



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105709619 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 29

(21) 申请号 201410730312. 8

B01D 67/00(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 12. 04

B01D 69/02(2006. 01)

(66) 本国优先权数据

201410437650. 2 2014. 08. 31 CN

(71) 申请人 海南立昇净水科技实业有限公司

地址 571126 海南省海口市美兰区顺达路
13号

(72) 发明人 朱宝库 王纳川 崔月 肖玲

赵斌 王俊 陈良刚 陈清

(74) 专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有

限公司 33100

代理人 刘晓春

(51) Int. Cl.

B01D 71/44(2006. 01)

B01D 71/40(2006. 01)

权利要求书3页 说明书25页 附图3页

(54) 发明名称

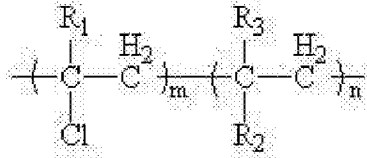
一种荷正电纳滤膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种荷正电纳滤膜及其制备方法。所述荷正电纳滤膜的主要组分为叔胺型含氯共聚物A的自交联产物,或者含氯聚合物B与叔胺型聚合物C共混交联的产物。所述的荷正电纳滤膜的制备方法为:(1)将叔胺型含氯共聚物A,或将含氯聚合物B、叔胺型聚合物C溶解于制膜溶剂中,加入季铵化抑制剂,混合均匀制成制膜液,通过溶液相转化法从凝固浴中固化,制备成活性前体膜;(2)将制得的活性前体膜热处理,得到荷正电纳滤膜。本发明可以制成平板膜或中空纤维膜,制备过程中膜结构与性能可控性强、工艺简单,制造成本低、可实现清洁化生产,具有良好的工业化前景。

1. 一种荷正电纳滤膜,其特征在于:所述纳滤膜的材料为共聚物 A 的自交联产物,或者含氯聚合物 B 与叔胺型聚合物 C 共混交联的产物,交联产物中的交联基团为氯化季铵盐基团,其中,

所述共聚物 A 的结构式如下:



式中: $m+n=800 \sim 5000$, 优选 $m+n=1000 \sim 3000$;

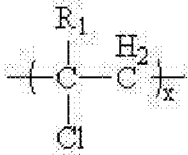
$m/n=10/1 \sim 1/1$;

$R_1=H$ 或 Cl ;

$R_2=H$ 或 CH_3 ;

$R_3=$ 含叔胺基团;

所述含氯聚合物 B 的结构式如下:

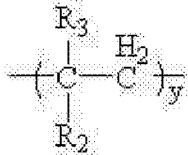


式中:

$R_1=H$ 或 Cl ;

$x=800 \sim 5000$, 优选 $x=1000 \sim 3000$;

所述叔胺型聚合物 C 的结构式如下:



式中:

$R_2=H$ 或 CH_3 ;

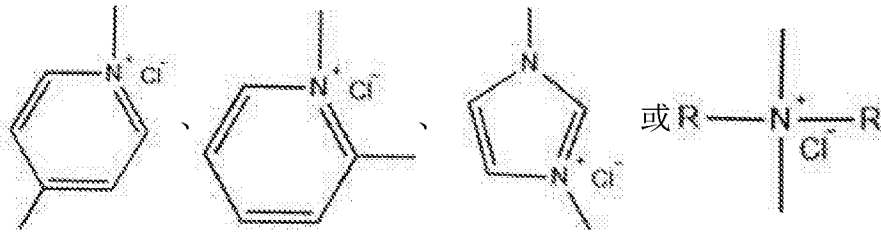
$R_3=$ 含叔胺基团;

$y=800 \sim 5000$, 优选 $y=1000 \sim 3000$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的荷正电纳滤膜,其特征在于,所述含氯聚合物 B 是乙烯基型含氯单体聚合的产物,所述叔胺型聚合物 C 是乙烯基型叔胺单体聚合的产物,所述共聚物 A 是乙烯基型含氯单体与乙烯基型叔胺单体共聚的产物。

3. 根据权利要求 2 所述的荷正电纳滤膜,其特征在于,所述的乙烯基型含氯单体选自氯乙烯、偏二氯乙烯中的任意一种或任意多种,所述的乙烯基型叔胺单体选自甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二乙氨基乙酯、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺、二甲氨基丙基丙烯酰胺、4- 乙烯基吡啶、2- 乙烯基吡啶、乙烯基咪唑中的任意一种。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的荷正电纳滤膜,其特征在于,所述氯化季铵盐基团选自如下结构式:



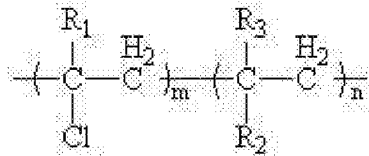
式中 :R=CH₃或 CH₂CH₃。

5. 一种荷正电纳滤膜的制备方法,其特征 在于包括如下步骤:

(1) 将共聚物 A 溶解在制膜溶剂中,加入季铵化抑制剂,混合均匀制成制膜液,通过溶液相转化法从凝固浴中固化,制备成活性前体膜;

(2) 将步骤(1)制得的活性前体膜热处理,得到荷正电纳滤膜;

所述共聚物 A 的结构式如下:



式中 :m+n=800 ~ 5000, 优选 m+n=1000 ~ 3000 ;

m/n=10/1 ~ 1/1 ;

R₁=H 或 Cl ;

R₂=H 或 CH₃;

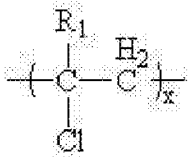
R₃= 含叔胺基团。

6. 一种荷正电纳滤膜的制备方法,其特征 在于包括如下步骤:

(1) 将含氯聚合物 B 和叔胺型聚合物 C 溶解在制膜溶剂中,加入季铵化抑制剂,混合均匀制成制膜液,通过溶液相转化法从凝固浴中固化,制备成活性前体膜;

(2) 将步骤(1)制得的活性前体膜热处理,得到荷正电纳滤膜;

所述含氯聚合物 B 的结构式如下:

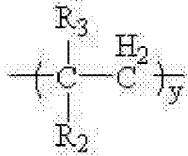


式中:

R₁=H 或 Cl ;

x=800 ~ 5000, 优选 x=1000 ~ 3000 ;

所述叔胺型聚合物 C 的结构式如下:



式中:

R₂=H 或 CH₃;

R₃= 含叔胺基团 ;

$y=800 \sim 5000$, 优选 $y=1000 \sim 3000$ 。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的一种荷正电纳滤膜的制备方法, 其特征在于, 步骤 (1) 中所述的季铵化抑制剂选自二乙醚、二氯甲烷、丙酮、甲醇、乙醇、戊烷、环戊烷中的任意一种或任意多种。

8. 根据权利要求 5 或 6 所述的一种荷正电纳滤膜的制备方法, 其特征在于, 步骤 (1) 中所述的制成制膜液的温度为 $5 \sim 50^{\circ}\text{C}$, 所述的凝固浴温度为 $5 \sim 50^{\circ}\text{C}$; 步骤 (2) 所述的热处理温度为 $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$, 热处理时间为 $1 \sim 24$ 小时。

9. 根据权利要求 5 所述的一种荷正电纳滤膜的制备方法, 其特征在于, 所述共聚物 A 是由乙烯基型含氯单体与乙烯基型叔胺单体共聚的产物。

10. 根据权利要求 6 所述的一种荷正电纳滤膜的制备方法, 其特征在于, 所述含氯聚合物 B 是由乙烯基型含氯单体聚合的产物, 所述叔胺型聚合物 C 是由乙烯基型叔胺单体聚合的产物。

一种荷正电纳滤膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于膜分离技术领域,特别涉及一种荷正电纳滤膜的制备方法。

背景技术

[0002] 膜分离技术具有效率高、设备简单、操作方便、节能环保等优点,在工业领域显示出极大的应用潜力,其应用范围已扩展到生物、医药、环保、能源、海水淡化、废水处理等领域。纳滤(Nanofiltration,简称NF)是介于反渗透(RO)和超滤(UF)之间的一种膜分离技术,是目前世界水处理领域研究的热点之一。典型的纳滤膜具有以下特征:(1)纳滤膜一般都是复合膜,由支撑层和致密功能层组成,纳滤膜的截留性能和通量取决于致密功能层。(2)截留物质的相对分子量(200~2000)介于反渗透和超滤之间,膜孔径约为1nm。(3)膜的截留性能受孔径筛分效应和荷电效应共同影响,对不同价态的离子有不同的截留率,通常对单价离子(NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+)的截留率较低(30~50%),对高价离子(PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})的截留率较高(90%左右)。(4)操作压力比反渗透所需的压力低,一般的操作压力在0.8~2.0MPa之间。其在食品工业,化工医药业,饮用水行业,废水处理等领域有着广阔的应用前景。

