

# (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  
2017 年 1 月 26 日 (26.01.2017)



(10) 国际公布号  
**WO 2017/012152 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
B01D 69/00 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)  
B01D 67/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/086468
- (22) 国际申请日: 2015 年 8 月 10 日 (10.08.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201510426632.9 2015 年 7 月 20 日 (20.07.2015) CN
- (71) 申请人: 北京工业大学 (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区平乐园 100 号, Beijing 100124 (CN)。
- (72) 发明人: 张国俊 (ZHANG, Guojun); 中国北京市朝阳区平乐园 100 号, Beijing 100124 (CN)。 范红玮 (FAN, Hongwei); 中国北京市朝阳区平乐园 100 号, Beijing 100124 (CN)。
- (74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司 (BEIJING SIHAI TIANDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市朝阳区平乐园 100 号北京工业大学旧图东配楼 302 室, Beijing 100124 (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))。

(54) Title: METHOD FOR RAPID AND ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PREPARATION OF DENSE SEPARATION MEMBRANE

(54) 发明名称: 一种快速环保制备致密分离膜的方法

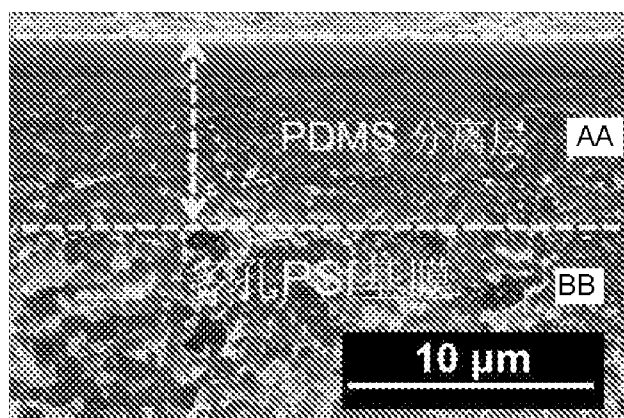


图 1-2

AA PDMS SEPARATION LAYER  
BB POROUS PSF BASE MEMBRANE

(57) Abstract: A method for rapid and environmentally friendly preparation of a dense separation membrane, comprising the following steps: fixing a porous base membrane on a rotating membrane carrying table, and bringing the surface of the porous base membrane to a temperature of 60-200°C; and respectively spraying a liquid oligomer and a curing agent solution onto the surface of the porous base membrane by means of atomization to enable the liquid oligomer to undergo an in situ cross-linking reaction on the surface of the porous base membrane in order to obtain a dense and defect-free separation membrane. The method is simple in operation, greatly shortens the membrane formation time, improves the membrane preparation efficiency, and is green and environmentally friendly, universal, and suitable for the large scale preparation of membranes.

(57) 摘要: 一种快速环保制备致密分离膜的方法, 包括: 将多孔基膜固定于旋转的载膜台上, 并使多孔基膜的膜面温度为 60-200°C; 分别将液态低聚物和固化剂溶液以雾化方式喷涂在多孔基膜表面, 使液态低聚物在多孔基膜表面发生原位交联反应, 得到致密、无缺陷的分离膜。该方法操作简便、极大地缩短了

了成膜时间, 提高了制膜效率; 且绿色、环保, 具有普适性, 适于膜的规模化制备。



WO 2017/012152 A1

## 一种快速环保制备致密分离膜的方法

### 技术领域

本发明属于膜分离技术领域，特别涉及一种快速环保制备致密分离膜的方法。

### 背景技术

当前，膜技术已成为解决人类面临的水资源、能源、环境和传统产业改造等领域重大问题的共性技术之一。尤其是基于致密、无缺陷分离层的有机聚合物膜材料，可以对特定的离子和分子进行高效的筛分和分离，在气体分离、物料分离和水处理等多领域具有巨大的应用潜力。此外，由于其取材广泛、单位面积制造成本低廉、组件装填密度大等优点，更易于工业放大和商业化的应用。

目前，绝大多数的有机聚合物致密分离膜材料都是由传统的刮膜法、浸渍法制备。在制膜过程中，需要经聚合物的溶解和脱泡（铸膜液的配制）、铸膜液在多孔基膜上的刮涂过程、溶剂的挥发、后处理等多步操作才能完成，过程极其复杂；且整个过程需要持续几小时到十几个小时，甚至几天才能制得致密分离膜，耗时多，成膜效率极低；在膜液的刮涂过程中也存在人为因素，由此可导致基膜表面形成的分离层厚度不均，易产生缺陷，所制备的膜结构和性能不稳定，重复性差；此外，传统方法一般采用固态或高黏度的高聚物作为致密分离层的交联主体，且高聚物在有机溶剂（如正庚烷、甲苯、三氯甲烷、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、吡咯烷酮等）中溶解是获得致密分离层的关键，因此这些有毒有害溶剂的大量使用和挥发会对环境造成严重的二次污染，并对制膜工人的健康造成严重危害。

喷涂技术，是将料液通过机械雾化作用以一定速度喷射沉积到支撑体表面形成涂层的方法。该方法可使料液均匀地分布于支撑体表面，通过调节喷涂的次数可控制涂层的厚度，是表面过程技术的重要组成部分之一。喷涂技术也可用于致密分离膜的制备。例如，张国俊等（CN102698613A，CN102512980A，CN102698612A，CN103182251B）借助喷涂技术发明了多种致密分离膜自动喷涂装置和方法，并成功制备出系列具有不同选择性分离层的致密膜。但发明人发现，这些发明装置虽然在一定程度上简化了制膜过程，但仍然需要高聚物的溶解步骤和后处理，因此，要形成致密分离层仍需较长时间（几个小时），且聚合物的溶解也要用到大量有机溶剂；为此，张国俊等（CN201310654128）又发明了一种环境友好优先透醇复合膜的制备装置及方法，在该方法中，虽然使用液态低聚物成膜可减少有机溶剂的环境污染，但聚合物的后交联时间长达6~20h，制膜效率需进一步提升。

## 发明内容

本发明实施例所要解决的技术问题在于，提供了一种快速环保制备致密分离膜的方法。具体技术方案如下：

一种快速环保制备致密分离膜的方法，包括：

步骤 a、将多孔基膜固定于旋转的载膜台上，并使所述多孔基膜的膜面温度为 60-200℃。

步骤 b、分别将液态低聚物和固化剂溶液以雾化方式喷涂在所述多孔基膜表面，使所述液态低聚物在所述多孔基膜表面发生原位交联反应，得到致密分离膜。

所述固化剂溶液用于使所述液态低聚物发生所述原位交联反应。

具体地，所述固化剂溶液为用于使所述液态低聚物发生所述原位交联反应的交联剂、交联剂与催化剂的混合物或用于引发所述液态低聚物进行所述原位交联反应的引发剂。

进一步地，所述方法还包括：在进行所述步骤 a 之前，对所述多孔基膜进行堵孔预处理，使所述多孔基膜的内部孔道充满去离子水，且表面保持干燥状态。

具体地，所述多孔基膜选自有机聚合物膜、无机膜或有机/无机杂化膜，且平均孔径为 0.001-100μm。

具体地，作为优选，所述载膜台的旋转速度大于等于 60rpm。

具体地，所述液态低聚物选自硅油、环氧树脂、不饱和聚酯、低分子量聚醚、聚脲、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酯多元醇、苯乙烯中的至少一种。

具体地，作为优选，所述交联剂选自正硅酸乙酯、正硅酸丙酯、硅酸丁酯、二乙氧基硅烷、含氢聚硅氧烷、二甲基硅烷、六亚甲基二异氰酸酯中的至少一种；

所述催化剂选自二月桂酸二丁基锡、单丁基氧化锡、二丁基氧化锡、三丙基氧化锡、二丙基氧化锡、氯铂酸中的至少一种；

所述引发剂选自过氧化苯酰和/或过氧化甲乙酮。

作为优选，所述固化剂溶液采用环境友好型溶剂，所述环境友好型溶剂选自去离子水和/或乙醇；

所述固化剂溶液中，所述交联剂和所述催化剂质量浓度分别为 1%-30%和 0.1%-5%。

具体地，作为优选，所述步骤 b 中，在相对湿度低于 60%的环境中，通过采用压力喷枪分别将所述液态低聚物和所述固化剂溶液喷涂在所述多孔基膜表面；

所述液态低聚物的黏度为常温下低于 500mPa·s。

具体地，作为优选，所述压力喷枪的喷嘴与所述多孔基膜的中心对应设置；控制所述喷嘴与所述多孔基膜中心之间的距离为 20-80cm。

具体地，作为优选，所述液态低聚物和所述固化剂溶液的喷涂次数均为 1-10

次；每次的喷涂时间均为 1-10s；每循环一次喷涂过程的时间间隔为 0-120s。

具体地，作为优选，控制喷涂速度为 2-3ml/s，喷涂压力为 0.2-0.4MPa。

本发明实施例提供的技术方案带来的有益效果是：

本发明实施例提供的快速环保制备致密分离膜的方法，通过将液态低聚物 and 使其交联固化的固化剂溶液喷涂在 60-200℃ 的多孔基膜表面，使两者发生原位交联反应，在多孔基膜表面形成一层与其紧密结合的致密分离层，从而得到本发明期望的致密无缺陷且分离性能优异的致密分离膜。一方面，本发明实施例通过采用喷涂方式在 60-200℃ 的温度下进行原位交联反应，有效缩短了致密分离膜的制备时间，使其缩短至 8-350s，提高了致密分离膜的制备效率。另一方面，本发明实施例通过直接采用液态低聚物制备致密分离膜，避免了使用有毒有害溶剂，减少了环境污染，更加安全环保。

进一步，本发明实施例提供的方法还包括：在进行步骤 a 之前，对多孔基膜进行堵孔预处理，使多孔基膜的内部孔道充满去离子水，且表面保持干燥状态。通过对多孔基膜进行堵孔预处理，不仅使该多孔基膜的膜孔内的有机污染物溶解出来，还可防止所喷涂的液态低聚物渗入膜孔（在喷涂加热过程中，膜孔内的水会蒸发形成压力阻止喷涂的高压材料进入孔道），保证多孔基膜表面形成的分离层具有较薄的厚度，提高所制备的致密分离膜的膜通量。

