



(21) 申请号 202311018536.1

C02F 1/44 (2023.01)

(22) 申请日 2023.08.14

C02F 5/00 (2023.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 117000061 A

(56) 对比文件

AU 2021105044 A4, 2021.09.30

CN 102294178 A, 2011.12.28

(43) 申请公布日 2023.11.07

审查员 程莹莹

(73) 专利权人 杭州师范大学

地址 311121 浙江省杭州市余杭区余杭塘路2318号

(72) 发明人 杨静 景亚娟 李勇进 徐志康

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司

公司 33224

专利代理师 高燕

(51) Int. Cl.

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

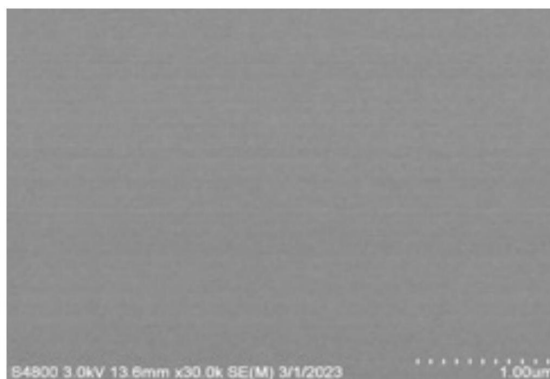
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种聚酰胺薄层复合纳滤膜及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种聚酰胺薄层复合纳滤膜及其制备方法,制备方法包括以下步骤:(1)向含有多元胺的水相溶液中加入具有两亲性的离子液体,制备含有离子液体的水相溶液;(2)将多元酰氯溶于有机溶剂,制备含有多元酰氯的油相溶液;(3)将含有离子液体的水相溶液与油相溶液进行界面聚合反应,得到聚酰胺薄层复合纳滤膜。本发明的聚酰胺薄层复合纳滤膜具有高交联度、孔径窄分布以及超薄等特点,有较高的水通量,同时对二价离子具有较高的截留性能,可应用于海水淡化、硬水软化和污水净化等领域,本发明的聚酰胺薄层复合纳滤膜表面荷负电性极高,对二价阴离子截留极高,对一价阴离子截留率低,可实现对二价/一价混合阴离子的分离。



1. 一种离子液体在调控界面聚合反应制备聚酰胺薄层复合纳滤膜中的应用,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 向含有多元胺的水相溶液中加入具有两亲性的离子液体,制备含有离子液体的水相溶液;所述的离子液体为氯化咪唑离子液体和/或溴化咪唑离子液体;

(2) 将多元酰氯溶于有机溶剂,制备含有多元酰氯的油相溶液;

(3) 将含有离子液体的水相溶液与油相溶液进行界面聚合反应,得到聚酰胺薄层复合纳滤膜。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在於,所述的离子液体为1-辛基-3-甲基咪唑溴盐、1-癸基-3-甲基咪唑溴盐、1-十二烷基-3-甲基咪唑溴盐、1-十四烷基-3-甲基咪唑溴盐、1-辛基-3-甲基咪唑氯盐、1-癸基-3-甲基咪唑氯盐、1-十二烷基-3-甲基咪唑氯盐和1-十四烷基-3-甲基咪唑氯盐中的一种。

3. 根据权利要求1所述的应用,其特征在於,所述的多元胺为哌嗪;所述的水相溶液中,多元胺的浓度为0.5-2 g/L。

4. 根据权利要求1所述的应用,其特征在於,所述的多元酰氯为均苯三甲酰氯;所述的油相溶液中,多元酰氯的浓度为0.5-2 g/L。

5. 根据权利要求1所述的应用,其特征在於,界面聚合反应的时间为30 s-2 min。

6. 根据权利要求1所述的应用,其特征在於,步骤(3)包括:采用含有离子液体的水相溶液浸润多孔基膜,除去多余水相溶液后,在浸润了水相单体溶液的多孔基膜上加入油相溶液进行界面聚合反应;反应结束后除去多余的油相溶液,烘干固化,在去离子水中浸泡,取出干燥后得到聚酰胺薄层复合纳滤膜。

