001]

技术领域

[0002] 本发明专利属于高分子材料、有机膜制备领域,涉及一种采用环保稀释剂,使用热致相分离法制备聚合物膜的方法。

[0003]

背景技术

[0004] 随着人们对环境污染和节能减排的日益关注,如何在经济发展和生产过程中尽可能减少污染物排放,做到可持续发展,已经成为了21世纪的技术发展重点之一。与先污染后治理或单纯对废弃物做无害化处理的传统生产方式不同,20世纪90年代兴起的绿色化学和绿色生产的理念提出了旨在从根本上减少甚至杜绝化学污染源的生产方式,使在生产过程中既能充分利用资源,又能防止污染环境。

[0005] 膜分离技术以其节能、高效、设备简单、操作方便、无污染等优点而倍受关注,并已成为替代传统分离方法的有效技术。膜材料的研制是膜分离技术中关键的因素,因此大力加强膜材料的研究与膜制备方法的开发具有十分重要的意义。常见的聚合物膜的材料包括有:偏氟乙烯(PVDF)均聚物或者偏氟乙烯与其他单体的共聚物、聚丙烯(PP)、醋酸纤维素(CA)、乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)等结晶或半结晶聚合物。

[0006] 其中,聚偏氟乙烯的化学结构以氟-碳化合键结合,这种具有短键性质的结构与氢离子形成稳定牢固的结合,因而聚偏氟乙烯材料具有特异的物理化学性能,不但有很强的耐磨性和抗冲击性能,而且在极端严酷与恶劣的环境中有很高的抗褪色性与抗紫外线性能。它兼具氟树脂和通用树脂的特性,是一种热塑性半结晶高聚物,是被公认的优异的膜材料。聚偏氟乙烯膜在近年来的膜分离技术中逐渐得到人们的重视,尤其是在污水净化处理和生化制药行业得到了很好的应用。

[0007] 聚丙烯是由丙烯聚合而制得的一种热塑性树脂,按甲基排列位置的不同分为等规聚丙烯(iPP)、无规聚丙烯(aPP)和间规聚丙烯(sPP)三种,也包括丙烯与少量乙烯的共聚物在内。聚丙烯通常为半透明无色固体,无臭无毒。由于结构规整而高度结晶化,具有优良的力学性能。耐热、耐腐蚀,制品可用蒸汽消毒。聚丙烯的化学稳定性很好,除能被浓硫酸、浓硝酸侵蚀外,对其它各种化学试剂都比较稳定,但低分子量的脂肪烃、芳香烃和氯化烃等能使聚丙烯软化和溶胀,同时它的化学稳定性随结晶度的增加还有所提高,所以聚丙烯适合制作各种化工管道和配件,防腐蚀效果良好。聚丙烯分离膜具有良好的化学稳定性、耐有机溶剂和微生物侵蚀,而且孔隙率高,机械强度大,在污水处理中长期使用性能稳定、不易降解。

[0008] 醋酸纤维素是指在醋酸作为溶剂,醋酐作为乙酰化剂,在催化剂作用下进行酯化,而得到的一种热塑性树脂。是纤维素分子中羟基用醋酸酯化后得到的一种化学改性的天然高聚物。根据产品的不同可以分为二醋纺丝级醋酸纤维素、二醋塑料级醋酸纤维素、三醋酸

纤维素。二醋纺丝级醋酸纤维素产品是国际公认并且至今未找到可替代材料的无毒、无害的产品,它最重要、最主要的用途是用作过滤器材,特别是用作医用过滤器材,如血液过滤器材等。醋酸纤维素有良好的成膜性,被作为膜材料广泛应用于各种膜的制备与分离研究,如反渗透膜、中空纤维膜、分子印迹膜等。其作为多孔膜材料,具有选择性高、透水量大、加工简单等特点。

[0009] 乙烯-三氟氯乙烯共聚物树脂是乙烯和三氟氯乙烯1:1的交替共聚物。其薄膜是目前氟聚合物膜中耐磨性最好、拉伸强度高、密度低的一种薄膜。具有优异的抗化学药物的性能,实际上几乎不受工业上一般常见的侵蚀性化学药物的侵蚀。能耐强的无机酸、氧化性酸、火碱、金属腐蚀剂、液态氧,特别是有机溶剂的侵蚀。从低温到 330℃的性能良好,其强度、耐磨性、抗蠕变性大大高于聚四氟乙烯(PTEE)、氟乙烯丙烯共聚物(FEP)和可溶性聚四氟乙烯(PFA)。薄膜有极好的机械适应性能,其中包括耐磨性、拉伸强度以及抗割裂强度,在膜分离领域具有良好的应用前景。

