



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104661733 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 27

(21) 申请号 201380038529. 6

(22) 申请日 2013. 07. 03

(30) 优先权数据

- 61/673, 462 2012. 07. 19 US
- 61/673, 467 2012. 07. 19 US
- 61/673, 466 2012. 07. 19 US
- 61/673, 456 2012. 07. 19 US
- 61/673, 453 2012. 07. 19 US
- 61/674, 634 2012. 07. 23 US
- 61/675, 412 2012. 07. 25 US
- 61/775, 777 2013. 03. 11 US
- 61/775, 814 2013. 03. 11 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2015. 01. 19

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2013/049182 2013. 07. 03

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02014/014668 EN 2014. 01. 23

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司  
地址 美国密歇根州

(72) 发明人 A·罗伊 T·L·阿罗伍德  
A·S·巴达米 R·C·塞斯林斯基

B·B·格哈特 D·D·豪恩  
S·D·琼斯 M·保罗 M·H·皮里  
邱晓华 M·A·里克亚德  
S·罗森伯格 I·A·汤姆林森  
组成

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

代理人 吴亦华

(51) Int. Cl.  
B01D 69/12(2006. 01)  
B01D 71/56(2006. 01)

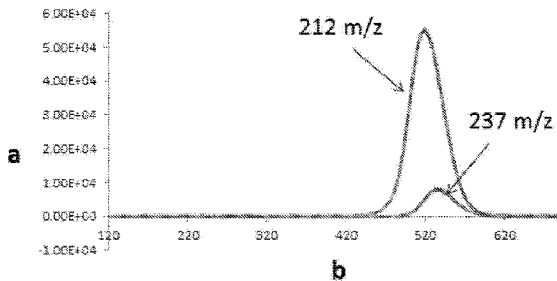
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

具有羧酸官能团的复合聚酰胺膜

(57) 摘要

薄膜复合聚酰胺膜,其包括多孔载体和薄膜聚酰胺层,所述薄膜聚酰胺层是间苯二胺(mPD)和均苯三甲酰氯(TMC)的反应产物,其中所述膜的特征在于所述薄膜聚酰胺层在pH 9.5时具有至少0.18mol/kg的解离羧酸含量,并且其中所述薄膜聚酰胺层在650°C时的热解造成火焰电离检测器对在212m/z和237m/z处产生的碎片的响应比率小于2.8。



1. 薄膜复合聚酰胺膜, 其包含多孔载体和薄膜聚酰胺层, 所述薄膜聚酰胺层包含间苯二胺 (mPD) 和均苯三甲酰氯 (TMC) 的反应产物, 其中所述膜的特征在于所述薄膜聚酰胺层在 pH 9.5 时具有至少 0.18mol/kg 的解离羧酸含量, 并且其中所述薄膜聚酰胺层在 650°C 时的热解造成火焰电离检测器对在 212m/z 和 237m/z 处产生的碎片的响应比率小于 2.8。

2. 任一前述权利要求的膜, 其中所述聚酰胺层在 pH 9.5 时具有至少 0.3mol/kg 的解离羧酸根含量。

3. 任一前述权利要求的膜, 其中所述薄膜聚酰胺层在 650°C 时的热解造成火焰电离检测器对在 212m/z 和 237m/z 处产生的碎片的响应比率小于 2.6。

4. 任一前述权利要求的膜, 其特征在于所述薄膜聚酰胺层在 pH9.5 时具有至少 0.18mol/kg 的解离羧酸含量, 并且其中薄膜聚酰胺层的 ATR IR 产生小于 0.1 的 COOH C = O 伸缩 / 酰胺 C = O 伸缩吸光度比率。

5. 用于制造薄膜复合膜的方法, 所述方法通过向多孔载体的表面施加间苯二胺的极性溶液和包含均苯三甲酰氯的非极性溶液以形成薄膜聚酰胺层, 其中所述非极性溶液还包含:

- i) 包含至少一个酰卤部分和至少一个羧酸部分的酰卤反应物, 和
- ii) 磷酸三烷基酯化合物。

6. 任一前述权利要求的方法, 其中所述非极性溶液包含磷酸三烷基酯化合物, 其与均苯三甲酰氯的摩尔比为至少 0.5:1。

7. 任一前述权利要求的方法, 其中所述非极性溶液包含至少 0.15wt% 的所述酰卤反应物。

8. 任一前述权利要求的方法, 其中所述酰卤反应物包含单水解的均苯三甲酰氯。

## 具有羧酸官能团的复合聚酰胺膜

### 发明领域

[0001] 本发明涉及薄膜复合膜及其制造和使用方法。

### [0002] 发明背景

[0003] 复合聚酰胺膜用于各种流体分离。一种类别包括具有“薄膜”聚酰胺层的多孔载体。这些膜统称为“薄膜复合”(TFC)膜。所述薄膜聚酰胺层可以通过多官能胺(例如间苯二胺)和多官能酰卤(例如均苯三甲酰氯)单体用不混溶液顺序涂布在载体上后二者之间界面缩聚反应而形成,参见例如 Cadotte 的 US 4277344。WO 2010/120326 描述了使用均苯三甲酰氯与它的单和二水解对应物的组合。另外的成分也已经添加到所述涂层溶液以改善膜性能。例如, Mickols 的 US 6878278 描述了向所述酰卤涂层溶液添加磷酸三烷基酯化合物。

[0004] 将羧酸官能团引入所述聚酰胺层中赋予了所述层更多的负电荷,这被认为提高了某些溶质(例如 NaCl, 硝酸盐)的截留以及赋予所述膜对某些污垢(例如腐殖酸)的更高的抗性。多官能酰卤单体的一部分酰卤基团在所述界面聚合期间不可避免地变得水解(例如通过与大气中存在的水或与所述胺涂层溶液中存在的水反应)。所述聚酰胺层的总羧酸含量(“解离的羧酸根含量”)可通过利用包含羧酸官能团的酰卤单体而进一步增加。参见例如 WO 2010/120326。可以增加所述聚酰胺层的羧酸含量的其他方法包括用氯化剂后处理(参见例如:US 4277344, US 4761234, US 5051178 和 US 5876602) 或后施加带电荷的涂层。不幸的是,后处理步骤增加了膜制备的成本和复杂性。另外,后氯化可危害长期膜性能。

### 发明内容

[0005] 在一种实施方式中,本发明包括薄膜复合聚酰胺膜,其包括多孔载体和薄膜聚酰胺层,所述聚酰胺层是间苯二胺(mPD)和均苯三甲酰氯(TMC)的反应产物,其中所述膜特征在于所述薄膜聚酰胺层在 pH 9.5 时具有至少 0.18mol/kg 的解离羧酸含量,并且其中所述薄膜聚酰胺层在 650°C 时的热解造成火焰电离检测器对在 212m/z 和 237m/z 处产生的碎片的响应比率小于 2.8。在另一种实施方式中,本发明包括制造薄膜复合膜的方法,所述方法包括向多孔载体的表面施加间苯二胺的极性溶液和包含均苯三甲酰氯的非极性溶液以形成薄膜聚酰胺层,其中所述非极性溶液还包含:i) 包含至少一个酰卤部分和至少一个羧酸部分的酰卤反应物,和 ii) 磷酸三烷基酯化合物。描述了许多其他的实施方式。

### 附图说明

[0006] 图 1 是代表性薄膜聚酰胺层的热解 GC-MS 响应 (a) 随着对应于代表性薄膜聚酰胺层的温度 (b) 的变化的曲线。

### [0007] 发明具体描述

[0008] 本发明包括薄膜复合膜及其制造和使用方法。本发明不具体限于特定类型、构造或形状的复合膜或应用。例如,本发明适用于可用于各种应用包括正渗透(FO)、反渗透(RO)和纳滤(NF)的平板状、管状和中空纤维聚酰胺膜。RO 复合膜对于几乎所有的溶解盐

相对不可渗透,并通常截留超过大约 95% 的单价离子盐,例如氯化钠。RO 复合膜还通常截留超过大约 95% 的无机分子以及分子量大于约 100 道尔顿的有机分子。NF 复合膜比 RO 复合膜更可渗透,并通常截留小于约 95% 的单价离子盐,同时根据二价离子的种类,截留超过约 50% (并经常超过 90%) 的二价离子盐。NF 复合膜还通常截留纳米范围的粒子以及分子量大于约 200 至 500 道尔顿的有机分子。

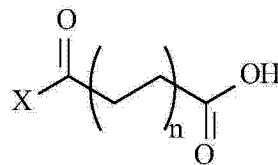
[0009] 本方法包括在多孔载体上形成薄膜聚酰胺层。所述多孔载体没有特别的限制并优选包括聚合材料,所述聚合材料具有的孔隙尺寸足以允许渗透物基本上不受限制地通过,然而并非大得足以妨碍在其上形成的薄膜聚酰胺膜层的桥接。例如,所述载体的孔隙尺寸优选从大约 0.001 至 0.5  $\mu\text{m}$ 。多孔载体的非限制性例子包括由下列材料制成的那些:聚砜,聚醚砜,聚酰亚胺,聚酰胺,聚醚酰亚胺,聚丙烯腈,聚(甲基丙烯酸甲酯),聚乙烯,聚丙烯,和各种卤化聚合物例如聚偏氟乙烯。

