



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106139924 B

(45)授权公告日 2018.08.17

(21)申请号 201510197865.6

(22)申请日 2015.04.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106139924 A

(43)申请公布日 2016.11.23

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

(72)发明人 张杨 刘轶群 潘国元 严昊

徐健 郭敏

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限

公司 11283

代理人 王崇 李婉婉

(51)Int.Cl.

B01D 69/12(2006.01)

B01D 71/70(2006.01)

B01D 67/00(2006.01)

B01D 61/02(2006.01)

C02F 1/44(2006.01)

(56)对比文件

EP 0346773 A2,1989.12.20,

CN 103752183 A,2014.04.30,

CN 104258746 A,2015.01.07,

审查员 曹发

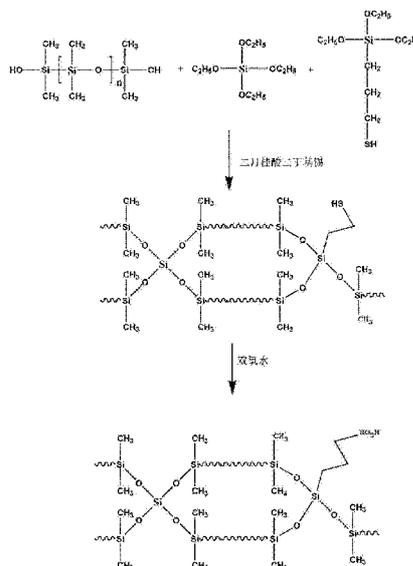
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种复合纳滤膜及其制备方法以及在水处理领域中的应用

(57)摘要

本发明公开了一种复合纳滤膜及其制备方法,以及由该复合纳滤膜和由该制备方法制备得到的复合纳滤膜在水处理领域中的应用。所述复合纳滤膜包括叠置在一起的支撑层和分离层,其中,所述分离层为羟基封端的聚二甲基硅氧烷与正硅酸乙酯以及含有巯基的硅烷偶联剂经热交联反应后形成位于所述支撑层表面上的交联结构的初始复合纳滤膜,再将所述初始复合纳滤膜在双氧水中进行后处理得到的。本发明通过用双氧水将初始复合纳滤膜进行后处理改性,能够将利用双氧水将巯基氧化成磺酸基,得到亲水的复合纳滤膜,进一步提高了该复合纳滤膜的水通量和脱盐率。



1. 一种复合纳滤膜,所述复合纳滤膜包括叠置在一起的支撑层和分离层,其特征在于,所述分离层为羟基封端的聚二甲基硅氧烷与正硅酸乙酯以及含有巯基的硅烷偶联剂经热交联反应后形成位于所述支撑层表面上的交联结构的初始复合纳滤膜,再将所述初始复合纳滤膜在双氧水中进行后处理得到的。

2. 根据权利要求1所述的复合纳滤膜,其中,所述支撑层的厚度为90-150微米;所述分离层的厚度为0.1-0.5微米。

3. 根据权利要求2所述的复合纳滤膜,其中,所述支撑层的厚度为100-120微米;所述分离层的厚度为0.2-0.4微米。

4. 根据权利要求1所述的复合纳滤膜,其中,以100重量份的所述羟基封端的聚二甲基硅氧烷为基准,所述正硅酸乙酯的含量为1-500重量份,所述含有巯基的硅烷偶联剂的含量为0.5-200重量份。

5. 根据权利要求4所述的复合纳滤膜,其中,以100重量份的所述羟基封端的聚二甲基硅氧烷为基准,所述正硅酸乙酯的含量为5-200重量份,所述含有巯基的硅烷偶联剂的含量为1-100重量份。

6. 根据权利要求1或5所述的复合纳滤膜,其中,所述羟基封端的聚二甲基硅氧烷的粘度为1000cSt-100000cSt。

7. 根据权利要求6所述的复合纳滤膜,其中,所述羟基封端的聚二甲基硅氧烷的粘度为2000cSt-50000cSt。

8. 根据权利要求1或5所述的复合纳滤膜,其中,所述含有巯基的硅烷偶联剂为 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷和/或 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷。

