



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104607074 B

(45)授权公告日 2017.03.15

(21)申请号 201510015750.0

*B01D 69/12*(2006.01)

(22)申请日 2015.01.13

*B01D 69/02*(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

*B01D 67/00*(2006.01)

申请公布号 CN 104607074 A

审查员 徐习岭

(43)申请公布日 2015.05.13

(73)专利权人 广东工业大学

地址 510006 广东省广州市番禺区广州大学城外环西路100号

(72)发明人 孙大雷 方岩雄 陈水挟 张磊

(74)专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务所(普通合伙) 11350

代理人 汤东风

(51)Int.Cl.

*B01D 71/82*(2006.01)

*B01D 71/56*(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的制备方法。具体是通过系列偶氮苯光响应基团及羧基、磺酸基等亲水性功能基团的引入,合成兼具紫外光响应与亲水性能的偶氮型阴/阳离子聚酰胺功能自组装分子,然后通过静电自组装与层间原位光化学反应的集成与耦合,既将层层自组装技术与紫外光(UV)固化技术科学结合,制备出层数可控,层间共价键牢固交联,膜本体带电荷、机械强度高、脱盐率和水通量高、抗污染性能强的含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜。

1. 一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的制备方法,包括以下步骤:(1)对氨基偶氮苯衍生物的合成;(2)将第一步合成的对氨基偶氮苯衍生物加入带有羧基的功能高分子的有机溶剂中,并加入缩合剂和催化剂制得侧链型偶氮酰胺功能单体;(3)将第二步中合成的侧链型偶氮酰胺功能单体在偶氮单体催化-引发体系和有机溶剂条件下进行均聚,制得端基含 $\omega$ -卤素基团的偶氮酰胺均聚物的;(4)在第三步均聚物的合成体系中,加入甲基丙烯酸甲酯单体,制得偶氮苯&MMA嵌段共聚物;(5)将第三步制得的端基含 $\omega$ -卤素基团的偶氮酰胺均聚物进行亲核取代反应,制得侧链型阴离子和阳离子偶氮酰胺均聚物;(6)使用第四步中制得的偶氮苯&MMA嵌段共聚物作为原料制备自组装带电微孔基膜;(7)将第五步制得的侧链型阴离子和阳离子偶氮酰胺均聚物配制成溶液,与步骤六中制得的自组装带电微孔基膜进行反应,制得含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的合成。

2. 如权利要求1所述的一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(5)的具体方法为使 $\omega$ -卤素基团的偶氮酰胺均聚物的卤素基团与带有阴/阳功能团的化合物,发生亲核取代反应,分别引入阴/阳离子功能性基团于偶氮聚酰胺结构中,制备侧链型阴离子和阳离子偶氮酰胺均聚物。

3. 如权利要求1所述的一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(6)的具体方法为选取亲水性、稳定性及共聚性能均良好成膜物作为聚合单体M,同时引入亲水性带电功能单体,丙烯酸、乙烯醇、乙二醇、丙烯酰胺中一种作为聚合单体N,在引发剂和有机溶剂中,通过自由基溶液聚合的方法,合成基膜所需主体共聚物,单体配比(M:N)摩尔质量比为1:1~100:1,溶剂用量为单体总重1~100倍,引发剂用量为单体总重0.05%~2%,聚合温度为0~100℃,聚合时间为1h~24h,聚合反应结束后,加入步骤(4)中所得产物偶氮苯&MMA嵌段共聚物,并通过超声波振荡物理共混的方法,将其充分分散于上述聚合反应液中,制备浓度为5%~20wt%的主-客体掺杂体系共聚物铸膜液,然后将此铸膜液流延到10~80℃的玻璃支撑板上,用玻璃棒刮膜后将支撑板迅速放入去离子水中凝固成膜,膜的厚度控制在50~100 $\mu$ m,乙醇:去离子水:KOH重量配比为10~60:40~20:50~20,温度为20~50℃,超声清洗30min~2h,再用去离子水充分浸洗,氮气吹干备用,制得自组装所需带电微孔基膜。

4. 如权利要求1所述的一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(7)的具体方法为将步骤(5)中合成的侧链型阴离子和阳离子偶氮酰胺均聚物溶于去离子水中,配制成浓度为0.5~10mg/ml的溶液,再将步骤(6)中合成所得的带电微孔基膜在上述侧链型阳离子偶氮酰胺均聚物水溶液中浸泡2~60min自组装侧链型阳离子偶氮酰胺,取出用去离子水洗净,氮气吹干,再浸入产物侧链型阴离子偶氮酰胺均聚物水溶液2~60min,取出后洗净吹干,完成一次组装循环,重复以上操作,进行其他层的组装,得到初步自组装多层膜,上述组装过程于避光下进行,再将组装了4~60层偶氮酰胺膜在距离5~50cm处用25W的365nm汞灯,UV曝光10~60min,即得所述含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜。

