



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107176963 A

(43)申请公布日 2017.09.19

(21)申请号 201710537173.0

B01D 71/82(2006.01)

(22)申请日 2017.07.04

(71)申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

(72)发明人 张所波 赵亚丽 张志广 李胜海  
代磊

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

C07F 9/42(2006.01)

B01D 67/00(2006.01)

B01D 69/10(2006.01)

B01D 69/12(2006.01)

权利要求书3页 说明书13页 附图2页

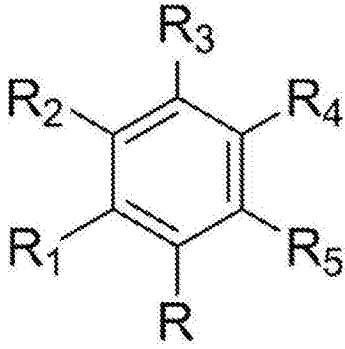
(54)发明名称

一种膦酰氯单体、纳滤复合膜及纳滤复合膜的制备方法

(57)摘要

本发明提供一种膦酰氯单体,具有式I所示结构,其中,R为-PO(C1)<sub>2</sub>或-OPO(C1)<sub>2</sub>,R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>独立的选自-H,-COCl,-PO(C1)<sub>2</sub>或-OPO(C1)<sub>2</sub>,且R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>不同时为-H。本发明还提供了一种纳滤复合膜及其制备方法。本发明将带有-PO(C1)<sub>2</sub>基团的膦酰氯单体用于纳滤复合膜的制备过程中,利用-PO(C1)<sub>2</sub>反应过程中产生大量的-PO(OH)<sub>2</sub>基团实现增加活性层负电荷量的目的。而本发明中的膦酰氯单体的空间结构又使得活性层具有相对疏松的结构,最终实现了一个筛分作用与电荷排斥作用的平衡状态。在保证较高脱盐率的同时,渗透通量有了很大提高。

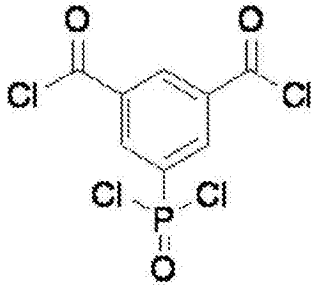
1. 一种磷酰氯单体, 具有式I所示结构:



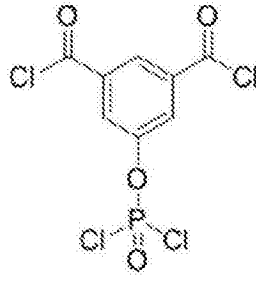
式 I;

其中, R为-PO(Cl)<sub>2</sub>或-OP(O)(Cl)<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>独立的选自-H, -COCl, -PO(Cl)<sub>2</sub>或-OP(O)(Cl)<sub>2</sub>, 且R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>不同时为-H。

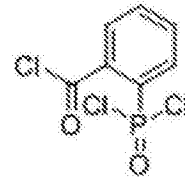
2. 根据权利要求1所述的磷酰氯单体, 其特征在于, 所述磷酰氯单体具有式II-1~II-16所示,



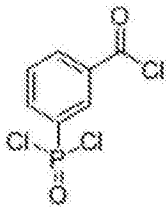
式 II-1;



式 II-2;



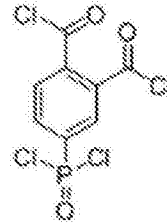
式 II-3;



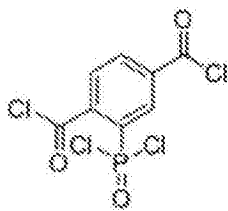
式 II-4;



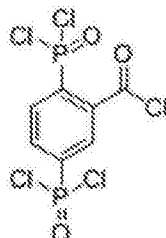
式 II-5;



式 II-6;



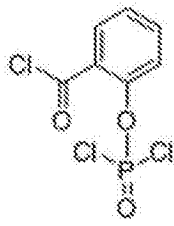
式 II-7;



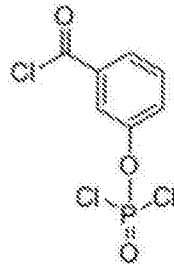
式 II-8;



式 II-9;



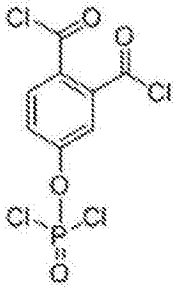
式 II-10;



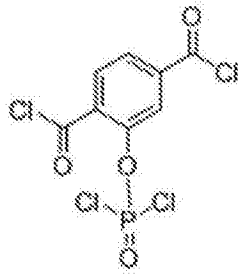
式 II-11;



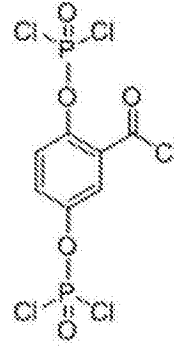
式 II-12;



式 II-13;



式 II-14;



式 II-15;



式 II-16。

3. 一种纳滤复合膜,包括无纺布层、复合在所述无纺布层上的支撑层和复合在所述支撑层上的活性分离层;

所述活性分离层由多元胺、芳香酰氯和权利要求1或2所述的磷酰氯单体反应得到;

所述芳香酰氯为均苯三甲酰氯和/或联苯型多元酰氯。

4. 根据权利要求3所述的纳滤复合膜,其特征在于,所述多元胺包括间苯二胺、对苯二胺、哌嗪和聚乙烯亚胺中的一种或几种。

5. 根据权利要求3所述的纳滤复合膜,其特征在于,所述联苯型多元酰氯包括2,2',4,4'-联苯四酰氯、3,3',5,5'-联苯四酰氯、2,2',5,5'-联苯四酰氯、2,3',4,5'-联苯四酰氯和2,4,4',6-联苯四酰氯中的一种或几种。

6. 根据权利要求3所述的纳滤复合膜,其特征在于,所述权利要求1或2所述的磷酰氯单体和芳香酰氯的质量浓度比为2:8~8:2。

7. 根据权利要求3所述的纳滤复合膜,其特征在于,所述权利要求1或2所述的磷酰氯单体与芳香酰氯的总质量与所述多元胺的质量之比为1:20~1:40。

8. 一种纳滤复合膜的制备方法,包括以下步骤:

A) 将聚砜溶液涂覆在无纺布表面,得到支撑层;

B) 在支撑层表面依次涂覆多元胺溶液和酰氯混合物溶液,进行反应,得到纳滤复合膜;所述酰氯混合物溶液包括芳香酰氯和权利要求1或2所述的磷酰氯单体;

所述芳香酰氯为均苯三甲酰氯和/或联苯型多元酰氯。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述多元胺溶液的质量体积浓度为1~4%。

10. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述酰氯混合物溶液的质量体积浓度为0.04~0.3%。

## 一种膦酰氯单体、纳滤复合膜及纳滤复合膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于膜技术领域,尤其涉及一种膦酰氯单体、纳滤复合膜及纳滤复合膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 与反渗透复合膜相比,纳滤膜具有相对疏松的活性层,因此它具有能耗低,离子选择性高,渗透通量高等优点。目前,纳滤膜已经被广泛应用于饮用水的制备,污水处理,食品工业和制药工业等领域。