[0003] 目前商品化纳滤膜的制备方法是以磺化聚砜(PSF)、磺化聚醚砜(SPES)超滤膜为支撑层(基膜),通过界面聚合在表层形成具有纳滤孔径的聚酰胺(PA)致密功能层从而得到具有双层结构的纳滤膜。界面聚合是先在支撑膜表面涂覆一层多元胺的水溶液,然后再涂覆一层多元酰氯的有机物溶液,利用多元胺与多元酰氯的反应制备聚酰胺致密功能层。现有技术采用界面聚合方法、表面涂覆的方法来制备纳滤膜,制得的纳滤膜分为支撑层和致密功能层的两层结构,如中国专利CN102423643B和CN101254419B就采用不同的多元胺为水相涂覆基膜,该基膜为支撑层;然后用多元酰氯为油相进行交联形成致密功能层。其不足之处在于:首先在较高的运行压力下,现有的单层膜无法达到兼具较好的截留性能和高通量的要求,现有的机械性能好的单层膜无法满足纳滤膜的截留性能;现有的截留性能好的单层膜,无法满足纳滤膜机械性能的要求,膜很容易被压扁变形,导致膜结构破坏。为了维持膜结构的稳定性而且同时满足截留性能,不得不采用支撑层与致密功能层的两层复合结构膜,来满足纳滤膜机械性能和截留性能的要求,从而极大地提高了制造成本。而现有的超滤膜和微滤膜可以采用单层膜,是由于这两种膜不需要对离子进行截留,只需要截留高分子量的物质(分子量>1万),其截留性能要求远远低于纳滤膜的截留性能,并且其孔径较大(>10nm),在很低的运行压力下(通常为0.01~0.1MPa)就能满足高通量要求,所以不必专门采用支撑层来强化膜的机械性能。

[0004] 现有技术采用界面聚合方法制备纳滤膜的不足之处还在于,制模时采用水相多元胺和油相酰氯依次涂覆,进行交联反应来提供致密的致密功能层,步骤繁琐,并且反应所得致密功能层与支撑层之间只有物理吸附作用,没有化学键的强作用力,结合不稳定,膜结构清洗时非常容易被破坏。最后,通过界面聚合法或表面涂覆法构造的致密功能层较厚,会降低纳滤膜的通量,要得到较高的通量,就必须提高使用压力,必然会增加运行成本。另外,

现有的商品化纳滤膜所制备的聚酰胺致密功能层种类单一,而且多数制备出平板膜,运行时采用卷式膜组件,污染后不易清洗。因此,从材料选择和成膜方法两方面出发寻找并实现低成本、高性能纳滤膜的制备是纳滤膜技术发展的主要出路。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明所要解决的技术问题是提供一种荷正电纳滤膜及其制备方法。所提供的荷正电纳滤膜,可在很低的操作压力下(0.3MPa),能高效地脱除二价离子(MgSO_4 截留率 $>98\%$)和分子量高于200的溶质,并且对一价离子(NaCl)和低分子量物质的截留高于50%,同时还能保持非常高的通量($>40\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$)。本发明所提供的荷正电纳滤膜的制备方法,采用先共混制膜,再进行季铵化交联的方法。季铵化交联后生成的氯化季铵盐基团不但提供了荷电性,还为膜提供了良好的亲水性和优良的机械性能,完全不需要传统的界面聚合纳滤膜双层结构的设计,只需要单层膜就达到了优良的使用性能。由于制备工艺简便和膜结构的单一性,使所述的荷正电纳滤膜结构与性能的稳定性和使用寿命大大增加,从而在使用和清洗阶段不易破坏,使用寿命更长,适合于多种膜法水处理设备与工程。

[0006] 不同于现有技术,本发明提供的荷正电纳滤膜,在提高纳滤膜高性能的同时,解决了现有技术存在的一些问题:

[0007] (1) 现有技术的方法,如界面聚合制备的聚合物纳滤膜,需要采用双层膜结构,其中支撑层与致密功能层之间仅有物理吸附作用,没有更强的作用力,膜结构容易破坏,对性能造成不稳定性;而本发明所述的荷正电纳滤膜仅由一种交联聚合物组成,为单层膜结构,兼具较好的截留性能和高通量的要求,可以满足纳滤过程的需要。因此,不存在现有纳滤膜的支撑层与致密功能层的剥离问题,使用过程中保证膜的性能稳定,有更长的使用寿命。将本发明的聚合物纳滤膜置于 60°C 去离子水中恒温震荡20天,通量和截留性能保持不变。

[0008] (2) 现有技术的方法,如界面聚合制备的聚合物纳滤膜,致密功能层过于致密,膜亲水性差,导致纳滤膜的通量较低,必须在和高的运行压力(0.8~2MPa)下才能满足应用时的通量要求,这也是其必须采用支撑层来增强抗压性的原因,而较高的运行压力则会极大地提高了运行成本;而本发明所述的单层荷正电纳滤膜与现有的包含支撑层和致密功能层的纳滤膜具有相同的截留性能,并且由于含有氯化季铵盐和叔胺基团,提供了优异的亲水性能,使得本发明所述的荷正电纳滤膜在较低的压力(如0.3MPa)下就可以达到很高的渗透通量($>40\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$),远高于传统方法制备的纳滤膜,提高了分离效率,降低了运行成本。

[0009] (3) 现有技术的方法,如界面聚合制备的聚合物纳滤膜,采用的多元胺和酰氯进行交联形成致密功能层,此交联反应仅仅起到致密功能层的作用,与支撑膜只有物理吸附作用,而本发明所述荷正电纳滤膜的自交联产物或共混交联产物中的叔胺与氯的交联则同时具有三方面的作用,首先是将大分子之间物理缠结作用转化为化学交联作用,从而赋予膜优异的机械性能,其次是交联的过程中生成了氯化季铵盐基团,此基团带有正电荷,赋予膜荷电性,提高了膜的截留性能和抗污染性能,最后,交联生成的氯化季铵盐还为膜提供了良好的亲水性,使膜在较低运行压力(如0.3MPa)下拥有更高的通量。

[0010] (4) 现有技术的方法,如界面聚合制备的聚合物纳滤膜,其双层膜结构中的支撑层主要以磺化聚砜(SPS)、磺化聚醚砜(SPES)超滤膜,此种材料价格高,增加了膜本身的原料成本。而本发明所述的荷正电纳滤膜采用单层膜结构,不需要支撑层,相比于现有技术的纳

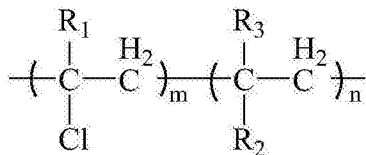
滤膜,将成本降低了 60%。

[0011] 本发明采用如下的技术方案:

[0012] 一种荷正电纳滤膜,所述纳滤膜的材料为共聚物 A 的自交联产物,或者含氯聚合物 B 与叔胺型聚合物 C 共混交联的产物,交联产物中的交联基团为氯化季铵盐基团,其中,

[0013] 所述共聚物 A 的结构式如下:

[0014]



[0015] 式中: $m+n = 800 \sim 5000$, 优选 $m+n = 1000 \sim 3000$;

[0016] $m/n = 10/1 \sim 1/1$;

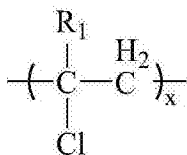
[0017] $\text{R}_1 = \text{H}$ 或 Cl ;

[0018] $\text{R}_2 = \text{H}$ 或 CH_3 ;

[0019] $\text{R}_3 =$ 含叔胺基团;

[0020] 所述含氯聚合物 B 的结构式如下:

[0021]



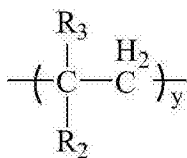
[0022] 式中:

[0023] $\text{R}_1 = \text{H}$ 或 Cl ;

[0024] $x = 800 \sim 5000$, 优选 $x = 1000 \sim 3000$;

[0025] 所述叔胺型聚合物 C 的结构式如下:

[0026]



[0027] 式中:

[0028] $\text{R}_2 = \text{H}$ 或 CH_3 ;

[0029] $\text{R}_3 =$ 含叔胺基团;

[0030] $y = 800 \sim 5000$, 优选 $y = 1000 \sim 3000$ 。

[0031] 本发明提供的两种交联聚合物都是由叔胺基团和氯进行季铵化反应实现的,在为纳滤膜提供荷正电性能的同时,还构造出网状交联结构。这同时强化了纳滤膜过滤的电荷排斥效应和孔径筛分作用。

[0032] 所述的荷正电纳滤膜可以是共聚物 A 自交联形成,其交联过程示意图如图 1。所述的共聚物 A 同时含有 $-\text{Cl}$ 和叔胺两种官能团,自交联反应使得同种共聚物链状分子的物理缠结作用转化为网状化学交联结构,为纳滤膜提供了优异的机械性能,提供了膜使用过程