5. 如权利要求2所述的一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的制备方法,其特征在于:所述的带阴/阳官能团化合物是指己二胺、壳聚糖(CHI)、十六烷基三甲基氯化铵、三乙基苄基氯化胺、对氨基苯磺酸钠、聚苯乙烯磺酸钠(PSS)、苯酚、丙烯酸或甲基丙烯酸。

6. 如权利要求3所述的一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的制备方法,其特征在于:步骤(6)中所述的聚合物单体M为丙烯腈、聚砜、聚纤维素、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯、聚醚酰亚

胺、磺化聚砜、聚醚砜、聚酰亚胺或聚N-乙基己内酰胺；所述的引发剂是指偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮二异庚腈、过氧化苯甲酰、或亚硫酸氢钠中一种。

7. 如权利要求3所述的一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的制备方法,其特征在于:步骤(6)中所述单体配比(M:N)为1:1~20:1,溶剂用量单体总重1~30倍,聚合反应温度0~50℃,乙醇:去离子水:KOH重量配比为10~30:40~20:50。

## 一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及反渗透膜制备领域,具体来说涉及一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的生产方法。

### 背景技术

[0002] 目前,国内外商品化通用反渗透(RO)膜多为含偶氮苯聚酰胺类复合膜,其制备主要采用多元胺和多元酰氯的界面聚合法,但其存在制备工艺复杂,成本较高,表皮层厚度不易控制,且环境污染严重等致命缺陷。因此,进一步开发及应用新型高性能反渗透复合膜,一直是科学界与工业界的研究热点。

[0003] 反渗透复合膜的性能与其超薄分离层的组分、结构与形态息息相关。因此,选择特色制膜材料和采用科学的成膜方法来制备其超薄分离层,将是获得高性能反渗透复合膜的关键突破口。

[0004] 层层自组装(layer-by-layer assembly, LbL)技术,尤其是动态层层自组装,是一种简单而实用的超薄多层膜构筑技术。它可以通过组装材料的设计、组装条件的优化等调控手段,较方便的实现在分子尺寸范围内对膜结构和功能的控制,又能够通过改变组分等方法实现不同功能的集成,同时还兼具操作方便、制备工艺及设备简单、原料来源广泛、环境污染小等优点,尤其是应用于分离膜的制备优势明显。膜的分离特征是由膜的孔径决定的,膜的通量与其皮层厚度密不可分。自组装膜则因为能有效控制超薄层的组成、结构及形态,从而较易实现分离膜孔径与厚度的有效、精确双重调控。另外,由于LbL技术所制备的分离膜,其膜本体带有电荷,根据优先吸附-毛细管流原理,其对细菌、病毒等有机物将具有良好的去除效果,从而能有效提高分离膜的抗污染性能,延长使用寿命。

[0005] 尽管如上所述,LbL技术应用于分离膜的制备具有无可比拟的优势,但目前的LbL技术主要基于静电吸引层层自组装,较弱的组装驱动力和不稳定的分子间相互作用,导致了组装膜的稳定性和强度欠佳。

[0006] 紫外光(UV)固化是近年发展起来的一种新型材料表面处理先进技术,它具有高效、节能、经济、环保、适应性广等优点,而被广泛应用于涂料、印刷、膜技术等行业。但在LbL技术中,尚没有应用,如何将两种技术结合,制备出高强度和稳定性的反渗透复合膜是目前需要攻克的一个难题。

### 发明内容

[0007] 本发明针对现有技术中的不足,及存在的技术难题,进行了科学的研究和探索,提供了一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的制备方法。

[0008] 本发明所述的一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的制备方法。通过重氮-偶合、酰胺化、自由基聚合工艺路线的设计与优化,将偶氮苯基团、酰胺基团与阴/阳离子亲水基团,分别引入功能自组装分子内,制备兼具紫外光响应与亲水功能的侧链型阴/阳离子偶氮苯聚酰胺层层自组装功能单体,并通过自由基溶液聚合及超声波振荡等物理共混方法的集

成,制备集成膜性、亲水性、力学性、稳定性与紫外光响应于一体的主-客体掺杂型共聚物微孔基膜。然后利用结合了紫外光固化后处理的改进动态层层自组装技术,制备层数可控,层间共价键牢固交联,膜本体带电荷的低污染、高强度、高稳定性的新型含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜。

