

三、无机非金属材料工程专业学生发表论文和申请专利

序号	论文题目	作者	出版物名称	年,卷(期): 页码
1	一种具有不对称孔结构玻璃中空纤维纳滤膜的制备方法	曹旭	中华人民共和国知识产权局	2014.1.9
2	一种热塑性纤维素基固-固相变材料及其制备方法	王栋	中华人民共和国知识产权局	2013.10.10
3	一种丙烯腈基共聚物固-固相变材料第二单体的制备方法及其用途	王栋	中华人民共和国知识产权局	2014.5.23
4	一种油溶性醚化氨基树脂制备胶囊的方法	吴岩	中华人民共和国知识产权局	2016.4.18
5	一种表面凹型结构醋酸纤维素胶囊的制备方法	唐荣鑫	中华人民共和国知识产权局	2016.6.2
6	一种强附着力、高透光度、低面电阻的碳纳米管抗静电薄膜及其制备工艺	武艳琪	中华人民共和国知识产权局	2015.12.1
7	TiO ₂ 对 V ₂ O ₅ 离子储存电极薄膜性能的影响	巫玮珊	西安交通大学学报	2016, 50(5): 140-145
8	PEO/LiClO ₄ -(PC)X-(SiO ₂) _y 电解质薄膜的制备及性能	巫玮珊	高分子材料科学与工程	2016, 32(7): 153-158
9	Polystyrene foam derived nitrogen-enriched porous carbon/graphene composites with high volumetric capacitances for aqueous supercapacitors	陈国航	Microporous and Mesoporous Materials	2017, 239: 130-137
10	四(4-磺酸苯基)-卟啉在聚 4-乙烯基吡啶接枝的乙烯-乙烯醇膜表面的吸附和自组装行为	赵帅	高分子材料科学与工程	2017, 33(3): 155-160
11	High performance post-modified polymers of intrinsic microporosity (PIM-1) membranes based on multivalent metal ions for gas separation	华明明	Journal of Membrane Science	2016, 514: 305-312
12	乙烯-乙烯醇共聚物超滤膜的制备及其乳清蛋白分离性能	刘琦	高分子材料科学与工程	2016, 32(12): 145-150

13	锦纶 6 染色改性研究进展	刘思	山东化工	2015, 44(5): 52-53, 58
14	CuO/Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ 梭型中空颗粒的制备及其气敏性能	王骞	无机化学学报	2015, 31(5): 1010-1018
15	甲基丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸羟乙酯共聚物/聚对苯二甲酸乙二酯/CaCO ₃ 复合树脂制备及其性能研究	孙雨	中国科技论文	2015, 10(6): 679-685



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103752187 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201410019780. 4

KR 1019900005525 B1, 1990. 07. 31,

(22) 申请日 2014. 01. 09

CN 103007782 A, 2013. 04. 03,

(73) 专利权人 天津工业大学

审查员 谭小敏

地址 300160 天津市河东区成林道 63 号

(72) 发明人 张亚彬 曹旭 苏梦玲 王少迪
郭鹏飞

(51) Int. Cl.

B01D 71/04(2006. 01)

B01D 69/08(2006. 01)

B01D 67/00(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0248391 A2, 1987. 12. 09,

US 2009214923 A1, 2009. 08. 27,

JP 特開 2013-56788 A, 2013. 03. 28,

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种具有不对称孔结构玻璃中空纤维纳滤膜的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种具有不对称孔结构玻璃中空纤维纳滤膜的制备方法。将钠盐 A、含硼化合物 B 和含硅化合物 C 熔融后制得钠硼硅玻璃, 之后破碎、球磨、过筛得到钠硼硅玻璃微粉。配制聚合物溶液, 将玻璃微粉加入到聚合物溶液中, 搅拌使之分散均匀, 得到纺丝液。静置脱泡处理, 随后在氮气压力作用下由喷丝头挤出, 纺丝液进入凝固浴得到中空纤维膜生坯, 将生坯浸泡在自来水中使有机溶剂充分溶于水。将中空纤维膜生坯干燥后经烧结工艺处理得到玻璃中空纤维膜。将膜置于酸液中腐蚀得到具有不对称孔结构的玻璃中空纤维纳滤膜。本发明工艺简单, 无需昂贵设备, 烧结温度低, 制成的玻璃中空纤维纳滤膜具有不对称孔结构, 可用于气体分离、离子分离等领域。



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103484064 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201310470998.7

C08G 81/00(2006.01)

(22) 申请日 2013.10.10

审查员 许庆蕾

(73) 专利权人 天津工业大学

地址 300387 天津市西青区宾水西道 399 号

专利权人 恒天海龙(潍坊)新材料有限责
任公司

(72) 发明人 韩娜 张兴祥 王乐军 于万永
石海峰 王栋

(74) 专利代理机构 济南舜源专利事务所有限公
司 37205

代理人 李江

(51) Int. Cl.

C09K 5/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

一种热塑性纤维素基固-固相变材料及其制
备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种热塑性纤维素基固-固相变材料及其制备方法,该制备方法包括如下步骤:1)干燥纤维素或纤维素衍生物;2)将交联剂和聚乙二醇烷基醚分别溶解于有机溶剂 I 中,再将与交联剂摩尔比为 1:1 的聚乙二醇烷基醚溶液滴加入交联剂溶液,加入催化剂反应 0.5~10h,制得预聚物溶液;3)将纤维素溶解于离子液体中,向其中加入预聚物溶液、酸酐、催化剂,聚合反应 2~24h;再将最终得到的混合物在去离子水或有机溶剂 II 中沉淀,用去离子水反复洗涤沉淀物 2~3 次,真空干燥,即得到本发明所述的热塑性纤维素基固-固相变材料。该相变材料热稳定性良好,具备可熔融加工性能,可以与热塑性共聚物基体共混进行可熔融加工。