中的抗压密性能。并且,该自交联反应也是季铵化反应,形成氯化季铵盐基团为其提供了正电荷,赋予膜荷电性,提高了膜的截留性能和抗污染性能,最后,交联生成氯化季铵盐还为膜提供了良好的亲水性,使膜在较低运行压力(如 0.3MPa)下拥有更高的通量。

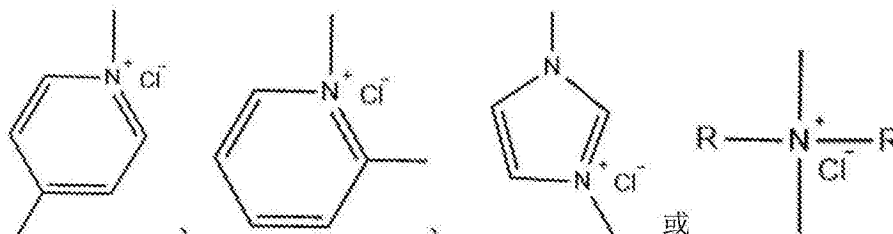
[0033] 所述的荷正电纳滤膜也可以是两种聚合物链间的交联作用,其交联过程示意图如图 2。其中叔胺型聚合物 C 提供了叔胺基团以及优异的亲水性能,而以聚氯乙烯为代表的含氯聚合物 B 价格低廉,化学稳定性好,耐酸碱、化学腐蚀,具有优异的机械强度,已经在水处理、生物医药等多个领域得到广泛的应用。将这两种聚合物链共混后通过季铵化交联反应生成的交联聚合物不仅具有优异的亲水性能而且化学稳定性好,耐酸碱、耐化学腐蚀,具有优异的机械强度,并且叔胺与氯的交联首先是将大分子之间物理缠结作用转化为化学交联作用,从而赋予膜优异的机械性能,其次是交联的过程中生成了氯化季铵盐基团,此基团带有正电荷,赋予膜荷电性,提高了膜的截留性能和抗污染性能,最后,交联生成氯化季铵盐还为膜提供了良好的亲水性,使膜在较低运行压力(如 0.3MPa)下拥有更高的通量。

[0034] 优选的,本发明所述的含氯聚合物 B 是乙烯基型含氯单体聚合的产物,所述叔胺型聚合物 C 是乙烯基型叔胺单体聚合的产物,所述共聚物 A 是乙烯基型含氯单体与乙烯基型叔胺单体共聚的产物。

[0035] 优选的,本发明所述的乙烯基型含氯单体选自氯乙烯、偏二氯乙烯中的任意一种或任意多种,所述的乙烯基型叔胺单体选自甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二乙氨基乙酯、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺、二甲氨基丙基丙烯酰胺、4- 乙烯基吡啶、2- 乙烯基吡啶、乙烯基咪唑中的任意一种。

[0036] 优选的,所述氯化季铵盐基团选自如下结构式:

[0037]



[0038] 式中:R = CH₃或 CH₂CH₃。

[0039] 优选的,所述氯化季铵盐基团的质量百分含量为 2%~ 10%。

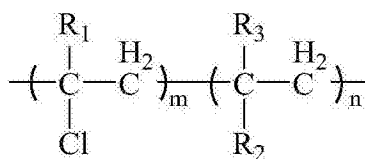
[0040] 本发明还提供了一种荷正电纳滤膜的制备方法,该方法制得的荷正电纳滤膜是共聚物 A 的自交联产物,包括如下步骤:

[0041] (1) 将共聚物 A 溶解在制膜溶剂中,加入季铵化抑制剂,混合均匀制成制膜液,通过溶液相转化法从凝固浴中固化,制备成活性前体膜;

[0042] (2) 将步骤 (1) 制得的活性前体膜热处理,得到荷正电纳滤膜;

[0043] 所述共聚物 A 的结构式如下:

[0044]



[0045] 式中： $m+n = 800 \sim 5000$ ，优选 $m+n = 1000 \sim 3000$ ；

[0046] $m/n = 10/1 \sim 1/1$ ；

[0047] $R_1 = \text{H}$ 或 Cl ；

[0048] $R_2 = \text{H}$ 或 CH_3 ；

[0049] $R_3 =$ 含叔胺基团。

[0050] 优选的，步骤（1）中所述共聚物 A 是由乙烯基型含氯单体与乙烯基型叔胺单体共聚的产物。更优选的，所述的乙烯基型含氯单体选自氯乙烯、偏二氯乙烯中的任意一种或任意多种，所述的乙烯基型叔胺单体选自甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二乙氨基乙酯、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺、二甲氨基丙基丙烯酰胺、4- 乙烯基吡啶、2- 乙烯基吡啶、乙烯基咪唑中的任意一种。

[0051] 优选的，步骤（1）中所述的季铵化抑制剂选自二乙醚、二氯甲烷、丙酮、甲醇、乙醇、戊烷、环戊烷中的任意一种或任意多种，所述季铵化抑制剂的浓度为质量百分含量 $0 \sim 10\text{wt}\%$ 。

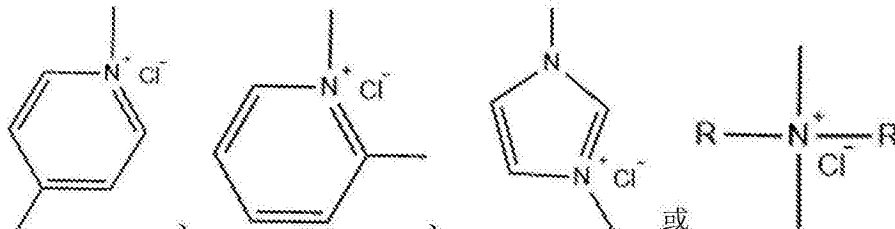
[0052] 优选的，步骤（1）中所述的制成制膜液的温度为 $5 \sim 50^\circ\text{C}$ ，所述的凝固浴温度为 $5 \sim 50^\circ\text{C}$ 。

[0053] 优选的，步骤（2）所述的热处理温度为 $50 \sim 120^\circ\text{C}$ ，热处理时间为 $1 \sim 24$ 小时。

[0054] 优选的，步骤（2）中所述的热处理方法是干膜直接热处理或者将膜经甘油 - 水溶液或甘油 - 乙二醇溶液处理过后再热处理中的一种。

[0055] 优选的，所述氯化季铵盐基团选自如下结构式：

[0056]



[0057] 式中： $R = \text{CH}_3$ 或 CH_2CH_3 。

[0058] 优选的，所述氯化季铵盐基团的质量百分含量为 $2\% \sim 10\%$ 。

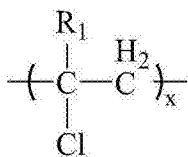
[0059] 本发明还提供了一种荷正电纳滤膜的制备方法，该方法制得的荷正电纳滤膜是含氯聚合物 B 与叔胺型聚合物 C 共混交联的产物，包括如下步骤：

[0060] （1）将含氯聚合物 B 和叔胺型聚合物 C 溶解在制膜溶剂中，加入季铵化抑制剂，混合均匀制成制膜液，通过溶液相转化法从凝固浴中固化，制备成活性前体膜；

[0061] （2）将步骤（1）制得的活性前体膜热处理，得到荷正电纳滤膜；

[0062] 所述含氯聚合物 B 的结构式如下：

[0063]



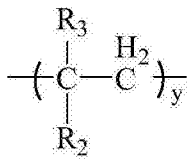
[0064] 式中：

[0065] $R_1 = \text{H}$ 或 Cl ;

[0066] $x = 800 \sim 5000$, 优选 $x = 1000 \sim 3000$;

[0067] 所述叔胺型聚合物 C 的结构式如下 :

[0068]



[0069] 式中 :

[0070] $R_2 = \text{H}$ 或 CH_3 ;

[0071] $R_3 =$ 含叔胺基团 ;

[0072] $y = 800 \sim 5000$, 优选 $y = 1000 \sim 3000$ 。

[0073] 优选的, 步骤 (1) 中所述含氯聚合物 B 是由乙烯基型含氯单体聚合的产物, 所述叔胺型聚合物 C 是由乙烯基型叔胺单体聚合的产物。更优选的, 本发明所述的乙烯基型含氯单体选自氯乙烯、偏二氯乙烯中的任意一种或任意多种, 所述的乙烯基型叔胺单体选自甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二乙氨基乙酯、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺、二甲氨基丙基丙烯酰胺、4- 乙烯基吡啶、2- 乙烯基吡啶、乙烯基咪唑中的任意一种。

