



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109621734 A

(43)申请公布日 2019.04.16

(21)申请号 201910083970.5

C02F 1/44(2006.01)

(22)申请日 2019.01.29

(71)申请人 贵州省材料产业技术研究院

地址 550016 贵州省贵阳市白云区白金大道3491号贵州科学城先进材料中心2号楼

(72)发明人 邵会菊 秦舒浩 张凯舟 祁娅婷  
罗大军 崔振宇

(74)专利代理机构 北京格旭知识产权代理事务所(普通合伙) 11443

代理人 雒纯丹 冉晶

(51)Int.Cl.

B01D 69/08(2006.01)

B01D 69/02(2006.01)

B01D 67/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图5页

(54)发明名称

新型Janus聚合物中空纤维膜及制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及一种新型Janus聚合物中空纤维膜及制备方法和应用,所述Janus聚合物中空纤维膜的膜的外表面和内表面具有孔结构,外表面具有亲水性能,内表面具有疏水性,外表面的水接触角小于70°。所述新型Janus聚合物中空纤维膜通过以下步骤制备得到,步骤一:封闭聚合物中空纤维膜两端,得到封端纤维膜;步骤二:将所述封端纤维膜浸泡到引发剂溶液中;步骤三:将步骤二得到的负载引发剂的封端纤维膜放入改性溶液中反应;步骤四:洗涤步骤三得到的改性膜。本发明的Janus膜具有高通量、高截留及抗污染性能,本发明制备工艺简便、易于操作、条件温和、普适性强。

1. 一种Janus聚合物膜,其特征在于,所述Janus聚合物膜为中空纤维膜,膜的外表面和内表面具有孔结构,外表面具有亲水性能,内表面具有疏水性,外表面的水接触角小于 $70^{\circ}$ 。

2. 根据权利要求1所述的Janus聚合物膜,其中,所述外表面的水接触角小于 $60^{\circ}$ ,优选的是,所述外表面的水接触角为 $25-60^{\circ}$ ,进一步优选为 $25-55^{\circ}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的Janus聚合物膜,其中,所述外表面的孔结构的孔径大小为 $0.05-10\mu\text{m}$ ,优选为 $0.1-5\mu\text{m}$ ,进一步优选 $0.2-2\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的Janus聚合物膜,其中,所述Janus聚合物膜的内表面材料选自聚丙烯、聚偏氟乙烯和/或聚砜;

优选的是,所述外表面包括烯炔-马来酸酐共聚物或者烯炔-丙烯腈共聚物;进一步优选的是,所述烯炔-马来酸酐共聚物选自苯乙烯-马来酸酐共聚物、 $\alpha$ 甲基苯乙烯-马来酸酐共聚物、反二苯基乙烯-马来酸酐共聚物和醋酸乙烯酯-马来酸酐共聚物中的一种或两种以上,所述烯炔-丙烯腈共聚物选自苯乙烯-丙烯腈共聚物、 $\alpha$ 甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物、反二苯基乙烯-丙烯腈共聚物和醋酸乙烯酯-丙烯腈共聚物中的一种或两种以上,进一步优选的是,所述外表面包括苯乙烯-马来酸酐共聚物或者苯乙烯-丙烯腈共聚物。

5. 一种根据权利要求1-4任一项所述的Janus聚合物膜的制备方法,包括如下步骤:

步骤一:封闭聚合物中空纤维膜两端,得到封端纤维膜;

步骤二:将所述封端纤维膜浸泡到引发剂溶液中;

步骤三:将步骤二得到的负载引发剂的封端纤维膜放入改性溶液中反应;

步骤四:洗涤步骤三得到的改性膜。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其中,所述步骤一包括对聚合物中空纤维膜材料进行超声清洗的工序;优选的是,超声清洗功率为 $100-360\text{W}$ ;

进一步优选的是,所述步骤一通过环氧树脂固化封端;进一步优选的是,通过环氧树脂和胺类固化剂反应固化封端。

7. 根据权利要求5或6所述的制备方法,其中,所述引发剂溶液的浓度为 $3-11\text{wt}\%$ ,优选 $3-8\text{wt}\%$ ;

进一步优选的是,所述引发剂选自偶氮二异丁腈、过氧化二酰、过硫酸盐中的一种或两种以上,优选过氧化苯甲酰;

进一步优选的是,所述引发剂溶液中溶剂选自丙酮、乙醇和丁醇中的一种或两种以上。

8. 根据权利要求5-7任一项所述的制备方法,其中,所述改性溶液包括反应单体和溶剂;优选的是,所述反应单体选自乙烯基单体和马来酸酐、或乙烯基单体和丙烯腈;进一步优选的是,所述乙烯基单体选自苯乙烯、 $\alpha$ 甲基苯乙烯、反二苯基乙烯和醋酸乙烯酯中的一种或两种以上;进一步优选的是,所述乙烯基单体选自苯乙烯;进一步优选的是,所述乙烯基单体与溶剂的质量比为 $1-8\%$ ,进一步优选 $1.5-4.5\%$ ;进一步优选的是,所述马来酸酐或丙烯腈与溶剂的质量比为 $1-8\%$ ,进一步优选 $1.5-4.5\%$ ;

进一步优选的是,所述改性溶液中的溶剂选自水和有机溶剂的混合溶剂,进一步优选的是,所述有机溶剂选自丙酮、乙醇和丁醇中的一种或两种以上;进一步优选的是,所述有机溶剂和水的质量比例为 $1-10:1$ ,进一步优选 $2-9:1$ ,进一步优选 $4-9:1$ 。

9. 根据权利要求9-14任一项所述的制备方法,其中,所述反应时反应温度为 $60-70^{\circ}\text{C}$ ;优选的是,所述反应在超声环境进行,进一步优选超声功率为 $500-1000\text{W}$ ,进一步优选 $540-$

900W;进一步优选的是,反应时间为0.5-2.5小时,进一步优选1.5-2小时;

进一步优选的是,步骤四中,所述洗涤包括用有机溶剂洗涤和水洗涤工序;进一步优选的是,所述有机溶剂选自丙酮、乙醇和丁醇中的一种或两种以上。

10.一种权利要求1-4任一项所述的Janus聚合物膜在油水分离、净化或提纯领域的应用。

## 新型Janus聚合物中空纤维膜及制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于聚合物分离膜领域,特别涉及一种新型Janus聚合物中空纤维膜及制备方法。

### 背景技术

[0002] Janus膜是膜领域一个新兴的概念。它一般是指具有不对称结构或者性质的分离膜。这一概念自2010年首次提出以来,受到了膜研究领域的广泛关注。2016年,有文献记载,区别Janus膜与一般不对称膜的关键在于膜两面的性质是否“对立”,如亲水性/疏水性或者荷正电性/荷负电性,而单纯的结构或组成上的不对称不能被称作Janus膜。