## 附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案，下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1：本发明实施例 3 所制备的羟基封端的 PDMS/PSf 致密分离膜表面扫描电镜图（1-1）及断面扫描电镜图（1-2）；多孔 PSf 基膜表面扫描电镜图（1-3）及断面扫描电镜图（1-4）；

图 2：本发明实施例 7 所制备的乙烯基封端的 PDMS-PMHS/PSf 致密分离膜表面扫描电镜图（2-1）及断面扫描电镜图（2-2）；

图 3：本发明实施例 14 所制备的 PU/PSf 致密分离膜表面扫描电镜图（3-1）及断面扫描电镜图（3-2）；

图 4：本发明实施例 15 所制备的 UPR/PSf 致密分离膜表面扫描电镜图（4-1）及断面扫描电镜图（4-2）。

扫描电镜图采用 Hitachi S-4300 型扫描电子显微镜（SEM）观察和测定。

## 具体实施方式

为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合附图对本发明实

施方式作进一步地详细描述。

本发明实施例提供了一种快速环保制备致密分离膜的方法，包括以下步骤：

步骤 a、将多孔基膜固定于旋转的载膜台上，并使多孔基膜的膜面温度为 60-200℃。

步骤 b、分别将液态低聚物和固化剂溶液以雾化方式喷涂在多孔基膜表面，使液态低聚物在多孔基膜表面发生原位交联反应，得到无缺陷的致密分离膜。其中，所使用的固化剂溶液用于使液态低聚物发生原位交联反应。

本发明实施例提供的快速环保制备致密分离膜的方法，通过将液态低聚物 and 使其交联固化的固化剂溶液喷涂在 60-200℃ 的多孔基膜表面，使两者发生原位交联反应，在多孔基膜表面形成一层与其紧密结合的致密分离层，从而得到本发明期望的致密无缺陷且分离性能优异的致密分离膜。一方面，本发明实施例通过采用喷涂方式在 60-200℃ 的温度下进行原位交联反应，有效缩短了致密分离膜的制备时间，使其缩短至 8-350s，提高了致密分离膜的制备效率。另一方面，本发明实施例通过直接采用液态低聚物制备致密分离膜，避免了使用有毒有害溶剂，减少了环境污染，更加安全环保。

本领域技术人员可以理解的是，本发明实施例所用固化剂溶液具有能够使液态低聚物进行原位交联反应的功能。根据所使用的液态低聚物的不同，所使用的固化剂溶液也相应不同。举例来说，该固化剂溶液可以为用于使液态低聚物发生原位交联反应的交联剂，或者进一步可以为该交联剂与能够催化原位交联反应的催化剂的混合物，或者还可以为用于引发液态低聚物进行原位交联反应的引发剂。

作为优选，该固化剂溶液中采用环境友好型溶剂，以提高固化剂溶液的分散度。具体地，该环境友好型溶剂选自去离子水和/或乙醇。进一步地，当固化剂溶液中含有环境友好型溶剂时，其中所含交联剂和催化剂质量浓度分别优选为 1%-30% 和 0.1%-5%，如此设置，可使液态低聚物和交联剂交联反应更加完全，所制备的分离膜更致密。

具体地，上述交联剂可以选自正硅酸乙酯、正硅酸丙酯、硅酸丁酯、二乙氧基硅烷、含氢聚硅氧烷、二甲基硅烷、六亚甲基二异氰酸酯中的至少一种；上述催化剂可以选自二月桂酸二丁基锡、单丁基氧化锡、二丁基氧化锡、三丙基氧化锡、二丙基氧化锡、氯铂酸中的至少一种；上述引发剂可以选自过氧化苯酰、过氧化甲乙酮中的至少一种。

此外，本发明实施例所用的液态低聚物为本领域常见的，在常温常压下为液体状态的有机聚合物。作为优选，本发明实施例中，液态低聚物可以为选自硅油、环氧树脂、不饱和聚酯、低分子量聚醚、聚脲、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酯多元醇、

苯乙烯中的至少一种。上述液态低聚物的类型均为本领域常见的化工原料，可以通过市购得到。例如，硅油可以为端羟基硅油、端乙烯基硅油、甲基硅油、或者三者的任意组合。

根据前述，当固化剂溶液的类型随着液态低聚物的种类而变化。举例来说，当液态低聚物为聚酯多元醇时，可以使用交联剂六亚甲基二异氰酸酯作为固化剂溶液；当液态低聚物为端羟基硅油时，可以使用交联剂正硅酸乙酯以及催化剂二月桂酸二丁基锡的混合物作为固化剂溶液；当液态低聚物为不饱和聚酯时，可以使用引发剂过氧化甲乙酮作为固化剂溶液。

以下将对本发明实施例的具体操作步骤进行具体描述及优选：

进一步，本发明实施例提供的方法还包括：在进行步骤 101 之前，对多孔基膜进行堵孔预处理，使多孔基膜的内部孔道充满去离子水，且表面保持干燥状态。通过对多孔基膜进行堵孔预处理，不仅使该多孔基膜的膜孔内的有机污染物溶解出来，还可防止所喷涂的液态低聚物渗入膜孔，保证多孔基膜表面形成的分离层具有较薄的厚度，提高所制备的致密分离膜的膜通量。

具体地，对该多孔基膜所进行的堵孔预处理具体操作步骤如下：首先将多孔基膜浸渍于乙醇溶剂中 1-3 小时，然后将其放入充满去离子水的抽滤瓶中，真空抽滤 5-10 小时后取出放置于空气中，使多孔基膜表面水挥发完全。

其中，本发明实施例中，所用多孔基膜选自平均孔径为 0.001-100 $\mu\text{m}$  的有机聚合物膜、无机膜或有机/无机杂化膜。举例来说，该有机聚合物膜可以为聚砜膜、聚碳酸酯膜、聚乙烯膜、聚醚砜膜、聚四氟乙烯膜、聚偏氟乙烯膜、聚六氟丙烯膜、壳聚糖膜等；该无机膜可以为氧化锆膜、氧化锌膜、氧化铝膜等；该有机/无机杂化膜可以为聚砜/SiO<sub>2</sub> 膜、聚砜/MOF（金属有机骨架）膜、聚砜/分子筛膜、聚偏氟乙烯/SiO<sub>2</sub> 膜等。本领域技术人员可以理解的是，本领域常见的其他纳滤膜、超滤膜、微滤膜等也可作为本发明实施例期望的多孔基膜。

具体地，步骤 b 中，优选使用黏度低于 500mPa·s 的液态低聚物，如此设置，不仅可保证喷涂过程顺利实施，且喷涂的雾化效果好，利于形成致密无缺陷的分离膜。举例来说，该液态低聚物的黏度可以为 0-50mPa·s，50-100mPa·s，100-500mPa·s，或者 150-300mPa·s，或者 200-400mPa·s 等。进一步举例来说，该黏度可以为 50mPa·s，100mPa·s，150mPa·s，200mPa·s，250mPa·s，300mPa·s，350mPa·s，400mPa·s，450mPa·s 或者 500mPa·s。

此外，步骤 a 中，通过将多孔基膜放置在旋转的载膜台上，以便于所喷涂的液态低聚物和固化剂溶液能够在多孔基膜表面均匀分配。首先，基于本领域常用的载膜台的形状，该多孔基膜优选为直径 15-20cm 的圆片状，以避免多孔基膜不必要的浪费。其次，为了使所喷涂的液态低聚物在多孔基膜表面分布更加均匀，

以形成致密无缺陷的分离膜，且避免过多的能耗产生，该载膜台的旋转速度优选大于等于 60rpm。例如，其可以为 60-100rpm、60-200 rpm、60-300 rpm、60-400 rpm、60-500 rpm、60-600rpm。进一步举例来说，该旋转速度可以为 60rpm、100 rpm、150 rpm、200 rpm、250 rpm、300rpm、350 rpm、400 rpm、450 rpm、500rpm、550 rpm、600rpm 等。

进一步地，该多孔基膜的膜面温度为 60℃-200℃，举例来说，其可以为 60℃、80℃、100℃、120℃、140℃、160℃、180℃、200℃等。通过对多孔基膜表面的膜面温度进行如上限定，可使所喷涂的液态低聚物与其固化剂溶液快速的发生交联反应，不仅可在多孔基膜表面形成致密的分离层，还可缩短成膜时间，提高制膜效率。若多孔基膜表面温度低于 60℃，交联反应进行缓慢，高于 200℃则会破坏刚形成的致密的分离层。

进一步地，上述多孔基膜的膜面温度可通过多种方式来实现，例如可以选用高温烤灯照射，该高温烤灯选自浴霸取暖灯、红外线烤灯或紫外线烤灯中的至少一种。

步骤 b 中，为了便于在多孔基膜上实施喷涂过程，通过采用压力喷枪分别将液态低聚物和固化剂溶液以雾化方式喷涂在多孔基膜表面。可以理解的是，该压力喷枪包括用于喷涂液态低聚物的喷枪和用于喷涂固化剂溶液的喷枪。相应地，上述喷涂的具体实施方式可以为同时喷涂液态低聚物和固化剂溶液，或者交替喷涂液态低聚物和固化剂溶液（即喷涂一次液态低聚物，随后再喷涂一次固化剂溶液，然后再依次交替喷涂即可）。

为了形成致密且无大孔缺陷的分离层，步骤 b 应在环境湿度小于等于 60% 的条件下实施。例如，该环境湿度可以为 10%-60%、30%-50%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、55%、58%等。

当采用压力喷枪进行上述喷涂时，该压力喷枪的喷嘴与多孔基膜的中心对应设置，且控制喷嘴与多孔基膜中心之间的距离为 20-80cm，如此设置，可使所喷涂的液态低聚物雾化效果达到最佳，且在多孔基膜表面分布更均匀。

其中，液态低聚物和固化剂溶液的喷涂次数、每次的喷涂时间及每循环一次的间隔时间完全由逻辑控制器（Programmable Logic Controller, PLC）实现自动控制。

具体地，作为优选，液态低聚物和固化剂溶液的喷涂次数均为 1-10 次，从而使分离膜的分离层具有较薄的厚度，减小阻力，提高渗透通量，同时保证分离膜的分离层的致密性；每次喷涂时间均为 1-10s，喷涂时间过长不仅浪费原料，还起不到喷涂的雾化效果。

