



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111097294 A

(43)申请公布日 2020.05.05

(21)申请号 201910767653.5

C02F 1/44(2006.01)

(22)申请日 2019.08.20

(71)申请人 宁波水艺膜科技发展有限公司

地址 315336 浙江省宁波市慈溪市杭州湾
新区兴慈一路368号

(72)发明人 叶建荣 张士锋 李俊俊 沈立强
计根良

(74)专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公
司 33109

代理人 尉伟敏

(51)Int.Cl.

B01D 67/00(2006.01)

B01D 61/02(2006.01)

B01D 69/10(2006.01)

B01D 69/12(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

一种用于再生水处理的纳滤膜的制备方法

(57)摘要

本发明涉及半透膜制备领域,公开了一种用于再生水处理的纳滤膜的制备方法,步骤为:将多元酰氯加入油相溶剂乙基环己烷中,配制油相溶液,油相溶液中多元酰氯的质量浓度为0.1-0.2%;将多元胺和水溶性添加剂加入去离子水中,配制水相溶液,水相溶液中多元胺的质量浓度为0.2-0.4%,水溶性添加剂的质量浓度为0.05-2%;将支撑基膜上分别与水相溶液和油相溶液进行接触反应,得到预处理膜片;将预处理膜片清洗、在甘油中浸泡并干燥后得到纳滤膜。本发明在水相溶液中添加水溶性添加剂,易形成孔径大、自由体积高的聚酰胺功能层,在保证纳滤膜对有机物聚乙二醇的截留率的同时,可以有效提高水通量。

1. 一种用于再生水处理的纳滤膜的制备方法,其特征是,包括如下步骤:

(1) 配制油相溶液:将多元酰氯加入油相溶剂乙基环己烷中,搅拌溶解后得到油相溶液,所述油相溶液中多元酰氯的质量浓度为0.1-0.2%;

(2) 配制水相溶液:将多元胺和与多元胺在油相溶液中的溶解度不同的水溶性添加剂分别加入去离子水中,搅拌均匀后得到水相溶液,所述水相溶液中多元胺的质量浓度为0.2-0.4%,水溶性添加剂的质量浓度为0.05-2%;

(3) 接触反应:将水相溶液倒在支撑基膜上,浸润后将支撑基膜上多余的水相溶液倒掉,并将支撑基膜表面与背面多余的水相溶液吹扫干净,至支撑基膜表面没有水珠;再将支撑基膜表面与油相溶液接触,接触反应后得到预处理膜片;

(4) 后处理:将预处理膜片经预干燥、清洗、在甘油中浸泡并最终干燥后得到所述纳滤膜。

2. 根据权利要求1所述的一种用于再生水处理的纳滤膜的制备方法,其特征是,步骤(2)中所述多元胺为哌嗪。

3. 根据权利要求1所述的一种用于再生水处理的纳滤膜的制备方法,其特征是,步骤(2)中所述水溶性添加剂为:3,5-二甲基-1,2-苯二胺、2,5-二氨基甲苯二盐酸盐、4-甲氧基间苯二胺、4-溴邻苯二胺、4-溴-3-氟-1,2-苯二胺、2-硝基-1,4-苯二胺、N-甲基-4,4'-甲撑二苯胺、N-甲基-1,2-苯二胺、乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、N-异丙基乙二胺、间苯二胺、间苯二甲胺、对苯二甲胺、4,4'-二氨基二苯胺,三聚氰胺、五甲基二乙烯三胺、二乙烯三胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、1,3,5-三氨基苯、1,2,4-三氨基苯、2,4,6-三氨基嘧啶、2,4,5-三氨基嘧啶、4,5,6-三氨基嘧啶、2,4,5,6-四氨基嘧啶中的一种。

4. 根据权利要求1或2或3所述的一种用于再生水处理的纳滤膜的制备方法,其特征是,步骤(2)中将多元胺和水溶性添加剂溶解后,加入盐酸或氢氧化钠溶液将水相溶液的pH值调节至2-12。

