



(21) 申请号 201910200951.6

(22) 申请日 2019.03.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111686594 A

(43) 申请公布日 2020.09.22

(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

(72) 发明人 何本桥 郝玉帆 李建新 崔振宇
李全 郭晴晴 廖澍琦

(51) Int. Cl.

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 71/56 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 61/00 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107158978 A, 2017.09.15

CN 107158978 A, 2017.09.15

CN 106178973 A, 2016.12.07

CN 107529520 A, 2018.01.02

KR 20180108962 A, 2018.10.05

刘美静. 纳米壳聚糖的制备及其对Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺的吸附性研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2012, (第4期),

审查员 赵娜

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种高通量高截留的复合膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高通量-高截留的复合膜,包括多孔聚合物基膜和分离层,其特征在于:所述基膜表面孔径为大约10-100纳米的超滤膜,所述分离层是含有胺基聚合物颗粒的交联聚酰胺层,分离层厚度为50-300纳米,分离层中所含胺基聚合物颗粒的直径为20-80纳米。0.5兆帕跨膜压差下所得复合膜纯水通量可达220升/平方米小时,对硫酸钠截留达99.0%以上。本发明还涉及所述高通量-高截留的复合膜的制备方法。该复合膜可用于纳滤和反渗透工艺,例如用于饮用水处理、海水淡化、工业废水处理以及生物医药分离等领域。

1. 一种高通量-高截留的复合膜,包括多孔聚合物基膜和分离层,其中所述基膜表面孔径为10-100纳米的超滤膜,所述分离层是含有胺基聚合物颗粒的交联聚酰胺层,分离层厚度为50-300纳米,分离层中所含胺基聚合物颗粒的直径为20-80纳米;所述胺基聚合物颗粒由胺基聚合物、小分子多元胺化合物与交联剂在水相溶液中通过离子交联原位生成;所述胺基聚合物选自壳聚糖、 α 或 ϵ 聚赖氨酸、聚精氨酸中的一种。

2. 根据权利要求1所述的复合膜,其中所述聚合物基膜的材料选自聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈、聚氯乙烯、磺化聚砜、磺化聚醚砜中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的复合膜,其中所述小分子多元胺化合物为哌嗪、邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、聚乙烯亚胺、1,3,5-三氨基苯、1,2,4-三氨基苯、3,5-二氨基苯甲酸、2,4-二氨基甲苯、2,4-二氨基苯甲醚、苯二甲基二胺、1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、1,3-双哌啶基丙烷、4-氨基甲基哌嗪中的一种或多种。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的复合膜的制备方法,包括以下步骤:

1)、配制含有胺基聚合物颗粒的小分子多元胺化合物水相溶液:

将胺基聚合物溶解在合适的溶剂中配制成溶液,然后将小分子多元胺化合物溶解在胺基聚合物溶液中,接着与交联剂溶液混和,原位交联反应形成颗粒,得到含有胺基聚合物颗粒、游离的胺基聚合物和小分子多元胺化合物的水相溶液;

2)、制备分离层含有胺基聚合物颗粒的复合膜:

将步骤1)制备的水相溶液涂覆到多孔聚合物基膜表面,2-10分钟后,用氮气吹扫膜表面残余的水溶液,接着涂覆含有多元酰氯的有机相溶液进行界面聚合以制备分离层,10-120秒后,将所得的膜整体放入去离子水中保存,制得分离层含有胺基聚合物颗粒的复合膜。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于:在步骤1)中,所述交联剂为多聚磷酸、多聚磷酸盐、植酸或植酸盐中的一种或多种。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其中在步骤1)中,胺基聚合物质量占0.1-1份;小分子多元胺化合物质量占0.5-3.5份,交联剂质量占0.1-5份,水为90.5-99.2份。

7. 根据权利要求4所述的制备方法,其中在步骤2)中,在所述多元酰氯有机相溶液中多元酰氯质量占0.1-3.5份,有机溶剂质量占96.5-99.9份。

8. 根据前述权利要求1-3中任一项所述的复合膜或者权利要求4-7中任一项所述的方法制备的复合膜在纳滤和反渗透领域的用途。

一种高通量高截留的复合膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明专利属于膜制造领域,涉及一种高通量-高截留的复合膜及其制备方法,并进一步涉及该复合膜在环保、水处理等领域的用途。