[0010] 聚合物多孔膜制备方法主要有浸没沉淀法(NIPS)和热致相分离法(TIPS)等。浸没沉淀法又称为非溶剂诱导相分离法,是目前制备聚合物多孔膜的常用方法。NIPS法的步骤可以简单归纳为以下几点:首先将聚合物和溶剂混合搅拌,制备均相铸膜液,然后将铸膜液用刮刀或者喷丝头制成平板膜或中空纤维膜,将制成的膜置于凝固浴中,膜液中溶剂和凝胶浴(非溶剂)相互扩散,经过一段时间后,膜液体体系固化,然后,采用萃取剂将溶剂萃取出来,晾干后即制成聚合物多孔膜。NIPS法的影响因素很多,主要有聚合物的种类、溶剂与非溶剂的种类、铸膜液的组成、凝胶浴的组成、聚合物的凝胶化和结晶化特性、液-液分相区的位置、膜液和凝胶浴的温度、蒸发时间等。因此通过浸没沉淀法制备的膜结构种类很多,像双连续网状、球粒结晶、海绵状孔、树枝状等。由于NIPS法影响因素比较多,在制膜过程中要求就比较严格,膜的重复性也比较差,膜孔径分布较宽,强度较低。

[0011] TIPS法是20世纪90年代兴起的制备聚合物多孔膜的方法,主要通过聚合物与稀释剂高温相容、低温分相的原理,通过降温造成聚合物与稀释剂相分离,形成孔结构。TIPS法制备多孔膜的步骤如下:首先使聚合物和小分子量的稀释剂混合成为铸膜液,铸膜液通过模具形成平板、管式或者中空纤维膜。其次把成型后的膜放入冷却浴中发生相分离,稀释剂被萃取剂萃取。最后让萃取剂蒸发脱除,从而得到多孔膜。和其他制膜方法相比,通过TIPS法制备的聚合物多孔膜主要优点在于:第一,扩大了稀释剂的选择范围。一些稀释剂由于和高分子聚合物作用比较小,从而溶解性差,在常温或者较低温不能溶解,无法采用NIPS法制备。但是,当加热到一定温度,聚合物/稀释剂体系就会形成均相溶液,降温后发生相分离,经萃取稀释剂后即可制得多孔膜。第二,膜结构的可控性提高。TIPS法制膜影响因素比较少,通过控制聚合物含量、稀释剂、凝胶浴种类或降温速率,可以制取不同类型的膜(微滤膜,超滤膜,纳滤膜),膜结构形貌也可以实现多样性(双连续网状,球状结晶,海绵状等)。第三,膜结构比较完整。通过TIPS制备的多孔膜结构比较完整,膜结构中大空腔较少,孔径分布均匀且强度高。

[0012] TIPS法制备聚合物多孔膜,通常使用的稀释剂有邻苯二甲酸酯类如邻苯二甲酸二甲酯或邻苯二甲酸二辛酯等、环己酮、1,4-丁内酯等。但是,通常使用的溶剂大部分都是有毒的,甚至致癌。例如邻苯二甲酸二甲酯是一种被广泛应用的稀释剂,但它对环境是有害的,而且有较强的致癌性。N,N-二甲基乙酰胺系有毒易燃液体,挥发性较强,吸入有毒(毒

性比二甲基甲酰胺强),研究表明,大鼠吸入一定量时,急性中毒表现为活动减少,四肢无力,侧卧,呼吸急促。严重时出现四肢震颤性抽动。皮肤染毒局部发红,并出现烧灼现象。尸检见肺明显淤血和灶性出血。肝细胞浊肿变性和大块坏死,并伴有灶性巨细胞及蓝染物质的浸润。还可见有睾丸病理损害。分解产物会被皮肤吸收,对眼、皮肤和粘膜有强刺激性,对中枢神经系统、肝功能有损害。欧美国家正在立法禁止采用这种苯环类稀释剂。因此在未来绿色化学化工发展中制膜用稀释剂的选择显得尤为重要。

[0013]

发明内容

[0014] 本发明的目的在于提供一种采用离子液体制备聚合物多孔膜的方法,该方法绿色环保,为有机膜的制备提供了一种清洁生产新思路。

[0015] 一种采用环保稀释剂制备聚合物膜的方法,包括如下步骤:

