



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106215718 A

(43)申请公布日 2016.12.14

(21)申请号 201610866669.8

(22)申请日 2016.09.28

(71)申请人 东莞市联洲知识产权运营管理有限公司

地址 523000 广东省东莞市松山湖高新技术产业工发区生产力大厦406

(72)发明人 李风浪 李舒歆

(74)专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理有限公司 11246

代理人 连平

(51)Int.Cl.

B01D 71/56(2006.01)

B01D 63/02(2006.01)

B01D 61/00(2006.01)

B01D 67/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

一种基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜及其制备方法,基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜以中空纤维膜为支撑膜,通过含 ϵ -聚赖氨酸的阳离子聚电解质与阴离子聚电解质层层自组装制备而成,具体的制备方法为:将支撑膜固定在一个带有多孔支撑层的容器中,膜面朝上,首先加压,将阳离子聚电解质与支撑膜结合组装得到阳离子改性膜,清洗,然后加压,将阴离子聚电解质与阳离子聚电解质结合组装得到阴离子改性膜,清洗,热处理,得到第一个双层,重复上述步骤得到多层改性膜,最后加压,将 ϵ -聚赖氨酸与聚阴离子电解质结合组装,清洗,得到产品。该中空纤维纳滤膜的最外层为 ϵ -聚赖氨酸,抗菌性能好,制备简单,效率高,适合实际生产。

1. 一种基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜,其特征在于:所述基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜以聚砜中空纤维膜或者聚醚砜中空纤维超滤膜为支撑膜,通过阳离子聚电解质与阴离子聚电解质层层自组装制备而成,所述阳离子聚电解质中包括 ϵ -聚赖氨酸,所述基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜的最外层为 ϵ -聚赖氨酸。

2. 根据权利要求1所述的一种基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜,其特征在于:所述基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜至少含有一层 ϵ -聚赖氨酸。

3. 根据权利要求1所述的一种基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜,其特征在于:所述阴离子聚电解质为聚苯乙烯磺酸钠、聚乙烯硫酸盐、聚丙烯酸或者聚丙烯酸盐阴离子聚电解质。

4. 根据权利要求1所述的一种基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜,其特征在于:所述阳离子聚电解质包括聚烯丙基氯化铵或者聚N,N-二甲基二烯丙基氯化铵中的一种或两种。

5. 根据权利要求1所述的一种基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜,其特征在于:所述支撑膜的截留分子量小于等于5万。

6. 一种基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 配制阳离子聚电解质溶液,加入无机盐,调节pH值,得到质量百分比浓度为0.1-0.5%的阳离子聚电解质溶液;

(2) 配制阴离子聚电解质溶液,加入无机盐,调节pH值,得到质量百分比浓度为0.1-0.5%的阴离子聚电解质溶液;

(3) 将磺化的聚砜中空纤维膜或者聚醚砜中空纤维超滤膜为支撑膜,固定在一个带有多孔支撑层的容器中,膜面朝上,然后向容器中加入步骤(1)制备的阳离子聚电解质溶液,加压,阳离子聚电解质通过静电作用力、疏水力、氢键与支撑膜结合,组装时间为1-60min,得到阳离子改性膜;

(4) 用去离子水清洗步骤(3)制备的阳离子改性膜的表面,清洗时间为1-10min;

(5) 往清洗后的膜表面加入步骤(2)制备的阴离子聚电解质溶液,加压,阴离子聚电解质依靠静电作用力、氢键、疏水力与阳离子聚电解质结合,组装时间为1-60min,得到阴离子改性膜;

(6) 用去离子水清洗步骤(5)制备的阴离子改性膜的表面,清洗时间为1-10min,置于90℃烘箱中热处理1-5min,得到第一个双层;

(7) 如需增加组装双层数,则重复步骤(3)-(6),但重复的第(6)步无需热处理,得到多层改性膜;