[0009] 具体的制备方法为:

[0010] 一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的制备方法,包括以下步骤:

[0011] (1) 对氨基偶氮苯衍生物(A)的合成

[0012] 选取苯胺衍生物,将其溶解于水中,其在水溶液中的质量百分比浓度为1%~50%;待上述苯胺衍生物完全溶解于水中后,向该水溶液中加入与取代芳香伯胺摩尔质量比为1.0~1.5的亚硝酸钠,搅拌溶解,制备混合液;将上述混合液缓慢倒入质量百分比浓度为1%~20%的HCl溶液中,所述HCl溶液温度为0~5℃,与取代芳香伯胺摩尔比为1.0~5.0,反应后,用淀粉-碘化钾试纸检验反应是否完全,用重量浓度为1%~20%的尿素水溶液除去反应中多余的亚硝酸;将上述反应液过滤,得到的滤液即为重氮盐水溶液,冷却放置。

[0013] 将苯胺衍生物中的一种,溶解于水中,其在水溶液中的重量浓度为1%~50%;向上述苯胺衍生物溶解液中加入占该溶解液重量0.05%~5%的HCl,剧烈搅拌,反应温度为0~60℃,制备混合液;缓慢将上述混合液加入①中所述的冷却的重氮盐水溶液中,得反应产物对氨基偶氮苯衍生物,待对氨基偶氮苯衍生物完全析出,经过滤、重结晶、并依次用饱和氯化钠溶液、乙醇溶液、去离子水洗涤、然后于真空箱中干燥,即得所述产物对氨基偶氮苯衍生物A。

[0014] 所述苯胺衍生物,可以为邻/对甲苯胺、乙酰基苯胺、对/邻硝基苯胺、邻/对羧基苯胺、邻/对磺基苯胺,取代芳香族伯胺中一种,优选为,取代芳香族伯胺。

[0015] (2) 侧链型偶氮酰胺功能单体(B)的合成

[0016] 选取带有羧基(-COOH)的功能高分子,将其溶解在有机溶剂内,如环己酮、苯甲醚、四氢呋喃、乙腈、二甲基亚砜(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMA)、二氯甲烷(DCM)、二氧六环或二乙二醇二甲醚中,其在有机溶液中的重量浓度为5%~50%,待上述功能高分子完全溶解后,再依次按其羧基摩尔质量比为0.5~20加入步骤(1)中所得产物A,按其羧基摩尔质量比1~30加入缩合剂,加入与羧基摩尔比为0.01~10的催化剂,反应温度为0~100℃,反应时间为1~24h,通过缩合酰化反应,制备侧链型偶氮酰胺功能单体,即为产物B。

[0017] 所述带有羧基(-COOH)的功能高分子可以为甲基丙烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、对硝基苯甲酸、苯甲酸、或 $\alpha$ -羟基乙酸中的一种。

[0018] 所述的有机溶剂可以为有机溶剂,如环己酮、苯甲醚、四氢呋喃、乙腈、二甲基亚砜(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMA)、二氯甲烷(DCM)、二氧六环或二乙二醇二甲醚中的一种。

[0019] 所述缩合剂可以为1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺(EDCI),二异丙基碳二亚胺(DIC)、0-(7-氮杂苯并三氮唑-1-基)-二(二甲氨基)碳鎓六氟磷酸盐(HATU)或0-(苯并三氮唑-1-基)-二(二甲氨基)碳鎓六氟磷酸盐(HBTU)等,中的一种或多种混合。

[0020] 所述催化剂如可以为N-二异丙基乙胺(DIEA)、三乙醇胺(TEA)、1-羟基苯并三唑(HOBT)、4-N,N-二甲基吡啶(DMAP)或1-羟基苯并三唑(HOBT)等。

[0021] (3)端基含 $\omega$ -卤素基团的偶氮酰胺均聚物(C)的合成

[0022] 在微波辐射(MI)条件下,采用活性/可控的原子转移自由基聚合(ATRP)技术,在偶氮单体B/催化-引发体系和有机溶剂中,对上述产物B进行均聚反应其中反应10min~2h,微波辐射功率为300W~900W。偶氮单体B/催化-引发体系配比优选10~60/0.5~10/0.5~10/0.5~10。合成所得的系列端基含 $\omega$ -卤素基团的偶氮酰胺均聚物即为产物C。

