

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103182253 A

(43) 申请公布日 2013.07.03

(21) 申请号 201110461177.8

(22) 申请日 2011.12.29

(30) 优先权数据

100149118 2011.12.28 TW

(71) 申请人 财团法人工业技术研究院

地址 中国台湾新竹县竹东镇中兴路四段
195 号

(72) 发明人 陈乃荣 张贵钱 郑淑蕙 蔡韦政

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理
有限公司 11006

代理人 徐金国

(51) Int. Cl.

B01D 69/12(2006.01)

B01D 71/00(2006.01)

B01D 67/00(2006.01)

C02F 1/44(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

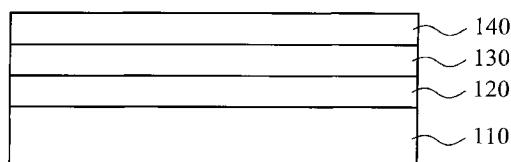
(54) 发明名称

脱盐过滤材料

(57) 摘要

本发明提供一种脱盐过滤材料，包括：一载体层；一纳米纤维层，形成于该载体层之上；一疏水层，形成于该纳米纤维层之上；以及一亲水层，形成于该疏水层之上。

100



1. 一种脱盐过滤材料，包括：

一载体层；

一纳米纤维层，形成于所述载体层之上；

一疏水层，形成于所述纳米纤维层之上；以及

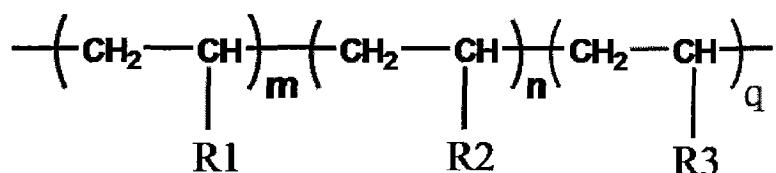
一亲水层，形成于所述疏水层之上。

2. 如权利要求 1 所述的脱盐过滤材料，其中所述载体层包括一或多层多孔性材料。

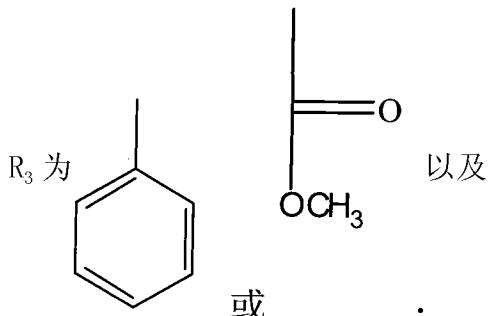
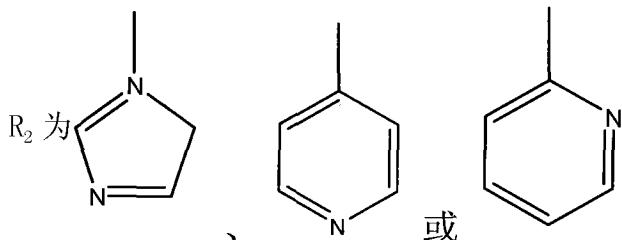
3. 如权利要求 2 所述的脱盐过滤材料，其中所述多孔性材料为纤维素酯、聚砜、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚醚酮、聚酯、聚酰亚胺、氯化聚氯乙烯或苯乙烯 - 丙烯腈共聚物。

