

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105582822 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 18

---

(21) 申请号 201610136497. 9

(22) 申请日 2016. 03. 10

(71) 申请人 台州学院

地址 318000 浙江省台州市椒江区市府大道  
1139 号

(72) 发明人 武承林 杨健国 应安国 王庆丰

(74) 专利代理机构 台州蓝天知识产权代理有限公司 33229

代理人 林春元

(51) Int. Cl.

B01D 71/68(2006. 01)

B01D 67/00(2006. 01)

B01D 69/02(2006. 01)

---

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种多巴胺改性聚砜膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于多巴胺改性聚砜粉末及其膜制备方法。多巴胺改性聚砜粉末采用下述方法制成：(1) 通过多巴胺在聚砜粉末表面进行自聚合，将生成的聚多巴胺功能层粘附在聚砜粉末表面；(2) 利用溶液相转化成膜方法将多巴胺改性聚砜粉末制备成膜。本发明的优点是先用多巴胺对成膜材料聚砜进行改性，然后再成膜，可以灵活方便地根据使用需要调控膜结构；所制备的聚砜膜具有良好的亲水性和抗污染性，可以进一步进行功能化改性；改性不损伤膜材料，不牺牲原膜物理化学性能，方法简单，效果好，节能环保，适用于工业化生产和应用。

1.一种多巴胺改性聚砜膜及其制备方法,其特征是该膜由如下方法步骤制备得到:

(1)配制三羟甲基氨基甲烷溶液,用盐酸调节pH至8.5,得到Tris-HCl缓冲溶液;

(2)在室温持续磁力搅拌的条件下,在步骤(1)所得的Tris-HCl缓冲溶液中快速加入聚砜粉末以及乙醇或异丙醇或丙三醇;

(3)将步骤(2)所得的混合液在25℃下磁力搅拌6~24h;

(4)将步骤(3)所得的产物进行抽滤,然后用去离子水洗涤-离心3次,将所得产物置于40℃真空干燥器内烘至恒重,得到多巴胺改性的聚砜粉末;

(5)按质量分数分别称取15~35份步骤(4)所得聚砜粉末,2~5份致孔剂,60~83份溶剂,混合,在50~70℃下搅拌2~6h形成均一铸膜液,真空脱泡0.5~1.5h后,将铸膜液倾倒于干燥洁净的玻璃板上,用刮膜刀刮膜,然后放置于纯水凝固浴中得到所述多巴胺改性聚砜膜;所述溶剂为N,N-二甲基甲酰胺(DMF),N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),N-甲基吡咯烷酮(NMP)中的一种;所述致孔剂为聚乙烯吡咯烷酮(PVP),聚乙烯醇(PEG),环氧乙烷-环氧丙烷-环氧乙烷(F127)三嵌段聚合物中的一种。

2.根据权利要求1所述一种多巴胺改性聚砜膜及其制备方法,其特征是所述的膜的形态是平板膜。

3.根据权利要求1所述一种多巴胺改性聚砜膜及其制备方法,其特征是膜为多孔膜,膜孔大小为20.0~250nm,膜孔隙率为90%-99%,0.1Mpa下纯水通量为200~2000L·m<sup>-2</sup>。

4.根据权利要求1所述一种多巴胺改性聚砜膜及其制备方法,其特征是所得膜亲水性好,对牛血清蛋白和油水乳液具有良好的分离性能和抗污染能力。

5.根据权利要求1所述一种多巴胺改性聚砜膜及其制备方法,其特征是多巴胺改性的聚砜粉末以及使用这些粉末得到的膜含大量的羟基和氨基官能基团,具有很强的进一步功能化能力。

6.根据权利要求1所述一种多巴胺改性聚砜膜及其制备方法,其特征是改性是在聚砜粉末表面粘附多巴胺层,对原聚砜结构与性能无破坏。

7.根据权利要求1所述一种多巴胺改性聚砜膜及其制备方法,其特征是制备工艺简单,改性效果优异,节能环保,可工业化构建稳定性强、形态多样的亲水聚砜膜,适用于工业化生产和应用。