5. 根据权利要求1或2或3所述的一种用于再生水处理的纳滤膜的制备方法,其特征是,步骤(1)中所述多元酰氯为均苯三甲酰氯。

6. 根据权利要求1所述的一种用于再生水处理的纳滤膜的制备方法,其特征是,步骤(3)中所述支撑基膜为多孔聚砜支撑基膜。

7. 根据权利要求1或6所述的一种用于再生水处理的纳滤膜的制备方法,其特征是,步骤(3)中支撑基膜与水相溶液的浸润时间为10-30s。

8. 根据权利要求1或6所述的一种用于再生水处理的纳滤膜的制备方法,其特征是,步骤(3)中支撑基膜与油相溶液的接触反应时间为10-30s。

9. 根据权利要求1所述的一种用于再生水处理的纳滤膜的制备方法,其特征是,步骤(4)中的后处理步骤为:将经过接触反应后的膜片在50-70℃的干燥箱内预干燥1-2min,用70-90℃热水清洗4-6min后取出,然后在质量浓度为7-9%的甘油中浸泡1-3min,取出后50-70℃烘干。

一种用于再生水处理的纳滤膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及半透膜制备领域,尤其是涉及一种用于再生水处理的纳滤膜的制备方法。

背景技术

[0002] 纳滤膜是80年代末期间世的一种新型分离半透膜,其截留分子量介于反渗透膜和超滤膜之间,约为200-2000Da,能截留纳米级(0.001微米)的物质。纳滤膜分离一般在常温下进行分离,无相变,无化学反应,不破坏生物活性,能有效的截留二价及高价离子和相对分子质量高于200的小分子,而使一大部分一价无机盐透过,可分离同类氨基酸与蛋白质,实现高分子量与低分子量有机物的分离,且成本比传统工艺低。

[0003] 虽然纳滤半透膜在水处理领域有种种优势,包括在地下水除硬度、地表水除有机物、色度、有机、无机液体分离、浓缩,染料提纯、浓缩、脱盐,天然药物分离、浓缩等领域,具有广阔的应用前景,但是市场上各厂家的纳滤膜半透膜普遍水通量低,随着使用时间的延长,水通量衰减严重。针对这种现象,还需开发一种新的高通量纳滤膜。不少研究者在制备高通量纳滤膜的过程中,通过在水油相中添加助剂或纳米颗粒来增加膜面的亲水性及膜的有效面积,从而实现通量的提升,同时提高了膜的抗菌性能。

[0004] 例如,一种在中国专利文献上公开的“含六氟异丙醇基团的膜功能单体及其纳滤膜制备方法”,其公告号CN102527265B,首先设计合成了一类1-羟基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙基双苯胺类化合物作为添加剂加入水相中,通过界面聚合得到含氟纳滤膜,所制备的纳滤半透膜对二价盐离子有很好的截留效果以及较高的通量,同时对游离氯有很强的耐受性。

[0005] 中国专利文献上公开的“一种抗菌复合纳滤膜、其制备方法及应用”,其公告号CN106621850A,首先制备凹凸棒土-纳米银复合无机粉末,将其混入油相溶液中,从而通过界面聚合制备出包含凹凸棒土-纳米银复合无机粉末的聚酰胺纳滤膜,依据该发明制备得到的抗菌复合纳滤膜,通量、截留率高以及抗菌性能较好。

[0006] 但是上述研究者的一些方法仍存在着一定缺陷,即无法使纳滤膜达到很高的水通量,提升幅度小,增加了成本与处理工艺难度,同时由于反应中引入的其他小分子的副反应,导致生成较疏松的脱盐层,脱盐层致密度降低使得膜的分子截留下明显,因此带来的膜性能提升效果并不显著。无法满足实际长期、稳定的生产。

发明内容

[0007] 本发明是为了克服现有技术中的纳滤膜水通量低,随着使用时间的延长,水通量衰减严重,通过在水油相中添加助剂或纳米颗粒来实现通量的提升时,提升幅度小,增加了成本与处理工艺难度,并会引入的其他小分子的副反应,导致生成较疏松的脱盐层,脱盐层致密度降低使得膜的分子截留率下降明显,无法满足实际长期、稳定的生产的问题,提供一种用于再生水处理的纳滤膜的制备方法,通过在水相溶液中加入水溶性添加剂,制得的纳