[0023] 所述的偶氮单体B/催化-引发体系可以为如2-溴异丁酸乙酯(2-EbiB)/CuBr/五甲基二乙基三胺(PMDETA),对氯甲基苯甲酸(CMBA)/CuCl/2,2'-联吡啶(bpy),5-氯甲基-2-羟基苯甲醛(CMHB)/CuBr/4,4'-二-特丁基-2,2'-联吡啶(dTbpy)、2-碘-2,3-二甲基丁烷/CuI/4,4'-二-正庚基-2,2'-联吡啶(dHbpy)或对甲苯磺酰氯/CuCl/4,4'-二(5-壬基)-2,2'-联吡啶(dNbpy)等。

[0024] 所述的有机溶剂可以为如四氢呋喃、乙腈、二甲基亚砷(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMA)、二氯甲烷(DCM)、二氧六环或二乙二醇二甲醚等。

[0025] (4)偶氮苯& MMA嵌段共聚物(D)的合成

[0026] 在上述偶氮酰胺均聚物合成体系中,加入成膜性能良好的柔性单体甲基丙烯酸甲酯(MMA),其中偶氮酰胺单体与MMA摩尔质量比为1:1~1:10,其余与(3)中所述一致,合成偶氮苯& MMA嵌段共聚物即为产物D。

[0027] (5)链型阴/阳离子偶氮酰胺均聚物(E)的合成

[0028] 在 $\omega$ -卤素基团的偶氮酰胺均聚物的合成基础上,利用其卤素基团与系列带有阴/阳功能团的化合物,发生亲核取代反应,分别引入阴/阳离子功能性基团于偶氮聚酰胺结构中,制备侧链型阴/阳离子偶氮酰胺均聚物,即为产物E。

[0029] 所述的带阴/阳官能团化合物可以为己二胺、壳聚糖(CHI)、十六烷基三甲基氯化铵、三乙基苄基氯化胺、对氨基苯磺酸钠、聚苯乙烯磺酸钠(PSS)、苯酚、丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0030] (6)自组装带电微孔基膜(F)的合成

[0031] 选取亲水性、稳定性及共聚性能均良好成膜物作为聚合单体M,同时引入亲水性带电功能单体,优选丙烯酸(AA)、乙烯醇、乙二醇、丙烯酰胺等中一种作为聚合单体N、在引发剂,和有机溶剂中,通过自由基溶液聚合的方法,合成基膜所需主体共聚物,单体配比(M:N)摩尔质量比为1:1~100:1,溶剂用量为单体总重1~100倍,引发剂用量为单体总重0.05%~2%,聚合温度为0~100℃,聚合时间为1h~24h,聚合反应结束后,加入步骤(4)中所述产物D,并通过超声波振荡等物理共混的方法,将其充分分散于上述聚合反应液中,制备浓度为5%~20wt%的主-客体掺杂体系共聚物铸膜液,然后将此铸膜液流延到10~80℃的玻璃支撑板上,用玻璃棒刮膜后将支撑板迅速放入去离子水中凝固成膜,膜的厚度控制在50~100 $\mu$ m,乙醇:去离子水:KOH重量配比为10~60:40~20:50~20,温度为20~50℃,超声清洗30min~2h,再用去离子水充分浸洗,氮气吹干备用,作为自组装所需带电微孔基膜,即为产物F。

[0032] 所述引发剂可以为如偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮二异庚腈、过氧化苯甲酰、或亚硫酸氢钠等。

[0033] 所述有机溶剂可以为如环己酮、苯甲醚、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMA)、二氯甲烷(DCM)、二氧六环或二乙二醇二甲醚等。

[0034] 进一步的,所述单体配比(M:N)为1:1~20:1,溶剂用量优选单体总重1~30倍,聚合反应温度优选0~50℃,乙醇:去离子水:KOH重量配比为10~30:40~20:50。

[0035] (7)含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜(G)的合成

[0036] 将步骤(5)中合成所得侧链型阴/阳离子偶氮酰胺均聚物E溶于去离子水中,配制成浓度为0.5~10mg/ml的溶液。再将步骤(6)中合成所得的带电微孔基膜F在上述产物E(侧链型阳离子偶氮酰胺均聚物)水溶液中浸泡2~60min来自组装侧链型阳离子偶氮酰胺,取出用去离子水洗净,氮气吹干,再浸入产物E(侧链型阴离子偶氮酰胺均聚物水溶液)2~60min,取出后洗净吹干,完成一次组装循环,重复以上操作,得到自组装多层膜。

[0037] 整个自组装过程于避光下进行。再将组装了4~60层偶氮酰胺膜在距离5~50cm处用25W的汞灯(365nm),UV曝光10~60min,曝光完毕后膜层颜色加深。即为自组装含偶氮苯反渗透复合膜G。