第1步,将聚合物与稀释剂相混合,升温至第一温度下使聚合物溶解于稀释剂中,并混合均匀;所述的稀释剂中包括有离子液体;

第2步,将第1步得到的混合物刮涂成平板状或通过喷丝头纺制成中空纤维状,浸入冷却液中淬冷至第二温度;

第3步,再使用溶剂将第2步中得到的膜中将离子液体萃取出,干燥后即得聚合物膜;

其中,聚合物在第一温度下在稀释剂中的溶解度大于在第二温度下的溶解度。

[0016] 所述的第一温度范围是130~250℃。

[0017] 所述的第二温度范围是0~100℃。

[0018] 所述的第1步中,聚合物在两者的混合物中所占的重量百分比范围是15~70%,稀释剂在两者的混合物中所占的重量百分比范围是30~85wt%。

[0019] 所述的第1步中,稀释剂中还包括有高温下能够溶解聚合物的非溶剂。

[0020] 所述的第1步中,稀释剂中还包括有功能添加剂。

[0021] 第1步中,混合均匀是指通过机械搅拌并静置脱泡或者采用双螺杆挤出机混合。

[0022] 第2步中聚合物膜厚度在0.10~1.0 mm。

[0023] 冷却液为聚合物的不良溶剂,可以是水,或者水与其他溶剂、非溶剂的混合物。

[0024] 第1步中,混合均匀是指通过机械搅拌并静置脱泡或者采用双螺杆挤出机混合。

[0025] 所述的萃取剂是水、甲醇、乙醇、乙腈、乙醚、丙醇、正丁醇、异丁醇或乙二醇的一种或一种以上混合物。

[0026] 所述的离子液体选自咪唑型离子液体、吡啶型离子液体、哌啶型离子液体、吡咯烷型离子液体、季铵型离子液体、吗啉型离子液体、季磷型离子液体中的一种或几种的混合物。

[0027] 所述的聚合物选自偏氟乙烯(PVDF)均聚物或者偏氟乙烯与其他单体的共聚物、聚丙烯(PP)、醋酸纤维素(CA)、乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)等结晶或半结晶聚合物。

[0028] 离子液体在热致相分离法制备聚合物中作为稀释剂的应用。

[0029]

有益效果

1、发明采用新的高温溶剂-离子液体,通过TIPS法制备聚合物多孔膜,安全环保无污染

染,稀释剂易于回收;2、本发明采用的离子液体的闪点高,制膜过程中挥发性小;3、本发明制得的膜具有通量大,强度高,孔隙率高等优点。

[0030]

附图说明

[0031] 图1是本发明实施例1中第一组制备的PVDF膜形貌表面SEM图。

[0032] 图2是本发明实施例1中第一组制备的PVDF膜形貌断面SEM图。

[0033] 图3是本发明实施例3中制备的PVDF膜形貌表面SEM图。

[0034] 图4是本发明实施例3中制备的PVDF膜形貌断面SEM图。

[0035]

具体实施方式

[0036] 下面通过具体实施方式对本发明作进一步详细说明。但本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限定本发明的范围。实施例中未注明具体技术或条件者,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。以范围形式表达的值应当以灵活的方式理解为不仅包括明确列举出的作为范围限值的数值,而且还包括涵盖在该范围内的所有单个数值或子区间,犹如每个数值和子区间被明确列举出。例如,“大约0.1%至约5%”的浓度范围应当理解为不仅包括明确列举出的约0.1%至约5%的浓度,还包括有所指范围内的单个浓度(如,1%、2%、3%和4%)和子区间(例如,0.1%至0.5%、1%至2.2%、3.3%至4.4%)。本文使用的词语“包括”、“包含”、“具有”或其任何其他变体意欲 涵盖非排它性的包括。例如,包括列出要素的工艺、方法、物品或设备不必受限于那些要素,而是可以包括其他没有明确列出或属于这种 工艺、方法、物品或设备固有的要素。

[0037] 本发明中所述的“溶解”不仅是指完全溶解,也可以理解为部分溶解。

[0038] 本专利涉及的聚合物主要是但不限于偏氟乙烯(PVDF)均聚物或者偏氟乙烯与其他单体的共聚物、聚丙烯(PP)、醋酸纤维素(CA)、乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)等结晶或半结晶聚合物。

