



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109692579 A

(43)申请公布日 2019.04.30

---

(21)申请号 201710981617.X *B01D 69/10*(2006.01)  
(22)申请日 2017.10.20 *B01D 71/56*(2006.01)  
(71)申请人 中国石油化工股份有限公司 *B01D 67/00*(2006.01)  
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街 *B01D 61/02*(2006.01)  
22号 *C02F 1/44*(2006.01)  
申请人 中国石油化工股份有限公司北京化  
工研究院  
(72)发明人 张杨 徐健 刘轶群 潘国元  
严昊  
(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限  
公司 11283  
代理人 王崇 李婉婉  
(51)Int.Cl.  
*B01D 69/02*(2006.01)  
*B01D 69/12*(2006.01)

权利要求书3页 说明书11页

---

(54)发明名称

反渗透膜及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及分离膜领域,公开了一种反渗透膜、该反渗透膜的制备方法以及该反渗透膜在水处理过程中的应用。该反渗透膜包括支撑层和聚酰胺分离层,其中,所述聚酰胺分离层的一个表面与所述支撑层贴合,所述聚酰胺分离层通过在固化促进剂的存在下,将多元胺、含环氧基团的铵盐与多元酰氯进行界面聚合得到。本发明提供的反渗透膜,通过将铵盐基团固定到聚酰胺分离层中,提高了膜的亲水性,使膜表面带有正电荷,提高了膜对阳离子表面活性剂或其他正电荷污染物的抗污染能力;并且,通过含环氧基团的铵盐中的环氧基团与聚酰胺发生交联,增加了反渗透膜分离层的交联密度,进一步提高了膜的截盐率。

1. 一种反渗透膜,该反渗透膜包括支撑层和聚酰胺分离层,其特征在于,所述聚酰胺分离层的一个表面与所述支撑层贴合,所述聚酰胺分离层通过在固化促进剂的存在下,将多元胺、含环氧基团的铵盐与多元酰氯进行界面聚合得到。

2. 根据权利要求1所述的反渗透膜,其中,所述反渗透膜的截盐率为99%以上。

3. 根据权利要求1或2所述的反渗透膜,其中,所述聚酰胺分离层的厚度为0.05-0.3 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.1-0.2 $\mu\text{m}$ ;

优选地,所述支撑层为聚砜多孔支撑层;

优选地,所述支撑层的厚度为30-60 $\mu\text{m}$ ,更优选为35-45 $\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的反渗透膜,其中,所述含环氧基团的铵盐为卤化铵盐;

优选地,所述含环氧基团的铵盐为选自2,3-环氧丙基三甲基氯化铵、2,3-环氧丙基三乙基氯化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基氯化铵、二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基氯化铵、3-环氧丙基三甲基溴化铵、2,3-环氧丙基三乙基溴化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基溴化铵、二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基溴化铵、3-环氧丙基三甲基碘化铵、2,3-环氧丙基三乙基碘化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基碘化铵和二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基碘化铵中的一种或者多种;

优选地,所述含环氧基团的铵盐为选自2,3-环氧丙基三甲基氯化铵、2,3-环氧丙基三乙基氯化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基氯化铵、二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基氯化铵、3-环氧丙基三甲基溴化铵、2,3-环氧丙基三乙基溴化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基溴化铵、二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基溴化铵中的一种或者多种;

更优选地,所述含环氧基团的铵盐为选自2,3-环氧丙基三甲基氯化铵、2,3-环氧丙基三乙基氯化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基氯化铵和二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基氯化铵中的一种或者多种。

5. 根据权利要求1或2所述的反渗透膜,其中,含环氧基团的铵盐、固化促进剂以及多元胺的用量的重量比为0.01-10:0.001-5:1;

优选地,多元胺与多元酰氯的用量的重量比为1-100:1;

优选地,所述多元胺为间苯二胺、对苯二胺、邻苯二胺、哌嗪和均苯三胺中的一种或多种,所述多元酰氯为均苯三甲酰氯、间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯中的一种或多种;

优选地,所述固化促进剂为选自2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚、苯酚、邻甲酚、间甲酚、间苯二酚、壬基酚、双酚A、水杨酸、苄基二甲胺、三乙醇胺、双环脒、三乙胺、吡啶、N-二缩水甘油苯胺、N-二缩水甘油对甲苯胺、N-乙基-N缩水甘油苯胺、N-乙基-N缩水甘油邻甲苯胺、四乙基溴化铵、四丁基溴化铵、二乙烯三胺、三乙烯四胺、多乙烯多胺、苯甲醇、2,4-咪唑、1-苄基-2-乙基咪唑、2-甲基咪唑和1-氨基乙基-2-甲基咪唑中的一种或多种;更优选为选自2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚、苯酚、间甲酚和间苯二酚中的一种或多种。

6. 根据权利要求1或2所述的反渗透膜,其中,该反渗透膜还包括增强层,所述增强层与所述支撑层的另一个表面贴合;

优选地,所述增强层为聚酯层、聚乙烯层和聚丙烯层中的一种或多种,优选为聚酯层,更优选为聚酯无纺布层;

优选地,所述增强层的厚度为50-100 $\mu\text{m}$ ,更优选为60-80 $\mu\text{m}$ 。

7. 一种反渗透膜的制备方法,该方法包括:在固化促进剂的存在下,将支撑层与多元胺、含环氧基团的铵盐与多元酰氯接触进行界面聚合形成分离层,并使所述含环氧基团的铵盐中的环氧基团与聚酰胺发生交联反应。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其中,所述界面聚合和所述交联反应的步骤包括:先将所述支撑层与含有多元胺、含环氧基团的铵盐以及固化促进剂的水相接触,然后与含有多元酰氯的有机相接触。

9. 根据权利要求7所述的制备方法,其中,在含有多元胺、含环氧基团的铵盐以及固化促进剂的水相中,所述多元胺的含量为0.5-10重量%,优选为1-5重量%;

优选地,所述含环氧基团的铵盐的含量为0.05-10重量%,优选为0.1-5重量%;