4. 如权利要求 1 所述的脱盐过滤材料，其中所述纳米纤维层的材料为离子性高分子、聚乙二醇、聚丙烯腈、聚醚砜或聚偏氟乙烯。

5. 如权利要求 4 所述的脱盐过滤材料，其中所述离子性高分子具有下述化学式 (I) 的结构：



其中 R_1 为苯环磺酸基或烷链磺酸基；



m, n 与 q 为 $1 \sim 200$ 。

6. 如权利要求 1 所述的脱盐过滤材料，其中所述纳米纤维层的形成方法为溶液纺丝法或静电纺丝法。

7. 如权利要求 1 所述的脱盐过滤材料，其中所述疏水层的材料为聚丙烯、聚偏氟乙烯、聚二甲基硅氧烷或环氧树脂。

8. 如权利要求 1 所述的脱盐过滤材料，其中所述疏水层的形成方法为界面聚合法或涂布法。

9. 如权利要求 8 所述的脱盐过滤材料，其中所述界面聚合法利用单体进行聚合，单体包括胺基化合物与酰氯化合物。

10. 如权利要求 9 所述的脱盐过滤材料，其中所述胺基化合物为双二甲胺或间苯二胺。

11. 如权利要求 9 所述的脱盐过滤材料,其中所述酰氯化合物为苯三甲基酰氯或对苯二酰氯。
12. 如权利要求 8 所述的脱盐过滤材料,其中所述涂布法为旋转涂布、刷涂、刮刀涂布、喷洒式涂布、浸沾式涂布、狭缝模具涂布或印刷。
13. 如权利要求 1 所述的脱盐过滤材料,其中所述亲水层的材料为离子性高分子或聚乙烯醇。
14. 如权利要求 13 所述的脱盐过滤材料,其中所述离子性高分子还包括与交联剂交联,所述交联剂为环氧化物或卤烷化物。
15. 如权利要求 14 所述的脱盐过滤材料,其中所述聚乙烯醇还包括与交联剂交联,其中所述交联剂为戊二醇、马来酸或马来酸酐。

脱盐过滤材料

技术领域

[0001] 本发明是涉及一种脱盐过滤材料,且特别是涉及一种具有多层结构的脱盐过滤材料。

背景技术

[0002] 全世界各大厂积极开发各种应用于海水、工业用水及废水的脱盐过滤材料,除要能高效率处理水中盐类并希望降低操作压力,进而因低耗能可以降低净水处理成本。

[0003] 美国专利 US 5,464,538 提出一种过滤材料,通过乙烯单体经过交联反应制得具有高通量的过滤材料。

[0004] 美国专利 US 5,755,964 提出一种过滤材料,其利用胺类化合物处理逆渗透膜(Reverse Osmosis, RO) 表面,以增加 RO 膜的湿润性(wetting),以提高 RO 膜的通量。

[0005] 然而,已知的脱盐过滤材料主要为无孔隙高分子薄膜 (nonporous polymeric thin film),其需在高压条件下操作。

[0006] 因此,业界亟需提出一种脱盐过滤材料,此材料能低操作压力的条件下达到高脱盐过滤效果。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种能在低操作压力的条件下达到高脱盐过滤效果的脱盐过滤材料。

[0008] 本发明提供一种脱盐过滤材料,包括:一载体层;一纳米纤维层,形成于该载体层之上;一疏水层,形成于该纳米纤维层之上;以及一亲水层,形成于该疏水层之上。

[0009] 本发明的优点在于:与现有技术相比,本发明的脱盐过滤材料在施加压力很小时即可达到与 RO 膜相近的出水量以及高效的脱盐过滤效果。

[0010] 为让本发明的上述和其它目的、特征、和优点能更明显易懂,下文特举出较佳实施例,并配合所附图,作详细说明如下:

附图说明

[0011] 图 1 为本发明的脱盐过滤材料的剖面图;其中,主要元件符号说明:

[0012] 100 ~ 脱盐过滤材料 110 ~ 载体层

[0013] 120 ~ 纳米纤维层 130 ~ 疏水层

[0014] 140 ~ 亲水层。

具体实施方式

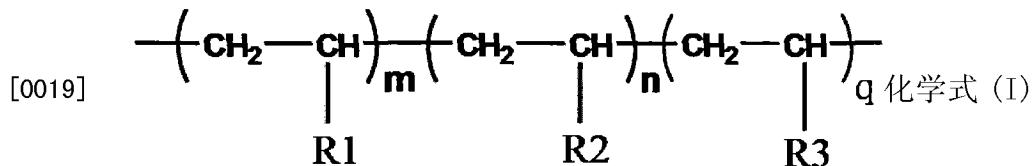
[0015] 请参见图 1,此图显示本发明脱盐过滤材料 100 的剖面图,其中于载体层 110 之上依序为纳米纤维层 120、疏水层 130 与亲水层 140。

