



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104740887 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201410431298. 1

D01F 6/48(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 08. 28

D01F 1/10(2006. 01)

(30) 优先权数据

102148631 2013. 12. 27 TW

(71) 申请人 财团法人工业技术研究院

地址 中国台湾新竹县竹东镇中兴路四段
195 号

(72) 发明人 黄盟舜 何佳桦 苏育央 洪仁阳
梁德明 杨翠容

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理
有限公司 11006

代理人 梁挥 常大军

(51) Int. Cl.

B01D 1/22(2006. 01)

B32B 27/02(2006. 01)

B32B 27/18(2006. 01)

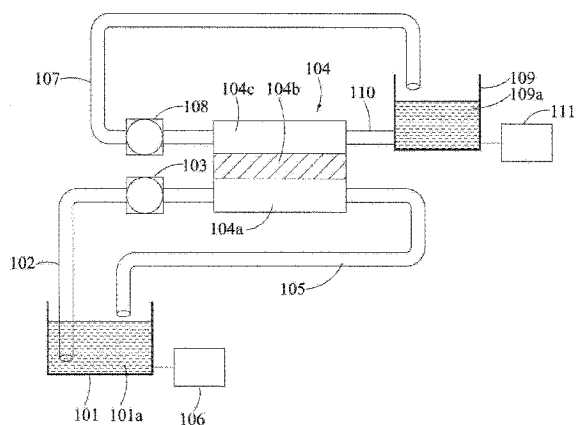
权利要求书2页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

低导热薄膜、其制法及具有该薄膜的薄膜蒸馏装置

(57) 摘要

一种低导热薄膜、其制法及具有该薄膜的薄膜蒸馏装置,制造低导热薄膜的方法,包括提供经改质且具有疏水性的多个中孔洞粒子;以及将该经改质的多个中孔洞粒子混合于具有聚合物的溶液中,以得到电纺溶液,并静电纺丝该电纺溶液以得到该低导热薄膜。本发明还提供一种低导热薄膜及具有该薄膜的薄膜蒸馏装置。本发明通过将经改质的疏水性中孔洞粒子导入所配置的电纺溶液中,以静电纺丝技术制作薄膜蒸馏用的低导热型纳米纤维分离薄膜,可降低温度极化现象,提升薄膜的特性保温值。



1. 一种低导热薄膜的制法,其特征在于,包括:
提供经改质且具有疏水性的多个中孔洞粒子;以及
将该经改质的多个中孔洞粒子混合于具有聚合物的溶液中,以得到电纺溶液,并静电纺丝该电纺溶液以得到该低导热薄膜。
2. 如权利要求1的低导热薄膜的制法,其特征在于,该经改质的中孔洞粒子的材质为二氧化硅、活性碳、碳黑、纳米碳管、或石墨烯。
3. 如权利要求1的低导热薄膜的制法,其特征在于,该经改质的中孔洞粒子的孔径为2至5nm,粒径为0.3至4 μ m、孔隙率为45%至80%。
4. 如权利要求1的低导热薄膜的制法,包括制备该经改质的多个中孔洞粒子,其特征在于,该制备方法包括:
将具有疏水基团的前体分散于含表面活性剂的溶液中,以进行自组装反应;以及
移除该表面活性剂,以得到表面与孔洞内表面中嫁接有该疏水基团的该经改质的中孔洞粒子。
5. 如权利要求1的低导热薄膜的制法,其特征在于,包括制备该经改质的多个中孔洞粒子,且该制备方法利用接枝法将疏水基团嫁接至中孔洞粒子的表面与孔洞内表面中。
6. 如权利要求4或5的低导热薄膜的制法,其特征在于,该疏水基团为C₁-C₁₀烷基、乙烯基、丙烯基、或苯基。
7. 如权利要求1的低导热薄膜的制法,其特征在于,该经改质的多个中孔洞粒子的混合量占该电纺溶液的1至50wt%。
8. 如权利要求1的低导热薄膜的制法,其特征在于,该聚合物选自PP、PTFE、PVDF及聚二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-co-HFP)所组成组的至少一种。
9. 一种低导热薄膜,其特征在于,包括:
多个层聚合物纤维层,各该聚合物纤维层包括多个聚合物纤维;以及
经改质的多个中孔洞粒子,位于各聚合物纤维层层间、至少一聚合物纤维中、或该聚合物纤维层中的多个聚合物纤维之间,且该低导热薄膜中的经改质的中孔洞粒子含量为1至50wt%。
10. 如权利要求9的低导热薄膜,其特征在于,该聚合物纤维选自PP、PTFE、PVDF及聚二氟乙烯-六氟丙烯所组成组的至少一种。
11. 如权利要求9的低导热薄膜,其特征在于,该经改质的中孔洞粒子的材质为二氧化硅、活性碳、碳黑、纳米碳管、或石墨烯。
12. 如权利要求9的低导热薄膜,其特征在于,该经改质的中孔洞粒子的孔径为2至5nm,粒径为0.3至4 μ m、孔隙率为45%至80%。
13. 如权利要求9的低导热薄膜,其特征在于,该经改质的中孔洞粒子具有疏水基团,且该疏水基团为C₁-C₁₀烷基、乙烯基、丙烯基、或苯基。
14. 如权利要求9的低导热薄膜,其特征在于,具有尺寸为0.05至1 μ m的多个孔洞,且该低导热薄膜的孔隙率为40%至81%,接触角大于或等于120度至140度,特性保温值为0.09 $^{\circ}$ C $\cdot$ m²/W至0.12 $^{\circ}$ C $\cdot$ m²/W。
15. 如权利要求9的低导热薄膜,其特征在于,厚度为30至90 μ m。
16. 如权利要求9的低导热薄膜,其特征在于,该聚合物纤维的直径为200至230nm。