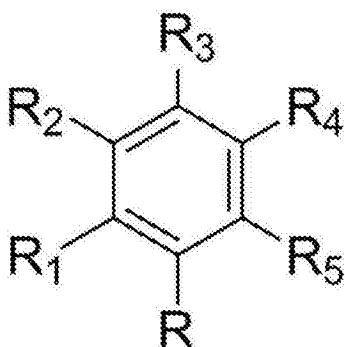
[0003] 从1977年Cadotte用哌嗪与均苯三甲酰氯反应制备出NS-100纳滤膜后,纳滤复合膜技术在近40年内得到了长足的发展。目前商品化的纳滤膜主要有美国Dow Film Tec的NF系列,日本Toray的UTC和TR系列,日本Nitto Denco Hydronautics的ESNA系列等。这些复合膜基本都是用间苯二胺或者哌嗪与均苯三甲酰氯通过界面聚合合成,复合膜的脱盐率与水通量之间普遍存在“trade-off”效应,即复合膜的脱盐率与渗透通量不能够同时达到理想的效果。通常对二价盐的截留率都保持在95%以上,水通量保持在40-60L/m<sup>2</sup>h。然而这类纳滤膜主要是复合膜表面的-COOH基团在复合膜的运行过程中起到电荷排斥的作用而达到对二价盐的高的截留率。由于羧酸根的解离常数较小,因此要保持优异的脱盐率所制备的纳滤膜相对致密。这就限制了复合膜渗透通量的提高。

[0004] 因此如何在保持有效地脱盐率的情况下,提高复合膜的水通量,从而达到节约能源的目的是一个十分值得研究的课题。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种膦酰氯单体、纳滤复合膜及纳滤复合膜的制备方法,采用本发明中的膦酰氯单体制备得到的纳滤复合膜同时具有较高的渗透通量和较高的脱盐率。

[0006] 本发明提供一种膦酰氯单体,具有式I所示结构:



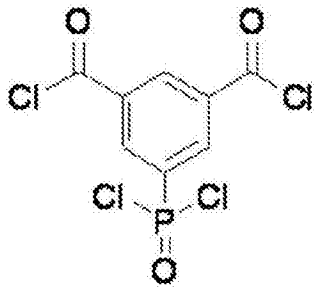
[0007]

式 I;

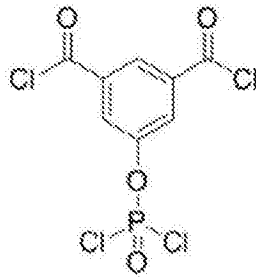
[0008] 其中,R为-PO(C1)<sub>2</sub>或-OP0(C1)<sub>2</sub>,R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>独立的选自-H,-COCl,-PO(C1)<sub>2</sub>或-OP0(C1)<sub>2</sub>,且R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>不同时为-H。

[0009] 优选的,所述膦酰氯单体具有式II-1~II-16所示,

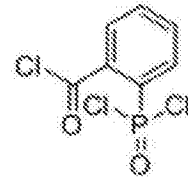
[0010]



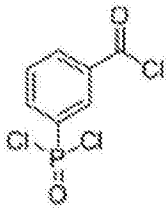
式 II-1;



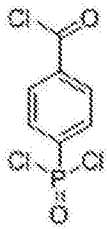
式 II-2;



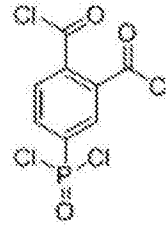
式 II-3;



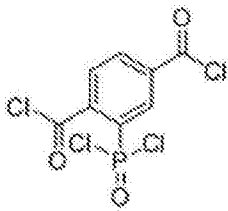
式 II-4;



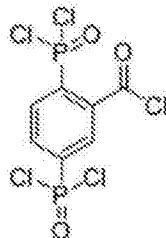
式 II-5;



式 II-6;



式 II-7;

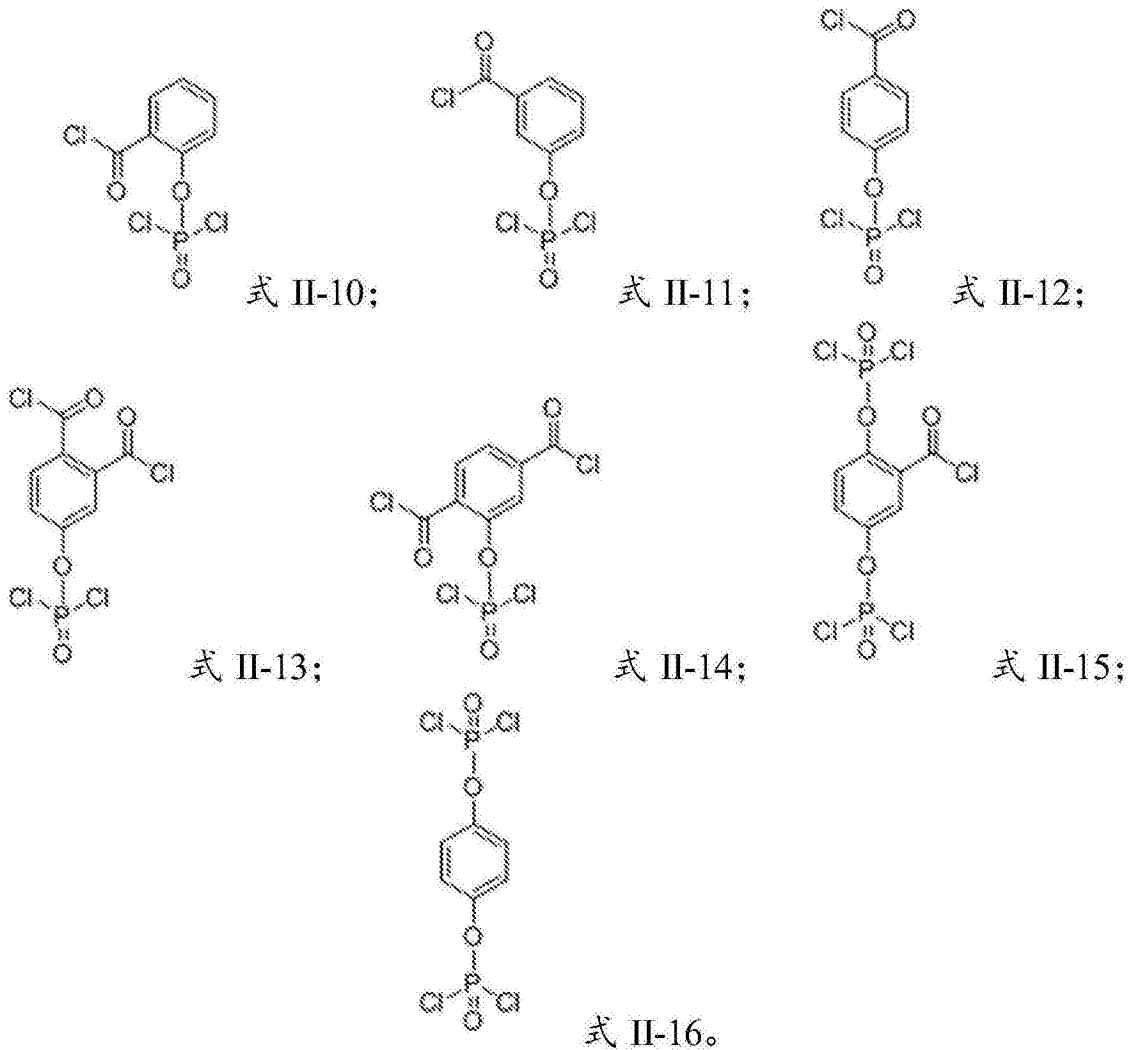


式 II-8;