[0003] Janus膜材料由于其独特的结构及性能,已经被广泛地应用于各种领域中,如界面传质,可控的离子输送,单向的油水乳液分离等。一般来说,主要通过不对称构筑及不对称修饰两种技术路线来制备Janus膜。前者主要包括顺序电纺,顺序真空过滤,分子链段的迁移等。后者主要通过膜材料的单面改性来实现,但是在湿法改性工艺中,可润湿性的表面在毛细作用下会使改性溶液从膜材料的一面扩散至另一面,最终造成膜材料两面被改性;不可润湿的表面会产生脱湿现象,导致膜表面的不均一改性。目前来说,如何通过湿法改性工艺来获得单面改性的Janus膜材料仍然是一个挑战。

[0004] 因此,寻找一种简单通用可以对膜材料进行单面改性的方法,对于Janus膜的制备至关重要。

[0005] 在申请号为CN201810535317.3的专利文献中,公开了一种Janus复合膜的制备方法,该种膜一侧具有疏水性能,另外一侧具有亲水性能,适用于油水分离、膜蒸馏等不同领域应用。按以下步骤实现:用蠕动泵将pH=8.5的多巴胺与脂肪胺的混合涂覆液通入膜组件中选择层一侧;同时,用蠕动泵将同浓度的氯化钠水溶液通入膜组件另外一侧,涂覆时间12小时,用蒸馏水清洗;用蠕动泵将pH=8.5的多巴胺/KH560涂覆液通过多孔膜的多孔侧;同时使用蠕动泵将同浓度的氯化钠溶液通过多孔膜选择层一侧,涂覆时间12小时,用蒸馏水清洗。该文献通过在膜两侧涂覆不同的化学物质来制备Janus膜材料,由于涂覆层与基膜之间仅仅是简单的物理沉积作用,因此膜材料的稳定性能可能存在一定的缺陷。此外,该方法采用对膜两侧分别进行涂覆,程序有点繁琐。

### 发明内容

[0006] 目前现有技术中存在的技术问题是,现有湿法改性工艺容易造成膜材料两面被改性或者膜材料表面改性不均一、制备程序复杂等。

[0007] 本发明人为解决上述技术问题发现,将超声辅助界面悬浮共聚合技术应用于膜表面改性,能够避免毛细作用造成的膜两面改性,制备得到膜表面均匀改性层。聚合过程中有机溶剂和水的配比变化时,能够有效调节改性层中的孔结构,进而调节膜的应用适应性。

[0008] 本发明提供一种新型Janus聚合物中空纤维膜及制备方法,它制备过程简单,制得的Janus聚合物中空纤维膜结构稳定,且具有高截留、高通量及优异的抗污染性能,应用在

水处理方面,具有较好的分离效果,以克服现有技术的不足。

[0009] 具体来说,本发明提出了如下技术方案:

[0010] 一方面,本发明提供了一种Janus聚合物膜,所述Janus聚合物膜为中空纤维膜,膜的外表面和内表面具有孔结构,且外表面具有亲水性能,内表面具有疏水性,外表面的水接触角小于 $70^{\circ}$ 。

[0011] 优选的是,上述的Janus聚合物膜,其中,所述外表面的水接触角小于 $60^{\circ}$ ,优选的是,所述外表面的水接触角为 $25-60^{\circ}$ ,进一步优选为 $25-55^{\circ}$ 。

[0012] 优选的是,上述的Janus聚合物膜,其中,所述外表面的孔结构的孔径大小为 $0.05-10\mu\text{m}$ ,优选为 $0.1-5\mu\text{m}$ ,进一步优选 $0.2-2\mu\text{m}$ 。

[0013] 优选的是,上述的Janus聚合物膜,其中,所述Janus聚合物膜的纯水通量为 $120-300\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ ;优选为 $160-270\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ ;进一步优选为 $180-270\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ 。

[0014] 优选的是,上述的Janus聚合物膜,其中,所述Janus聚合物膜的血清蛋白截留为 $85\%-100\%$ ,优选为 $90-99.7\%$ ,进一步优选为 $97-99.7\%$ 。

[0015] 优选的是,上述的Janus聚合物膜,其中,所述Janus聚合物膜的水包油型乳液的分离效率为 $99-100\%$ ,优选为 $99.5-99.9\%$ ;进一步优选为 $99.7-99.9\%$ ;进一步优选为 $99.8-99.9\%$ 。

[0016] 优选的是,上述的Janus聚合物膜,其中,所述Janus聚合物膜的内表面材料(即膜基体材料)选自聚丙烯、聚偏氟乙烯和/或聚砜;

[0017] 优选的是,所述外表面包括烯烃-马来酸酐共聚物或者烯烃-丙烯腈共聚物;进一步优选的是,所述烯烃-马来酸酐共聚物选自苯乙烯-马来酸酐共聚物、 $\alpha$ 甲基苯乙烯-马来酸酐共聚物、反二苯基乙烯-马来酸酐共聚物和醋酸乙烯酯-马来酸酐共聚物中的一种或两种以上,所述烯烃-丙烯腈共聚物选自苯乙烯-丙烯腈共聚物、 $\alpha$ 甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物、反二苯基乙烯-丙烯腈共聚物和醋酸乙烯酯-丙烯腈共聚物中的一种或两种以上,进一步优选的是,所述外表面包括苯乙烯-马来酸酐共聚物或者苯乙烯-丙烯腈共聚物。

[0018] 另一方面,本发明提供了一种上述的Janus聚合物膜的制备方法,包括如下步骤:

[0019] 步骤一:封闭聚合物中空纤维膜两端,得到封端纤维膜;

[0020] 步骤二:将所述封端纤维膜浸泡到引发剂溶液中;

[0021] 步骤三:将步骤二得到的负载引发剂的封端纤维膜放入改性溶液中反应;

[0022] 步骤四:洗涤步骤三得到的改性膜。

[0023] 优选的是,上述的制备方法,其中,所述步骤一包括对聚合物中空纤维膜材料进行超声清洗的工序;优选的是,超声清洗功率为 $100-360\text{W}$ 。

[0024] 优选的是,上述的制备方法,其中,所述步骤一通过环氧树脂固化封端;优选的是,通过环氧树脂和胺类固化剂反应固化封端。

[0025] 优选的是,上述的制备方法,其中,所述引发剂溶液的浓度为 $3-11\text{wt}\%$ ,优选 $3-8\text{wt}\%$ ;

[0026] 进一步优选的是,所述引发剂选自偶氮二异丁腈、过氧化二酰、过硫酸盐中的一种或两种以上,优选过氧化苯甲酰;

[0027] 进一步优选的是,所述引发剂溶液中溶剂选自丙酮、乙醇和丁醇中的一种或两种以上。

[0028] 优选的是,上述的制备方法,其中,所述改性溶液包括反应单体和溶剂;优选的是,所述反应单体选自乙烯基单体和马来酸酐、或乙烯基单体和丙烯腈;进一步优选的是,所述乙烯基单体选自苯乙烯、 $\alpha$ 甲基苯乙烯、反二苯基乙烯和醋酸乙烯酯中的一种或两种以上;进一步优选的是,所述乙烯基单体选自苯乙烯;进一步优选的是,所述乙烯基单体与溶剂的质量比为1-8%,进一步优选1.5-4.5%;进一步优选的是,所述马来酸酐或丙烯腈与溶剂的质量比为1-8%,进一步优选1.5-4.5%;进一步优选的是,乙烯基单体与马来酸酐的摩尔比为0.5-2;