滤膜兼具高的有机物截留率和水通量,在再生水处理和高品质饮用供水领域有应用前景。

[0008] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

一种用于再生水处理的纳滤膜的制备方法,包括如下步骤:

(1) 配制油相溶液:将多元酰氯加入油相溶剂乙基环己烷中,搅拌溶解后得到油相溶液,所述油相溶液中多元酰氯的质量浓度为0.1-0.2%;

(2) 配制水相溶液:将多元胺和与多元胺在油相溶液中的溶解度不同的水溶性添加剂分别加入去离子水中,搅拌均匀后得到水相溶液,所述水相溶液中多元胺的质量浓度为0.2-0.4%,水溶性添加剂的质量浓度为0.05-2%;

(3) 接触反应:将水相溶液倒在支撑基膜上,浸润后将支撑基膜上多余的水相溶液倒掉,并将支撑基膜表面与背面多余的水相溶液吹扫干净,至支撑基膜表面没有水珠;再将支撑基膜表面与油相溶液接触,接触反应后得到预处理膜片;

(4) 后处理:将预处理膜片经预干燥、清洗、在甘油中浸泡并最终干燥后得到所述纳滤膜。

[0009] 本发明利用水相溶液与油相溶液的界面聚合反应制备纳滤膜,水相溶液中的多元胺和水溶性添加剂可以与油相溶液中的多元酰氯可以在支撑基膜表面发生界面聚合反应,生成具有选择分离功能的超薄聚酰胺功能层,支撑基膜使制得的纳滤膜具有良好的强度和耐压密性,聚酰胺功能层则可以使制得的纳滤膜具有良好的选择透过性。

[0010] 在反应过程中,生成的聚酰胺层会阻碍多元胺与所加水溶性添加剂由水相向油中的扩散过程,导致水相中两种单体的扩散速率降低,于是聚酰胺层随着反应的变厚,致密度也不断提高,进一步阻止了水相单体的扩散,降低聚合反应的速率。如果不添加水溶性添加剂,生成的聚酰胺功能层会太过致密,导致纳滤膜的水通量低,不满足使用要求。

[0011] 本发明在步骤(2)配制水相溶液时添加了一定质量的水溶性添加剂,由于多元胺和水溶性添加剂在油相中的溶解度不同,分子结构特征和空间位阻也不相同,因此形成聚酰胺功能层的活性不一样,所以在水相溶液中添加了水溶性添加剂后,易形成孔径大、自由体积高的聚酰胺功能层,可以有效提高纳滤膜的水通量。随着水溶性添加剂质量的增多,聚酰胺功能层的致密性会越来越低,如果水溶性添加剂的质量过多,虽然纳滤膜的水通量提高,但截留率又会不足。本发明采用适当添加量的水溶性添加剂,制得的纳滤膜的水通量和分子截留率均良好,在再生水处理过程中可以满足实际长期、稳定的生产。

[0012] 步骤(3)中先用水相溶液对支撑基膜进行浸润,使支撑基膜表面和膜孔内富含水相溶液,然后再将支撑基膜与油相溶液接触,使水相溶液和油相溶液进行界面聚合反应,生成超薄聚酰胺功能层,赋予纳滤膜选择透过性。最后经步骤(4)的后处理,加速界面聚合,提升聚酰胺整体交联度,并使油相溶剂完全挥发,最终制得的纳滤膜具有良好的强度、耐压密性、有机物截留率和水通量。

[0013] 作为优选,步骤(2)中所述多元胺为哌嗪。哌嗪是含有脂肪链的二胺,其分子链较柔软,易于形成孔径大、自由体积高的聚酰胺功能层,因此所制备的纳滤膜的渗透性好。

[0014] 作为优选,步骤(2)中所述水溶性添加剂为:3,5-二甲基-1,2-苯二胺、2,5-二氨基甲苯二盐酸盐、4-甲氧基间苯二胺、4-溴邻苯二胺、4-溴-3-氟-1,2-苯二胺、2-硝基-1,4-苯二胺、N-甲基-4,4'-甲撑二苯胺、N-甲基-1,2-苯二胺、乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、N-异丙基乙二胺、间苯二胺、间苯二甲胺、对苯二甲胺、4,4'-二氨基二苯胺,三聚氰胺、五甲基