[0038] 本发明的有益效果为:本发明所述的方法将层层自主装技术与紫外光(UV)固化技术科学结合,制备出层数可控,层间共价键牢固交联,膜本体带电荷的制备了机械强度高、脱盐率和水通量高、抗污染性能强的含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜。

## 具体实施方式

[0039] 下面通过具体的实施例对本发明进行详细说明,但这些例举性实施方式的用途和目的仅用来例举本发明,并非对本发明的实际保护范围构成任何形式的任何限定,更非将本发明的保护范围局限于此。

[0040] 实施例1

[0041] 一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的生产方法,包括以下步骤:

[0042] (1)对氨基偶氮苯衍生物(A)的合成

[0043] 取5.5g(0.04mol)对硝基苯胺,加16g(0.16mol)浓HCl和20gH<sub>2</sub>O,搅拌下加热溶解,然后用冰水浴冷却,使析出盐酸盐的细小晶体。另取3.3g(0.048mol)亚硝酸钠,加18gH<sub>2</sub>O配成溶液,快速滴加到上述盐酸盐中,剧烈搅拌下反应30min。用淀粉-碘化钾试纸检验反应是否完全,用尿素除去反应中生成的多余的亚硝酸。将反应液过滤,得到澄清的黄色滤液即为对硝基苯胺的重氮盐水溶液。

[0044] 取8.3g(0.048mol)对氨基苯磺酸和1.0g(0.01mol)浓盐酸,加30gH<sub>2</sub>O搅拌溶解,置冰浴中冷却,搅拌下将上述重氮盐溶液慢慢滴入,滴加完毕继续搅拌60min。分三批加入乙酸钠,每次加4.0g,每隔30min加一次。此时溶液中有大量固体析出。继续保持在低于5℃下搅拌反应5小时左右。将反应液抽滤,并依次用饱和氯化钠溶液、乙醇溶液、去离子水洗涤、然后于真空箱中干燥,得到的固体粉末即为对氨基偶氮硝基苯(A1)。

[0045] (2)侧链型偶氮酰胺功能单体(B)的合成

[0046] 向150ml圆底烧瓶中依次加入取3.4g(0.04mol)甲基丙烯酸,9.7g(0.04mol)步骤(1)中所得产物A1,70g(1.0mol)N,N-二甲基甲酰胺(DMF),于50℃下搅拌溶解后,再依次加入催化剂12g(0.08mol)三乙醇胺(TEA),分四批加入缩合剂1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺(EDCI),每次加2.0g,每隔30min加一次。投料完毕,继续保持在50℃下搅拌反应40min左右。反应结束后,在30ml甲醇中沉淀析出聚合物、再将反应液抽滤,大量去离子水洗涤、真空干燥。得到的固体粉末即为甲基丙烯酸酰胺偶氮硝基苯(B1)。

[0047] (3)端基含 $\omega$ -卤素基团的偶氮酰胺均聚物(C)的合成

[0048] 依次称取31.1g(0.1mol)步骤(2)中所述偶氮单体B<sub>1</sub>,3.9g(0.02mol) 2-溴异丁酸乙酯(2-EbiB)/ 2.9g(0.02mol)CuBr/ 3.5g(0.02mol)五甲基二乙基三胺(PMDETA)催化-引发剂于带有回流装置的500ml两口圆底烧瓶中,并加入50ml环己酮作溶剂,加入磁力搅拌子充分搅拌后,放入装有四氯化碳的反应器中,并在真空下反复充-抽氮气4~6次除净烧瓶中的氧气并充氮气保护后将烧瓶口封好,调节微波炉功率在450W不变,辐照加热使四氯化碳回流(b.p. 76.8°C),连续辐照30min,迅速取出两口烧瓶置冰箱中冷却。然后加50mlTHF稀释聚合液,用150~200ml的甲醇作沉析剂将聚合物沉析出来,过程中按体积比1/100(v/v)加盐酸除铜。抽滤并用大量甲醇洗涤滤饼,真空干燥即得到端基含 $\omega$ -卤素基团偶氮酰胺均聚物(C<sub>1</sub>)。

[0049] (4)偶氮苯& MMA嵌段共聚物(D)的合成

[0050] 按上述步骤(3)中所述,分别称取5.0g(0.05mol)甲基丙烯酸甲酯(MMA)和15.6g(0.05mol)步骤(2)中所述偶氮单体B<sub>1</sub>,替换(3)中所述31.1g(0.1mol)步骤(2)中所述偶氮单体B<sub>1</sub>,其余按步骤(3)中所述一致,合成偶氮苯& MMA嵌段共聚物即为产物D<sub>1</sub>。