[0010] 所述薄膜聚酰胺层是通过间苯二胺 (mPD) 和均苯三甲酰氯 (TMC) 之间在多孔载体表面上的界面缩聚反应而制备的,如 US 4277344 和 US 6878278 所述。术语“聚酰胺”是指沿着分子链存在酰胺键 ( $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ) 的聚合物。MPD 和 TMC 可以通过涂布步骤从溶液施加于多孔载体,其中 mPD 优选从水基或极性涂层溶液涂布,而 TMC 从有机基或非极性涂层溶液涂布。所述极性涂层溶液优选包含约 0.1 至约 20 重量%并更优选约 0.5 至约 6 重量%的 mPD。所述非极性溶液优选包含约 0.1 至 10 重量%并更优选 0.3 至 3 重量%的 TMC。一旦彼此发生接触,所述单体在它们的表面处界面反应,形成聚酰胺层或膜。这种层,经常被称为聚酰胺“辨别层”或“薄膜层”,提供了具有从溶剂(例如水性进料)中分离溶质(例如盐)的主要手段的复合膜。所述单体的反应时间可以小于一秒,但是接触时间通常在约 1 至 60 秒,之后可以任选通过气刀、水浴、干燥器等除去多余的液体。除去多余的溶液可以通过在升高的温度下、例如约 40 $^{\circ}\text{C}$  至约 120 $^{\circ}\text{C}$  下干燥来完成,但是也可以利用在环境温度下空气干燥。虽然涂布步骤不需要按照特定的次序,但优选首先涂布 mPD,然后是 TMC。涂布可通过喷涂、膜涂、辊涂或通过使用浸渍槽以及其他涂布技术完成。

[0011] 所述界面聚合在酰卤反应物存在下进行。所述反应物可以从单独的涂层溶液涂布,或者在一些实施方式中,合并并从前述非极性涂层溶液涂布。所述酰卤反应物包含至少一个酰卤部分和至少一个羧酸部分(或其盐)。酰卤反应物的非限制性例子包括如下所述的多官能酰卤单体的单和二水解对应物以及如下所述的四酰卤单体的单、二和三水解对应物。优选的酰卤反应物包括单水解的均苯三甲酰氯 (mhTMC),即 1-羧基-3,5-二氯甲酰苯,和单水解的间苯二甲酰氯 (mhIPC)。其它的例子包括由式 (I) 表示的:

[0012]

式 (I):



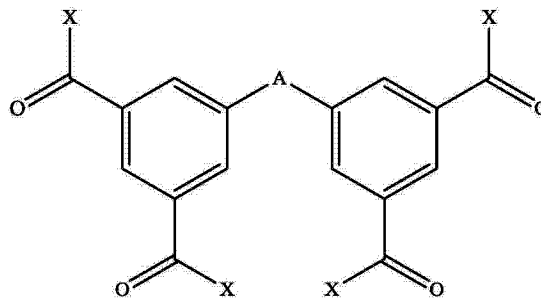
[0013] 其中 X 是卤素(优选氯)和 n 是 1 至 10 的整数。代表性的物质包括:4-(氯代羰基)丁酸;5-(氯代羰基)戊酸;6-(氯代羰基)己酸;7-(氯代羰基)庚酸;8-(氯代羰基)辛酸;9-(氯代羰基)壬酸和 10-(氯代羰基)癸酸。虽然酰卤和羧酸基团显示在末端

位置,但它们之一或二者可以沿着所述脂肪链位于其它位置。虽然式(I)中没有显示,但所述脂族反应物可以包含另外的羧酸和酰卤基团。另外,可以使用的相应的芳族物质,其包括 3-羧基苯甲酰氯和 4-羧基苯甲酰氯。

[0014] 可以水解形成所述反应物的非限制性多官能酰卤单体包括:对苯二甲酰氯,间苯二甲酰氯,联苯基二羧酰氯,和萘二羧酰氯。脂族化合物的非限制性例子包括己二酰氯、丙二酰氯、戊二酰氯和癸二酰氯。脂环族多官能酰卤的非限制性例子包括:环丙烷三羧酰氯,环戊烷三羧酰氯,环己烷三羧酰氯,环戊烷二羧酰氯,环丁烷二羧酰氯,环己烷二羧酰氯,和四氢呋喃二羧酰氯。代表性的多官能酰卤单体还包括如式(II)表示的四酰卤单体:

[0015]

式(II):



[0016] 其中 A 选自:氧(-O-)、碳(-C-)、硅(-Si-)、硫(-S-)和氮(-N-),其可以是未取代或例如用 1-4 个碳原子的烷基取代;或羰基(-C(O)-)。X 是相同或不同的并选自卤素。在优选实施方式中,每个 X 是氯。在另一种优选实施方式中,A 是未取代的碳,即所述单体是 5,5'-亚甲基二间苯二甲酰氯。

[0017] 所述酰卤反应物和 TMC 优选从总酰卤含量为至少 0.10wt% (例如 0.10 至 5wt%) 的共同非极性涂层溶液涂布。在本文中使用术语“酰卤含量”是指包含至少一个酰卤部分的化合物的浓度,通过重量和通常稀释实践来测量。所述涂层溶液中的所述酰卤反应物的浓度优选为至少 0.001wt% 和在一些实施方式中至少 0.005、0.01、0.02、0.04 或 0.07wt%。该反应物优选的上限是 0.25wt%、0.15wt%、0.010wt%,并且在一些实施方式中,等于或小于 0.08wt%。所述涂层溶液可以作为连续或分批涂布操作的一部分施加于多孔载体。合适的非极性溶剂是能够溶解所述酰卤反应物并且与水不混溶的那些,例如己烷、环己烷、庚烷和卤代烃例如 FREON 系列。优选的溶剂包括对臭氧层造成很小威胁并在经历常规加工时闪点和可燃性方面足够安全而不需要采取特殊防范的溶剂。优选的溶剂是 ISOPAR™,可得自 Exxon Chemical Company。所述涂层溶液可以任选包含其它物质,包括共溶剂、相转移剂、增溶剂和络合剂,其中单个添加剂可以起到多种功能。代表性的共溶剂包括:苯,甲苯,二甲苯,均三甲苯,乙苯,二乙二醇二甲醚,环己酮,乙酸乙酯,丁基卡必醇™乙酸酯,月桂酸甲酯和丙酮。在一种实施方式中,用于涂布所述多官能酰卤的非极性涂层溶液包含 4 至 100wt% 均三甲苯作为共溶剂以及溶剂例如异链烷烃。

[0018] 在另一种实施方式中,本方法包括在磷酸三烷基酯化合物存在下进行界面聚合的步骤。向多孔载体施加所述磷酸三烷基酯化合物的手段没有特别的限制,例如所述磷酸三烷基酯化合物可以包含在前述的涂层溶液之一或二者中,或者可以在界面聚合之前或期间从单独的涂层溶液涂布。在优选实施方式中,所述磷酸三烷基酯化合物添加到用于向多孔

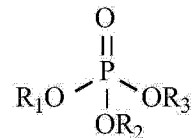
载体施加 TMC 的非极性涂层溶液中。

[0019] 在优选实施方式中,所述磷酸三烷基酯化合物在界面聚合期间与 TMC 以至少 0.1:1、0.5:1、1:1、1.1:1、1.2:1、1.5:1 或 2:1 的摩尔比存在。摩尔比(磷酸三烷基酯化合物与 TMC 的比率)的优选范围包括:1:1 至 5:1,1.2:1 至 4:1,1.5: 至 3:1 和 2:1 至 3:1。

[0020] 可适用的磷酸三烷基酯化合物的代表性例子在 US 6878278 中描述。这种化合物的优选类别包括式 (III) 表示的那些。

[0021]

式 (III) :



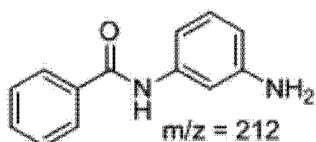
[0022] 其中“P”是磷,“O”是氧, $R_1$ 、 $R_2$ 和  $R_3$ 独立地选自氢和包含 1 至 10 个碳原子的烷基,条件是  $R_1$ 、 $R_2$ 和  $R_3$ 中不超过一个是氢。 $R_1$ 、 $R_2$ 和  $R_3$ 优选独立地选自脂族和芳族基团。可适用的脂族基团包括支链和非支链的物质二者,例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、2-戊基、3-戊基。可适用的环状基团包括环戊基和环己基。可适用的芳族基团包括苯基和萘基。环状和芳族基团可以通过脂族连接基团例如甲基、乙基等与磷原子相连。前述的脂族和芳族基团可以是未取代的或取代的(例如用甲基、乙基、丙基、羟基、酰胺、醚、砜、羰基、酯、氰化物、腈、异氰酸酯、氨基甲酸酯、 $\beta$ -羟基酯等取代);然而,优选具有 3 至 10 个碳原子的未取代烷基。磷酸三烷基酯化合物的具体例子包括:磷酸三丙酯,磷酸三丁酯,磷酸三戊酯,磷酸三己酯,磷酸三苯酯,磷酸丙基二苯基酯,磷酸二丁基苯基酯,磷酸丁基二乙基酯,磷酸氢二丁基酯,磷酸氢丁基庚基酯和磷酸丁基庚基己基酯。