9. 权利要求1-8中任意一项所述的复合纳滤膜的制备方法,该方法包括以下步骤:

(1) 将羟基封端的聚二甲基硅氧烷、正硅酸乙酯、含有巯基的硅烷偶联剂以及交联催化剂溶解于溶剂中制备成涂覆液;

(2) 将所述涂覆液涂覆在支撑层上且进行热交联反应,得到包括支撑层和位于所述支撑层表面上的交联结构的初始复合膜;

(3) 将所述初始复合纳滤膜在双氧水中进行后处理,得到改性后的复合纳滤膜。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其中,在步骤(1)中,以100重量份的溶剂为基准,所述羟基封端的聚二甲基硅氧烷的用量为0.1-50重量份;所述正硅酸乙酯的用量为0.002-10重量份;所述含有巯基的硅烷偶联剂的用量为0.001-5重量份。

11. 根据权利要求10所述的制备方法,其中,以100重量份的溶剂为基准,所述羟基封端的聚二甲基硅氧烷的用量为0.25-25重量份;所述正硅酸乙酯的用量为0.01-5重量份;所述含有巯基的硅烷偶联剂的用量为0.005-2.5重量份。

12. 根据权利要求9或11所述的制备方法,其中,在步骤(1)中,所述溶剂为正己烷、正庚烷、石油醚和异构烷烃溶剂油中的一种或多种。

13. 根据权利要求12所述的制备方法,其中,所述溶剂为异构烷烃溶剂油。

14. 根据权利要求9所述的制备方法,其中,在步骤(1)中,所述交联催化剂为二月桂酸二丁基锡,且以100重量份的所述羟基封端的聚二甲基硅氧烷为基准,所述二月桂酸二丁基锡的用量为0.01-10重量份。

15. 根据权利要求14所述的制备方法,其中,以100重量份的所述羟基封端的聚二甲基

硅氧烷为基准,所述二月桂酸二丁基锡的用量为0.05-5重量份。

16. 根据权利要求9所述的制备方法,其中,在步骤(2)中,所述交联反应的条件包括:交联温度为50-150℃,交联时间为1-24小时。

17. 根据权利要求16所述的制备方法,其中,交联温度为60-120℃,交联时间为2-10小时。

18. 根据权利要求9所述的制备方法,其中,在步骤(3)中,所述后处理的条件包括:后处理温度为25-100℃,后处理时间为1分钟-10小时。

19. 根据权利要求18所述的制备方法,其中,后处理温度为40-80℃,后处理时间为10分钟-5小时。

20. 根据权利要求19所述的制备方法,其中,以所述双氧水的质量浓度为0.1-20重量%。

21. 根据权利要求20所述的制备方法,其中,以所述双氧水的质量浓度为1-10重量%。

22. 由权利要求9-21中任意一项所述的制备方法制备得到的复合纳滤膜。

23. 由权利要求1或22中所述的复合纳滤膜在水处理领域中的应用。

一种复合纳滤膜及其制备方法以及在水处理领域中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合纳滤膜及其制备方法,一种由该方法制备得到的复合纳滤膜,以及该复合纳滤膜在水处理领域中的应用。

背景技术

[0002] 纳滤是一种介于反渗透和超滤之间的压力驱动膜分离过程,纳滤膜的孔径范围在几纳米左右,对单价离子和分子量小于200的有机物脱除较差,而对二价或多价离子及分子量介于200~500之间的有机物有较高的脱除率。可广泛地用于淡水软化、海水软化、饮用水净化、水质改善、油水分离、废水处理及回收利用,以及染料、抗生素、多肽和多糖等化工制品的分级、纯化及浓缩等领域。