17. 如权利要求 9 的低导热薄膜,其特征在于,还包括支撑材,其形成于该低导热薄膜的一侧表面。

18. 一种薄膜蒸馏装置,其特征在于,包括:

容槽;以及

如权利要求 9 所述的低导热薄膜,其设于该容槽中,以分隔出高温室和低温室,其中,该高温室供注入待处理水,该低温室接收自该低导热薄膜产出的渗透水。

19. 如权利要求 18 的薄膜蒸馏装置,其特征在于,还包括热交换器,以维持该待处理水的温度及其与该渗透水的温差。

20. 如权利要求 18 的薄膜蒸馏装置,其特征在于,还包括另一热交换器,以冷凝该渗透水。

低导热薄膜、其制法及具有该薄膜的薄膜蒸馏装置

技术领域

[0001] 本发明涉及薄膜蒸馏技术领域,尤其涉及一种低导热薄膜、其制法及具有该薄膜的薄膜蒸馏装置。

背景技术

[0002] 薄膜蒸馏在水回收再利用方面目前尚需克服薄膜通量尚低的问题,而温度极化现象是造成通量衰减的重要因素。目前针对薄膜蒸馏系统中,由于热损失所造成的温度极化现象,是以增加扫流(crossflow)速度与模块设计等方式进行极化改善,但同时会增加设备投资成本及能耗等问题。

[0003] 因此,为改善温度极化对系统造成的影响,实有必要开发其他方式,以解决此种问题,提升薄膜蒸馏技术的竞争力。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种低导热薄膜、其制法及具有该薄膜的薄膜蒸馏装置,将经改质的疏水性中孔洞粒子导入所配置的电纺溶液中,以静电纺丝技术制作薄膜蒸馏用的低导热型纳米纤维分离薄膜,可降低温度极化现象,提升薄膜的特性保温值。

[0005] 本发明提供一种低导热薄膜制造方法,包括提供经改质且具有疏水性的多个中孔洞粒子;以及将该经改质的多个中孔洞粒子混合于具有聚合物的溶液中,以得到电纺溶液,并静电纺丝该电纺溶液以得到该低导热薄膜。

[0006] 根据前述的制法,本发明还提供一种低导热薄膜,包括多个层聚合物纤维层,各该聚合物纤维层包括多个聚合物纤维;以及经改质的多个中孔洞粒子,位于各该聚合物纤维层层间、至少一聚合物纤维中、或该聚合物纤维层中的多个聚合物纤维之间,且该低导热薄膜中的经改质的中孔洞粒子含量为 1 至 50wt%。

[0007] 于另一具体实施例中,本发明提供一种薄膜蒸馏装置,包括容槽;以及本发明的低导热薄膜,设于该容槽中,以分隔出高温室和低温室,其中,该高温室供注入待处理水,该低温室接收自该低导热薄膜产出的渗透水。

[0008] 由上可知,本发明通过将经改质的疏水性中孔洞粒子导入所配置的电纺溶液中,以静电纺丝技术制作薄膜蒸馏用的低导热型纳米纤维分离薄膜,可降低温度极化现象,提升薄膜的特性保温值。

[0009] 以下结合附图和具体实施例对本发明进行详细描述,但不作为对本发明的限定。

附图说明

[0010] 图 1 为显示薄膜蒸馏装置的示意图;

[0011] 图 2 为显示中孔洞粒子的 SEM 图;

[0012] 图 3 为显示中孔洞粒子的 TEM 图;

[0013] 图 4 为显示未添加经改质的中孔洞粒子的薄膜;

- [0014] 图 5 为显示添加 1wt% 经改质的多个中孔洞粒子的低导热薄膜；
- [0015] 图 6 为显示添加 10wt% 经改质的多个中孔洞粒子的低导热薄膜；
- [0016] 图 7 为显示添加 50wt% 经改质的多个中孔洞粒子的低导热薄膜；以及
- [0017] 图 8 为显示中孔洞粒子不同添加量的低导热薄膜通量图。
- [0018] 其中，附图标记
- [0019] 101 供水槽
- [0020] 101a 待处理水
- [0021] 102、105、107、110 管路
- [0022] 103、108 泵
- [0023] 104 容槽
- [0024] 104a 高温室
- [0025] 104b 低导热薄膜
- [0026] 104c 低温室
- [0027] 106、111 热交换器
- [0028] 109 储水槽
- [0029] 109a 渗透水

具体实施方式

[0030] 以下通过特定的具体实施例说明实施方式，该领域技术人员可由本说明书所揭示的内容轻易地了解本发明的其他优点及功效。

[0031] 本发明提供一种低导热薄膜制造方法，包括提供中孔洞粒子，经改质而使其具有疏水性；以及将该经改质的中孔洞粒子混合于具有聚合物的溶液中，以得到电纺溶液，并静电纺丝该电纺溶液以得到该低导热薄膜。