[0023] 在优选实施方式中,所述薄膜聚酰胺层特征在于,通过后文在实施例章节描述的卢瑟福(Rutherford)背散射测量技术测量,在 pH 9.5 时具有至少 0.18、0.20、0.22、0.3 和在一些实施方式中至少 0.4mol/kg 聚酰胺的解离羧酸根含量。虽然在本试验中未使用,但 TFC 聚酰胺膜的羧酸含量(mol/kg 聚酰胺)还可以利用所测量的每单位面积聚酰胺质量和每单位面积羧酸基团摩尔数确定,例如通过也在实施例章节中描述的络合和定量方法。

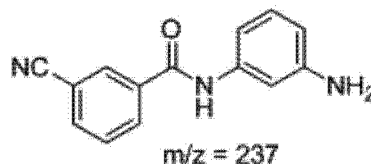
[0024] 在另一种优选实施方式中,所述薄膜聚酰胺层在 650°C 热解导致火焰电离检测器对在 212m/z 和 237m/z 处产生的碎片的响应比率小于 2.8,并更优选小于 2.6。在 212 和 237m/z 处产生的碎片分别由式 IV 和 V 表示。

[0025]

式 (IV) :



式 (V) :



[0026] 该碎片比率被认为指示了提供通量、盐通过率或完整性改善的聚合物结构(特别对于具有比较高的羧酸含量的膜,例如在 pH 9.5 下解离羧酸根含量为至少 0.18、0.20、0.22、0.3 和在一些实施方式中至少 0.4mol/kg 聚酰胺)。参考图 1,研究显示,在低于 500°C 的热解温度期间主要形成二聚体碎片 212m/z,而在超过 500°C 的热解温度下主要形成二聚

体碎片 237m/z。这表明二聚体碎片 212 来源于只有单键裂解占优势的端基,而二聚体碎片 237 基本上来源于发生多重键裂解并还原的主体 (bulk) 物质。因此,二聚体碎片 212 与 237 的比率可用作相对转化率的度量。

[0027] 优选的热解方法利用具有质谱检测的气相色谱质谱进行,例如 Frontier Lab 2020iD 热解器安装在 Agilent 7890GC 上,利用 LECO 飞行时间 (TruTOF) 质谱仪检测。峰面积检测利用火焰电离检测器 (FID) 进行。通过将聚酰胺样品杯向下放置到设定在 650°C 的热解炉中 6 秒以单脉冲方式进行热解。利用出自 Varian (FactorFour VF-5MS CP8946) 的 30M X 0.25mm id 柱进行分离,所述柱具有 1 $\mu$ m 5% 苯基甲基硅氧烷内相。组分识别通过匹配碎片峰的相对保留时间与用 LECO 飞行时间质谱仪进行的相关分析的相对保留时间 (或任选通过匹配质谱与 NIST 数据库或文献的参考资料) 来进行。利用能够测量至 0.001mg 的 Mettler E20 微型天平,称重膜样品放入 Frontier Labs 二氧化硅内衬的不锈钢杯中。样品重量目标是 200 $\mu$ g $\pm$ 50 $\mu$ g。气相色谱条件如下:Agilent 6890GC (SN:CN10605069),具有 30M X 0.25mm,1 $\mu$ m 5% 二甲基聚硅氧烷相 (Varian FactorFour VF-5MS CP8946);进样端口 320°C,检测端口:320°C,分流进样器流量比 50:1,GC 柱温箱条件:以 6°C/min 从 40°C 至 100°C,以 30°C/min 从 100°C 至 320°C,320°C 下 8min;0.6mL/min 的恒定流量的氦载气提供 5.0psi 的背压。LECO TruTOF 质谱仪参数如下:电子电离源 (正 EI 模式),扫描速率为 20 次扫描/秒,扫描范围:14 - 400m/z;检测器电压 = 3200 (超过调整电压 (tune voltage) 400V);MS 采集延迟 = 1min;发射电压 - 70V。碎片 212m/z 和碎片 237m/z 的峰面积相对于样品重量归一化。归一化峰面积用于确定碎片 212m/z 与 237m/z 的比率。此外,碎片 212m/z 的归一化峰面积除以所有其他碎片的归一化峰面积的总和,提供了所述 m/z 212 碎片相对于聚酰胺的分率,并且通常通过乘以 100 而称为组成百分率。优选该值小于 12%。