[0039] 本发明中所采用的聚合物的种类根据膜材料的需求进行选择,没有特别的限定,其中,聚合物是重均分子量可以为30,000到900,000的一种分子量的聚合物,或多种重均分子量混合的聚合物,或不同种类聚合物的混合物。

[0040] 在铸膜液的制备过程中,是需要将聚合物溶解于稀释剂当中的,本发明中,采用了的稀释剂中包括有离子液体,特别是采用在较高的温度下能够溶解聚合物的离子液体作为稀释剂,升温后进行混合,这里的混合物中,聚合物占重量百分比范围是15~70%,稀释剂在两者的混合物中所占的重量百分比范围是30~85wt%。升温的温度优选130~250℃,可以在该温度下聚合物能较好地溶解于离子液体当中,在混合的过程中最好通氮气进行保护,混合的方式可以采用机械搅拌并静置脱泡或者采用双螺杆挤出机混合后形成聚合物均相溶液。另外,稀释剂中除了离子液体之外,还可以包括有在高温下能够溶解聚合物的非溶剂,也可以包括其它的用于调节性能的功能添加剂。

[0041] 在混合均匀后,铸膜液无需自然冷却,再将聚合物均相溶液直接刮涂成平板状或

通过喷丝头纺制成中空纤维状,聚合物膜厚度在0.10~1.0 mm。接下来,通过将上述得到的聚合物膜浸入冷却液中淬冷,能够使聚合物在离子液体中的溶解度下降,并使铸膜液发生相分离,固化成膜。所述的冷却液为聚合物的不良溶剂,可以是水,或者水与其他溶剂、非溶剂的混合物,温度为0~100 °C。

[0042] 再用溶剂将固化得到的膜中将离子液体萃取出,干燥后即得到多孔聚合物膜。在使用中,所采用的离子液体可以是水溶性的或者是醇溶性的,因此,所采用的萃取剂可以是与离子液体互溶但不溶解聚合物的低沸点溶剂;所述的萃取剂是水、甲醇、乙醇、乙腈、乙醚、丙醇、正丁醇、异丁醇或乙二醇的一种或一种以上混合物。或者用蒸馏法将剩余的离子液体从膜层中分离出。

[0043] 本发明中所采用的离子液体的可操作温度范围宽(-40~300°C),具有良好的热稳定性和化学稳定性,易与其它物质分离,可以循环利用。与典型的有机溶剂不一样,离子液体一般不会成为蒸汽,这就保证了它对环境没有以往挥发性有机溶剂所无法避免的污染。大多数离子液体的热稳定性都较好,可以作为高温反应的反应介质而取代传统的有机溶剂。所以在化学化工过程中不会产生对大气造成污染的有害气体,而且使用方便。

[0044] 离子液体一般由有机阳离子和无机阴离子组成,多指在低于100°C时呈液体状态的熔盐。适用于本发明的离子液体按阳离子分类包括但不限于:咪唑类、吡啶类、季铵盐类、季磷盐类、吡咯啉类、胍盐类、硫类、吡唑类、噻唑类、三氮唑类、噻唑啉类、苯并三氮唑类等;按阴离子分类包括但不限于:卤化阴离子、四氟硼酸阴离子、六氟磷酸阴离子、醋酸阴离子、三氟乙酸阴离子、三氟甲磺酸阴离子、三氟甲基磺酸亚胺阴离子、硝酸根阴离子等。根据阴离子的不同组成可将上述的离子液体分为两类:一类是组成可调的氯铝酸类离子液体;一类是其组成固定,大多数对水和空气稳定的其他阴离子型离子液体,其阴离子主要包括 BF_4^- 、 PF_6^- 、 TA^- (CF_3COO^-)、 HB^- ($\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$)、 TfO^- (CF_3SO_3^-)、 NfO^- ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$)、 Tf_2N^- ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)、 BeTi^- ($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)、 Tf_3C^- ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$)、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ (即碳硼烷阴离子及其取代物)、 NO_3^- 、 EtSO_4^- 、 MeSO_4^- 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_4^-$ 等。

[0045] 上述的离子液体的种类可以如表1和表2中的所示的结构:

表1 常见离子液体阳离子的结构

名称	结构	名称	结构
咪唑阳离子 ($[\text{R}_1\text{mim}]^+$)		吡啶阳离子 ($[\text{R}_1\text{R}_3\text{Py}]^+$)	
季铵阳离子 ($[\text{N}_{1234}]^+$)		季磷阳离子 ($[\text{P}_{1234}]^+$)	
吡咯阳离子 ($[\text{P}_{12}]^+$)		胍类阳离子	
硫类阳离子		吡唑阳离子	

