

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 11 月 28 日 (28.11.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/239647 A1

(51) 国际专利分类号:

B01D 17/02 (2006.01) **B01D 71/04** (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) **B01D 71/48** (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) **B01D 61/10** (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01) **B01D 71/08** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/141755

(22) 国际申请日: 2023 年 12 月 26 日 (26.12.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202310574933.0 2023年5月22日 (22.05.2023) CN

(71) 申请人: 江南大学 (JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/ CN]; 中国江苏省无锡市宜兴市新庄街道太湖大道江南大学东氪校区, Jiangsu 214000 (CN)。

(72) 发明人: 董亮亮 (DONG, Liangliang); 中国江苏省无锡市宜兴市新庄街道太湖大道江南大学东氪校区, Jiangsu 214000 (CN)。汪杨杨 (WANG, Yangyang); 中国江苏省无锡市宜兴市新庄街道太湖大道江南大学东氪校区, Jiangsu 214000 (CN)。董飞飞 (DONG, Feifei); 中国江苏省无锡市宜兴市新庄街道太湖大道江南大学东氪校区, Jiangsu 214000 (CN)。朱博 (ZHU, Bo); 中国江苏省无锡市宜兴市新庄街道太湖大道江南大学东氪校区, Jiangsu 214000 (CN)。白云翔 (BAI, Yunxiang); 中国江苏省无锡市宜兴市新庄街道太湖大道江南大学

(54) **Title:** CO₂-PHOTOTHERMAL DUAL-RESPONSIVE NANO-EMULSION SEPARATION MEMBRANE, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜及其制备方法及其应用

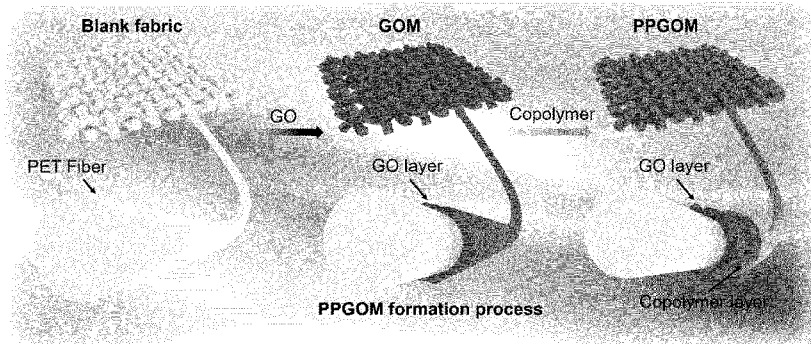


图 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to the technical field of chemical separation. Disclosed is a CO₂-photothermal dual-responsive nano-emulsion separation membrane. The nano-emulsion separation membrane is woven from fibers having a three-layer structure, and comprises a fiber as a core, a photothermal conversion functional coating as a middle layer, and a CO₂ responsive functional coating as an outer layer; the photothermal conversion functional coating is prepared from a carbon-based nano material and polyvinyl alcohol; the CO₂ responsive functional coating is obtained by a free radical polymerization reaction of a CO₂ responsive monomer and a hard monomer; and the separation membrane has a pore size distribution of below 0.1 μ m. The separation membrane has excellent photothermal performance, and the temperature of the surface of the membrane can be greatly increased within 15 seconds under the irradiation of near-infrared light, thereby achieving the transition of the membrane from a protonated state to a deprotonated state within 1 minute.

(57) 摘要: 本发明公开了一种CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜, 涉及化工分离技术领域。所述纳米乳液分离膜具有三层结构的纤维织造而成, 内核为纤维, 中间层为光热转化功能涂层, 外层为CO₂响应功能涂层; 所述光热转化功能涂层是由碳基纳米材料和聚乙烯醇制备得到; 所述CO₂响应功能涂层是由CO₂响应性单体和硬单体自由基聚合反应得到; 所述分离膜孔径分布在0.1 μ m以下。具有优异的光热性能, 在近红外光的照射下可在15s内大幅提高膜表面的温度, 从而在1min内实现膜从质子化到去质子化状态的转变。

东汊校区, Jiangsu 214000 (CN)。张春芳(ZHANG, Chunfang); 中国江苏省无锡市宜兴市新庄街道太湖大道江南大学东汊校区, Jiangsu 214000 (CN)。

(74) 代理人: 无锡承果知识产权代理有限公司(CHENGGUO INTELLECTUAL PRODUCT AGENCY CO., LTD); 中国江苏省无锡市滨湖区锦溪路江南大学科技园南区B栋401, Jiangsu 214000 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

说明书

发明名称: 一种CO₂-光热双重响应型

纳米乳液分离膜及其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于化工分离技术领域，涉及油水分离膜，尤其涉及一种CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜及其制备方法和使用方法。

背景技术

[0002] 频繁的石油泄漏事故以及工业和居民生活污水的大量排放造成严重的环境污染，危害人类健康，因此，开发高效油水分离膜材料成为当前的研究热点之一。刺激响应性分离膜是一类可通过“感知”周围环境变化来自发调控膜的物化性质从而实现对膜通量和选择性的可逆调节的智能分离膜。这种特性使其在实际的油水分离过程中具有灵活性与可控性。相比于传统的刺激源(如，pH、光、热、氧化还原等)，利用CO₂作为刺激源来构筑响应性分离膜具有无可比拟的优势，如无膜污染、不损害膜结构、不存在化学物质积累、响应深度好、循环稳定性高等，是目前响应性分离膜领域的研究热点。然而，现有的CO₂响应型分离膜仅能用于不相溶油水混合物分离，对于各种稳定的乳液体系难以实现高效分离。此外，还存在制膜过程繁琐、效率低下、难以大面积制备等问题。更重要的是CO₂刺激响应聚合物通常是在CO₂存在情况下实现质子化，随后在通入惰性气体的情况下实现去质子化，然而通入惰性气体去质子化的过程耗时严重，这是因为惰性气体在水溶液中的溶解度较低，导致膜表面的去质子化过程缓慢，从而造成膜对惰性气体的响应时间较长(通常在20min以上)，这极大地限制了此类分离膜的工业化应用。