背景技术

[0002] 纳滤膜是20世纪70年代发展起来的一类新型分离膜,膜表面带有电荷,具有荷电效应,其截留分子量介于反渗透和超滤之间,广泛应用于海咸水淡化、城市及工业污水处理、生物医药分离、提纯等方面。

[0003] 目前最常用的纳滤膜制备方法是界面聚合法。该方法是以多孔支撑体为基膜,在此基膜表面先后涂覆两种反应活性很高的水相单体和有机相单体,让两种单体在两种互不相溶的溶剂界面发生聚合反应,从而在多孔支撑体表面形成很薄的功能分离层,制得纳滤膜。但是由于反应中反应单体活性高,反应速度极快(通常100秒内即可完成)而难以调控膜的分离性能,导致所得纳滤膜液体通量不高(一般10-20升/平方米小时巴)或者截留率不理想等问题。

[0004] 《Science》(2018,360(6388):518-521)报道了在界面聚合水相溶液中加入一定量的PVA,通过氢键与水相单体结合,提高水相溶液粘度,降低水相单体的扩散速率,在扩散驱动不稳定的条件下产生图灵结构制备高通量纳滤膜。

[0005] 近年来,为了改进纳滤膜的分离性能,进一步提高液体通量和截留率,在界面聚合的工艺中,各种金属和金属氧化物纳米颗粒、碳基纳米材料、金属-有机框架材料、水通道蛋白和有机微/纳米颗粒被广泛应用于纳滤膜功能分离层的制备工艺中。例如,CN108515751A通过界面聚合将介孔氧化硅引入到聚酰胺分离层制备高通量复合纳滤膜。CN108889139A公开了一种基于界面聚合高效制备高通量共价有机骨架(COFs)纳滤膜的方法。颗粒材料的添加一方面由于纳米颗粒与分离层的材质差异导致纳米颗粒周围形成微孔隙而成为新的水通道,提高了纳滤膜的液体通量;另一方面纳米颗粒的添加通过提高纳滤膜表面粗糙度而提高了单位膜面积上有效分离层面积,从而提高液体通量。但是这些纳米粒子的添加并没有根本地改变分离层结构,导致纳米粒子的添加对膜结构调控有限,所得纳滤膜性能改善不明显。

[0006] 针对现有技术的问题,本发明提供了一种高通量-高截留的复合膜,包括多孔聚合物基膜和分离层,其具有优异的分层性能和一定抗菌杀菌功能。根据界面聚合过程中所用的有机胺的不同,可制得复合纳滤膜和复合反渗透膜两类复合膜。本发明的纳滤膜可有效地用于一价二价金属离子分离、有机小分子物质的分离与浓缩等,例如自来水厂降低水质硬度、家用净水过滤、海水淡化、工业废水处理等领域。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种高通量-高截留的复合膜,包括多孔聚合物基膜和分离层,其特征在于:所述基膜表面孔径为大约10-100纳米的超滤膜,所述分离层是含有胺基聚合物颗

粒的交联聚酰胺层,分离层厚度为50-300纳米,分离层中所含胺基聚合物颗粒的直径为20-80纳米。

[0008] 所述聚合物基膜的材料选自聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈、聚氯乙烯、磺化聚砜、磺化聚醚砜中的一种或多种。

[0009] 所述胺基聚合物是指主链和/或侧链上含有胺基的聚合物,选自壳聚糖、聚乙烯亚胺、聚乙烯胺、聚丙烯酰胺、 α 或 ϵ 聚赖氨酸、聚精氨酸中的一种,分子量为5万-20万道尔顿。

[0010] 所述胺基聚合物颗粒由胺基聚合物、小分子多元胺与交联剂在水相溶液中通过离子交联原位生成,胺基聚合物与交联剂的质量比为1.0-5.0。所述交联剂可以为多聚磷酸、多聚磷酸盐、植酸或植酸盐中的一种或多种。所述小分子多元胺化合物,优选哌嗪、邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、聚乙烯亚胺、1,3,5-三氨基苯、1,2,4-三氨基苯、3,5-二氨基苯甲酸、2,4-二氨基甲苯、2,4-二氨基苯甲醚、苯二甲基二胺、1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、1,3-双哌啶基丙烷、4-氨基甲基哌嗪中的一种或多种。