[0029] 优选的是,上述的制备方法,其中,所述改性溶液中的溶剂选自水和有机溶剂的混合溶剂,优选的是,所述有机溶剂选自丙酮、乙醇和丁醇中的一种或两种以上;进一步优选的是,所述有机溶剂和水的质量比例为1-10:1,进一步优选2-9:1,进一步优选4-9:1。

[0030] 优选的是,上述的制备方法,其中,所述反应时反应温度为60-70℃;优选的是,所述反应在超声环境进行,进一步优选超声功率为500-1000W,进一步优选540-900W;进一步优选的是,反应时间为0.5-2.5小时,进一步优选1.5-2小时。

[0031] 优选的是,上述的制备方法,其中,所述洗涤包括用有机溶剂洗涤和水洗涤工序;优选的是,所述有机溶剂选自丙酮、乙醇和丁醇中的一种或两种以上。

[0032] 本发明还提供了上述的制备方法得到的Janus聚合物中空纤维膜。

[0033] 另一方面,本发明还提供了上述的Janus聚合物中空纤维膜在油水分离、净化或提纯领域的应用,例如作为膜蒸馏、鼓泡器、酶膜反应器的配件。

[0034] 本发明的有益效果包括:

[0035] 1、利用超声辅助界面悬浮共聚合技术,克服毛细效应导致的两面改性缺陷,在聚合物中空纤维膜外表面形成多孔的亲水结构;

[0036] 2、通过调控去离子水与有机溶剂的配比来调节改性层中的孔结构,制备具有高通量、高截留及抗污染性能的Janus膜材料;

[0037] 3.本发明的制备方法工艺简便、易于操作、条件温和、普适性强。

[0038] 下面结合附图和各个具体实施方式,对本发明及其有益技术效果进行详细说明,其中:

## 附图说明

[0039] 图1为本发明Janus聚合物中空纤维膜的制备过程示意图;

[0040] 图2为中空纤维膜水通量、截留、及油水分离性能评价装置示意图,该装置包括阀门、膜组件、压力表、储液罐、热交换器和泵;

[0041] 图3为未改性聚丙烯中空纤维膜的外表面形貌扫描电镜图,放大倍数20 000;

[0042] 图4为未改性聚丙烯中空纤维膜的内表面形貌扫描电镜图,放大倍数20 000;

[0043] 图5为实施例1中苯乙烯/马来酸酐接枝改性聚丙烯中空纤维膜的外表面形貌扫描电镜图,放大倍数20 000;

[0044] 图6为实施例1中苯乙烯/马来酸酐接枝改性聚丙烯中空纤维膜的内表面形貌扫描电镜图,放大倍数20 000;

[0045] 图7为对比例1中甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝改性聚丙烯中空纤维膜的外表面形貌扫描电镜图,放大倍数20 000;

[0046] 图8为对比例1中甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝改性聚丙烯中空纤维膜的内表面形貌扫描电镜图,放大倍数20 000。

### 具体实施方式

[0047] 如上所述,本发明的目的在于提供一种新型的Janus聚合物膜及其制备方法。本发明的Janus聚合物膜的一面具有亲水性,另一面具有疏水性。本发明所用术语“Janus聚合物膜”指的是两面具有相反性质的聚合物膜,相反性质可以为例如亲水性/疏水性或者荷正电性/荷负电性。

[0048] 本发明针对通过湿法改性工艺来制备Janus膜的过程中,毛细效应所导致的双面改性问题,首先选用竞聚率均小于1的苯乙烯(或 $\alpha$ 甲基苯乙烯、反二苯基乙烯、醋酸乙烯酯)与马来酸酐(或丙烯腈)为改性单体,利用它们倾向于发生共聚合反应且对疏水的聚合物膜材料有不同的浸润性能,从而将改性体系中所发生的共聚合反应限制在膜材料与改性溶液的界面处,即膜材料的外表面;然后通过选择性溶胀技术,通过调控复合溶剂的类别及配比,在膜材料的外表面所形成的改性层中形成贯通的孔结构。本发明所获得的膜材料外表面为亲水的改性层,与水的接触角可达 $26.8^\circ$ ;内表面为疏水的PP层,与水的接触角可达 $102.3^\circ$ ,在油水分离等领域具有广阔的应用前景。本发明所选用的原料常规易得、成本低廉,所提供的制备方法工艺简便,为Janus膜材料的制备提供一种新思路。

[0049] 本发明优选的新型Janus聚合物中空纤维膜的制备方法,包括如下步骤:

[0050] 步骤一:首先对聚合物中空纤维膜材料进行超声清洗(超声功率为100W-360W),然后再利用双酚A型环氧树脂与胺类固化剂固化封闭其两端。

[0051] 步骤二:配制一定浓度的过氧化苯甲酰引发剂溶液(过氧化苯甲酰的丙酮溶液浓度为3wt%-11wt%),将步骤一中封端的膜丝浸泡在其中;2h-6h后将膜丝取出,待溶剂完全挥发后获得负载了引发剂的膜材料。

[0052] 步骤三:将乙烯基单体和马来酸酐、去离子水及有机溶剂进行混合,并将混合溶液转移至超声反应仪器中,加热至一定温度后通入氮气,最后将负载了引发剂的膜丝放入其中反应一定时间后获得改性膜丝;其中,乙烯基单体可以为苯乙烯、 $\alpha$ 甲基苯乙烯、反二苯基乙烯、醋酸乙烯酯;乙烯基单体和马来酸酐的浓度分别为3-8wt%,乙烯基单体与马来酸酐的摩尔比为0.5-2;有机溶剂的选择依据其对SMA的溶解性大小,溶解性不宜太强或太弱,优选丙酮、丁酮或者乙醇;去离子水与有机溶剂的质量比为1:9-5:5;超声波的功率为540W-1080W,反应温度为 $55^\circ\text{C}$ - $75^\circ\text{C}$ ,反应时间为0.5h-2.5h。

[0053] 步骤四:首先采用丙酮对改性膜丝进行清洗,然后利用去离子水进行清洗,即得一侧亲水,另外一侧疏水的Janus膜材料。

[0054] 下面通过具体实施例来说明本发明的Janus聚合物中空纤维膜,并对Janus聚合物中空纤维膜的应用性能进行检测。

[0055] 下面实施例中所用各试剂和仪器来源如下:

[0056] 表1实施例所用试剂和仪器

[0057]