每循环一次喷涂过程的时间间隔为 0-120s，在该时间间隔内，可保证上一次

喷涂的液态低聚物和固化剂溶液反应完全。其中，上述“每循环一次喷涂过程”指的时分别喷涂一次液态低聚物和固化剂溶液作为一个循环过程。

具体地，作为优选，液体低聚物和固化剂溶液的喷涂速度为 2-3ml/s，喷涂压力为 0.2-0.4MPa。对此限定可使喷涂液体低聚物和固化剂溶液的雾化效果达到最佳。

以下将通过具体实施例进一步地描述本发明。

在以下具体实施例中，所涉及的操作未注明条件者，均按照常规条件或者制造商建议的条件进行。所用原料未注明生产厂商及规格者均为可以通过市购获得的常规产品。

#### 实施例 1

采用多孔基膜为聚砜 (PSf) 平板式超滤膜，截留分子量 20000，选用的液态低聚物为端羟基的 PDMS (黏度为 100mPa·s)，选取的交联剂和催化剂分别为正硅酸乙酯和二月桂酸二丁基锡，环境友好型溶剂为乙醇，选取的高温烤灯为浴霸取暖灯。

制备方法及步骤：

1) 将液态的端羟基的 PDMS 直接置于容器中待用；将质量浓度为 10% 的正硅酸乙酯和质量浓度为 1% 的二月桂酸二丁基锡混合后溶于少量的乙醇溶剂中，待用；

2) 将预处理后的 PSf 基膜剪成直径为 20cm 的圆片后固定于垂直放置的载膜台上，并以 100rpm 的速度匀速旋转，同时使 PSf 基膜始终处于高温烤灯的烘烤下；

3) 在环境湿度为 20% 条件下，用两个压力喷枪分别将液态的端羟基 PDMS 及其正硅酸乙酯/二月桂酸二丁基锡的乙醇混合溶液以高度雾化的方式交替喷涂至匀速旋转的 PSf 基膜表面；喷枪与基膜间的距离为 50cm，喷涂一次液态的端羟基 PDMS 时间为 3s，喷涂一次正硅酸乙酯/二月桂酸二丁基锡的乙醇混合溶液的时间为 5s，喷涂面积大于 150cm<sup>2</sup>，循环喷涂次数为 1 次，所有喷枪的喷速均为 2-3ml/s，压力 0.3MPa。

4) 在喷涂的同时，PSf 基膜表面的液态端羟基 PDMS 在 80℃ 的浴霸取暖灯烘烤下发生原位化学交联反应，交联时间即喷涂时间 (8s)，进而形成致密的端羟基 PDMS/PSf 分离膜。

将所制备的端羟基 PDMS/PSf 致密分离膜进行渗透汽化优选透醇性能测试。测试条件为：进料温度为 60℃ 的 10wt.% 乙醇/水体系，膜有效面积为 50.24cm<sup>2</sup>，膜下游压力为 200Pa。

测得渗透汽化膜性能为：渗透通量 711g/m<sup>2</sup>h，透过液中乙醇含量 33.3wt.%，

分离因子 4.5。

将所制备的端羟基 PDMS/PSf 致密分离膜用于气体分离性能测试，浓缩空气中的氧气。测试条件为：进料气体为 25℃ 氧气/氮气混合物（氧气为 20.9%），由空气压缩机提供，膜有效面积为 50.24cm<sup>2</sup>，膜两侧压差为 200kPa。

测得的气体分离性能为：气体渗透通量为 28.57L/min m<sup>2</sup>，透过侧氧气浓度为 22.9%。

#### 实施例 2

采用多孔基膜为聚砜（PSf）平板式超滤膜，截留分子量 20000，选用的液态低聚物为端羟基的 PDMS（黏度为 100mPa·s），选取的交联剂和催化剂分别为正硅酸乙酯和二月桂酸二丁基锡，环境友好型溶剂为乙醇，选取的高温烤灯为浴霸取暖灯。

#### 制备方法步骤：

1) 将液态的端羟基的 PDMS 直接置于容器中待用；将质量浓度为 10% 的正硅酸乙酯和质量浓度为 1% 的二月桂酸二丁基锡混合后溶于少量的乙醇溶剂中，待用；

2) 将预处理后的 PSf 基膜剪成直径为 20cm 的圆片后固定于垂直放置的载膜台上，并以 100rpm 的速度匀速旋转，同时使 PSf 基膜始终处于高温烤灯的烘烤下；

3) 在环境湿度为 20% 条件下，用两个压力喷枪分别将液态的端羟基的 PDMS 及其正硅酸乙酯/二月桂酸二丁基锡的乙醇混合溶液以高度雾化的方式交替喷涂至匀速旋转的 PSf 基膜表面；喷枪与基膜间的距离为 50cm，喷涂一次液态的端羟基的 PDMS 时间为 3s，喷涂一次正硅酸乙酯/二月桂酸二丁基锡的乙醇混合溶液的时间为 5s，喷涂面积大于 150cm<sup>2</sup>，循环喷涂次数为 3 次，每循环一次中间间隔时间为 30s，所有喷枪的喷速均为 2-3ml/s，压力 0.3MPa。

4) 在喷涂的同时，PSf 基膜表面的液态端羟基 PDMS 在 80℃ 的浴霸取暖灯烘烤下发生原位化学交联反应，交联时间即喷涂时间（84s），进而形成致密的端羟基 PDMS/PSf 分离膜。

将所制备的端羟基 PDMS/PSf 致密分离膜进行渗透汽化优选透醇性能测试。测试条件为：进料温度为 60℃ 的 10wt.% 乙醇/水体系，膜有效面积为 50.24cm<sup>2</sup>，膜下游压力 200Pa。

测得渗透汽化膜性能为：渗透通量 556g/m<sup>2</sup>h，透过液中乙醇含量 44.4wt.%，分离因子 7.2。

将所制备的端羟基 PDMS/PSf 致密分离膜用于气体分离性能测试，浓缩空气中的氧气。测试条件为：进料气体为 25℃ 氧气/氮气混合物（氧气为 20.9%），由

空气压缩机提供，膜有效面积为  $50.24\text{cm}^2$ ，膜两侧压差为  $200\text{kPa}$ 。

测得的气体分离性能为：气体渗透通量为  $21.38\text{L}/(\text{min m}^2)$ ，透过侧氧气浓度为 24%。

### 实施例 3

采用多孔基膜为聚砜 (PSf) 平板式超滤膜，截留分子量 20000，选用的液态低聚物为端羟基的 PDMS (黏度为  $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ )，选取的交联剂和催化剂分别为正硅酸乙酯和二月桂酸二丁基锡，环境友好型溶剂为乙醇，选取的高温烤灯为浴霸取暖灯。

#### 制备方法步骤：

1) 将液态的端羟基的 PDMS 直接置于容器中待用；将质量浓度为 10% 的正硅酸乙酯和质量浓度为 1% 的二月桂酸二丁基锡混合后溶于少量的乙醇溶剂中，待用；

2) 将预处理后的 PSf 基膜剪成直径为  $20\text{cm}$  的圆片后固定于垂直放置的载膜台上，并以  $100\text{rpm}$  的速度匀速旋转，同时使 PSf 基膜始终处于高温烤灯的烘烤下；

3) 在环境湿度为 20% 条件下，用两个压力喷枪分别将液态的端羟基的 PDMS 及其正硅酸乙酯/二月桂酸二丁基锡的乙醇混合溶液以高度雾化的方式交替喷涂至匀速旋转的 PSf 基膜表面；喷枪与基膜间的距离为  $50\text{cm}$ ，喷涂一次液态的端羟基的 PDMS 时间为  $3\text{s}$ ，喷涂一次正硅酸乙酯/二月桂酸二丁基锡的乙醇混合溶液的时间为  $5\text{s}$ ，喷涂面积大于  $150\text{cm}^2$ ，循环喷涂次数为 5 次，每循环一次中间间隔时间为  $30\text{s}$ ，所有喷枪的喷速均为  $2\text{--}3\text{ml}/\text{s}$ ，压力  $0.3\text{MPa}$ 。

4) 在喷涂的同时，PSf 基膜表面的液态端羟基 PDMS 在  $80^\circ\text{C}$  的浴霸取暖灯烘烤下发生原位化学交联反应，交联时间即喷涂时间 ( $160\text{s}$ )，进而形成致密的端羟基 PDMS/PSf 分离膜。

SEM 照片显示 (图 1)，对比 PSf 基膜表面的多孔结构 (图 1-3)，端羟基的 PDMS 分离层致密无缺陷 (图 1-1)；对比 PSf 基膜的断面结构 (图 1-4)，端羟基的 PDMS 分离层厚度为  $8\mu\text{m}$  (图 1-2)

将所制备的端羟基 PDMS/PSf 致密分离膜进行渗透汽化性能测试，回收水溶液中小分子有机物。测试条件为：进料温度分别为  $60^\circ\text{C}$  的 3wt.% 乙醇/水体系、10wt.% 乙醇/水体系、3wt.% 正丙醇/水体系、3wt.% 异丙醇/水体系、3wt.% 正丁醇/水体系、3wt.% 异丁醇/水体系、3wt.% 丙酮/水体系、3wt.% 乙酸乙酯/水体系，膜有效面积为  $50.24\text{cm}^2$ ，膜下游侧压力为  $200\text{Pa}$ 。

测得渗透汽化膜性能为：3wt.% 乙醇/水体系渗透通量为  $320.33\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ ，透过液中乙醇含量 31.2wt.%，分离因子 14.66；10wt.% 乙醇/水体系渗透通量为  $521.00$

g/m<sup>2</sup>h, 透过液中乙醇含量 50.30wt.%, 分离因子 9.11; 3wt.%正丙醇/水体系渗透通量为 416.67g/m<sup>2</sup>h, 透过液中正丙醇含量 40.7wt.%, 分离因子 22.19; 3wt.%异丙醇/水体系渗透通量为 325.76g/m<sup>2</sup>h, 透过液中异丙醇含量 36.95wt.%, 分离因子 18.95; 3wt.%正丁醇/水体系渗透通量为 526.52g/m<sup>2</sup>h, 透过液中正丁醇含量 45.3wt.%, 分离因子 26.78; 3wt.%异丁醇/水体系渗透通量为 589.39g/m<sup>2</sup>h, 透过液中异丁醇含量 49.9wt.%, 分离因子 32.20; 3wt.%丙酮/水体系渗透通量为 409.85g/m<sup>2</sup>h, 透过液中丙酮含量 53.24wt.%, 分离因子 36.81; 3wt.%乙酸乙酯/水体系渗透通量为 569.70g/m<sup>2</sup>h, 透过液中乙酸乙酯含量 63.27wt.%, 分离因子 55.70;