[0003] 膜材料是膜技术的核心。已经商品化的复合纳滤膜,其分离层材料大多是芳香聚酰胺。芳香聚酰胺具有脱盐率高、透水性好、化学稳定性优良以及操作压力低等优点。其缺点是不耐氧化、抗结垢和污染能力差,耐氯性差。开发新型功能聚合物材料,加强对膜分离层超薄和活化技术研究,制备耐氧化、耐游离氯以及耐污染的纳滤膜具有十分重要的意义。

[0004] 聚二甲基硅氧烷由于其疏水的特性,以及交联后良好的成膜性,被广泛用于制备气体分离膜材料。此外,交联后的聚二甲基硅氧烷具有良好的耐溶剂性,Linder利用其作为分离层,制备了复合纳滤膜材料,用于分离有机溶剂中的多糖以及有机物。由于材料的疏水性,有关聚二甲基硅氧烷作为纳滤或反渗透膜材料应用于水处理领域还未见报道。

[0005] 因此,如何将羟基封端的聚二甲基硅氧烷为分离层来制备复合纳滤膜,且将该纳滤膜应用于水处理领域还有待于进一步开发和研究。

发明内容

[0006] 本发明的目的提供一种新型复合纳滤膜及其制备方法,以及由该方法制备得到的复合纳滤膜在水处理领域中的应用。

[0007] 为了实现上述目的,本发明提供一种复合纳滤膜,所述复合纳滤膜包括叠置在一起的支撑层和分离层,其中,所述分离层为羟基封端的聚二甲基硅氧烷与正硅酸乙酯以及含有巯基的硅烷偶联剂经热交联反应后形成位于所述支撑层表面上的交联结构的初始复合纳滤膜,再将所述初始复合纳滤膜在双氧水中进行后处理得到的。

[0008] 本发明还提供了一种复合纳滤膜的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0009] (1) 将羟基封端的聚二甲基硅氧烷、正硅酸乙酯、含有巯基的硅烷偶联剂以及交联催化剂溶解于溶剂中制备成涂覆液;

[0010] (2) 将所述涂覆液涂覆在支撑层上且进行热交联反应,得到包括支撑层和位于所述支撑层表面上的交联结构的初始复合膜;

[0011] (3) 将所述初始复合纳滤膜在双氧水中进行后处理,得到改性后的复合纳滤膜。

[0012] 本发明还提供了由上述方法制备得到的复合纳滤膜。

[0013] 本发明还提供了上述复合纳滤膜和由上述方法制备得到的复合纳滤膜在水处理

领域中的应用。

[0014] 本发明的发明人经过深入研究发现,所述的羟基封端的聚二甲基硅氧烷与正硅酸乙酯和含有巯基的硅烷偶联剂在交联催化剂的存在下通过热交联反应后形成了交联结构,然后,将得到的初始复合纳滤膜进一步在特定温度的双氧水中浸泡一定时间后,得到改性后的复合纳滤膜,不但提高了膜的透水性,而且也增大了对无机盐以及有机小分子的截留性能。综上所述,本发明所述的分离层是由含有羟基封端的聚二甲基硅氧烷、正硅酸乙酯与含有巯基的硅烷偶联剂通过热交联反应以及用双氧水进行后处理后形成;本发明所述的复合纳滤膜不仅具有较高的脱盐率和透水性(水通量),还可以在水处理领域中应用,而且其制备方法简单,极具工业应用前景。

[0015] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0016] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0017] 图1是根据本发明所制备的复合纳滤膜的分离层的形成过程示意图。

具体实施方式

[0018] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0019] 本发明提供了一种复合纳滤膜,所述复合纳滤膜包括叠置在一起的支撑层和分离层,其中,所述分离层为羟基封端的聚二甲基硅氧烷与正硅酸乙酯以及含有巯基的硅烷偶联剂经热交联反应后形成位于所述支撑层表面上的交联结构的初始复合纳滤膜,再将所述初始复合纳滤膜在双氧水中进行后处理得到的。