表2常见离子液体阴离子的结构

名称	结构	名称	结构
卤化阴离子 (F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻)	F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	四氟硼酸阴离子 (BF ₄ ⁻)	
六氟磷酸阴离子 (PF ₆ ⁻)		醋酸阴离子 (CH ₃ COO ⁻)	
三氟乙酸阴离子 (CF ₃ CO ₂ ⁻)		三氟甲磺酸阴离子 (CF ₃ SO ₃ ⁻)	
三氟甲基磺酸亚胺阴离子 (NTF ₂ ⁻)		硝酸根阴离子 (NO ₃ ⁻)	

通过改变阳离子与阴离子的组合,可对离子液体进行调整即可使其具有对于不同热塑性聚合物所需要的溶剂性能。而且与其它溶剂相比,离子液体内部存在相当大的库仑力,这种库仑力使其具有很强的极性且对多种有机、无机以及聚合材料有特殊的溶解能力。

[0046] 在优选的实施方式中,使用的离子液体一般为闪点、沸点较高的离子液体,如:咪唑型离子液体(二取代咪唑型离子液体---N-甲基咪唑类、N-乙基咪唑类、三取代咪唑型离子液体)、吡啶型离子液体(一取代吡啶型离子液体、二取代吡啶型离子液体)、哌啶型离子液体、吡咯烷型离子液体、季铵型离子液体、吗啉型离子液体、季磷型离子液体。使用亲水性的离子液体时,最后萃取膜中的离子液体时用水直接萃取,进而成孔;若使用的憎水性的离子液体时,最后萃取膜中的离子液体时则要选用相应的有机溶剂如乙醇、乙腈等有机溶剂进行萃取。

[0047]

实施例1

分别称量不同类型的离子液体160 g, PVDF (6010) 40g, PVDF质量分数为20%,搅拌均匀倒入在500 mL的高温容器中,所用油浴温度分别为175℃(第1、2组)和95℃(第3、4组),通氮气保护,然后用电动搅拌器搅拌溶液4 h,之后在油浴中静置脱泡4 h;将所得膜液倒入自制的模具中压制成膜,后用水淬冷固化成膜;将所得膜,放在乙醇溶液中多次萃取,萃取出离子液体即制得PVDF膜。不同类型离子液体作为稀释剂制备得到的PVDF膜性能参数如下表所示:

	第1组	第2组	第3组	第4组
离子液体类型	1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐	N-丁基溴化吡啶	正丙基溴	溴戊烷
25℃纯水通量 / L/m ² h	1684	1356	980	1002
平均孔径 / nm	220	230	173	182
拉伸强度 / MPa	2.82	2.56	1.88	1.73
孔隙率/%	73.2	66.9	58.9	60.1

实施例2

准确称量不同重量的离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐, ECTFE 500 g, 搅拌均匀倒入在双螺杆挤出机混合4 h后,过程中加热温度为250℃,并通氮气保护,制成聚合物均

相铸膜液,之后静置脱泡4 h;将所得膜液通过喷丝头喷丝制成中空纤维膜后用水淬冷固化成膜;将所得膜,放在乙腈中多次萃取,萃取出离子液体即制得 ECTFE膜。不同类型离子液体用量制备得到的PVDF膜性能参数如下表所示:

离子液体用量 /g	500	600	700	800
25℃纯水通量 /L/m ² h	1356	1752	1950	2040
平均孔径 /nm	230	210	253	271
拉伸强度 /MPa	2.56	3.16	2.98	3.02
孔隙率/%	66.9	71.8	80.7	79.8

实施例3

准确称量离子液体N-丁基溴化吡啶170g,PVDF(6010)30 g,PVDF质量分数为15%,搅拌均匀倒入在500 mL的高温容器中,所用油浴温度为175℃,通氮气保护,然后用电动搅拌器搅拌溶液4 h,之后在油浴中静置脱泡4 h;将所得膜液倒入自制的模具中压制成膜,后用水淬冷固化成膜;将所得膜,放在水中多次萃取,萃取出离子液体即制得PVDF膜。

[0048] 该法测的PVDF膜对25℃纯水通量为780 L/m²h;平均孔径为211nm;拉伸强度为3.25MPa;孔隙率为72.6%。

[0049]