将所制备的端羟基 PDMS/PSf 致密分离膜用于气体分离性能测试, 浓缩空气中的氧气。测试条件为: 进料气体为 25℃ 氧气/氮气混合物 (氧气为 20.9%), 由空气压缩机提供, 膜有效面积为 50.24cm<sup>2</sup>, 膜两侧压差为 200kPa。

测得的气体分离性能为: 气体渗透通量为 14.78L/min m<sup>2</sup>, 透过侧氧气浓度为 26.2%。

#### 实施例 4

采用多孔基膜为聚砜 (PSf) 平板式超滤膜, 截留分子量 20000, 选用的液态低聚物为端羟基的 PDMS (黏度为 100mPa·s), 选取的交联剂和催化剂分别为正硅酸乙酯和二月桂酸二丁基锡, 环境友好型溶剂为乙醇, 选取的高温烤灯为浴霸取暖灯

#### 制备方法及步骤:

1) 将液态的端羟基的 PDMS 直接置于容器中待用; 将质量浓度为 10% 的正硅酸乙酯和质量浓度为 1% 的二月桂酸二丁基锡混合后溶于少量的乙醇溶剂中, 待用;

2) 将预处理后的 PSf 基膜剪成直径为 20cm 的圆片后固定于垂直放置的载膜台上, 并以 100rpm 的速度匀速旋转, 同时使 PSf 基膜始终处于浴霸取暖灯的烘烤下;

3) 在环境湿度为 20% 条件下, 用两个压力喷枪分别将液态的端羟基的 PDMS 及其正硅酸乙酯/二月桂酸二丁基锡的乙醇混合溶液以高度雾化的方式交替喷涂至匀速旋转的 PSf 基膜表面; 喷枪与基膜间的距离为 50cm, 喷涂一次液态的端羟基的 PDMS 时间为 3s, 喷涂一次正硅酸乙酯/二月桂酸二丁基锡的乙醇混合溶液的时间为 5s, 喷涂面积大于 150cm<sup>2</sup>, 循环喷涂次数为 10 次, 每循环一次中间间隔时间为 30s, 所有喷枪的喷速均为 2-3ml/s, 压力 0.3MPa。

4) 在喷涂的同时, PSf 基膜表面的液态端羟基 PDMS 在 80℃ 的浴霸取暖灯烘烤下发生原位化学交联反应, 交联时间即喷涂时间 (350s), 进而形成致密的

端羟基 PDMS/PSf 分离膜。

将所制备的端羟基 PDMS/PSf 致密分离膜进行渗透汽化优选透醇性能测试。测试条件为：进料温度为 60℃的 10wt.%乙醇/水体系，膜有效面积为 50.24cm<sup>2</sup>，膜下游压力 200Pa。

测得渗透汽化膜性能为：渗透通量 420g/m<sup>2</sup>h，透过液中乙醇含量 48.6wt.%，分离因子 8.5。

将所制备的端羟基 PDMS/PSf 致密分离膜用于气体分离性能测试，浓缩空气中的氧气。测试条件为：进料气体为 25℃氧气/氮气混合物（氧气为 20.9%），由空气压缩机提供，膜有效面积为 50.24cm<sup>2</sup>，膜两侧压差为 200kPa。

测得的气体分离性能为：气体渗透通量为 6.13L/min m<sup>2</sup>，透过侧氧气浓度为 27.3%。

#### 实施例 5

采用多孔基膜为聚砜（PSf）平板式超滤膜，截留分子量 20000，选用的液态低聚物为端羟基的 PDMS（黏度为 100mPa·s），选取的交联剂和催化剂分别为正硅酸乙酯和二月桂酸二丁基锡，环境友好型溶剂为乙醇/水混合物（质量比为 1:1），选取的高温烤灯为浴霸取暖灯。

制备方法及步骤：

1) 将液态的端羟基的 PDMS 直接置于容器中待用；将质量浓度为 10%的正硅酸乙酯和质量浓度为 1%的二月桂酸二丁基锡混合后溶于质量比为 1:1 的乙醇/水混合溶剂中，待用；

2) 将预处理后的 PSf 基膜剪成直径为 20cm 的圆片后固定于垂直放置的载膜台上，并以 100rpm 的速度匀速旋转，同时使 PSf 基膜始终处于浴霸取暖烤灯的烘烤下；

3) 在环境湿度为 20%条件下，用两个压力喷枪分别将液态的端羟基的 PDMS 及其正硅酸乙酯/二月桂酸二丁基锡的乙醇/水混合溶液以高度雾化的方式交替喷涂至匀速旋转的 PSf 基膜表面；喷枪与基膜间的距离为 50cm，喷涂一次液态的端羟基的 PDMS 时间为 3s，喷涂一次正硅酸乙酯/二月桂酸二丁基锡的乙醇/水混合溶液的时间为 5s，喷涂面积大于 150cm<sup>2</sup>，循环喷涂次数为 5 次，每循环一次中间间隔时间为 30s，所有喷枪的喷速均为 2-3ml/s，压力 0.3MPa。

4) 在喷涂的同时，PSf 基膜表面的液态端羟基 PDMS 在 80℃的浴霸取暖灯烘烤下发生原位化学交联反应，交联时间即喷涂时间（160s），进而形成致密的端羟基 PDMS/PSf 分离膜。

将所制备的端羟基 PDMS/PSf 致密分离膜进行渗透汽化优选透醇性能测试。测试条件为：进料温度为 60℃的 10wt.%乙醇/水体系，膜有效面积为 50.24cm<sup>2</sup>，

膜下游压力 200Pa。

测得渗透汽化膜性能为：渗透通量  $640\text{g/m}^2\text{h}$ ，透过液中乙醇含量 34.7wt.%，分离因子 4.78。

#### 实施例 6

采用多孔基膜为聚砜 (PSf) 平板式超滤膜，截留分子量 20000，选用的液态低聚物为端羟基的 PDMS (黏度为  $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ )，选取的交联剂和催化剂分别为正硅酸乙酯和二月桂酸二丁基锡，选取的高温烤灯为浴霸取暖灯。

制备方法及步骤：

1) 将液态的端羟基的 PDMS 直接置于容器中待用；将正硅酸乙酯和二月桂酸二丁基锡按质量比 10:1 混合后待用，不用任何溶剂溶解；

2) 将预处理后的 PSf 基膜剪成直径为 20cm 的圆片后固定于垂直放置的载膜台上，并以 100rpm 的速度匀速旋转，同时使 PSf 基膜始终处于浴霸取暖灯的烘烤下；

3) 在环境湿度为 20% 条件下，用两个压力喷枪分别将液态的端羟基的 PDMS 及其正硅酸乙酯/二月桂酸二丁基锡的混合物以高度雾化的方式交替喷涂至匀速旋转的 PSf 基膜表面；喷枪与基膜间的距离为 50cm，喷涂一次液态的端羟基的 PDMS 时间为 3s，喷涂一次正硅酸乙酯/二月桂酸二丁基锡混合物的时间为 5s，喷涂面积大于  $150\text{cm}^2$ ，循环喷涂次数为 5 次，每循环一次中间间隔时间为 30s，所有喷枪的喷速均为  $2\text{-}3\text{ml/s}$ ，压力  $0.3\text{MPa}$ 。

4) 在喷涂的同时，PSf 基膜表面的液态端羟基 PDMS 在  $80^\circ\text{C}$  的浴霸取暖灯烘烤下发生原位化学交联反应，交联时间即喷涂时间 (160s)，进而形成致密的端羟基 PDMS/PSf 分离膜。

将所制备的端羟基 PDMS/PSf 致密分离膜进行渗透汽化优选透醇性能测试。测试条件为：进料温度为  $60^\circ\text{C}$  的 10wt.% 乙醇/水体系，膜有效面积为  $50.24\text{cm}^2$ ，膜下游压力 200Pa。

测得渗透汽化膜性能为：渗透通量  $75\text{g/m}^2\text{h}$ ，透过液中乙醇含量 29.2wt.%，分离因子 3.71。

#### 实施例 7

采用多孔基膜为聚砜 (PSf) 平板式超滤膜，截留分子量 20000，选用的液态低聚物为端乙烯基的 PDMS (黏度为  $300\text{mPa}\cdot\text{s}$ )，选取的交联剂和催化剂分别为 PMHS 和氯铂酸，环境友好型溶剂为乙醇，选取的高温烤灯为浴霸取暖灯。

制备方法及步骤：

1) 将液态的乙烯基的 PDMS 直接置于容器中待用, 不添加任何有机溶剂; 将质量浓度为 10% 的 PMHS 和质量浓度为 0.1% 的氯铂酸混合后溶于少量的乙醇溶剂中, 待用;

2) 将预处理后的 PSf 基膜剪成直径为 20cm 的圆片后固定于垂直放置的载膜台上, 并以 100rpm 的速度匀速旋转, 同时使 PSf 基膜始终处于浴霸取暖灯的烘烤下;

3) 在环境湿度为 20% 条件下, 用两个压力喷枪分别将液态的端乙烯基的 PDMS 及 PMHS/氯铂酸的乙醇混合溶液以高度雾化的方式交替喷涂至匀速旋转的 PSf 基膜表面; 喷枪与基膜间的距离为 50cm, 喷涂一次液态的端乙烯基的 PDMS 时间为 3s, 喷涂一次 PMHS/氯铂酸的乙醇混合溶液的时间为 5s, 喷涂面积大于  $150\text{cm}^2$ , 循环喷涂次数为 5 次, 每循环一次中间间隔时间为 30s, 所有喷枪的喷速均为 2-3ml/s, 压力 0.3MPa。

4) 在喷涂的同时, PSf 基膜表面的液态端乙烯基 PDMS 在  $80^\circ\text{C}$  的浴霸取暖灯烘烤下与 PMHS 发生原位化学交联反应, 交联时间即喷涂时间 (160s), 进而形成致密的端乙烯基 PDMS-PMHS/PSf 分离膜。