[0028] 在另一种优选实施方式中,所述薄膜聚酰胺层特征在于 ATRIR 羧酸羰基伸缩/酰胺羰基伸缩 (在此称为 COOH/酰胺) 小于 0.1 并更优选 0.08。该测量值被认为指示了提供改善的通量、盐通过率或完整性的聚合物结构 (特别是对于羧酸含量比较高的膜)。优选的 ATR IR 方法通过首先将聚酰胺层与背衬板层离,从而首先使所述聚酰胺层与多孔载体分离来进行。所述层离的膜浸在适合于溶解所述多孔载体的溶剂 (例如二甲基甲酰胺) 中。溶解所述多孔载体之后,通过过滤收集不可溶的聚酰胺,用二甲基甲酰胺洗涤 2 次,用 DI 水洗涤 2 次,和用甲醇洗涤 2 次,然后在真空烘箱中在 50°C 下干燥 20 小时。层离的聚酰胺层的红外光谱用 Perkin Elmer Spectrum One FT-IR 和 Universal ATR 取样辅助设备以 4cm<sup>-1</sup> 的额定分辨率和 16 次扫描 (大致采集时间为 90 秒) 获取。Universal ATR 取样辅助设备配备有单反射 (single bounce) 金刚石/ZnSe 结晶。羧酸峰高在 1706cm<sup>-1</sup>处测量,单点基线在 1765cm<sup>-1</sup>处。酰胺峰高在 1656cm<sup>-1</sup>处测量,单点基线在 1765cm<sup>-1</sup>处。

[0029] 在又一种优选实施方式中,如下所述利用标准  $\zeta$ - 电位测量法测量,所述膜具有小于或等于 4.3、4.2、4.1、4.3、3.8、3.6 或在一些实施方式中 3.5 的等电点 (IEP)。

[0030] 在另一种优选实施方式中,所述膜与不使用所述酰卤反应物制备的对比膜相比,例如当用盐水溶液 (2000ppm NaCl) 在 150psi、25°C 和 pH 8 下测试时,具有改善的通量。在另一种实施方式中,当利用 2000ppmNaCl 水溶液在 150psi、25°C 和 pH 8 下测试时,所述膜也保持了相当的 NaCl 通过率值。在另一种实施方式中,当在这样的条件下测试时,所述膜具有小于 5% 的 NaCl 通过率值。

[0031] 在另一种优选实施方式中,所述复合膜没有经受使用氯化剂的后处理。

[0032] 虽然在许多优选实施方式中可以结合本发明使用后施加涂层,但可以不使用这样的涂层,即没有聚丙烯酸或聚乙酸乙烯酯涂层。

### 实施例

[0033] 利用中试规模膜生产线制备样品膜。聚砜载体从在二甲基甲酰胺 (DMF) 中的 16.5wt% 溶液浇铸,随后浸泡在 3.5wt% 的间苯二胺 (mPD) 水溶液中。然后将所生成的载体恒速率通过反应台,同时施加非极性涂层溶液的均匀薄层。所述非极性涂层溶液包含异链烷溶剂 (ISOPARL)、以及均苯三甲酰氯 (TMC) 和 1- 羧基 -3,5- 二氯甲酰苯 (mhTMC) 以各种比率的组合,同时保持总酰氯含量为 0.26wt%、以及磷酸三丁酯 (TBP) 与 TMC 以 1.1:1 恒定化学计量摩尔比。除去多余的非极性溶液,所生成的复合膜通过水清洗槽和干燥炉。然后利用盐水溶液 (2000ppmNaCl) 在 150psi、PH8 和 25°C 下对所述样品膜的试件进行标准测试。还测定了样品膜的解离羧酸根含量、等电点 (IEP)、二聚体碎片比率 (212m/z:237m/z) 和羧酸 / 酰胺 (COOH: 酰胺) 比率 (按照本文中描述的方法)。结果概括在表 1 中。不使用 TBP 制备第二组类似的膜,结果概括在表 2 中。通量和 NaCl 通过率的标准偏差提供在括号中。除了用 3-( 氯羰基 ) 苯甲酸即“单水解间苯二甲酰氯”或“mhIPC”代替 1- 羧基 -3,5- 二氯甲酰苯 (mhTMC) 以外,第三组膜以与第一组相同的方式制备。还测定样品膜的解离羧酸根含量和二聚体碎片比率 (212m/z:237m/z) (按照本文中描述的方法)。结果概括在表 3 中。