优选地,所述固化促进剂的含量为0.005-10重量%,优选为0.01-1重量%;

优选地,含环氧基团的铵盐、固化促进剂以及多元胺的用量的重量比为0.01-10:0.001-5:1;

优选地,在含有多元酰氯的有机相中,所述多元酰氯的含量可以为0.025-1重量%,优选为0.05-0.5重量%;

优选地,多元胺与多元酰氯的用量的重量比为1-100:1。

10. 根据权利要求7-9中任意一项所述的方法,其中,所述含环氧基团的铵盐为卤化铵盐;

优选地,所述含环氧基团的铵盐为选自2,3-环氧丙基三甲基氯化铵、2,3-环氧丙基三乙基氯化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基氯化铵、二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基氯化铵、3-环氧丙基三甲基溴化铵、2,3-环氧丙基三乙基溴化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基溴化铵、二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基溴化铵、3-环氧丙基三甲基碘化铵、2,3-环氧丙基三乙基碘化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基碘化铵和二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基碘化铵中的一种或者多种;

优选地,所述含环氧基团的铵盐为选自2,3-环氧丙基三甲基氯化铵、2,3-环氧丙基三乙基氯化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基氯化铵、二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基氯化铵、3-环氧丙基三甲基溴化铵、2,3-环氧丙基三乙基溴化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基溴化铵、二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基溴化铵中的一种或者多种;

更优选地,所述含环氧基团的铵盐为选自2,3-环氧丙基三甲基氯化铵、2,3-环氧丙基三乙基氯化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基氯化铵和二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基氯化铵中的一种或者多种。

11. 根据权利要求7-9中任意一项所述的方法,其中,所述固化促进剂选自酚类固化促进剂和/或胺类固化促进剂;

优选地,所述固化促进剂选自2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚、苯酚、邻甲酚、间甲酚、间苯二酚、壬基酚、双酚A、水杨酸、苄基二甲胺、三乙醇胺、双环脒、三乙胺、吡啶、N-二缩水甘油苯胺、N-二缩水甘油对甲苯胺、N-乙基-N缩水甘油苯胺、N-乙基-N缩水甘油邻甲苯胺、四乙基溴化铵、四丁基溴化铵、二乙烯三胺、三乙烯四胺、多乙烯多胺、苯甲醇、2,4-咪唑、1-苄基-2-乙基咪唑、2-甲基咪唑和1-氨基乙基2-甲基咪唑中的一种或多种。

12. 根据权利要求7-9中任意一项所述的方法,其中,该方法包括将得到的反渗透膜取

出后进行热处理；

优选地，所述热处理的条件包括：温度为40-150℃，优选为50-120℃；

优选地，所述热处理的条件包括：时间为0.5-20min，优选为1-10min。

13. 根据权利要求7-9中任意一项所述的方法，其中，所述支撑层由聚酯、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、酚酞型非磺化聚芳醚砜、聚醚砜和聚砜中的一种或多种制成。

14. 根据权利要求7-9中任意一项所述的方法，其中，该方法还包括在所述支撑层的另一个表面形成增强层；

优选地，所述增强层为聚酯层、聚乙烯层和聚丙烯层中的一种或多种，优选为聚酯层，更优选为聚酯无纺布层；

优选地，所述增强层的厚度为50-100μm，更优选为60-80μm。

15. 由权利要求7-14中任意一项所述的方法制备得到的反渗透膜。

16. 权利要求1-6和15中任意一项所述的反渗透膜在水处理过程中的应用。

## 反渗透膜及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及分离膜领域,具体涉及一种反渗透膜、该反渗透膜的制备方法以及该反渗透膜在水处理过程中的应用。

### 背景技术

[0002] 膜分离技术是在20世纪初出现,并在20世纪60年代后迅速崛起的一种分离新技术。由于膜分离技术既具有分离、浓缩、纯化和精制的功能,又具有高效、节能、环保、分子级过滤、过滤过程简单、易于控制等特性,因此,被广泛应用于食品、医药、生物、环保、化工、冶金、能源、石油、水处理、电子、仿生等领域,产生了巨大的经济效益和社会效益,已成为当今分离科学中最重要的手段之一。

[0003] 膜分离技术的核心就是分离膜。根据膜孔径的大小可以分为微滤膜、超滤膜、纳滤膜以及反渗透膜。其中,反渗透膜又因具有对有机小分子和无机盐离子的良好分离性能、安全、环保、易操作等优点而成为水处理领域的关键技术之一。迄今为止,反渗透膜主要应用于海水及苦咸水淡化、硬水软化、中水回收、工业废水处理以及超纯水制备等领域。目前,市场的主流产品是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。通常的工艺流程,在US4277344中有详细介绍。该类反渗透膜产品不仅具有较高的截盐率,还具有透水性好、耐pH范围宽(2-12)以及操作压力低等优点。然而,膜污染一直是影响膜性能,降低其使用寿命的重要因素。膜污染是指与膜接触的料液中微粒、胶体粒子或溶质大分子与膜发生物理、化学作用或因浓差极化使某些溶质在膜表面的浓度超过其溶解度及机械作用而引起的在膜面或膜孔内吸附、沉积,造成膜孔径变小或堵塞,使膜通量与分离特性明显下降的不可逆变化现象。污染物质在膜表面和膜孔内的吸附所造成的通量衰减以及膜分离能力的降低,尤其蛋白质吸附是引起膜通量衰减的主要原因。目前解决的方法是防止膜污染和对膜污染进行后处理。相对于后处理,研制和开发具有耐污染性能的反渗透复合膜材料是解决该问题的最根本和最直接的途径。

[0004] 为了提高聚酰胺复合膜的抗污染能力,国内外做了大量工作,主要集中在表面改性处理和表面涂层。

[0005] 膜表面改性处理的方法众多,如通过表面活性剂处理增加膜表面的亲水性(Desalination,1998,115:15-32);美国专利US5028453采用等离子体处理,在膜表面引入亲水基团,从而提高复合膜的抗污染性,目前等离子体处理受限于技术条件及成本而不能实现大规模生产;美国专利US5151183采用氟气对膜表面进行氟化处理来提高膜的抗污染性,同时氟气处理易使膜表面聚酰胺分子链断裂,从而影响了膜的分离性能及使用寿命。