[0016] 上述的载体层 110 包括一或多层多孔性材料所组成,其中多孔性材料为纤维素

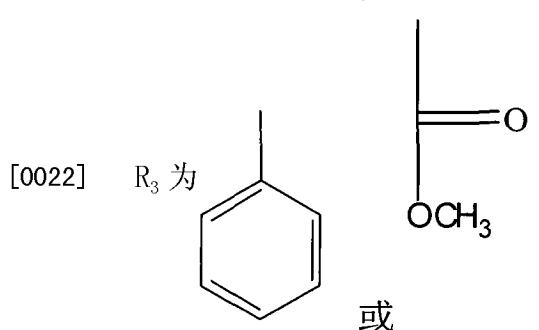
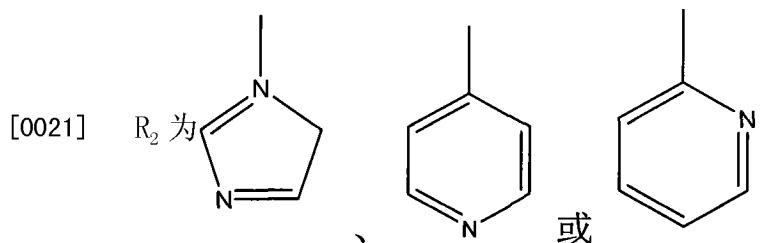
酯 (cellulose ester)、聚砜 (polysulfone)、聚丙烯腈 (polyacrylonitrile, PAN)、聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF)、聚醚酮 (polyetheretherketone, PEK)、聚酯 (polyester, PET)、聚酰亚胺 (polyimide, PI)、氯化聚氯乙烯 (chlorinated polyvinyl chloride, PVC) 或苯乙烯 - 丙烯腈共聚物 (styrene acrylnitrile, SAN) 等, 且载体层可自行合成或由市售取得, 此外, 该多孔性材料可以以无纺布、织布或开孔 (open pores) 材料的形式存在。

[0017] 上述的纳米纤维层 120 的材料为离子性高分子、聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA)、聚丙烯腈 (polyacrylonitrile, PAN)、聚醚砜 (Polyethersulfone, PES) 或聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF)。

[0018] 离子性高分子具有下述化学式 (I) 的结构:



[0020] 其中 R_1 为苯环磺酸基或烷链磺酸基;



[0023] 以及 m 、 n 与 q 为 $1 \sim 200$ 。离子性高分子的分子量 M_n 为约 5000 到 160000, 其中 m 、 n 与 q 为以 M_n 理论计算所得。

[0024] 纳米纤维层 120 的形成方法包括溶液纺丝法 (solution spinning) 或静电纺丝法 (electrospinning)。此外, 纳米纤维层 120 的纤维直径为约 20~600nm, 较佳为约 50~200nm。

[0025] 另外, 为了加强纳米纤维的机械强度, 另外可添加一交联剂与离子性高分子进行交联反应 (crosslinking reaction), 此交联剂可与离子性高分子中的亲水性官能基或疏水性官能基进行反应 (较佳与亲水性官能基反应), 以降低离子性高分子的溶解度 (solubility)。所述交联剂为酸酐 (acid anhydride)、环氧树脂 (epoxy)、异氰酸酯 (isocyanate)、胺基树酯 (甲醛与三聚氰胺、尿素或三聚氰二胺 (guanamine) 的反应物)、碳二亚胺 (carbodiimide)、乙烯亚胺 (aziridine) 或上述的衍生物。

[0026] 疏水层 130 包括疏水性材料, 例如聚丙烯 (polypropylene, PP)、聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF)、聚二甲基硅氧烷 (Poly-dimethylsiloxane, PDMS) 或环

氧树脂 (epoxy)。

[0027] 疏水层 130 的形成方法包括界面聚合法 (interfacial polymerization, IP) 或涂布方法 (coating)。疏水层 130 的厚度为约 50–1000nm, 较佳为约 100–300nm。界面聚合法 (IP) 是利用单体在两个不互溶的界面处进行聚合反应, 于反应界面形成致密的薄膜。