[0003] 发明内容

[0004] 本发明需要解决的技术问题是：提供一种快速去质子化，能实现在疏水/亲油和亲水/水下疏油润湿性之间快速来回切换的纳米乳液分离膜。

- [0005] 本发明的第一个目的在于，提供一种CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜，所述纳米乳液分离膜具有三层结构的纤维织造而成，内核为纤维，中间层为光热转化功能涂层，外层为CO₂响应功能涂层；所述光热转化功能涂层是由碳基纳米材料和聚乙烯醇制备得到；所述CO₂响应功能涂层是由CO₂响应性单体和硬单体自由基聚合反应得到；所述分离膜孔径分布在0.1um以下。
- [0006] 其中光热转化层为亲水材质，暴露在外侧在水环境中容易脱落，因此需要外层的CO₂响应层覆盖以防止其脱落。
- [0007] 在一种实施方式中，所述纤维材料包括PET、涤纶、腈纶、锦纶、氨纶、碳纤维或玻璃；
- [0008] 所述碳基纳米材料包括炭黑、碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯中的一种或多种；
- [0009] 所述CO₂响应性单体包括N，N-二甲基对苯乙烯(DMS_t)、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)或甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEMA)；
- [0010] 所述硬单体包括苯乙烯(ST)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、丙烯酰胺(AM)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、聚乙二醇甲基丙烯酸酯(PEGMA)、甲基丙烯酸-2-乙氧基乙酯(EEMA)。
- [0011] 在一种实施方式中，所述碳基纳米材料和聚乙烯醇的比例为质量比为3:1000-10:1000。
- [0012] 在一种实施方式中，所述碳基纳米材料和聚乙烯醇的比例为质量比为3:1000。
- [0013] 在一种实施方式中，所述CO₂响应性单体和硬单体的比例为摩尔比为1:1-1:2。
- [0014] 在一种实施方式中，所述CO₂响应性单体和硬单体的比例为摩尔比为1:1。
- [0015] 本发明的第二个目的在于提供一种CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜的制备方法，步骤如下：
- [0016] S1、光热转化功能涂料的制备:将7.5-12.5wt%聚乙烯醇和去离子水加入烧瓶中，再加入0.2-0.5mg/ml的碳基纳米材料，在90-110℃油浴锅中加热搅拌30-90min制得光热转化功能涂料；

- [0017] S2、CO₂响应功能涂料的制备：将CO₂响应性单体和一种硬单体通过在四氢呋喃中自由基聚合反应制备CO₂响应聚合物，将制备的CO₂响应聚合物溶于乙醇中制备质量分数5~20wt%的CO₂响应功能涂料；
- [0018] S3、CO₂-光热双重响应纤维的制备：使用浆纱机将S1制备的光热转化功能涂料均匀涂覆在PET纤维表面并在烘箱中70-90℃热处理2-10min得到光热转化功能纤维，再使用浆纱机将S2制备的CO₂响应功能涂料均匀涂覆在光热转化功能纤维表面，并在烘箱中70-90℃热处理2-10min得到CO₂-光热双重响应纤维。
- [0019] S4、CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜的制备：使用织机将S3所制备的CO₂-光热双重响应纤维织造成膜，得到CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜。
- [0020] 在一种实施方式中，步骤S2中所述CO₂响应功能涂料为透明材料，涂料成膜后的透光量为85-92%。
- [0021] 本发明的第三个目的在于提供一种CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜的应用，所述纳米乳液分离膜在CO₂或光热刺激下实现超疏水与超亲水状态的可逆切换。
- [0022] 在一种实施方式中，所述CO₂刺激为将纳米乳液分离膜置于水环境中通CO₂ 5min；所述光热刺激为将纳米乳液分离膜在近红外光源照射下可以在10~20s内，将自身温度提高至120~180℃。
- [0023] 在一种实施方式中，纳米乳液分离膜对油水混合物进行分离时，当混合物类型为油包水纳米乳液时，使用初始状态下的疏水/亲油的膜进行分离；当混合物类型为水包油纳米乳液时，将疏水/亲油的分离膜置于水环境中通入CO₂ 5min转化为亲水/水下疏油的分离膜后，再进行分离；需要再次对油包水纳米乳液进行分离时，将亲水/水下疏油的分离膜置于水环境中使用1.2V 808nm近红外光源照射1min再次转化为疏水/亲油的分离膜后，再进行分离。
- [0024] 在一种实施方式中，所述分离膜在CO₂-光交替刺激下可实现在超疏水和超亲水状态之间的可逆切换，初始状态下膜的水接触角(WCA)在150°以上(超疏水)，将膜置于水环境中通CO₂ 5min后WCA降至0°(超亲水)，随后使用近红外光源照射膜1min后WCA再次提升至150°以上(超疏水)。

有益效果：

- [0025] 本发明所提供分离膜经CO₂刺激后，膜转化为亲水状态，允许水通过，由于膜表面被水占据，油滴无法接触并透过膜，实现了对油滴的截留；反之经近红外光刺激后，光热通过提供能量使亲水的CO₂聚合物快速恢复疏水状态，允许油通过，由于膜表面被油占据，水滴无法接触并透过膜，实现对水滴的截留。
- [0026] 本发明所述分离膜具有优异的光热性能，在近红外光的照射下可在15s内大幅提高膜表面的温度，从而在1min内实现膜从质子化到去质子化状态的转变。相比于惰性气体刺激，膜的响应时间缩短了20倍以上。其中在超疏水状态下对20nm油包水乳液分离效率在99.5%以上，在亲水状态下对20nm水包油乳液分离效率在99.5%以上。
- [0027] 本发明所述分离膜具有窄分布亚微米级孔径，可以实现对纳米乳液的分离。
- [0028] 本发明所述分离膜易于大规模制备，能轻松制备出面积4800cm²的分离膜。

附图说明

- [0029] 图1为膜的制备过程示意图，从空白膜过渡为光热功能涂层膜再到CO₂-光热双重响应膜。
- [0030] 图2为附有光热功能涂层和CO₂响应功能涂层的纤维截面SEM图像，其内层为光热功能涂层能看见2um以内的氧化石墨烯粉末，外层为CO₂响应功能涂层，较内层光滑均匀。
- [0031] 图3为SEM图像和光学照片，其中A为空白膜，B为光热功能涂层膜，C为CO₂-光热双重响应膜。

具体实施方式

- [0032] CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜的制备过程如图1所示。
- [0033] 实施例1 CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-1的制备
- [0034] 在本实施例中所使用的碳基纳米材料为氧化石墨烯，聚合物由CO₂响应性单体DMAEMA和硬单体HEMA两种单体在溶剂中自由基聚合而成。引发剂用量为DMAEMA单体和HEMA单体总质量的1%。