试剂/仪器	型号、具体规格	厂家
聚丙烯中空纤维膜	外径为 412.5 $\mu\text{m}$ 、内径为 308.5 $\mu\text{m}$ ；膜壁上平均孔径为 0.15 $\mu\text{m}$	宁波水艺膜科技发展有限公司
双酚 A 型环氧树脂	NPEL-127E	江阴万千化学品有限公司
胺类固化剂	593 固化剂，二亚乙基三胺与丁基缩水甘油醚的加成物	济宁百川化工有限公司
过氧化苯甲酰	化学纯，CAS 号 94-36-0	上海埃彼化学试剂有限公司
苯乙烯	分析纯	天津市北联精细化学品开发有限公司
马来酸酐	分析纯	天津市光复精细化工研究所
丙酮	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
甲基丙烯酸缩水甘油酯	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
超声反应仪器	TENLIN-1800D	江苏天翎仪器有限公司
紫外可见分光光度计	上海菁华 752	南京晓晓仪器设备有限公司
接触角测试仪	DSA25S	德国 KRUSS 公司
水通量测试装置		实验室自制

[0058] 以下是对本发明的进一步阐述的几个具体实例，具体实施例不限制本发明权利要求。

[0059] 以下实施例中，接触角、纯水通量以及截留性能的具体检测方法如下。

[0060] 接触角测试：

[0061] 采用德国KRUSS公司生产的DSA25S型接触角测试仪对聚丙烯中空纤维膜改性前后的润湿性能进行测试，利用喷雾法在每个样品上5个不同的位置形成水滴形貌后进行测试，然后求取平均值作为评价膜材料润湿性能的参考。

[0062] 膜材料的水通量、截留及油水分离性能评价：

[0063] 采用外压法测定，测试装置如图2所示，具体方法如下。

[0064] 水通量测试：

[0065] 水通量表示在一定压力下单位时间内通过单位膜面积的流量体积，具体按式(1)

计算:

$$[0066] \quad J=V/(A \Delta t) \quad (1)$$

[0067] 式中,  $J$ -水通量,  $L/m^2h$ ;

[0068]  $V$ -渗透水的体积,  $L$ ;

[0069]  $A$ -有效膜面积,  $m^2$ ;

[0070]  $\Delta t$ -渗透时间,  $h$ 。

[0071] 在本研究中设置的预压压力为0.3MPa, 预压时间为0.5h, 测试压力为0.2MPa。

[0072] 截留性能测试:

[0073] 可以用截留率表示膜对某种溶质的截留性能, 具体如式 (2) 2所示:

$$[0074] \quad R=(C_f-C_p)/C_f \times 100\% \quad (2)$$

[0075] 式中,  $R$ -截留率, %;

[0076]  $C_f$ -进料液中溶质的浓度,  $mg/L$ ;

[0077]  $C_p$ -渗透液中溶质的浓度,  $mg/L$ 。

[0078] 实验中, 分别以一定浓度的牛血清蛋白水溶液、水包油型 (O/W) 乳液对聚丙烯中空纤维膜的截留及分离性能进行评价。采用紫外分光光度计测定相应的标准曲线图; 依据标准曲线图, 计算  $C_f$  与  $C_p$  值, 获得对应的截留及分离效率。

[0079] 实施例1

[0080] 本实施例新型Janus聚合物中空纤维膜制备方法, 按以下步骤实现:

[0081] 步骤一、首先对聚丙烯中空纤维膜材料进行超声清洗, 超声功率为100W, 时间为1h, 然后再利用双酚A型环氧树脂及胺类固化剂封闭其两端。

[0082] 步骤二、配制浓度为3wt%的过氧化苯甲酰丙酮溶液, 将步骤一中封端的膜丝浸泡在其中; 6h后将膜丝取出, 待溶剂完全挥发后获得负载了引发剂的膜材料。

[0083] 步骤三、将2.7g苯乙烯、5.06g马来酸酐、14.73g去离子水及132.59g丙酮进行混合, 并将混合溶液转移至超声反应仪器中, 加热至60°C后通入氮气, 最后将负载了引发剂的膜丝放入其中反应, 超声功率为540W, 1h后获得改性膜丝。

[0084] 步骤四、首先采用丙酮对改性膜丝进行清洗, 然后利用去离子水进行清洗, 即得Janus膜材料。

[0085] 图3和图4为聚丙烯中空纤维膜改性前外表面和内表面的扫描电镜图, 膜壁上平均孔径为0.15 $\mu m$ ; 图5和图6为聚丙烯中空纤维膜改性之后外表面和内表面的扫描电镜图, 从图5可以看到纤维膜外表面形成多孔改性层, 孔径约0.3-1.8 $\mu m$ ; 而内表面与改性前相比基本没有变化, 改性单体并没有在毛细作用下进入内表面。

[0086] 本实例所制备的Janus膜外侧与水的接触角为66.5°, 内侧与水的接触角为102.3°; 纯水通量为123.6L/m<sup>2</sup>h, 对牛血清蛋白的截留为88.5%, 对水包油型乳液 (O/W) 的分离效率为99.8%。

[0087] 实施例2

[0088] 本实施例新型Janus聚合物中空纤维膜制备方法, 按以下步骤实现:

[0089] 步骤一、首先对聚丙烯中空纤维膜材料进行超声清洗, 超声功率为250W, 时间为1h, 然后再利用双酚A型环氧树脂及胺类固化剂封闭其两端。

[0090] 步骤二、配制浓度为5wt%的过氧化苯甲酰丙酮溶液, 将步骤一中封端的膜丝浸泡

在其中;6h后将膜丝取出,待溶剂完全挥发后获得负载了引发剂的膜材料。

[0091] 步骤三、将4.77g苯乙烯、2.99g马来酸酐、29.46g去离子水及117.86g丙酮进行混合,并将混合溶液转移至超声反应仪器中,加热至65℃后通入氮气,最后将负载了引发剂的膜丝放入其中反应,超声功率为720W,1.5h后获得改性膜丝。

[0092] 步骤四、首先采用丙酮对改性膜丝进行清洗,然后利用去离子水进行清洗,即得Janus膜材料。

[0093] 本实例所制备的Janus膜外表面形成多孔改性层,孔径约0.3-1.5 $\mu\text{m}$ ,外侧与水的接触角为58.1°,内侧与水的接触角为102.3°;纯水通量为185.6L/m<sup>2</sup>h,对牛血清蛋白的截留为93.2%,对水包油型乳液(O/W)的分离效率为99.9%。

[0094] 实施例3

[0095] 本实施例新型Janus聚合物中空纤维膜制备方法,按以下步骤实现:

[0096] 步骤一、首先对聚丙烯中空纤维膜材料进行超声清洗,超声功率为360W,时间为1h,然后再利用双酚A型环氧树脂及胺类固化剂封闭其两端。

[0097] 步骤二、配制浓度为5wt%的过氧化苯甲酰丙酮溶液,将步骤一中封端的膜丝浸泡在其中;6h后将膜丝取出,待溶剂完全挥发后获得负载了引发剂的膜材料。

[0098] 步骤三、将4.0g苯乙烯、3.76g马来酸酐、44.20g去离子水及103.12g丙酮进行混合,并将混合溶液转移至超声反应仪器中,加热至70℃后通入氮气,最后将负载了引发剂的膜丝放入其中反应,超声功率为900W,2h后获得改性膜丝。