SEM 照片显示(图 2), 端乙烯基的 PDMS-PMHS 分离层致密无缺陷(图 2-1); 端乙烯基的 PDMS-PMHS 分离层厚度为  $5\mu\text{m}$  (图 2-2)

将所制备的端乙烯基的 PDMS-PMHS/PSf 致密分离膜进行渗透汽化性能测试, 回收水溶液中小分子有机物。测试条件为: 进料温度分别为  $60^\circ\text{C}$  的 3wt.% 乙醇/水体系、10wt.% 乙醇/水体系、3wt.% 正丙醇/水体系、3wt.% 异丙醇/水体系、3wt.% 正丁醇/水体系、3wt.% 异丁醇/水体系、3wt.% 丙酮/水体系、3wt.% 乙酸乙酯/水体系, 膜有效面积为  $50.24\text{cm}^2$ , 膜下游侧压力为 200Pa。

测得渗透汽化膜性能为: 3wt.% 乙醇/水体系渗透通量为  $1079.55\text{g/m}^2\text{h}$ , 透过液中乙醇含量 31.03wt.%, 分离因子 14.55; 10wt.% 乙醇/水体系渗透通量为  $1729.55\text{g/m}^2\text{h}$ , 透过液中乙醇含量 51.64wt.%, 分离因子 9.61; 3wt.% 正丙醇/水体系渗透通量为  $1353.79\text{g/m}^2\text{h}$ , 透过液中正丙醇含量 40.46wt.%, 分离因子 22.2; 3wt.% 异丙醇/水体系渗透通量为  $1292.42\text{g/m}^2\text{h}$ , 透过液中异丙醇含量 37.43wt.%, 分离因子 19.34; 3wt.% 正丁醇/水体系渗透通量为  $1599.24\text{g/m}^2\text{h}$ , 透过液中正丁醇含量 49.53wt.%, 分离因子 31.73; 3wt.% 异丁醇/水体系渗透通量为  $1956.82\text{g/m}^2\text{h}$ , 透过液中异丁醇含量 52.99wt.%, 分离因子 36.45; 3wt.% 丙酮/水体系渗透通量为  $1798.48\text{g/m}^2\text{h}$ , 透过液中丙酮含量 59.65wt.%, 分离因子 47.80; 3wt.% 乙酸乙酯/水体系渗透通量为  $1646.97\text{g/m}^2\text{h}$ , 透过液中乙酸乙酯含量 65.18wt.%, 分离因子 60.53;

将所制备的端乙烯基 PDMS-PMHS/PSf 致密分离膜用于气体分离性能测试,

浓缩空气中的氧气。测试条件为：进料气体为 25℃ 氧气/氮气混合物（氧气为 20.9%），由空气压缩机提供，膜有效面积为 50.24cm<sup>2</sup>，膜两侧压差为 200kPa。

测得的气体分离性能为：气体渗透通量为 19.81L/min m<sup>2</sup>，透过侧氧气浓度为 26.6%。

#### 实施例 8

采用多孔基膜为聚砜（PSf）平板式超滤膜，截留分子量 20000，选用的液态低聚物为端乙烯基的 PDMS（黏度为 300mPa·s），选取的交联剂和催化剂分别为 PMHS 和氯铂酸，环境友好型溶剂为乙醇，选取的高温烤灯为浴霸取暖灯。

#### 制备方法及步骤：

1) 将液态的乙烯基的 PDMS 直接置于容器中待用，不添加任何有机溶剂；将质量浓度为 10% 的 PMHS 和质量浓度为 0.1% 的氯铂酸混合后溶于少量的乙醇溶剂中，待用；

2) 将预处理后的 PSf 基膜剪成直径为 20cm 的圆片后固定于垂直放置的载膜台上，并以 100rpm 的速度匀速旋转，同时使 PSf 基膜始终处于浴霸取暖灯的烘烤下；

3) 在环境湿度为 20% 条件下，用两个压力喷枪分别将液态的端乙烯基的 PDMS 及 PMHS/氯铂酸的乙醇混合溶液以高度雾化的方式交替喷涂至匀速旋转的 PSf 基膜表面；喷枪与基膜间的距离为 50cm，喷涂一次液态的端乙烯基的 PDMS 时间为 3s，喷涂一次 PMHS/氯铂酸的乙醇混合溶液的时间为 5s，喷涂面积大于 150cm<sup>2</sup>，循环喷涂次数为 10 次，每循环一次中间间隔时间为 30s，所有喷枪的喷速均为 2-3ml/s，压力 0.3MPa。

4) 在喷涂的同时，PSf 基膜表面的液态端乙烯基 PDMS 在 80℃ 的浴霸取暖灯烘烤下与 PMHS 发生原位化学交联反应，交联时间即喷涂时间（350s），进而形成致密的端乙烯基 PDMS-PMHS/PSf 分离膜。

将所制备的端乙烯基的 PDMS/PSf 致密分离膜进行渗透汽化优选透醇性能测试。测试条件为：进料温度为 60℃ 的 10wt.% 乙醇/水体系，膜有效面积为 50.24cm<sup>2</sup>，膜下游压力 200Pa。

测得渗透汽化膜性能为：渗透通量 181.06g/m<sup>2</sup>h，透过液中乙醇含量 50.34wt.%，分离因子 9.12。

将所制备的端羟基 PDMS/PSf 致密分离膜用于气体分离性能测试，浓缩空气中的氧气。测试条件为：进料气体为 25℃ 氧气/氮气混合物（氧气为 20.9%），由空气压缩机提供，膜有效面积为 50.24cm<sup>2</sup>，膜两侧压差为 200kPa。

测得的气体分离性能为：气体渗透通量为 8.61L/min m<sup>2</sup>，透过侧氧气浓度为 28.1%。

### 实施例 9

采用多孔基膜为聚砜 (PSf) 平板式超滤膜, 截留分子量 20000, 选用的液态低聚物为端乙烯基的 PDMS (黏度为 300mPa·s), 选取的交联剂和催化剂分别为 PMHS 和氯铂酸, 环境友好型溶剂为乙醇, 高温烤灯选取浴霸取暖灯。

制备方法及步骤:

1) 将液态的乙烯基的 PDMS 直接置于容器中待用, 不添加任何有机溶剂; 将质量浓度为 10% 的 PMHS 和质量浓度为 0.1% 的氯铂酸混合后溶于少量的乙醇溶剂中, 待用;

2) 将预处理后的 PSf 基膜剪成直径为 20cm 的圆片后固定于垂直放置的载膜台上, 并以 100rpm 的速度匀速旋转, 同时使 PSf 基膜始终处于浴霸取暖灯的烘烤下;

3) 在环境湿度为 20% 条件下, 用两个压力喷枪分别将液态的端乙烯基的 PDMS 及 PMHS/氯铂酸的乙醇混合溶液以高度雾化的方式交替喷涂至匀速旋转的 PSf 基膜表面; 喷枪与基膜间的距离为 50cm, 喷涂一次液态的端乙烯基的 PDMS 时间为 3s, 喷涂一次 PMHS/氯铂酸的乙醇混合溶液的时间为 5s, 喷涂面积大于 150cm<sup>2</sup>, 循环喷涂次数为 1 次, 所有喷枪的喷速均为 2-3ml/s, 压力 0.3MPa。

4) 在喷涂的同时, PSf 基膜表面的液态端乙烯基 PDMS 在 80℃ 的浴霸取暖灯烘烤下与 PMHS 发生原位化学交联反应, 交联时间即喷涂时间 (8s), 进而形成致密的端乙烯基 PDMS-PMHS/PSf 分离膜。

将所制备的端乙烯基的 PDMS/PSf 致密分离膜进行渗透汽化优选透醇性能测试。测试条件为: 进料温度为 60℃ 的 10wt.% 乙醇/水体系, 膜有效面积为 50.24cm<sup>2</sup>, 膜下游压力 200Pa。

测得渗透汽化膜性能为: 渗透通量 3642.42g/m<sup>2</sup>h, 透过液中乙醇含量 42.26wt.%, 分离因子 6.59。

将所制备的端羟基 PDMS/PSf 致密分离膜用于气体分离性能测试, 浓缩空气中的氧气。测试条件为: 进料气体为 25℃ 氧气/氮气混合物 (氧气为 20.9%), 由空气压缩机提供, 膜有效面积为 50.24cm<sup>2</sup>, 膜两侧压差为 200kPa。

测得的气体分离性能为: 气体渗透通量为 38.36L/min m<sup>2</sup>, 透过侧氧气浓度为 23%。

### 实施例 10

采用多孔基膜为聚砜 (PSf) 平板式超滤膜, 截留分子量 20000, 选用的液态低聚物为端乙烯基的 PDMS (黏度为 300mPa·s), 选取的交联剂和催化剂分别为 PMHS 和氯铂酸, 环境友好型溶剂为乙醇, 高温烤灯选取浴霸取暖灯。

制备方法及步骤:

1) 将液态的乙烯基的 PDMS 直接置于容器中待用, 不添加任何有机溶剂; 将质量浓度为 1% 的 PMHS 和质量浓度为 0.1% 的氯铂酸混合后溶于少量的乙醇溶剂中, 待用;

2) 将预处理后的 PSf 基膜剪成直径为 20cm 的圆片后固定于垂直放置的载膜台上, 并以 100rpm 的速度匀速旋转, 同时使 PSf 基膜始终处于浴霸取暖灯的烘烤下;

3) 在环境湿度为 20% 条件下, 用两个压力喷枪分别将液态的端乙烯基的 PDMS 及 PMHS/氯铂酸的乙醇混合溶液以高度雾化的方式交替喷涂至匀速旋转的 PSf 基膜表面; 喷枪与基膜间的距离为 50cm, 喷涂一次液态的端乙烯基的 PDMS 时间为 3s, 喷涂一次 PMHS/氯铂酸的乙醇混合溶液的时间为 5s, 喷涂面积大于  $150\text{cm}^2$ , 循环喷涂次数为 5 次, 每循环一次中间间隔时间为 30s, 所有喷枪的喷速均为 2-3ml/s, 压力 0.3MPa。

4) 在喷涂的同时, PSf 基膜表面的液态端乙烯基 PDMS 在  $80^\circ\text{C}$  的浴霸取暖灯烘烤下与 PMHS 发生原位化学交联反应, 交联时间即喷涂时间 (160s), 进而形成致密的端乙烯基 PDMS-PMHS/PSf 分离膜。