[0028] 于一实施例中, 疏水层 130 为聚酰胺膜, 其可通过胺基化合物与酰氯化合物两种单体反应而得, 反应步骤是先将胺基化合物溶于醇类与水中, 先形成水溶液, 将载体层 110/纳米纤维层 120 浸入水溶液中, 之后取出去除表面多余的水分, 再将纳米纤维层 120 浸入酰氯化合物的有机溶剂中, 以进行界面聚合反应, 而得到疏水层 130。

[0029] 在胺基化合物的水溶液中, 胺基化合物的添加量为占所述胺基化合物的水溶液的约 0.1–30 重量 %, 例如双二甲胺 (piperazine, PIP) 或间苯二胺 (M-phenylene diamine, MPD), 醇类例如甲醇、乙醇、异丙醇或正丁醇。

[0030] 在酰氯化合物的有机溶剂中, 酰氯化合物的添加量为占所述酰氯化合物的有机溶剂的约 0.1–1 重量 %, 例如苯三甲基酰氯 (trimesoyl chloride, TMC) 或对苯二酰氯 (telephthaloyl chloride, TPC)。有机溶剂例如正己烷 (hexane)、三氯三氟乙烷 (1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane)、戊烷 (pentane) 或庚烷 (heptane)。

[0031] 涂布法 (coating) 包括旋转涂布 (spin coating)、刷涂 (brush coating)、刮刀涂布 (knife coating)、喷洒式涂布 (spraying)、浸沾式涂布 (dip coating)、狭缝模具涂布 (slot die coating) 或印刷 (printing)。进行涂布法时, 疏水性材料占整体涂布液的含量为约 1–10 重量 %。

[0032] 亲水层 140 为离子性高分子或聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA)。为了加强亲水层 140 的机械强度, 可另外加入交联剂与亲水层交联, 离子性高分子可与交联剂交联 (所述交联剂例如环氧化物 (epoxy) 或卤烷化物 (alkyl halides), 添加量为占所述离子高分子的重量的约 10–30 重量 % 进行交联反应。聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 可与交联剂 (所述交联剂例如戊二醇 (propanediol)、马来酸 (Maleic acid) 或马来酸酐 (Maleic acid anhydrides), 添加量为占所述聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 的重量的约 1–10 重量 % 进行交联反应。

[0033] 已知脱盐过滤材料主要包括载体层、多孔层与表面活化层, 多孔层为直通孔结构 (孔隙大小约为 0.01 ~ 1 μm), 而表面活化层几乎是致密且无孔洞, 因此需要较高压力才能使水通过。

[0034] 须注意的是, 本发明的脱盐过滤材料为一复合层, 主要通过多层结构达到高通量与高脱盐效果, 其中最上层的亲水层 140 与水之间具有较高亲和力 (affinity), 且亲水层 140 具有离子特性, 可以与水中的盐类形成静电作用力, 而达到阻隔离子的效果。中间的疏水层 130 形成无阻力 (no resistance) 通道, 可以让水快速通过。而纳米纤维层 120 具有网状多孔性 (较传统多孔膜孔隙率较高), 可有效提升通量, 且通过纳米纤维层 120 与疏水层 130 之间的界面毛细驱动力, 以及疏水层 130 与亲水层 140 之间的界面毛细驱动力, 会加速扩散现象 (diffusion), 提供向下的作用力, 使水分子加速通过多层结构, 达到低压出水与增加通量的效果。

[0035] 已知的 RO 膜孔径非常小 (小于 1nm), 因此通常需要加压至 500psi, 甚至高达 1000psi 以上才能产水, 与 RO 膜相比, 本发明最大的优点在于施加压力很小, 即可达到与 RO

膜相近的出水量。将本发明的脱盐过滤材料进行脱盐测试，其过膜压力 (trans-membrane pressure, TMP) 小于 5kg/cm^2 ，且通量皆大于 5mL/hr ，脱盐效率可达约 95% ~ 99%。

[0036] 此外，本领域人士可依实际应用的需求，另外再加上其它惯用的透膜、半透膜或其它高分子膜于本发明的脱盐过滤材料上。

[0037] 综上所述，本发明的脱盐过滤材料包括多层结构，每一层结构具有特殊功效，以于低压的情况下，仍具有高通量，使得本发明的脱盐过滤材料能应用于脱盐制程、海水处理、超纯水处理、水质软化或贵重金属回收。