[0074] 优选的, 步骤 (1) 中所述的季铵化抑制剂选自二乙醚、二氯甲烷、丙酮、甲醇、乙醇、戊烷、环戊烷中的任意一种或任意多种, 所述季铵化抑制剂的浓度为质量百分含量 $0 \sim 10\text{wt}\%$ 。

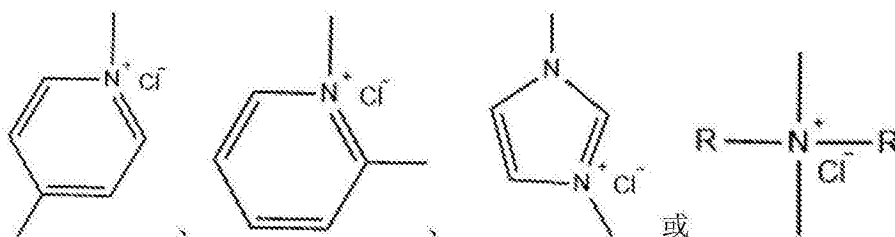
[0075] 优选的, 步骤 (1) 中所述的制成制膜液的温度为 $5 \sim 50^\circ\text{C}$, 所述的凝固浴温度为 $5 \sim 50^\circ\text{C}$ 。

[0076] 优选的, 步骤 (2) 所述的热处理温度为 $50 \sim 120^\circ\text{C}$, 热处理时间为 $1 \sim 24$ 小时。

[0077] 优选的, 步骤 (2) 中所述的热处理方法是干膜直接热处理或者将膜经甘油 - 水溶液或甘油 - 乙二醇溶液处理后再热处理中的一种。

[0078] 优选的, 所述氯化季铵盐基团选自如下结构式 :

[0079]



[0080] 式中 : $R = \text{CH}_3$ 或 CH_2CH_3 。

[0081] 优选的, 所述氯化季铵盐基团的质量百分含量为 $2\% \sim 10\%$ 。

[0082] 聚合物交联是在一种提高聚合物强度的有效方法。通过交联反应, 聚合物大分子链之间发生化学缠结, 使聚合物不溶解, 不熔融, 可以不同程度的提高聚合物的力学性能, 耐热稳定性、耐磨性、耐溶剂性及抗蠕变性等。因此, 对聚合物膜采用聚合物交联的方法提高过滤膜力学性能是一种有效的方法。值得注意的是, 聚合物交联过程只能发生在过滤膜

成型以后。但是如果聚合物交联发生在制膜过程中,则会影响过滤膜的制备。现在主要的过滤膜制备方法包括熔融拉伸法,非溶剂诱导相分离法,热诱导相分离法等。无论哪种方法,在形成固态过滤膜的过程中都有一个液体状态:熔融拉伸法是熔体,后两者是溶液。显然,交联聚合物无法形成均匀的熔体或者溶液,因而无法制备过滤膜。因此,如何在制膜过程中聚合物不发生交联,而在成膜后聚合物又发生交联是一个制备交联型聚合物膜需要解决的问题。针对此问题本发明所述的制备方法在配置制膜液的过程中,为了防止叔胺基团和氯在配置制膜液以及制膜过程中发生季铵化交联反应,加入季铵化抑制剂。而季铵化抑制剂的加入取决于制膜液配置温度,在制膜液温度或制膜温度高于 25℃时,需要加入 0.5-10wt%的季铵化抑制剂。

[0083] 本发明所述的荷正电纳滤膜可以做成各种形式的膜,包括平板膜、中空纤维膜。

[0084] 溶液相转化制备平板膜的方法可以是:将制膜液在不锈钢载体、玻璃载体或无纺布上刮成液膜,并浸入 5~50℃的凝固浴中固化成膜。溶液相转化制备中空纤维膜的方法如下:以 0.1~0.3Mpa 的压力将制膜液从喷丝头中挤出,同时 5~50℃的芯液以 10~50ml/min 的流速从喷丝头的中心管流出,液膜经过 0~20 厘米的空气间隙后浸入 5~50℃的凝固浴中固化成膜。

[0085] 在溶液相转化过程中,由于亲水组分的作用,使得叔胺基团共聚组分或聚合物向膜表面(凝固浴一端)迁移,从而在膜的表面出现了富集现象。根据溶液相转化的具体过程,这种富集现象也会在膜本体内的孔壁上发生。由于这种富集现象的出现,使活性前体膜的表面与内部孔道表面都含有较多的叔胺基团,为季铵化反应后的纳滤膜表面荷正电提供了可能性。

[0086] 本发明与现有技术相比的有益效果有:

[0087] 本发明公开的荷正电纳滤膜的只有一种交联聚合物组成,创造性的使用单层膜结构,不存在支撑层与致密功能层的剥离问题,使用过程中保证膜的性能稳定,有更长的使用寿命。

[0088] 本发明公开的荷正电纳滤膜,由于聚合物链本身的缠结和进一步季铵化交联作用,将大分子之间物理缠结作用转化为化学交联作用,从而赋予膜优异的机械性能,保证膜的组成、结构稳定,赋予膜更长的使用寿命。

[0089] 本发明公开的荷正电纳滤膜与通用的聚合物纳滤膜具有相同的分离性能,并且由于含有氯化季铵盐和叔胺基团,提供了优异的亲水性能,使得本发明所述的荷正电纳滤膜在较低的压力(如 0.3MPa)下就可以达到很高的渗透通量($>40\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$),远高于传统方法制备的纳滤膜,提高了分离效率,降低了运行成本。

[0090] 本发明公开的荷正电纳滤膜,交联的过程中生成了氯化季铵盐基团,此基团带有正电荷,赋予膜荷电性,提高了膜的截留性能和抗污染性能。

[0091] 本发明公开的荷正电纳滤膜的制备方法,成膜采用一次性溶液相转化的方法,成膜后进行季铵化交联,这使制备过程中膜结构与性能可控性强、工艺简单,制造成本低、可实现清洁化生产。

附图说明

[0092] 图 1 是实施例 1 的聚合物 A 自交联季铵化示意图;

- [0093] 图 2 是实施例 2 的含氯聚合物 B 与叔胺型聚合物 C 交联季铵化示意图；
- [0094] 图 3 是实施例 1 制得的活性前体膜和进一步经过热处理交联反应后制得的平板纳滤膜的上表面、下表面、断面电镜图；
- [0095] 图 4 是实施例 2 制得的活性前体膜和进一步经过热处理交联反应后制得的中空纤维纳滤膜的断面、内表面、外表面电镜图。

具体实施方式

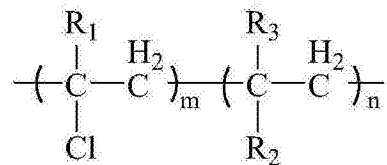
[0096] 下面以具体实施例详细说明本发明荷正电纳滤膜制备方法。所有实施例的实施步骤均与发明内容中所述的实施步骤相同，表中参数为各项实施条件和得到膜结构和性能。需要注意的是，所述实施例不构成对本发明的限制，本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形，均应认为是本发明的保护范围。

[0097] 合成实施例 1

[0098] 共聚物 A 系列 (A1-A9) 合成：

[0099] 以共聚物 A1 为例，将 10g 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和 100g 氯乙烯混合，加入 1.03g 的引发剂偶氮二异丁腈 (AIBN)，在 85℃ 下反应 7 小时，得到结构式如下的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯与氯乙烯的共聚物 (A1)：

[0100]



[0101] 式中： $m+n = 800$

[0102] $m/n = 10/1$

[0103] $\text{R}_1 = \text{H}$

[0104] $\text{R}_2 = \text{CH}_3$

[0105] $\text{R}_3 = \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

[0106] 其他 A2-A9 采用相同合成过程得到，配方与工艺如表 H1-1，得到的聚合物结构式中参数如表 H1-2。

[0107] 表 H1-1

[0108]

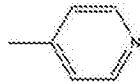

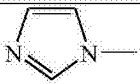
共聚物 A 编号	乙烯基型叔胺单体	乙烯基型含氯单体	反应温度	反应时间
A1	甲基丙烯酸二甲氨基乙酯/10g	氯乙烯/100g	85℃	7h
A2	甲基丙烯酸二乙氨基乙酯/50g	氯乙烯/50g	60℃	12h
A3	丙烯酸二甲氨基乙酯/10g	氯乙烯/100g	80℃	7.5h
A4	丙烯酸二乙氨基乙酯/20g	氯乙烯/100g	58℃	15h
A5	二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺/10g	氯乙烯/100g	80℃	7h
A6	二甲氨基丙基丙烯酰胺/10g	偏二氯乙烯/100g	80℃	7.5h

[0109]

A7	4-乙烯基吡啶/75g	偏二氯乙烯/75g	60℃	15h
A8	2-乙烯基吡啶/40g	偏二氯乙烯/85g	65℃	12h
A9	乙烯基咪唑/20g	偏二氯乙烯/65g	70℃	10h