(8) 往清洗后的步骤(7)制备的多层改性膜表面加入 ϵ -聚赖氨酸溶液,加压, ϵ -聚赖氨酸依靠静电作用力、氢键、疏水力与聚阴离子电解质结合,组装时间为1-60min,清洗1-10min,得到基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜。

7. 根据权利要求6所述的一种基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)或者步骤(2)中,无机盐为氯化钠或者氯化钙,无机盐的浓度为0.5M。

8. 根据权利要求6所述的一种基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,阳离子聚电解质溶液中 ϵ -聚赖氨酸的质量分数为0.2-0.6%,pH为7.5-10.5。

9. 根据权利要求6所述的一种基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜的制备方法,其特征

在于:所述步骤(3)、步骤(5)或者步骤(8)中,加压的强度为0.1-0.8MPa。

10.根据权利要求6所述的一种基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(7)中,多层改性膜的双层数大于等于1.5。

一种基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于过滤材料技术领域,具体涉及一种基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 纳滤膜是一种介于超滤膜和反渗透膜之间的膜材料,它能够让反渗透所截留的无机盐透过,同时截留住透过超滤膜的低分子量有机物。纳滤膜材料主要包括有机纳滤膜和无机纳滤膜,有机纳滤膜主要有纤维素类、聚酰胺类和聚砜类,无机纳滤膜大多为无机陶瓷材料。纳滤膜的分离过程主要是基于筛分效应和电荷效应,对离子的分离性能受化学势和电势的同时控制,与反渗透膜相比,纳滤膜的操作压力低,渗透通量大,与超滤膜相比,纳滤膜具有较强的离子选择分离性能,能有效截留农药等低分子量有机物,在苦咸水脱盐、海水淡化、废水处理、医药和食品的浓缩与纯化领域有很好的应用。

[0003] 中空纤维纳滤膜是将中空纤维与纳滤膜的结合,兼具中空纤维膜的大表面积、自制成、结构简单、小型轻便和纳滤膜高选择分离性的特点。中空纤维纳滤膜可以通过纺丝、涂覆、接枝、聚合和交联等方法制备。中国专利CN 102210979B公开的荷正点型聚氯乙烯中空纤维纳滤膜及其制备方法,该中空纤维纳滤膜的皮层带正电荷,由聚氯乙烯和阳离子共聚物构成,支撑层为电中性,由聚氯乙烯和无机填料构成,两者的制膜液通过双层环状共挤出,经干-湿法纺丝工艺固化成型。制备的中空纤维纳滤膜的成本低、分离效果好,成本低廉,但是仍存在易受污染的性能。

[0004] 中国专利CN 105727752A公开的一种高强度抗污染抗菌中空纤维纳滤膜的制备方法及产品,将超滤基膜置于酸性葡萄糖水溶液或质酸水溶液中进行化学交联得到纳滤膜,然后将纳滤膜置于碱液中进行中和反应,洗涤至中性过后加入无机抗菌剂进行络合,最终得到高强度抗污染抗菌中空纤维纳滤膜。中国专利CN 103752174A公开的一种用于水处理的抗菌亲水中空纤维膜组件,该组件包括中空纤维膜和具有抗菌功能的亲水聚合物层,中空纤维膜为超滤膜、微滤膜或者纳滤膜,亲水聚合物层是可聚季铵盐类单体在过硫酸类热引发剂的作用下,在中空纤维膜的表面动态循环诱导接枝聚合形成聚合物抗菌层,该组件可单独使用,也可以多个并联使用。由上述现有技术可知,通过在中空纤维纳滤膜的制备过程中或者对中空纤维纳滤膜的表面进行抗菌物质的接枝可以赋予中空纤维纳滤膜抗菌性。但是目前使用的抗菌剂多为无机抗菌和聚合物抗菌剂,在使用过程中需使用交联剂或者引发剂,交联过程长,制备效率低,而且在使用前需要充分洗净,否则容易对水体造成污染,具有安全隐患。本发明将 ϵ -聚赖氨酸作为抗菌剂运用到中空纤维膜材料中,在提供广谱抗菌性的同时,对人体不存在任何毒副作用,无安全隐患。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜及其制备方法,以中空纤维膜为支撑膜,通过含 ϵ -聚赖氨酸的阳离子聚电解质与阴离子聚电解质