## 一种多巴胺改性聚砜膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种多巴胺改性聚砜膜及其制备方法,具体为采用多巴胺(PDA)对聚砜成膜材料进行改性,然后制备成膜,属于环境材料领域。

### 背景技术

[0002] 膜分离可在温和条件下操作、没有相变,是化工领域的重要技术之一。膜分离的核心是膜,膜材料的结构和物理化学性质对分离性能至关重要。常用的膜材料有聚偏氟乙烯、聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈等。这些材料具有优异的抗紫外线和耐老化能力,并且化学稳定性好,室温下不受酸、碱等腐蚀,同时还具有较好的热稳定性和机械强度,是性能优良的成膜材料。然而,这些材料改性困难,极大制约了相应膜的广泛应用。为了满足应用环境要求,膜材料必须经过功能化改性。目前,膜材料的改性分为接枝和共混改性。膜本体或表面进行的接枝改性对反应条件要求苛刻,成本高,聚合物和膜结构可能遭到一定程度的破坏;共混改性虽然过程简单,但几种材料之间相容性差异大,改性不均匀。

[0003] 研究人员在探索改性膜材料的过程中发现了一种以静电吸附、氢键、配位键及超分子相互作用为基础的改性方法。该方法简单可靠,可以对具有复杂形貌的膜表面进行改性,制备有机/有机和有机/无机膜。

[0004] 多巴胺是海洋生物贻贝足腺细胞所分泌的贻贝吸附蛋白的主要成分,是左旋3,4-二羟基苯丙氨酸的类似物。由于多巴胺含有邻苯二酚以及氨基官能团,其能够发生氧化聚合,在室温潮湿环境下可在许多无机以及有机材料(包括金属、陶瓷、木材、石英以及聚合物)表面形成一层具有超强附着力的聚多巴胺(PDA)复合层。这种粘附层具有优良的环境稳定性、良好的生物相容性,优异的亲水性和富含大量-OH的后续反应平台。最近几年,一些课题组基于多巴胺对多种膜表面进行了改性研究。Zhu课题组将PVDF、PE膜用多巴胺(Xi Z-Y, Xu Y-Y, Zhu L-P, et al. Journal of Membrane Science, 2009, 327(1-2):244-253和Jiang J-H, Zhu L-P, Zhang H-T, et al. Journal of Membrane Science, 2014, 457:73-81.)进行改性,提高了膜材料的亲水性和抗污染性。Cao等利用多巴胺对通过静电纺丝制成的PVDF纳米纤维膜进行改性,将其应用于锂离子电池隔膜中,使锂离子电池有较好的循环性能(Cao C, Tan L, Liu W, et al. Journal of Power Sources, 2014, 248:224-229.)。以上改性仅限于在已有膜表面改性,原有膜孔会减小,通量会降低,牺牲了原来基膜部分性能,膜孔内部改性不完全。

[0005] 针对现有技术的缺点和不足,本发明采用多巴胺从成膜原料聚砜粉末进行改性,然后再通过相转化方法成膜,获得膜孔和膜表面同时改性的聚砜膜,克服多巴胺后涂覆造成的原膜性能降低的缺陷。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种多巴胺改性聚砜膜及其制备方法,通过在聚砜粉末上形成的多巴胺粘附层对成膜材料进行改性,然后通过相转化法成膜,制备结构稳定、性能均一

的膜，克服多巴胺后涂覆方法造成的原膜性能降低的缺陷。本发明制备过程简单，易于放大，适合工业化应用。

[0007] 本发明所述多巴胺改性膜的制备方法如下：

[0008] (1)配制三羟甲基氨基甲烷溶液，用盐酸调节pH至8.5，得到Tris-HCl缓冲溶液；

[0009] (2)在室温持续磁力搅拌下，向步骤(1)所得Tris-HCl缓冲溶液中快速加入聚砜粉末和乙醇或异丙醇或丙三醇；

[0010] (3)将步骤(2)所得混合液在25℃下磁力搅拌6~24h；

[0011] (4)将步骤(3)所得产物进行抽滤，然后用去离子水洗涤-离心3次，除去未粘附的聚多巴胺以及多巴胺单体，然后将产物置于40℃真空干燥器内烘至恒重，即得聚多巴胺改性的聚砜粉末；