[0110] 表 H1-2 :

[0111]

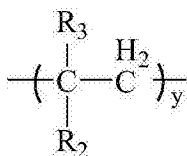
共聚物 A 编号	m+n	m/n	R1	R2	R3
A1	800	10/1	H	CH ₃	COOCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂
A2	5000	1/1	H	CH ₃	COOCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂
A3	800	10/1	H	H	COOCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂
A4	5000	5/1	H	H	COOCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂
A5	800	10/1	H	CH ₃	CONHCH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂
A6	800	10/1	Cl	H	CONHCH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂
A7	3000	1/1	Cl	H	
A8	2000	2/1	Cl	H	
A9	1000	3/1	Cl	H	

[0112] 合成实施例 2

[0113] 聚合物 C 系列 (C1-C9) 合成：

[0114] 以聚合物 C1 为例，将 100g 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯溶于 500g 水，加入 1.03g 的引发剂过硫酸铵，在 70℃ 下反应 5 小时，得到结构式如下的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯聚合物 (C2)：

[0115]



[0116] 式中：

[0117] R₂ = CH₃

[0118] R₃ = COOCH₂CH₂N(CH₃)₂

[0119] y = 800

[0120] 其他聚合物 C2-C9 采用相同合成过程得到，配方与工艺如表 H1-1，得到的聚合物结构式中参数如表 H1-2。

[0121] 表 H1-1

[0122]

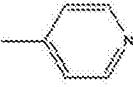
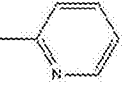

共聚物 A 编号	乙烯基型叔胺单体	水	反应温度	反应时间
C1	甲基丙烯酸二甲氨基乙酯/100g	500g	70°C	5h
C2	甲基丙烯酸二乙氨基乙酯/150g	500g	60°C	3h
C3	丙烯酸二甲氨基乙酯/100g	500g	80°C	7.5h
C4	丙烯酸二乙氨基乙酯/120g	500g	58°C	5h
C5	二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺/10g	500g	80°C	7h
C6	二甲氨基丙基丙烯酰胺/110g	500g	80°C	7.5h\
C7	4-乙烯基吡啶/175g	500g	60°C	5h
C8	2-乙烯基吡啶/140g	500g	65°C	8h
C9	乙烯基咪唑/120g	500g	70°C	10h

[0123] 表 H1-2 :

[0124]

共聚物 C 编号	y	R1	R2	R3
C1	800	H	CH ₃	COOCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂
C2	5000	H	CH ₃	COOCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂
C3	800	H	H	COOCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂
C4	5000	H	H	COOCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂
C5	800	H	CH ₃	CONHCH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂
C6	800	Cl	H	CONHCH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂

[0125]

C7	3000	Cl	H	
C8	2000	Cl	H	
C9	1000	Cl	H	

[0126] 荷正电纳滤膜结构与性能的表征方法：

[0127] 膜的结构与形貌：用扫描电子显微镜（JSM-5510LV，日本）观察膜微观形貌。

[0128] 水通量、截留性能与稳定性的测定：

[0129] 1、水通量：以纯水为进料液，测定纳滤膜的渗透水通量，根据单位时间单位面积通过膜的体积计算膜的通量；

[0130] 2、截留性能：以 1g/L 的 NaCl, MgSO₄, 刚果红溶液为进料液，通过测定进料液和渗出液的电导率或紫外光谱推出相关浓度，根据进料液和渗出液浓度比值计算膜的截留率。
测试条件为：温度 25℃，压力 0.3MPa；

[0131] 3、稳定性：将膜置于 60℃ 去离子水中恒温震荡 20 天，重复测试通量和截留性能。

[0132] 实施例 1

[0133] 将质量百分含量为 20% 的 A1 和质量百分含量为 1% 的丙酮溶于 N,N-二甲基乙酰胺混合制成制膜液，将制膜液刮成液膜，并浸入 10℃ 的水中固化成膜，得到的平板膜经水浸泡清洗，得到活性前体膜。将制备的活性前体膜晾干后于 80℃ 下热处理 10 小时，得到荷正电平板纳滤膜。

[0134] 制膜液配方、制备条件及膜结构和性能如表 1 所示。

[0135] 表 1

[0136]

制膜液配制条件	制膜液的组成 (wt%)				配制条件
	组分	A1	丙酮	DMAc	
	含量	20	1	79	20℃ 12h
平板膜的成型条件	凝固浴组分：水		凝固浴温度：20℃		

[0137]

热处理	晾干后; 温度: 80℃; 时间: 10h				
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)
		44.4	51.2	99.1	99.9
	震荡 20 天后	45	52.4	99.0	99.9

[0138] 附图 3 为本实施例制得的活性前体膜和进一步经过热处理交联反应后制得的平板纳滤膜的上表面、下表面、断面电镜图。活性前体膜的上表面有大量大于 100nm 的微孔。而经过热处理交联反应后制得的纳滤膜上表面的孔径减小到 1nm, 表面结构仍较致密、均一, 达到纳滤级别。而从膜的断面结构看, 作为活性前体膜没有明显的交联结构, 而经过热处理后制得的纳滤膜有了明显的交联结构, 赋予膜优异的机械性能和高截留的功能。

[0139] 本实施例制得的平板纳滤膜在 25℃, 0.3MPa 的测试条件下, 纯水通量为 44.4L/m²h, 对 1g/L 的 NaCl 溶液截留率为 51.2%, 对 1g/L 的 MgSO₄ 溶液截留率为 99.1%, 对 1g/L 的刚果红截留率为 99.9%, 将膜置于 60℃ 去离子水中恒温震荡 20 天, 通量和截留性能基本保持不变。

[0140] 对比实施例 1

[0141] 将质量百分含量为 20% 的 Al 和质量百分含量为 1% 的丙酮溶于 N, N- 二甲基乙酰胺混合制成制膜液, 将制膜液刮成液膜, 并浸入 10℃ 的水中固化成膜, 得到的平板膜经水浸泡清洗, 得到活性前体膜。将制备的活性前体膜晾干后得到平板膜。制膜液配方、制备条件及膜结构和性能如表 1-1 所示。

[0142] 表 1-1

[0143]

制膜液配制 条件	制膜液的组成 (wt%)				配制 条件
	组分	Al	丙酮	DMAc	20℃
	含量	20	1	79	12h
平板膜的成型	凝固浴组分: 水		凝固浴温度: 20℃		
热处理	晾干后; 无热处理				

[0144]

结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)
		70.4	10.2	34.1	90.9
	震荡 20 天后	10	10.4	15.0	76.9

[0145] 比较实施例 1 与对比实施例 1, 由于对比实施例没有进行热处理, 所以膜结构中无交联状态, 截留性能无法到达纳滤膜的性能要求, 对一价盐 NaCl 只有 10.2% 的截留率, 对二价盐 MgSO₄ 也只有 34.1% 的截留率。并且震荡 20 天后, 截留性能进一步下降, 而且由于未交联导致机械性能不好, 通量的衰减也非常大。由此对比可以得出热处理步骤的必要性, 以及交联反应对膜性能起到非常关键的作用。

[0146] 对比实施例 2

[0147] 将质量百分含量为 2% 的间苯二胺水溶液涂敷至聚醚砜平板支撑膜上, 沥干后, 浸入 0.5% 均苯三甲酰氯正己烷溶液中, 放置 1min 后取出晾干, 于 70℃ 热处理 15min, 得到双层结构的平板纳滤膜。

[0148] 膜性能如表 1-2 所示。其中水通量与截留率测试, 均在 1.2MPa 有压力下进行。

[0149] 表 1-2

[0150]

结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)
		38.4	50.2	98.1	98.9
	震荡 20 天后	60	30.4	90.0	98.6

[0151] 比较实施例 1 与对比实施例 2, 对比实施例 2 采用传统的界面聚合法制备双层结构的平板纳滤膜, 当需要 1.2MPa 的运行压力, 才能达到通量为 38.4L/m²h, 在 0.3MPa 的运行压力下通量很小, 不能满足纳滤的操作要求。另外, 震荡 20 天后, 对盐的截留率明显下降, 说明致密功能层与支撑层间结合不牢固, 导致截留性能的不稳定。而本发明所制备的平板纳滤膜运行压力只需要 0.3MPa, 并且将膜置于 60℃ 去离子水中恒温震荡 20 天, 通量和截留性能基本保持不变, 性能稳定性好。

[0152] 实施例 2

[0153] 将质量百分含量为 15% 的 C1、质量百分含量为 20% 氯乙烯的共聚物和质量百分含量为 2% 的二乙醚溶于 N,N'-二甲基甲酰胺混合制成制膜液, 以 0.1Mpa 的压力将制膜液从喷丝头中挤出, 同时 35℃ 的芯液从喷丝头的中心管流出, 液膜经过 1 厘米的空气间隙后浸入 35℃ 的凝固浴中固化成膜, 得到的中空纤维膜经水浸泡清洗, 得到活性前体膜。将制备的活性前体膜用 20% 甘油水溶液浸泡 10h 后晾干, 于 95℃ 下热处理 5 小时, 得到荷正电中空纤维纳滤膜。