[0032] 本发明中孔洞粒子的制造方法并无特别限制，其可使用传统的溶胶凝胶法 (sol-gel) 制备，例如，将前体分散于含表面活性剂的溶液中，以进行自组装反应；以及移除该表面活性剂。

[0033] 于一具体实施例中，该中孔洞粒子以溶胶凝胶法 (sol-gel) 制备时，可利用表面活性剂所形成的胶束 (micelle) 与无机前体，例如经稀释的二氧化硅前体 (dilute silica precursor) 进行自组装 (self assembly) 反应，再将表面活性剂去除而成，所得到的该中孔洞粒子的孔径约 2 至 5nm，粒径约 0.3 至 4 μm 、孔隙率约 45% 至 80%。此外，中孔洞粒子的孔径若过大，则粒子强度不足易碎裂。中孔洞粒子的粒径若过大，则纺丝时易阻塞针孔，而且易导致所制得的低导热薄膜孔洞太大，处理效能降低。

[0034] 具体而言，无机的前体可为偏铝酸钠 (sodium aluminate)、四甲基硅酸铵 (tetramethyl ammonium silicate) 或二氧化硅。至于表面活性剂的实例，如以不带电荷的胺类表面活性剂如 Pluronic P123 当模板，是在酸性条件下所形成的胶束，经使无机前体随着模板进行反应成形，再将表面活性剂去除，便可形成中孔洞粒子，所得粒径 $\geq 1 \mu\text{m}$ 。或者，以带正电性四极铵盐如十六烷基三甲基溴化铵 (CTABr) 当模板，在碱性条件下与带正电荷硅氧原子经由氢键的作用力下合成形成的胶束进行自组装反应 (self assembly)，再将表面活性剂去除而形成中孔洞粒子。

[0035] 于另一具体实施例中,该经改质的中孔洞粒子的材质可为活性碳、碳黑、纳米碳管、或石墨烯。

[0036] 于改质该中孔洞粒子使具疏水性的制备中,可利用共聚合法或接枝法将疏水基团嫁接至中孔洞粒子的表面与孔洞内表面中,其中,该疏水基团可为 C_1-C_{10} 烷基、乙烯基、丙烯基、或苯基。

[0037] 共聚合法的制备方法包括:将具有疏水基团的前体分散于含表面活性剂的溶液中,以进行自组装反应,其中,前体可为多个种类,但至少一种的前体具有疏水基团;以及移除该表面活性剂,以得到表面与孔洞内表面中嫁接有该疏水基团的经改质的中孔洞粒子。

[0038] 举例而言,将中孔洞粒子赋予官能化,导入如乙烯基等烯基的疏水性官能团可以共聚法化学反应进行,例如将四乙氧基硅烷 (TEOS) 与乙烯基三乙氧基硅烷 (TEVS) 作为无机前体,在碱性下以 CTABr 当模板,在常温下经自组装后,并以乙醇/水萃取方式移除模板,过滤干燥后得到表面具乙烯基基团的疏水性中孔洞粒子。

[0039] 例如甲基或其他烷基的疏水性官能基基团的导入是以接枝方式进行,例如将中孔洞粒子置入六甲基二硅氮烷 (HMDS)/甲苯溶液中,于 100°C 下反应一小时后,过滤干燥得到含甲基基团的疏水性中孔洞粒子。

[0040] 官能基的验证可由傅立叶转换红外光谱仪 (FTIR) 确认,热重分析仪 (TGA) 可计算出含有官能基的百分比率。另外,含疏水性中孔洞粒子的验证可由有机/水溶液做分层与否确认。疏水性中孔洞粒子会存在于上层有机相中。

[0041] 在前述静电纺丝的步骤中,经改质的中孔洞粒子的混合量占该电纺溶液的 1 至 50wt%,以提升薄膜的特性保温值。另外,所使用的该聚合物可选自 PP、PTFE、PVDF 及聚二氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-co-HFP) 所组成组的至少一种。

[0042] 根据前述的制法,本发明还提供一种低导热薄膜,包括多个层聚合物纤维层,各该聚合物纤维层包括多个聚合物纤维;以及经改质的多个中孔洞粒子,该经改质的多个中孔洞粒子可能位于各该聚合物纤维层层间、至少一聚合物纤维中、或该聚合物纤维层中的多个聚合物纤维的间,且该低导热薄膜中的该经改质的中孔洞粒子含量约 1 至 50wt%。

[0043] 于一具体实施例中,该聚合物纤维可选自 PP、PTFE、PVDF 及聚二氟乙烯-六氟丙烯所组成组的至少一种。

[0044] 通常,该经改质的中孔洞粒子的材质主要可为二氧化硅、活性碳、碳黑、纳米碳管、或石墨烯。该中孔洞粒子的孔径约 2 至 5nm,粒径约 0.3 至 $4\mu\text{m}$ 、孔隙率约 45%至 80%。