- [0035] 用于制备上述CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-1的方法，其特征在于，包括如下具体步骤：
- [0036] S1、光热转化功能涂料的制备：将7.5wt%聚乙烯醇(PVA)和去离子水加入烧瓶中，再加入0.2mg/ml的氧化石墨烯，在90℃油浴锅中加热搅拌30min制得光热转化功能涂料；
- [0037] S2、CO₂响应功能涂料的制备：将DMAEMA单体和HEMA单体按1:0.5质量比溶解于四氢呋喃中，加入引发剂偶氮二异丁腈，在氮气氛围中加热搅拌反应24小时，加热温度为65℃，加入过量的正己烷析出聚合物，取出沉淀的聚合物在烘箱中烘干，将制备的CO₂响应聚合物溶于溶剂中制备质量分数5wt%的CO₂响应功能涂料；涂料成膜后的透光量为92%。
- [0038] S3、CO₂-光热双重响应纤维的制备：使用浆纱机将S1制备的光热转化功能涂料均匀涂覆在PET纤维表面并在烘箱中70℃热处理2min得到光热转化功能纤维，再使用浆纱机将S2制备的CO₂响应功能涂料均匀涂覆在光热转化功能纤维表面，并在烘箱中70℃热处理2min得到CO₂-光热双重响应纤维。
- [0039] S4、CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜的制备：使用织机将S3所制备的CO₂-光热双重响应纤维按经密纬密之和为300T织造成膜，得到CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-1。
- [0040] 图1的PPGOM为本实施例中所制备膜的示意图，其内核为PET纤维，中间层为氧化石墨烯涂层，外层为共聚物涂层；图2对应本实施例的附有光热功能涂层和CO₂响应功能涂层的纤维截面SEM图像，其内层为光热功能涂层能看见2um以内的氧化石墨烯微片，外层为CO₂响应功能涂层，较内层光滑均匀；图3C对应本实施例所制备膜的SEM图像，与图3B没有CO₂响应涂层的膜相比，其颜色更深，且表面更加光滑。
- [0041] 实施例2 CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-1的润湿性切换过程
- [0042] 在需要时，将疏水/亲油的CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-1置于水环境中通入CO₂5min得到亲水/水下疏油的CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-1，使用接触角测量仪测量此时膜在空气中的水接触角，测得接触角为0°。

- [0043] 在需要时将亲水/水下疏油的CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-1使用1.2V 808nm近红外光源照射1min再次得到疏水/亲油的CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-1，使用接触角测量仪测量此时膜在空气中的水接触角，测得接触角为151.2°。
- [0044] 实施例3 CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-1的性能检测
- [0045] 使用CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-1对油水混合物进行分离时，当混合物类型为油包水纳米乳液时，使用疏水/亲油的分离膜进行分离，分离性能测试数据如表1所示；
- [0046] 当混合物类型为水包油纳米乳液时，将疏水/亲油的分离膜置于水环境中通入CO₂ 5min转化为亲水/水下疏油的分离膜后，再进行分离，分离性能测试数据如表1所示；
- [0047] 需要再次对油包水纳米乳液进行分离时，将亲水/水下疏油的分离膜使用1.2V 808nm近红外光源照射1min再次转化为疏水/亲油的分离膜后，再进行分离。
- [0048] 在进行50次循环分离后，所制备的分离膜对异辛烷水包油纳米(20nm)乳液及油包水纳米乳液(20nm)的分离效率均能维持在99%以上。
- [0049] 实施例4 CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-2的制备
- [0050] 在本实施例中所使用的碳基纳米材料为石墨烯，聚合物由CO₂响应性单体DMS_t和硬单体HEMA两种单体在溶剂中自由基聚合而成。引发剂用量为DMS_t单体和HEMA单体总质量的1%。
- [0051] 用于制备上述CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-2的方法，其特征在于，包括如下具体步骤：
- [0052] S1、光热转化功能涂料的制备：将10wt%聚乙烯醇(PVA)和去离子水加入烧瓶中，再加入0.3mg/ml的石墨烯，在100℃油浴锅中加热搅拌1h制得光热转化功能涂料；
- [0053] S2、CO₂响应功能涂料的制备：将DMS_t单体和HEMA单体按1:0.5质量比溶解于四氢呋喃中，加入引发剂偶氮二异庚腈，在氮气氛围中加热搅拌反应36小时，加热温度为75℃，加入过量的正己烷析出聚合物，取出沉淀的聚合物在烘箱中

烘干，将制备的CO₂响应聚合物溶于溶剂中制备质量分数10wt%的CO₂响应功能涂料；涂料成膜后的透光量为90%。

- [0054] S3、CO₂-光热双重响应纤维的制备：使用浆纱机将S1制备的光热转化功能涂料均匀涂覆在腈纶纤维表面并在烘箱中80℃热处理5min得到光热转化功能纤维，再使用浆纱机将S2制备的CO₂响应功能涂料均匀涂覆在光热转化功能纤维表面，并在烘箱中80℃热处理5min得到CO₂-光热双重响应纤维。
- [0055] S4、CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-2的制备：使用织机将S3所制备的CO₂-光热双重响应纤维按经密纬密之和为330T织造成膜，得到CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-2。
- [0056] 实施例5 CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-2的润湿性切换过程
- [0057] 在需要时，将疏水/亲油的CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-2置于水环境中通入CO₂8min得到亲水/水下疏油的CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-2，使用接触角测量仪测量此时膜在空气中的水接触角，测得接触角为0°。
- [0058] 在需要时将亲水/水下疏油的CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-2使用1.5V 780nm近红外光源照射1.5min再次得到疏水/亲油的CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-2，使用接触角测量仪测量此时膜在空气中的水接触角，测得接触角为150.6°。
- [0059] 实施例6 CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-2的性能检测
- [0060] 使用CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-2对油水混合物进行分离时，当混合物类型为油包水纳米乳液时，使用疏水/亲油的分离膜进行分离，分离性能测试数据如表1所示；
- [0061] 当混合物类型为水包油纳米乳液时，将疏水/亲油的分离膜置于水环境中通入CO₂ 8min转化为亲水/水下疏油的分离膜后，再进行分离，分离性能测试数据如表1所示；
- [0062] 需要再次对油包水纳米乳液进行分离时，将亲水/水下疏油的分离膜使用1.5V 780nm近红外光源照射1.5min再次转化为疏水/亲油的分离膜后，再进行分离。