[0154] 制膜液配方、制备条件及膜结构和性能如表 2 所示。

[0155] 表 2

[0156]

制膜液配制 条件	制膜液的组成 (wt%)					配制 条件
	组分	C1	聚氯乙烯	二乙醚	DMF	45°C
含量	15	20	2	63	24h	
中空纤维膜 的成型条件	芯液组分: 水		芯液温度: 35°C		空气间隙: 1cm	
	凝固浴组分: 水				凝固浴温度: 35°C	
热处理	20%甘油水溶液浸泡 10h 后; 温度 95°C; 时间 5h					
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)	
		48	54.2	98.1	99.9	
	震荡 20 天后	50	53.6	98.2	99.9	

[0157] 附图 4 为本实施例制得的活性前体膜和进一步经过热处理交联反应后制得的中空纤维纳滤膜的断面、内表面、外表面电镜图。活性前体膜的内外表面有大量大于 100nm 的微孔。而经过热处理交联反应后制得的纳滤膜内外表面的孔径减小到 1nm, 表面结构仍较致密、均一, 达到纳滤级别。

[0158] 实施例 3

[0159] 荷正电纳滤膜的制备步骤和结构与性能表征方法见实施例 1:

[0160] 制膜液配方、膜制备条件及膜结构和性能如表 3 所示。

[0161] 表 3

[0162]

制膜液配制 条件	制膜液的组成 (wt%)					配制 条件
	组分	C1	聚氯乙烯	二乙醚	DMF	45°C
含量	15	20	2	63	24h	
中空纤维膜 的成型条件	芯液组分: 水		芯液温度: 35°C		空气间隙: 1cm	
	凝固浴组分: 水				凝固浴温度: 35°C	
热处理	20%甘油水溶液浸泡 10h 后; 温度 95°C; 时间 5h					
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)	
		48	54.2	98.1	99.9	
	震荡 20 天后	50	53.6	98.2	99.9	

[0163]

	组分	A2		二氯甲烷	NMP	30℃
	含量	40		2	58	20h
平板膜的成型条件	凝固浴组分：水			凝固浴温度：10℃		
热处理	晾干后；温度：90℃；时间：8h					
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)	
		50	53.6	98.5	99.9	
	震荡 20 天后	48.6	54.2	98.1	99.9	

[0164] 实施例 4

[0165] 荷正电纳滤膜的制备步骤和结构与性能的表征方法见实施例 2：

[0166] 制膜液配方、膜制备条件及膜结构和性能如表 4 所示。

[0167] 表 4

[0168]

制膜液配制条件	制膜液的组成 (wt%)					配制条件
	组分	C2	聚偏二氯 乙烯	甲醇	DMF	25℃
	含量	10	30	1	59	24h
中空纤维膜的成型条件	芯液组分：水		芯液温度：25℃		空气间隙：5cm	
	凝固浴组分：水				凝固浴温度：25℃	
热处理	35%甘油乙二醇溶液浸泡 15h 后；温度 120℃；时间 3h					
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)	
		44.3	51.2	98.5	99.9	
	震荡 20 天后	46.3	51.4	98.1	99.9	

[0169] 实施例 5

[0170] 荷正电纳滤膜的制备步骤和结构与性能的表征方法见实施例 1：

[0171] 制膜液配方、膜制备条件及膜结构和性能如表 5 所示。

[0172] 表 5

[0173]

制膜液配制 条件	制膜液的组成 (wt%)				配制 条件
	组分	A3	NMP		5℃
	含量	24	75		20h
平板膜的成 型条件	凝固浴组分：水		凝固浴温度：5℃		
热处理	晾干后；温度：85℃；时间：12h				
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)
		41	54.5	99.1	99.9
	震荡 20 天后	42	54.8	98.6	99.9

[0174] 实施例 6

[0175] 荷正电纳滤膜的制备步骤和结构与性能的表征方法见实施例 2：

[0176] 制膜液配方、膜制备条件及膜结构和性能如表 6 所示。

[0177] 表 6

[0178]

制膜液配制 条件	制膜液的组成 (wt%)				配制 条件	
	组分	C3	氯化聚乙 烯	戊烷	DMAc	50℃
	含量	10	19	1	70	24h
中空纤维膜 的成型条件	芯液组分：水		芯液温度：5℃		空气间隙：0cm	
	凝固浴组分：水				凝固浴温度：5℃	

[0179]

热处理	10%甘油水溶液浸泡 15h 后；温度 110℃；时间 5h				
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)
		45.4	52.2	98.1	99.9
	震荡 20 天后	43.1	52.6	98.4	99.9

[0180] 实施例 7

[0181] 荷正电纳滤膜的制备步骤和结构与性能表征方法见实施例 1：

[0182] 制膜液配方、膜制备条件及膜结构和性能如表 7 所示。

[0183] 表 7

[0184]

制膜液配制 条件	制膜液的组成 (wt%)					配制 条件
	组分	C4	氯化聚氯乙烯	乙醇	NMP	25℃
	含量	5	30	0.5	64.5	20h
平板膜的成 型条件	凝固浴组分：水		凝固浴温度：25℃			
热处理	晾干后；温度：90℃；时间：15h					
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)	
		56	55.7	99.0	99.9	
	震荡 20 天后	53	54.8	99.2	99.9	

[0185] 实施例 8

[0186] 荷正电纳滤膜的制备步骤和结构与性能表征方法见实施例 1：

[0187] 制膜液配方、膜制备条件及膜结构和性能如表 8 所示。

[0188] 表 8

[0189]

制膜液配制	制膜液的组成 (wt%)	配制
-------	--------------	----

[0190]

条件						条件
	组分	C5	氯化聚乙烯	环戊烷	DMF	30℃
	含量	5	30	0.5	64.5	20h
平板膜的成型条件	凝固浴组分：水		凝固浴温度：30℃			
热处理	晾干后；温度：120℃；时间：5h					
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)	
		44.9	54.7	99.2	99.9	
	震荡 20 天后	45.4	53.8	99.0	99.9	

[0191] 实施例 9

[0192] 荷正电纳滤膜的制备步骤和结构与性能表征方法见实施例 1：

[0193] 制膜液配方、膜制备条件及膜结构和性能如表 9 所示。

[0194] 表 9

[0195]

制膜液配制 条件	制膜液的组成 (wt%)				配制 条件	
	组分	A4	DMAc		20℃	
	含量	24	75		24h	
平板膜的成型条件	凝固浴组分：水		凝固浴温度：20℃			
热处理	晾干后；温度：85℃；时间：12h					
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)	
		49	54.6	98.3	99.9	
	震荡 20 天后	47	54.8	98.1	99.9	

[0196] 实施例 10

[0197] 荷正电纳滤膜的制备步骤和结构与性能表征方法见实施例 1：

[0198] 制膜液配方、膜制备条件及膜结构和性能如表 10 所示。

[0199] 表 10

[0200]

制膜液配制 条件	制膜液的组成 (wt%)				配制 条件
	组分	A5	二氯甲烷	DMAc	25°C
	含量	30	1	69	24h
平板膜的成 型条件	凝固浴组分：水		凝固浴温度：25°C		
热处理	晾干后；温度：80°C；时间：20h				
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)
		42.5	51.6	98.1	99.9
	震荡 20 天后	43.4	50.8	98.5	99.9

[0201] 实施例 11

[0202] 荷正电纳滤膜的制备步骤和结构与性能表征方法见实施例 2：

[0203] 制膜液配方、膜制备条件及膜结构和性能如表 11 所示。

[0204] 表 11

[0205]

制膜液配制 条件	制膜液的组成 (wt%)				配制 条件
	组分	A6	戊烷	DMAc	45°C
	含量	45	1	54	20h
中空纤维膜 的成型条件	芯液组分：水		芯液温度：45°C		空气间隙：15cm
	凝固浴组分：水			凝固浴温度：45°C	
热处理	5%甘油水溶液浸泡 24h 后；温度 85°C；时间 15h				

[0206]

结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)
		44	53.8	98.1	99.9
	震荡 20 天后	42.4	55.6	98.4	99.9

[0207] 实施例 12

[0208] 荷正电纳滤膜的制备步骤和结构与性能表征方法见实施例 2：

[0209] 制膜液配方、膜制备条件及膜结构和性能如表 12 所示。

[0210] 表 12

[0211]