[0045] 于一实施例中,该经改质的中孔洞粒子具有疏水基团,且该疏水基团可为 C_1-C_{10} 烷基、乙烯基、丙烯基、或苯基。

[0046] 又,于本发明的低导热薄膜中,其具有尺寸约 0.05 至 $1\mu\text{m}$ 的多个孔洞,且该低导热薄膜的孔隙率约 40%至 81%,接触角约 120 度至 140 度,特性保温值约 0.09 至 $0.12^{\circ}\text{C}\cdot\text{m}^2/\text{W}$ 。

[0047] 于一具体实施例中,通过静电纺丝的低导热薄膜,其厚度约 30 至 $90\mu\text{m}$ 。又,该聚合物纤维的直径约 200 至 230nm。

[0048] 于另一具体实施例中,该低导热薄膜还包括支撑材,其形成于该低导热薄膜的一侧表面,以适用于薄膜蒸馏装置。

[0049] 本发明还提供一种薄膜蒸馏装置,如图 1 所示,包括容槽 104;以及本发明的低导

热薄膜 104b, 设于该容槽 104 中, 以分隔出高温室 104a 和低温室 104c, 其中, 该高温室 104a 供注入待处理水 101a, 该低温室 104c 接收自该低导热薄膜 104b 产出的渗透水 109a。

[0050] 于另一具体实施例中, 该薄膜蒸馏装置还包括热交换器 106, 以维持该待处理水 101a 的温度及其与该渗透水 109a 的温差。于又一具体实施例中, 还可包括另一热交换器 111, 以冷凝该渗透水 109a。

[0051] 于一具体实施例中, 该待处理水 101a 通过泵 103 抽取, 经由管路 102 流入该容槽 104 中的该高温室 104a, 而管路 105 亦可将部分高温室 104a 的待处理水 101a 送回供水槽 101。该容槽 104 中所产生的水蒸气通过该低导热薄膜 104b 进入该低温室 104c, 再于该低温室 104c 冷凝该渗透水 109a, 通过泵 108 抽取经由管路 107 流入储水槽 109 中, 而管路 110 亦可将储水槽 109 中的水体送回该容槽 104 的低温室 104c。

[0052] 实施例

[0053] 中孔洞粒子的制备

[0054] 使用传统的溶胶凝胶法 (sol-gel) 制备, 包含混合无机的前体四甲基硅酸铵 (1 mmole, Aldrich) 及作为模板的十六烷基三甲基溴化铵 (CTABr, 0.125 mmole, Aldrich), 在碱性条件下 (含 NaOH, 0.3 mmole 及水 1197 mmole) 进行自组装反应 (self assembly), 再将模板去除而形成中孔洞粒子。根据图 2 的 SEM 图及图 3 的 TEM 图所示, 该中孔洞粒子的粒径主要介于约 0.3 至 4 μm , 孔径约 2 至 5 nm。

[0055] 疏水性中孔洞粒子的制备

[0056] 根据前述疏水性中孔洞粒子的制法, 将不同的化学官能基嫁接至孔洞中, 进行疏水性官能化改质, 制备疏水性中孔洞粒子。

[0057] 导入乙烯基基团的实例中, 将四乙氧基硅烷 (TEOS, 0.75 mmole, Aldrich) 与乙烯基三乙氧基硅烷 (TEVS, 0.25 mmole, Aldrich) 作为无机前体, 在 PH 介于 10 至 12 下以 CTABr (0.3 mmole) 当模板, 在常温下经自组装后, 并以乙醇 / 水萃取方式移除模板, 过滤干燥后得到表面具乙烯基基团的疏水性中孔洞粒子。

[0058] 导入甲基基团的实例中, 将前述实例中的中孔洞粒子 (1g) 置入六甲基二硅氮烷 (HMDS) / 甲苯溶液中 (100ml, 体积比例为 2/1), 于 100°C 下反应一小时后, 过滤干燥得到含甲基基团的疏水性中孔洞粒子。

[0059] 经由共聚合得到疏水性官能基 $-\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, 由 FTIR 光谱图可在 1680-1610 cm^{-1} 观察到弱波峰。而以接枝法得到末端含 $-\text{CH}_3$ 官能基的该经改质的中孔洞粒子, 在 FTIR 图谱上可观察 1455 与 1378 cm^{-1} 的 C-H 弯曲振动信号。

[0060] 低导热薄膜的制备

[0061] 实施例 1

[0062] 将以 $-\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ 化学官能基改质的多个中孔洞粒子导入以聚二氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-co-HFP) 为原料及二甲基甲酰胺 (Dimethylformamide, DMF) 为溶剂所配置的电纺溶液中, 添加 1wt% 的经改质的多个中孔洞粒子, 再以静电纺丝技术制备低导热薄膜。

[0063] 实施例 2 至 4

[0064] 实施例 2 至 4 为根据实施例 1 的步骤, 分别添加占 10wt%、20wt%、50wt% 的经改质的多个中孔洞粒子, 再以静电纺丝技术制备低导热薄膜。

[0065] 比较例 1

[0066] 于聚二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-co-HFP)为原料及二甲基甲酰胺(Dimethylformamide, DMF)为溶剂所配置的电纺溶液中,不添加多个该经改质的中孔洞粒子,进行静电纺丝技术制备低导热薄膜,组成如表1所示,且各该低导热薄膜的SEM照片如图4至图7所示。