二乙烯三胺、二乙烯三胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、1,3,5-三氨基苯、1,2,4-三氨基苯、2,4,6-三氨基嘧啶、2,4,5-三氨基嘧啶、4,5,6-三氨基嘧啶、2,4,5,6-四氨基嘧啶中的一种。选用上述物质作为水溶性添加剂,与多元胺在油相溶液中的溶解度不同,且与多元胺的分子结构和空间位阻不同,易于形成孔径大、自由体积高的聚酰胺功能层,有效提高纳滤膜的水通量。

[0015] 作为优选,步骤(2)中将多元胺和水溶性添加剂溶解后,加入盐酸或氢氧化钠溶液将水相溶液的pH值调节至2-12。在此pH范围内,制得的纳滤膜性能最优。

[0016] 作为优选,步骤(1)中所述多元酰氯为均苯三甲酰氯。选用均苯三甲酰氯作为油相溶液,可以与多元胺及水溶性添加剂都进行界面反应,有效生成孔径大、自由体积高的聚酰胺功能层。

[0017] 作为优选,步骤(3)中所述支撑基膜为多孔聚砜支撑基膜。采用多孔聚砜作为支撑基膜,可以使制得的纳滤膜具有良好的强度和耐压密性。

[0018] 作为优选,步骤(3)中支撑基膜与水相溶液的浸润时间为10-30s。在此时间范围内,可以在高生产效率的前提下保证浸润充分,使支撑基膜表面和膜孔内富含水相溶液,有利于后续接触反应。

[0019] 作为优选,步骤(3)中支撑基膜与油相溶液的接触反应时间为10-30s。在此接触反应时间内,水相溶液和油相溶液可以发生界面反应生成超薄聚酰胺功能层,时间过短聚酰胺功能层生成不充分,影响纳滤膜的选择透过性;时间过长聚酰胺功能层过厚,降低膜的性能。

[0020] 作为优选,步骤(4)中的后处理步骤为:将经过接触反应后的膜片在50-70℃的干燥箱内预干燥1-2min,用70-90℃热水清洗4-6min后取出,然后在质量浓度为7-9%的甘油中浸泡1-3min,取出后50-70℃烘干。先将经过接触反应后的膜片预干燥一段时间,一方面加速界面聚合,提升聚酰胺整体交联度,一方面使油相溶剂挥发,终止界面聚合反应;然后用甘油浸泡,防止膜孔收缩导致水通量降低;最后再进行最终干燥,得到具有优良性能的纳滤膜。

[0021] 因此,本发明的有益效果如下:利用水相溶液与油相溶液的界面聚合反应制备纳滤膜,水相溶液中的多元胺和水溶性添加剂可以与油相溶液中的多元酰氯可以在支撑基膜表面发生界面聚合反应,生成具有选择分离功能的超薄聚酰胺功能层,在水相溶液中添加了水溶性添加剂后,由于多元胺和水溶性添加剂在油相中的溶解度、分子结构特征和空间位阻的不同,易形成孔径大、自由体积高的聚酰胺功能层,可以有效提高纳滤膜的水通量,同时通过控制水溶性添加剂的添加质量,在提高水通量的同时也不会使有机物截留率下降。

具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施方式对本发明做进一步的描述。

[0023] 实施例1:

一种用于再生水处理的纳滤膜的制备方法,包括如下步骤:

(1) 配制油相溶液:将均苯三甲酰氯加入油相溶剂乙基环己烷中,搅拌溶解后得到油相溶液,油相溶液中均苯三甲酰氯的质量浓度为0.15%;

(2) 配制水相溶液:将哌嗪和间苯二甲胺分别加入去离子水中,高速搅拌0.5h至完全溶解,加入盐酸调节溶液pH值至4,搅拌均匀后得到水相溶液,水相溶液中哌嗪的质量浓度为0.3%,间苯二甲胺的质量浓度为0.2%;