[0099] 步骤四、首先采用丙酮对改性膜丝进行清洗,然后利用去离子水进行清洗,即得Janus膜材料。

[0100] 本实例所制备的Janus膜外表面形成多孔改性层,孔径约0.2-0.9 $\mu\text{m}$ ,外侧与水的接触角为54.3°,内侧与水的接触角为102.3°;纯水通量为270L/m<sup>2</sup>h,对牛血清蛋白的截留为97.2%,对水包油型乳液(O/W)的分离效率为99.9%。

[0101] 实施例4

[0102] 本实施例新型Janus聚合物中空纤维膜制备方法,按以下步骤实现:

[0103] 步骤一、首先对聚丙烯中空纤维膜材料进行超声清洗,超声功率为360W,时间为1h,然后再利用双酚A型环氧树脂及胺类固化剂封闭其两端。

[0104] 步骤二、配制浓度为8wt%的过氧化苯甲酰丙酮溶液,将步骤一中封端的膜丝浸泡在其中;6h后将膜丝取出,待溶剂完全挥发后获得负载了引发剂的膜材料。

[0105] 步骤三、将6.39g苯乙烯、6.02g马来酸酐、58.93g去离子水及88.39g丙酮进行混合,并将混合溶液转移至超声反应仪器中,加热至60℃后通入氮气,最后将负载了引发剂的膜丝放入其中反应,超声功率为720W,2h后获得改性膜丝。

[0106] 步骤四、首先采用丙酮对改性膜丝进行清洗,然后利用去离子水进行清洗,即得Janus膜材料。

[0107] 本实例所制备的Janus膜外表面形成多孔改性层,孔径约0.1-0.6 $\mu\text{m}$ ,外侧与水的接触角为26.8°,内侧与水的接触角为102.3°;纯水通量为168.9L/m<sup>2</sup>h,对牛血清蛋白的截留为99.7%,对水包油型乳液(O/W)的分离效率为99.9%。

[0108] 实施例5

[0109] 本实施例新型Janus聚合物中空纤维膜制备方法,按以下步骤实现:

[0110] 步骤一、首先对聚丙烯中空纤维膜材料进行超声清洗,超声功率为360W,时间为1h,然后再利用双酚A型环氧树脂及胺类固化剂封闭其两端。

[0111] 步骤二、配制浓度为8wt%的过氧化苯甲酰丙酮溶液,将步骤一中封端的膜丝浸泡在其中;6h后将膜丝取出,待溶剂完全挥发后获得负载了引发剂的膜材料。

[0112] 步骤三、将2.40g苯乙烯、2.27g马来酸酐、44.20g去离子水及103.12g乙醇进行混合,并将混合溶液转移至超声反应仪器中,加热至60℃后通入氮气,最后将负载了引发剂的膜丝放入其中反应,超声功率为720W,2h后获得改性膜丝。

[0113] 步骤四、首先采用丙酮对改性膜丝进行清洗,然后利用去离子水进行清洗,即得Janus膜材料。

[0114] 本实例所制备的Janus膜外表面形成多孔改性层,孔径约0.05-0.16 $\mu\text{m}$ ,外侧与水的接触角为52.4°,内侧与水的接触角为102.3°;纯水通量为121.1L/m<sup>2</sup>h,对牛血清蛋白的截留为86.6%,对水包油型乳液(O/W)的分离效率为99.7%。

[0115] 实施例6

[0116] 本实施例新型Janus聚合物中空纤维膜制备方法,按以下步骤实现:

[0117] 步骤一、首先对聚丙烯中空纤维膜材料进行超声清洗,超声功率为360W,时间为1h,然后再利用双酚A型环氧树脂及胺类固化剂封闭其两端。

[0118] 步骤二、配制浓度为8wt%的过氧化苯甲酰丙酮溶液,将步骤一中封端的膜丝浸泡在其中;6h后将膜丝取出,待溶剂完全挥发后获得负载了引发剂的膜材料。

[0119] 步骤三、将4.0g苯乙烯、3.76g马来酸酐、44.20g去离子水及103.12g丁酮进行混合,并将混合溶液转移至超声反应仪器中,加热至60℃后通入氮气,最后将负载了引发剂的膜丝放入其中反应,超声功率为720W,2h后获得改性膜丝。

[0120] 步骤四、首先采用丙酮对改性膜丝进行清洗,然后利用去离子水进行清洗,即得Janus膜材料。

[0121] 本实例所制备的Janus膜外表面形成多孔改性层,孔径约0.2-1.0 $\mu\text{m}$ ,外侧与水的接触角为36.5°,内侧与水的接触角为102.3°;纯水通量为156.3L/m<sup>2</sup>h,对牛血清蛋白的截留为91.6%,对水包油型乳液(O/W)的分离效率为99.5%。

[0122] 实施例7

[0123] 本实施例新型Janus聚合物中空纤维膜制备方法,按以下步骤实现:

[0124] 步骤一、首先对聚丙烯中空纤维膜材料进行超声清洗,超声功率为360W,时间为1h,然后再利用双酚A型环氧树脂及胺类固化剂封闭其两端。

[0125] 步骤二、配制浓度为8wt%的过氧化苯甲酰丙酮溶液,将步骤一中封端的膜丝浸泡在其中;6h后将膜丝取出,待溶剂完全挥发后获得负载了引发剂的膜材料。

[0126] 步骤三、将4.0g苯乙烯、3.76g丙烯腈、44.20g去离子水及103.12g丙酮进行混合,并将混合溶液转移至超声反应仪器中,加热至60℃后通入氮气,最后将负载了引发剂的膜丝放入其中反应,超声功率为720W,2h后获得改性膜丝。

[0127] 步骤四、首先采用丙酮对改性膜丝进行清洗,然后利用去离子水进行清洗,即得Janus膜材料。

[0128] 本实例所制备的Janus膜外表面形成多孔改性层,孔径约0.2-0.7 $\mu\text{m}$ ,外侧与水的接触角为28.5°,内侧与水的接触角为102.3°;纯水通量为264.5L/m<sup>2</sup>h,对牛血清蛋白的截

留为93.5%，对水包油型乳液(O/W)的分离效率为99.9%。

[0129] 对比例1

[0130] 按照实施例1中的制备方法，将2.7g苯乙烯和5.06g马来酸酐替换为7.75g甲基丙烯酸缩水甘油酯，继续对聚丙烯中空纤维膜材料进行改性。

[0131] 图7和图8分别为经甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝改性聚丙烯中空纤维膜的外表面和内表面形貌扫描电镜图。如图7所示，经改性的纤维膜外表面形成更加致密的改性层，原本的孔结构消失；如图8所示，经改性的纤维膜内表面出现局部被接枝物涂覆，也就是改性单体由于毛细效应的影响到达纤维膜内表面反应，因此本对比例未能获得单面改性的Janus膜。