[0067] 表1

[0068]

	中孔洞 粒子添 加量	聚合物 纤维直 径(nm)	低导热 薄膜厚 度(μm)	低导热 薄膜孔 隙率(%)	低导热 薄膜孔 径(μm)	低导热 薄膜的 孔洞接 触角(度)	低导热 薄膜的 特性保 温值($^{\circ}\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{W}$)
实施例1	1wt%	225	40	73	0.41	126	0.10
实施例2	10wt%	228	50	74	0.42	128	0.10
实施例3	20wt%	217	58	75	0.43	134	0.11
实施例4	50wt%	230	90	81	0.62	134	0.12
比较例1	未添加	200	30	72	0.37	126	0.09

[0069] 测试

[0070] 本测试例所使用的薄膜蒸馏系统条件包括:高温进水端与低温产水端分别为配制的 $3,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ NaCl 水溶液与去离子水,两侧以薄膜隔开,低温产水端与高温进水端水温分别为 30°C 与 70°C 及 $1.1 \times 10^{-2} \text{m}/\text{sec}$ 的扫流速度。由图8所示的数据得知,当经改质的多个中孔洞粒子添加量由 0wt% 增加至 50wt% 时,系统的通量由 8.1LMH 上升约 1.5 倍至 11.31LMH。

[0071] 由于未添加经改质的中孔洞粒子与添加 50wt% 经改质的多个中孔洞粒子的低导热薄膜分别以 ASTM D1518-1985 试验方法测得其特性保温值分别为 0.09 与 $0.12^{\circ}\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{W}$, 显示控制并降低薄膜材料的导热性质将有效提升薄膜蒸馏系统效能。另外,以本发明低导热薄膜进行测试,产水端电导率皆小于 $3 \mu\text{S}/\text{cm}$, 脱盐率达 99.9%, 据此可知,本发明的低导热薄膜除提升通量外,仍能维持优异的脱盐率。

[0072] 当然,本发明还可有其他多种实施例,在不背离本发明精神及其实质的情况下,熟悉本领域的技术人员当可根据本发明作出各种相应的改变和变形,但这些相应的改变和变形都应属于本发明所附的权利要求的保护范围。