- [0063] 在进行50次循环分离后，所制备的分离膜对异辛烷水包油纳米(20nm)乳液及油包水纳米乳液(20nm)的分离效率均能维持在99%以上。
- [0064] 实施例7 CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-3的制备
- [0065] 在本实施例中所使用的碳基纳米材料为碳纳米管，聚合物由CO₂响应性单体DMSt和硬单体AEMA两种单体在溶剂中自由基聚合而成。引发剂用量为DMSt单体和AEMA单体总质量的1%。
- [0066] 用于制备上述CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-3的方法，其特征在于，包括如下具体步骤：
- [0067] S1、光热转化功能涂料的制备：将12.5wt%聚乙烯醇(PVA)和去离子水加入烧瓶中，再加入0.4mg/ml的碳纳米管，在95℃油浴锅中加热搅拌90min制得光热转化功能涂料；
- [0068] S2、CO₂响应功能涂料的制备：将DMSt单体和AEMA单体按1:1.5质量比溶解于四氢呋喃中，加入引发剂过氧化二苯甲酰，在氮气氛围中加热搅拌反应36小时，加热温度为85℃，加入过量的正己烷析出聚合物，取出沉淀的聚合物在烘箱中烘干，将制备的CO₂响应聚合物溶于溶剂中制备质量分数20wt%的CO₂响应功能涂料；涂料成膜后的透光量为85%。
- [0069] S3、CO₂-光热双重响应纤维的制备：使用浆纱机将S1制备的光热转化功能涂料均匀涂覆在锦纶纤维表面并在烘箱中90℃热处理10min得到光热转化功能纤维，再使用浆纱机将S2制备的CO₂响应功能涂料均匀涂覆在光热转化功能纤维表面，并在烘箱中90℃热处理10min得到CO₂-光热双重响应纤维。
- [0070] S4、CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜的制备：使用织机将S3所制备的CO₂-光热双重响应纤维按经密纬密之和为350T织造成膜，得到CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-3。
- [0071] 实施例8 CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-3的润湿性切换过程
- [0072] 在需要时，将疏水/亲油的CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-3置于水环境中通入CO₂10min得到亲水/水下疏油的CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-3，使用接触角测量仪测量此时膜在空气中的水接触角，测得接触角为0°。

- [0073] 在需要时将亲水/水下疏油的CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-3使用2V 900nm近红外光源照射2min再次得到疏水/亲油的CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-3，使用接触角测量仪测量此时膜在空气中的水接触角，测得接触角为152.3°。
- [0074] 实施例9 CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-3的性能检测
- [0075] 使用CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-3对油水混合物进行分离时，当混合物类型为油包水纳米乳液时，使用疏水/亲油的分离膜进行分离，分离性能测试数据如表1所示；
- [0076] 当混合物类型为水包油纳米乳液时，将疏水/亲油的分离膜置于水环境中通入CO₂ 10min转化为亲水/水下疏油的分离膜后，再进行分离，分离性能测试数据如表1所示；
- [0077] 需要再次对油包水纳米乳液进行分离时，将亲水/水下疏油的分离膜使用2V 900nm近红外光源照射2min再次转化为疏水/亲油的分离膜后，再进行分离。
- [0078] 在进行50次循环分离后，所制备的分离膜对异辛烷水包油纳米(20nm)乳液及油包水纳米乳液(20nm)的分离效率均能维持在99%以上。
- [0079] 实施例10 CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-4的制备
- [0080] 在本实施例中所使用的碳基纳米材料为氧化还原石墨烯，聚合物由CO₂响应性单体DMAEMA和硬单体AEMA两种单体在溶剂中自由基聚合而成。引发剂用量为DMAEMA单体和AEMA单体总质量的1%。
- [0081] 用于制备上述CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-4的方法，其特征在于，包括如下具体步骤：
- [0082] S1、光热转化功能涂料的制备：将10wt%聚乙烯醇(PVA)和去离子水加入烧瓶中，再加入0.4mg/ml的石墨烯，在95℃油浴锅中加热搅拌1h制得光热转化功能涂料；
- [0083] S2、CO₂响应功能涂料的制备：将DMAEMA单体和AEMA单体按1:2质量比溶解于四氢呋喃中，加入引发剂过氧化二苯甲酰，在氮气氛围中加热搅拌反应48小时，加热温度为85℃，加入过量的正己烷析出聚合物，取出沉淀的聚合物在

烘箱中烘干，将制备的CO₂响应聚合物溶于溶剂中制备质量分数10wt%的CO₂响应功能涂料；涂料成膜后的透光量为88%。

- [0084] S3、CO₂-光热双重响应纤维的制备：使用浆纱机将S1制备的光热转化功能涂料均匀涂覆在涤纶纤维表面并在烘箱中75℃热处理4min得到光热转化功能纤维，再使用浆纱机将S2制备的CO₂响应功能涂料均匀涂覆在光热转化功能纤维表面，并在烘箱中75℃热处理4min得到CO₂-光热双重响应纤维。
- [0085] S4、CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-4的制备：使用织机将S3所制备的CO₂-光热双重响应纤维按经密纬密之和为300T织造成膜，得到CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-4。
- [0086] 实施例11 CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-4的润湿性切换过程
- [0087] 在需要时，将疏水/亲油的CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-4置于水环境中通入CO₂5min得到亲水/水下疏油的CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-4，使用接触角测量仪测量此时膜在空气中的水接触角，测得接触角为0°。
- [0088] 在需要时将亲水/水下疏油的CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-4使用1.2V 808nm近红外光源照射1min再次得到疏水/亲油的CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-4，使用接触角测量仪测量此时膜在空气中的水接触角，测得接触角为151.0°。
- [0089] 实施例12 CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-4的性能检测
- [0090] 使用CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜-4对油水混合物进行分离时，当混合物类型为油包水纳米乳液时，使用疏水/亲油的分离膜进行分离，分离性能测试数据如表1所示；
- [0091] 当混合物类型为水包油纳米乳液时，将疏水/亲油的分离膜置于水环境中通入CO₂ 5min转化为亲水/水下疏油的分离膜后，再进行分离，分离性能测试数据如表1所示；
- [0092] 需要再次对油包水纳米乳液进行分离时，将亲水/水下疏油的分离膜使用1.2V 808nm近红外光源照射1min再次转化为疏水/亲油的分离膜后，再进行分离。
- [0093] 在进行50次循环分离后，所制备的分离膜对异辛烷水包油纳米(20nm)乳液及油包水纳米乳液(20nm)的分离效率均能维持在99%以上。

- [0094] 对比例1 不加碳基纳米材料对去质子化过程的影响
- [0095] 在本实施例中所使用的聚合物由CO₂响应性单体DMAEMA和硬单体HEMA两种单体在溶剂中自由基聚合而成。引发剂用量为DMAEMA单体和HEMA单体总质量的1%。
- [0096] 用于制备上述CO₂响应型纳米乳液分离膜的方法，其特征在于，包括如下具体步骤：
- [0097] S1、PVA涂料的制备：将7.5wt%聚乙烯醇(PVA)和去离子水加入烧瓶中，在95℃油浴锅中加热搅拌30min制得PVA涂料；
- [0098] S2、CO₂响应功能涂料的制备：将DMAEMA单体和HEMA单体按1:0.5质量比溶解于四氢呋喃中，加入引发剂偶氮二异丁腈，在氮气氛围中加热搅拌反应24小时，加热温度为65℃，加入过量的正己烷析出聚合物，取出沉淀的聚合物在烘箱中烘干，将制备的CO₂响应聚合物溶于溶剂中制备质量分数5wt%的CO₂响应功能涂料；
- [0099] S3、CO₂响应纤维的制备：使用浆纱机将S1制备的PVA涂料均匀涂覆在PET纤维表面并在烘箱中80℃热处理5min得到PVA涂层纤维，再使用浆纱机将S2制备的CO₂响应功能涂料均匀涂覆在PVA涂层纤维表面，并在烘箱中80℃热处理4min得到CO₂响应纤维。
- [0100] S4、CO₂响应型纳米乳液分离膜的制备：使用织机将S3所制备的CO₂响应纤维按经密纬密之和为300T织造成膜，得到CO₂响应型纳米乳液分离膜。
- [0101] 使用上述的CO₂响应纳米乳液分离膜对油水混合物进行分离时，当混合物类型为异辛烷水包油纳米乳液(20nm)时，将疏水/亲油的分离膜置于水环境中通入CO₂ 5min转化为亲水/水下疏油的分离膜后，再进行分离，分离性能测试数据如表1所示；需要对异辛烷油包水纳米乳液(20nm)进行分离时，将亲水/水下疏油的分离膜使用1.2V 808nm近红外光源照射1min后，再进行分离，结果见表1。
- [0102] 通过与对比例1比较发现不添加碳基纳米材料会导致膜失去光热去质子化能力，导致对油包水乳液分离通量及性能大幅下降。碳基纳米材料光热所产生的热量能直接补充CO₂响应聚合物去质子化所需要的能量，使其快速恢复去质子化状