[0012] (5)按质量分数分别称取15~35份步骤(4)所得聚砜粉末，2~5份致孔剂，60~83份溶剂，混合，在50~70℃下搅拌2~6h形成均一铸膜液，真空脱泡0.5~1.5h后，将铸膜液倾倒于干燥洁净的玻璃板上，用刮膜刀刮膜，然后放置于纯水凝固浴中得到所述多巴胺改性聚砜膜。

[0013] 本发明所述致孔剂为聚乙烯吡咯烷酮(PVP)，聚乙烯醇(PEG)，环氧乙烷-环氧丙烷-环氧乙烷(F127)三嵌段聚合物中的一种。

[0014] 本发明所述溶剂为N,N-二甲基甲酰胺(DMF)，N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)，N-甲基吡咯烷酮(NMP)中的一种。

[0015] 本发明所述的聚砜粉末作为改性目标物，采用多巴胺改性，然后通过相转化法制备的聚砜膜与以往制备方法比较有以下优点：

[0016] (1)操作简便：改性条件温和，设备要求低，可用于工业化构建稳定性强，功能基团密度高的功能性聚砜膜。

[0017] (2)改性过程环保：多巴胺对聚砜粉末改性过程中，改性介质为水和少量醇，无环境污染。

[0018] (3)改性过程对材料结构无破坏：此方法只是在聚砜粉末表面粘附聚多巴胺，对原材料的结构与性能无破坏。

[0019] (4)改性效果好：利用本发明所述改性方法所制备的膜，功能基团同时在膜表面和膜孔分布均匀，密度高，效果好。

[0020] (5)适用面广：采用先改性聚砜成膜原料，然后成膜，广泛适用于不同形式膜制备，可根据实际需要制成不同孔径大小的平板膜、中空纤维膜，管式膜以及静电纺丝膜等。

## 具体实施方式

[0021] 下面结合实施例对本发明作进一步详细描述：

[0022] 实施例1

[0023] (1)将0.1815g三羟甲基氨基甲烷溶于300mL蒸馏水中，用盐酸调节pH至8.5，得到Tris-HCl缓冲溶液；

[0024] (2)在室温磁力搅拌下，将0.3g盐酸多巴胺溶于步骤(1)所得溶液中，快速加入6.0g聚砜粉末以及10mL乙醇或异丙醇或丙三醇；

[0025] (3)将步骤(2)所得的混合液在25℃条件下磁力搅拌6h；

[0026] (4)将步骤(3)所得产物进行抽滤,然后用去离子水洗涤-离心3次,然后将产物置于40℃真空干燥器内烘至恒重,即得多巴胺改性的聚砜粉末;

[0027] (5)按质量分数分别称取15~35份步骤(4)所得聚砜粉末,2~5份PVP,60~83份DMF,混合,在50~70℃下搅拌2~6h形成均一铸膜液,然后真空脱泡0.5~1.5h后,将铸膜液倾倒于干燥洁净的玻璃板上,用刮膜刀刮膜,然后放置于纯水凝固浴中得到所述多巴胺改性聚砜膜。

[0028] 实施例2

[0029] (1)同实施例1;

[0030] (2)同实施例1;

[0031] (3)同实施例1;

[0032] (4)同实施例1;

[0033] (5)按质量分数分别称取15~35份步骤(4)所得聚砜粉末,2~5份PEG,60~83份DMF,混合,在50~70℃下搅拌2~6h形成均一铸膜液,然后真空脱泡0.5~1.5h后,将铸膜液倾倒于干燥洁净的玻璃板上,用刮膜刀刮膜,然后放置于纯水凝固浴中得到所述多巴胺改性聚砜膜。

[0034] 实施例3

[0035] (1)同实施例1;

[0036] (2)同实施例1;

[0037] (3)同实施例1;

[0038] (4)同实施例1;