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103965464 B

(45)授权公告日 2016.09.07

(21)申请号 201410219814.4	C07C 69/533(2006.01)
(22)申请日 2014.05.23	C07C 67/14(2006.01)
(65)同一申请的已公布的文献号	C08F 290/06(2006.01)
申请公布号 CN 103965464 A	C08F 220/44(2006.01)
(43)申请公布日 2014.08.06	C08F 220/28(2006.01)
(73)专利权人 天津工业大学	C09K 5/02(2006.01)
地址 300160 天津市河东区成林道63号	D01F 6/54(2006.01)
(72)发明人 张兴祥 韩娜 张智力 王栋	D01F 6/38(2006.01)
王乐军 于万永	D01D 5/08(2006.01)
(74)专利代理机构 天津才智专利商标代理有限公司 12108	C08L 51/08(2006.01)
代理人 刘美甜	C08L 33/20(2006.01)
(51)Int.Cl.	B29C 47/92(2006.01)
C08G 65/48(2006.01)	
C07C 69/54(2006.01)	

审查员 王欢

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

一种丙烯腈基共聚物固-固相变材料第二单体的制备方法及其用途

(57)摘要

本发明公开了一种丙烯腈基共聚物固-固相变材料第二单体的制备方法、将此第二单体用于制备丙烯腈基共聚物固-固相变材料的方法及将制得相变材料用于制备储热调温纤维/薄膜的方法。该第二单体是用聚乙二醇烷基醚在甲苯中与钠反应,然后再与含酰氯基团的烯类单体反应得到粗产品,再将粗产品经洗涤分液后制得的。采用此第二单体制备丙烯腈基共聚物固-固相变材料,可使其熔点低于分解温度,适于熔融纺丝。该相变材料与热稳定剂混合后在熔融条件下纺丝、制膜,可制得具有良好的储能调温性能的纤维/薄膜。



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105797660 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(21)申请号 201610242714.2

(22)申请日 2016.04.18

(71)申请人 天津工业大学

地址 300387 天津市西青区宾水西道399号

(72)发明人 李伟 黄睿 霍晓楠 宗记文
吴岩

(51)Int.Cl.

B01J 13/18(2006.01)

C08G 12/40(2006.01)

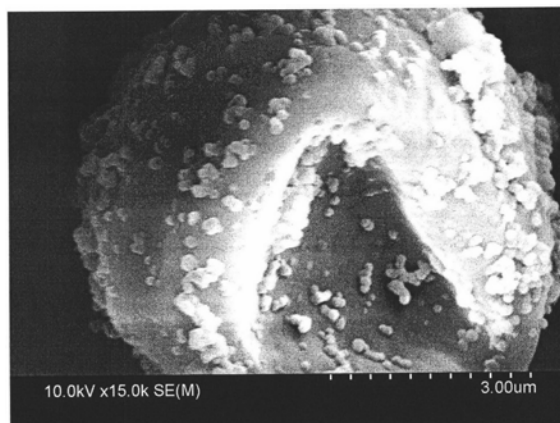
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种油溶性醚化氨基树脂制备胶囊的方法

(57)摘要

本发明提供了一种以油溶性烷醇醚化氨基树脂为成壁单体,原位制备胶囊的方法,包括以下步骤:1)将具有不同碳链长度的烷醇醚化的氨基树脂与油溶性物质共混,并充分搅拌溶解得到均一油相;2)将制备的均一油相加入到含乳化剂的水溶液中,进行充分搅拌剪切乳化,得到粒径范围在10nm~5mm的乳滴;3)将乳液程序升温,并调整pH值使醚化氨基树脂在乳滴表面发生聚合固化反应,形成包裹油相的囊壁,经过滤、洗涤后,得到具有核壳结构的胶囊。该发明合成工艺简单,耗能低,对设备要求低,反应条件容易控制,具有规模化生产的前景。这种简易的胶囊化方法在农药领域、化妆品领域、智能储热调温纺织品领域有非常广泛的应用前景。





(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105854748 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(21)申请号 201610382994.7

(22)申请日 2016.06.02

(71)申请人 天津工业大学

地址 300387 天津市西青区宾水西道399号

(72)发明人 李伟 宗记文 黄睿 霍晓楠
唐荣鑫

(51)Int.Cl.

B01J 13/02(2006.01)

B01J 13/20(2006.01)

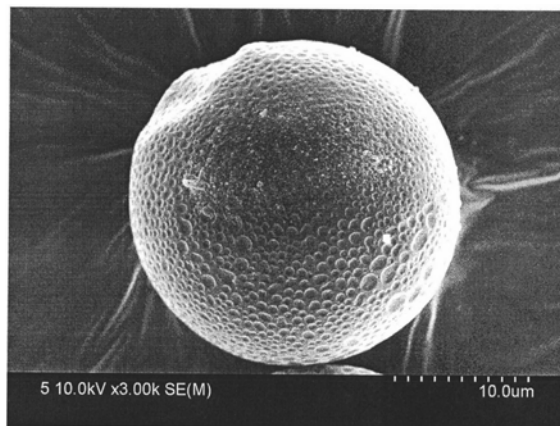
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种表面凹型结构醋酸纤维素胶囊的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种以醋酸纤维素为壁材,采用溶液喷射法制备胶囊的方法,包括以下步骤:1)将具有不同含量的醋酸纤维素和油溶性材料混合2)将上述混合物加入按不同比例的有机混合溶剂中,并将其置于40℃的水浴中,磁力搅拌下搅拌均匀得到均一的溶液;3)将混合的溶液采用溶液喷射法,控制喷射时环境温度、推进速率和气压大小制备表面凹型结构的醋酸纤维素胶囊,将上述胶囊置于戊二醛等醛溶液中反应一段时间等后,洗涤,干燥得到具有表面凹坑结构的胶囊。该发明合成工艺简单,微球粒径易于调控,粒径分布均匀,耗能低,产量高,对设备要求低,制备条件容易控制,具有规模化生产的前景。这种简易的胶囊化方法在生物医药、农药领域、化妆品领域、智能储热调温纺织品领域有非常广泛的应用前景。





(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105542641 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201510859713. 8

C08L 67/02(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 12. 01

(71) 申请人 天津工业大学

地址 300387 天津市西青区宾水西道 399 号

(72) 发明人 耿宏章 杨海杰 罗志佳 贾松林

吴艳琪 王婧 王洁 达仕勋

(51) Int. Cl.