态，恢复疏水性。因此不添加碳基纳米材料会使膜恢复疏水性速度降低，降低其对油包水乳液的分离性能。

[0103] 对比例2 使用N₂去质子化对去质子化过程速率的影响

[0104] 在本实施例中所使用的聚合物由CO₂响应性单体DMAEMA和硬单体HEMA两种单体在溶剂中自由基聚合而成。引发剂用量为DMAEMA单体和HEMA单体总质量的1%。

[0105] 用于制备上述CO₂响应型纳米乳液分离膜的方法，其特征在于，包括如下具体步骤：

[0106] S1、PVA涂料的制备：将10wt%聚乙烯醇(PVA)和去离子水加入烧瓶中，在95℃油浴锅中加热搅拌1h制得PVA涂料；

[0107] S2、CO₂响应功能涂料的制备：将DMAEMA单体和HEMA单体按1:0.5质量比溶解于四氢呋喃中，加入引发剂偶氮二异丁腈，在氮气氛围中加热搅拌反应24小时，加热温度为65℃，加入过量的正己烷析出聚合物，取出沉淀的聚合物在烘箱中烘干，将制备的CO₂响应聚合物溶于溶剂中制备质量分数5wt%的CO₂响应功能涂料；

[0108] S3、CO₂响应纤维的制备：使用浆纱机将S1制备的PVA涂料均匀涂覆在PET纤维表面并在烘箱中70℃热处理2min得到PVA涂层纤维，再使用浆纱机将S2制备的CO₂响应功能涂料均匀涂覆在PVA涂层纤维表面，并在烘箱中70℃热处理2min得到CO₂响应纤维。

[0109] S4、CO₂响应型纳米乳液分离膜的制备：使用织机将S3所制备的CO₂响应纤维按经密纬密之和为300T织造成膜，得到CO₂响应型纳米乳液分离膜。

[0110] 使用上述的CO₂响应纳米乳液分离膜对油水混合物进行分离时，当混合物类型为异辛烷水包油纳米乳液(20nm)时，将疏水/亲油的分离膜置于水环境中通入CO₂ 5min转化为亲水/水下疏油的分离膜后，再进行分离，分离性能测试数据如表1所示；需要对异辛烷油包水纳米乳液(20nm)进行分离时，将亲水/水下疏油的分离膜置于水环境中通入N₂ 1min后，再进行分离，结果见表1。使用接触角测量仪测量此时膜在空气中的水接触角，测得接触角为46.3°

- [0111] 通过与对比例2比较发现使用N₂去质子化在1min内接触角不能完全恢复至150°以上，不能完全实现去质子化，而使用光热去质子化是接触角能在1min内恢复至150° 以上说明使用光热转化去质子化更加迅速效率更高。
- [0112] 对比例3 光热转化层和CO₂响应层涂覆的顺序调换对分离效率的影响
- [0113] 在本实施例中所使用的碳基纳米材料为氧化石墨烯，聚合物由CO₂响应性单体DMS_t和硬单体AEMA两种单体在溶剂中自由基聚合而成。引发剂用量为DMS_t单体和AEMA单体总质量的1%。
- [0114] 用于制备上述乳液分离膜的方法，其特征在于，包括如下具体步骤：
- [0115] S1、光热转化功能涂料的制备：将12.5wt% 聚乙烯醇(PVA)和去离子水加入烧瓶中，再加入0.5mg/ml的石墨烯，在95℃油浴锅中加热搅拌90min制得光热转化功能涂料；
- [0116] S2、CO₂响应功能涂料的制备：将DMS_t单体和AEMA单体按1:1.5质量比溶解于四氢呋喃中，加入引发剂过氧化二苯甲酰，在氮气氛围中加热搅拌反应36小时，加热温度为85℃，加入过量的正己烷析出聚合物，取出沉淀的聚合物在烘箱中烘干，将制备的CO₂响应聚合物溶于溶剂中制备质量分数20wt%的CO₂响应功能涂料；
- [0117] S3、CO₂-光热双重响应纤维的制备：使用浆纱机将S2制备的CO₂响应功能涂料均匀涂覆在PET纤维表面并在烘箱中90℃热处理5min得到CO₂响应功能纤维，再使用浆纱机将S1制备的光热转化功能涂料均匀涂覆在光热转化功能纤维表面，并在烘箱中90℃热处理5min得到光热/CO₂双重响应纤维。
- [0118] S4、光热/CO₂双重响应型纳米乳液分离膜的制备：使用织机将S3所制备的光热/CO₂双重响应纤维按经密纬密之和为350T织造成膜，得到光热/CO₂双重响应型纳米乳液分离膜。
- [0119] 润湿性切换：在需要时，将疏水/亲油的光热/CO₂双重响应型纳米乳液分离膜置于水环境中通入CO₂ 5min得到亲水/水下疏油的光热/CO₂双重响应型纳米乳液分离膜；在需要时将亲水/水下疏油的光热/CO₂双重响应型纳米乳液分离膜使用1.2V 808nm近红外光源照射1min再次得到疏水/亲油的光热/CO₂双重响应型纳米乳液分离膜。