制膜液配制 条件	制膜液的组成 (wt%)					配制 条件
	组分	C6	聚氯乙烯	乙醇	DMAc	40℃
	含量	15	15	1	69	24h
中空纤维膜 的成型条件	芯液组分：水		芯液温度：40℃		空气间隙：20cm	
	凝固浴组分：水				凝固浴温度：20℃	
热处理	15%甘油水溶液浸泡 15h 后；温度 75℃；时间 20h					
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)	
		46	55.7	98.1	99.9	
	震荡 20 天后	43	57.6	98.4	99.9	

[0212] 实施例 13

[0213] 荷正电纳滤膜的制备步骤和结构与性能表征方法见实施例 2：

[0214] 制膜液配方、膜制备条件及膜结构和性能如表 13 所示。

[0215] 表 13

[0216]

制膜液配制 条件	制膜液的组成 (wt%)					配制 条件

[0217]

	组分	A7		乙醇	DMAc	45℃
	含量	45		1	54	20h
中空纤维膜的成型条件	芯液组分：水			芯液温度：10℃		空气间隙：15cm
	凝固浴组分：水			凝固浴温度：10℃		
热处理	5%甘油水溶液浸泡 24h 后；温度 85℃；时间 15h					
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)	
		44.9	54.5	98.5	99.9	
	震荡 20 天后	45.2	55.6	98.4	99.9	

[0218] 实施例 14

[0219] 荷正电纳滤膜的制备步骤和结构与性能表征方法见实施例 2：

[0220] 制膜液配方、膜制备条件及膜结构和性能如表 14 所示。

[0221] 表 14

[0222]

制膜液配制条件	制膜液的组成 (wt%)					配制条件
	组分	C7	聚氯乙烯	戊烷	DMAc	40℃
	含量	15	15	1	69	24h
中空纤维膜的成型条件	芯液组分：水		芯液温度：20℃		空气间隙：20cm	
	凝固浴组分：水			凝固浴温度：20℃		
热处理	15%甘油水溶液浸泡 15h 后；温度 75℃；时间 20h					
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)	
		46.6	56.5	98.9	99.9	
	震荡 20 天后	45	57.0	98.4	99.9	

[0223] 实施例 15

[0224] 荷正电纳滤膜的制备步骤和结构与性能表征方法见实施例 2：

[0225] 制膜液配方、膜制备条件及膜结构和性能如表 15 所示。

[0226] 表 15

[0227]

制膜液配制 条件	制膜液的组成 (wt%)				配制 条件
	组分	A8	戊烷	DMAc	45℃
含量	40	10	50	20h	
中空纤维膜 的成型条件	芯液组分: 水		芯液温度: 10℃		空气间隙: 15cm
	凝固浴组分: 水			凝固浴温度: 10℃	
热处理	5%甘油水溶液浸泡 24h 后; 温度 85℃; 时间 15h				
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)
		43	55.1	98.6	99.9
	震荡 20 天后	42.4	55.5	98.4	99.9

[0228] 实施例 16

[0229] 荷正电纳滤膜的制备步骤和结构与性能表征方法见实施例 2:

[0230] 制膜液配方、膜制备条件及膜结构和性能如表 16 所示。

[0231] 表 16

[0232]

制膜液配制 条件	制膜液的组成 (wt%)				配制 条件
	组分	C8	聚氯乙烯	乙醇	DMAc
含量	15	15	1	69	24h
中空纤维膜 的成型条件	芯液组分: 水		芯液温度: 20℃		空气间隙: 20cm
	凝固浴组分: 水			凝固浴温度: 20℃	
热处理	15%甘油水溶液浸泡 15h 后; 温度 75℃; 时间 20h				
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)
		46.8	55.7	98.9	99.9

[0233]

	震荡 20 天后	45.5	57.7	98.4	99.9
--	-------------	------	------	------	------

[0234] 实施例 17

[0235] 荷正电纳滤膜的制备步骤和结构与性能表征方法见实施例 2：

[0236] 制膜液配方、膜制备条件及膜结构和性能如表 17 所示。

[0237] 表 17

[0238]

制膜液配制 条件	制膜液的组成 (wt%)				配制 条件
	组分	A9	戊烷	DMAc	45℃
含量	45	1	54	20h	
中空纤维膜 的成型条件	芯液组分：水		芯液温度：10℃	空气间隙：15cm	
	凝固浴组分：水			凝固浴温度：10℃	
热处理	5%甘油水溶液浸泡 24h 后；温度 85℃；时间 15h				
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)
		44.5	53.5	98.2	99.9
	震荡 20 天后	42.1	55.7	98.3	99.9

[0239] 实施例 18

[0240] 荷正电纳滤膜的制备步骤和结构与性能表征方法见实施例 2：

[0241] 制膜液配方、膜制备条件及膜结构和性能如表 18 所示。

[0242] 表 18

[0243]

制膜液配制 条件	制膜液的组成 (wt%)				配制 条件
	组分	C9	聚氯乙烯	戊烷	DMAc
含量	15	15	1	69	24h
中空纤维膜 的成型条件	芯液组分：水		芯液温度：20℃	空气间隙：20cm	
	凝固浴组分：水			凝固浴温度：20℃	

[0244]

热处理	15%甘油水溶液浸泡 15h 后; 温度 75℃; 时间 20h				
结构与性能	稳定性	水通量 (L/m ² h)	NaCl 截留率 (%)	MgSO ₄ 截留率 (%)	刚果红截留率 (%)
		46.1	55.8	98.2	99.9
	震荡 20 天后	43.2	57.5	98.4	99.9

[0245] 从所有实施例制得的纳滤膜性能可以看出, 在 25℃, 0.3MPa 的测试条件下, 纯水通量均高于 40L/m²h, 对 1g/L 的 NaCl 溶液截留率均高于 50%, 对 1g/L 的 MgSO₄ 溶液截留率均高于 98%, 对 1g/L 的刚果红截留率均为 99.9%, 将膜置于 60℃ 去离子水中恒温震荡 20 天, 通量和截留性能基本保持不变, 说明膜的结构与性能非常稳定。

