



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102210986 B

(45) 授权公告日 2013.08.14

(21) 申请号 201110154642.3

(22) 申请日 2011.06.10

(73) 专利权人 南京帝膜净水材料开发有限公司
地址 210046 江苏省南京市栖霞区新港开发
区恒竞路 25 号

(72) 发明人 武少禹

(74) 专利代理机构 南京苏科专利代理有限责任
公司 32102
代理人 何朝旭 蔡晶晶

(51) Int. Cl.

B01D 71/68 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

审查员 李晓莉

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种制造纳滤复合膜的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制造纳滤复合膜的方法,其特征为:将光致裂解型致孔剂添加到复合成膜工艺中所使用的有机溶液中,然后通过界面聚合,就地聚合或表面涂覆等方式将聚合物分离功能层复合到多孔支撑底膜表面,成膜后经过紫外线辐照,该致孔剂裂解并经碱水溶液洗涤溶出,从而使复合膜形成纳孔结构,这种纳孔微结构可通过改变致孔剂的结构,分子尺寸及浓度得到调节。

1. 一种制造纳滤复合膜的方法,其特征在于包括:

第一步、将聚砜支撑底膜浸入到二胺或多胺溶液中,并取出后半干;

第二步、接着把聚砜支撑底膜浸入多元酰氯单体的有机溶液进行界面聚合反应,在底膜表面形成聚酰胺反渗透复合膜,所述多元酰氯单体的有机溶液中预先添加光致裂解型有机致孔剂;所述光致裂解型有机致孔剂为邻叠氮萘醌与酚醛树脂的混合物,叠氮萘醌与酚醛树脂的质量比为 1:1 到 1:100;

第三步、取出聚酰胺反渗透复合膜并进行紫外线照射处理,使残留在复合膜中的致孔剂裂解成水溶性的小分子化合物;

第四步、通过碱水溶液洗涤复合膜,溶出该致孔剂并在聚酰胺反渗透复合膜中留下相应的孔;

第五步、对聚酰胺反渗透复合膜进行进行热处理或 UV 处理。

2. 根据权利要求 1 所述的制造纳滤复合膜的方法,其特征在于:所述酚醛树脂重复单元为 1-50。

3. 根据权利要求 1 所述的制造纳滤复合膜的方法,其特征在于:有机致孔剂在多元酰氯单体的有机溶液中的总浓度为 1%-90%。

4. 根据权利要求 1 所述的制造纳滤复合膜的方法,其特征在于:第三步中,紫外线照射的紫外波长范围为:100 ~ 400nm,照射时间范围为:0.1 分钟~ 60 分钟。

一种制造纳滤复合膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制造纳滤复合膜的方法,属于半透膜的制备方法技术领域。

背景技术

[0002] 纳滤和反渗透膜因对有机小分子和无机盐离子的卓越的分选性能,以及安全,环境友好,易操作等优点而成为水处理的关键技术之一。其应用包括海水及苦咸淡化,硬水软化,中水回收,工业废水处理,超纯水制备等广泛领域。其中复合膜因其可将膜的截留率,水通量,稳定性等性能优化而成为当前发展最快、应用最多的膜品种,目前市场上超过 90% 的纳滤和反渗透膜是复合膜。复合膜是指在多孔的支撑底膜上复合一层很薄的、致密的、有特种分离功能的不同材料。与一体化膜比较,复合膜的表面致密层厚度更薄,从而使膜同时具有高的溶质分离率和水的透过速率,及可优化的物理化学结构,可满足各种不同的选择性分离需求。复合膜成膜工艺包括界面聚合,就地聚合,表面涂覆,等离子体聚合等,当前广泛用于水处理行业中的复合膜主要采取界面聚合的方式,将聚酰胺薄膜复合到微孔支撑底膜表面。通常的工艺过程,在开创性的美国专利 4277344 有详细介绍,首先将聚砜涂覆到聚酯无纺布上而形成的微孔底膜,浸入到二胺或多胺水溶液中,然后通过风淋,辊压等方法去除膜表面多余胺溶液,再浸入到多元酰氯的有机非极性溶液中与酰氯发生界面聚合反应,从而在表面形成致密的具有分离功能的超薄活性层,成膜后,充分洗涤及适当的热固化处理可增加膜性能。为了进一步改善膜性能,在复合成膜过程中,经常使用各种添加剂添加到有关溶液中,如美国专利 6162358 将酚类化合物添加到多胺的水溶液中以提高膜的水通量,美国专利 5207908 将聚合物或预聚物添加到有机溶液中来改善膜性能。

发明内容

[0003] 本发明要解决技术问题是:克服上述现有技术的缺点,提供一种制造纳滤复合膜的方法。

[0004] 为了解决以上技术问题,本发明的一种制造纳滤复合膜的方法,其特征在于包括:

[0005] 第一步、将聚砜支撑底膜浸入到二胺或多胺溶液中,并取出后半干;

[0006] 第二步、接着把聚砜支撑底膜浸入多元酰氯单体的有机溶液进行界面聚合反应,在底膜表面形成聚酰胺反渗透复合膜,所述多元酰氯单体的有机溶液中预先添加光致裂解型有机致孔剂;

[0007] 第三步、取出聚酰胺反渗透复合膜并进行紫外线照射处理,使残留在复合膜中的致孔剂裂解成水溶性的小分子化合物;

[0008] 第四步、通过碱水溶液洗涤复合膜,溶出该致孔剂并在聚酰胺反渗透复合膜中留下相应的孔;

[0009] 第五步、对聚酰胺反渗透复合膜进行进行热处理或 UV 处理。

[0010] 进一步的,所述光致裂解型有机致孔剂为叠氮萘醌类抑制剂与酚醛类光敏树脂的

混合物。

[0011] 进一步的,所述叠氮萘醌类抑制剂为邻叠氮萘醌,所述酚醛类光敏树脂为酚醛树脂;所述酚醛树脂重复单元为 1-50;叠氮萘醌与酚醛树脂的质量比为 1 : 1 到 1 : 100。

[0012] 再进一步的,有机致孔剂在多元酰氯单体的有机溶液中的总浓度为 1% -90%。

[0013] 更进一步的,第三步中,紫外线照射的紫外波长范围为 :100 ~ 400nm,照射时间范围为 :0.1 分钟~ 60 分钟。

[0014] 界面聚合制备聚酰胺反渗透复合膜工艺中,将光致裂解致孔剂添加到酰氯溶液中从而在成膜过程中,通过分子缠绕而使致孔剂部分残留在薄膜中,成膜后经紫外线照射使该致孔剂裂解成水溶性的小分子化合物,然后通过碱水溶液洗涤溶出该致孔剂并在聚酰胺薄膜中留下相应的孔,所形成的孔结构经过热处理后可以保持稳定,并可通过改变致孔剂的结构,分子尺寸及浓度得到调节。

[0015] 本发明中将邻叠氮萘醌及酚醛树脂混合物做为致孔剂,复合成膜过程中,该混合物将通过分子缠绕而部分残留在界面处及膜本体中,成膜后经紫外照射后经碱水溶液洗涤使裂解的小分子溶出,而形成可调节的孔结构,从而提供了一种对切割分子量有不同要求的纳滤膜的制造方法。

具体实施方式

[0016] 本发明提供的实施例如下:

[0017] 对比例:将平均孔径约 200A 的聚砜底膜浸入到 2.0% 的间苯二胺水溶液中 2 分钟,用橡皮辊压膜表面至半干后浸入到 0.2% 的均苯三甲酰氯正己烷溶液中 30 秒。取出后放入 90℃ 的烘箱处理 10 分钟。所得的复合膜性能用以下条件测试:MgSO₄ 的水溶液浓度 :1000ppm;测试压力 :1.5MPa;测试温度 :25℃。所得测试结果 :MgSO₄ 的截留率 99.9%,水通量为 0.72M³/M².d。

[0018] 实施例 1-4,将不同比例的邻叠氮萘醌和分子量约 1000 的邻甲基酚醛树脂首先溶于丙酮,然后加入到均苯三甲酰氯正己烷溶液中,复合成膜后经发射波在 365.0nm 高压汞灯照 30 秒,然后浸泡到 0.1% 的 NaOH 水溶液中 120 秒,其它条件与对比例相同,测试条件与对比例相同,所得结果列在表 1。

[0019] 表 1

[0020]

实施例	酰氯溶液中致孔剂及浓度	截留 (%)	水通量 (M ³ /M ² .D)
对比例	无	99.9	0.72
实施例 1	0.5%邻叠氮萘醌/1%酚醛树脂	95.0	0.85
实施例 2	1%邻叠氮萘醌/1%酚醛树脂	94.4	1.11
实施例 3	0.1%邻叠氮萘醌/5%酚醛树脂	95.2	1.01
实施例 4	1%邻叠氮萘醌/5%酚醛树脂	92.5	1.35

[0021] 从表中可知,经本发明处理后,复合膜的截留率、水通量得到了调节。可见,实验数据证明,残留在复合膜中的致孔剂经紫外线照射裂解成水溶性的小分子化合物,从而使复

合膜形成纳孔结构,并且这种纳孔微结构可通过改变致孔剂的组分及配比进行调节。

[0022] 除上述实施例外,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形成的技术方案,均落在本发明要求的保护范围。