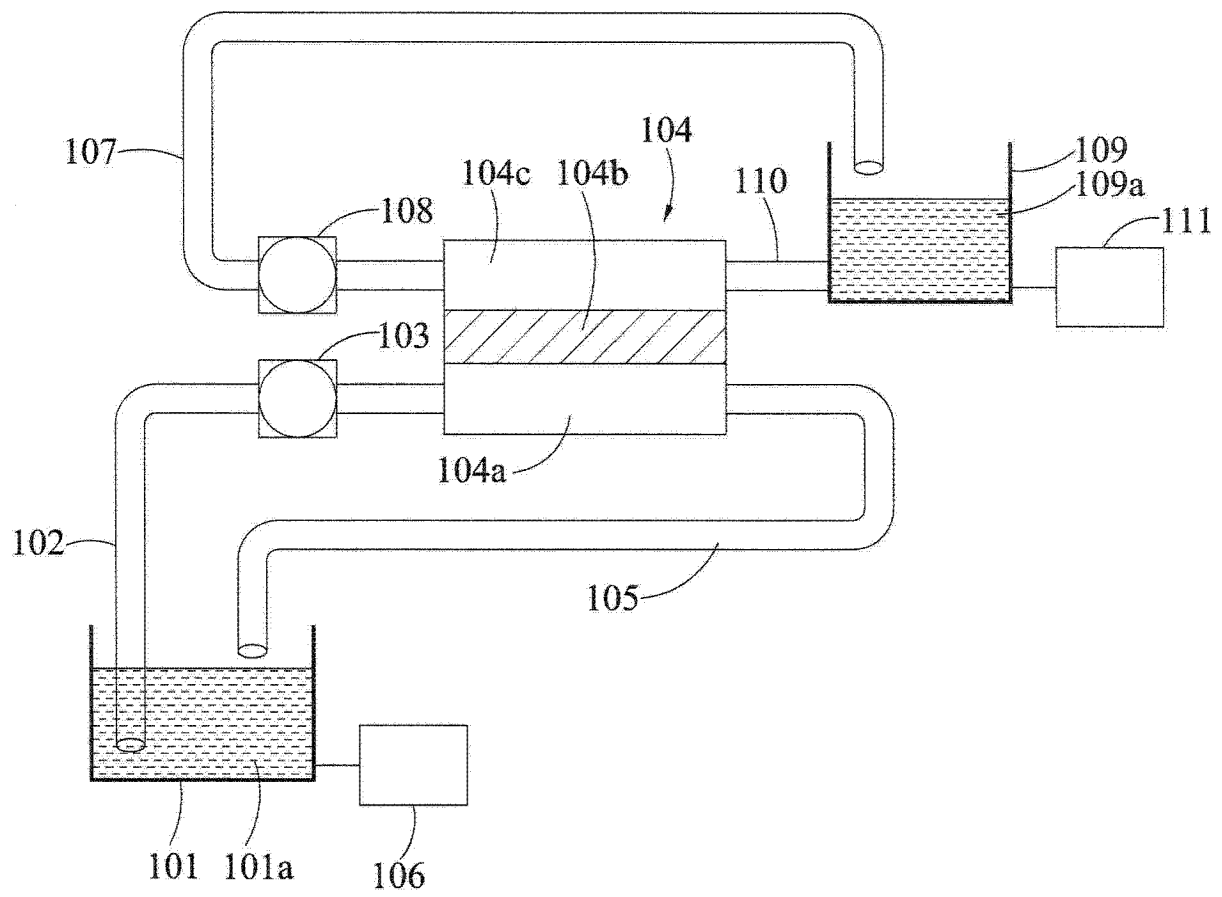


图 1

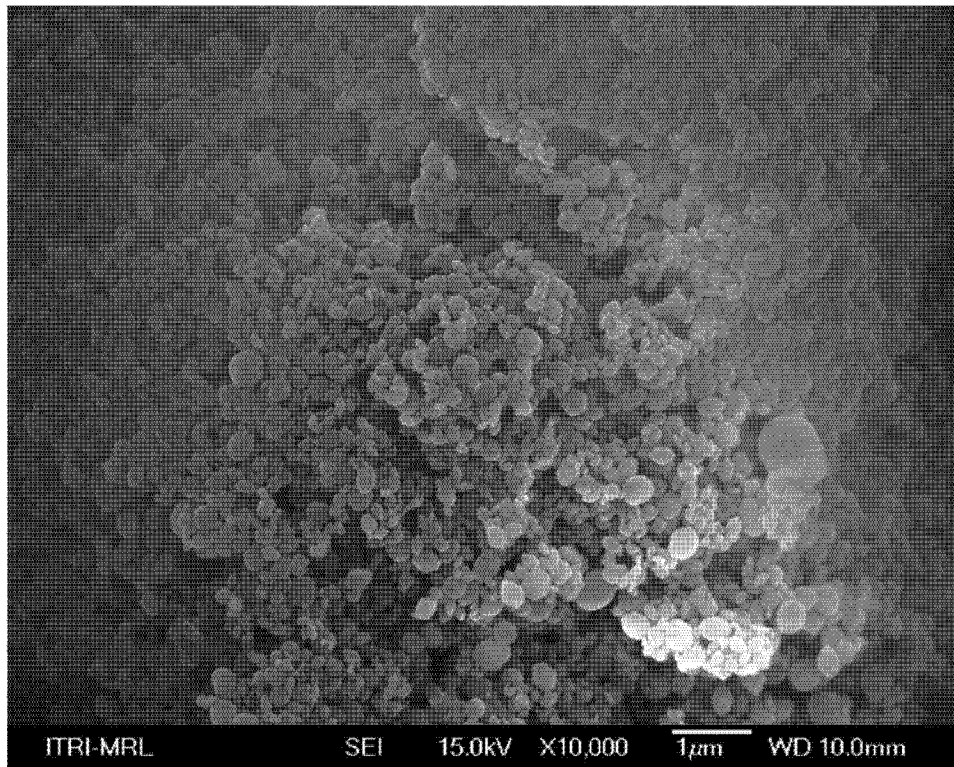


图 2

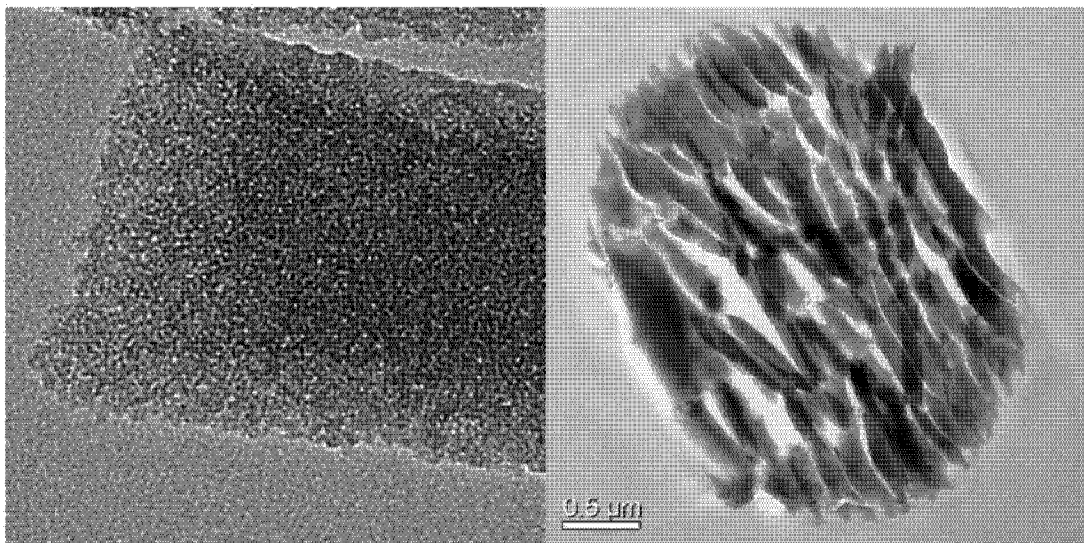