[0034] 表 1 :

[0035]

样品号	mhTMC (wt%)	通量 (GFD)	NaCl通过率 (%)	解离羧酸根 (mol/kg)	212 m/z: 237m/z 比率	%212	等电点 (IEP)	COOH/ 酰胺
1-1	0	46.90 (1.81)	0.86 (0.074)	0.156	1.9	9.4	4.26	0.064
1-2	0.0065	45.75 (1.05)	0.49 (0.037)	0.188	2.2	10.0	4.11	0.065
1-3	0.013	44.09 (0.91)	0.42 (0.063)	0.229	2.5	11.5	3.94	0.073
1-4	0.026	43.65 (2.06)	0.37 (0.037)	0.303	2.6	14.7	3.76	0.097
1-5	0.052	48.61 (1.33)	0.43 (0.029)	0.442	3.1	16.0	3.72	0.084
1-6	0.078	53.58 (1.37)	0.75 (0.062)	0.556	3.1	16.6	3.5	0.100
1-7	0.104	49.47 (1.93)	4.51 (0.263)	0.874	—	—	3.36	0.148

[0036] 表 2 :

[0037]



样品号	mhTMC (wt%)	通量 (GFD)	NaCl通过率 (%)	解离羧酸根 (mol/kg)	212 m/z: 237m/z 比率	% 212	等电点 (IEP)	COOH/ 酰胺
2-1	0	13.64 (0.63)	1.10 (0.036)	0.17	3.0	13.1	4.02	0.111
2-2	0.0065	10.14 (0.91)	1.18 (0.039)	0.239	3.0	14.7	3.94	0.139
2-3	0.013	11.02 (0.50)	1.41 (0.058)	0.321	3.2	13.7	3.98	0.137
2-4	0.019	13.55 (0.52)	0.99 (0.134)	0.356	3.3	15.6	3.87	0.162
2-5	0.026	8.95 (0.50)	1.81 (0.061)	0.428	3.4	16.8	3.92	0.175

[0038] 表 3 :

[0039]

样品号	mhIPC (wt%)	通量 (GFD)	NaCl通过率 (%)	通量 (标准偏 差)	NaCl通过率 (标准偏 差)	解离羧酸根 (mol/kg)	212 m/z: 237m/z 比率
3-1	0.0065	43.58	0.61%	3.51	0.058	0.114	1.53
3-2	0.0261	43.17	0.52%	4.73	0.067	0.139	1.62
3-3	0.039	41.6	0.63%	1.89	0.09	0.161	1.89
3-4	0.052	28.8	0.66%	0.48	0.1	0.203	1.71
3-5	0.078	41.76	1.57%	0.69	0.178	0.203	2.13

[0040] 样品膜的聚酰胺层的“解离羧酸根含量”通过银滴定法和如下所述的卢瑟福(Rutherford)背散射测量来确定。

[0041] (i) 膜样品(1英寸 x 6英寸)在去离子水(800mL)中煮30分钟,然后放入甲醇和水的50/50w/w溶液(800mL)中浸泡过夜。接着,这些膜的1英寸 x 1英寸大小样品浸在pH调节到9.5的20mL的 $1 \times 10^{-4} \text{M}$   $\text{AgNO}_3$ 溶液中30分钟。含银离子的容器以条带包裹以限制曝光。用所述银离子溶液浸泡之后,通过在2份干净的20mL无水甲醇中各浸泡所述膜5分钟,除去未结合的银。最后,让所述膜在氮气中干燥至少30分钟。

[0042] (ii) 卢瑟福背散射(RBS)测量:膜样品安装在导热和导电的双面带上,将其进而安装到充当散热片的硅片上。所用的带是Chromerics Thermattach T410或3M铜带。RBS测量值用Van de Graff加速器(High Voltage Engineering Corp., Burlington, MA)得到;直径3mm的A 2MeV  $\text{He}^+$ 室温射束以入射角 $22.5^\circ$ 、出射角 $52.5^\circ$ 、散射角 $150^\circ$ 和40纳安(nAmp)射束电流使用。膜样品安装到活动样品台上,其在测量期间连续移动。这种移动让离子通量保持低于 $3 \times 10^{14} \text{He}^+/\text{cm}^2$ 。