7. 一种聚酰胺薄层复合纳滤膜,其特征在於,根据权利要求1-6任一项所述的应用中的步骤制备得到。

8. 一种如权利要求7所述的聚酰胺薄层复合纳滤膜在海水淡化、硬水软化和污水净化领域的应用。

9. 一种如权利要求7所述的聚酰胺薄层复合纳滤膜在二价与一价混合阴离子的分离中的应用。

## 一种聚酰胺薄层复合纳滤膜及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及膜分离技术领域,尤其涉及一种聚酰胺薄层复合纳滤膜及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 随着工业的发展,水资源短缺仍是目前人类所面临的一个重要问题,因此需要先进的水处理技术缓解人类所面临的水资源短缺问题,膜分离技术因其效率高、能耗低、操作简便而广泛地应用于海水淡化、硬水软化、苦咸水净化以及污水处理等领域。分离膜是膜分离技术的核心组件,分离膜按照其孔径大小可分为微滤膜( $10^4 \sim 50\text{nm}$ )、超滤膜( $50 \sim 2\text{nm}$ )、纳滤膜( $2 \sim 0.5\text{nm}$ )和反渗透膜( $0.5\text{nm}$ 以下)。

[0003] 在这些分离膜中,纳滤膜作为一种新型的膜分离材料,最早起源于20世纪80年代,是继超滤膜、反渗透膜后出现的新型分离膜,由于其渗透阻力小、运行能耗低、分离性能优异且能够有效截留水体中的二价盐离子和大多数的有机物得到了广泛的深入研究。目前由多孔基底膜和超薄分离层组成的薄层复合纳滤膜,因其基底和分离层的材料选择范围广同时分离层结构与性质易于精确调控而成为研究的热点。

[0004] 目前,界面聚合法因其操作工艺简便、反应条件温和、合成效率较高成为制备聚酰胺纳滤膜最常用的方法。界面聚合法采用两种反应活性较高的单体在互不相容的两相界面处发生缩聚反应生成聚合物薄膜。聚酰胺薄层复合纳滤膜是薄层复合纳滤膜中应用最为广泛的类型。该类膜中起到核心分离作用的是由水相单体(胺类)和油相单体(芳香族酰氯)通过界面聚合反应得到的聚酰胺分离层。随着聚酰胺薄层复合纳滤膜的工业应用日益推广,人们发现聚酰胺皮层的控制制备仍然面临诸多挑战,是制约膜性能提升的关键问题。传统聚酰胺纳滤膜的活性层通过胺类单体(哌嗪)和芳香族酰氯单体(均苯三甲酰氯)之间的界面聚合反应得到。但传统界面聚合反应速率极快,数秒内即生成厚度达几十甚至上百纳米的聚酰胺分离层。因此,在界面缩聚反应体系中,所生成的交联聚酰胺皮层的结构和性质是极不可控的,从而制约了分离层结构的有效调控和薄层复合膜性能的任意剪裁,造成所得薄层复合纳滤膜的渗透通量和选择性仍存在此消彼长的“博弈”效应,难以同步提升。

[0005] 解决这一问题的关键点在于如何调控界面聚合反应速率,进而实现缓慢且均匀的界面缩聚。近年来,研究者们分别从单体的设计、基膜的表面修饰、中间层/牺牲层的构建等角度,制备出一系列超薄、少缺陷、交联度高的纳滤膜。

[0006] 离子液体(ILs)是由有机阳离子、无机或有机阴离子组成的一类液体盐,熔点一般低于 $100^\circ\text{C}$ 。离子液体具有不易挥发、结构性质稳定可调的优点。

[0007] 在目前的诸多报道中,采用表面活性离子液体调控界面聚合反应制备聚酰胺薄层复合纳滤膜在技术领域范围仍为空白,有着重要的研究价值和应用前景。

### 发明内容

[0008] 本发明提供了一种离子液体在调控界面聚合反应制备聚酰胺薄层复合纳滤膜中

的应用,通过离子液体的调控,解决了现有技术中界面聚合反应速率极快、可控性差等问题,制备的聚酰胺薄层复合纳滤膜的聚酰胺皮层超薄,具有较高的交联度和窄孔径分布,具有较好的截留率与较高的水通量。