(3) 接触反应:将水相溶液倒在多孔聚砜支撑基膜上,接触20s后,将多孔聚砜支撑基膜上多余的水相溶液倒掉,并用风刀将多孔聚砜支撑基膜表面与背面多余的水相溶液吹扫干净,至多孔聚砜支撑基膜表面没有水珠;再将多孔聚砜支撑基膜表面与油相溶液接触,接触反应20s后得到预处理膜片;

(4) 后处理:将经过接触反应后的膜片在60℃的干燥箱内预干燥1min,用80℃热水清洗5min后取出,然后在质量浓度为8%的甘油中浸泡2min,取出后60℃烘干,得到纳滤膜。

[0024] 实施例2:

实施例2与实施例1的区别在于,实施例2步骤(2)中加入盐酸调节溶液pH值至2,其他均与实施例1中相同。

[0025] 实施例3:

实施例3与实施例1的区别在于,实施例3步骤(2)中加入盐酸调节溶液pH值至5,其他均与实施例1中相同。

[0026] 实施例4:

实施例4与实施例1的区别在于,实施例4步骤(2)中加入盐酸调节溶液pH值至7,其他均与实施例1中相同。

[0027] 实施例5:

实施例5与实施例1的区别在于,实施例5步骤(2)中加入氢氧化钠溶液调节溶液pH值至9,其他均与实施例1中相同。

[0028] 实施例6:

实施例6与实施例1的区别在于,实施例6步骤(2)中加入氢氧化钠溶液调节溶液pH值至12,其他均与实施例1中相同。

[0029] 实施例7:

实施例7与实施例1的区别在于,实施例7的水相溶液中间苯二甲胺的质量浓度为0.05%,其他均与实施例1中相同。

[0030] 实施例8:

实施例8与实施例1的区别在于,实施例8的水相溶液中间苯二甲胺的质量浓度为0.12%,其他均与实施例1中相同。

[0031] 实施例9:

实施例9与实施例1的区别在于,实施例9的水相溶液中间苯二甲胺的质量浓度为0.16%,其他均与实施例1中相同。

[0032] 实施例10:

实施例10与实施例1的区别在于,实施例10的水相溶液中间苯二甲胺的质量浓度为0.25%,其他均与实施例1中相同。

[0033] 实施例11:

实施例11与实施例1的区别在于,实施例11的水相溶液中间苯二甲胺的质量浓度为0.35%,其他均与实施例1中相同。

[0034] 实施例12:

实施例12与实施例1的区别在于,实施例12的水相溶液中间苯二甲胺的质量浓度为0.5%,其他均与实施例1中相同。

[0035] 实施例13:

实施例13与实施例1的区别在于,实施例13的水相溶液中间苯二甲胺的质量浓度为2%,其他均与实施例1中相同。

[0036] 实施例14:

(1) 配制油相溶液:将均苯三甲酰氯加入油相溶剂乙基环己烷中,搅拌溶解后得到油相溶液,油相溶液中多元酰氯的质量浓度为0.1%;

(2) 配制水相溶液:将哌嗪和3,5-二甲基-1,2-苯二胺分别加入去离子水中,高速搅拌0.5h至完全溶解,加入盐酸调节溶液pH值至4,搅拌均匀后得到水相溶液,水相溶液中哌嗪的质量浓度为0.2%,3,5-二甲基-1,2-苯二胺的质量浓度为0.2%;

(3) 接触反应:将水相溶液倒在多孔聚砜支撑基膜上,接触10s后,将多孔聚砜支撑基膜上多余的水相溶液倒掉,并用风刀将多孔聚砜支撑基膜表面与背面多余的水相溶液吹扫干净,至多孔聚砜支撑基膜表面没有水珠;再将多孔聚砜支撑基膜表面与油相溶液接触,接触反应10s后得到预处理膜片;

(4) 后处理:将经过接触反应后的膜片在50℃的干燥箱内预干燥2min,用70℃热水清洗6min后取出,然后在质量浓度为7%的甘油中浸泡3min,取出后50℃烘干,得到纳滤膜。

[0037] 实施例15:

(1) 配制油相溶液:将均苯三甲酰氯加入油相溶剂乙基环己烷中,搅拌溶解后得到油相溶液,油相溶液中多元酰氯的质量浓度为0.2%;