- [0120] 使用上述的光热/CO₂双重响应型纳米乳液分离膜对油水混合物进行分离时，当混合物类型为油包水纳米乳液时，使用疏水/亲油的分离膜进行分离，分离性能测试数据如表1所示；当混合物类型为水包油纳米乳液时，将疏水/亲油的分离膜置于水环境中通入CO₂ 5min转化为亲水/水下疏油的分离膜后，再进行分离，分离性能测试数据如表1所示；需要再次对油包水纳米乳液进行分离时，将亲水/水下疏油的分离膜使用1.2V 808nm近红外光源照射1min再次转化为疏水/亲油的分离膜后，再进行分离。在进行2次循环分离后，所制备的分离膜对异辛烷水包油纳米(20nm)乳液及油包水纳米乳液(20nm)的分离效率降至90%以下。
- [0121] 通过与对比例3比较发现交换光热转化层和CO₂响应层涂覆的顺序后，膜的循环性能大幅下降，这是因为光热转化层中的PVA材质是亲水的，因此将光热转化层放在外部在水环境中涂层容易被水溶解脱落，导致膜的孔径增大，分离性能会大幅下降。
- [0122] 对比例4 不添加CO₂响应层涂层对分离效率的影响
- [0123] 在本实施例中所使用的碳基纳米材料为氧化石墨烯。
- [0124] 用于制备上述光热响应型纳米乳液分离膜的方法，其特征在于，包括如下具体步骤：
- [0125] S1、光热转化功能涂料的制备：将10wt%聚乙烯醇(PVA)和去离子水加入烧瓶中，再加入0.3mg/ml的石墨烯，在95℃油浴锅中加热搅拌1h制得光热转化功能涂料；
- [0126] S2、光热响应纤维的制备：使用浆纱机将S1制备的光热转化功能涂料均匀涂覆在PET纤维表面，并在烘箱中70℃热处理5min得到光热响应纤维。
- [0127] S4、光热响应型纳米乳液分离膜的制备：使用织机将S2所制备的光热响应纤维按经密纬密之和为350T织造成膜，得到光热响应型纳米乳液分离膜。
- [0128] 润湿性切换：在需要时，将疏水/亲油的光热响应型纳米乳液分离膜置于水环境中通入CO₂5min；在需要时将亲水/水下疏油的光热响应型纳米乳液分离膜使用1.2V 808nm近红外光源照射1min。
- [0129] 在需要时，光热响应型纳米乳液分离膜置于水环境中通入CO₂ 5min，使用接触角测量仪测量此时膜在空气中的水接触角，测得接触角为0°。

[0130] 在需要时，将光热响应型纳米乳液分离膜使用1.2V 808nm近红外光源照射1min，使用接触角测量仪测量此时膜在空气中的水接触角，测得接触角为0°。

[0131] 使用上述的光热响应型纳米乳液分离膜对油水混合物进行分离时，当混合物类型为油包水纳米乳液时，分离性能测试数据如表1所示；当混合物类型为水包油纳米乳液时，将疏水/亲油的分离膜置于水环境中通入CO₂ 5min后，再进行分离，分离性能测试数据如表1所示；需要再次对油包水纳米乳液进行分离时，将使用1.2V 808nm近红外光源照射1min后，再进行分离。在进行2次循环分离后，所制备的分离膜对异辛烷水包油纳米(20nm)乳液及油包水纳米乳液(20nm)的分离效率降至90%以下。

[0132] 与对比例4进行比较可以发现当只使用光热转化功能涂层时，膜并不具有可切换的润湿性，对水的接触角一直是0°，这是因为润湿性切换靠的是CO₂响应功能层的质子化去去质子化状态切换实现的。同时膜对纳米乳液的分离性能在短时间内会大幅下降，这是因为光热转化涂层是亲水的，没有外层CO₂响应涂层的保护，与水直接接触后图层会快速溶解并脱落，导致孔径增大，分离性能下降。

[0133] 图1中的GOM对应本对比例膜的示意图，其内核为PET纤维，外层为氧化石墨烯涂层。图3B对应本对比例所制备膜的SEM图像，其表面较图3C中有CO₂响应涂层的膜粗糙，且颜色更浅。

[0134] 表1

样品	油包水乳液渗透通量 (L/m ² h)	油包水乳液分离效率 (%)	水包油乳液渗透通量 (L/m ² h)	水包油乳液分离效率 (%)
纳米乳液分离膜-1	1234	99.4	846	99.3
纳米乳液分离膜-2	937	99.5	684	99.5
纳米乳液分离膜-3	878	99.3	557	99.2
纳米乳液分离膜-4	958	99.4	784	99.3
对比例 1	236	76.5	678	99.2
对比例 2	563	96.9	683	99.3
对比例 3	920	85.8	634	88.6
对比例 4	1023	76.4	873	82.5

权利要求书

- [权利要求 1] 一种CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜，其特征在于，所述纳米乳液分离膜具有三层结构的纤维织造而成，内核为纤维，中间层为光热转化功能涂层，外层为CO₂响应功能涂层；所述光热转化功能涂层是由碳基纳米材料和聚乙烯醇制备得到；所述CO₂响应功能涂层是由CO₂响应性单体和硬单体自由基聚合反应得到；所述分离膜孔径分布在0.1μm以下。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的一种CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜，其特征在于，纤维材料包括PET、涤纶、腈纶、锦纶、氨纶、碳纤维或玻璃；
所述碳基纳米材料包括炭黑、碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯中的一种或多种；
所述CO₂响应性单体包括N，N-二甲基对苯乙烯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯或甲基丙烯酸二乙氨基乙酯；
所述硬单体包括苯乙烯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酸甲酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸-2-乙氧基乙酯。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的一种CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜，其特征在于，所述碳基纳米材料和聚乙烯醇的比例为质量比为3:1000-10:1000，优先地为3:1000。
所述CO₂响应性单体和硬单体的比例为摩尔比为1:1-1:2，优选地为1:1。
- [权利要求 4] 根据权利要求1-3中任一所述的一种CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜的制备方法，其特征在于，步骤如下：
S1、光热转化功能涂料的制备:将7.5-12.5wt%聚乙烯醇和去离子水加入烧瓶中，再加入0.2-0.5mg/ml的碳基纳米材料，在90-110℃油浴锅中加热搅拌30-90min制得光热转化功能涂料；

S2、CO₂响应功能涂料的制备：将CO₂响应性单体和一种硬单体通过在四氢呋喃中自由基聚合反应制备CO₂响应聚合物，将制备的CO₂响应聚合物溶于乙醇中制备质量分数5~20wt%的CO₂响应功能涂料；

S3、CO₂-光热双重响应纤维的制备：使用浆纱机将S1制备的光热转化功能涂料均匀涂覆在PET纤维表面并在烘箱中70-90℃热处理2-10min得到光热转化功能纤维，再使用浆纱机将S2制备的CO₂响应功能涂料均匀涂覆在光热转化功能纤维表面，并在烘箱中70-90℃热处理2-10min得到CO₂-光热双重响应纤维。

S4、CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜的制备：使用织机将S3所制备的CO₂-光热双重响应纤维织造成膜，得到CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜。