式 II-9;

[0011]



[0012] 本发明提供一种纳滤复合膜,包括无纺布层、复合在所述无纺布层上的支撑层和复合在所述支撑层上的活性分离层;

[0013] 所述活性分离层由多元胺、芳香酰氯和上文所述的磷酰氯单体反应得到;

[0014] 所述芳香酰氯为均苯三甲酰氯和/或联苯型多元酰氯。

[0015] 优选的,所述多元胺包括间苯二胺、对苯二胺、哌嗪和聚乙烯亚胺中的一种或几种。

[0016] 优选的,所述联苯型多元酰氯包括2,2',4,4'-联苯四酰氯、3,3',5,5'-联苯四酰氯、2,2',5,5'-联苯四酰氯、2,3',4,5'-联苯四酰氯和2,4,4',6-联苯四酰氯中的一种或几种。

[0017] 优选的,上文所述的磷酰氯单体和芳香酰氯的质量浓度比为2:8~8:2。

[0018] 优选的,上文所述的磷酰氯单体与芳香酰氯的总质量与所述多元胺的质量之比为1:20~1:40。

[0019] 本发明提供一种纳滤复合膜的制备方法,包括以下步骤:

[0020] A) 将聚砷溶液涂覆在无纺布表面,得到支撑层;

[0021] B) 在支撑层表面依次涂覆多元胺溶液和酰氯混合物溶液,进行反应,得到纳滤复合膜;

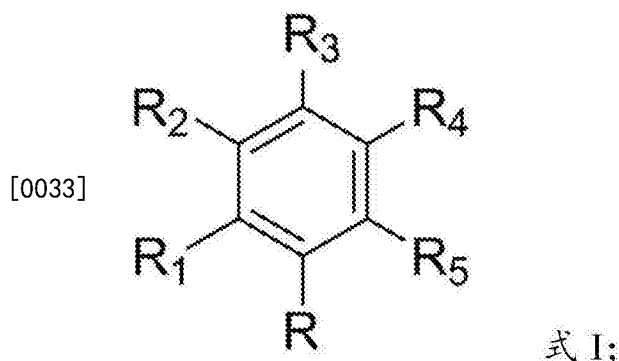
- [0022] 所述酰氯混合物溶液包括芳香酰氯和上文中的膦酰氯单体；
- [0023] 所述芳香酰氯为均苯三甲酰氯和/或联苯型多元酰氯。
- [0024] 优选的,所述多元胺溶液的质量体积浓度为1~4%。
- [0025] 优选的,所述酰氯混合物溶液的质量体积浓度为0.04~0.3%。
- [0026] 本发明提供一种膦酰氯单体,具有式I所示结构,其中,R为 $-PO(Cl)_2$ 或 $-OPO(Cl)_2$ , $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 独立的选自 $-H$ 、 $-COCl$ 、 $-PO(Cl)_2$ 或 $-OPO(Cl)_2$ ,且 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 不同时为 $-H$ 。本发明依据纳滤膜筛分作用和电荷排斥的分离机理,通过将带有 $-PO(Cl)_2$ 基团的膦酰氯单体用于纳滤复合膜的制备过程中,利用 $-PO(Cl)_2$ 反应过程中产生大量的 $-PO(OH)_2$ 基团实现增加活性层负电荷量的目的。而本发明中的膦酰氯单体的空间结构又使得活性层具有相对疏松的结构,最终实现了一个筛分作用与电荷排斥作用的平衡状态。对高价尺寸较大的离子有优异的截留,对于单价的小尺寸的离子可以允许其通过,并且渗透通量也有了很大的提高。实验结果表明,在0.48MPa,2000ppm不同种类无机盐,25℃的测试条件下,纳滤膜对二价盐的脱盐率可以达到99.0%以上,纯水通量在70~90L/m<sup>2</sup>h,与目前商品化截留率近似的纳滤膜相比,水通量提高了17%~50%。

### 附图说明

- [0027] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图获得其他的附图。
- [0028] 图1为本发明实施例1中制备的单体的氢谱和磷谱图；
- [0029] 图2为本发明实施例1制得的5-(二氯膦酰基)间苯二甲酰氯的模拟结构图；
- [0030] 图3为本发明实施例1和3以及比较例1的红外图谱；
- [0031] 图4为本发明实施例7中制备的单体的氢谱和磷谱图。

### 具体实施方式

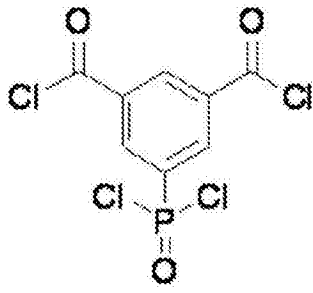
- [0032] 本发明提供了一种膦酰氯单体,结构如式I所示,



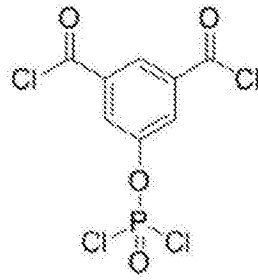
- [0034] 其中,R为 $-PO(Cl)_2$ 或 $-OPO(Cl)_2$ , $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 独立的选自 $-H$ 、 $-COCl$ 、 $-PO(Cl)_2$ 或 $-OPO(Cl)_2$ ,且 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 不同时为 $-H$ 。
- [0035] 优选的,所述膦酰氯单体具有式II-1~式II-16所示结构,



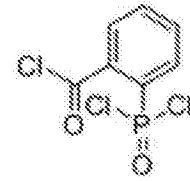
[0036]



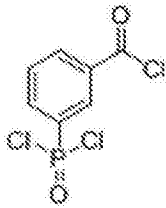
式 II-1;



式 II-2;



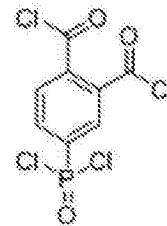
式 II-3;



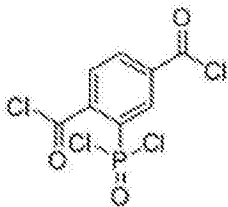
式 II-4;



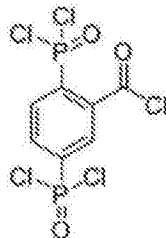
式 II-5;