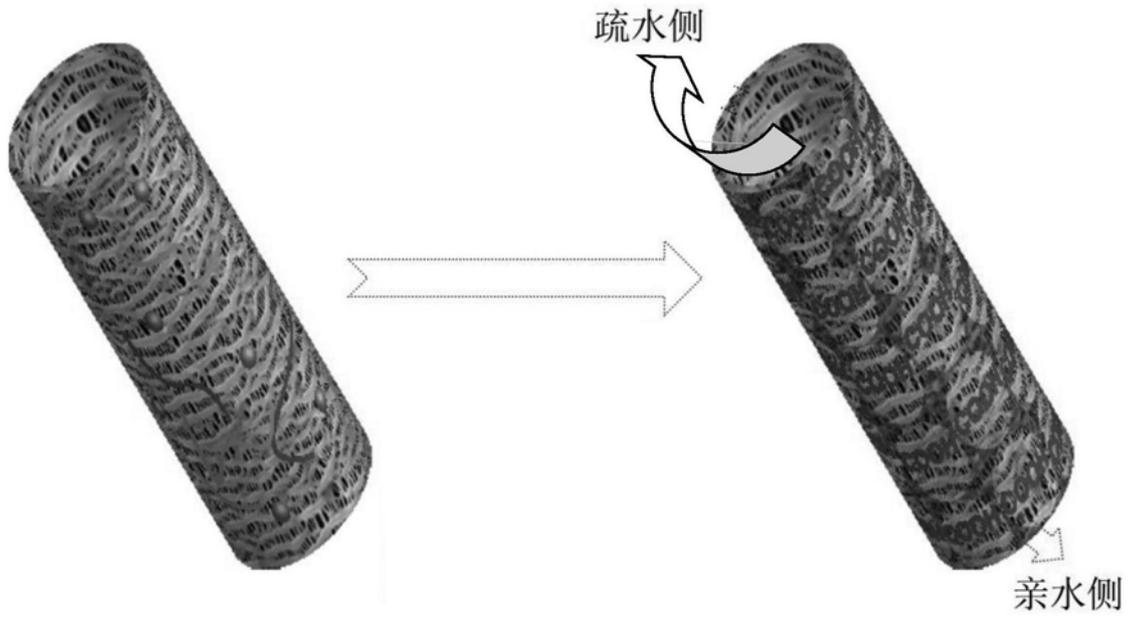


图1

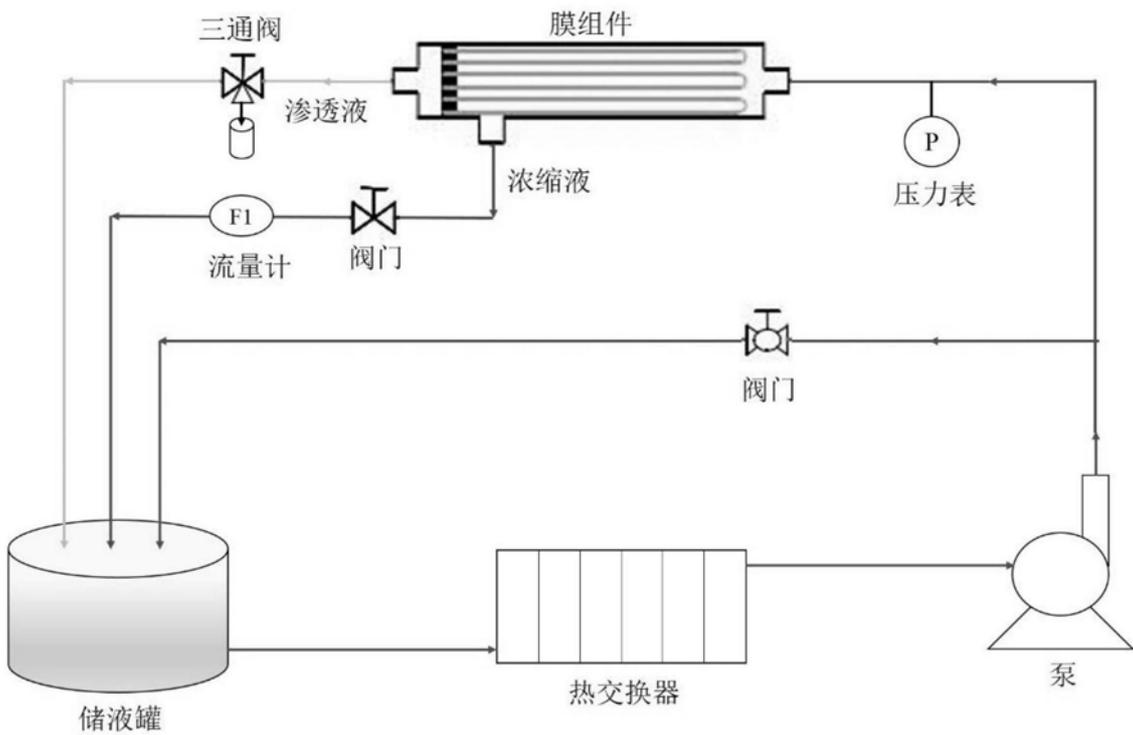


图2

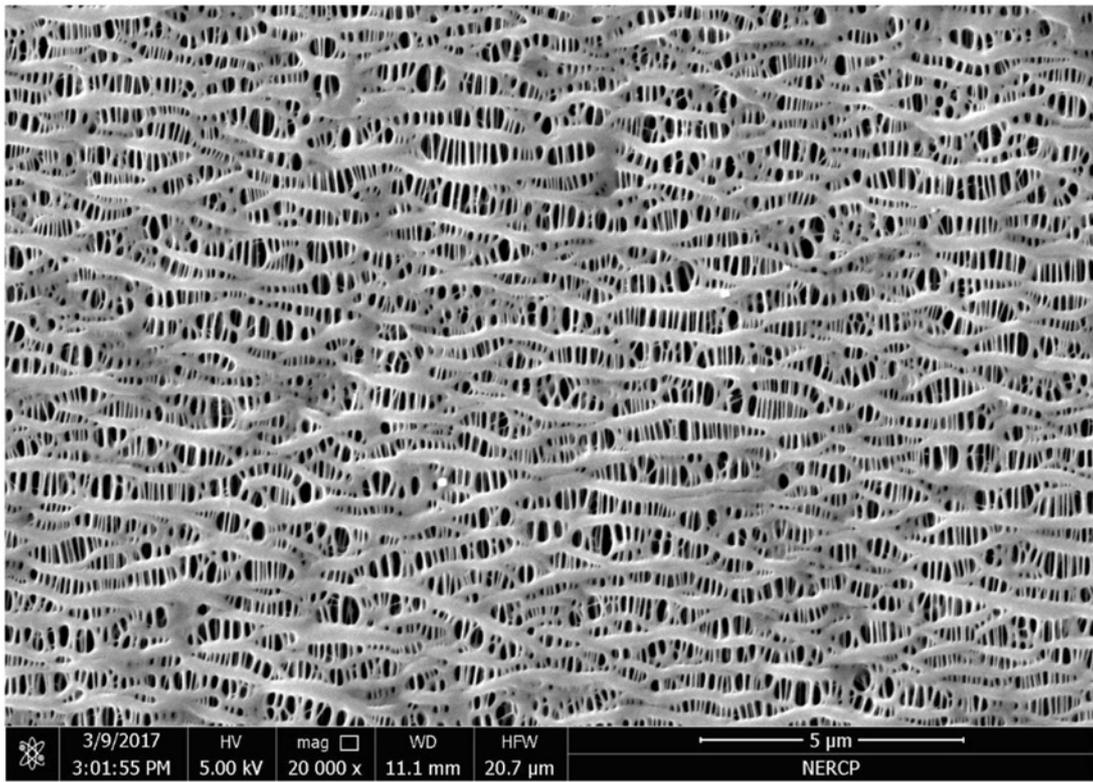