[0006] 因此,需要一种制备方法简单且具有优异耐污染性的反渗透膜。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的是为了克服现有反渗透膜耐污染性差的缺陷,而提供了一种制备方法简单且具有优异耐污染性的反渗透膜及其制备方法和该反渗透膜在水处理过程中的应

用。

[0008] 本发明的发明人经过深入的研究发现,由于在界面聚合过程中,含环氧基团的铵盐在固化促进剂的作用下,其环氧基团与氨基以及界面聚合形成的酰胺基团发生反应,将铵盐基团固定到聚酰胺分离层中,提高了膜的亲水性,且使膜表面带有正电荷,提高了膜对阳离子表面活性剂或其他正电荷污染物的抗污染能力;并且,环氧基团在固化促进剂的作用下,会发生环氧的开环聚合反应,增加了反渗透膜分离层的致密程度,进一步提高了膜的截盐率,由此完成了本发明。

[0009] 也即,本发明一方面提供一种反渗透膜,该反渗透膜包括支撑层和聚酰胺分离层,其中,所述聚酰胺分离层的一个表面与所述支撑层贴合,所述聚酰胺分离层通过在固化促进剂的存在下,将多元胺、含环氧基团的铵盐与多元酰氯进行界面聚合得到。

[0010] 本发明第二方面提供一种反渗透膜的制备方法,该方法包括:在固化促进剂的存在下,将支撑层与多元胺、含环氧基团的铵盐与多元酰氯接触进行界面聚合形成分离层,并使所述含环氧基团的铵盐中的环氧基团与聚酰胺发生交联反应。

[0011] 本发明还提供了由上述方法制备得到的反渗透膜。

[0012] 此外,本发明还提供了所述反渗透膜在水处理过程中的应用。

[0013] 根据本发明的反渗透膜,由于在界面聚合过程中,一方面,在界面聚合过程中,含环氧基团的铵盐在固化促进剂的作用下,其环氧基团与氨基以及界面聚合形成的酰胺基团发生反应,将季铵盐基团固定到聚酰胺分离层中,提高了膜的亲水性,且使膜表面带有正电荷,提高了膜对阳离子表面活性剂或其他正电荷污染物的抗污染能力;并且,环氧基团在固化促进剂的作用下,会发生环氧的开环聚合反应,增加了反渗透膜分离层的致密程度,进一步提高了膜的截盐率。

[0014] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

## 具体实施方式

[0015] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0016] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0017] 本发明提供了一种反渗透膜,该反渗透膜包括支撑层和聚酰胺分离层,其中,所述聚酰胺分离层的一个表面与所述支撑层贴合,所述聚酰胺分离层通过在固化促进剂的存在下,将多元胺、含环氧基团的铵盐与多元酰氯进行界面聚合得到。

[0018] 在本发明中,术语“界面聚合”是指:在两种互不相溶,分别溶解有不同单体的溶液的界面上(或界面有机相一侧)进行的聚合反应。

[0019] 在本发明中,通过在固化促进剂的存在下,将多元胺、含环氧基团的铵盐与多元酰氯进行界面聚合得到所述聚酰胺分离层,可以使所述聚酰胺分离层的表面和内部均经过含环氧基团的铵盐改性,也就是说,所述含环氧基团的铵盐中的环氧基团不仅与所述聚酰胺分离层表面的聚酰胺交联,而且与所述聚酰胺分离层内部的聚酰胺交联。

[0020] 在本发明中,通过使所述分离层交联有含环氧基团的铵盐,提高了膜的亲水性,且使膜表面带有正电荷,提高了膜对阳离子表面活性剂或其他正电荷污染物的抗污染能力;并且,环氧基团在固化促进剂的作用下,会发生环氧的开环聚合反应,增加了反渗透膜分离层的致密程度,进一步提高了膜的截盐率。在本发明中,作为本发明的反渗透膜的截盐率优选为99%以上,更优选为99.1%以上,更优选为99.3%以上、99.5%以上、99.7%以上或者99.9%以上。

[0021] 另外,在满足上述脱盐率的情况下,所述反渗透膜的水通量优选为40L/m<sup>2</sup>h以上,更优选为45L/m<sup>2</sup>h以上,优选为60L/m<sup>2</sup>h以下,更优选为50L/m<sup>2</sup>h以下。作为反渗透膜的水通量具体可以举出:40L/m<sup>2</sup>h、41L/m<sup>2</sup>h、42L/m<sup>2</sup>h、43L/m<sup>2</sup>h、44L/m<sup>2</sup>h、45L/m<sup>2</sup>h、46L/m<sup>2</sup>h、47L/m<sup>2</sup>h、48L/m<sup>2</sup>h、49L/m<sup>2</sup>h、50L/m<sup>2</sup>h、55L/m<sup>2</sup>h、58L/m<sup>2</sup>h或60L/m<sup>2</sup>h等。

[0022] 在本发明中,为了使得到的反渗透膜能够更好地兼具优异的耐污染性能、较高的水通量和脱盐率,优选所述聚酰胺分离层的厚度为0.05-0.3μm,更优选为0.1-0.2μm。作为分离层的厚度,具体可举出0.005μm、0.01μm、0.02μm、0.03μm、0.04μm、0.05μm、0.06μm、0.07μm、0.08μm、0.09μm、0.1μm、0.2μm或0.3μm等。

[0023] 在本发明中,所述聚酰胺分离层经过含环氧基团的铵盐表面改性,使得所述含环氧基团的铵盐中的环氧基团与聚酰胺发生交联。作为所述含环氧基团的铵盐只要能够对聚酰胺分离层的表面进行改性,使得所述含环氧基团的铵盐中的环氧基团与聚酰胺发生交联即可。所述含环氧基团的铵盐中的环氧基团可以为1个或2个以上,优选为1个或2个,更优选为1个。