层层自组装制备而成,且最后将 ϵ -聚赖氨酸与聚阴离子电解质结合组装得到基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜。本发明制备方法简单,效率高,不使用有机溶剂,绿色环保,中空纤维纳滤膜的最外层为 ϵ -聚赖氨酸,抗菌性能好,生产和使用过程中不用担心污染水体,安全无副作用。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明的技术方案是:

[0007] 一种基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜,所述基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜以聚砜中空纤维膜或者聚醚砜中空纤维超滤膜为支撑膜,通过阳离子聚电解质与阴离子聚电解质层层自组装制备而成,所述阳离子聚电解质中包括 ϵ -聚赖氨酸,所述基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜的最外层为 ϵ -聚赖氨酸。

[0008] 作为上述技术方案的优选,所述基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜至少含有一层 ϵ -聚赖氨酸。

[0009] 作为上述技术方案的优选,所述阴离子聚电解质为聚苯乙烯磺酸钠、聚乙烯硫酸盐、聚丙烯酸或者聚丙烯酸盐阴离子聚电解质。

[0010] 作为上述技术方案的优选,所述阳离子聚电解质包括聚烯丙基氯化铵或者聚N,N-二甲基二烯丙基氯化铵中的一种或两种。

[0011] 作为上述技术方案的优选,所述支撑膜的截留分子量小于等于5万。

[0012] 本发明还提供一种基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜的制备方法,包括以下步骤:

[0013] (1)配制阳离子聚电解质溶液,加入无机盐,调节pH值,得到质量百分比浓度为0.1-0.5%的阳离子聚电解质溶液;

[0014] (2)配制阴离子聚电解质溶液,加入无机盐,调节pH值,得到质量百分比浓度为0.1-0.5%的阴离子聚电解质溶液;

[0015] (3)将磺化的聚砜中空纤维膜或者聚醚砜中空纤维超滤膜为支撑膜,固定在一个带有多孔支撑层的容器中,膜面朝上,然后向容器中加入步骤(1)制备的阳离子聚电解质溶液,加压,阳离子聚电解质通过静电作用力、疏水力、氢键与支撑膜结合,组装时间为1-60min,得到阳离子改性膜。

[0016] (4)用去离子水清洗步骤(3)制备的阳离子改性膜的表面,清洗时间为1-10min。

[0017] (5)往清洗后的膜表面加入步骤(2)制备的阴离子聚电解质溶液,加压,阴离子聚电解质依靠静电作用力、氢键、疏水力与阳离子聚电解质结合,组装时间为1-60min,得到阴离子改性膜。

[0018] (6)用去离子水清洗步骤(5)制备的阴离子改性膜的表面,清洗时间为1-10min,置于90℃烘箱中热处理1-5min,得到第一个双层;

[0019] (7)如需增加组装双层数,则重复步骤(3)-(6),但重复的第(6)步无需热处理,得到多层改性膜;

[0020] (8)往清洗后的步骤(7)制备的多层改性膜表面加入 ϵ -聚赖氨酸溶液,加压, ϵ -聚赖氨酸依靠静电作用力、氢键、疏水力与聚阴离子电解质结合,组装时间为1-60min,清洗1-10min,得到基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜。