[0009] 本发明的技术方案如下:

[0010] 一种离子液体在调控界面聚合反应制备聚酰胺薄层复合纳滤膜中的应用,包括以下步骤:

[0011] (1) 向含有多元胺的水相溶液中加入具有两亲性的离子液体,制备含有离子液体的水相溶液;

[0012] (2) 将多元酰氯溶于有机溶剂,制备含有多元酰氯的油相溶液;

[0013] (3) 将含有离子液体的水相溶液与油相溶液进行界面聚合反应,得到聚酰胺薄层复合纳滤膜。

[0014] 离子液体有机阳离子或者有机阴离子上具有长度可调节的烷基链,可以通过调控烷基链长度而使其起到表面活性的作用。表面活性离子液体倾向于在有机溶剂/水相界面上分布,降低界面张力。如果将具有表面活性作用的离子液体作为水相添加剂,离子液体会比多元胺更快地扩散分布到有机溶剂/水界面,这就为界面聚合反应提供了更为平整、均匀、稳定的界面场所,使得界面聚合反应稳定有序发生。同时离子液体阳离子上的烷基链可调控其链长,从而形成具有不同厚度的界面层。此外,水相中的离子液体可与多元胺产生静电吸引、氢键、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,可降低多元胺向有机溶剂/水界面的扩散速率,从而降低界面聚合反应速率。从而通过离子液体对界面聚合反应进行调控,制备得到的聚酰胺活性层更薄,表面光滑,孔径分布窄,最终获得具有高通量、高盐截留和高抗污性的薄层复合纳滤膜。

[0015] 优选的,所述的离子液体为氯化咪唑离子液体和/或溴化咪唑离子液体。

[0016] 进一步优选的,所述的离子液体为1-辛基-3-甲基咪唑溴盐、1-癸基-3-甲基咪唑溴盐、1-十二烷基-3-甲基咪唑溴盐、1-十四烷基-3-甲基咪唑溴盐、1-辛基-3-甲基咪唑氯盐、1-癸基-3-甲基咪唑氯盐、1-十二烷基-3-甲基咪唑氯盐和1-十四烷基-3-甲基咪唑氯盐中的一种。

[0017] 1-十二烷基-3-甲基咪唑溴盐的临界胶束浓度在10.8mmol/L,其他离子液体的临界胶束浓度会随着咪唑环上烷基链增长稍有降低或随着烷基链长度减少而稍有增加。

[0018] 优选的,所述的含有离子液体的水相溶液中,离子液体的浓度为其临界胶束浓度。

[0019] 优选的,所述的多元胺为哌嗪;所述的水相溶液中,多元胺的浓度为0.5-2g/L。

[0020] 优选的,所述的多元酰氯为均苯三甲酰氯;所述的油相溶液中,多元酰氯的浓度为0.5-2g/L。

[0021] 优选的,界面聚合反应的时间为30s-2min。

[0022] 一种优选的技术方案为:

[0023] 一种离子液体在调控界面聚合反应制备聚酰胺薄层复合纳滤膜中的应用,包括以下步骤:

[0024] (1) 向含有多元胺的水相溶液中加入具有两亲性的离子液体,制备含有离子液体的水相溶液;

[0025] (2) 将多元酰氯溶于有机溶剂,制备含有多元酰氯的油相溶液;

[0026] (3) 采用含有离子液体的水相溶液浸润多孔基膜,除去多余水相溶液后,在浸润了

水相单体溶液的多孔基膜上加入油相溶液进行界面聚合反应;反应结束后除去多余的油相溶液,烘干固化,在去离子水中浸泡,取出干燥后得到聚酰胺薄层复合纳滤膜。

[0027] 优选的,所述的多孔基膜为聚醚砜(PES)、聚丙烯(PP)、聚偏氟乙烯(PVDF)的超滤膜或微滤膜。

[0028] 优选的,烘干固化温度为40-80°C;烘干固化时间为5-10min。

[0029] 优选的,去离子水浸泡时间为1-3天。

[0030] 本发明还提供了一种采用上述方法制备得到的聚酰胺薄层复合纳滤膜。本发明的聚酰胺薄层复合纳滤膜具有高交联度、孔径窄分布以及超薄等特点,有较高的水通量,同时对二价离子具有较高的截留性能。