将所制备的端乙烯基的 PDMS/PSf 致密分离膜进行渗透汽化优选透醇性能测试。测试条件为: 进料温度为  $60^\circ\text{C}$  的 10wt.% 乙醇/水体系, 膜有效面积为  $50.24\text{cm}^2$ , 膜下游压力 200Pa。

测得渗透汽化膜性能为: 渗透通量  $1275\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ , 透过液中乙醇含量 50.74wt.%, 分离因子 9.27。

#### 实施例 11

采用多孔基膜为聚砜 (PSf) 平板式超滤膜, 截留分子量 20000, 选用的液态低聚物为端乙烯基的 PDMS (黏度为  $300\text{mPa}\cdot\text{s}$ ), 选取的交联剂和催化剂分别为 PMHS 和氯铂酸, 环境友好型溶剂为乙醇, 高温开灯选取浴霸取暖灯。

#### 制备方法及步骤:

1) 将液态的乙烯基的 PDMS 直接置于容器中待用, 不添加任何有机溶剂; 将质量浓度为 5% 的 PMHS 和质量浓度为 0.1% 的氯铂酸混合后溶于少量的乙醇溶剂中, 待用;

2) 将预处理后的 PSf 基膜剪成直径为 20cm 的圆片后固定于垂直放置的载膜台上, 并以 100rpm 的速度匀速旋转, 同时使 PSf 基膜始终处于浴霸取暖灯的烘烤下;

3) 在环境湿度为 20% 条件下, 用两个压力喷枪分别将液态的端乙烯基的 PDMS 及 PMHS/氯铂酸的乙醇混合溶液以高度雾化的方式交替喷涂至匀速旋转的 PSf 基膜表面; 喷枪与基膜间的距离为 50cm, 喷涂一次液态的端乙烯基的

PDMS 时间为 3s, 喷涂一次 PMHS/氯铂酸的乙醇混合溶液的时间为 5s, 喷涂面积大于  $150\text{cm}^2$ , 循环喷涂次数为 5 次, 每循环一次中间间隔时间为 30s, 所有喷枪的喷速均为 2-3ml/s, 压力 0.3MPa。

4) 在喷涂的同时, PSf 基膜表面的液态端乙烯基 PDMS 在  $80^\circ\text{C}$  的浴霸取暖灯烘烤下与 PMHS 发生原位化学交联反应, 交联时间即喷涂时间 (160s), 进而形成致密的端乙烯基 PDMS-PMHS/PSf 分离膜。

将所制备的端乙烯基的 PDMS/PSf 致密分离膜进行渗透汽化优选透醇性能测试。测试条件为: 进料温度为  $60^\circ\text{C}$  的 10wt.%乙醇/水体系, 膜有效面积为  $50.24\text{cm}^2$ , 膜下游压力 200Pa。

测得渗透汽化膜性能为: 渗透通量  $1426.52\text{g/m}^2\text{h}$ , 透过液中乙醇含量 51.19wt.%, 分离因子 9.44。

#### 实施例 12

采用多孔基膜为聚砜 (PSf) 平板式超滤膜, 截留分子量 20000, 选用的液态低聚物为端乙烯基的 PDMS (黏度为  $300\text{mPa}\cdot\text{s}$ ), 选取的交联剂和催化剂分别为 PMHS 和氯铂酸, 环境友好型溶剂为乙醇, 高温烤灯选取浴霸取暖灯。

#### 制备方法及步骤:

1) 将液态的乙烯基的 PDMS 直接置于容器中待用, 不添加任何有机溶剂; 将质量浓度为 20% 的 PMHS 和质量浓度为 0.1% 的氯铂酸混合后溶于少量的乙醇溶剂中, 待用;

2) 将预处理后的 PSf 基膜剪成直径为 20cm 的圆片后固定于垂直放置的载膜台上, 并以 100rpm 的速度匀速旋转, 同时使 PSf 基膜始终处于浴霸取暖灯的烘烤下;

3) 在环境湿度为 20% 条件下, 用两个压力喷枪分别将液态的端乙烯基的 PDMS 及 PMHS/氯铂酸的乙醇混合溶液以高度雾化的方式交替喷涂至匀速旋转的 PSf 基膜表面; 喷枪与基膜间的距离为 50cm, 喷涂一次液态的端乙烯基的 PDMS 时间为 3s, 喷涂一次 PMHS/氯铂酸的乙醇混合溶液的时间为 5s, 喷涂面积大于  $150\text{cm}^2$ , 循环喷涂次数为 5 次, 每循环一次中间间隔时间为 30s, 所有喷枪的喷速均为 2-3ml/s, 压力 0.3MPa。

4) 在喷涂的同时, PSf 基膜表面的液态端乙烯基 PDMS 在  $80^\circ\text{C}$  的浴霸取暖灯烘烤下与 PMHS 发生原位化学交联反应, 交联时间即喷涂时间 (160s), 进而形成致密的端乙烯基 PDMS-PMHS/PSf 分离膜。

将所制备的端乙烯基的 PDMS/PSf 致密分离膜进行渗透汽化优选透醇性能测试。测试条件为: 进料温度为  $60^\circ\text{C}$  的 10wt.%乙醇/水体系, 膜有效面积为  $50.24\text{cm}^2$ , 膜下游压力 200Pa。

测得渗透汽化膜性能为：渗透通量  $711.36\text{g/m}^2\text{h}$ ，透过液中乙醇含量  $47.63\text{wt.}\%$ ，分离因子 8.18。

#### 实施例 13

采用多孔基膜为聚砜 (PSf) 平板式超滤膜，截留分子量 20000，选用的液态低聚物为端乙烯基的 PDMS (黏度为  $300\text{mPa}\cdot\text{s}$ )，选取的交联剂和催化剂分别为 PMHS 和氯铂酸，环境友好型溶剂为乙醇，高温烤灯选取浴霸取暖灯。

##### 制备方法及步骤：

1) 将液态的乙烯基的 PDMS 直接置于容器中待用，不添加任何有机溶剂；将质量浓度为 30% 的 PMHS 和质量浓度为 0.1% 的氯铂酸混合后溶于少量的乙醇溶剂中，待用；

2) 将预处理后的 PSf 基膜剪成直径为 20cm 的圆片后固定于垂直放置的载膜台上，并以 100rpm 的速度匀速旋转，同时使 PSf 基膜始终处于浴霸取暖灯的烘烤下；

3) 在环境湿度为 20% 条件下，用两个压力喷枪分别将液态的端乙烯基的 PDMS 及 PMHS/氯铂酸的乙醇混合溶液以高度雾化的方式交替喷涂至匀速旋转的 PSf 基膜表面；喷枪与基膜间的距离为 50cm，喷涂一次液态的端乙烯基的 PDMS 时间为 3s，喷涂一次 PMHS/氯铂酸的乙醇混合溶液的时间为 5s，喷涂面积大于  $150\text{cm}^2$ ，循环喷涂次数为 5 次，每循环一次中间间隔时间为 30s，所有喷枪的喷速均为  $2\text{--}3\text{ml/s}$ ，压力  $0.3\text{MPa}$ 。

4) 在喷涂的同时，PSf 基膜表面的液态端乙烯基 PDMS 在  $80^\circ\text{C}$  的浴霸取暖灯烘烤下与 PMHS 发生原位化学交联反应，交联时间即喷涂时间 (160s)，进而形成致密的端乙烯基 PDMS-PMHS/PSf 分离膜。

将所制备的端乙烯基的 PDMS/PSf 致密分离膜进行渗透汽化优选透醇性能测试。测试条件为：进料温度为  $60^\circ\text{C}$  的  $10\text{wt.}\%$  乙醇/水体系，膜有效面积为  $50.24\text{cm}^2$ ，膜下游压力  $200\text{Pa}$ 。

测得渗透汽化膜性能为：渗透通量  $266.13\text{g/m}^2\text{h}$ ，透过液中乙醇含量  $42.44\text{wt.}\%$ ，分离因子 6.64。

#### 实施例 14

采用多孔基膜为聚砜 (PSf) 平板式超滤膜，截留分子量 20000，选用的液态低聚物为聚酯多元醇 (黏度为  $300\text{mPa}\cdot\text{s}$ )，选取的交联剂为六亚甲基二异氰酸酯，高温烤灯选取浴霸取暖灯。

##### 制备方法及步骤：

1) 将液态的聚酯多元醇直接置于容器中待用，不添加任何有机溶剂；将六亚甲基二异氰酸酯直接置于另一容器中待用，不用任何溶剂溶解；

2) 将预处理后的 PSf 基膜剪成直径为 20cm 的圆片后固定于垂直放置的载膜台上, 并以 100rpm 的速度匀速旋转, 同时使 PSf 基膜始终处于浴霸取暖灯的烘烤下;

3) 在环境湿度为 20% 条件下, 用两个压力喷枪分别将液态的聚酯多元醇及六亚甲基二异氰酸酯以高度雾化的方式交替喷涂至匀速旋转的 PSf 基膜表面; 喷枪与基膜间的距离为 50cm, 喷涂一次液态的聚酯多元醇时间为 2s, 喷涂一次六亚甲基二异氰酸酯的时间为 5s, 喷涂面积大于  $150\text{cm}^2$ , 循环喷涂次数为 2 次, 每循环一次中间间隔时间为 30s, 所有喷枪的喷速均为 2-3ml/s, 压力 0.3MPa。

4) 在喷涂的同时, PSf 基膜表面的液态端乙烯基 PDMS 在  $80^\circ\text{C}$  的浴霸取暖灯烘烤下与 PMHS 发生原位化学交联反应, 交联时间即喷涂时间 (44s), 进而形成致密的聚氨酯 (PU) /PSf 分离膜。

SEM 照片显示(图 3), 端乙烯基的 PDMS-PMHS 分离层致密无缺陷(图 3-1); 端乙烯基的 PDMS-PMHS 分离层厚度为  $5\mu\text{m}$  (图 3-2)

将所制备的端乙烯基的 PU/PSf 致密分离膜进行渗透汽化性能测试, 回收水溶液中小分子有机物。测试条件为: 进料温度分别为  $60^\circ\text{C}$  的 3wt.% 乙醇/水体系、3wt.% 正丁醇/水体系、3wt.% 异丁醇/水体系、3wt.% 乙酸乙酯/水体系, 膜有效面积为  $50.24\text{cm}^2$ , 膜下游侧压力为 200Pa。