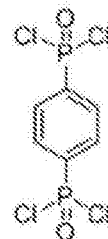
式 II-6;



式 II-7;

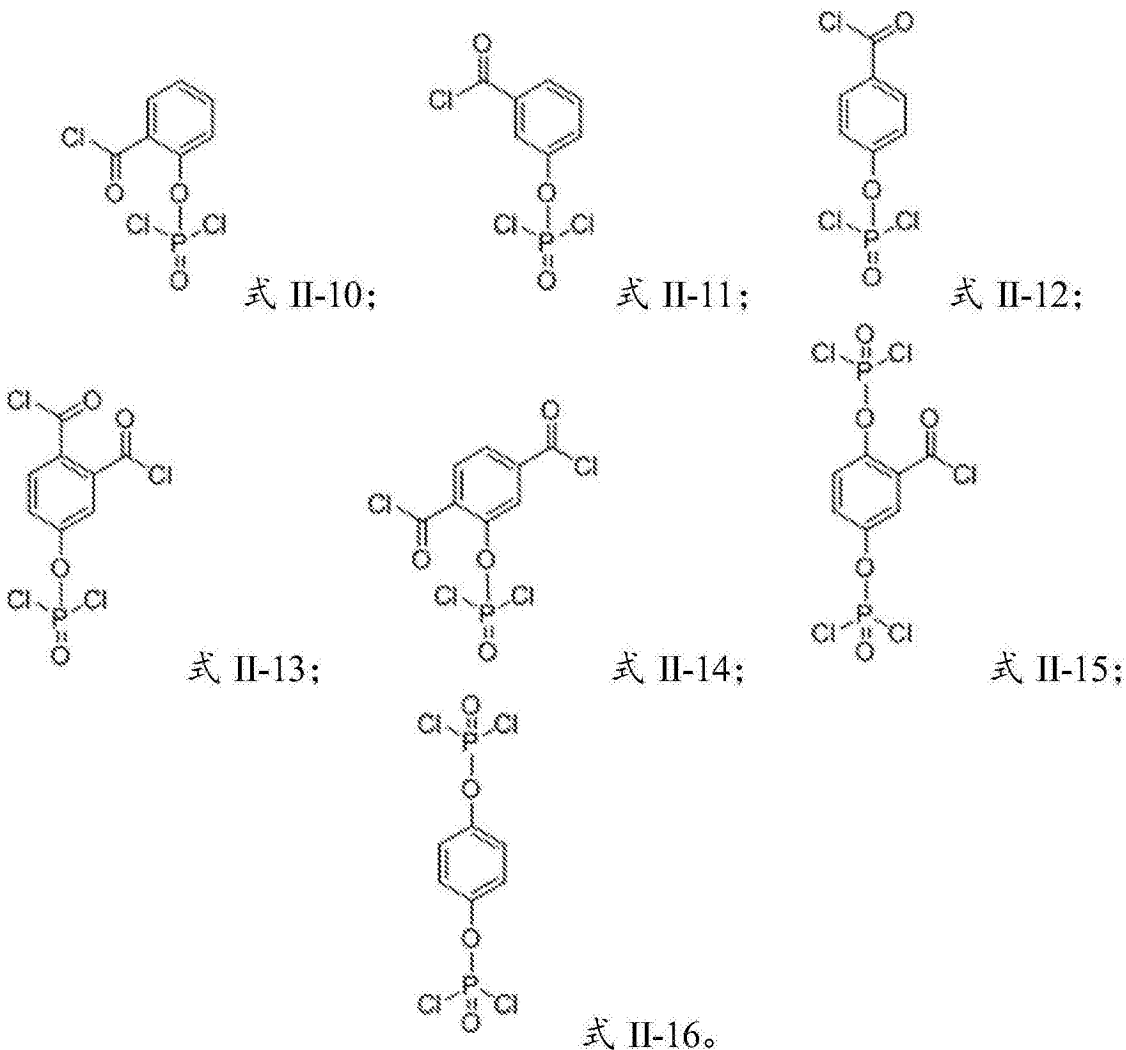


式 II-8;



式 II-9;

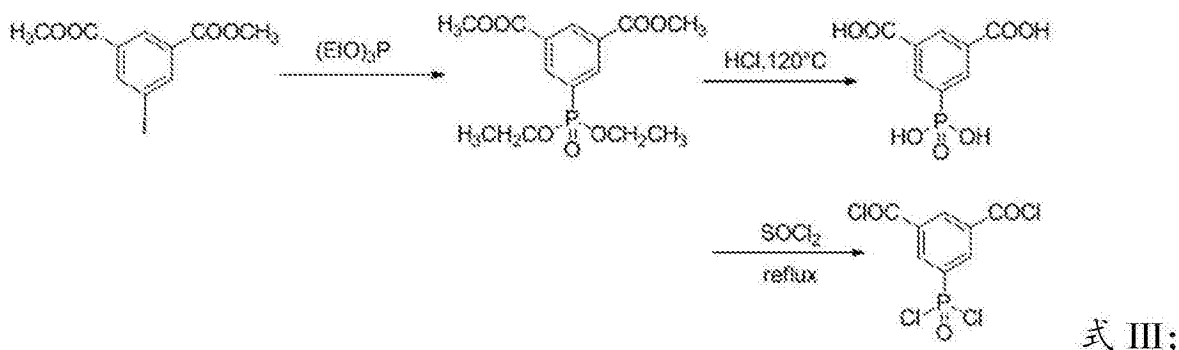
[0037]



[0038] 更优选的,本发明中的磷酰氯单体为式II-1和式II-2这两种结构的单体,即5-(二氯磷酰基)间苯二甲酰氯(式II-1)和3,5-二氯甲酰基苯基磷酰氯(式II-2)。

[0039] 本发明优选按照以下合成路线(式III)和合成方法制备5-(二氯磷酰基)间苯二甲酰氯:

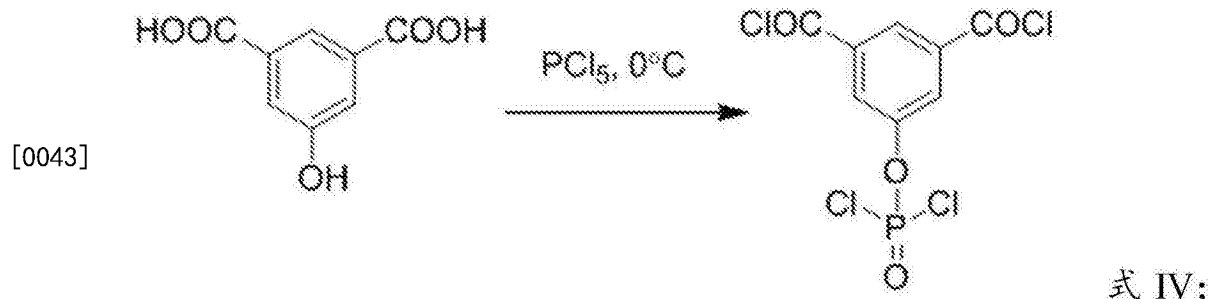
[0040]