图 3

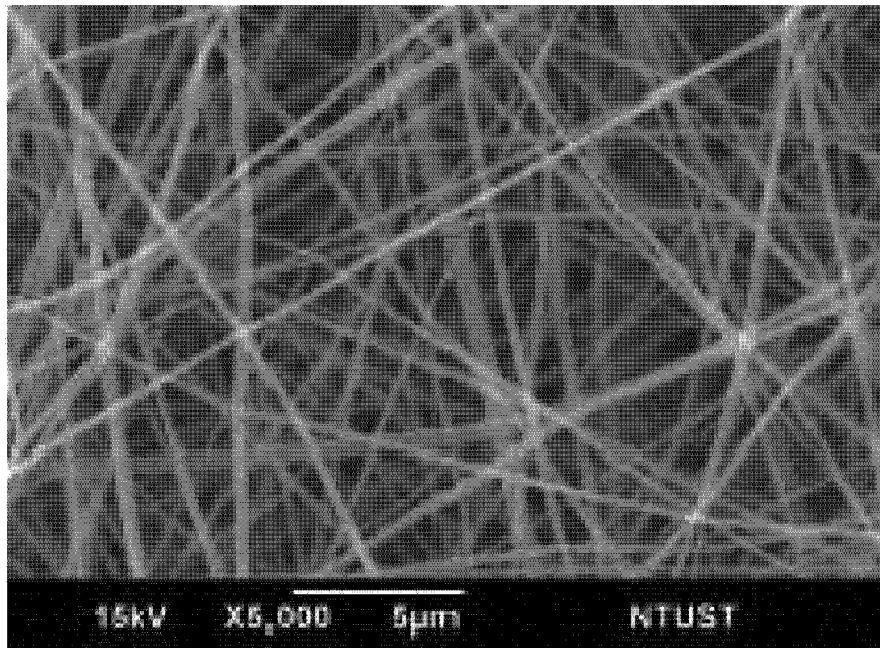


图 4

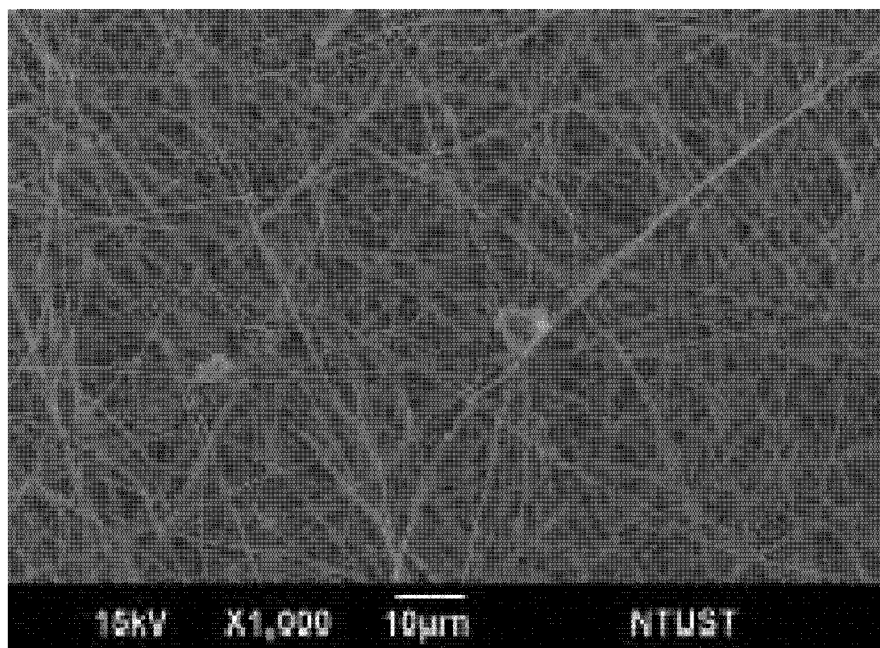


图 5