[0039] (5)按质量分数分别称取15~35份步骤(4)所得聚砜粉末,2~5份F127,60~83份DMF,混合,在50~70℃下搅拌2~6h形成均一铸膜液,然后真空脱泡0.5~1.5h后,将铸膜液倾倒于干燥洁净的玻璃板上,用刮膜刀刮膜,然后放置于纯水凝固浴中得到所述多巴胺改性聚砜膜。

[0040] 实施例4

[0041] (1)同实施例1;

[0042] (2)同实施例1;

[0043] (3)同实施例1;

[0044] (4)同实施例1;

[0045] (5)按质量分数分别称取15~35份步骤(4)所得聚砜粉末,2~5份致孔剂PVP或PEG或F127,60~83份溶剂NMP,混合,在50~70℃下搅拌2~6h形成均一铸膜液,然后真空脱泡0.5~1.5h后,将铸膜液倾倒于干燥洁净的玻璃板上,用刮膜刀刮膜,然后放置于纯水凝固浴中得到所述多巴胺改性聚砜膜。

[0046] 实施例5

[0047] (1)同实施例1;

[0048] (2)同实施例1;

[0049] (3)同实施例1;

[0050] (4)同实施例1;

[0051] (5)按质量分数分别称取15~35份步骤(4)所得聚砜粉末,2~5份致孔剂PVP或PEG

或F127,60~83份溶剂DMAC,混合,在50~70℃下搅拌2~6h形成均一铸膜液,然后真空脱泡0.5~1.5h后,将铸膜液倾倒于干燥洁净的玻璃板上,用刮膜刀刮膜,然后放置于纯水凝固浴中得到所述多巴胺改性聚砜膜。

[0052] 实施例6

[0053] (1)同实施例1;

[0054] (2)同实施例1;

[0055] (3)将步骤(2)所得的混合液在25℃磁力搅拌下反应10,14,18,24h;

[0056] (4)同实施例1;

[0057] (5)按质量分数分别称取15~35份步骤(4)所得聚砜粉末,2~5份致孔剂PVP或PEG或F127,60~83份溶剂DMAC或DMF或NMP,混合,在50~70℃下搅拌2~6h形成均一铸膜液,然后真空脱泡0.5~1.5h后,将铸膜液倾倒于干燥洁净的玻璃板上,用刮膜刀刮膜,然后放置于纯水凝固浴中得到所述多巴胺改性聚砜膜。

[0058] 实施例7

[0059] (1)将1.815g三羟甲基氨基甲烷溶于3000mL蒸馏水中,用盐酸调节pH至8.5,得到Tris-HCl缓冲溶液;

[0060] (2)在室温持续磁力搅拌的条件下,将1.0,1.5,4.5,6.0g盐酸多巴胺溶于步骤(1)所得溶液中,快速加入6.0g聚砜粉末以及100mL乙醇或异丙醇或丙三醇;

[0061] (3)同实施例1;

[0062] (4)同实施例1;

[0063] (5)同实施例6。

[0064] 实施例8

[0065] (1)同实施例7;

[0066] (2)同实施例7;

[0067] (3)同实施例6;

[0068] (4)同实施例1;

[0069] (5)同实施例6。

[0070] 经检测,本发明所述多巴胺改性聚砜膜,膜孔孔径大小为50.0~200nm,膜孔隙率为85%~96%,0.1Mpa下纯水通量为300~1500L·m<sup>-2</sup>,具有良好的亲水性,膜为多孔结构,对牛血清蛋白和油水乳液具有良好的分离性能和抗污染能力;多巴胺改性的聚砜粉末以及使用这些粉末得到的聚砜膜含大量的羟基和氨基官能基团,具有很强的进一步改性能力。膜改性制备过程简单,易于工业放大,改性层具有较好的稳定性。

[0071] 本发明提出的一种基于多巴胺改性聚砜成膜材料及其膜制备方法,已通过实施例进行了描述,相关技术人员明显能在不脱离本发明的内容、精神和范围内对本文所述的内容进行改动或适当变更与组合来实现本发明。特别需要指出的是,所有相类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见得,他们都被视为包括在本发明的精神、范围和内容中。