[0041] 向500mL的三口瓶中加入100g,312mmol的5-碘间苯二甲酸二甲酯,3.50g,16mmol的NiBr<sub>2</sub>和300mL的亚磷酸三乙酯。抽真空充氮气三次后,在磁力搅拌下缓慢升温到160℃,反应4h之后升温至175℃。继续反应10h后,用减压蒸馏的办法得到磷酸二乙酯基间苯二甲

酸二甲酯。之后称取20g磷酸二乙酯基间苯二甲酸二甲酯,用50ml浓盐酸120℃反应10h,冷却至室温过滤,得到磷酸取代的间苯二甲酸。最后将磷酸取代的间苯二甲酸用氯化亚砷在回流的条件下反应12h,得到5-(二氯磷酰基)间苯二甲酰氯。

[0042] 本发明优选按照式IV所示的合成路线以及合成方法合成3,5-二氯甲酰基苯基磷酰氯,



[0044] 称取20g的5-羟基间苯二甲酸,将其加入到250mL的单口瓶中,并将瓶子置于冰浴中冷却至0℃。然后向其中加入2.0equiv的五氯化磷。在磁力搅拌下,尾借口用干燥管以及氮气保护。0℃下搅拌5h,反应体系变成无色透明的溶液,然后将体系升温至100℃下搅拌2h,进一步除去反应体系的氯化氢。之后对反应体系降温。用减压蒸馏的办法得到纯的3,5-二氯甲酰基苯基磷酰氯。

[0045] 本发明还提供一种纳滤复合膜,包括无纺布层、复合在所述无纺布层上的支撑层和复合在所述支撑层上的活性分离层;

[0046] 所述活性分离层由多元胺和酰氯混合物反应得到;

[0047] 所述酰氯混合物包括芳香酰氯和上文所述的磷酰氯单体;

[0048] 所述芳香酰氯为均苯三甲酰氯和/或联苯型多元酰氯。

[0049] 在本发明中,所述无纺布层优选为聚酯无纺布;所述支撑层优选为聚砷支撑层,本发明对所述无纺布层和支撑层的厚度和尺寸没有特殊的限制。具体的,本发明中,所述无纺布层的厚度优选为120~150μm;所述支撑层的厚度优选为40~60μm;所述活性分离层的厚度优选为100~300nm。

[0050] 在本发明中,所述活性分离层由多元胺和酰氯混合物反应得到,本发明将磷酰氯引入到纳滤复合膜活性层中,利用磷酰氯四面体结构以及反应活性高易于水解的特点,制备出带有磷酸基团的疏松结构的纳滤膜;同时也将负电量更强的磷酸根基团引入到复合膜中,并且增大了复合膜的有效孔径,从而实现了高价离子脱盐率,与高渗透通量纳滤膜的制备。

[0051] 在本发明中,所述多元胺包括间苯二胺、对苯二胺、哌嗪和聚乙烯亚胺中的一种或几种;所述芳香酰氯为均苯三甲酰氯和/或联苯型多元酰氯;所述联苯型多元酰氯包括2,2',4,4'-联苯四酰氯、3,3',5,5'-联苯四酰氯、2,2',5,5'-联苯四酰氯、2,3',4,5'-联苯四酰氯和2,4,4',6-联苯四酰氯中的一种或几种。

[0052] 在本发明中,所述磷酰氯单体与芳香酰氯的质量浓度比优选为2:8~8:2,具体的,在本发明的实施例中,可以是2:8,4:6,6:4,7:3或8:2;所述磷酰氯单体与芳香酰氯的总质量与所述多元胺的质量之比优选为1:20~1:40,更优选为1:25~1:35,具体的,在本发明的实施例中,可以是1:20,1:25或1:33。

[0053] 本发明还提供了一种纳滤复合膜的制备方法,包括以下步骤:

[0054] A) 将聚砜溶液涂覆在无纺织物表面,得到支撑层;

[0055] B) 在支撑层表面依次涂覆多元胺溶液和酰氯混合物溶液,进行反应,得到纳滤复合膜;

[0056] 所述酰氯混合物溶液包括芳香酰氯和权利要求1或2所述的膦酰氯单体;

[0057] 所述芳香酰氯为均苯三甲酰氯和/或联苯型多元酰氯。

[0058] 本发明按照以下步骤先配制聚砜溶液,然后将聚砜溶液用刮刀刮涂在无纺织物表面,再将其浸入不良溶剂中,得到支撑层;

[0059] 聚砜溶液的配制:将聚砜、制孔剂和表面活性剂溶于良溶剂中,得到聚砜溶液,所述致孔剂优选包括乙二醇单甲醚、聚乙烯吡咯烷酮和聚乙二醇中的一种或几种;所述表面活性剂包括烷基酚聚氧乙酯磷酸酯,十二烷基磺酸盐和聚乙烯醇中的一种或几种;所述良溶剂优选包括N,N-二甲基甲酰胺,N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮中的一种或几种。所述聚砜溶液中,聚砜的质量浓度优选为10~30%,更优选为14~24%;所述致孔剂的质量浓度优选为10~20%,更优选为10~18.5%;所述表面活性剂的质量浓度优选为0.01~0.05%,更优选为0.02~0.04%。

[0060] 在本发明中,所述不良溶剂优选为水,本发明优选使用热水洗涤多次,以去除残留的溶剂。制得的支撑层孔径为30~70nm,截留分子量为10w。

[0061] 得到支撑膜后,本发明优选将多元胺溶液倒在支撑膜表面并保持1.5~3min,然后将支撑膜表面多余的多元胺溶液倒掉,用滤纸将膜表面的水珠擦去,晾干,再将酰氯混合物溶液倒在膜表面,与多元胺进行界面聚合反应,得到纳滤复合膜。

[0062] 在本发明中,所述多元胺溶液优选为多元胺水溶液,所述多元胺的种类与上文中多元胺的种类一致,在此不再赘述;所述多元胺水溶液的质量体积浓度(质量除以体积,g/mL)优选为1~4%,更优选为2~3%。

[0063] 在本发明中,所述酰氯混合物溶液优选为酰氯混合物的Isopar G溶液,所述Isopar G溶液为异构烷烃类溶剂油,所述酰氯混合物包括芳香酰氯和上文中的膦酰氯单体,所述芳香酰氯和膦酰氯单体的种类和用量与上文中芳香酰氯和膦酰氯单体的种类和用量一致,在此不再赘述。所述酰氯混合物溶液的质量体积浓度优选为0.04~0.3%,更优选为0.06~0.2%,最优选为0.08~0.1%,具体的,在本发明的实施例中,可以是0.06%或0.08%。

[0064] 在本发明中,所述界面聚合反应优选在室温下进行,反应时间优选为10~30s,更优选为20s。

[0065] 聚合反应完成后,本发明优选将得到的复合膜放在鼓风烘箱中进行烘干,烘干温度优选为80~90℃,烘干的时间优选为4~7min,烘干后接着将复合膜置于碳酸钠水溶液中浸泡2~4min,然后用80℃的去离子水清洗数次,保存在去离子水中备用。