[0024] 上述含环氧基团的铵盐优选为卤化铵盐,更优选卤化铵盐,例如氯化铵盐、溴化铵盐或碘化铵盐,进一步优选为氯化铵盐。作为这样的含环氧基团的铵盐例如可以选自2,3-环氧丙基三甲基氯化铵、2,3-环氧丙基三乙基氯化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基氯化铵、二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基氯化铵、3-环氧丙基三甲基溴化铵、2,3-环氧丙基三乙基溴化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基溴化铵、二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基溴化铵、3-环氧丙基三甲基碘化铵、2,3-环氧丙基三乙基碘化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基碘化铵和二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基碘化铵中的一种或者多种。优选地,所述含环氧基团的铵盐为选自2,3-环氧丙基三甲基氯化铵、2,3-环氧丙基三乙基氯化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基氯化铵、二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基氯化铵、3-环氧丙基三甲基溴化铵、2,3-环氧丙基三乙基溴化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基溴化铵、二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基溴化铵中的一种或者多种。更优选地,所述含环氧基团的铵盐为选自2,3-环氧丙基三甲基氯化铵、2,3-环氧丙基三乙基氯化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基氯化铵和二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基氯化铵中的一种或者多种。

[0025] 在本发明中,对于所述多元胺的种类没有特别的限定,可以为本领域通常用于制备聚酰胺所使用的胺化合物。例如,可以为间苯二胺、对苯二胺、邻苯二胺、哌嗪和均苯三胺中的一种或多种;优选为间苯二胺。另外,在进行界面聚合时,优选所述多元胺以溶液形式使用,作为溶解所述多元胺的溶剂,可以为与后述溶解多元酰氯的溶剂不相容、且对所述多元胺惰性的溶剂。作为这样的溶剂例如可以为水、甲醇和乙腈中的一种或多种;优选为水。

[0026] 另外,对于所述多元胺的浓度没有特别的限定,可以为本领域的常规选择。例如,

所述在含有多元胺、含环氧基团的铵盐以及固化促进剂的水相中多元胺的含量可以为0.5-10重量%，优选为1-5重量%。所述多元胺溶液中多元胺的含量具体可以为0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%或10重量%等。

[0027] 在本发明中，对于所述多元酰氯的种类也没有特别的限定，可以为本领域通常用于制备聚酰胺所使用的酰氯化合物。例如，可以为均苯三甲酰氯、间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯中的一种或多种；优选为均苯三甲酰氯。

[0028] 另外，在进行界面聚合时，优选所述多元酰氯以溶液形式使用，作为溶解所述多元酰氯的溶剂，可以为与上述溶解多元胺的溶剂不相容、且对所述多元酰氯惰性的溶剂。作为这样的溶剂例如可以为有机溶剂，作为所述有机溶剂优选为正己烷、十二烷、正庚烷、Isopar E、Isopar G、Isopar H、Isopar L和Isopar M中的一种或多种。

[0029] 另外，对于所述多元酰氯溶液中多元酰氯的浓度没有特别的限定，可以为本领域的常规选择。例如，所述多元酰氯溶液中多元酰氯的含量可以为0.025-1重量%，优选为0.05-0.5重量%。所述多元酰氯溶液中多元酰氯的含量具体可举出0.025重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%、0.5重量%、0.6重量%、0.7重量%、0.8重量%、0.9重量%或1重量%等。

[0030] 根据本发明，对所述固化促进剂没有特别的限定，可以为本领域常规使用的各种固化促进剂。例如可以为酚类固化促进剂或胺类固化促进剂，优选为酚类固化促进剂。作为所述固化促进剂例如可以为2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚、苯酚、邻甲酚、间甲酚、间苯二酚、壬基酚、双酚A、水杨酸、苄基二甲胺、三乙醇胺、双环脒、三乙胺、吡啶、N-二缩水甘油苯胺、N-二缩水甘油对甲苯胺、N-乙基-N缩水甘油苯胺、N-乙基-N缩水甘油邻甲苯胺、四乙基溴化铵、四丁基溴化铵、二乙烯三胺、三乙烯四胺、多乙烯多胺、苯甲醇、2,4-咪唑、1-苄基-2-乙基咪唑、2-甲基咪唑和1-氨基乙基2-甲基咪唑中的一种或多种；优选为2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚、苯酚、间甲酚和间苯二酚中的一种或多种。

[0031] 另外，对于固化促进剂的浓度没有特别的限定，可以为本领域的常规选择。例如，在含有多元胺、含环氧基团的铵盐以及固化促进剂的水相中所述固化促进剂的浓度可以为0.005-10重量%，优选为0.01-1重量%。所述固化促进剂的浓度具体可以为0.01重量%、0.03重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%、0.5重量%、0.6重量%、0.7重量%、0.8重量%、0.9重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%或10重量%等。

[0032] 根据本发明，在含有多元胺、含环氧基团的铵盐以及固化促进剂的水相中，含环氧基团的铵盐、固化促进剂以及多元胺的用量的重量比为0.01-10:0.001-5:1，优选为0.05-5:0.01-1:1。通过使用这样的含有多元胺、含环氧基团的铵盐以及固化促进剂的水相，可以使得到的复合反渗透膜能够更好的兼具优异的截盐率和较高的水通量。

[0033] 作为所述多元胺与所述多元酰氯的用量可以在一个较大的范围内变动，优选地，所述多元胺与所述多元酰氯的质量浓度比为1-100:1，更优选为5-50:1，进一步优选为10-40:1，更进一步优选为15-35:1，更进一步优选为18-25:1。作为所述多元胺与所述多元酰氯的质量浓度比具体可以举出:15:1、16:1、17:1、18:1、19:1、20:1、21:1、22:1、23:1、24:1、25:1或30:1等。



[0034] 作为将所述多元胺与所述多元酰氯进行界面聚合得到本发明的聚酰胺分离层的方式没有特别的限定,可以为本领域使多元胺与多元酰氯进行界面聚合而使用的各种常规的接触方式。在本发明中,优选将支撑层依次与含有多元胺、含环氧基团的铵盐以及固化促进剂的水相和含有多元酰氯的有机相接触,然后进行热处理。