[0011] 上述复合膜具有的纯水通量高达220升/平方米小时以上(0.5兆帕跨膜压差)、对硫酸钠截留达99.0%以上。

[0012] 本发明进一步提供了制备根据本发明的高通量-高截留复合膜的方法,包括如下步骤:

[0013] 1)、配制含有胺基聚合物颗粒的多元胺水相溶液:将胺基聚合物溶解在水中配制成溶液,将小分子多元胺化合物溶解在胺基聚合物溶液中并与交联剂溶液混和,原位交联反应形成颗粒,得到含有胺基聚合物颗粒、游离的胺基聚合物和小分子多元胺化合物的水相溶液;其中游离的胺基聚合物是指胺基聚合物中与交联剂反应余下的过量胺基聚合物。

[0014] 2)、制备分离层含有胺基聚合物颗粒的复合膜:将步骤1)制备的水相溶液涂覆到多孔聚合物基膜表面,2-10分钟后,用氮气吹扫膜表面残余的水溶液,接着涂覆含有多元酰氯的有机相溶液进行界面聚合以制备分离层,10-120秒后,将所得的膜整体放入去离子水中保存,制得分离层含有胺基聚合物颗粒的复合膜。

[0015] 步骤1)中,所述胺基聚合物是指主链和/或侧链上含有胺基的聚合物,优选壳聚糖、聚乙烯亚胺、聚乙烯胺、聚丙烯酰胺、 α 或 ϵ 聚赖氨酸、聚精氨酸中的一种,分子量为5万-20万道尔顿。

[0016] 其中所述交联剂选自多聚磷酸、多聚磷酸盐、植酸或植酸盐中的一种或多种。

[0017] 所述小分子多元胺化合物,优选哌嗪、邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、聚乙烯亚胺、1,3,5-三氨基苯、1,2,4-三氨基苯、3,5-二氨基苯甲酸、2,4-二氨基甲苯、2,4-二氨基苯甲醚、苯二甲基二胺、1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、1,3-双哌啶基丙烷、4-氨基甲基哌嗪中的一种或多种。

[0018] 步骤1)中,胺基聚合物质量占0.1-1份;小分子多元胺质量占0.5-3.5份,交联剂质量占0.1-5份,水为90.5-99.2份。

[0019] 所述胺基聚合物颗粒是由胺基聚合物、小分子多元胺与交联剂通过离子交联形成,所得的胺基聚合物颗粒用扫描电子显微镜观察,其直径为20-80纳米。

[0020] 步骤2)中所用的多元酰氯为对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、邻苯二甲酰氯、联苯二甲酰氯、苯二磺酰氯、均苯三甲酰氯、丁三酰氯、丁二酰氯、戊三酰氯、戊二酰氯、己三酰氯、己二酰氯、癸二酰氯、癸三酰氯中的一种或多种。

[0021] 用于配制多元酰氯的有机相溶液的有机溶剂为正己烷、环己烷、正庚烷、正辛烷中的一种或多种,在所述有机相溶液中多元酰氯质量占0.1-3.5份,有机溶剂质量占96.5-99.9份。

[0022] 步骤2)中的多孔聚合物基膜可以采用传统的非溶剂相转化法制备,由聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈、聚氯乙烯、磺化聚砜、磺化聚醚砜中的一种或多种材料共混而成。所述聚合物基膜也可以按照需要购买成品聚合物膜。

[0023] 步骤2)得到复合膜经过真空冷冻干燥24小时后制样,用扫描电子显微镜测量复合膜分离层厚度为50-300纳米。

[0024] 通过本发明的方法,根据所用小分子多元胺的不同,可分别制得复合纳滤膜和复合反渗透膜两类复合膜,例如哌嗪作为水相单体与多元酰氯反应可制得复合纳滤膜,以间苯二胺为水相单体与多元酰氯反应可制得复合反渗透膜。