[0020] 根据本发明,所述羟基封端的聚二甲基硅氧烷中的粘度可以为1000cSt-100000cSt,优选为5000cSt-50000cSt。

[0021] 根据本发明,所述含有巯基的硅烷偶联剂可以为 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷和/或 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷。

[0022] 根据本发明,所述支撑层和分离层的厚度没有特别地限定,可以为本领域的常规选择,但为了使得这两层能够起到更好的协同配合作用,使得到的复合纳滤膜能够更好地兼具较高的水通量和脱盐率,优选情况下,所述支撑层的厚度为90-150微米,所述分离层的厚度为0.1-0.5微米;更优选情况下,所述支撑层的厚度为100-120微米,所述分离层的厚度为0.2-0.4微米;最优选情况下,所述支撑层的厚度为105-115微米,所述分离层的厚度为0.2-0.3微米。

[0023] 根据本发明,所述支撑层没有具体限定,可以由现有的各种具有一定的强度、并能够用于纳滤、反渗透膜的材料制成,通常可以由聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、酚酞型非磺化聚芳醚砜、聚醚砜和双酚A型聚砜中的一种或多种制成,对此本领域技术人员均能知悉,在此将不再赘述。

[0024] 根据本发明,在所述分离层的形成过程中,以100重量份的所述羟基封端的聚二甲基硅氧烷为基准,所述正硅酸乙酯的含量可以为1-500重量份,优选为5-200重量份,所述含

有巯基的硅烷偶联剂的含量可以为0.5-200重量份,优选为1-100重量份。

[0025] 本发明还提供了一种复合纳滤膜的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0026] (1) 将羟基封端的聚二甲基硅氧烷、正硅酸乙酯、含有巯基的硅烷偶联剂以及交联催化剂溶解于溶剂中制备成涂覆液;

[0027] (2) 将所述涂覆液涂覆在支撑层上且进行热交联反应,得到包括支撑层和位于所述支撑层表面上的交联结构的初始复合膜;

[0028] (3) 将所述初始复合纳滤膜在双氧水中进行后处理,得到改性后的复合纳滤膜。

[0029] 根据本发明,本发明对所述涂覆液中的羟基封端的聚二甲基硅氧烷、正硅酸乙酯和含有巯基的硅烷偶联剂的用量没有特别地限定,只要能够使得到的纳滤膜能够兼具较高的水通量和脱盐率即可,例如,在步骤(1)中,以100重量份的溶剂为基准,所述羟基封端的聚二甲基硅氧烷的用量可以为0.1-50重量份,优选为0.25-25重量份;所述正硅酸乙酯的用量可以为0.002-10重量份,优选为0.01-5重量份;所述含有巯基的硅烷偶联剂的用量可以为0.001-5重量份,优选为0.005-2.5重量份。

[0030] 根据本发明,本发明在将羟基封端的聚二甲基硅氧烷、正硅酸乙酯、含有巯基的硅烷偶联剂以及交联催化剂溶解于溶剂的过程中,优选在搅拌的条件下进行,本发明对所述搅拌的条件以及搅拌的设备没有具体限定,可以为本领域技术人员所熟知的常规的搅拌设备在适当的搅拌条件下进行,只要能够使羟基封端的聚二甲基硅氧烷、正硅酸乙酯、含有巯基的硅烷偶联剂以及交联催化剂充分溶解于溶剂中即可。另外,本发明在将羟基封端的聚二甲基硅氧烷、正硅酸乙酯、含有巯基的硅烷偶联剂以及交联催化剂溶解于溶剂的过程在常温下进行即可。

[0031] 根据本发明,本发明对所述支撑层的厚度没有特别地限定,可以为本领域的常规选择,但为了使得所述支撑层与所述分离层能够起到更好的协同配合作用、使得到的复合纳滤膜能够更好地兼具较高的水通量和脱盐率,优选情况下,所述支撑层的厚度为90-150微米,优选为100-120微米。