[0035] 根据本发明,对所述界面聚合反应的条件没有特别的限定,可以为本领域常规的选择,例如,在将支撑层依次与含有多元胺、含环氧基团的铵盐以及固化促进剂的水相和含有多元酰氯的溶液进行接触的情况下,支撑层与含有多元胺的溶液接触的时间为5-100s,优选为10-60s(例如可以为10s、20s、30s、40s、50s或60s);支撑层与含有多元酰氯的溶液接触的时间为5-100s,优选为10-60s(例如可以为10s、20s、30s、40s、50s或60s)。上述接触时的温度可以为10-40℃(例如可以为25℃)。

[0036] 另外,进行上述热处理时,所述热处理的条件包括:热处理温度为40-150℃,热处理时间为0.5-20min;优选地,所述热处理的条件包括:热处理温度为50-120℃,热处理时间为1-10min。在此,热处理温度例如可以为50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃或120℃。热处理的时间例如可以为1min、2min、3min、4min、5min、6min、7min、8min、9min或10min。

[0037] 根据本发明,对于所述支撑层没有特别的限定,可以由现有的各种具有一定的强度、并能够用于反渗透膜的材料制成,通常可以由聚酯、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、酚酞型非磺化聚芳醚砜、聚醚砜和聚砜中的一种或多种制成。另外,所述支撑层可以为单孔或多孔结构。所述支撑层优选为聚砜多孔支撑层。

[0038] 在本发明中,本发明对所述聚砜多孔支撑层的来源没有特别的限定,例如,可以通过市售获得,在优选的情况下,也可以采用相转化法自制获得。其中,所述相转化法为本领域技术人员所熟知的,例如,可以为气相凝胶法、溶剂蒸发凝胶法、热凝胶法或浸入凝胶法,优选为浸入凝胶法。在一种优选的实施方式中,通过将含有聚砜的涂覆液涂覆在聚砜底膜上形成初生膜,然后采用相转化法将所述初生膜转化为支撑层,以获得聚砜多孔支撑层。

[0039] 根据本发明,对所述支撑层的厚度没有特别地限定,可以为本领域的通常使用的厚度,但是为了使得各层能够起到更好的协同配合作用,使得到的复合反渗透膜能够更好的兼具优异的截盐率和较高的水通量,在优选的情况下,所述支撑层的厚度为30-60μm,更优选为35-45μm。作为支撑层的厚度,可举出30μm、35μm、40μm、45μm、50μm、55μm或60μm等。

[0040] 根据本发明的一个优选的实施方式,该反渗透膜还包括增强层,所述增强层与所述支撑层的另一个表面贴合。通过形成所述增强层,不仅更有利于支撑层的形成,并且还能够使得复合反渗透膜具有更好的力学性能。本发明对所述增强层没有特别的限定,可以为本领域常规的选择,例如,可以为聚酯层、聚乙烯层和聚丙烯层中的一种或多种,优选为聚酯层,更优选为聚酯无纺布层。从各层能够起到更好的协同配合作用的角度考虑,优选地,所述增强层的厚度为50-100μm,更优选为60-80μm。作为增强层的厚度,具体可举出:50μm、55μm、60μm、65μm、70μm、75μm、80μm、85μm、90μm或95μm等。

[0041] 本发明还提供了上述反渗透膜的制备方法,该方法包括:在固化促进剂的存在下,将支撑层与多元胺、含环氧基团的铵盐与多元酰氯接触进行界面聚合形成分离层,并使所述含环氧基团的铵盐中的环氧基团与聚酰胺发生交联反应。

[0042] 通过本发明的制备方法,可以在形成分离层的同时,使得分离层的聚酰胺与含环氧基团的铵盐中的环氧基团交联,最终形成改性的分离层。

[0043] 根据本发明的一个优选的实施方式,所述界面聚合和所述交联反应的步骤包括:先将所述支撑层与含有多元胺、含环氧基团的铵盐以及固化促进剂的水相接触,然后与含有多元酰氯的有机相接触。

[0044] 在本发明中,作为所述含环氧基团的铵盐只要能够对聚酰胺分离层的表面进行改性,使得所述含环氧基团的铵盐中的环氧基团与聚酰胺发生交联即可。所述含环氧基团的铵盐中的环氧基团可以为1个或2个以上,优选为1个或2个,更优选为1个。

[0045] 上述含环氧基团的铵盐优选为卤化铵盐,更优选卤化铵盐,例如氯化铵盐、溴化铵盐或碘化铵盐,进一步优选为氯化铵盐。作为这样的含环氧基团的铵盐例如可以选自2,3-环氧丙基三甲基氯化铵、2,3-环氧丙基三乙基氯化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基氯化铵、二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基氯化铵、3-环氧丙基三甲基溴化铵、2,3-环氧丙基三乙基溴化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基溴化铵、二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基溴化铵、3-环氧丙基三甲基碘化铵、2,3-环氧丙基三乙基碘化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基碘化铵和二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基碘化铵中的一种或者多种。优选地,所述含环氧基团的铵盐为选自2,3-环氧丙基三甲基氯化铵、2,3-环氧丙基三乙基氯化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基氯化铵、二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基氯化铵、3-环氧丙基三甲基溴化铵、2,3-环氧丙基三乙基溴化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基溴化铵、二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基溴化铵中的一种或者多种。更优选地,所述含环氧基团的铵盐为选自2,3-环氧丙基三甲基氯化铵、2,3-环氧丙基三乙基氯化铵、1,2-环氧丙基二甲基十二烷基氯化铵和二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基氯化铵中的一种或者多种。

[0046] 在本发明中,对于所述多元胺的种类没有特别的限定,可以为本领域通常用于制备聚酰胺所使用的胺化合物。例如,可以为间苯二胺、对苯二胺、邻苯二胺、哌嗪和均苯三胺中的一种或多种;优选为间苯二胺。另外,在进行界面聚合时,优选所述多元胺以溶液形式使用,作为溶解所述多元胺的溶剂,可以为与后述溶解多元酰氯的溶剂不相容、且对所述多元胺惰性的溶剂。作为这样的溶剂例如可以为水、甲醇和乙腈中的一种或多种;优选为水。