[0025] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0026] (1)与现有技术的分离层中含有纳米粒子(如氧化石墨烯,碳纳米管,水通道蛋白等)的其它复合膜相比,本发明的复合膜渗透性-选择性强,结构易调整,制备方法简单。(2)本发明的复合膜分离层中所含的胺基聚合物颗粒表面含有一定数目的羟基和胺基,具有良好的亲水性并能够与多元酰氯反应,使胺基聚合物颗粒与分离层结合的更为牢固。(3)本发明的复合膜的分离性能明显高于现有技术的复合膜。

[0027] 本发明的方法中使用水相单体溶液替代常规界面聚合所用的水相单体溶液(一般是哌嗪水溶液),具有以下优点:

[0028] 1.由于水相单体溶液中游离胺基聚合物和纳米颗粒的存在,水相单体溶液粘度增加,从而提高了界面聚合过程中多胺小分子在溶液中的迁移阻力,进而降低界面聚合速度;

[0029] 2.由于纳米颗粒形成过程中会包裹一定量的多胺小分子,在界面聚合的过程中,这部分包覆的多胺小分子只有通过缓慢迁移(缓释)的方式才能参与界面聚合,也降低了界面聚合速度;

[0030] 3.由于本发明中使用的纳米颗粒是在水相原位生成的,所以在水相单体溶液中有很好的分散性,避免了常规颗粒掺杂过程中纳米颗粒团聚的不利现象,有利于均匀掺杂到纳滤膜功能分离层,更好地达到提高水通道和提高功能分离层表面积的目的。

[0031] 因此,本发明的方法一定程度上解决降低界面聚合速度的问题,提高了界面聚合所得复合膜分离层的均匀性和致密性,同时降低了膜的分离层厚度,提高了分离层的有效表面积,大大提高了膜的液体通量和截留率。

[0032] 附图详述

[0033] 图1为本发明的分离层含有胺基聚合物颗粒的复合膜的结构示意图。

具体实施方式

[0034] 下面结合具体实施例进一步阐述本发明。这些实施例仅用于说明本发明,而对其构成限制。在实际应用中本领域技术人员根据本发明做出的改进和调整,仍属于本发明的保护范围。

[0035] 本发明实施例所用的试剂和原料,均可商业购得。

[0036] 实施例1

[0037] 多孔聚合物基膜的制备:称取20g聚丙烯腈溶于80g N,N-二甲基甲酰胺,在70℃下进行机械搅拌8h并静置8h脱泡,得到体系稳定的铸膜液。刮制200微米的膜迅速浸入去离子水中进行相转化,5分钟后取出基膜置于去离子水中保存。

[0038] 含有胺基聚合物颗粒的多元胺水相溶液的配制:称取0.2g聚乙烯胺加入到99.8g的去离子水中,搅拌溶解得到0.2%的聚乙烯胺溶液,再加入0.5g哌嗪,搅拌溶解后得到哌嗪/聚乙烯胺共混溶液,在1000r/min的转速条件下缓慢加入10mg/mL的多聚磷酸钠溶液20mL进行离子交联,聚乙烯胺与多聚磷酸钠质量比为5.0,搅拌均匀后静置陈化2h,得到含有胺基聚合物颗粒的多元胺溶液,称为水相溶液。

[0039] 含有多元酰氯的有机相溶液的配制:以质量百分数计,称取0.1g均苯三甲酰氯溶于99.9g正己烷,得到浓度为0.1%多元酰氯溶液,称为有机相溶液。

[0040] 复合膜的制备:采用亚克力模具将基膜固定,基膜上表面涂覆水相溶液,10min后将水相溶液倒出并马上用氮气吹扫膜表面多余的水溶液。再涂覆120s的有机相溶液,界面聚合完成后立即将复合膜置于去离子水中保存,即得到分离层含有胺基聚合物颗粒的复合膜。在0.5MPa下测试纯水通量和Na₂SO₄ (1000ppm) 的截留率,测试过程见实施例5,测试结果见表1。