C09D 175/04(2006. 01)

C09D 5/24(2006. 01)

C09D 7/12(2006. 01)

C08J 7/04(2006. 01)

B05D 5/12(2006. 01)

B05D 3/02(2006. 01)

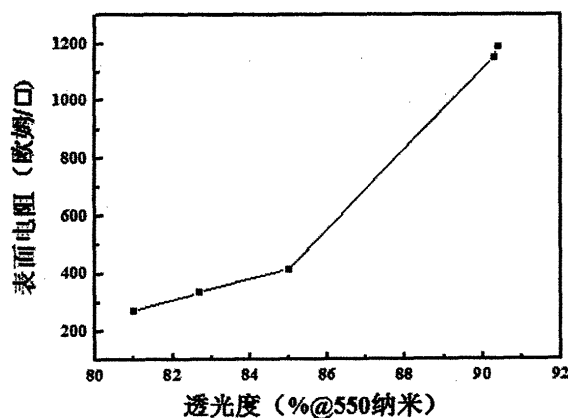
权利要求书1页 说明书2页 附图2页

(54) 发明名称

一种强附着力、高透光度、低面电阻的碳纳米管抗静电薄膜及其制备工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种强附着力、高透光度、低面电阻的碳纳米管抗静电薄膜及其制备工艺,其特征在于:(1)使用水性聚氨酯作为粘结剂配制碳纳米管抗静电水性涂料;(2)所配制的抗静电涂料可以通过涂布工艺制备高透光、低面电阻、强附着力的抗静电薄膜;(3)此薄膜无毒、环保、低成本。碳纳米管抗静电薄膜的制备步骤包括:(1)以十二烷基苯磺酸钠为分散剂,通过超声分散制备碳纳米管水分散液;(2)向碳纳米管水分散液中加入增粘剂曲拉通和粘结剂水性聚氨酯,配制碳纳米管水性涂料;(3)采用棒涂工艺将涂料涂布到聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜上,然后烘干;(4)将烘干后的薄膜分别用水、丙酮及浓硝酸进行浸泡处理,得到低面电阻、高附着力的抗静电薄膜。



DOI: 10.7652/xjtub201605021

TiO₂ 对 V₂O₅ 离子储存电极薄膜性能的影响

巫玮珊¹, 梁小平¹, 王科翔¹, 樊小伟², 杨贵祥², 陈鹏¹, 王军¹, 张薇¹, 薛胜贤¹

(1. 天津工业大学省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 300387, 天津;

2. 天津耀皮工程玻璃有限公司, 300409, 天津)

摘要: 采用溶胶-凝胶技术制备出(TiO₂)_x-V₂O₅ 复合离子存储电极薄膜,主要研究了有机、无机 Ti 源, TiO₂ 掺杂量(x 为 0、0.05、0.1、0.2、0.3 mol)等对 V₂O₅ 薄膜结构与性能的影响。通过场发射扫描电镜(FE-SEM)、循环伏安测试(CV)、紫外-可见光谱等手段研究了薄膜的表面形貌、电化学性能和光学性能。结果表明, TiO₂ 掺杂降低了 V₂O₅ 薄膜离子储存容量,采用无机 Ti 源四氯化钛较有机 Ti 源钛酸丁酯掺杂的复合薄膜具有更高的可见光透过率以及离子储存容量,与 V₂O₅ 薄膜相比,透射率增大了 20%。随着无机 Ti 源掺杂增多,薄膜离子储存容量降低,但在循环过程中降低趋势减缓并逐渐保持稳定,50 次循环后纯 V₂O₅ 薄膜离子储存容量降低了 25%,掺杂 TiO₂ 后平均降低 16%,V₂O₅ 薄膜循环稳定性有所提高。TiO₂ 掺杂显著降低了 V₂O₅ 阴极的着色效应,随着 TiO₂ 掺杂量的增加,复合薄膜光透过性增强。

关键词: V₂O₅; 离子储存电极薄膜; 溶胶-凝胶; TiO₂ 掺杂; Ti 源

中图分类号: O646 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2016)05-0140-06

Effect of TiO₂ on the Properties of V₂O₅ Electrochemical Ion Storage Films

WU Weishan¹, LIANG Xiaoping¹, WANG Kexiang¹, FAN Xiaowei², YANG Guixiang²,
CHEN Peng¹, WANG Jun¹, ZHANG Wei¹, XUE Shengxian¹

(1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University,
Tianjin 300387, China; 2. Tianjin SYP Engineering Glass Co., Ltd., Tianjin 300409, China)

Abstract: (TiO₂)_x-V₂O₅ composite electrochemical ion storage films were prepared by sol-gel method. The effects of organic-inorganic Ti source and doping amount of TiO₂ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ mol) on the microstructure and properties of V₂O₅ films were investigated. The surface morphology, electrochemical performance and optical property were characterized by FE-SEM, cyclic voltammetry and UV-Vis transmission, respectively. The results show that TiO₂ doping reduces the ion storage capacity of V₂O₅ films, and (TiO₂)_x-V₂O₅ composite films prepared by inorganic Ti source have higher UV-Vis transmittance and ion storage capacity than that by organic Ti source. The UV-Vis transmittance of (TiO₂)_x-V₂O₅ composite films prepared by inorganic Ti source is 20% higher than that of V₂O₅ film. Meanwhile, the ion storage capacity of V₂O₅ films prepared by inorganic Ti source decreases with the Ti content. However, the decreasing trend of ion storage capacity of V₂O₅ films becomes gradually slow and then keeps stable during the cycles after doping TiO₂. The cycle stability of V₂O₅ films can be improved by doping TiO₂, and the storage capacity of V₂O₅ film after 50 cycles is reduced by 25% and 16% in