[0031] 本发明还提供了一种所述的聚酰胺薄层复合纳滤膜在海水淡化、硬水软化和污水净化等领域的应用。

[0032] 本发明还提供了一种所述的聚酰胺薄层复合纳滤膜在二价与一价混合阴离子的分离中的应用。

[0033] 本发明制备的聚酰胺薄层复合纳滤膜对二价阴离子截留率高,但对一价阴离子截留率低,可实现对二价与一价混合阴离子的分离,特别适用于对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 与 $\text{NaOH}$ 的分离。

[0034] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0035] (1)、本发明首次采用具有两亲性的离子液体作为水相添加剂,具有两亲性的离子液体倾向于在有机溶剂/水相界面上分布,降低界面张力。这就为界面聚合反应提供了更为平整、均匀、稳定的界面场所,相比较传统界面聚合反应,离子液体使得界面聚合反应稳定有序发生。同时水相中的离子液体可与多元胺产生静电吸引、氢键、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,可降低多元胺向界面的扩散速率,从而降低界面聚合反应速率,可制备超薄且孔径窄分布的聚酰胺皮层,获得高二价阴离子截留、高通量的薄层复合纳滤膜(优选实施例制备的聚酰胺薄层复合纳滤膜对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的截留率为98.6%,通量为 $40.6\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ,而传统界面聚合制备的薄层复合纳滤膜对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的截留率97.3%,通量为 $18.8\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ )。

[0036] (2)、具有两亲性的离子液体可以帮助多元胺在不同浸润性多孔基膜(PP、PVDF、PES超滤膜或者微滤膜)上润湿铺展,形成连续均匀的水相单液层,从而通过界面聚合形成完整、连续、无缺陷的聚酰胺皮层;而无水相离子液体添加剂的多元胺溶液,在PP、PVDF超滤膜或者微滤膜等疏水基底上浸润性差,这就使得表面疏水的基底膜常常需要亲水化改性。

[0037] (3)、本发明中的具有两亲性的离子液体需要极低添加量(10.8mmol/L左右)就可有效调控界面聚合反应,制备皮层超薄且孔径窄分布的聚酰胺薄层复合纳滤膜。因离子液体添加量低,适合大规模工业化生产。

[0038] (4)、本发明中制备的纳滤膜相比较于传统方法制备的纳滤膜表面荷负电性极高,对二价阴离子有很高截留率,例如,优选实施例制备的纳滤膜对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 截留率可高至98.6%,但对 $\text{NaCl}$ 截留率可低至7.1%,因此可实现对 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$ 或 $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ 的分离。

[0039] (5)、本发明制得的纳滤膜表面粗糙度小、更加光滑,相较于传统的纳滤膜具有更好的抗污性。

## 附图说明

[0040] 图1为对比例1未添加表面活性离子液体进行界面聚合反应制得的聚酰胺纳滤膜分离层表面的SEM图；

[0041] 图2为实施例1添加表面活性离子液体(1-十二烷基-3-甲基咪唑溴盐)进行界面聚合反应制得的聚酰胺纳滤膜分离层表面的SEM图；

[0042] 图3为对比例1未添加表面活性离子液体进行界面聚合反应制得的聚酰胺纳滤膜的AFM表征图；(a)为粗糙度，(b)为厚度；

[0043] 图4为实施例1添加表面活性离子液体(1-十二烷基-3-甲基咪唑溴盐)进行界面聚合反应制得的聚酰胺纳滤膜的AFM表征图；(a)为粗糙度，(b)为厚度。

## 具体实施方式

[0044] 为了更好的理解本发明的技术方案，下面结合实施例对本发明作进一步的描述，但本发明的内容并不仅仅局限于以下实施例，下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明，均为常规方法；下述实施例中所用的试剂、材料等，如无特殊说明，均可从商业途径得到。