[0041] 实施例2

[0042] 多孔聚合物基膜的制备:称取16.0g聚醚砜和4.0g磺化聚砜溶于80g N,N-二甲基乙酰胺,在70℃下进行机械搅拌8h并静置8h脱泡,得到体系稳定的铸膜液。刮制200微米的膜迅速浸入去离子水中进行相转化,5分钟后取出基膜置于去离子水中保存。

[0043] 含有胺基聚合物颗粒的多元胺水相溶液的配制:称取100g 0.5%的壳聚糖溶液,加入3.5g哌嗪,搅拌溶解后得到壳聚糖/哌嗪共混溶液,在1000r/min的转速条件下缓慢加入10mg/mL的多聚磷酸钠溶液20mL进行离子交联,壳聚糖与多聚磷酸钠质量比为2.5,搅拌均匀后静置陈化8h,得到含有胺基聚合物颗粒的多元胺溶液,称为水相溶液。

[0044] 含有多元酰氯的有机相溶液的配制:以质量百分数计,称取3.5g均苯三甲酰氯溶于96.5g正己烷,得到浓度为3.5%多元酰氯溶液,称为有机相溶液。

[0045] 复合膜的制备:采用亚克力模具将基膜固定,基膜上表面涂覆水相溶液,2min后将水相溶液倒出并马上用氮气吹扫膜表面多余的水溶液。再涂覆10s的有机相溶液,界面聚合完成后立即将复合膜置于去离子水中保存,即得到分离层含有胺基聚合物颗粒的复合膜。在0.5MPa下测试纯水通量和Na₂SO₄ (1000ppm) 的截留率,测试过程见实施例5,测试结果见表1。

[0046] 实施例3

[0047] 多孔聚合物基膜的制备:称取20g聚丙烯腈溶于80g N,N-二甲基甲酰胺,在70℃下进行机械搅拌8h并静置8h脱泡,得到体系稳定的铸膜液。刮制200微米的膜迅速浸入去离子水中进行相转化,5分钟后取出基膜置于去离子水中保存。

[0048] 含有胺基聚合物颗粒的多元胺水相溶液的配制:称取100g 0.2%的壳聚糖溶液,加入1g哌嗪,搅拌溶解后得到壳聚糖/哌嗪共混溶液,在1000r/min的转速条件下缓慢加入10mg/mL的多聚磷酸钠溶液20mL进行离子交联,壳聚糖与多聚磷酸钠质量比为1.0,搅拌均匀后静置陈化12h,得到含有胺基聚合物颗粒的多元胺溶液,称为水相溶液。

[0049] 含有多元酰氯的有机相溶液的配制:以质量百分数计,称取0.5g均苯三甲酰氯溶

于99.5g正己烷,得到浓度为0.5%多元酰氯溶液,称为有机相溶液。

[0050] 复合膜的制备:采用亚克力模具将基膜固定,基膜上表面涂覆水相溶液,5min后将水相溶液倒出并马上用氮气吹扫膜表面多余的水溶液。再涂覆30s的有机相溶液,界面聚合完成后立即将复合膜置于去离子水中保存,即得到分离层含有胺基聚合物颗粒的复合膜。在0.5MPa下测试纯水通量和 Na_2SO_4 (1000ppm)的截留率,测试过程见实施例5,测试结果见表1。

[0051] 实施例4

[0052] 多孔聚合物基膜的制备:称取20g聚丙烯腈溶于80g N,N-二甲基甲酰胺,在70℃下进行机械搅拌8h并静置8h脱泡,得到体系稳定的铸膜液。刮制200微米的膜迅速浸入去离子水中进行相转化,5分钟后取出基膜置于去离子水中保存。

[0053] 含有胺基聚合物颗粒的多元胺水相溶液的配制:称取0.2g聚乙烯胺加入到99.8g的去离子水中,搅拌溶解得到0.2%的聚乙烯胺溶液,再加入0.8g间苯二胺,搅拌溶解后得到聚乙烯胺/间苯二胺共混溶液,在800r/min的转速条件下缓慢加入10mg/mL的植酸钠溶液20mL(含植酸钠0.2g)进行离子交联,搅拌均匀后静置陈化12h,得到含有胺基聚合物颗粒的多元胺溶液,称为水相溶液。