收稿日期: 2015-09-19。 作者简介: 巫玮珊(1995—),女,本科生;梁小平(通信作者),女,教授。 基金项目: 教育部创新团队资助项目(21076156);国家级大学生创新训练资助项目(201510058025);国家科技型中小企业技术创新基金资助项目(13C26216306098)。

PEO/LiClO₄-(PC)_x-(SiO₂)_y 电解质薄膜的制备及性能陈 鹏^{1,2}, 梁小平^{1,2}, 巫玮珊^{1,2}, 张颖策^{1,2}, 樊小伟³
杨贵祥³, 王 军^{1,2}, 张 薇^{1,2}, 薛胜贤^{1,2}(1. 天津工业大学 分离膜与膜过程省部共建国家重点实验室, 天津 300387; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387;
3. 天津耀皮工程玻璃有限公司, 天津 300409)

摘要:以聚环氧乙烷 (PEO) / 高氯酸锂 (LiClO₄) 为基体材料, 碳酸丙烯酯 (PC) 为增塑剂, 正硅酸乙酯 (TEOS) 水解制得的纳米 SiO₂ 为掺杂相, 采用匀胶法制备了 PEO/LiClO₄-(PC)_x-(SiO₂)_y 电解质薄膜, 考察了 PC 单掺和 PC-SiO₂ 共掺对电解质薄膜微观形貌、电性能和物相结构的影响。结果表明, 随着 PC 掺量的增加, 室温下电解质薄膜离子电导率呈现先增加后减小的趋势, PEO/LiClO₄-(PC)_{0.4} 电解质薄膜的电导率达到极值 6.26×10^{-6} S/cm, 与未增塑 PEO/LiClO₄ 薄膜相比提高了 66%, 表面平整度有所提高但仍存在少量波纹。PC 与纳米 SiO₂ 共掺时制备的 PEO/LiClO₄-(PC)_{0.4}-(SiO₂)_{0.08} 电解质薄膜离子电导率达到最高值为 1.55×10^{-5} S/cm, 与 PEO/LiClO₄-(PC)_{0.4} 电解质薄膜极值相比提高了 1.5 倍, 薄膜表面平整。X 射线衍射分析表明, PC 和纳米 SiO₂ 的加入大大降低了 PEO 的结晶度, 有利于提高电解质薄膜的离子电导率。

关键词:聚环氧乙烷; 高氯酸锂; 碳酸丙烯酯; 电解质薄膜; 纳米 SiO₂; 离子电导率

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2016)07-0153-06

预计 2030 年我国建筑物能耗将达到全社会总能耗 40% 左右, 而建筑物能耗的 30%~50% 是由窗户流失。节能、舒适的绿色智能建筑材料电致变色玻璃成为降低建筑物能耗的首选。当前被广泛接受的电致变色玻璃为“玻璃|透明导电层(TC)|电致变色层(EC)|离子导体层(IC)|离子存储层(IS)|透明导电层(TC)|玻璃”夹层结构。其中离子导体层即电解质层的性能直接影响到电致变色玻璃的使用寿命与效果。由聚合物和盐构成的聚合物凝胶电解质因具有不必封装液体、不漏液和安全性能高等优势而备受国内外的关注。聚合物凝胶电解质大多以聚氧化乙烯 (PEO) 及其衍生物为基体, 但由于 PEO 的结晶度高, 室温下 PEO/锂盐聚合物电解质的电导率低, 限制了其在电致变色玻璃中的应用。如何提高室温下 PEO/锂盐的电导率, 成为近年来研究的热点课题之一^[1~4]。

提高 PEO/锂盐电导率的方法, 一是掺杂无机粒

子抑制高分子结晶来扩张基体的无定形区^[5,6]以提高其电导率。古宁宇^[7]等研究发现表面改性的纳米 SiO₂ 能对聚合物电解质的晶相结构产生影响, 降低其结晶度, 使 PEO 具有更高的离子电导率和较高的锂离子迁移数。Lin 等^[8]将 TiO₂ 添加到 SPE 中制得 PEO-10%LiClO₄-5%TiO₂ 的固态电解质, 电导率有所提高, 并认为 TiO₂ 纳米颗粒的加入改变了基质 PEO 链的结构, 提高了 Li⁺ 的迁移速度。另一种是方法通过添加增塑剂降低聚合物的结晶度和玻璃化转变温度, 增加非晶区域含量, 进而提高电导率^[9,10]。Edelmann 等^[11]合成了一种增塑剂 OEGE, 发现添加该增塑剂后, 聚合物基体的结晶度下降。目前用增塑剂和纳米无机粒子混合共同作用于 PEO/锂盐的研究很少。本文以 PEO/LiClO₄ 为基体, 碳酸丙烯酯 (PC) 为增塑剂, 纳米 SiO₂ 掺杂制备 PEO/LiClO₄-(PC)_x-(SiO₂)_y 电解质薄膜, 研究了 PC 单掺和 PC-纳米 SiO₂ 粉体共掺时对聚合物电解质薄膜结构与性能的影响。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2016.07.029

收稿日期: 2015-09-06

基金项目: 教育部创新团队项目 (21076156); 国家科技型中小企业技术创新基金项目 (13C26216306098); 国家级大学生创新训练项目 (201510058017)

通讯联系人: 梁小平, 主要从事功能材料的研究, E-mail: tjpulxp@tjpu.edu.cn



Polystyrene foam derived nitrogen-enriched porous carbon/graphene composites with high volumetric capacitances for aqueous supercapacitors



Qinxing Xie ^{a,*}, Guohang Chen ^a, Rongrong Bao ^a, Yufeng Zhang ^a, Shihua Wu ^b