测得渗透汽化膜性能为: 3wt.% 乙醇/水体系渗透通量为  $944.7\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ , 透过液中乙醇含量 21.20wt.%, 分离因子 8.70; 3wt.% 正丁醇/水体系渗透通量为  $1267.42\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ , 透过液中正丁醇含量 38.91wt.%, 分离因子 2059; 3wt.% 异丁醇/水体系渗透通量为  $1607.58\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ , 透过液中异丁醇含量 44.04wt.%, 分离因子 25.45; 3wt.% 乙酸乙酯/水体系渗透通量为  $1100\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ , 透过液中乙酸乙酯含量 53.50wt.%, 分离因子 37.20;

#### 实施例 15

采用多孔基膜为聚砜 (PSf) 平板式超滤膜, 截留分子量 20000, 选用的液态低聚物为不饱和聚酯 (黏度为  $300\text{mPa}\cdot\text{s}$ ), 选取的固化剂为过氧化甲乙酮, 高温烤灯为浴霸取暖灯。

#### 制备方法及步骤:

1) 将液态的不饱和聚酯直接置于容器中待用, 不添加任何有机溶剂; 将过氧化甲乙酮直接置于另一容器中待用, 不用任何溶剂溶解;

2) 将预处理后的 PSf 基膜剪成直径为 20cm 的圆片后固定于垂直放置的载膜台上, 并以 100rpm 的速度匀速旋转, 同时使 PSf 基膜始终处于浴霸取暖灯的烘烤下;

3) 在环境湿度为 20% 条件下, 用两个压力喷枪分别将液态的不饱和聚酯和

过氧化甲乙酮以高度雾化的方式交替喷涂至匀速旋转的 PSf 基膜表面；喷枪与基膜间的距离为 50cm，喷涂一次液态的不饱和聚酯时间为 2s，喷涂一次过氧化甲乙酮的时间为 5s，喷涂面积大于  $150\text{cm}^2$ ，循环喷涂次数为 2 次，每循环一次中间间隔时间为 30s，所有喷枪的喷速均为 2-3ml/s，压力 0.3MPa。

4) 在喷涂的同时，PSf 基膜表面的液态不饱和聚氨酯在  $80^\circ\text{C}$  的浴霸取暖灯烘烤下发生原位化学交联反应，交联时间即喷涂时间 (44s)，进而形成致密的不饱和聚酯树脂 (UPR) /PSf 分离膜。

SEM 照片显示 (图 4)，UPR 分离层致密无缺陷 (图 4-1)；UPR 分离层厚度为  $4\mu\text{m}$  (图 4-2)

将所制备的 UPR/PSf 致密分离膜进行渗透汽化性能测试，分离甲苯/正庚烷混合物。测试条件为：进料温度为  $40^\circ\text{C}$  的 50wt.% 苯/正庚烷体系，膜有效面积为  $50.24\text{cm}^2$ ，膜下游侧压力为 200Pa。

测得渗透汽化膜性能为：渗透通量  $106.06\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ ，透过液中甲苯含量 80.53wt.%，分离因子 4.14。

#### 实施例 16

采用多孔基膜为聚砜 (PSf) 平板式超滤膜，截留分子量 20000，选用的液态低聚物为不饱和聚酯 (黏度为  $300\text{mPa}\cdot\text{s}$ )，选取的固化剂为过氧化甲乙酮，选取的高温烤灯为浴霸取暖灯。

制备方法及步骤：

1) 将液态的不饱和聚酯直接置于容器中待用，不添加任何有机溶剂；将过氧化甲乙酮直接置于另一容器中待用，不用任何溶剂溶解；

2) 将预处理后的 PSf 基膜剪成直径为 20cm 的圆片后固定于垂直放置的载膜台上，并以 100rpm 的速度匀速旋转，同时使 PSf 基膜始终处于浴霸取暖灯的烘烤下；

3) 在环境湿度为 20% 条件下，用两个压力喷枪分别将液态的不饱和聚酯和过氧化甲乙酮以高度雾化的方式交替喷涂至匀速旋转的 PSf 基膜表面；喷枪与基膜间的距离为 50cm，喷涂一次液态的不饱和聚酯时间为 2s，喷涂一次过氧化甲乙酮的时间为 5s，喷涂面积大于  $150\text{cm}^2$ ，循环喷涂次数为 1 次，所有喷枪的喷速均为 2-3ml/s，压力 0.3MPa。

4) 在喷涂的同时，PSf 基膜表面的液态不饱和聚酯在  $80^\circ\text{C}$  的浴霸取暖灯烘烤下发生原位化学交联反应，交联时间即喷涂时间 (7s)，进而形成致密的不饱和聚酯树脂 (UPR) /PSf 分离膜。

将所制备的 UPR /PSf 致密分离膜进行渗透汽化性能测试，分离甲苯/正庚烷

混合物。测试条件为：进料温度为 40℃的 50wt.% 苯/正庚烷体系，膜有效面积为 50.24cm<sup>2</sup>，膜下游侧压力为 200Pa。

测得渗透汽化膜性能为：渗透通量 151.52g/m<sup>2</sup>h，透过液中甲苯含量 75.33wt.%，分离因子 3.05。

#### 实施例 17

采用多孔基膜为聚砜（PSf）平板式超滤膜，截留分子量 20000，选用的液态低聚物为不饱和聚酯（黏度为 300mPa·s），选取的固化剂为过氧化甲乙酮，高温烤灯选取浴霸取暖灯。

##### 制备方法及步骤：

1) 将液态的不饱和聚酯直接置于容器中待用；将过氧化甲乙酮直接置于另一容器中待用，不用任何溶剂溶解；

2) 将预处理后的 PSf 基膜剪成直径为 20cm 的圆片后固定于垂直放置的载膜台上，并以 100rpm 的速度匀速旋转，同时使 PSf 基膜始终处于浴霸取暖灯的烘烤下；

3) 在环境湿度为 20%条件下，用两个压力喷枪分别将液态的不饱和聚酯和过氧化甲乙酮以高度雾化的方式交替喷涂至匀速旋转的 PSf 基膜表面；喷枪与基膜间的距离为 50cm，喷涂一次液态的不饱和聚酯时间为 2s，喷涂一次过氧化甲乙酮的时间为 5s，喷涂面积大于 150cm<sup>2</sup>，循环喷涂次数为 3 次，每循环一次中间间隔时间为 30s，所有喷枪的喷速均为 2-3ml/s，压力 0.3MPa。

4) 在喷涂的同时，PSf 基膜表面的液态不饱和聚酯在 80℃的浴霸取暖灯烘烤下发生原位化学交联反应，交联时间即喷涂时间（81s），进而形成致密的不饱和聚酯树脂（UPR）/PSf 分离膜。

将所制备的 UPR/PSf 致密分离膜进行渗透汽化性能测试，分离甲苯/正庚烷混合物。测试条件为：进料温度为 40℃的 50wt.% 苯/正庚烷体系，膜有效面积为 50.24cm<sup>2</sup>，膜下游侧压力为 200Pa。

测得渗透汽化膜性能为：渗透通量 75.76g/m<sup>2</sup>h，透过液中甲苯含量 81wt.%，分离因子 4.26。

以上所述仅为本发明的较佳实施例，并不用以限制本发明的保护范围，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

22  
权 利 要 求 书

1、一种快速环保制备致密分离膜的方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤 a、将多孔基膜固定于旋转的载膜台上，并使所述多孔基膜的膜面温度为 60-200℃。

步骤 b、分别将液态低聚物和固化剂溶液以雾化方式喷涂在所述多孔基膜表面，使所述液态低聚物在所述多孔基膜表面发生原位交联反应，得到致密分离膜；

所述固化剂溶液用于使所述液态低聚物发生所述原位交联反应。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述固化剂溶液为用于使所述液态低聚物发生所述原位交联反应的交联剂、交联剂与催化剂的混合物或用于引发所述液态低聚物进行所述原位交联反应的引发剂；所述固化剂溶液中，所述交联剂和所述催化剂质量浓度分别为 1%-30%和 0.1%-5%。

3、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述交联剂选自正硅酸乙酯、正硅酸丙酯、硅酸丁酯、二乙氧基硅烷、含氢聚硅氧烷、二甲基硅烷、六亚甲基二异氰酸酯中的至少一种；

所述催化剂选自二月桂酸二丁基锡、单丁基氧化锡、二丁基氧化锡、三丙基氧化锡、二丙基氧化锡、氯铂酸中的至少一种；

所述引发剂选自过氧化苯酰和/或过氧化甲乙酮。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述方法还包括：在进行所述步骤 a 之前，对所述多孔基膜进行堵孔预处理，使所述多孔基膜的内部孔道充满去离子水，且表面保持干燥状态。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述多孔基膜选自有机聚合物膜、无机膜或有机/无机杂化膜，且平均孔径为 0.001-100μm。

6、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述液态低聚物选自硅油、环氧树脂、不饱和聚酯、低分子量聚醚、聚脲、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酯多元醇、苯乙烯中的至少一种。

7、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述固化剂溶液采用环境友好型溶剂，所述环境友好型溶剂选自去离子水和/或乙醇。

8、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤 b 中，在相对湿度低于 60%的环境中，通过采用压力喷枪分别将所述液态低聚物和所述固化剂溶液喷涂在所述多孔基膜表面；

所述液态低聚物的常温黏度低于 500mPa·s。

9、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，控制喷涂速度为 2-3ml/s，喷涂压力为 0.2-0.4MPa。

10、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述液态低聚物和所述固化剂溶液的喷涂次数均为 1-10 次；每次的喷涂时间均为 1-10s；每循环一次喷涂过程的时间间隔为 0-120s；