[0021] 作为上述技术方案的优选,所述步骤(1)或者步骤(2)中,无机盐为氯化钠或者氯化钙,无机盐的浓度为0.5M。

[0022] 作为上述技术方案的优选,所述步骤(1)中,阳离子聚电解质溶液中 ϵ -聚赖氨酸的质量分数为0.2-0.6%,pH为7.5-10.5。

[0023] 作为上述技术方案的优选,所述步骤(3)、步骤(5)或者步骤(8)中,加压的强度为0.1-0.8MPa。

[0024] 作为上述技术方案的优选,所述步骤(7)中,多层改性膜的双层数大于等于1.5。

[0025] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0026] (1)本发明制备的基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜中含有 ϵ -聚赖氨酸, ϵ -聚赖氨酸与聚烯丙基氯化铵或者聚N,N-二甲基二烯丙基氯化铵阳离子聚电解质,在压力作用下通过静电作用力、疏水力、氢键的作用力与磺化聚砜中空纤维膜或者聚醚砜中空纤维超滤膜结合,在支撑膜的表面自组装形成一层阳离子聚电解质层,然后再在压力作用下,将聚苯乙烯磺酸钠、聚乙烯硫酸盐、聚丙烯酸或者聚丙烯酸盐阴离子聚电解质通过静电作用力、疏水力、氢键的作用力与磺化聚砜中空纤维膜或者聚醚砜中空纤维超滤膜结合,通过阴离子和阳离子的交错重叠形成中空纤维纳滤膜的涂层,赋予中空纤维纳滤膜抗菌性、稳定性和较长的使用寿命。

[0027] (2)本发明制备的基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜中制备方法简单,组装过程中都使用静电、疏水力和氢键等作用力促使两者结合交联,不使用化学交联剂,而且使用的溶剂都为水,制备过程绿色环保,动态组装效率高,组装1.5轮就可获得良好的分离性能,适合试剂生产。

[0028] (3)本发明制备的基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜的最外层为 ϵ -聚赖氨酸, ϵ -聚赖氨酸具有优良的抗菌性能,可以吸附到细胞膜上破坏细胞膜的完整性,诱导微生物自溶而导致细胞死亡,抑菌广谱性好,而且热稳定性好,水溶性好,可被人体充分吸收,不存在任何毒副作用,有利于提高中空纤维纳滤膜的使用寿命、稳定性和安全性。

[0029] (4)本发明制备的基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜具有较大的表面积、结构简单、小型轻便、选择分离性高和机械强度好,还具有广谱抗菌性,不存在污染水体的隐患,绿色环保,使用性好,可用于纺织废水、水质分离提纯、医药食品等领域。

具体实施方式

[0030] 下面将结合具体实施例来详细说明本发明,在此本发明的示意性实施例以及说明用来解释本发明,但并不作为对本发明的限定。

[0031] 实施例1:

[0032] (1)分别配置质量百分比浓度为0.2%的聚烯丙基氯化铵溶液和0.2%的 ϵ -聚赖氨酸溶液,分别加入一定量的氯化钠,使氯化钠的浓度为0.5M,调节聚烯丙基氯化铵溶液的pH值为2.5, ϵ -聚赖氨酸溶液的pH值为7.5。

[0033] (2)配制质量百分比浓度为0.4%聚苯乙烯磺酸钠溶液,加入一定量的氯化钙,使氯化钙浓度为0.5M,调节溶液的pH值为2.5。

[0034] (3)将截留分子量为5万的磺化的聚砜中空纤维膜为支撑膜,固定在一个带有多孔支撑层的容器中,膜面朝上,然后向容器中加入阳离子聚电解质溶液,加压0.1MPa,阳离子聚电解质通过静电作用力、疏水力、氢键与支撑膜结合,组装时间为1min,得到阳离子改性膜。

[0035] (4)用去离子水清洗阳离子改性膜的表面,清洗时间为1min。

[0036] (5)往清洗后的膜表面加入阴离子聚电解质溶液,加压0.1MPa,阴离子聚电解质依靠静电作用力、氢键、疏水力与阳离子聚电解质结合,组装时间为1min,得到阴离子改性膜。