[0047] 另外,对于所述多元胺的浓度没有特别的限定,可以为本领域的常规选择。例如,所述在含有多元胺、含环氧基团的铵盐以及固化促进剂的水相中多元胺的含量可以为0.5-10重量%,优选为1-5重量%。所述多元胺溶液中多元胺的含量具体可以为0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%或10重量%等。

[0048] 在本发明中,对于所述多元酰氯的种类也没有特别的限定,可以为本领域通常用于制备聚酰胺所使用的酰氯化合物。例如,可以为均苯三甲酰氯、间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯中的一种或多种;优选为均苯三甲酰氯。

[0049] 另外,在进行界面聚合时,优选所述多元酰氯以溶液形式使用,作为溶解所述多元酰氯的溶剂,可以为与上述溶解多元胺的溶剂不相容、且对所述多元酰氯惰性的溶剂。作为这样的溶剂例如可以为有机溶剂,作为所述有机溶剂优选为正己烷、十二烷、正庚烷、Isopar E、Isopar G、Isopar H、Isopar L和Isopar M中的一种或多种。

[0050] 另外,对于所述多元酰氯溶液中多元酰氯的浓度没有特别的限定,可以为本领域的常规选择。例如,所述多元酰氯溶液中多元酰氯的含量可以为0.025-1重量%,优选为

0.05-0.5重量%。所述多元酰氯溶液中多元酰氯的含量具体可举出0.025重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%、0.5重量%、0.6重量%、0.7重量%、0.8重量%、0.9重量%或1重量%等。

[0051] 根据本发明,对所述固化促进剂没有特别的限定,可以为本领域常规使用的各种固化促进剂。例如可以为酚类固化促进剂或胺类固化促进剂,优选为酚类固化促进剂。作为所述固化促进剂例如可以为2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚、苯酚、邻甲酚、间甲酚、间苯二酚、壬基酚、双酚A、水杨酸、苄基二甲胺、三乙醇胺、双环脒、三乙胺、吡啶、N-二缩水甘油苯胺、N-二缩水甘油对甲苯胺、N-乙基-N缩水甘油苯胺、N-乙基-N缩水甘油邻甲苯胺、四乙基溴化铵、四丁基溴化铵、二乙烯三胺、三乙烯四胺、多乙烯多胺、苯甲醇、2,4-咪唑、1-苄基-2-乙基咪唑、2-甲基咪唑和1-氨基乙基2-甲基咪唑中的一种或多种;优选为2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚、苯酚、间甲酚和间苯二酚中的一种或多种。

[0052] 另外,对于固化促进剂的浓度没有特别的限定,可以为本领域的常规选择。例如,在含有多元胺、含环氧基团的铵盐以及固化促进剂的水相中所述固化促进剂的浓度可以为0.005-10重量%,优选为0.01-1重量%。所述固化促进剂的浓度具体可以为0.01重量%、0.03重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%、0.5重量%、0.6重量%、0.7重量%、0.8重量%、0.9重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%或10重量%等。

[0053] 根据本发明,在含有多元胺、含环氧基团的铵盐以及固化促进剂的水相中,含环氧基团的铵盐、固化促进剂以及多元胺的用量的重量比为0.01-10:0.001-5:1,优选为0.05-5:0.01-1:1。通过使用这样的含有多元胺、含环氧基团的铵盐以及固化促进剂的水相,可以使得到的复合反渗透膜能够更好的兼具优异的截盐率和较高的水通量。

[0054] 作为所述多元胺与所述多元酰氯的用量可以在一个较大的范围内变动,优选地,所述多元胺与所述多元酰氯的质量浓度比为1-100:1,更优选为5-50:1,进一步优选为10-40:1,更进一步优选为15-35:1,更进一步优选为18-25:1。作为所述多元胺与所述多元酰氯的质量浓度比具体可以举出:15:1、16:1、17:1、18:1、19:1、20:1、21:1、22:1、23:1、24:1、25:1或30:1等。

[0055] 根据本发明,对所述界面聚合反应的条件没有特别的限定,可以为本领域常规的选择,例如,在将支撑层依次与含有多元胺、含环氧基团的铵盐以及固化促进剂的水相和含有多元酰氯的溶液进行接触的情况下,支撑层与含有多元胺的溶液接触的时间为5-100s,优选为10-60s(例如可以为10s、20s、30s、40s、50s或60s);支撑层与含有多元酰氯的溶液接触的时间为5-100s,优选为10-60s(例如可以为10s、20s、30s、40s、50s或60s)。上述接触时的温度可以为10-40℃(例如可以为25℃)。

[0056] 在本发明中,为了使得到的反渗透膜能够更好地兼具优异的耐污染性能、较高的水通量和脱盐率,优选所述聚酰胺分离层的厚度为0.05-0.3 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.1-0.2 $\mu\text{m}$ 。作为分离层的厚度,具体可举出0.005 $\mu\text{m}$ 、0.01 $\mu\text{m}$ 、0.02 $\mu\text{m}$ 、0.03 $\mu\text{m}$ 、0.04 $\mu\text{m}$ 、0.05 $\mu\text{m}$ 、0.06 $\mu\text{m}$ 、0.07 $\mu\text{m}$ 、0.08 $\mu\text{m}$ 、0.09 $\mu\text{m}$ 、0.1 $\mu\text{m}$ 、0.2 $\mu\text{m}$ 或0.3 $\mu\text{m}$ 等。

[0057] 根据本发明的一个优选的实施方式,该方法还包括将得到的反渗透膜取出后进行热处理。

[0058] 作为上述形成分离层的方法,具体可以包括如下步骤:

[0059] (1) 将支撑层与含有多元胺、含环氧基团的铵盐以及固化促进剂的水相接触, 排液;

[0060] (2) 将步骤(1)得到的膜与含有多元酰氯的有机相混合接触, 排液, 得到复合反渗透膜;