[权利要求 5] 根据权利要求3所述的一种CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜的制备方法，其特征在于，步骤S2中所述CO₂响应功能涂料为透明材料，涂料成膜后的透光量为85-92%。

[权利要求 6] 根据权利要求1-3任一所述的一种CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜或根据权利要求3或4所述方法制备的一种CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜的应用，其特征在于，所述纳米乳液分离膜在CO₂刺激或光热刺激下实现超疏水与超亲水状态的可逆切换。

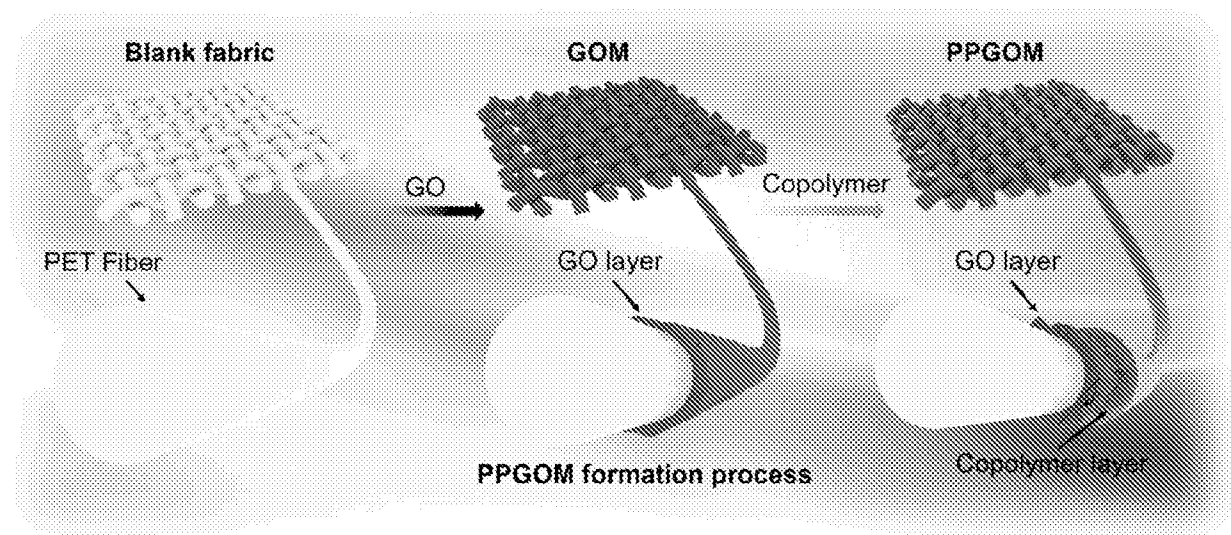
[权利要求 7] 根据权利要求6所述的一种CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜的应用，其特征在于，所述CO₂刺激为将纳米乳液分离膜置于水环境中通CO₂ 5-10min；

所述光热刺激为将纳米乳液分离膜在近红外光源照射下可以在10~20s内，将自身温度提高至120~180℃。

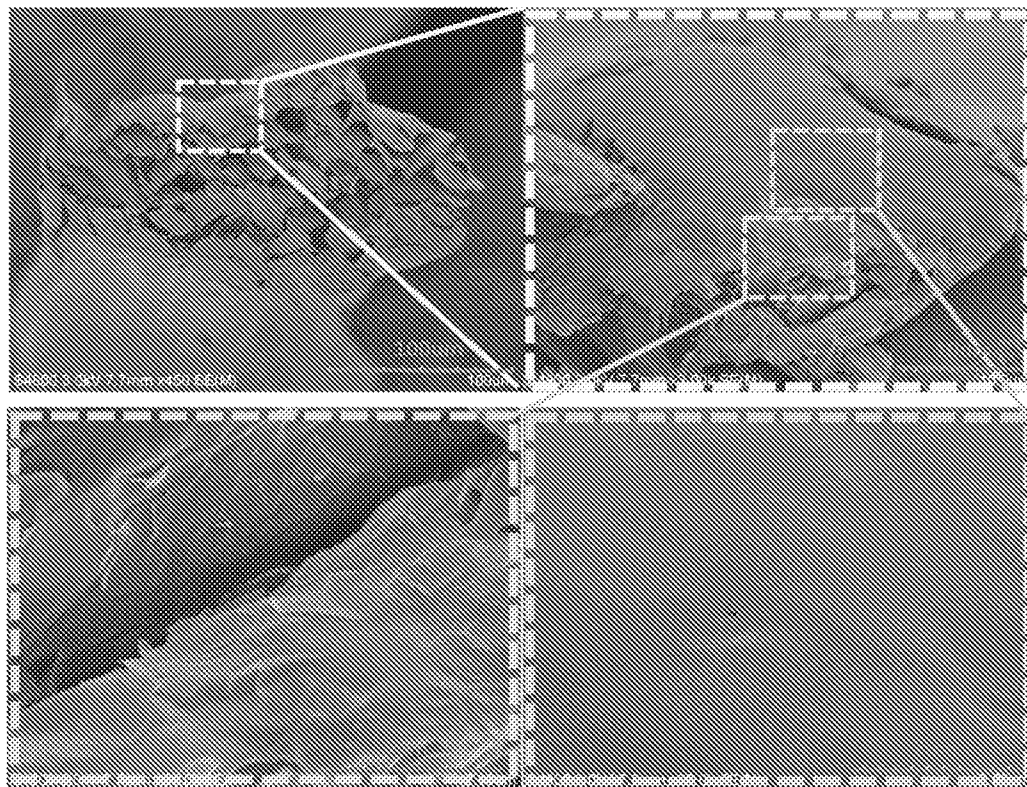
[权利要求 8] 根据权利要求6所述的一种CO₂-光热双重响应型纳米乳液分离膜的应用，其特征在于，纳米乳液分离膜对油水混合物进行分离时，当混合物类型为油包水纳米乳液时，使用初始状态下的疏水/亲油的膜进行分离；当混合物类型为水包油纳米乳液时，将疏水/亲油的

分离膜置于水环境中通入CO₂ 5–10min转化为亲水/水下疏油的分离膜后，再进行分离；需要再次对油包水纳米乳液进行分离时，将亲水/水下疏油的分离膜置于水环境中使用1.2–2V，780–900nm近红外光源照射1–2min再次转化为疏水/亲油的分离膜后，再进行分离。