[0038] 【制备例】

[0039] 制备例 1 制作聚丙烯腈 (PAN) 纳米纤维

[0040] 取 30g 聚丙烯腈 (polyacrylonitrile, PAN) 高分子，溶于 200g N, N- 二甲基乙酰胺 (N, N-dimethyl acetamide, DMAc) 后，利用静电纺丝方法制备纳米纤维棉网：电压 39kV、总吐量 $1000\mu\text{L/min}$ 、空气压力 2.8kg/cm^2 、纺嘴到收料带距离 25cm，可制得纳米纤维直径为约 280nm~380nm、基重 $30 \sim 60\text{g/m}^2$ 的纳米纤维棉网。

[0041] 制备例 2 制备离子高分子纳米纤维 (离子高分子简称 poly E)

[0042] 取 10g 苯乙烯磺酸钠、40g 4- 乙烯基吡啶、7g 苯乙烯、50g 去离子水与 50g 异丙醇，置入反应瓶中，于氮气下加热至 70°C。取 0.2g 过硫酸钾 (KPS) 作为引发剂溶于 10mL 去离子水中后，注入反应瓶中后继续搅拌 3 小时，之后经由沉淀纯化步骤得到 50.1g 离子高分子 (poly E)，产率为 88%。

[0043] 之后，将离子高分子溶于 200g N, N- 二甲基乙酰胺 (N, N-dimethyl acetamide, DMAc) 后，利用静电纺丝方法制备纳米纤维棉网：电压 39kV、总吐量 $1200\mu\text{L/min}$ 、空气压力 5kg/cm^2 、纺嘴到收料带距离 20cm，可制得直径为约 70nm~120nm、棉网基重 $60 \sim 94\text{g/m}^2$ 的纳米纤维棉网。

[0044] 【实施例】

[0045] 实施例 1

[0046] 将制备例 1 的 PAN 纳米纤维 /PET 置于水相 (间苯二胺 (MPD) / 水 = 2/98 (w/w)) 中 3 分钟，取出后压吸，置于油相 (苯三甲基酰氯 (TMC) / 己烷 = 0.1/100 (w/w)) 中 30 秒，进入烘箱 70°C 10 分钟，以形成疏水层于纳米纤维层之上。

[0047] 之后，将制备例 2 的 PolyE 溶于乙醇溶液 (5wt%) 进行涂布在此复合材料，然后置于烘箱 70°C 20 分钟进行 30000ppm NaCl 脱盐测试。

[0048] 实施例 2

[0049] 将制备例 2 的 PolyE 溶于乙醇溶液 (5wt%) 涂布在 PolyE 纳米纤维 /PET 然后置于烘箱 70°C 20 分钟。

[0050] 之后，将此复合材料置于水相 (MPD/ 水 = 2/98 (w/w)) 中 3 分钟，取出后压吸，置于油相 (TMC/ 己烷 = 0.1/100 (w/w)) 中 30 秒，进入烘箱 70°C 10 分钟，进行 30000ppm NaCl 脱盐测试。经 GPC 测试，所得的 polyE 的 M_n 约 136784。

[0051] 实施例 3

[0052] 将制备例 2 的纳米纤维 /PET 置于水相 (MPD/ 水 = 2/98 (w/w)) 中 3 分钟，取出后压吸，置于油相 (TMC/ 己烷 = 0.1/100 (w/w)) 中 30 秒，进入烘箱 70°C 10 分钟，以形成疏水层。

[0053] 之后,将聚乙烯醇(PVA)溶于水溶液(5wt%)并加入0.1wt%戊二醛(glutaraldehyde,GA)涂布在此复合材料,然后置于烘箱70℃20分钟进行400ppm CaCl₂脱盐测试。

[0054] 实施例4

[0055] 将制备例2的纳米纤维/PET置于水相(双二甲胺(piperazine,PIP)/水=2/98(w/w))中3分钟,取出后压吸,置于油相(TMC/己烷=0.1/100(w/w))中30秒,进入烘箱70℃10分钟,以形成疏水层。