实施例4

准确称量离子液体N-丁基溴化吡啶500 g,ECTFE 500 g,ECTFE 质量分数为50%,搅拌均匀倒入在双螺杆挤出机混合4 h后,过程中加热温度为250℃,并通氮气保护,制成聚合物均相铸膜液,之后静置脱泡4 h;将所得膜液通过喷丝头喷丝制成中空纤维膜后用水淬冷固化成膜;将所得膜,放在水中多次萃取,萃取出离子液体即制得 ECTFE膜。

[0050] 该法测的ECTFE膜对25℃纯水通量为964 L/m²h;平均孔径为226nm;拉伸强度为2.67 MPa;孔隙率为80.1%。

[0051]

对照例1

与实施例1的区别在于:采用常规的有机溶剂作为稀释剂。

[0052] 分别称量不同类型的有机溶剂160 g,PVDF(6010)40g,PVDF质量分数为20%,搅拌均匀倒入在500 mL的高温容器中,所用油浴温度分为175℃(第1、2组)和95℃(第3、4组),通氮气保护,然后用电动搅拌器搅拌溶液4 h,之后在油浴中静置脱泡4 h;将所得膜液倒入自制的模具中压制成膜,后用水淬冷固化成膜;将所得膜,放在乙醇溶液中多次萃取,萃取出离子液体即制得PVDF膜。不同类型有机溶剂为稀释剂制备得到的PVDF膜性能参数如下表所示:

	第1组	第2组	第3组	第4组
稀释剂	醋酸异丁酯	邻苯二甲酸二甲酯	邻苯二甲酸	碳酸二苯酯
25℃纯水通量 /L/m ² h	1354	1196	1021	1132
平均孔径 /nm	212	185	198	203
拉伸强度 /MPa	1.76	1.85	1.90	1.71
孔隙率/%	63.9	64.5	59.6	60.8

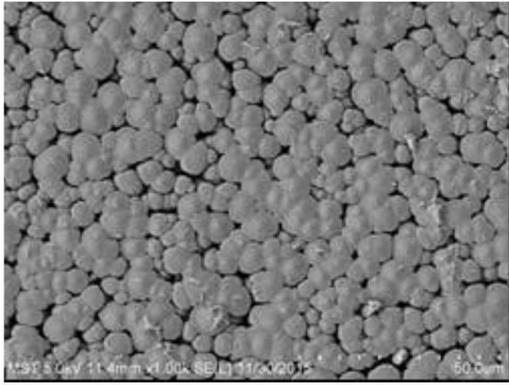


图1

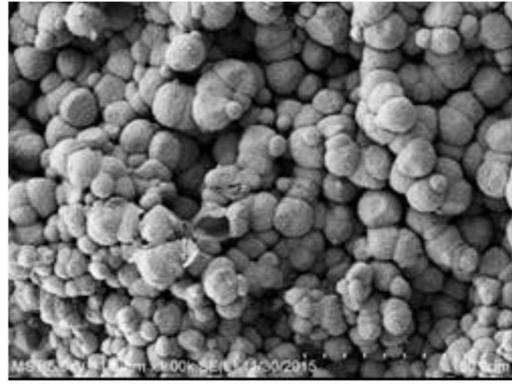


图2

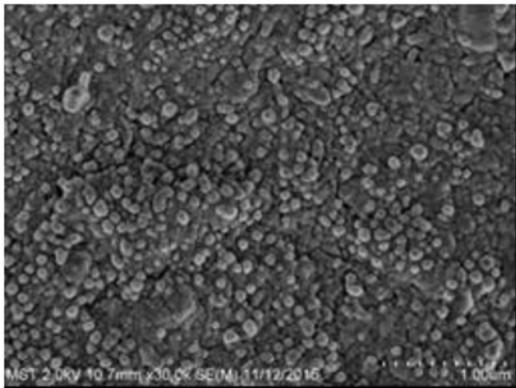


图3

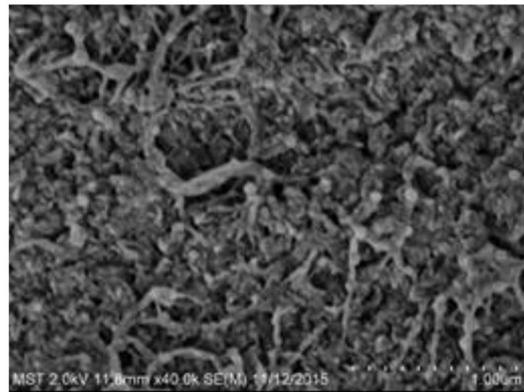


图4