[0051] (5)链型阴/阳离子偶氮酰胺均聚物(E)的合成

[0052] 利用端基含 $\omega$ -卤素基团偶氮酰胺均聚物(C<sub>1</sub>)中,卤素基团与特定官能团的亲核取代反应,引入阴/阳离子于偶氮酰胺结构中。

[0053] a阴离子偶氮酰胺均聚物(E)的合成

[0054] 向带有回流冷凝与搅拌装置的500ml三口烧瓶中依次加入40g苯酚,步骤(3)中合成所得产物C<sub>1</sub> 78.2g,溶剂丙酮150~200ml,并充分搅拌均匀,然后在真空下反复充-抽氮气4~6次除净烧瓶中的氧气,并充氮气保护后将烧瓶口封好,置于80°C油浴中加热回流反应,反应12h后,拆下反应装置,瓶内溶液静置,得上层淡黄色溶液,然后将其进行减压蒸馏,控制真空度为-0.09MPa,蒸馏温度 $\leq 65^\circ\text{C}$ ,将多余的苯酚及溶剂丙酮依次蒸出,剩余即为阴离子偶氮酰胺均聚物(E<sub>1a</sub>)。

[0055] b阳离子偶氮酰胺均聚物(E)的合成

[0056] 按上述阴离子偶氮酰胺均聚物(E<sub>1a</sub>)的合成所述,用25g己二胺替换40g苯酚,其余不变,合成阳离子偶氮酰胺均聚物(E<sub>1b</sub>)。

[0057] (6)自组装带电微孔基膜(F)的合成

[0058] 向带有搅拌、回流装置的500ml四口圆底烧瓶中,依次分别加入5.5ml丙烯酸(AA)、47.4ml丙烯腈(AN),233ml二甲基亚砜(DMSO),并充分搅拌均匀后,置于30°C油浴中恒温3h,然后在真空下反复充-抽氮气4~6次除净烧瓶中的氧气,加入0.3284g偶氮二异丁腈(AIBN),并充氮气保护后将烧瓶口封好,然后于1h内升温至60°C。继续保持60°C反应10~11h后,停止反应。然后称取20g步骤(4)中合成所得产物D<sub>1</sub>,加入上述聚合反应液中,并通过超声波振荡等物理共混的方法,将产物D充分分散于上述聚合反应液中,制备主-客体掺杂体系共聚物(P(AN-co-AA)-偶氮苯& MMA)的铸膜液,将铸膜液流延到50°C的玻璃支撑板上,用玻璃棒刮膜后,将支撑板迅速放入去离子水中凝固成膜,膜的厚度用固定于支撑板上已知厚度的聚酯薄膜(100微米)进行控制,然后置于温度30°C,按30:60:10重量配比的乙醇:去离子水:KOH混合液中,超声清洗40min,再用大量去离子水充分浸洗,氮气吹干备用,作为自组装所需带电微孔基膜,即为产物F<sub>1</sub>。



[0059] (7) 含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜(G)的合成

[0060] 将步骤(5)中合成所得侧链型阴/阳离子偶氮酰胺均聚物E<sub>1a/1b</sub>分别溶于去离子水中,配制成浓度为10mg/ml的溶液。再将步骤(6)中合成所得的带电微孔基膜F<sub>1</sub>在上述E<sub>1b</sub>(侧链型阳离子偶氮酰胺均聚物)水溶液中浸泡30min来自组装侧链型阳离子偶氮酰胺,取出用去离子水洗净,氮气吹干,再浸入E<sub>1a</sub>(侧链型阴离子偶氮酰胺均聚物)水溶液30min,取出后洗净吹干,完成一次组装循环,重复以上操作20次,得到组装了20层偶氮酰胺复合膜。然后再将其放在距5W的汞灯(365nm)20cm处,UV曝光50min,曝光完毕后膜层颜色加深。即为层层自组装反渗透复合膜。

[0061] 测定方法:测定接触角为210°。此复合膜(G<sub>1</sub>)在2000ppmNaCl溶液,25℃,pH为7.5,压力为225psi条件下,对NaCl的截留率99.7%,水通量为1.00m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.day。经1000ppmNaCl水溶液浸泡处理10h后,其对NaCl的截留率仍然高达95.2%。同时,对其进行长时间耐污染性实验,在225psi压力、温度25℃、pH7.0~7.5的含氯化钠500ppm和50ppm牛奶的水溶液的条件下连续运行2000小时,所得结果见表1。

[0062] 实施例2

[0063] 一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的生产方法,包括以下步骤:

[0064] (1)对氨基偶氮苯衍生物(A)的合成

[0065] 将实施例1步骤(1)中5.5g(0.04mol)对硝基苯胺替换为9.2g(0.04mol)对氨基苯磺酸钠,其余同实施例1。所得产物即为对氨基偶氮磺酸基苯(A<sub>2</sub>)。

[0066] (2)侧链型偶氮酰胺功能单体(B)的合成

[0067] 将实施例1步骤(2)中9.7g(0.04mol)产物A<sub>1</sub>,替换为13.5g(0.04mol)产物A<sub>2</sub>,其余同实施例1。所得产物即为甲基丙烯酰胺偶氮磺酸基苯(B<sub>2</sub>)。

[0068] (3)端基含 $\omega$ -卤素基团的偶氮酰胺均聚物(C)的合成

[0069] 将实施例1步骤(3)中31.1g(0.1mol)产物B<sub>1</sub>,替换为40.5g(0.1mol)产物B<sub>2</sub>,其余同实施例1。所得产物即为端基含 $\omega$ -卤素基团偶氮酰胺均聚物(C<sub>2</sub>)。

[0070] 余下步骤同实施例1。

[0071] 测定方法:测定其接触角为20°。其它同实施例1相同,所得结果见表1。

[0072] 实施例3

[0073] 一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的生产方法,包括以下步骤:

[0074] (1)对氨基偶氮苯衍生物(A)的合成

[0075] 将实施例1步骤(1)中对硝基苯胺替换为对氨基苯甲酸,其余同实施例1。得到的产物即为对氨基偶氮羧基苯(A<sub>3</sub>)。

[0076] (2)侧链型偶氮酰胺功能单体(B)的合成

[0077] 同实施例1。所得产物即为甲基丙烯酰胺偶氮羧基苯(B<sub>3</sub>)。

[0078] (3)端基含 $\omega$ -卤素基团的偶氮酰胺均聚物(C)的合成

[0079] 同实施例1。所得产物即为端基含 $\omega$ -卤素基团偶氮酰胺均聚物(C<sub>3</sub>)。

[0080] (4)偶氮苯& MMA嵌段共聚物(D)的合成

[0081] 同实施例1。

[0082] (5)链型阴/阳离子偶氮酰胺均聚物(E)的合成

[0083] 将实施例1中的40g苯酚替换为92g对氨基苯磺酸钠,其余同实施例1。

- [0084] (6) 自组装带电微孔基膜(F)的合成
- [0085] 同实施例1。
- [0086] (7) 含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜(G)的合成
- [0087] 同实施例1。
- [0088] 测定法方:测定其接触角为 $26^{\circ}$ 。其它同实施例1相同,所得结果见表1。
- [0089] 实施例4:
- [0090] 一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的生产方法,包括以下步骤:
- [0091] (1) 对氨基偶氮苯衍生物(A)的合成
- [0092] 将实施例2步骤(1)中8.3g(0.048mol)对氨基苯磺酸替换为8.0g(0.048mol)N-(2-羟乙基)-N-乙基苯胺,其余同实施例2。得到的产物即为对氨基偶氮磺酸基苯(A<sub>4</sub>)。
- [0093] (2) 侧链型偶氮酰胺功能单体(B)的合成
- [0094] 将实施例1步骤(2)中3.4g(0.04mol)甲基丙烯酸,替换为6.7g(0.04mol)对硝基苯甲酸。所得产物即为对硝基苯酰胺偶氮羧基苯(B<sub>4</sub>)。
- [0095] (3) 端基含 $\omega$ -卤素基团的偶氮酰胺均聚物(C)的合成
- [0096] 将实施例1步骤(3)中31.1g(0.1mol)产物B<sub>1</sub>,替换为39.3g(0.1mol)产物B<sub>4</sub>,其余同实施例1。所得产物即为端基含 $\omega$ -卤素基团偶氮酰胺均聚物(C<sub>4</sub>)。
- [0097] 其余同实施例3。
- [0098] 测定法方:测定其接触角为 $30^{\circ}$ 。其它同实施例1相同,所得结果见表1。
- [0099] 实施例5:
- [0100] 一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的生产方法,包括以下步骤:
- [0101] (1) 对氨基偶氮苯衍生物(A)的合成
- [0102] 同实施例1。
- [0103] (2) 侧链型偶氮酰胺功能单体(B)的合成
- [0104] 将实施例1步骤(2)中3.4g(0.04mol)甲基丙烯酸,替换为2.9g(0.04mol)丙烯酸。其余同实施例1。所得产物即为丙烯酰胺偶氮羧基苯(B<sub>5</sub>)。
- [0105] (3) 端基含 $\omega$ -卤素基团的偶氮酰胺均聚物(C)的合成
- [0106] 同实施例2。所得产物即为端基含 $\omega$ -卤素基团偶氮酰胺均聚物(C<sub>5</sub>)。
- [0107] (4) 偶氮苯& MMA嵌段共聚物(D)的合成
- [0108] 同实施例1。
- [0109] (5) 链型阴/阳离子偶氮酰胺均聚物(E)的合成
- [0110] 将实施例1中的25g己二胺替换为35g壳聚糖,其余同实施例1。
- [0111] (6) 自组装带电微孔基膜(F)的合成
- [0112] 同实施例1。
- [0113] (7) 含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜(G)的合成
- [0114] 同实施例1。
- [0115] 测定方法:测定其接触角为 $28^{\circ}$ 。其它同实施例1相同,所得结果见表1。
- [0116] 实施例6:
- [0117] 一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的生产方法,包括以下步骤:
- [0118] (1) 对氨基偶氮苯衍生物(A)的合成