所述压力喷枪的喷嘴与所述多孔基膜的中心对应设置；控制所述喷嘴与所述多孔基膜中心之间的距离为 20-80cm；

所述载膜台的旋转速度大于等于 60rpm。

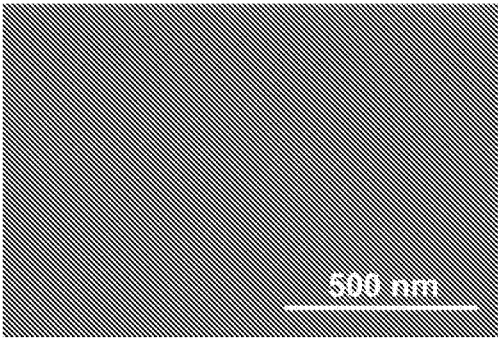


图1-1

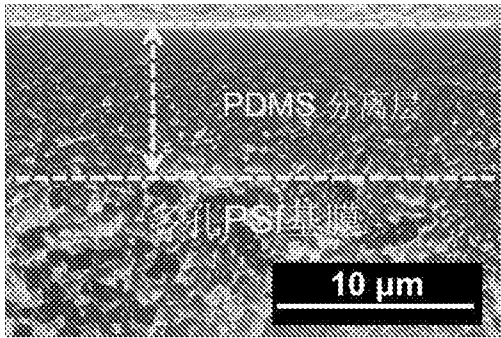


图1-2

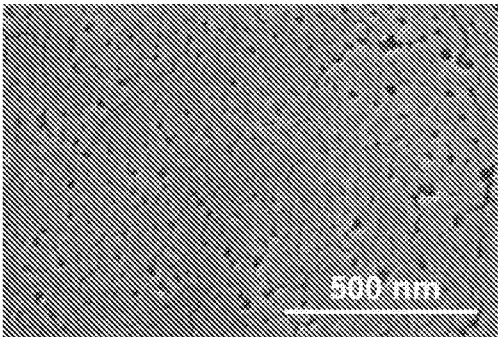


图1-3

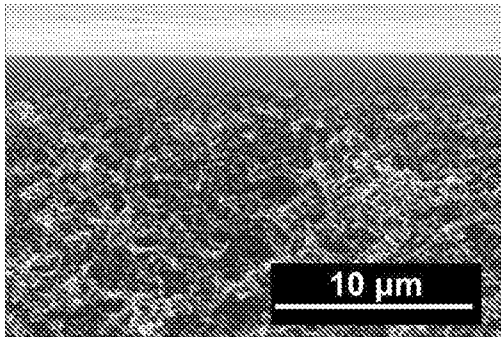


图1-4

图 1

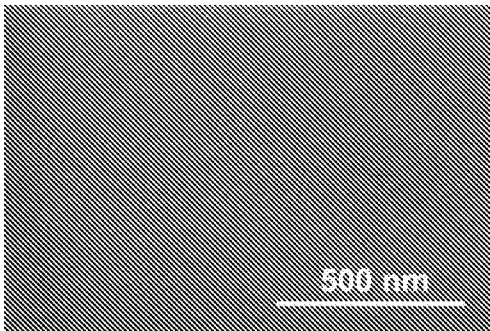


图2-1

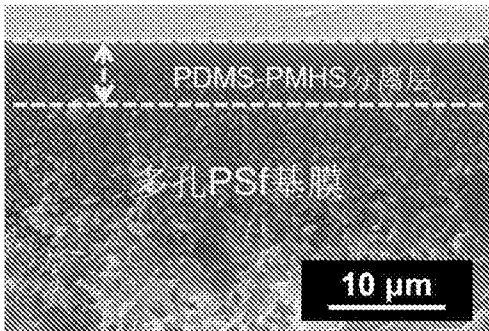


图2-2

图 2

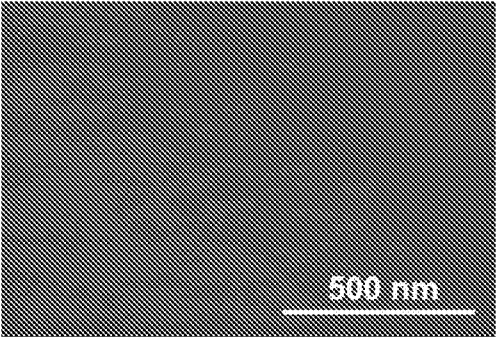


图3-1

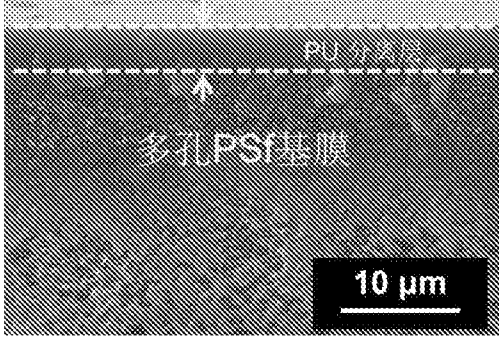


图3-2

图 3

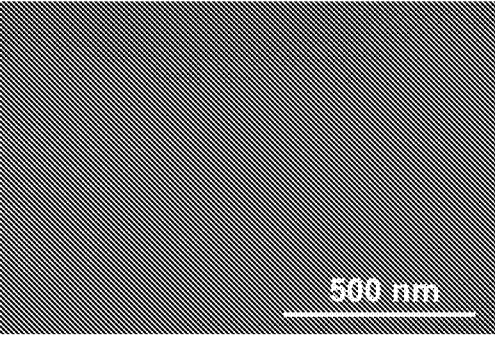


图4-1

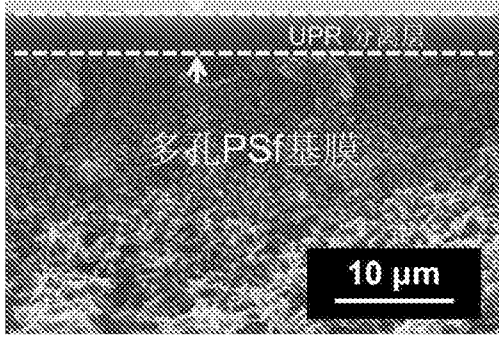


图4-2

图 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2015/086468**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 69/00 (2006.01) i; B01D 67/00 (2006.01) i; C08J 3/24 (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)

B01D 69/-; B01D 67/-; C08J 3/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, SUPERSTAR DIGITAL LIBRARY, WPI, ISI WEB OF KNOWLEDGE: matrix, substrate, film, membrane, oligomer, prepolymer, monomer, cross link, polymerize, cure, solidify, dense, separate

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | CN 103113607 A (QINGDAO ZHONGKE HUALIAN NEW MATERIAL CO., LTD.), 22 May 2013 (22.05.2013), description, paragraphs [0004] and [0007]-[0009]                                                                                                    | 1-10                  |
| A         | CN 103706262 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 09 April 2014 (09.04.2014), the whole document                                                                                                                                              | 1-10                  |
| A         | CN 102104156 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 22 June 2011 (22.06.2011), the whole document                                                                                                              | 1-10                  |
| A         | CN 1221649 A (TSINGHUA UNIVERSITY), 07 July 1999 (07.07.1999), the whole document                                                                                                                                                              | 1-10                  |
| A         | CN 101912738 A (ZHEJIANG UNIVERSITY), 15 December 2010 (15.12.2010), the whole document                                                                                                                                                        | 1-10                  |
| A         | DENG, Huiyu et al. "Influence of Monomer Structure on the Surface Morphology and Nanaofiltration Performance of the Composite Membranes", JOURNAL OF FUNCTIONAL MATERIALS, vol. 38, supplement, 31 December 2007 (31.12.2007), pages 2762-2765 | 1-10                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "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                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "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                                                                     |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "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                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

|                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br>13 April 2016 (13.04.2016)                                                                                                                            | Date of mailing of the international search report<br><b>26 April 2016 (26.04.2016)</b> |
| Name and mailing address of the ISA/CN:<br>State Intellectual Property Office of the P. R. China<br>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao<br>Haidian District, Beijing 100088, China<br>Facsimile No.: (86-10) 62019451 | Authorized officer<br><b>XU, Dongyong</b><br>Telephone No.: (86-10) <b>62084852</b>     |

International application No.  
**PCT/CN2015/086468**

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/086468

## A. 主题的分类

B01D 69/00(2006.01)i; B01D 67/00(2006.01)i; C08J 3/24(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)

B01D 69/-; B01D 67/-; C08J 3/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

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))

CNABS、CNKI、超星科技数字图书馆、WPI、ISI WEB OF KNOWLEDGE; 基膜、底膜、低聚物、寡聚物、齐聚物、预聚物、单体、交联、聚合、固化、致密、分离、matrix、substrate、film、membrane、oligomer、prepolymer、monomer、cross link、polymerize、cure、solidify、dense、separate

## 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 |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| X    | CN 103113607 A (青岛中科华联新材料有限公司) 2013年 5月 22日 (2013 - 05 - 22)<br>说明书第[0004]和[0007]—[0009]段             | 1—10    |
| A    | CN 103706262 A (北京工业大学) 2014年 4月 9日 (2014 - 04 - 09)<br>全文                                            | 1—10    |
| A    | CN 102104156 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2011年 6月 22日 (2011 - 06 - 22)<br>全文                                   | 1—10    |
| A    | CN 1221649 A (清华大学) 1999年 7月 7日 (1999 - 07 - 07)<br>全文                                                | 1—10    |
| A    | CN 101912738 A (浙江大学) 2010年 12月 15日 (2010 - 12 - 15)<br>全文                                            | 1—10    |
| A    | 邓慧宇等. “单体结构对聚酰胺复合纳滤膜表面形貌与性能的影响”<br>《功能材料》, 第38卷, 第增刊期, 2007年 12月 31日 (2007 - 12 - 31),<br>第2762-2765页 | 1—10    |

☐ 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

“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

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2016年 4月 13日

国际检索报告邮寄日期

2016年 4月 26日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)  
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

徐东勇

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)62084852

国际检索报告  
关于同族专利的信息

|                   |
|-------------------|
| 国际申请号             |
| PCT/CN2015/086468 |

| 检索报告引用的专利文件 |           |   | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |           |   | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|-----------|---|----------------|------|-----------|---|----------------|
| CN          | 103113607 | A | 2013年 5月 22日   | CN   | 103113607 | B | 2015年 2月 4日    |
| CN          | 103706262 | A | 2014年 4月 9日    | 无    |           |   |                |
| CN          | 102104156 | A | 2011年 6月 22日   | CN   | 102104156 | B | 2013年 3月 27日   |
| CN          | 1221649   | A | 1999年 7月 7日    | CN   | 1100594   | C | 2003年 2月 5日    |
| CN          | 101912738 | A | 2010年 12月 15日  | 无    |           |   |                |

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)