[0056] 之后,将制备例2的PolyE溶于乙醇溶液(5wt%)涂布在此复合材料,然后置于烘箱70℃20分钟进行30000ppm NaCl脱盐测试。

[0057] 实施例5

[0058] 将制备例2的纳米纤维/PET置于水相(PIP/水=2/98(w/w))中3分钟,取出后压吸,置于油相(TMC/己烷=0.1/100(w/w))中30秒,进入烘箱70℃10分钟,进行400ppm CaCl₂脱盐测试。

[0059] 实施例6

[0060] 将制备例2的纳米纤维/PET置于水相(MPD/水=2/98(w/w))中3分钟,取出后压吸,置于油相(TMC/己烷=0.1/100(w/w))中30秒,进入烘箱70℃10分钟,进行400ppm CaCl₂脱盐测试。

[0061] 实施例7

[0062] 将5%聚丙烯(Polypropylene)溶液涂布于制备例2的纳米纤维/PET上,置于烘箱70℃20分钟,以形成疏水层。

[0063] 之后,将制备例2离子高分子的乙醇溶液(5wt%)涂布于制备例2的纳米纤维/PET/PP上进入烘箱70℃10分钟,进行400ppm CaCl₂脱盐测试。

[0064] 实施例8

[0065] 将聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride,PVDF)溶于丙酮溶液(5wt%)喷洒式涂布(spraying)于制备例2的纳米纤维/PET上,置于烘箱70℃20分钟,以形成疏水层。

[0066] 之后,将制备例2离子高分子的乙醇溶液(5wt%)涂布于PVDF/制备例2的纳米纤维/PET上进入烘箱70℃10分钟,进行400ppm CaCl₂脱盐测试。

[0067] 实施例9

[0068] 将5wt%聚二甲基硅氧烷(Poly-dimethylsiloxane,PDMS)溶液涂布于制备例2的纳米纤维/PET上,置于烘箱70℃20分钟,以形成疏水层。

[0069] 之后,将制备例2离子高分子的乙醇溶液(5wt%)涂布于PDMS/制备例2的纳米纤维/PET上进入烘箱70℃10分钟,进行400ppm CaCl₂脱盐测试。

[0070] 实施例10

[0071] 将5wt%环氧树脂(epoxy)溶液并加入0.1%二次乙基三胺(Diethylene triamine,DETA)涂布于制备例2的纳米纤维/PET上,置于烘箱70℃20分钟,以形成疏水层。

[0072] 之后,将制备例2离子高分子的乙醇溶液(5wt%)涂布于环氧树脂/制备例2的纳米纤维/PET上进入烘箱70℃10分钟,进行400ppm CaCl₂脱盐测试。

[0073] 比较例1

[0074] 将 PES 多孔膜置于水相 (MPD/ 水 = 2/98 (w/w)) 中 3 分钟, 取出后压吸, 置于油相 (TMC/ 己烷 = 0.1/100 (w/w)) 中 30 秒, 进入烘箱 70℃ 10 分钟, 进行 30000ppm NaCl 脱盐测试。

[0075] 比较例 2

[0076] 将制备例 1 的 PAN 纳米纤维 /PET 置于水相 (MPD/ 水 = 2/98 (w/w)) 中 3 分钟, 取出后压吸, 置于油相 (TMC/ 己烷 = 0.1/100 (w/w)) 中 30 秒, 进入烘箱 70℃ 10 分钟, 进行 30000ppm NaCl 脱盐测试。

[0077] 比较例 3

[0078] 将 PVA 溶于水溶液 (5w%) 并加入 0.1wt% 戊二醛 (GA) 进行涂布在 PES 膜上, 然后置于烘箱 70℃ 20 分钟进行 30000ppm NaCl 脱盐测试。

[0079] 比较例 4

[0080] 将 5wt% 环氧树脂 (epoxy) 溶液并加入 0.1% 二次乙基三胺 (DETA) 进行涂布于 PES 膜上, 然后置于烘箱 70℃ 20 分钟进行 30000ppm NaCl 脱盐测试。

[0081] 比较例 5

[0082] 将 5wt% 硅树脂 (silicon resin) 溶液进行涂布于 PES 膜上, 然后置于烘箱 70℃ 20 分钟进行 30000ppm NaCl 脱盐测试。