- [0119] 将实施例1步骤(1)中5.5g(0.04mol)对硝基苯胺替换为4.3g(0.04mol)对甲苯胺,其余同实施例1。所得产物即为对氨基偶氮甲苯(A<sub>6</sub>)。
- [0120] (2)侧链型偶氮酰胺功能单体(B)的合成
- [0121] 同实施例4。
- [0122] (3)端基含 $\omega$ -卤素基团的偶氮酰胺均聚物(C)的合成
- [0123] 同实施例4。
- [0124] (4)偶氮苯& MMA嵌段共聚物(D)的合成
- [0125] 同实施例1。
- [0126] (5)链型阴/阳离子偶氮酰胺均聚物(E)的合成
- [0127] 同实施例5。
- [0128] (6)自组装带电微孔基膜(F)的合成
- [0129] 同实施例1。
- [0130] (7)含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜(G)的合成
- [0131] 同实施例1。
- [0132] 测定方法:测定其接触角为22°。测试条件同实施例1,所得结果见表1。
- [0133] 实施例7
- [0134] 一种含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜的生产方法,包括以下步骤:
- [0135] (1)对氨基偶氮苯衍生物(A)的合成
- [0136] 同实施例2。
- [0137] (2)侧链型偶氮酰胺功能单体(B)的合成
- [0138] 同实施例2。
- [0139] (3)端基含 $\omega$ -卤素基团的偶氮酰胺均聚物(C)的合成
- [0140] 同实施例2。
- [0141] (4)偶氮苯& MMA嵌段共聚物(D)的合成
- [0142] 同实施例1。
- [0143] (5)链型阴/阳离子偶氮酰胺均聚物(E)的合成
- [0144] 将实施例1中的40g苯酚替换为92g对氨基苯磺酸钠,25g己二胺替换为35g壳聚糖,其余同实施例1。
- [0145] (6)自组装带电微孔基膜(F)的合成
- [0146] 同实施例1。
- [0147] (7)含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜(G)的合成
- [0148] 同实施例1。
- [0149] 测定方法:测定其接触角为20°。其它同实施例1,所得结果如表1。
- [0150] 表1

[0151]

实施例	截留 (%)	水通量 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$	经 1000ppmNaClO 水溶液浸透处 理 10h 后		1000 小时		2000 小时	
			截留 (%)	水通量 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$	截留 (%)	水通量 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$	截留 (%)	水通量 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$
实施例 1	99.6	1.00	95.2	1.2	96.2	0.98	95.4	1.1
实施例 2	99.7	0.92	97.2	0.9	97.1	0.92	96.5	0.98
实施例 3	99.6	0.98	96.5	1.0	96.8	0.95	95.1	1.1
实施例 4	99.3	0.99	94.1	1.2	95.9	1.0	94.3	1.1
实施例 5	98.7	1.09	94.6	1.1	96.1	0.91	94.8	0.98
实施例 6	99.2	0.95	93.7	1.3	96.7	0.94	95.4	1.0
实施例 7	98.9	1.13	97.4	0.9	97.2	0.91	96.6	0.97

[0152] 从表1中可以得出,通过本发明所述方法制备的含偶氮苯反渗透复合膜,具有明显的对盐的截留率、水通量、耐氯性及抗污染的性能。

[0153] 综上,本发明所述的方法,将层层自主装技术与紫外光(UV)固化技术科学结合,制备出层数可控,层间共价键牢固交联,膜本体带电荷的低污染、高强度、高稳定性的新型含偶氮苯聚酰胺反渗透复合膜。

[0154] 除上述实施案例外,本发明还可以有其他实施方式。凡采用等同替换或等效变换等形成的技术方案,均落在本发明所要求的保护范围。