[0054] 含有多元酰氯的有机相溶液的配制:以质量百分数计,称取0.5g均苯三甲酰氯溶于99.5g正己烷,得到浓度为0.5%多元酰氯溶液,称为有机相溶液。

[0055] 复合膜的制备:采用亚克力模具将基膜固定,基膜上表面涂覆水相溶液,5min后将水相溶液倒出并马上用氮气吹扫膜表面多余的水溶液。再涂覆30s的有机相溶液,界面聚合完成后立即将复合膜置于去离子水中保存,即得到分离层含有胺基聚合物颗粒的复合膜,该膜具有反渗透膜性质,具体表现在1.5MPa对NaCl(1000ppm)的截留率达99.2%,纯水通量为 $30.2\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,测试结果见表1。

[0056] 实施例5

[0057] 复合膜分离性能测试:通过错流过滤装置进行膜分离性能测试,首先将膜片安装于膜池中,先用纯水在0.6MPa下预加压30min,缓慢调压至0.5MPa,稳定10min,收集20min渗透液进行纯水通量计算。然后用NaCl(浓度为1000ppm)在0.5MPa压力下进行截流测试,重复三次以上测定,记录平均值。

[0058] 水通量(Flux,F)测试公式如下:

$$[0059] \quad F=V/(At) \quad (1)$$

[0060] 式中,F为复合膜水通量,单位 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$;V为t时间内透过膜的水体积,单位L;A为有效膜面积,单位 m^2 ;t为透过时间,单位h。

[0061] 脱盐率又称截留率(Rejection,R)测试公式如下:

$$[0062] \quad R=(1-C_p/C_f)*100\% \quad (2)$$

[0063] 式中,R为复合膜脱盐率,单位%; C_p 为透过液电导率,单位 $\mu\text{S}/\text{cm}$; C_f 为测试原液电导率,单位 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

[0064] 对比例1

[0065] 多孔聚合物基膜的制备:称取20g聚醚砜,溶于80g N,N-二甲基乙酰胺,在70℃下进行机械搅拌8h并静置8h脱泡,得到体系稳定的铸膜液。刮制200微米的膜迅速浸入去离子水中进行相转化,5分钟后取出基膜置于去离子水中保存。

[0066] 不含胺基聚合物颗粒的多元胺水相溶液的配制:以质量百分数计,称取99g去离子水,加入0.5g哌嗪搅拌溶解,并加入0.5g三乙胺作为酸接受剂,得到哌嗪浓度为0.5%的哌嗪水溶液,即不含胺基聚合物颗粒的多元胺水相溶液,称为水相溶液。

[0067] 含有多元酰氯的有机相溶液的配制:以质量百分数计,称取0.1g均苯三甲酰氯溶于99.9g正己烷,得到浓度为0.1%多元酰氯溶液,称为有机相溶液。

[0068] 复合膜的制备:采用亚克力模具将基膜固定,基膜上表面涂覆水相溶液,10min后将水相溶液倒出并马上用氮气吹扫膜表面多余的水溶液。再涂覆120s的有机相溶液,界面聚合完成后立即将复合膜置于去离子水中保存,即得到分离层不含胺基聚合物颗粒的复合膜。在0.5MPa下测试纯水通量和 Na_2SO_4 (1000ppm) 的截留率,测试过程见实施例5,测试结果见表1。

[0069] 对比例2

[0070] 多孔聚合物基膜的制备:称取16.0g聚醚砜和4.0g磺化聚砜溶于80g N,N-二甲基乙酰胺,在70℃下进行机械搅拌8h并静置8h脱泡,得到体系稳定的铸膜液。刮制200微米的膜迅速浸入去离子水中进行相转化,5分钟后取出基膜置于去离子水中保存。

[0071] 不含胺基聚合物颗粒的多元胺水相溶液的配制:以质量百分数计,称取96g去离子水,加入3.5g哌嗪搅拌溶解,并加入0.5g三乙胺作为酸接受剂,得到哌嗪浓度为3.5%的哌嗪水溶液,即不含胺基聚合物颗粒的多元胺水相溶液,称为水相溶液。