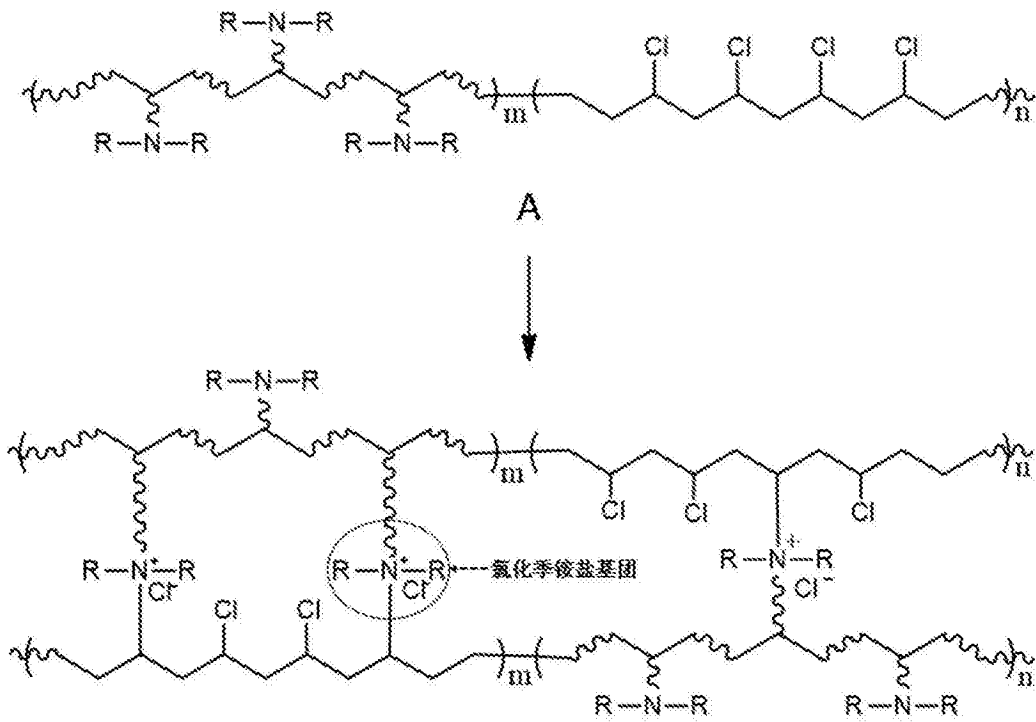


图 1

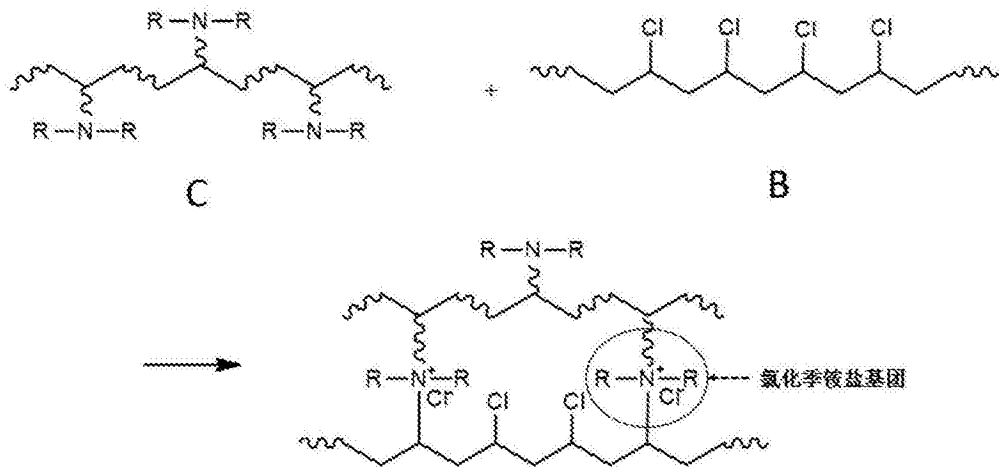


图 2

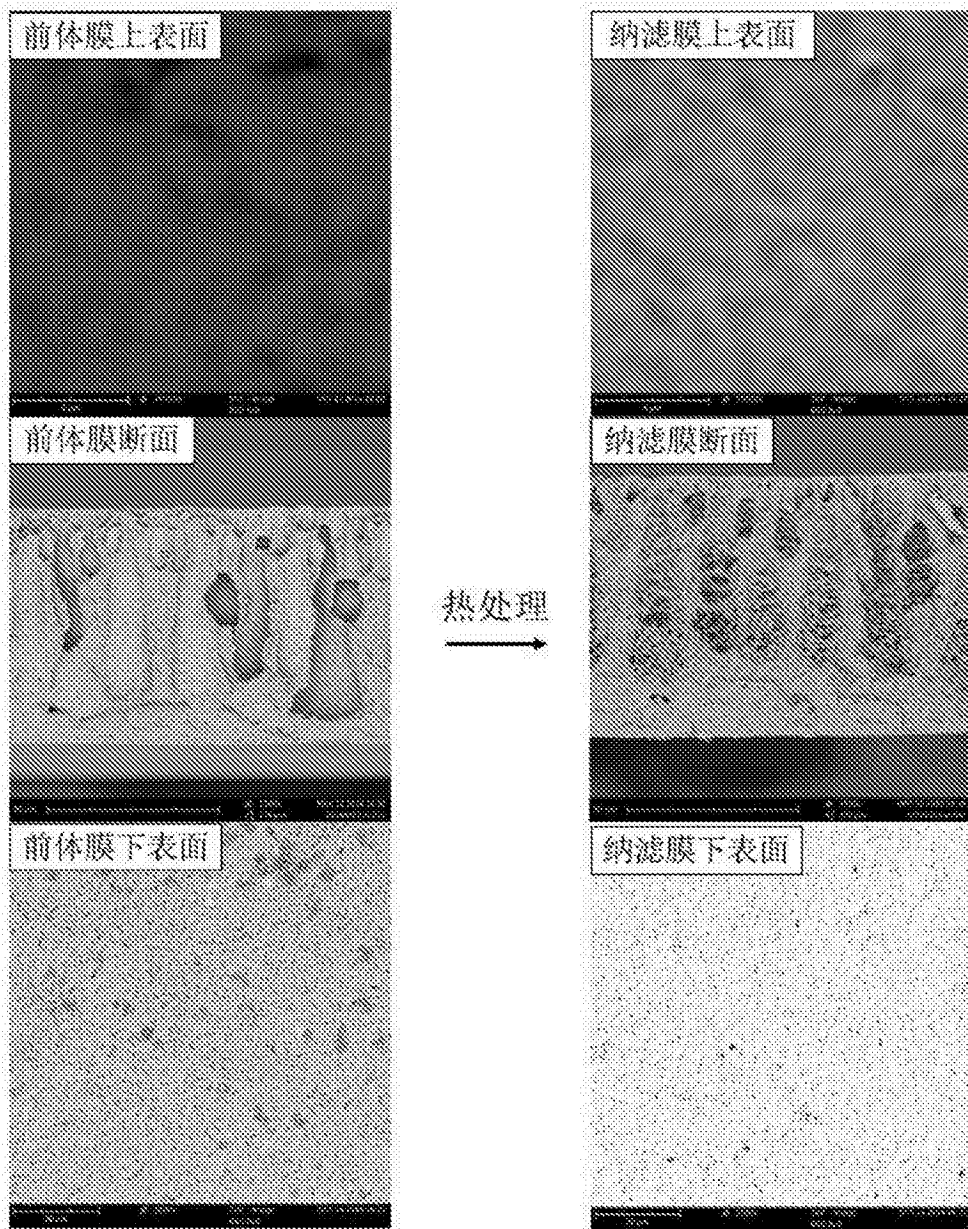


图 3

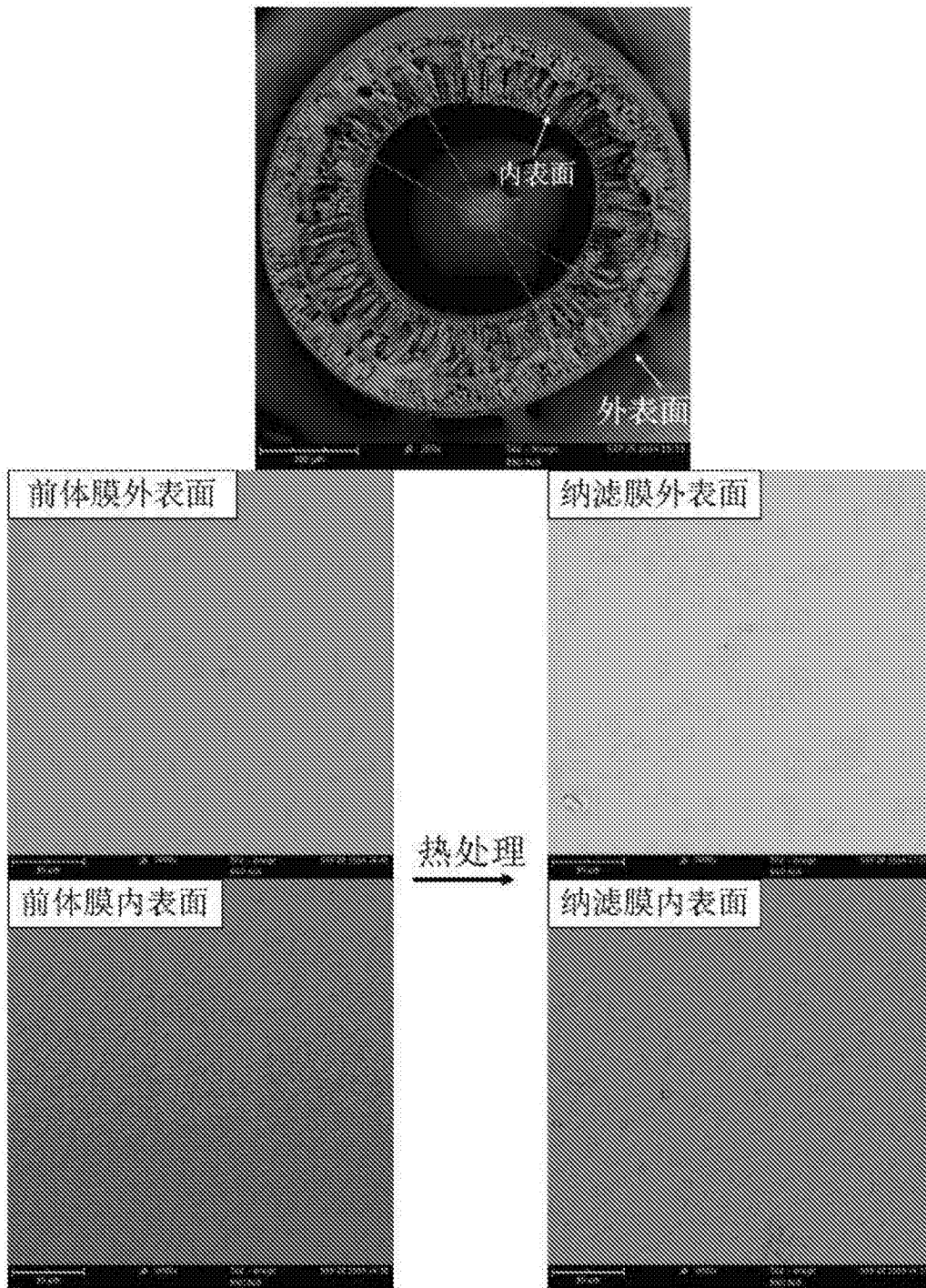


图 4