[0032] 根据本发明,本发明对所述涂覆液的用量没有特别地限定,但为了使得到的纳滤膜能够更好地兼具较高的水通量和脱盐率,优选情况下,所述涂覆液的用量使得所述分离层的厚度为0.1-0.5微米,优选为0.2-0.4微米。

[0033] 根据本发明,在将所述涂覆液涂覆在支撑层的过程中,对所述涂覆的方法在本发明没有具体限定,可以为本领域技术人员所熟知的喷涂、刮涂、旋涂等等中的任意一种。

[0034] 根据本发明,在将涂覆液均匀涂覆在支撑层上后,优选情况下,将该涂覆有涂覆液的支撑层放入烘箱以将其中的溶剂挥发完全,在本发明对其在烘箱中的温度和时间没有具体限定,只要能够确保溶剂挥发完全即可,优选情况下,在温度为50-70℃的烘箱中干燥20-40分钟,更优选情况下,在温度为55-65℃的烘箱中干燥25-35分钟。

[0035] 根据本发明,本发明对所述溶剂的种类没有特别地限定,只要能够溶解所述羟基封端的聚二甲基硅氧烷、正硅酸乙酯、含有巯基的硅烷偶联剂以及交联催化剂即可,例如,在步骤(1)中,所述溶剂可以为正己烷、正庚烷、石油醚和异构烷烃溶剂油中的一种或多种,优选为异构烷烃溶剂油;其中,所述异构烷烃溶剂油可以为烷烃溶剂油ISOPA E、烷烃溶剂油ISOPA G和烷烃溶剂油ISOPA H中的一种或多种,优选为烷烃溶剂油ISOPA E或烷烃溶剂油ISOPA G。

[0036] 根据本发明,在步骤(2)中,所述热交联反应的条件可以包括:所述交联反应的条件包括:交联温度为50-150℃,交联时间为1-24小时;优选地,交联温度为60-120℃,交联时间为2-10小时。

[0037] 根据本发明,本发明对所述交联溶液中的交联催化剂的用量没有特别地限定,只要能够使得到的复合纳滤膜能够兼具较高的水通量和脱盐率即可。在本发明中,所使用的交联催化剂可以为二月桂酸二丁基锡;且以100重量份的所述羟基封端的聚二甲基硅氧烷为基准,所述二月桂酸二丁基锡的用量可以为0.01-10重量份,优选为0.05-5重量份。

[0038] 根据本发明,在步骤(3)中,将所述初始复合纳滤膜用双氧水进行后处理,得到改性后的复合纳滤膜。其中,所述后处理的条件可以包括:后处理温度为25-100℃,后处理时间为1分钟-10小时;优选地,后处理温度为40-80℃,后处理时间为10分钟-5小时。在该条件下进行后处理改性,能够使得到的复合纳滤膜能够兼具较高的水通量和脱盐率。

[0039] 根据本发明,所述双氧水的质量浓度可以为0.1-20重量%,优选为1-10重量%。在该条件下进行后处理改性,能够使得到的复合纳滤膜能够兼具较高的水通量和脱盐率。

[0040] 总之,本发明通过双氧水将初始复合纳滤膜进行后处理改性,能够利用双氧水将巯基氧化成磺酸基,得到亲水的复合纳滤膜,进一步提高了该复合纳滤膜的水通量和脱盐率。根据本发明,由于所述的羟基封端的聚二甲基硅氧烷具有较高的分子量,其在溶剂中很难完全溶解,因此,为了使得到的交联结构更为均匀,并提高所述复合纳滤膜的性能稳定性,优选情况下,所述复合纳滤膜的制备方法还包括将在将所述涂覆液涂覆在支撑层上之前,将所述涂覆液过滤。在具体操作过程中,可以先将所述羟基封端的聚二甲基硅氧烷、正硅酸乙酯和含有巯基的硅烷偶联剂溶于溶剂中并过滤,得到均匀透明的涂覆液;另外,对于所述的过滤也没有具体限定,可以为本领域技术人员所熟知的过滤方法和设备。