[0066] 本发明纳滤复合膜的制备方法简单,具有广泛的实用性,可应用于海水淡化、苦咸水淡化、市政自来水纯化和饮用水净化等领域。

[0067] 本发明提供一种膦酰氯单体,具有式I所示结构,其中,R为-PO(C1)<sub>2</sub>或-OP0(C1)<sub>2</sub>,R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>独立的选自-H,-COCl,-PO(C1)<sub>2</sub>或-OP0(C1)<sub>2</sub>,且R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>不同时为-H。本发明依据纳滤膜筛分作用和电荷排斥的分离机理,通过将带有-PO(C1)<sub>2</sub>基团的膦酰氯

单体用于纳滤复合膜的制备过程中,利用-PO(C1)<sub>2</sub>反应过程中产生大量的-PO(OH)<sub>2</sub>基团实现增加活性层负电荷量的目的。而本发明中的膦酰氯单体的空间结构又使得活性层具有相对疏松的结构,最终实现了一个筛分作用与电荷排斥作用的平衡状态。对高价尺寸较大的离子有优异的截留,对于单价的小尺寸的离子可以允许其通过,并且渗透通量也有了很大的提高。实验结果表明,在0.48MPa,2000ppm不同种类无机盐,25℃的测试条件下,纳滤膜对二价盐的脱盐率可以达到99.0%以上,纯水通量在70~90L/m<sup>2</sup>h,与目前商品化截留率近似的纳滤膜相比,水通量提高了17%~50%。

[0068] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的一种膦酰氯单体、纳滤复合膜及纳滤复合膜的制备方法进行详细描述,但不能将其理解为对本发明保护范围的限定。

[0069] 水通量:在特定压力下,单位时间通过单位膜面积的水的体积。可以用下式表示。

$$[0070] \quad F = \frac{V}{At} \quad (V(L) - \text{渗透水的体积}, A(m^2) - \text{膜的有效面积}, t(h) - \text{时间})$$

[0071] 脱盐率:溶质通过纳滤膜后,从系统进水中除去总可有溶性杂质浓度的百分率。可以用下式表示:

$$[0072] \quad R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100\% \quad (C_f - \text{进料液浓度}, C_p - \text{渗透液浓度})$$

[0073] 在以下实施例中,纯水通量测试条件如下:操作温度25℃,2000ppm的不同种类无机盐的水溶液,0.48Mpa的操作压力。纳滤膜的渗透通量用在该压力下的纯水通量表示。测试纳滤膜的渗透通量之前,复合膜在0.48Mpa下预压4h,保证测试数据的稳定性。每种配方的复合膜测试6个数据,取平均值。

[0074] 比较例1

[0075] 配置聚砜质量浓度为14%,乙二醇单甲醚质量浓度为13.5%,十二烷基磺酸钠质量浓度为0.03%的N,N-二甲基甲酰胺溶液。然后用刮刀将其刮涂在聚酯无纺布上。最后,浸入到不良溶剂中得到孔径为60nm左右的支撑层。用热水洗涤多次,除去残留的溶剂。

[0076] 将质量体积浓度(g/ml)为2%间苯二胺水溶液倾倒在聚砜支撑层膜表面上并保持2min。然后将支撑膜表面多余的间苯二胺溶液倒掉,用滤纸将膜表面明显的水珠擦去,在空气中晾干3分钟。之后将质量体积浓度(g/ml)为0.06%的联苯四酰氯的Isopar G溶液倾倒在膜表面进行界面聚合,反应时间为20s。最后将制备的复合膜放在90℃的鼓风烘箱中处理4min。接着将反渗透复合膜置于碳酸钠的水溶液中浸泡3min,用80℃的去离子水清洗数次,保存在去离子水中备用。

[0077] 实施例1

[0078] 向500mL的三口瓶中加入100g,312mmol的5-碘间苯二甲酸二甲酯,3.50g,16mmol的NiBr<sub>2</sub>和300ml的亚磷酸三乙酯。抽真空充氮气三次后,在磁力搅拌下缓慢升温到160℃,反应4h之后升温至175℃。继续反应10h后,用减压蒸馏的办法得到膦酸二乙酯基间苯二甲酸二甲酯。之后称取20g膦酸二乙酯基间苯二甲酸二甲酯,用50ml浓盐酸120摄氏度反应10h,冷却至室温过滤,得到膦酸取代的间苯二甲酸。最后将膦酸取代的间苯二甲酸用氯化亚砷在回流的条件下反应12h,得到目标产物。

[0079] 将得到的目标产物进行核磁共振氢谱和磷谱检测,结果如图1所示,图1为本发明

实施例1中制备的单体的氢谱和磷谱图。图1中，(a)图为氢谱，(b)图为磷谱，由图1可知，得到的目标产物为5-(二氯磷酰基)间苯二甲酰氯。

[0080] 图2为制得的5-(二氯磷酰基)间苯二甲酰氯的模拟结构图。

[0081] 将质量体积浓度(g/ml)为2%间苯二胺水溶液倾倒在聚砜支撑层膜表面上并保持2min。然后将支撑膜表面多余的间苯二胺溶液倒掉，用滤纸将膜表面明显的水珠擦去，在空气中晾干3分钟。之后将质量体积浓度(g/ml)为0.06%的联苯四酰氯和得到的5-(二氯磷酰基)间苯二甲酰氯的Isopar G溶液倾倒在膜表面进行界面聚合，其中联苯四酰氯与5-(二氯磷酰基)间苯二甲酰氯的质量体积浓度比为8:2，反应时间为20s。最后将制备的复合膜放在90℃的鼓风烘箱中处理4min。接着将反渗透复合膜置于碳酸钠的水溶液中浸泡3min，用80℃的去离子水清洗数次，保存在去离子水中备用。

[0082] 实施例2

[0083] 将联苯四酰氯与实施例1制得的5-(二氯磷酰基)间苯二甲酰氯两种酰氯共同作为酰氯单体与间苯二胺反应制备纳滤膜。总的酰氯单体质量体积浓度(g/ml)为0.06%。其中联苯四酰氯与5-(二氯磷酰基)间苯二甲酰氯的浓度比为6:4。其它膜的制备条件与实施例1相同。

[0084] 实施例3

[0085] 将联苯四酰氯与实施例1制得的5-(二氯磷酰基)间苯二甲酰氯两种酰氯共同作为酰氯单体与间苯二胺反应制备纳滤膜。总的酰氯单体质量体积浓度(g/ml)为0.06%。其中联苯四酰氯与5-(二氯磷酰基)间苯二甲酰氯的浓度比为4:6。其它膜的制备条件与实施例1相同。

[0086] 本发明对实施例1~3和比较例1得到的复合膜测试其纯水通量和脱盐率，结果如表1所示，表1为本发明实施例1~3和比较例1的复合膜的性能数据。

[0087] 表1本发明实施例1~3和比较例1的复合膜的性能数据

	纯水通量 (L/m <sup>2</sup> h)	脱盐率 (%)	
		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl
[0088] 比较例 1	23.63	99.1	96.03
实施例 1	37.02	99.45	93.97
实施例 2	71.73	99.35	81.95
实施例 3	86.49	99.05	48.85