[0037] (6)用去离子水清洗阴离子改性膜的表面,清洗时间为1min,置于90℃烘箱中热处理1min,得到第一个双层。

[0038] (7)增加组装双层数,重复步骤(3)-(6),但重复的第(6)步无需热处理,得到层数为1.5层的多层改性膜。

[0039] (8)往清洗后的多层改性膜表面加入 ϵ -聚赖氨酸溶液,加压0.1MPa, ϵ -聚赖氨酸依靠静电作用力、氢键、疏水力与聚阴离子电解质结合,组装时间为1min,清洗1min,得到基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜。

[0040] 实施例2:

[0041] (1)分别配置质量百分比浓度为0.2%的聚N,N-二甲基二烯丙基氯化铵溶液和0.6%的 ϵ -聚赖氨酸溶液,分别加入一定量的氯化钠,使氯化钠的浓度为0.5M,调节聚烯丙基氯化铵、聚N,N-二甲基二烯丙基氯化铵溶液的pH值为2.5, ϵ -聚赖氨酸溶液的pH值为10.5。

[0042] (2)配制质量百分比浓度为0.4%聚乙烯硫酸盐溶液,加入一定量的氯化钙,使氯化钙浓度为0.5M,调节溶液的pH值为2.5。

[0043] (3)将截留分子量为3万的磺化的聚醚砜中空纤维超滤膜为支撑膜,固定在一个带有多孔支撑层的容器中,膜面朝上,然后向容器中加入阳离子聚电解质溶液,加压0.8MPa,阳离子聚电解质通过静电作用力、疏水力、氢键与支撑膜结合,组装时间为60min,得到阳离子改性膜。

[0044] (4)用去离子水清洗阳离子改性膜的表面,清洗时间为10min。

[0045] (5)往清洗后的膜表面加入阴离子聚电解质溶液,加压0.8MPa,阴离子聚电解质依靠静电作用力、氢键、疏水力与阳离子聚电解质结合,组装时间为60min,得到阴离子改性膜。

[0046] (6)用去离子水清洗阴离子改性膜的表面,清洗时间为10min,置于90℃烘箱中热处理5min,得到第一个双层。

[0047] (7)增加组装双层数,重复步骤(3)-(6),但重复的第(6)步无需热处理,得到层数为8层的多层改性膜。

[0048] (8)往清洗后的多层改性膜表面加入 ϵ -聚赖氨酸溶液,加压0.8MPa, ϵ -聚赖氨酸依靠静电作用力、氢键、疏水力与聚阴离子电解质结合,组装时间为60min,清洗10min,得到基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜。

[0049] 实施例3:

[0050] (1)分别配置质量百分比浓度为0.2%的聚烯丙基氯化铵溶液和0.4%的 ϵ -聚赖氨酸溶液,分别加入一定量的氯化钠,使氯化钠的浓度为0.5M,调节聚烯丙基氯化铵溶液的pH值为2.5, ϵ -聚赖氨酸溶液的pH值为8.5。

[0051] (2)配制质量百分比浓度为0.4%聚丙烯酸溶液,加入一定量的氯化钙,使氯化钙浓度为0.5M,调节溶液的pH值为2.5。

[0052] (3)将截留分子量为4万的磺化的聚砜中空纤维膜为支撑膜,固定在一个带有多孔

支撑层的容器中,膜面朝上,然后向容器中加入阳离子聚电解质溶液,加压0.2MPa,阳离子聚电解质通过静电作用力、疏水力、氢键与支撑膜结合,组装时间为10min,得到阳离子改性膜。

[0053] (4)用去离子水清洗阳离子改性膜的表面,清洗时间为5min。

[0054] (5)往清洗后的膜表面加入阴离子聚电解质溶液,加压0.2MPa,阴离子聚电解质依靠静电作用力、氢键、疏水力与阳离子聚电解质结合,组装时间为10min,得到阴离子改性膜。