[0041] 根据本发明,为了使得到的复合纳滤膜更为平整,优选地,本发明提供的复合纳滤膜的制备方法还包括在将涂覆液涂覆在支撑层上之前,将所述支撑层固定在玻璃板上或涂膜机器上。

[0042] 本发明还提供了由本发明所提供的制备方法制备得到的复合纳滤膜。

[0043] 本发明还提供了由本发明所述的复合纳滤膜以及由本发明的所述的制备方法制备的复合纳滤膜在水处理领域中的应用。

[0044] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0045] 在以下实施例和对比例中:

[0046] (1) 复合纳滤膜的水通量通过以下方法测试得到:将复合纳滤透膜装入膜池中,在1.2MPa下预压0.5小时后,在压力为2.0MPa下、温度为25℃条件下测得1h内所述纳滤膜的水透过量,并通过以下公式计算得到:

[0047] $J=Q/(A \cdot t)$,其中,J为水通量,Q为水透过量(L),A为复合纳滤膜的有效膜面积(m^2),t为时间(h);

[0048] (2) 复合纳滤膜的脱盐率通过以下方法测试得到:将复合纳滤膜装入膜池中,在1.2MPa下预压0.5h后,在压力为2.0MPa下、温度为25℃条件下测得1h内初始浓度为2000ppm的硫酸钠原水溶液与透过液中硫酸钠的浓度变化,并通过以下公式计算得到:

[0049] $R=(C_p-C_f)/C_p \times 100\%$,其中,R为脱盐率, C_p 为原液中硫酸钠的浓度, C_f 为透过液中硫酸钠的浓度;

[0050] (3)复合纳滤膜包括叠置在一起的支撑层和分离层,其中,支撑层和分离层的厚度可通过扫描电镜观测得到。

[0051] 另外,在以下实施例和对比例中:

[0052] 羟基封端的聚二甲基硅氧烷(粘度2000cSt-50000cSt)、 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷均购自百灵威科技有限公司;聚砜底膜购自杭州美易膜科技有限公司,厚度为120微米;双氧水、烷烃溶剂油ISOPA E、烷烃溶剂油ISOPA G、正硅酸乙酯及二月桂酸二丁基锡等均购自国药集团化学试剂有限公司;

[0053] 扫描电镜(SEM)购自日本日立公司型号为S-4800。

[0054] 实施例1

[0055] 该实施例用于说明本发明提供的复合纳滤膜及其制备方法。

[0056] 将1.0g羟基封端的聚二甲基硅氧烷(粘度为20000cSt)、0.1g正硅酸乙酯、0.2g γ -巯基丙基三乙氧基硅烷以及0.03g二月桂酸二丁基锡溶于100g溶剂油ISOPA E中。在常温下,搅拌2h后,过滤得到澄清涂覆液;

[0057] 将涂覆稀溶液均匀地涂覆在聚砜底膜上后,然后放入50℃的烘箱中加热10min,确保溶剂挥发完全,然后升温至75℃,保持在该温度4h确保交联完全;

[0058] 将得到的初始复合纳滤膜浸泡在含有4重量%双氧水的水溶液中,在60℃条件下加热1h后得到改性后的复合纳滤膜,将该复合纳滤膜取出,用去离子水冲洗干净,浸泡在去离子水中;

[0059] 将得到的复合纳滤膜在水中浸泡24小时后,然后在压力为2.0MPa、温度为25℃条件下测定水通量和脱盐率,结果如表1所示;

[0060] 得到的复合纳滤膜包括叠置在一起的支撑层和分离层,其中,支撑层的厚度为110微米,分离层的厚度为0.22微米。

[0061] 图1给出了采用本发明的方法制备的复合纳滤膜的分离层的形成机理。首先,羟基封端的聚二甲基硅氧烷与正硅酸乙酯以及 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷,在催化剂的作用下反应形成交联结构;然后,利用双氧水将巯基氧化成磺酸基,得到亲水的复合纳滤膜。