[0061] (3) 对复合反渗透膜进行热处理。

[0062] 另外, 进行上述热处理时, 所述热处理的条件包括: 热处理温度为40-150℃, 热处理时间为0.5-20min; 优选地, 所述热处理的条件包括: 热处理温度为50-120℃, 热处理时间为1-10min。在此, 热处理温度例如可以为50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃或120℃。热处理的时间例如可以为1min、2min、3min、4min、5min、6min、7min、8min、9min或10min。

[0063] 根据本发明, 对于所述支撑层没有特别的限定, 可以由现有的各种具有一定的强度、并能够用于反渗透膜的材料制成, 通常可以由聚酯、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、酚酞型非磺化聚芳醚砜、聚醚砜和聚砜中的一种或多种制成。另外, 所述支撑层可以为单孔或多孔结构。所述支撑层优选为聚砜多孔支撑层。

[0064] 在本发明中, 本发明对所述聚砜多孔支撑层的来源没有特别的限定, 例如, 可以通过市售获得, 在优选的情况下, 也可以采用相转化法自制获得。其中, 所述相转化法为本领域技术人员所熟知的, 例如, 可以为气相凝胶法、溶剂蒸发凝胶法、热凝胶法或浸入凝胶法, 优选为浸入凝胶法。在一种优选的实施方式中, 通过将含有聚砜的涂覆液涂覆在聚砜底膜上形成初生膜, 然后采用相转化法将所述初生膜转化为支撑层, 以获得聚砜多孔支撑层。

[0065] 根据本发明, 对所述支撑层的厚度没有特别地限定, 可以为本领域的通常使用的厚度, 但是为了使得各层能够起到更好的协同配合作用, 使得到的复合反渗透膜能够更好的兼具优异的截盐率和较高的水通量, 在优选的情况下, 所述支撑层的厚度为30-60μm, 更优选为35-45μm。作为支撑层的厚度, 可举出30μm、35μm、40μm、45μm、50μm、55μm或60μm等。

[0066] 根据本发明的一个优选的实施方式, 该方法还包括在所述支撑层的另一个表面形成增强层。通过形成所述增强层, 不仅更有利于支撑层的形成, 并且还能够使得复合反渗透膜具有更好的力学性能。本发明对所述增强层没有特别的限定, 可以为本领域常规的选择, 例如, 可以为聚酯层、聚乙烯层和聚丙烯层中的一种或多种, 优选为聚酯层, 更优选为聚酯无纺布层。从各层能够起到更好的协同配合作用的角度考虑, 优选地, 所述增强层的厚度为50-100μm, 更优选为60-80μm。作为增强层的厚度, 具体可举出: 50μm、55μm、60μm、65μm、70μm、75μm、80μm、85μm、90μm或95μm等。

[0067] 本发明还提供了由本发明所提供的制备方法制备得到的复合反渗透膜。

[0068] 本发明还提供了由本发明所提供的复合反渗透膜以及由本发明所提供的制备方法制备的复合反渗透膜在水处理领域中的应用。

[0069] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0070] 在以下实施例和对比例中:

[0071] (1) 复合反渗透膜的水通量通过以下方法测试得到: 将复合反渗透膜装入膜池中, 在1.2MPa下预压0.5小时后, 在压力为1.55MPa下、温度为25℃条件下测得1h内所述复合反渗透膜的水透过量, 并通过以下公式计算得到:

[0072]  $J=Q/(A \cdot t)$ , 其中, J为水通量, Q为水透过量(L), A为复合反渗透膜的有效膜面积( $m^2$ ), t为时间(h);

[0073] (2) 复合反渗透膜的脱盐率通过以下方法测试得到:将复合反渗透膜装入膜池中,在1.2MPa下预压0.5h后,在压力为1.55MPa下、温度为25℃条件下测得1h内初始浓度为2000ppm的氯化钠原水溶液与透过液中氯化钠的浓度变化,并通过以下公式计算得到:

[0074]  $R = (C_p - C_f) / C_p \times 100\%$ ,其中,R为脱盐率, $C_p$ 为原液中氯化钠的浓度, $C_f$ 为透过液中氯化钠的浓度;

[0075] (3) 反渗透膜的耐污染性测试:

[0076] 反渗透膜的耐污染性按照如下方法进行测试:将反渗透膜装入膜池中,在1.2MPa下预压0.5h后,在压力为1.55MPa、温度为25℃条件下测得1h内反渗透膜的水透过量,并通过以下公式计算得到水通量: $Q_1 = J / (A \cdot t)$ ,其中,J为水透过量(L), $Q_1$ 为水通量(L/m<sup>2</sup>h),A为反渗透膜的有效膜面积(m<sup>2</sup>),t为时间(h)。将循环测试液更换为含有NaCl和十六烷基三甲基溴化铵的混合水溶液(其中NaCl的浓度为2000ppm,十六烷基三甲基溴化铵的浓度为1000ppm),在压力为1.55MPa、温度为25℃条件下运行6h后,在压力为1.55MPa、温度为25℃条件下测得反渗透膜的水通量 $Q_2$ ;然后,用清水冲洗反渗透膜0.5h后,在压力为1.55MPa、温度为25℃条件下,测得循环液为2000ppmNaCl水溶液时的水通量 $Q_3$ ;反渗透膜的水通量下降率D通过以下公式计算得到: $D = (Q_1 - Q_2) / Q_1 \times 100\%$ ;反渗透膜经水洗后水通量恢复率H通过以下公式计算得到: $H = Q_3 / Q_1 \times 100\%$ 。其中,水通量下降率越低、水通量恢复率越高,则表明反渗透膜的耐污染性能越好。

[0077] (4) 厚度测定:采用扫描电镜(型号为S4800)测试膜片的断面形貌,进而得到膜层的厚度。

[0078] 另外,在以下实施例和制备例中,2,3-环氧丙基三甲基氯化铵、2,3-环氧丙基三乙基氯化铵,1,2-环氧丙基二甲基十二烷基氯化铵、二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(二甲氨基甲基)]硅丙基氯化铵、间苯二胺、均苯三甲酰氯、十六烷基三甲基溴化铵均购自百灵威科技有限公司;Isopar E购自西陇化工有限公司;其它化学试剂均购自国药集团化学试剂有限公司。