[0045] 下述PES超滤膜购买自海盐新东方塑化科技有限公司；所述PES微滤膜孔径为0.05-0.1 $\mu\text{m}$ 。

[0046] 对比例1

[0047] 未采用表面活性离子液体调控的自由界面聚合反应制备的聚酰胺薄膜，包括：

[0048] (1)、取10mL浓度为1g/L的哌嗪(水相溶液A)于培养皿中，继而加入10mL浓度为1.5g/L的均苯三甲酰氯(有机相溶液B)进行界面聚合反应。

[0049] (2)、反应30s后，用硅片将聚酰胺薄膜捞出于无水乙醇中进行洗涤。

[0050] (3)、洗涤干净后取出膜在烘箱中60 $^{\circ}\text{C}$ 加热固化10min所得即为传统水相单体哌嗪和油相单体均苯三甲酰氯界面聚合反应制得的聚酰胺薄膜。

[0051] (4)、观察其表面形貌、粗糙度以及厚度情况。其表面形貌SEM表征图如图1所示；AFM测试如图3所示。

[0052] 实施例1

[0053] 采用表面活性离子液体调控界面聚合反应制备聚酰胺薄膜，包括：

[0054] (1)、取10mL添加了浓度为临界胶束浓度(10.8mmol/L)的两亲性表面活性离子液体(1-十二烷基-3-甲基咪唑溴盐)的1g/L的哌嗪水溶液(水相溶液A)于培养皿中，继而加入10mL浓度为1.5g/L的均苯三甲酰氯(有机相溶液B)进行界面聚合反应。

[0055] (2)、反应30s后，用硅片将膜捞出于无水乙醇中进行洗涤。

[0056] (3)、洗涤干净后取出膜在烘箱中60 $^{\circ}\text{C}$ 加热固化5min所得即为采用表面活性离子液体调控的界面聚合反应制得的聚酰胺薄层纳滤膜。

[0057] (4)、观察其表面形貌、粗糙度以及厚度等较未加入表面活性离子液体形成的聚酰胺纳滤膜分离层发生了明显变化，其表面形貌SEM表征图如图2所示；AFM测试如图4所示。从形貌上看(如图2和图4中(a)所示)，整张膜形貌发生变化，膜表面颗粒感明显减少；从粗糙度上看，整张膜更加平整，膜表面粗糙度明显减小；从厚度上看(如图4中(b)所示)，相较于未添加表面活性离子液体的聚酰胺纳滤膜(图3中(b))的厚度 $70 \pm 10\text{nm}$ ，其厚度明显降

低,为 $40 \pm 5\text{nm}$ ,说明在水相中添加表面活性离子液体(1-十二烷基-3-甲基咪唑溴盐)可使聚酰胺纳滤膜的厚度明显降低。

[0058] 对比例2

[0059] 未采用表面活性离子液体调控界面聚合反应制备的聚酰胺薄层复合纳滤膜,包括:

[0060] (1)、将PES超滤底膜固定于特定的聚合装置中,加入5mL水相溶液A,静置30s后采用真空抽滤法抽干水相。

[0061] (2)、继而加入5mL有机相溶液B进行聚合反应1min后倒出有机相,放入 $60^\circ\text{C}$ 烘箱中固化5min后拿出。

[0062] (3)、放入去离子水中浸泡1天,干燥后得到未采用表面活性离子液体调控界面聚合反应制得的传统的聚酰胺薄层复合纳滤膜。

[0063] 实施例2

[0064] 采用表面活性离子液体调控界面聚合反应制备聚酰胺薄层复合纳滤膜,包括:

[0065] (1)将PES超滤底膜固定于特定的聚合装置中,加入5mL添加了浓度为临界胶束浓度( $10.8\text{mmol/L}$ )的两亲性表面活性离子液体(1-十二烷基-3-甲基咪唑溴盐)的水相溶液A( $1\text{g/L}$ 的哌嗪水溶液),静置30s后采用真空抽滤法抽干水相。

[0066] (2)继而加入5mL有机相溶液B进行聚合反应1min后倒出有机相,放入 $60^\circ\text{C}$ 烘箱中固化5min后拿出。

[0067] (3)放入去离子水中浸泡1天,干燥后得到采用表面活性离子液体调控界面聚合反应制得的聚酰胺薄层复合纳滤膜。

[0068] 实施例3

[0069] 采用表面活性离子液体调控界面聚合反应制备聚酰胺薄层复合纳滤膜,包括:

[0070] (1)将PES超滤膜固定于特定的聚合装置中,加入5mL添加了浓度为临界胶束浓度( $10.8\text{mmol/L}$ )的两亲性表面活性离子液体(1-十四烷基-3-甲基咪唑溴盐)的水相溶液A,静置30s后采用真空抽滤法抽干水相。

[0071] (2)继而加入5mL有机相溶液B进行聚合反应1min后倒出有机相,放入 $60^\circ\text{C}$ 烘箱中固化5min后拿出。

[0072] (3)放入去离子水中浸泡1天,干燥后得到采用表面活性离子液体调控界面聚合反应制得的聚酰胺薄层复合纳滤膜。

[0073] 测试例1:截留性能测试

[0074] 可以用截留率表示膜对某种溶质的截留性能,具体如式(1)所示:

$$R = (1 - C_p/C_f) \times 100\% \quad (1)$$

[0076] 其中,R表示截留率, $C_f$ (mg/L)表示进料液中溶质的浓度, $C_p$ (mg/L)表示渗透液中溶质的浓度。

[0077] 分别将实施例2、对比例2制得的聚酰胺薄层复合纳滤膜放入错流装置中,在进料侧分别加 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、NaCl盐溶液(浓度均为 $1.0\text{g/L}$ ),收集经纳滤膜过滤后的滤液,通过电导率仪测试其电导率。

[0078] 测得实施例2添加表面活性离子液体调控界面聚合反应制得的聚酰胺纳滤膜对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 截流率为 $98.6\%$ ,对NaCl的截留率为 $7.1\%$ 。

[0079] 将对比例2未添加表面活性离子液体的聚酰胺皮层的纳滤膜进行上述测试,测得其对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 截流率为97.3%,对 $\text{NaCl}$ 的截留率为21%。

[0080] 测试例2:水通量测试

[0081] 水通量表示在一定压力下单位时间内通过单位膜面积的流量体积,具体按式(2)计算:

$$[0082] \quad J=V/(A*T) \quad (2)$$

[0083] 其中, $V(\text{L})$ 表示滤液体积, $A(\text{m}^2)$ 表示样品的测试面积, $T(\text{h})$ 表示收集到体积为 $V$ 的滤液时所用时间。

[0084] 实施例2添加表面活性离子液体调控界面聚合反应制得的聚酰胺皮层的纳滤膜测得水通量处于 $40 \sim 50 \text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 区间范围内。

[0085] 对比例2未添加表面活性离子液体制得的聚酰胺皮层的纳滤膜进行上述测试,测得水通量处于 $18 \sim 20 \text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 区间范围内。

[0086] 实施例1和实施例3制得的聚酰胺皮层纳滤膜的性能与实施例2制得的聚酰胺皮层纳滤膜的性能相近。

[0087] 以上所述的实施例对本发明的技术方案和有益效果进行了详细说明,应理解的是以上所述仅为本发明的具体实施例,并不用于限制本发明,凡在本发明的原则范围内所做的任何修改、补充和等同替换等,均应包含在本发明的保护范围之内。