[0062] 实施例2

[0063] 将1.2g羟基封端的聚二甲基硅氧烷(粘度为3500cSt)、0.15g正硅酸乙酯、0.15g γ -巯基丙基三甲氧基硅烷以及0.02g二月桂酸二丁基锡溶于100g溶剂油ISOPA E中。在常温下,搅拌2h后,过滤得到澄清涂覆液;

[0064] 将涂覆稀溶液均匀地涂覆在聚砜底膜上后,然后放入50℃的烘箱中加热10min,确保溶剂挥发完全,然后升温至75℃,保持在该温度4h确保交联完全;

[0065] 将得到的初始复合纳滤膜浸泡在含有4%双氧水的水溶液中,在60℃条件下加热1h后得到改性后的复合纳滤膜,将该复合纳滤膜取出,用去离子水冲洗干净,浸泡在去离子水中;

[0066] 将得到的复合纳滤膜在水中浸泡24小时后,然后在压力为2.0MPa、温度为25℃条件下测定水通量和脱盐率,结果如表1所示;

[0067] 得到的复合纳滤膜包括叠置在一起的支撑层和分离层,其中,支撑层的厚度为112微米,分离层的厚度为0.20微米。

[0068] 实施例3

[0069] 将0.8g羟基封端的聚二甲基硅氧烷(粘度为50000cSt)、0.05g正硅酸乙酯、0.1g γ -巯基丙基三乙氧基硅烷以及0.01g二月桂酸二丁基锡溶于100g溶剂油ISOPA E中。在常温下,搅拌2h后,过滤得到澄清涂覆液;

[0070] 将涂覆稀溶液均匀地涂覆在聚砜底膜上后,然后放入50℃的烘箱中加热10min,确保溶剂挥发完全,然后升温至75℃,保持在该温度4h确保交联完全;

[0071] 将得到的初始复合纳滤膜浸泡在含有4%双氧水的水溶液中,在60℃条件下加热1h后得到改性后的复合纳滤膜,将该复合纳滤膜取出,用去离子水冲洗干净,浸泡在去离子水中。

[0072] 将得到的复合纳滤膜在水中浸泡24小时后,然后在压力为2.0MPa、温度为25℃条件下测定水通量和脱盐率,结果如表1所示;

[0073] 得到的复合纳滤膜包括叠置在一起的支撑层和分离层,其中,支撑层的厚度为110微米,分离层的厚度为0.27微米。

[0074] 实施例4

[0075] 按照与实施1制备复合纳滤膜的制备方法相同,所不同之处在于,将得到的初始复合纳滤膜浸泡在含有3重量%双氧水的水溶液中;

[0076] 将得到的复合纳滤膜在水中浸泡24小时后,然后在压力为2.0MPa、温度为25℃条件下测定水通量和脱盐率,结果如表1所示;

[0077] 得到的复合纳滤膜包括叠置在一起的支撑层和分离层,其中,支撑层的厚度为114微米,分离层的厚度为0.22微米。

[0078] 实施例5

[0079] 按照与实施1制备复合纳滤膜的制备方法相同,所不同之处在于,将得到的初始复合纳滤膜浸泡在含有5重量%双氧水的水溶液中;

[0080] 将得到的复合纳滤膜在水中浸泡24小时后,然后在压力为2.0MPa、温度为25℃条件下测定水通量和脱盐率,结果如表1所示;

[0081] 得到的复合纳滤膜包括叠置在一起的支撑层和分离层,其中,支撑层的厚度为110微米,分离层的厚度为0.22微米。

[0082] 实施例6

[0083] 按照与实施1制备复合纳滤膜的制备方法相同,所不同之处在于,将得到的初始复合纳滤膜浸泡在含有4重量%双氧水的水溶液中;在50℃条件下加热1h后得到改性后的复合纳滤膜;