图3

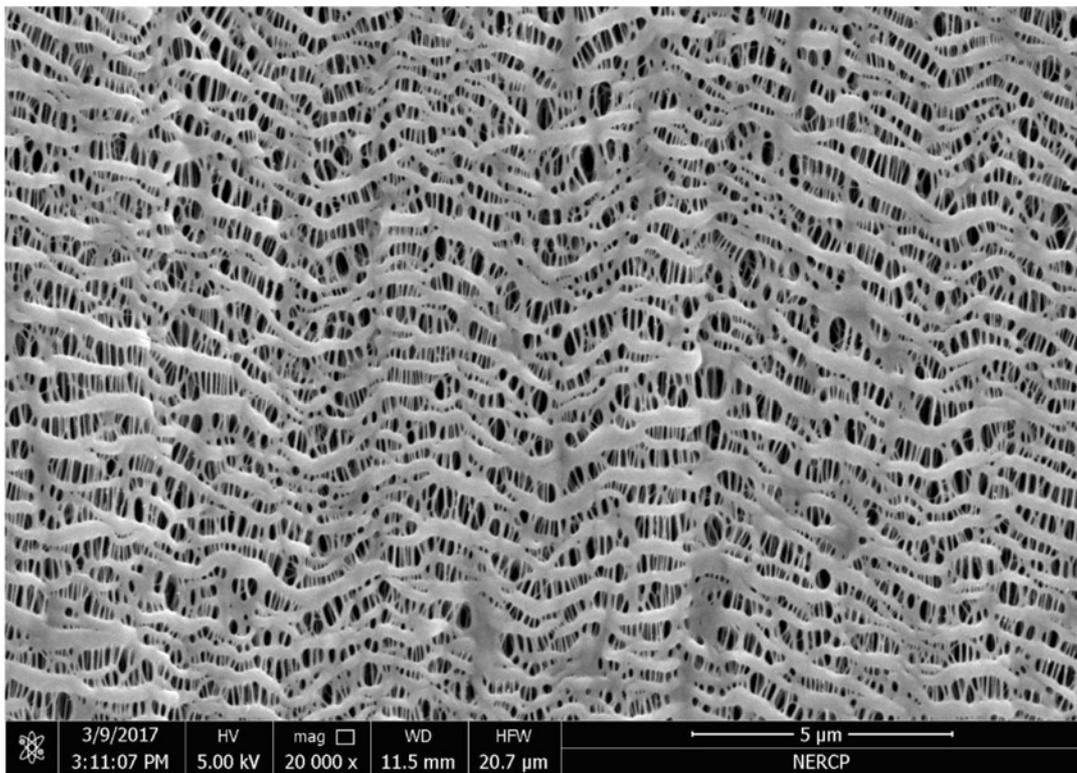


图4

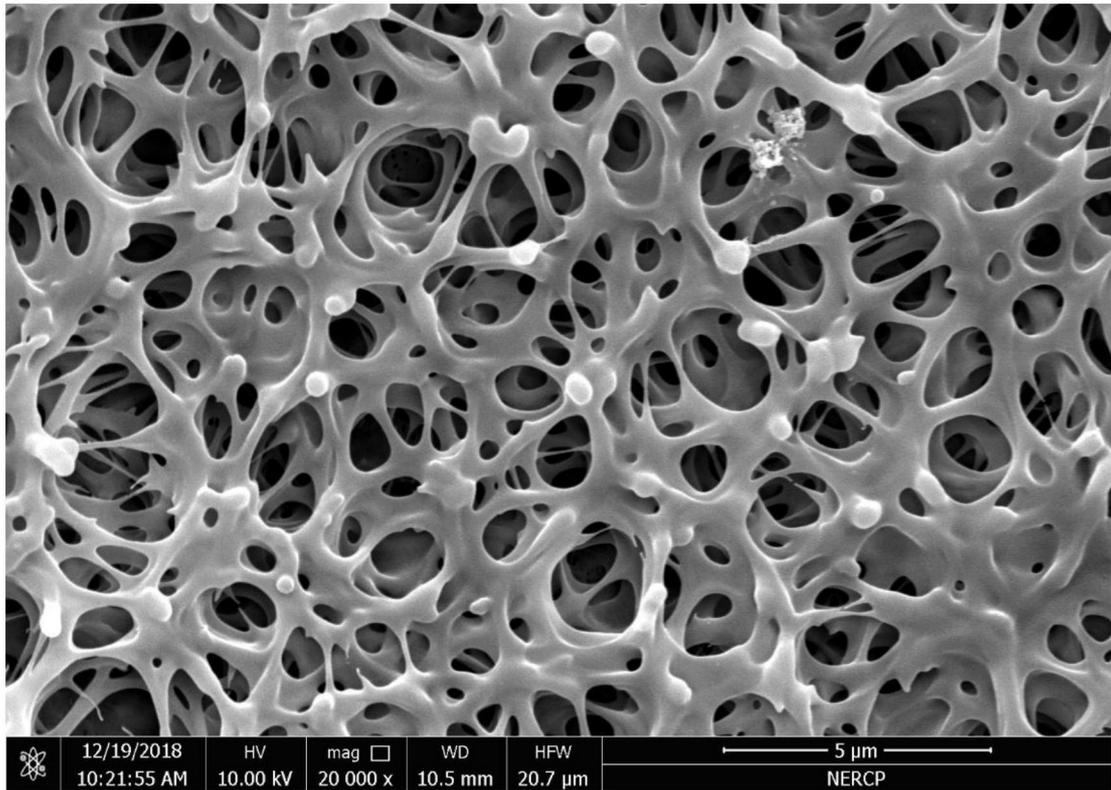


图5