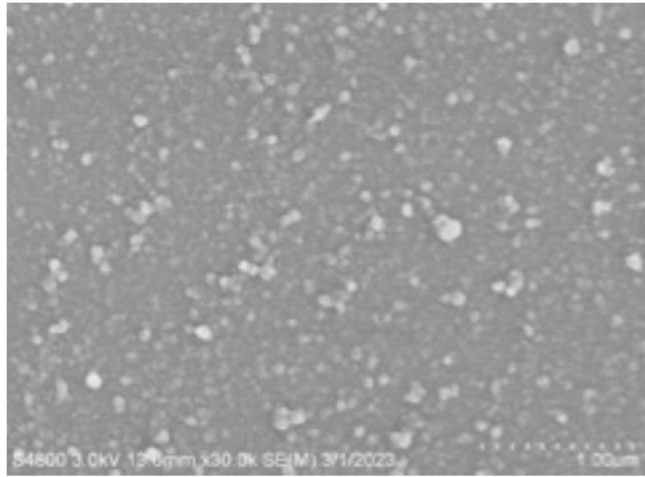


图1

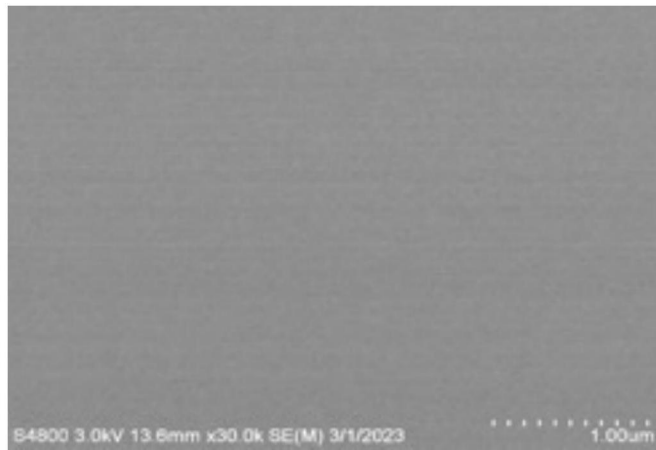
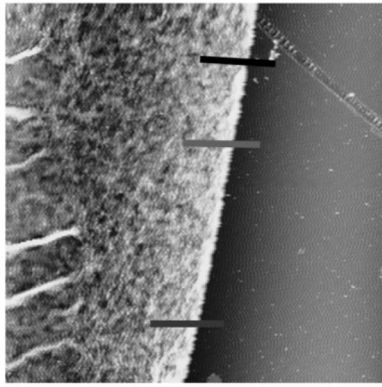
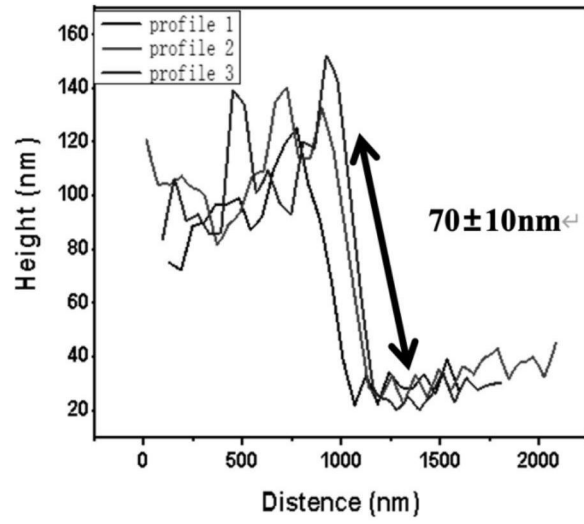


图2

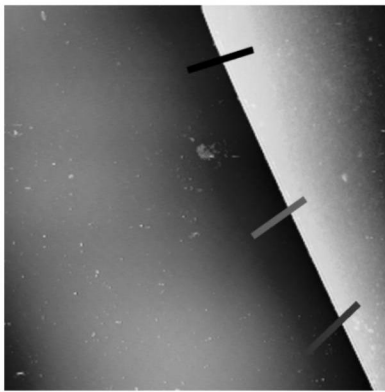


(a)

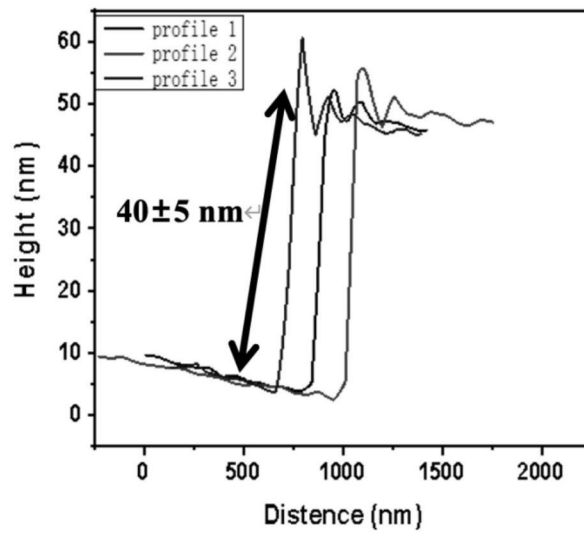


(b)

图3



(a)



(b)

图4