[0084] 将得到的复合纳滤膜在水中浸泡24小时后,然后在压力为2.0MPa、温度为25℃条件下测定水通量和脱盐率,结果如表1所示;

[0085] 得到的复合纳滤膜包括叠置在一起的支撑层和分离层,其中,支撑层的厚度为112微米,分离层的厚度为0.21微米。

[0086] 实施例7

[0087] 按照与实施1制备复合纳滤膜的制备方法相同,所不同之处在于,将得到的初始复合纳滤膜浸泡在含有4重量%双氧水的水溶液中;在70℃条件下加热1h后得到改性后的复合纳滤膜;

[0088] 将得到的复合纳滤膜在水中浸泡24小时后,然后在压力为2.0MPa、温度为25℃条

件下测定水通量和脱盐率,结果如表1所示;

[0089] 得到的复合纳滤膜包括叠置在一起的支撑层和分离层,其中,支撑层的厚度为110微米,分离层的厚度为0.22微米。

[0090] 实施例8

[0091] 按照与实施1制备复合纳滤膜的制备方法相同,所不同之处在于,将得到的初始复合纳滤膜浸泡在含有4重量%双氧水的水溶液中,在60℃条件下加热0.5h后得到改性后的复合纳滤膜;

[0092] 将得到的复合纳滤膜在水中浸泡24小时后,然后在压力为2.0MPa、温度为25℃条件下测定水通量和脱盐率,结果如表1所示;

[0093] 得到的复合纳滤膜包括叠置在一起的支撑层和分离层,其中,支撑层的厚度为112微米,分离层的厚度为0.23微米。

[0094] 实施例9

[0095] 按照与实施1制备复合纳滤膜的制备方法相同,所不同之处在于,将得到的初始复合纳滤膜浸泡在含有4重量%双氧水的水溶液中;在60℃条件下加热2h后得到改性后的复合纳滤膜;

[0096] 将得到的复合纳滤膜在水中浸泡24小时后,然后在压力为2.0MPa、温度为25℃条件下测定水通量和脱盐率,结果如表1所示;

[0097] 得到的复合纳滤膜包括叠置在一起的支撑层和分离层,其中,支撑层的厚度为110微米,分离层的厚度为0.22微米。

[0098] 对比例1

[0099] 按照与实施1制备复合纳滤膜的制备方法相同,所不同之处在于,得到的复合膜未经双氧水进行改性后处理。其水通量和脱盐率结果如表1所示;

[0100] 得到的复合纳滤膜包括叠置在一起的支撑层和分离层,其中,支撑层的厚度为110微米,分离层的厚度为0.23微米。

[0101] 表1

[0102]

实施例	水通量 (L/m ² h)	脱盐率 (%)
实施例1	31.1	90.36
实施例2	25.7	91.09
实施例3	22.1	88.52
实施例4	20.6	89.25
实施例5	45.8	85.00
实施例6	23.4	90.20
实施例7	55.1	85.10
实施例8	28.6	90.15
实施例9	40.2	82.37
对比例1	8.3	81.73

[0103] 从以上实施例1-9在水中浸泡24小时后的结果可以看出,本发明提供的复合纳滤膜具有优异的水通量和截盐率,且本发明提供的制备方法简单,极具工业应用前景。进一

步,从实施例1-9与对比例1的对比结果可以看出,未经过用双氧水将初始复合纳滤膜进行后处理改性的复合纳滤膜的水通量和截盐率较低,这样会降低该复合纳滤膜的应用效率,浪费能源,在很大程度上限制这种复合纳滤膜的工业应用。

[0104] 另外,图1为本发明所制备的复合纳滤膜的分离层的形成过程示意图,由图1可以看出,本发明通过用双氧水将初始复合纳滤膜进行后处理改性,能够将利用双氧水将巯基氧化成磺酸基,得到亲水的复合纳滤膜,进一步提高了该复合纳滤膜的水通量和脱盐率。

[0105] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0106] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0107] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