^a Tianjin Key Laboratory of Advanced Fibers and Energy Storage, School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China

^b Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300017, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 June 2016

Received in revised form

3 October 2016

Accepted 9 October 2016

Available online 11 October 2016

Keywords:

Polystyrene

Graphene

Supercapacitor

Porous carbon

Composite

ABSTRACT

Polystyrene (PS) foam derived nitrogen-enriched porous carbon/graphene (AC/Gr) composites were prepared using ammonia, ethylene diamine and melamine as nitrogen sources, respectively. The as-prepared AC/Gr composites and graphene-free PS-derived porous carbon (PSAC) exhibit moderate specific surface areas in a range of 915–1489 m² g⁻¹. Compared to PSAC, AC/Gr composites exhibit significantly improved energy storage capability, a high gravimetric capacitance of 339 F g⁻¹ or volumetric capacitance of 365 F cm⁻³ was achieved at a current density of 0.05 A g⁻¹ in 6 M KOH aqueous electrolyte. The assembled aqueous symmetric supercapacitors are capable of deliver both high energy density and high power density, for example, 11.8 W h kg⁻¹ (12.7 W h L⁻¹) with a power density of 12.5 W kg⁻¹ (13.4 W L⁻¹), and 6.2 W h kg⁻¹ (6.7 W h L⁻¹) with 4.6 kW kg⁻¹ (5.0 kW L⁻¹) for MAC/Gr-based supercapacitor.

© 2016 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Polystyrene (PS) is one of the most widely used thermoplastics, there are various PS products including protective packaging and house insulating materials, as well as many kinds of containers [1,2]. However, it has to be pointed out that PS wastes cannot degrade quickly, therefore they would become abundant outdoors year by year if being simply discarded, which consequently contaminates our environment [3]. Hence, there is a big concern emerged today for scientists, i.e. to seek for efficient and valuable recycling technologies for the increased production of PS wastes in the world.

A few researchers prepared porous carbons with PS wastes that were generally utilized as effective adsorbents for the removal of hazardous substances [4–7], but few were used as electrodes for supercapacitors [8,9]. Li and his coworkers prepared porous carbon spheres using PS-based macroreticular resin spheres, and found the carbon sphere exhibited a capacitance of 182 F g⁻¹, and low specific energy between 2.3 and 5.1 Wh kg⁻¹ [8]. Apparently, the reported

supercapacitive performance is not good enough to stimulate the substantial development of PS-derived porous carbon for energy storage, further improvement is needed. In this work, we made efforts to convert PS foam waste into high performance carbon electrodes for supercapacitors with high energy density.

The first strategy is to dope nitrogen atoms into carbon structure for achievement of extra pseudocapacitance. Moreover, the doped nitrogen species are good for the enhanced conductivity and wettability [10–13]. Generally, most nitrogen-enriched carbons were fabricated using solid N-containing dopants or precursors, or by a carbonization process performed in ammonia atmosphere. In this work, not only solid but also gaseous and liquid nitrogen sources were used, including ammonia, ethylene diamine and melamine. It is known that NH₃ and ethylene diamine could “escape” at high carbonization temperature and at normal pressure if there are no strong interactions with other carbon precursors. Herein, PS foam was first sulfonated to produce a large amount of sulfonic acid group (–SO₃H), thus NH₃, ethylene diamine or other small molecules are able to be tightly anchored on polymer chains through coulombic interactions between –SO₃H and –NH₂ or –NH– groups, as illustrated in Fig. 1. Another strategy is to introduce other nanostructured carbons into the carbon composites, including carbon nanofibers (CNFs), carbon nanotubes (CNTs),

* Corresponding author.

E-mail address: qxixie@yahoo.com (Q. Xie).

四(4-磺酸苯基)-卟啉在聚4-乙烯基吡啶接枝的 乙烯-乙醇膜表面的吸附和自组装行为

赵 帅, 赵莉芝, 刘满满, 张玉忠

(天津工业大学材料科学与工程分院 苕苕共超分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

摘要: 四(4-磺酸苯基)-卟啉(TPPS)是一种水溶性卟啉,在一定条件下可以自组装形成超分子聚集体。将这种超分子聚集体与膜材料相结合,可以形成超分子负载膜。文中以乙烯-乙醇共聚物(EVAL)为膜材料,4-乙烯基吡啶(4VP)为单体,采用紫外辐照表面接枝法制备了表面带有P4VP接枝链的EVAL-P4VP接枝膜。利用非共价键作用将TPPS负载于EVAL原膜及EVAL-P4VP接枝膜上,研究了pH值、离子强度、接枝率等因素对TPPS吸附过程以及TPPS在膜表面存在形态和自组装行为的影响。结果表明,TPPS溶液中自身聚集及离子强度的增加对其在膜上的吸附产生不利影响;吸附过程可用Langmuir等温吸附模型进行描述;接枝率的增加、pH值的减小和吸附量的增加有利于TPPS在接枝膜表面形成J-聚集体。

关键词: 膜; 卟啉; 吸附; 聚集

中图分类号: T0383

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2017)03-0133-06

分子自组装是一种从简单到复杂、无序到有序、由多组分收敛至单一组分的不断自我修正和完善的过程,在分子器件设计、化学传感器、表面工程以及纳米科技领域已经有广泛的应用^[1-3]。四(4-磺酸苯基)-卟啉(TPPS)是一种典型的水溶性卟啉,具有独特的电化学和立体化学性质,在一定条件下,可以发生超分子自组装形成“face-to-face”形式的H-聚集体和“side-by-side”的J-聚集体^[4]。TPPS与聚合物在溶液中的自组装行为可获得结构和光学性质可控的超分子体系^[5,6]。然而这种超分子体系需要在亲水性聚合物的保护下才得以稳定。相比之下,建立在膜基质上的超分子体系在传感器、信息存储等元件的设计与制造方面更具有应用前景^[7,8]。