[0089] 本发明对实施例1和3以及比较例1得到的纳滤膜进行了红外检测，结果如图3所示，图3为本发明实施例1和3以及比较例1的红外图谱，由图3可以看出，在1197cm<sup>-1</sup>和917cm<sup>-1</sup>出现了磷氧双键以及磷酸羟基的伸缩振动峰，证明了新发明的磷酰氯单体被引入到活性层中，除此之外，这两个峰的强度随着磷酰氯单体含量则增加而逐渐增强。

[0090] 本发明对比较例1和实施例1~3得到的纳滤膜进行了表面元素分析，结果如表2所示，表2为本发明比较例1和实施例1~3得到的纳滤膜的表面元素组成，

[0091] 表2本发明比较例1和实施例1~3得到的纳滤膜的表面元素组成

	膜表面元素组成 (mol %)			
	C	O	N	P
[0092] 比较例 1	80.12	10.72	9.16	0.00
实施例 1	78.12	12.80	8.40	0.68
实施例 2	75.86	14.95	8.09	1.11
实施例 3	75.27	14.60	8.23	1.90

[0093] 由表2可以看出,复合膜表面的P元素含量随着磷酰氯含量的增加而逐渐增加,进一步证明了磷酰氯单体被引入到活性层中。

[0094] 比较例2

[0095] 用质量体积浓度(g/ml)为0.08%的均苯三甲酰氯作为酰氯单体与间苯二胺反应制备纳滤膜。其它制备条件与实施例1相同。

[0096] 实施例4

[0097] 将均苯三甲酰氯与实施例1制得的5-(二氯磷酰基)间苯二甲酰氯两种酰氯共同作为酰氯单体与间苯二胺反应制备纳滤膜。总的酰氯单体质量体积浓度(g/ml)为0.08%。其中均苯三甲酰氯与5-(二氯磷酰基)间苯二甲酰氯的浓度比为8:2。其它膜的制备条件与实施例1相同。

[0098] 实施例5

[0099] 将均苯三甲酰氯与实施例1制得5-(二氯磷酰基)间苯二甲酰氯两种酰氯共同作为酰氯单体与间苯二胺反应制备纳滤膜。总的酰氯单体质量体积浓度(g/ml)为0.08%。其中均苯三甲酰氯与5-(二氯磷酰基)间苯二甲酰氯的浓度比为6:4。其它膜的制备条件与实施例1相同。

[0100] 实施例6

[0101] 将均苯三甲酰氯与实施例1制得5-(二氯磷酰基)间苯二甲酰氯两种酰氯共同作为酰氯单体与间苯二胺反应制备纳滤膜。总的酰氯单体质量体积浓度(g/ml)为0.08%。其中均苯三甲酰氯与5-(二氯磷酰基)间苯二甲酰氯的浓度比为4:6。其它膜的制备条件与实施例1相同。

[0102] 本发明对实施例4~6和比较例2得到的纳滤膜测试了纯水通量和脱盐率,结果如表3所示,表3为本发明实施例4~6和比较例2得到的纳滤膜的性能数据。

[0103] 表3本发明实施例4~6和比较例2得到的纳滤膜的性能数据

	纯水通量 (L/m <sup>2</sup> h)	脱盐率 (%)	
		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl
[0104] 比较例 2	35.63	99.10	80.03
实施例 4	48.02	99.25	70.96
实施例 5	56.73	99.05	65.93
实施例 6	66.49	99.00	54.64

[0105] 实施例7

[0106] 称取20g的5-羟基间苯二甲酸,将其加入到250ml的单口瓶中,并将瓶子置于冰浴中冷却至0摄氏度。然后向其中加入2.0equiv的五氯化磷。在磁力搅拌下,尾借口用干燥管以及氮气保护。0摄氏度下搅拌5h,反应体系变成无色透明的溶液,然后将体系升温至100摄氏度下搅拌2h,进一步除去反应体系的氯化氢。之后对反应体系降温。用减压蒸馏的办法得到纯的目标产物。

[0107] 本发明对目标产物进行了核磁共振的氢谱和磷谱检测,结果如图4所示,图4为本发明实施例7中制备的单体的氢谱和磷谱图。图4中,(a)图为氢谱,(b)图为磷谱,由图4可知,得到的目标产物为3,5-二氯甲酰基苯基膦酰氯。

[0108] 将制得的3,5-二氯甲酰基苯基膦酰氯与均苯三甲酰氯共同作为酰氯单体与间苯二胺反应制备纳滤膜。其中酰氯单体的总质量体积浓度(g/ml)为0.06%,3,5-二氯甲酰基苯基膦酰氯与均苯三甲酰氯的浓度比为4:6。其余条件同实施例1。

[0109] 实施例8

[0110] 将实施例7制得的3,5-二氯甲酰基苯基膦酰氯与均苯三甲酰氯共同作为酰氯单体与间苯二胺反应制备纳滤膜。其中酰氯单体的总质量体积浓度(g/ml)为0.06%,3,5-二氯甲酰基苯基膦酰氯与均苯三甲酰氯的浓度比为6:4。其余条件同实施例1。

[0111] 实施例9

[0112] 将实施例7制得的3,5-二氯甲酰基苯基膦酰氯与均苯三甲酰氯共同作为酰氯单体与间苯二胺反应制备纳滤膜。其中酰氯单体的总质量体积浓度(g/ml)为0.06%,3,5-二氯甲酰基苯基膦酰氯与均苯三甲酰氯的浓度比为7:3。其余条件同实施例1。

[0113] 实施例10

[0114] 将实施例7制得的3,5-二氯甲酰基苯基膦酰氯与均苯三甲酰氯共同作为酰氯单体与间苯二胺反应制备纳滤膜。其中酰氯单体的总质量体积浓度(g/ml)为0.06%,3,5-二氯甲酰基苯基膦酰氯与均苯三甲酰氯的浓度比为8:2。其余条件同实施例1。

[0115] 比较例3

[0116] 将实施例7制得的3,5-二氯甲酰基苯基膦酰氯作为酰氯单体与间苯二胺反应,其中该单体的质量体积浓度(g/ml)为0.06%。其余条件同实施例1。

[0117] 本发明实施例7~10和比较例3的检测结果如表4所示,表4为本发明实施例7~10和比较例3的性能数据。

[0118] 表4本发明实施例7~10和比较例3的性能数据

	纯水通量 (L/m <sup>2</sup> h)	脱盐率 (%)	
		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl
[0119] 比较例 3	125.00	79.50	36.06
实施例 7	63.30	99.32	86.30
实施例 8	70.00	99.40	84.15
实施例 9	74.80	98.82	70.60
实施例 10	88.40	88.50	40.15