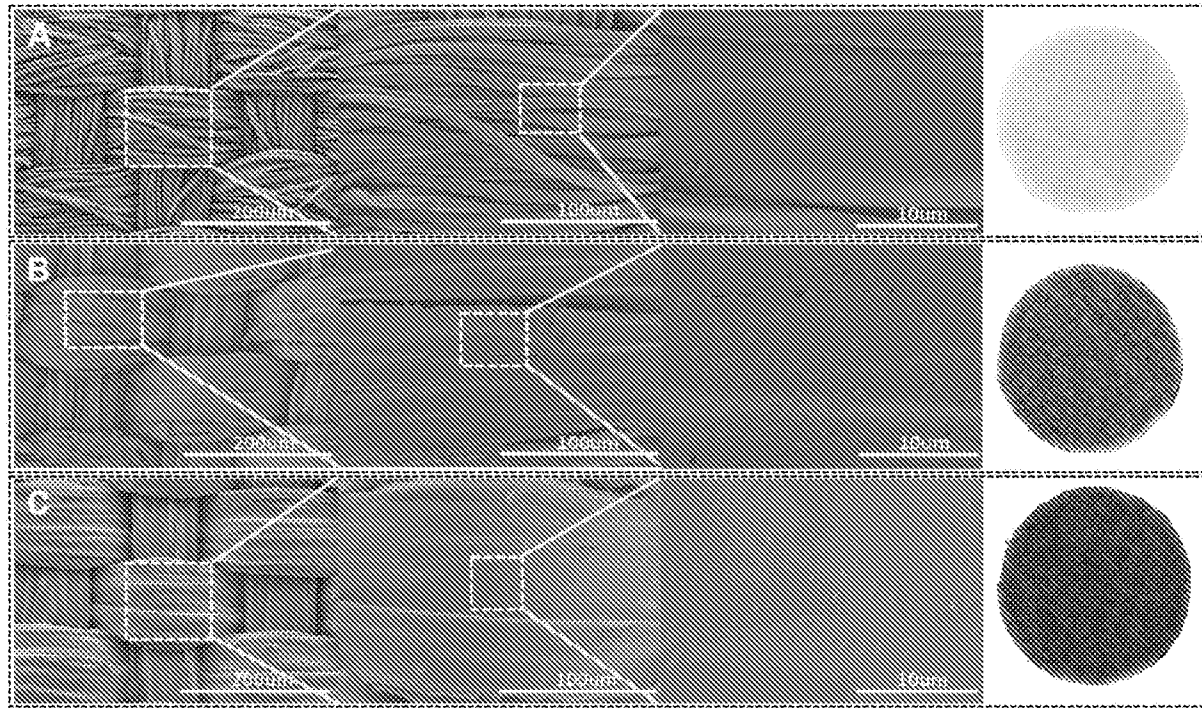
[图 1]



[图 2]



[图 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/141755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01D17/02(2006.01)i; B01D67/00(2006.01)i; B01D69/02(2006.01)i; B01D71/02(2006.01)i; B01D71/04(2006.01)i; B01D71/48(2006.01)i; B01D61/10(2006.01)i; B01D71/08(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: B01D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched CNABS; CNTXT; ENTXTC; WPABSC; VEN; ENTXT; USTXT; WOTXT; EPTXT; CNKI; ISI Web of Knowledge; 万方, WANFANG: 膜, CO ₂ , 光响应, 乳液, 分离, 双重, 孔, 去质子化, 渗透, 聚乙烯醇, 石墨烯, 切换, membrane, carbon dioxide, responsive, water, penetrate, switch, hole, across, PVA, graphite Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116407962 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 11 July 2023 (2023-07-11) claims 1-8	1-8
A	CN 114259889 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 01 April 2022 (2022-04-01) description, paragraphs 0004-0020, and figure 1	1-8
A	WO 2011113117 A1 (KATHOLIEKE UNIVERSITEIT LEUVEN et al.) 22 September 2011 (2011-09-22) description, page 3, line 25-page 20, line 10	1-8
A	LI, Xianfeng et al. "Dual-Stimuli-Responsive Cross-Linked Graphene Oxide/Poly(vinyl alcohol) Membranes with Anisotropic Liquid Penetration Behaviors" <i>ACS APPLIED POLYMER MATERIALS</i> , Vol. 1, No. 12, 07 November 2019 (2019-11-07), 3413-3421 ISSN: 2637-6105, 1. Introduction and 2. Experimental Section	1-8
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 March 2024		Date of mailing of the international search report 19 March 2024
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/141755

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Sarah N.Ellis et al. "A forward osmosis hydrogel draw agent that responds to both heat and CO₂" <i>DESALINATION</i>, 14 April 2021 (2021-04-14), pages 1-8 ISSN: 0011-9164, 1. Introduction and 2. Materials and Methods	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/141755

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	116407962	A	11 July 2023	None		
CN	114259889	A	01 April 2022	None		
WO	2011113117	A1	22 September 2011	GB	201004229	D0 28 April 2010

A. 主题的分类

B01D17/02(2006.01)i; B01D67/00(2006.01)i; B01D69/02(2006.01)i; B01D71/02(2006.01)i; B01D71/04(2006.01)i; B01D71/48(2006.01)i; B01D61/10(2006.01)i; B01D71/08(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B01D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

CNABS;CNTXT;ENTXTC;WPABSC;VEN;ENTXT;USTXT;WOTXT;EPTXT;CNKI;ISI Web of Knowledge;万方:膜, CO2, 光响应, 乳液, 分离, 双重, 孔, 去质子化, 渗透, 聚乙烯醇, 石墨烯, 切换, membrane, carbon dioxi-de, responsive, water, penetrate, switch, hole, across, PVA, graphite

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 116407962 A (江南大学) 2023年7月11日 (2023 - 07 - 11) 权利要求第1-8项	1-8
A	CN 114259889 A (江南大学) 2022年4月1日 (2022 - 04 - 01) 说明书第0004-0020段以及附图1	1-8
A	WO 2011113117 A1 (UNIV LEUVEN KATH 等) 2011年9月22日 (2011 - 09 - 22) 说明书第3页第25行-第20页第10行	1-8
A	Li, Xianfeng 等. "Dual-Stimuli-Responsive Cross-Linked Graphene Oxide/Poly(vinyl alco-hol) Membranes with Anisotropic Liquid Penetration Behaviors" ACS APPLIED POLYMER MATERIALS, 第1卷, 第12期, 2019年11月7日 (2019 - 11 - 07), 3413-3421 ISSN: 2637-6105, 1介绍 2实验部分	1-8

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

★ 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年3月8日

国际检索报告邮寄日期

2024年3月19日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

谭小敏

电话号码 (+86) 0512-88997815

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	Sarah N.Ellis 等. "A forward osmosis hydrogel draw agent that responds to both heat and CO2" DESALINATION, 2021年4月14日 (2021 - 04 - 14), 第1-8页 ISSN: 0011-9164, 1介绍 2材料与方法	1-8

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/141755

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	116407962	A	2023年7月11日	无	
CN	114259889	A	2022年4月1日	无	
WO	2011113117	A1	2011年9月22日	GB 201004229 D0	2010年4月28日