(2) 配制水相溶液:将哌嗪和2,5-二氨基甲苯二盐酸盐分别加入去离子水中,高速搅拌0.5h至完全溶解,加入盐酸调节溶液pH值至4,搅拌均匀后得到水相溶液,水相溶液中哌嗪的质量浓度为0.2%,2,5-二氨基甲苯二盐酸盐的质量浓度为0.2%;

(3) 接触反应:将水相溶液倒在多孔聚砜支撑基膜上,接触30s后,将多孔聚砜支撑基膜上多余的水相溶液倒掉,并用风刀将多孔聚砜支撑基膜表面与背面多余的水相溶液吹扫干净,至多孔聚砜支撑基膜表面没有水珠;再将多孔聚砜支撑基膜表面与油相溶液接触,接触反应30s后得到预处理膜片;

(4) 后处理:将经过接触反应后的膜片在70℃的干燥箱内预干燥1min,用90℃热水清洗4min后取出,然后在质量浓度为9%的甘油中浸泡1min,取出后70℃烘干,得到纳滤膜。

[0038] 实施例16:

实施例16与实施例1的区别在于,实施例16中的水溶性添加剂采用4-甲氧基间苯二胺,其他均与实施例1中相同。

[0039] 实施例17:

实施例17与实施例1的区别在于,实施例17中的水溶性添加剂采用4-溴邻苯二胺,其他均与实施例1中相同。

[0040] 实施例18:

实施例18与实施例1的区别在于,实施例18中的水溶性添加剂采用4-溴-3-氟-1,2-苯二胺,其他均与实施例1中相同。

[0041] 实施例19:

实施例19与实施例1的区别在于,实施例19中的水溶性添加剂采用2-硝基-1,4-苯二胺,其他均与实施例1中相同。

[0042] 实施例20:

实施例20与实施例1的区别在于,实施例20中的水溶性添加剂采用N-甲基-4,4'-甲撑二苯胺,其他均与实施例1中相同。

[0043] 实施例21:

实施例21与实施例1的区别在于,实施例21中的水溶性添加剂采用N-甲基-1,2-苯二胺,其他均与实施例1中相同。

[0044] 实施例22:

实施例22与实施例1的区别在于,实施例22中的水溶性添加剂采用乙二胺,其他均与实施例1中相同。

[0045] 实施例23:

实施例23与实施例1的区别在于,实施例23中的水溶性添加剂采用丙二胺,其他均与实施例1中相同。

[0046] 实施例24:

实施例24与实施例1的区别在于,实施例24中的水溶性添加剂采用丁二胺,其他均与实施例1中相同。

[0047] 实施例25:

实施例25与实施例1的区别在于,实施例25中的水溶性添加剂采用戊二胺,其他均与实施例1中相同。

[0048] 实施例26:

实施例26与实施例1的区别在于,实施例26中的水溶性添加剂采用N-异丙基乙二胺,其他均与实施例1中相同。

[0049] 实施例27:

实施例27与实施例1的区别在于,实施例27中的水溶性添加剂采用间苯二胺,其他均与实施例1中相同。

[0050] 实施例28:

实施例28与实施例1的区别在于,实施例28中的水溶性添加剂采用对苯二甲胺,其他均与实施例1中相同。

[0051] 实施例29:

实施例29与实施例1的区别在于,实施例29中的水溶性添加剂采用三聚氰胺,其他均与实施例1中相同。

[0052] 实施例30:

实施例30与实施例1的区别在于,实施例30中的水溶性添加剂采用五甲基二乙烯三胺,其他均与实施例1中相同。

[0053] 实施例31:

实施例31与实施例1的区别在于,实施例31中的水溶性添加剂采用四乙烯五胺,其他均与实施例1中相同。

[0054] 实施例32:

实施例32与实施例1的区别在于,实施例32中的水溶性添加剂采用五乙烯六胺,其他均与实施例1中相同。

[0055] 实施例33:

实施例33与实施例1的区别在于,实施例33中的水溶性添加剂采用1,3,5-三氨基苯,其他均与实施例1中相同。

[0056] 实施例34:

实施例34与实施例1的区别在于,实施例34中的水溶性添加剂采用1,2,4-三氨基苯,其他均与实施例1中相同。

[0057] 实施例35:

实施例35与实施例1的区别在于,实施例35中的水溶性添加剂采用2,4,6-三氨基嘧啶,其他均与实施例1中相同。

[0058] 实施例36:

实施例36与实施例1的区别在于,实施例36中的水溶性添加剂采用2,4,5-三氨基嘧啶,其他均与实施例1中相同。

[0059] 实施例37:

实施例37与实施例1的区别在于,实施例37中的水溶性添加剂采用4,5,6-三氨基嘧啶,其他均与实施例1中相同。

[0060] 实施例38:

实施例38与实施例1的区别在于,实施例38中的水溶性添加剂采用2,4,5,6-四氨基嘧啶,其他均与实施例1中相同。

[0061] 实施例39:

实施例39与实施例1的区别在于,实施例39中的水溶性添加剂采用二乙烯三胺,其他均与实施例1中相同。

[0062] 实施例40:

实施例40与实施例1的区别在于,实施例40中的水溶性添加剂采用4,4'-二氨基二苯胺,其他均与实施例1中相同。

[0063] 对比例1:

对比例1与实施例1的区别在于,对比例1中不添加间苯二甲胺,其他均与实施例1中相同。

[0064] 对上述实施例和对比例中制得的纳滤膜进行性能测试,测试条件为:在0.30MPa测试压力和25℃测试条件下,采用500ppm的聚乙二醇(PEG,平均分子量400Da)水溶液进行错流过滤测试。测试结果如表1所示。

[0065] 表1:纳滤膜性能测试结果。

编号	PEG-400	
	水通量 (L/m ² h)	截留率 (%)
实施例 1	115	78.0
实施例 2	122	73.2
实施例 3	83	92.5
实施例 4	56	99.3
实施例 5	21	99.5
实施例 6	24	99.7
实施例 7	67	87.8
实施例 8	82	84.1
实施例 9	95	81.2
实施例 10	130	70.1
实施例 11	143	61.5
实施例 12	166	47.8
实施例 13	191	25.7
实施例 14	111	79.6
实施例 15	107	81.8

实施例 16	98	83.7
实施例 17	119	77.3
实施例 18	94	82.2
实施例 19	104	77.7
实施例 20	124	72.2
实施例 21	97	83.9
实施例 22	113	79.7
实施例 23	100	81.2
实施例 24	115	78.4
实施例 25	87	89.2
实施例 26	102	80.3
实施例 27	123	72.4
实施例 28	110	79.2
实施例 29	95	84.1
实施例 30	130	68.5
实施例 31	117	78.8
实施例 32	105	80.1
实施例 33	94	83.4
实施例 34	121	73.5
实施例 35	113	77.8
实施例 36	106	79.6
实施例 37	95	82.0
实施例 38	111	79.6
实施例 39	91	81.1
实施例 40	136	65.8
对比例 1	65	89.6

[0066] 从表1中可以看出,实施例1-6中改变水相溶液的pH值,随着pH的升高,制备得到的纳滤膜的水通量在逐渐降低,对PEG-400的截留率逐渐升高,在水相溶液pH值为5时,纳滤膜综合性能达到最优。这是由于随着水相溶液pH值的增加,界面聚合反应更容易向生成聚酰胺方向进行,利于生成聚酰胺分子,其交联度高,增加了聚酰胺初生层的致密程度,功能层片状结构变小且密度增加,功能层变厚造成所制备的纳滤膜水通量低,截留率高。

[0067] 实施例7-13中改变水溶性添加剂间苯二甲胺的添加质量,随着间苯二甲胺浓度的增加,半透膜通量增加,截盐率降低。这是由于随着间苯二甲胺浓度的增加,聚酰胺功能层越来越不那么致密,导致半透膜的通量增加,截留率下降。

[0068] 实施例14-40中,使用本发明中的不同水溶性添加剂,制得的纳滤膜的水通量及截留率的综合性能均良好。而对比例1中不添加水溶性添加剂,制得的纳滤膜的水通量与实施例中相比有大幅下降。