[0120] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人



员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

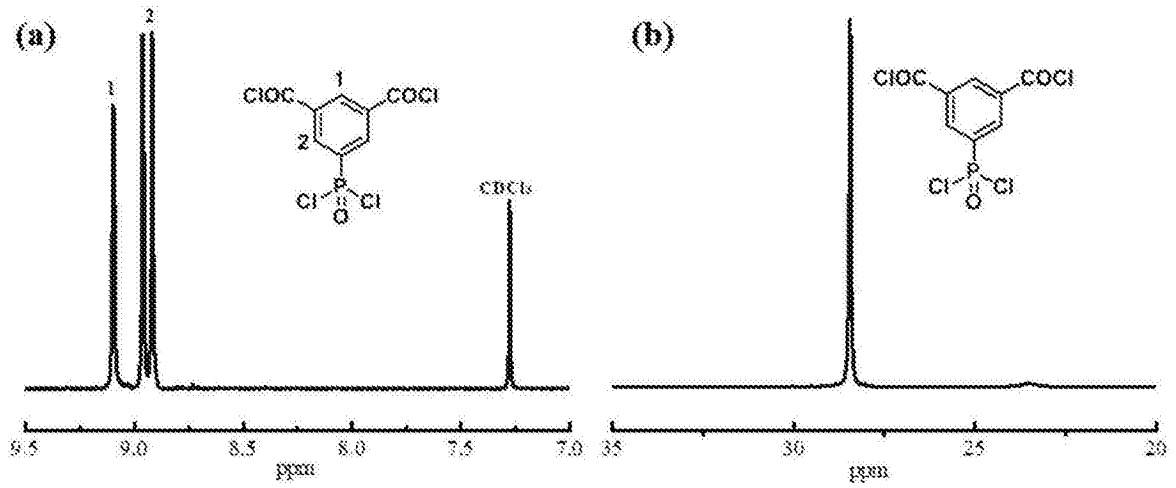


图1

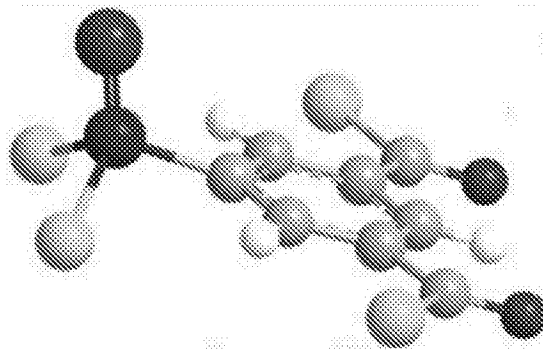


图2

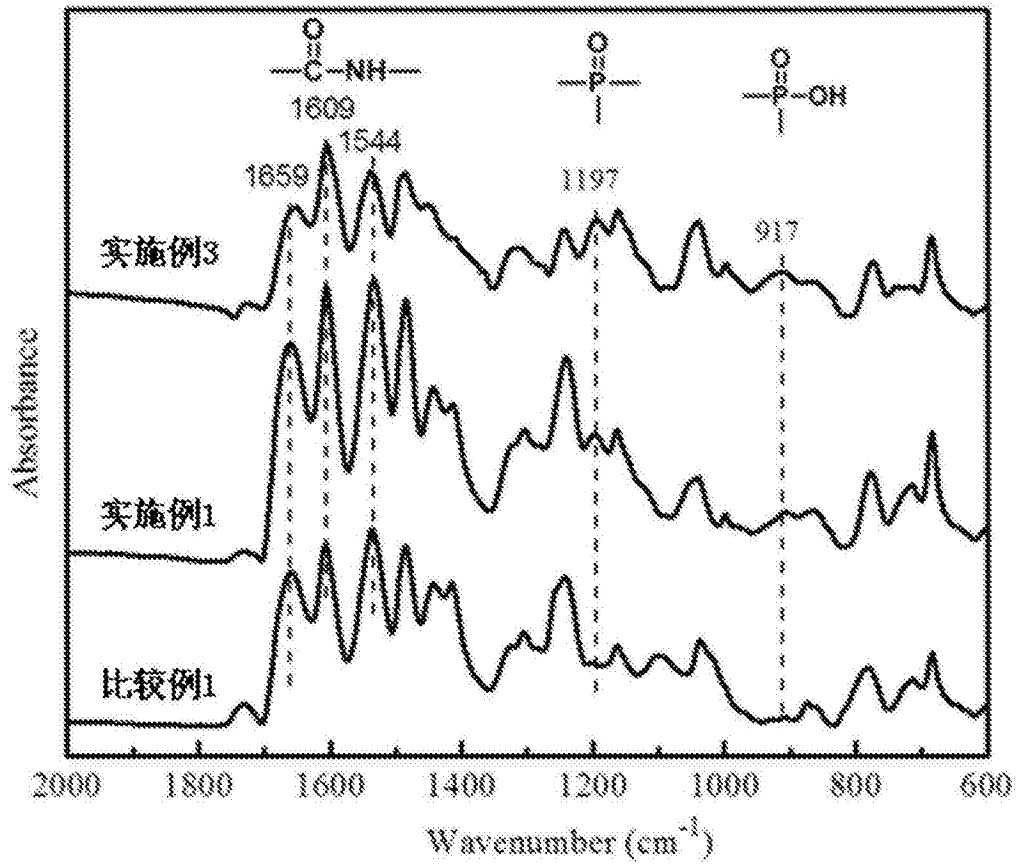


图3

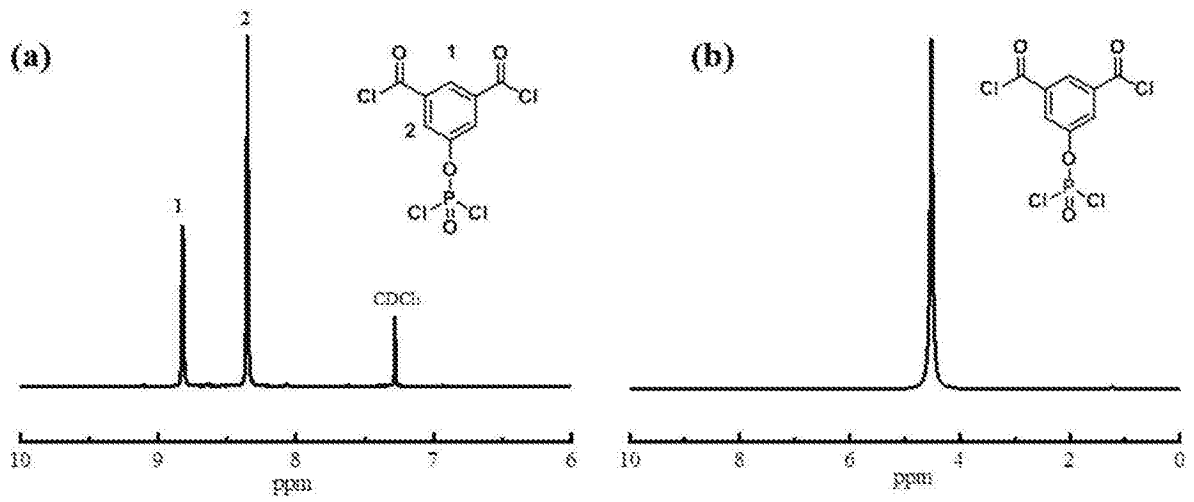


图4