聚合物分离膜是膜分离技术中常用的膜材料,广泛应用于石油化工、环保、能源、海水淡化等领域。近年来,针对不同应用需求的分离膜、交换膜、传感器膜和催化膜等新型膜材料的研究与制备受到研究者的关注。超分子体系可为膜材料提供新型的功能结构,而膜材料可成为超分子体系的稳定基质^[9]。因此,以聚合物分离膜为基质的超分子负载膜,将为新型膜材料

的设计与开发提供新的思路与方法。

本文利用紫外辐照表面接枝法将4VP单体接枝到EVAL基膜表面,制备EVAL-P4VP接枝膜,在溶液pH小于P4VP的pK_a(4.5~4.7)^[10]时,接枝膜表面的P4VP接枝链处于质子化状态,与TPPS发生静电作用,将TPPS吸附至膜表面,研究了原膜和接枝膜对TPPS的吸附行为及TPPS在膜表面的自组装行为,旨在为新型超分子膜的开发提供理论和实验参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

TPPS和4VP:化学纯,北京百灵威科技有限公司; EVAL:化学纯(乙烯基含量44%),日本合成化学工业株式会社;二甲苯:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二甲基亚砜:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;丙酮:化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 超分子负载膜的制备

将EVAL溶解于二甲基亚砜中,配制成质量分数为15%的铸膜液,同时加入质量分数为15%的辛醇作为添加剂。铸膜液经真空脱泡后于光滑平整的玻璃板上刮膜,最后放入凝固浴水中进行相转化,固化后即得

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2017.03.028

收稿日期: 2016-04-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51173132, 51373130, 51503146, 21204004); 天津市应用基础与前沿技术研究计划(14JCQNJC03900, 15JCZDJC37600); 国家大学生创新创业训练计划项目

通信联系人: 赵莉芝,主要从事膜材料与膜分离研究。E-mail: zhaolizhi_phd@163.com



High performance post-modified polymers of intrinsic microporosity (PIM-1) membranes based on multivalent metal ions for gas separation



Hongyong Zhao^{a,b,*}, Qian Xie^{a,b}, Xiaoli Ding^{a,c,**}, Jiangming Chen^{a,b}, Mingming Hua^{a,c}, Xiaoyao Tan^{a,b}, Yuzhong Zhang^{a,c}

^a State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China

^b School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China

^c Institute of Separation Material and Process Control, School of Material Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 April 2016

Received in revised form

4 May 2016

Accepted 8 May 2016

Available online 12 May 2016

Keywords:

Gas separation

Polymers of intrinsic microporosity

Post-modified

Multivalent metal ion

ABSTRACT

Novel post-modified polymers of intrinsic microporosity (PIM-1) membranes with cross-linkages formed through multivalent metal ions have been prepared. Structural characterization was performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectrometer (XPS). The cross-linking effect on gel content of the membrane was determined. The thermal property was evaluated by thermo-gravimetric analysis (TGA). The average chain-to-chain distance of the polymer was investigated by wide-angle X-ray diffraction (WAXD). The O₂, N₂, CH₄ and CO₂ gas transport properties of post-modified PIM-1 membranes were reported. The relationship between gas transport property and physical properties was also discussed. Compared with original PIM-1 membrane, the post-modified PIM-1 membranes display higher gas selectivity for O₂/N₂, CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ with a corresponding decrease in gas permeability. The outstanding permeation-separation performance for CO₂/CH₄ exceeds the Robeson upper-bound line. The post-modified PIM-1 membranes display a potential application for industrial-scale CO₂/CH₄ separation. In addition, it is probably that the incorporation of multivalent metal ions can expand the applicable scope of PIM-1 membrane.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Polymer membranes are of widespread interest in gas separation applications such as nitrogen generation (O₂/N₂), flue gas rectification (CO₂/N₂) and natural gas enrichment (CO₂/CH₄) [1]. Polymer membranes with both high permeability and selectivity are desirable [2,3]. It is because that high permeability is desired to minimize the membrane area required and get a reduction in the cost of production; meanwhile high selectivity can enhance the separation efficiency and obtain high purity products. However, a rather general trade-off relationship termed “Robeson upper-bound” [4,5] has been recognized between gas permeability and selectivity: polymer membranes have higher gas permeability, coupled with lower gas selectivity and vice versa. A theory has been developed by Freeman [6] to explain Robeson's empirical upper-bound behavior for gas separation by polymers. He

indicated two ways to perform beyond the Robeson upper-bound line for polymer membranes: (i) by improving the solubility selectivity and (ii) by increasing the stiffness of the polymer chain whilst simultaneously increasing inter-chain space. Based on this theory, current research efforts over the past decade have focused on developing polymer membranes that can break through this limit [7–10].

A class of polymeric microporous materials, termed “polymers of intrinsic microporosity” (PIMs), has been prepared by Budd and McKeown [11–14] as a promising material for membrane separations, hydrogen storage and organic compounds adsorption. Its special ladder structure with contorted sites, which can prevent the rotation of polymer chains and the efficient space packing, contributes to high free volume and high surface area. Among these PIMs, the most representative one is PIM-1 for gas separation. The PIM-1 membrane displays extremely high gas permeability but relatively low gas selectivity [15,16]. Recently, a potential method, post-modifying the PIM-1 membrane, has been developed as a means for improving performance. The post-modification of PIM-1 membranes have utilized different techniques including both carboxylated PIM-1 membranes by hydrolysis [17] and PIM-1 membranes with CO₂-philic pendant tetrazole groups [18] done by Guiver research group, the UV-cross-linked

* Corresponding author at: School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China.

** Corresponding author at: State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China.

E-mail addresses: zhaohongyong@tjpu.edu.cn (H. Zhao), dingxiaoli@tjpu.edu.cn (X. Ding).