[0072] 含有多元酰氯的有机相溶液的配制:以质量百分数计,称取3.5g均苯三甲酰氯溶于96.5g正己烷,得到浓度为3.5%多元酰氯溶液,称为有机相溶液。

[0073] 复合膜的制备:采用亚克力模具将基膜固定,基膜上表面涂覆水相溶液,2min后将水相溶液倒出并马上用氮气吹扫膜表面多余的水溶液。再涂覆10s的有机相溶液,界面聚合完成后立即将复合膜置于去离子水中保存,即得到分离层不含胺基聚合物颗粒的复合膜。在0.5MPa下测试纯水通量和 Na_2SO_4 (1000ppm) 的截留率,测试过程见实施例5,测试结果见表1。

[0074] 对比例3

[0075] 多孔聚合物基膜的制备:称取20g聚丙烯腈溶于80g N,N-二甲基甲酰胺,在70℃下进行机械搅拌8h并静置8h脱泡,得到体系稳定的铸膜液。刮制200微米的膜迅速浸入去离子水中进行相转化,5分钟后取出基膜置于去离子水中保存。

[0076] 不含胺基聚合物颗粒的多元胺水相溶液的配制:以质量百分数计,称取98.5g去离子水,加入1.0g哌嗪搅拌溶解,并加入0.5g三乙胺作为酸接受剂,得到哌嗪浓度为3.5%的哌嗪水溶液,即不含胺基聚合物颗粒的多元胺水相溶液,称为水相溶液。

[0077] 含有多元酰氯的有机相溶液的配制:以质量百分数计,称取0.5g均苯三甲酰氯溶于99.5g正己烷,得到浓度为0.5%多元酰氯溶液,称为有机相溶液。

[0078] 复合膜的制备:采用亚克力模具将基膜固定,基膜上表面涂覆水相溶液,5min后将水相溶液倒出并马上用氮气吹扫膜表面多余的水溶液。再涂覆30s的有机相溶液,界面聚合完成后立即将复合膜置于去离子水中保存,即得到分离层不含胺基聚合物颗粒的复合膜。在0.5MPa下测试纯水通量和 Na_2SO_4 (1000ppm) 的截留率,测试过程见实施例5,测试结果见表1。

[0079] 在本发明及上述实施例的教导下,本领域技术人员很容易预见到,本发明所列举

或列举的各原料或其等同替换物、各加工方法或其等同替换物都能实现本发明,以及各原料和加工方法的参数上下限取值、区间值都能实现本发明,在此不一一列举实施例。

[0080] 表1

[0081]

性能参数	纯水通量 ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	Na_2SO_4 截留率 (%)	压力 (MPa)	膜属性评价
实施例 1	221.1	99.3	0.5	纳滤膜
实施例 2	230.61	99.4	0.5	纳滤膜
实施例 3	226.1	99.3	0.5	纳滤膜
对比例 1	48.4	99.5	0.5	纳滤膜
对比例 2	40.3	99.8	0.5	纳滤膜
对比例 3	44.7	99.6	0.5	纳滤膜
实施例 4	30.2	99.2 (截留 NaCl)	1.5	反渗透膜

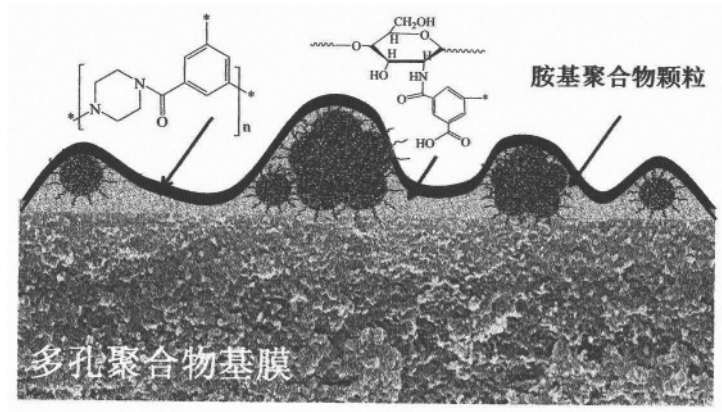


图1