[0083] 比较例 6

[0084] 比较例 6 的材料同于比较例 1, 差别在于比较例 6 进行 400ppm CaCl₂ 脱盐测试。

[0085] 表 1 显示实施例 1-10 与比较例 1-5 的脱盐效果。由表 1 可知, 本发明实施例 1-2 与 4 在过膜压力 (trans-membrane pressure, TMP) 小于 5kg/cm² 的情况下进行 NaCl 脱盐测试, 可达到 97-99% 的脱盐效果, 表示此材料未来有潜力应用于海水过滤, 实施例 3 与 5-10 进行 CaCl₂ 脱钙测试, 表示本发明的材料未来有潜力应用于水质软化处理。

[0086] 由表 1 得知, 在过膜压力 (trans-membrane pressure, TMP) 小于 5kg/cm² 的情况下, 比较例 1-5 无法达到任何的脱盐效果。由比较例 2 可知, 在缺乏最上层亲水层的情况下, 无法达到脱盐效果。

[0087] 表 1

[0088]

实 施 例	载 体 层	多 孔 层	纳 米 纤 维 层	疏 水 层	亲 水 层	通 量 (mL/hr)	除 盐 效 率 (%)	TMP (kg/cm ²)	CaCl ₂ (ppm)	NaCl (ppm)
1	PET	无	PAN	MPD/TMC	PolyE	6.5	97	5		30000
2	PET	无	PolyE	MPD/TMC	无	2.5	97	5		30000
3	PET	无	PolyE	MPD/TMC	PVA	5	99	5	400	
4	PET	无	PolyE	PIP/TMC	PolyE	8.7	97	5		30000
5	PET	无	PolyE	PIP/TMC	无	84	90	5	400	
6	PET	无	PolyE	MPD/TMC	无	33	97	5	400	
7	PET	无	PolyE	PP	PolyE	20	98	5	400	
8	PET	无	PolyE	PVDF	PolyE	5.3	98	5	400	
9	PET	无	PolyE	PDMS	PolyE	4.8	98	5	400	
10	PET	无	PolyE	Epoxy	PolyE	6.1	98	5	400	

[0089]

比 较 例	载 体 层	多 孔 层	纳 米 纤 维 层	疏 水 层	亲 水 层	通 量 (mL/hr)	除 盐 效 率 (%)	TMP (kg/cm ²)	CaCl ₂ (ppm)	NaCl (ppm)
1	PET	PES	无	MPD/TMC	无	×	×	5		30000
2	PET	无	PAN	MPD/TMC	无	×	×	5		30000
3	PET	PES	无	无	PVA	×	×	5		30000
4	PET	PES	无	Epoxy	无	×	×	5		30000
5	PET	PES	无	Silicon resin	无	×	×	5		30000
6	PET	PES	无	MPD/TMC	无	1.2	99	5	400	

[0090] × : 表示无法量测

[0091] 虽然本发明已以数个较佳实施例揭露如上，然其并非用以限定本发明，任何所属技术领域中具有通常知识者，在不脱离本发明的精神和范围内，当可作任意的更动与润饰，因此本发明的保护范围当视后附的权利要求书所界定的范围为准。

100

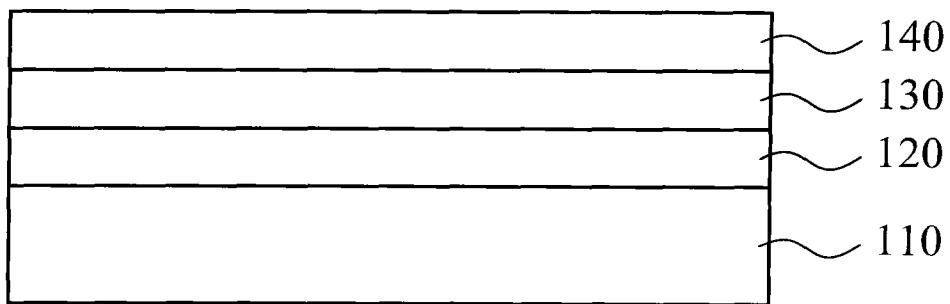


图 1