[0055] (6)用去离子水清洗阴离子改性膜的表面,清洗时间为5min,置于90℃烘箱中热处理3min,得到第一个双层。

[0056] (7)增加组装双层数,重复步骤(3)-(6),但重复的第(6)步无需热处理,得到层数为4层的多层改性膜。

[0057] (8)往清洗后的多层改性膜表面加入 ϵ -聚赖氨酸溶液,加压0.2MPa, ϵ -聚赖氨酸依靠静电作用力、氢键、疏水力与聚阴离子电解质结合,组装时间为10min,清洗5min,得到基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜。

[0058] 实施例4:

[0059] (1)分别配置质量百分比浓度为0.2%的聚N,N-二甲基二烯丙基氯化铵溶液和0.6%的 ϵ -聚赖氨酸溶液,分别加入一定量的氯化钠,使氯化钠的浓度为0.5M,调节聚N,N-二甲基二烯丙基氯化铵溶液的pH值为2.5, ϵ -聚赖氨酸溶液的pH值为9。

[0060] (2)配制质量百分比浓度为0.4%聚丙烯酸盐溶液,加入一定量的氯化钙,使氯化钙浓度为0.5M,调节溶液的pH值为2.5。

[0061] (3)将截留分子量为5万的磺化的聚醚砜中空纤维超滤膜为支撑膜,固定在一个带有多孔支撑层的容器中,膜面朝上,然后向容器中加入阳离子聚电解质溶液,加压0.5MPa,阳离子聚电解质通过静电作用力、疏水力、氢键与支撑膜结合,组装时间为20min,得到阳离子改性膜。

[0062] (4)用去离子水清洗阳离子改性膜的表面,清洗时间为8min。

[0063] (5)往清洗后的膜表面加入阴离子聚电解质溶液,加压0.6MPa,阴离子聚电解质依靠静电作用力、氢键、疏水力与阳离子聚电解质结合,组装时间为20min,得到阴离子改性膜。

[0064] (6)用去离子水清洗阴离子改性膜的表面,清洗时间为8min,置于90℃烘箱中热处理4min,得到第一个双层。

[0065] (7)增加组装双层数,重复步骤(3)-(6),但重复的第(6)步无需热处理,得到层数为6层的多层改性膜。

[0066] (8)往清洗后的多层改性膜表面加入 ϵ -聚赖氨酸溶液,加压0.5MPa, ϵ -聚赖氨酸依靠静电作用力、氢键、疏水力与聚阴离子电解质结合,组装时间为20min,清洗8min,得到基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜。

[0067] 实施例5:

[0068] (1)分别配置质量百分比浓度为0.2%的聚烯丙基氯化铵溶液和0.3%的 ϵ -聚赖氨酸溶液,分别加入一定量的氯化钠,使氯化钠的浓度为0.5M,调节聚烯丙基氯化铵、聚N,N-二甲基二烯丙基氯化铵溶液的pH值为2.5, ϵ -聚赖氨酸溶液的pH值为7.9。

[0069] (2)配制质量百分比浓度为0.4%聚苯乙烯磺酸钠溶液,加入一定量的氯化钙,使氯化钙浓度为0.5M,调节溶液的pH值为2.5。

[0070] (3)将截留分子量为4万的磺化的聚醚砜中空纤维超滤膜为支撑膜,固定在一个带有多孔支撑层的容器中,膜面朝上,然后向容器中加入阳离子聚电解质溶液,加压0.8MPa,阳离子聚电解质通过静电作用力、疏水力、氢键与支撑膜结合,组装时间为30min,得到阳离子改性膜。

[0071] (4)用去离子水清洗阳离子改性膜的表面,清洗时间为10min。

[0072] (5)往清洗后的膜表面加入阴离子聚电解质溶液,加压0.8MPa,阴离子聚电解质依靠静电作用力、氢键、疏水力与阳离子聚电解质结合,组装时间为30min,得到阴离子改性膜。