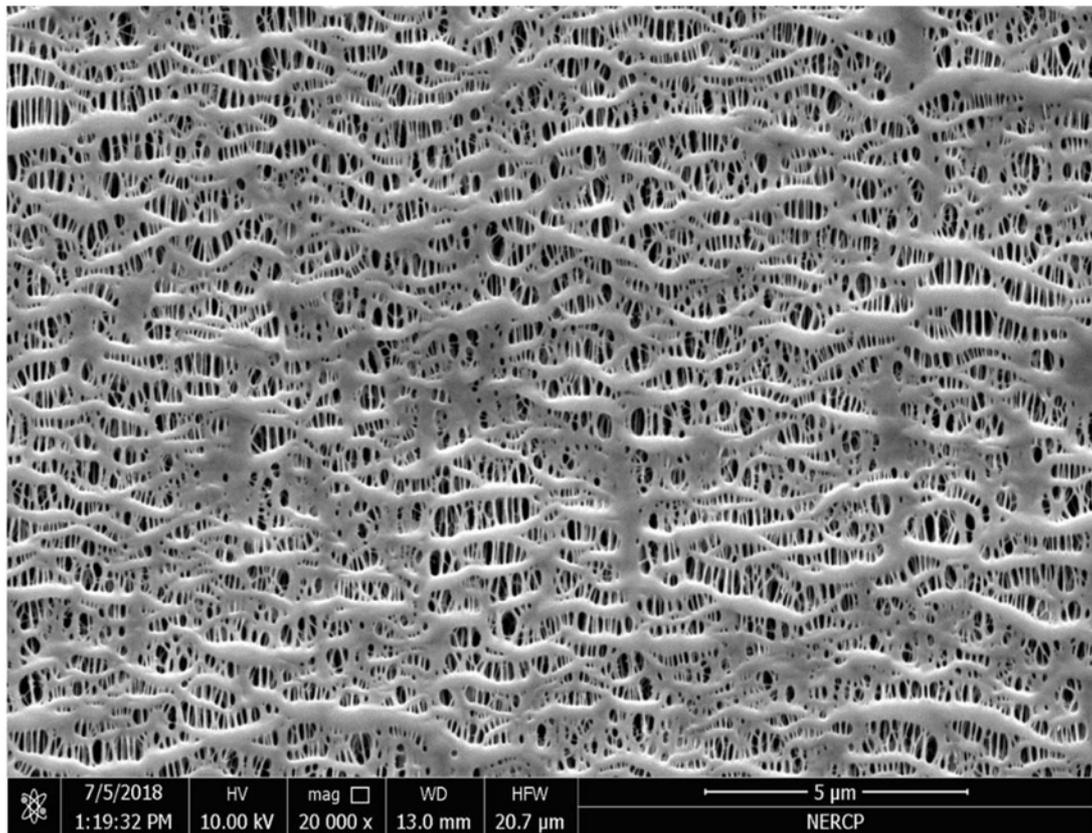


图6

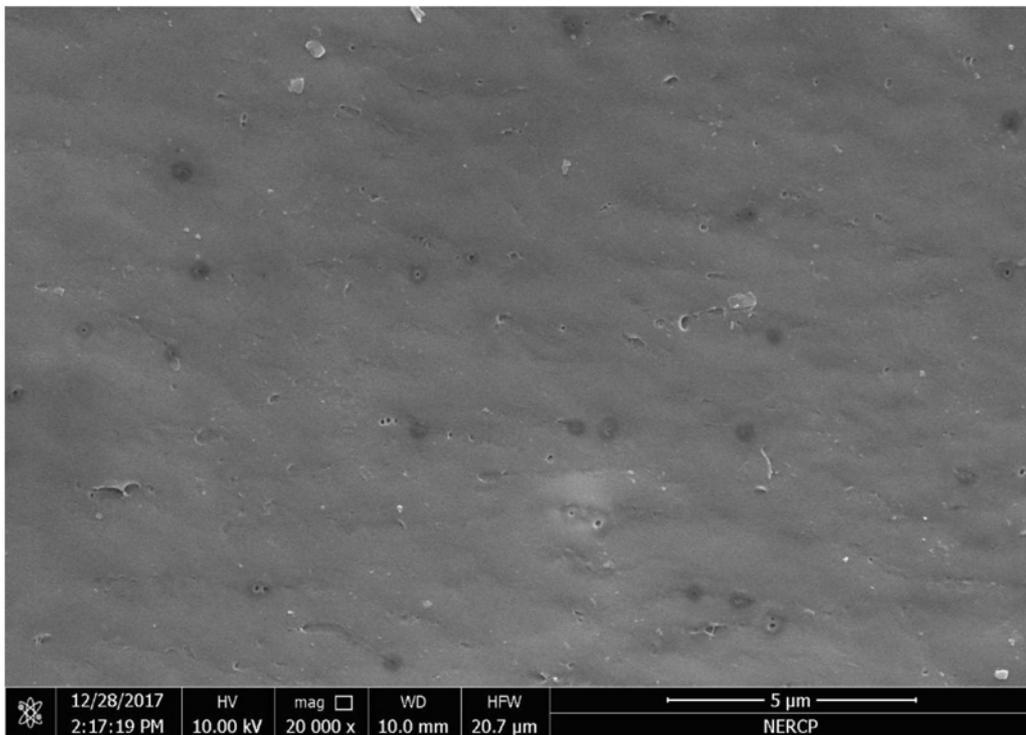


图7

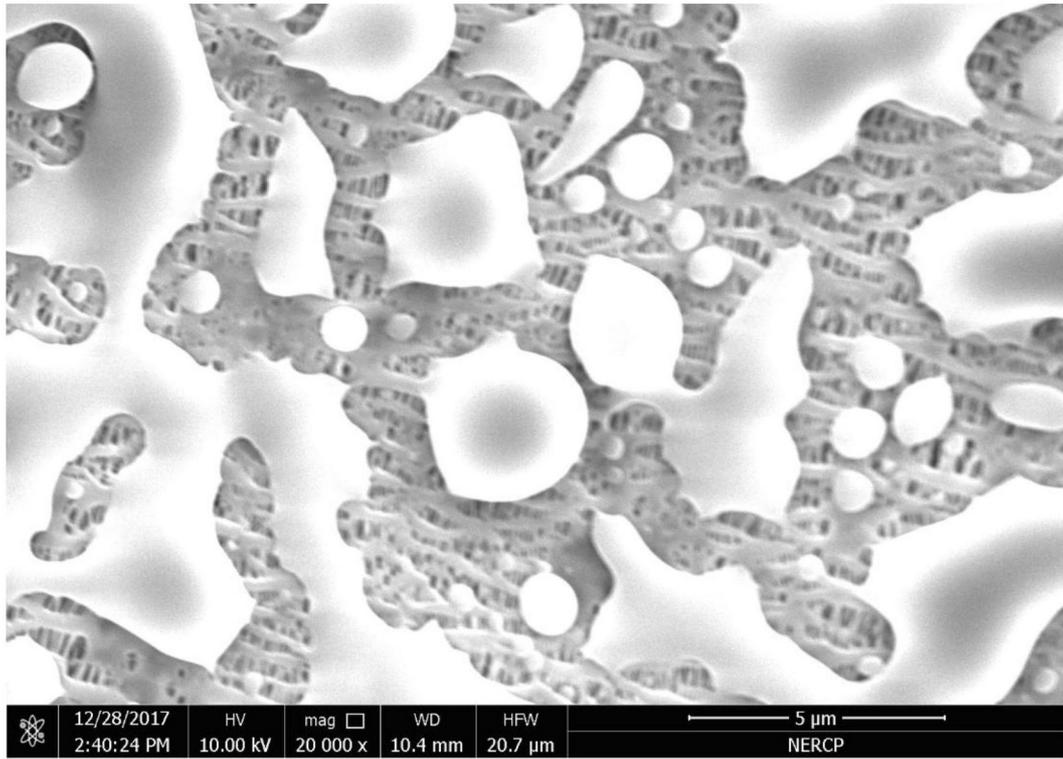


图8