乙烯-乙烯醇共聚物超滤膜的制备及对乳清蛋白的分离性能

刘琦, 叶卉, 张玉忠, 李煜, 李君, 赵莉芝, 李泓

(省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室 天津工业大学材料科学与工程学院 天津 300387)

摘要:以亲水性乙烯-乙烯醇共聚物(EVAL)为原料,采用浸没沉淀相转化法,通过调节聚合物浓度,制备不同截留相对分子质量的亲水性 EVAL 超滤膜,采用场发射电镜对 EVAL 超滤膜微观结构形貌进行研究,并对其渗透性能、截留性能及乳清蛋白分离性能进行考察。结果表明,当聚合物含量分别为 20% 和 25% 时,EVAL 超滤膜截留相对分子质量可分别达到 20000 (EVAL 20000) 与 6000 (EVAL 6000)。2 种超滤膜对乳清蛋白的截留效果均可达到 93% 以上,其中 EVAL20000 具有更高的通量及乳糖透过率,更加适合于乳清蛋白的回收,其浓缩液制得的乳清蛋白粉蛋白含量为 39.7 g/100 g。

关键词:乳清蛋白;膜分离;超滤;乙烯-乙烯醇共聚物

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2016)12-0145-06

乳清是干酪生产过程中的液态副产品,其营养成分相当于除去酪蛋白的脱脂牛乳,含有牛乳中 55% 的营养成分。乳清具有多种生物活性,是目前乳品深加工的主要研究对象^[1]。乳清蛋白具有多种良好的功能特性,是优良的营养来源,因此乳清蛋白类产品广泛应用于乳制品、焙烤食品、肉制品、生化制品、婴儿配方乳粉或其他食品的配料等,经济价值十分显著。

膜技术因其能耗低、操作简便、分离过程中产品不发生相变,且分离效果好,分离产物易于回收,无二次污染等优点,已广泛用于食品生产中的产品分离、纯化等领域。近年来,膜技术的发展使其在乳清领域不仅应用于废水处理,在乳清蛋白类产品的制备方面也取得了较好的成果。目前制备蛋白类产品所用的膜材料有聚乙烯、聚醚砜、聚偏氟乙烯等^[2-3],但该类膜材料均疏水性较强,在蛋白质分离过程中,往往由于蛋白与膜表面之间的疏水性作用而在膜表面发生非特异性的不可逆吸附,造成膜通量的严重衰减。乙烯-乙烯醇共聚物是由亲水性乙烯醇单元和疏水性乙烯单元组成的结晶性无规聚合物,聚合物链上带有大量的羟基,具有较好的亲水性,接触角最低可达 24°,在蛋白分离过程中具有较好的抗污染性能^[4-6]。但目前制备乙烯-乙

烯醇共聚物(EVAL)膜用于分离乳清蛋白的研究鲜有报道。

本文采用 EVAL 为膜材料制备超滤膜,通过调节聚合物浓度,制备不同截留相对分子质量的 EVAL 超滤膜,对其微观结构形貌、渗透性能及截留性能进行考察,并研究了 EVAL 超滤膜对乳清蛋白的分离性能。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

EVAL: 日本合成化学工业株式会社提供,乙烯基含量为 38%;二甲基亚砜(DMSO)、氢氧化钠:天津市北方天医化学试剂厂提供;95%乙醇、磷酸、苯酚、硝酸银、铬酸钾:天津化学试剂一厂提供;考马斯亮蓝:北京光复精细化工研究所提供;苦味酸:台山市化工厂有限公司提供;亚硫酸氢钠:天津市塘沽鹏达化工厂提供;盐酸:北京化工厂提供;牛血清蛋白(BSA):Sigma 公司提供;乳清蛋白粉 WPC-34:美国 FIELDGATE 公司提供。

乳清模拟体系为采用美国 James Farrell 公司生产的蛋白含量为 12.0% 的 D40 脱盐乳清粉配置而成的蛋白含量为 0.6% 的乳清原液。乳清模拟液主要成分

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2016.12.026

收稿日期: 2016-01-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51373120, 51503146);天津市应用基础与前沿技术研究计划(15JCZDJC37600);长江学者和创新团队发展计划资助(IRT13084);省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室自主课题(15PTSYJC00240);国家级大学生创新创业训练计划资助项目(201410058082)

通讯联系人: 叶卉,主要从事新型膜材料与过程研究, E-mail: qianye325326@163.com



锦纶 6 染色改性研究进展

苏立炜, 刘 思, 熊力堃, 尹翠玉

(天津工业大学 改性功能纤维天津市重点实验室, 天津 300160)

摘要: 本文介绍了锦纶 6 染色改性研究的意义和染色机理与染色改性方法, 综述了锦纶 6 染色改性研究的最新进展。

关键词: 锦纶 6; 染色; 改性

中图分类号: TQ342+.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-021X(2015)05-0052-02

The Study Progress of Dyeing Modification of PA6

Su Liwei, Liu Si, Xiong Likun, Yin Cuiyu

(Modified and Tianjin Key Laboratory of Functional Fiber, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract: This article introduces the significance and the mechanism of dyeing modification of PA6 and dyeing modification method, summarizes the latest research progress in modification of PA6 staining.