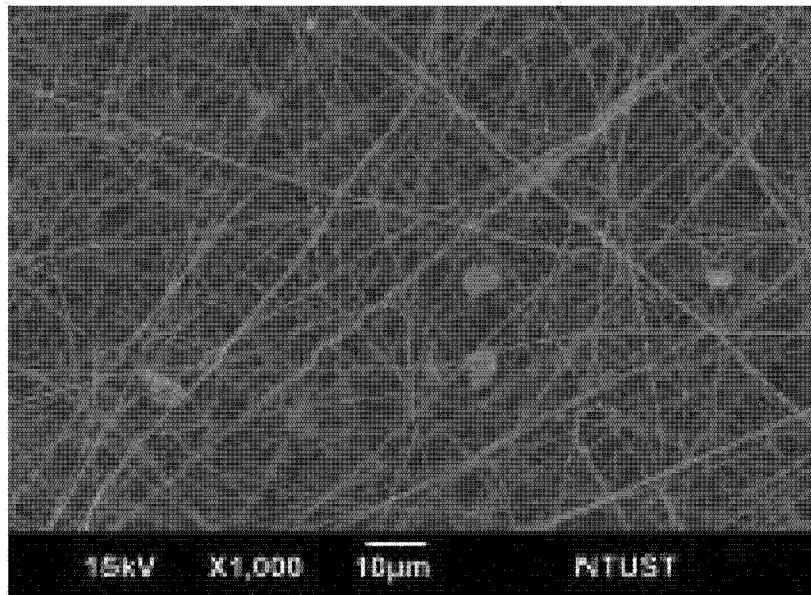


图 6

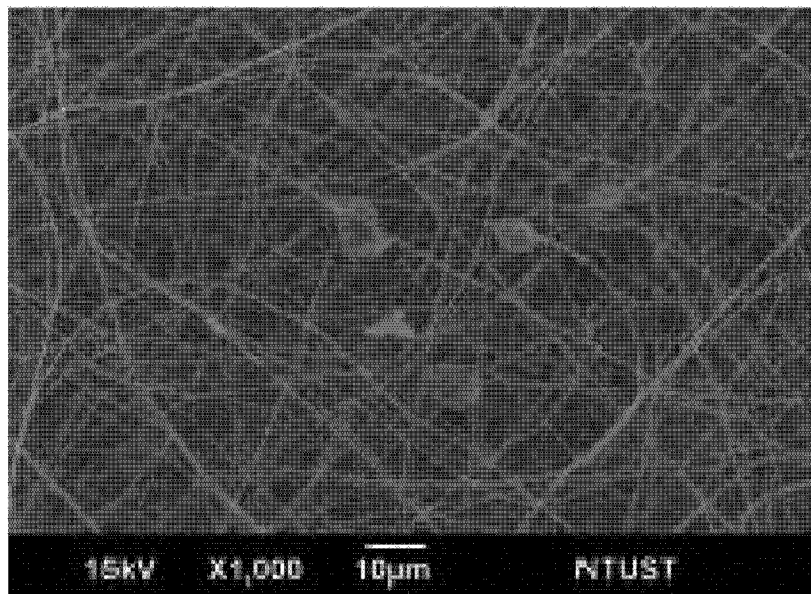


图 7

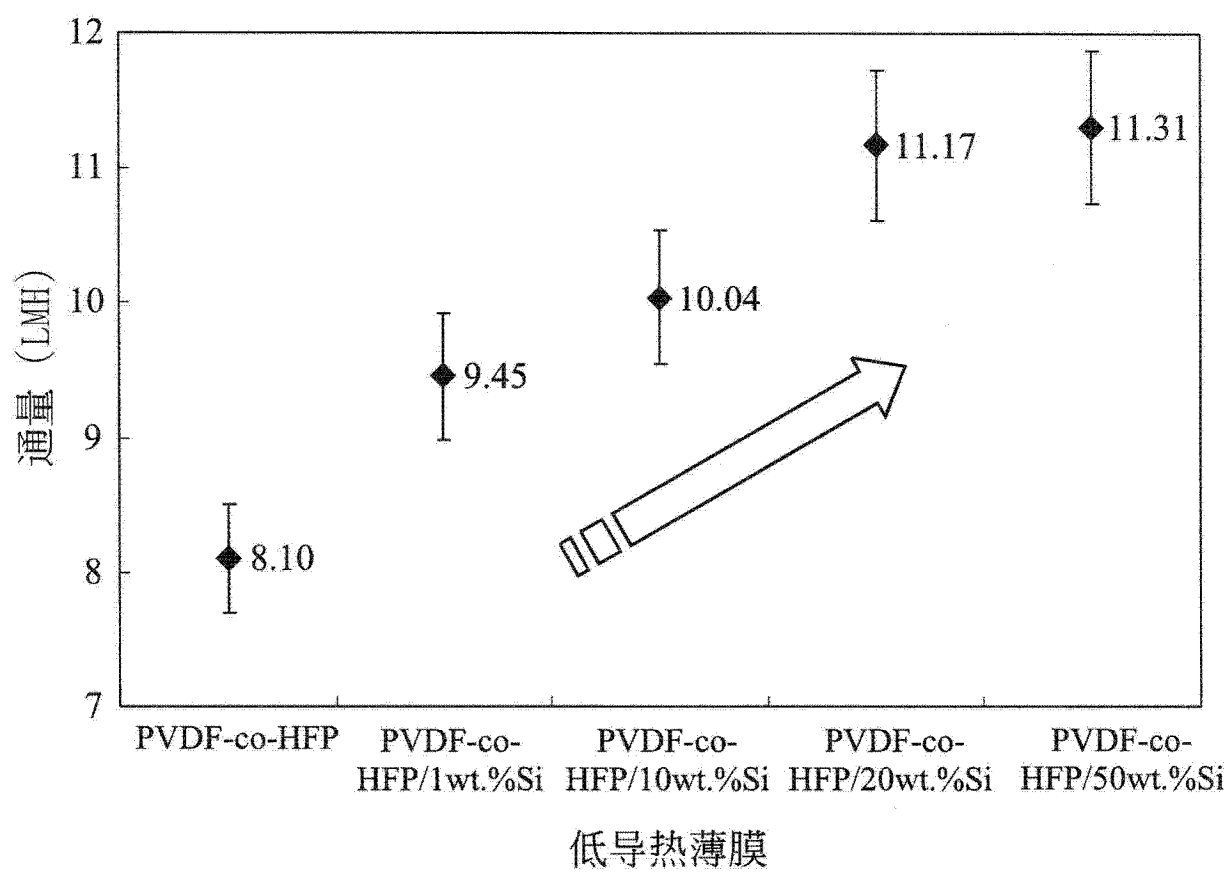


图 8