[0073] (6)用去离子水清洗阴离子改性膜的表面,清洗时间为10min,置于90℃烘箱中热处理5min,得到第一个双层。

[0074] (7)增加组装双层数,重复步骤(3)-(6),但重复的第(6)步无需热处理,得到层数为5层的多层改性膜。

[0075] (8)往清洗后的多层改性膜表面加入 ϵ -聚赖氨酸溶液,加压0.8MPa, ϵ -聚赖氨酸依靠静电作用力、氢键、疏水力与聚阴离子电解质结合,组装时间为30min,清洗10min,得到基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜。

[0076] 实施例6:

[0077] (1)分别配置质量百分比浓度为0.2%的聚N,N-二甲基二烯丙基氯化铵溶液和0.6%的 ϵ -聚赖氨酸溶液,分别加入一定量的氯化钠,使氯化钠的浓度为0.5M,调节聚N,N-二甲基二烯丙基氯化铵溶液的pH值为2.5, ϵ -聚赖氨酸溶液的pH值为10.4。

[0078] (2)配制质量百分比浓度为0.4%聚苯乙烯磺酸钠溶液,加入一定量的氯化钙,使氯化钙浓度为0.5M,调节溶液的pH值为2.5。

[0079] (3)将截留分子量为3万的磺化的聚砜中空纤维膜为支撑膜,固定在一个带有多孔支撑层的容器中,膜面朝上,然后向容器中加入阳离子聚电解质溶液,加压0.5MPa,阳离子聚电解质通过静电作用力、疏水力、氢键与支撑膜结合,组装时间为15min,得到阳离子改性膜。

[0080] (4)用去离子水清洗阳离子改性膜的表面,清洗时间为6min。

[0081] (5)往清洗后的膜表面加入阴离子聚电解质溶液,加压0.5MPa,阴离子聚电解质依靠静电作用力、氢键、疏水力与阳离子聚电解质结合,组装时间为15min,得到阴离子改性膜。

[0082] (6)用去离子水清洗阴离子改性膜的表面,清洗时间为6min,置于90℃烘箱中热处理1-5min,得到第一个双层。

[0083] (7)增加组装双层数,重复步骤(3)-(6),但重复的第(6)步无需热处理,得到层数为5层的多层改性膜。

[0084] (8)往清洗后的多层改性膜表面加入 ϵ -聚赖氨酸溶液,加压0.5MPa, ϵ -聚赖氨酸依靠静电作用力、氢键、疏水力与聚阴离子电解质结合,组装时间为15min,清洗6min,得到基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜。

[0085] 经检测,实施例1-6制备的基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜的孔径、抗菌率、分

离性能的结果如下所示：

[0086]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
平均孔径大小 (nm)		8.6	7.1	7.5	8.3	7.9	8.0
抗菌率 (%)		98	95	93	91	92	90
氯化钠	脱除率 (%)	36	45	43	40	37	41
	通量 ($L/m^2 \cdot h$)	75	96	72	76	82	72
氯化镁	脱除率 (%)	81	78	82	79	73	80

[0087]

	通量 ($L/m^2 \cdot h$)	75	96	73	91	82	85
硫酸钠	脱除率 (%)	84	80	77	81	82	80
	通量 ($L/m^2 \cdot h$)	78	88	85	75	76	75
硫酸镁	脱除率 (%)	76	78	78	72	72	71
	通量 ($L/m^2 \cdot h$)	78	86	75	78	76	76
氯化钴	脱除率 (%)	100	99	98	99	98	99
	通量 ($L/m^2 \cdot h$)	27	30	30	29	28	32

[0088] 由上表可见,本发明制备的基于 ϵ -聚赖氨酸的中空纤维纳滤膜的孔径小,组装1.5轮的中空纳米纤维纳滤膜的分离性能良好,而且组装层数多、压力大,中空纤维纳滤膜对高价离子的脱除率更好,通量好,分离效果好。

[0089] 上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效,而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰或改变。因此,举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变,仍应由本发明的权利要求所涵盖。