Key words: PA 6; dyeing; modification

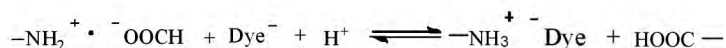
锦纶 6(聚己内酰胺纤维, PA6) 大分子链上含有特征结构酰胺键(—CONH—), 是一种常用的合成纤维, 它具有断裂强度高、耐磨性优异、比重轻、弹性好、吸湿性好等特点, 所以在服装、装饰、军工和产业等领域已广泛使用。

PA6 只在分子链的末端才具有羧基和氨基, 分子链的中间存在着大量的碳链和酰胺基, 主链上无支链。它的染色性能类似于羊毛, 在合成纤维中是较容易染色的, 一般用分散染料、酸性染料及中性染料进行染色。就匀染能力而言, 分散和酸性染料的效果最好, 但分散染料染色是一个非离子过程, 染料的上染受扩散行为的影响, 通过氢键或范德华力与纤维结合, 只能染成浅色。相反, 酸性染料通过强的离子键或静电引力与 PA6 末端氨基相结合, 从而获得具有优良色牢度的鲜艳色泽, 已经成为 PA6 纤维染色的首选染料。但是尼龙的吸湿、染色性均不及天然纤维和再生纤维, 上色率低、色深度低、混纺织物同色性差^[1]。因此, 对锦纶 6 的染色改性研究已成为一个十分活跃的课题。

1 锦纶 6 染色机理

纤维的上染过程有四个基本步骤: (1) 染料分子(或离子)随染料溶液流动靠近纤维表面; (2) 染料通过纤维表面的扩散边界层向纤维表面扩散; (3) 染料分子被纤维表面吸附; (4) 染料向纤维内部扩散并固着在纤维内部。

通常用于 PA6 纤维染色的染料都具有水溶性, 类似于简单的电解质, 它们可以分解成带正负电荷的离子, 与纤维发生离子键结合, 此外还发生较强的范德华力和氢键结合, 因此染料的吸收还取决于染料本身结构和化学性质。酸性染料是 PA6 纤维染色的首选染料, 色泽鲜艳, 上染百分率和染色牢度均较高, 其对 PA6 的染色主要是染料中的阴离子与 PA6 的酸离子化端氨基发生了离子键结合, 染色机理基本上与羊毛的相同。PA6 纤维的酸性染料染色机理可用如下式子来表示^[2]:



染料的吸附和扩散除了取决于染色工艺、染料的性质和结构外, 还取决于纤维的结晶结构和端胺基含量。

2 锦纶 6 染色改性方法

2.1 在 PA6 分子链上引入具有特殊结构的基团

专利 EP0379470 和 US 5932640 中报道^[3-4] 如果在 PA6

基体引入以下某一种或几种特殊结构基团的化合物, PA6 纤维的染色性能将得到一定的改善。这些特殊结构包括: (1) 至少含有一个空间位阻氨基结构的基团; (2) 带有可与羟基和/或与氨基反应的基团; (3) 三烷基胺取代 1,3,5-苯三酸时, 其中至少有一个氨基是自由基和/或者是烷基胺结构; (4) 三烷基胺取代吡嗪, 其中至少有一个氨基是自由基和/或

收稿日期: 2014-12-16

基金项目: 国家 863 新技术研究发展计划 (2012AA03A602)

作者简介: 苏立炜(1992—), 福建泉州人, 本科在读, 研究方向: 材料科学与工程; 通讯作者: 尹翠玉(1962—), 女, 河南郑州人, 教授。

CuO/Cu₂(OH)₂CO₃ 梭型中空颗粒的制备及其气敏性能

齐晓娇¹ 王 骞¹ 高海燕¹ 赵永男^{*,1} 李国栋²

(¹ 天津工业大学材料学院, 天津市改性功能纤维重点实验室, 天津 300387)

(² 吉林大学化学学院无机合成与制备国家重点实验室, 长春 130012)

摘要: 以 Cu₂(OH)₂NO₃ 为前驱体, 采用无模板溶剂热法成功合成了大小为 1~2 μm 的 CuO/Cu₂(OH)₂CO₃ 中空梭型微粒。高倍电镜显示其外壳层由高度弥散的 CuO 和 Cu₂(OH)₂CO₃ 纳米颗粒组成。通过控制反应时间证明了该中空梭型粒子的形成过程是由自组装和奥斯特瓦尔德熟化过程控制。该纳米材料的特殊结构使其对乙醇、丙酮等有机气体有良好的气敏性能。

关键词: 中空粒子; 溶剂热合成; CuO; Cu₂(OH)₂CO₃; 气体传感器

中图分类号: O614.121 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)05-1010-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.129

Hollow Spindle-Shaped CuO/Cu₂(OH)₂CO₃ Nanocomposites: Synthesis and Gas Sensing Property

QI Xiao-Jiao¹ WANG Qian¹ GAO Hai-Yan¹ ZHAO Yong-Nan^{*,1} LI Guo-Dong²

(¹Tianjin Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fiber, School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin, 300387, China)

(²State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Hollow spindle-shaped CuO/Cu₂(OH)₂CO₃ composites were fabricated via a templateless hydrothermal route with Cu₂(OH)₂NO₃ as the precursor. XRD measurements and TEM observations reveal that the as-prepared CuO/Cu₂(OH)₂CO₃ is hollow spindle-shaped with size of 1~2 μm. HRTEM image indicates that the shell of each particle is highly dispersive mixtures of nanoscale CuO and Cu₂(OH)₂CO₃. Time dependent experiments disclose that the formation of hollow spindle-shaped CuO/Cu₂(OH)₂CO₃ composites particles is driven by self-transformation and Ostwald ripening. The gas sensing performances were investigated with ethanol and acetone as the target gases. The as-prepared hollow CuO/Cu₂(OH)₂CO₃ composites exhibit improved gas sensing properties in comparison with the commercial CuO powders, which can be ascribed to the decreased grain-to-grain contacts of the highly dispersive mixtures.

Key words: hollow particles; solvothermal synthesis; CuO; Cu₂(OH)₂CO₃; gas sensor

0 Introduction

Semiconductive metal oxides have attracted much

attention due to their excellent gas sensitivity with wide applications in gas leak detection and noxious gases monitoring^[1-2]. Much effort has been paid to

收稿日期: 2014-11-26。收修稿日期: 2015-02-10。

国家自然科学基金(No.21271138, 21371070, 21071060), 天津自然科学基金(No.14JCYBJC17500, 14JCQNJC02500), 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室开放课题(No.2015-02), 国家大学生创新创业计划项目(201410058003)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhaoyan@263.net; Tel: 86 22 83955831; 会员登记号: S06N4679M1407。