[0079] 聚砜多孔支撑层采用相转化法制得,具体步骤如下:将聚砜(数均分子量为80000)溶于N,N-二甲基甲酰胺中,制得浓度为18重量%的聚砜溶液,在25℃下静置脱泡120min,然后,利用刮刀将聚砜溶液涂覆在厚度为75μm的聚酯无纺布上得到初始膜,随即将其在温度为25℃的水中浸泡60min,使得聚酯无纺布表面的聚砜层经相转化成多孔膜,最后经3次水洗得到总厚度为115μm的聚砜多孔膜(支撑层厚度为40μm)。

[0080] 实施例1

[0081] 该实施例用于说明本发明提供的反渗透膜及其制备方法。

[0082] 将聚砜多孔膜上表面(聚砜层表面,下同)接触含有2重量%的间苯二胺水溶液、1重量%的2,3-环氧丙基三甲基氯化铵以及0.1重量%的2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚,25℃下接触10s后排液;然后,将聚砜多孔膜上表面再接触含有0.1重量%均苯三甲酰氯的Isopar E溶液,25℃下接触10s后排液;然后,将膜放进烘箱中,在70℃下加热5min,得到复合反渗透膜M1,其中,分离层的厚度为115nm。

[0083] 实施例2

[0084] 该实施例用于说明本发明提供的复合反渗透膜及其制备方法。

[0085] 将聚砜多孔膜上表面接触含有2重量%的间苯二胺水溶液、5重量%的2,3-环氧丙

基三乙基氯化铵以及0.5重量%的2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚,25℃下接触10s后排液;然后,将聚砜多孔膜上表面再接触含有0.1重量%均苯三甲酰氯的Isopar E溶液,25℃下接触10s后排液;然后,将膜放进烘箱中,在100℃下加热3min,得到复合反渗透膜M2,其中,分离层的厚度为118nm。

[0086] 实施例3

[0087] 该实施例用于说明本发明提供的复合反渗透膜及其制备方法。

[0088] 将聚砜多孔膜上表面接触含有2重量%的间苯二胺水溶液、0.5重量%的1,2-环氧丙基二甲基十二烷基氯化铵以及0.05重量%的2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚,25℃下接触10s后排液;然后,将聚砜多孔膜上表面再接触含有0.1重量%均苯三甲酰氯的Isopar E溶液,25℃下接触10s后排液;然后,将膜放进烘箱中,在120℃下加热2min,得到复合反渗透膜M3,其中,分离层的厚度为108nm。

[0089] 实施例4

[0090] 该实施例用于说明本发明提供的复合反渗透膜及其制备方法。

[0091] 按照实施例1的方法制备复合反渗透膜M4,所不同之处在于,用二乙基-2,3-环氧丙基-[3-(甲基二甲氧基)]硅丙基氯化铵替换2,3-环氧丙基三甲基氯化铵,分离层的厚度为120nm。

[0092] 实施例5

[0093] 该实施例用于说明本发明提供的复合反渗透膜及其制备方法。

[0094] 按照实施例1的方法制备复合反渗透膜M5,所不同之处在于,用间苯二酚替换2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚。

[0095] 实施例6

[0096] 该实施例用于说明本发明提供的复合反渗透膜及其制备方法。

[0097] 按照实施例1的方法制备复合反渗透膜M6,所不同之处在于,用苯酚替换2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚。

[0098] 实施例7

[0099] 该实施例用于说明本发明提供的复合反渗透膜及其制备方法。

[0100] 按照实施例1的方法制备复合反渗透膜M7,所不同之处在于,用间甲酚替换2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚。

[0101] 对比例1

[0102] 按照实施例1的方法制备复合反渗透膜DM1,所不同之处在于,水相中不含含环氧基团的铵盐以及固化促进剂,分离层的厚度为110nm。

[0103] 对比例2

[0104] 按照实施例1的方法制备复合反渗透膜DM2,所不同之处在于,水相中不含固化促进剂,分离层的厚度为113nm。

[0105] 测试例

[0106] 将上述实施例和对比例中得到的反渗透膜在水中浸泡24h后,在压力为1.55MPa、温度为25℃条件下测定水通量 $Q_1$ 和对NaCl(2000ppm)的脱盐率,结果如表1所示。并在同样温度和压力条件下,测试其耐污染性,该膜在含有2000ppmNaCl和1000ppm十六烷基溴化铵的混合水溶液中运行6h后测定其水通量 $Q_2$ 以及经水洗后的水通量 $Q_3$ ,由此计算出该反渗透

膜的水通量下降率及水通量恢复率,结果如表1所示。

[0107] 表1

反渗透膜	截盐率(%)	Q <sub>1</sub> (L/m <sup>2</sup> h)	Q <sub>2</sub> (L/m <sup>2</sup> h)	水通量下降率 (%)	Q <sub>3</sub> (L/m <sup>2</sup> h)	水通量恢复率 (%)
N1	99.42	54.8	44.1	19.5	50.2	91.6
N2	99.38	53.5	40.9	23.6	48.0	89.7
N3	99.20	56.2	41.5	26.2	47.4	84.3
N4	99.28	49.8	41.0	17.7	45.9	92.2
N5	99.33	51.0	39.5	22.5	46.0	90.2
N6	99.48	50.1	37.8	24.6	42.7	85.2
N7	99.12	56.0	35.6	36.4	40.8	72.9
DM1	98.88	49.4	12.6	74.4	33.5	67.8
DM2	99.00	49.9	25.8	48.3	35.7	71.5

[0109] 通过以上实施例1-7的结果可以看出,本发明提供的反渗透膜具有较高的水通量和截盐率,并且,对正离子表面活性剂具有较强的抗污染性。另外,本发明提供的制备方法简单,极具工业应用前景。

[0110] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。