[0043] (iii) 数据分析:利用可商购的模拟程序SIMNRA<sup>®</sup>,进行从RBS得到的光谱的分析。它从RO/NF膜的RBS分析获取元素组成的用途说明由Coronelli等在J. of Membrane

Sci. 2006, 282, 71-81 和 Environmental Science & Technology 2008, 42 (14), 5260-5266 中描述。利用 SIMNRA<sup>®</sup> 模拟程序拟合两层体系（厚的聚砷层在薄的聚酰胺层底下）获得表中的数据，而拟合三层体系（聚砷，聚酰胺，和表面涂层）可使用相同的方式。所述两层（在添加聚酰胺层之前的聚砷，和最终 TFC 聚酰胺层的表面）的原子分数组成首先通过 XPS 测量以提供所述拟合值的界限。因为 XPS 不能测量氢，使用得自所提出的所述聚合物的分子式的 H/C 比率，聚砷为 0.667，聚酰胺在 0.60 - 0.67 的范围。虽然用硝酸银滴定所述聚酰胺只引入少量的银，但银的散射截面明显高于其他低原子序数的元素（C, H, N, O, S），并且尽管以低得多的浓度存在，但峰的尺寸大得与所述其他元素不成比例，因此提供了良好的灵敏度。银的浓度在 SIMNRA<sup>®</sup> 中利用两层模型化方法确定，所述方法通过固定所述聚砷的组成和拟合所述银峰值，同时保持所述聚酰胺层组成的窄的窗口（层 2，范围利用 XPS 预先确定）。从所述模拟确定所述聚酰胺层中元素（碳，氢，氮，氧和银）的摩尔浓度。所述银浓度是在所述试验条件的 pH 下可用于结合银的所述羧酸根摩尔浓度的直接反映。

[0044] 羧酸基团摩尔数 / 单位面积膜是通过透过所述膜的物质所引起的相互作用值的指示，较大的值因此将有利地影响盐通过率。该值可以通过所测量的羧酸根含量乘以所测量的厚度并乘以聚酰胺密度来计算。或者，羧酸根数量 / 单位面积膜 ( $\text{mol}/\text{m}^2$ ) 可以通过测量已知面积内的总络合金属的方法更直接确定。利用乙酸双氧铀和甲苯胺蓝 O 染料二者的方法描述于：Tiraferri 等, Journal of Membrane Science, 2012, 389, 499-508。通过聚合物灰化确定膜中络合阳离子（钠或钾）含量的方法描述于（Wei Xie 等, Polymer, 53 卷, 第 7 期, 2012 年 3 月 22 日, 1581-1592 页）。

[0045] 确定薄膜聚酰胺膜在 pH 9.5 下每单位面积膜的解离羧酸根数量的优选方法如下。膜样品在去离子水中煮 30 分钟，然后放入 50wt% 的甲醇水溶液中浸泡过夜。接下来，所述膜样品浸在用 NaOH 调节 pH 到 9.5 的  $1 \times 10^{-4} \text{M}$   $\text{AgNO}_3$  溶液中 30 分钟。浸泡在所述银离子溶液之后，通过在水相中两次浸泡所述膜 30 分钟，除去未结合的银。每单位面积的银量优选通过灰化确定，如 Wei 所述，并重新溶解供通过 ICP 测量。优选地，pH 9.5 时每平方米膜的解离羧酸根数量大于  $6 \times 10^{-5}$ ,  $8 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1.2 \times 10^{-4}$ ,  $1.5 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-4}$ , 或甚至  $3 \times 10^{-4} \text{mol}/\text{m}^2$ 。

[0046] 样品膜的等电点利用 Desal Nano HS 仪器，利用标准  $\zeta$ -电位技术用石英池通过电泳光散射 (ELS) 测定。膜样品 (2 英寸 x 1 英寸) 首先在 DI 水中煮 20 分钟，然后用室温 DI 水充分清洗并在室温下储存在新鲜的 DI 溶液中过夜。所述样品然后按照以下参考资料装载：2008 “User’s Manual for the Delsa<sup>™</sup> Nano Submicron Particle Size and Zeta Potential,” 和 Beckmann Coulter 提供对于相同仪器的 “Pre-Course Reading”。pH 滴定在 pH 10 至 pH 2 的范围内进行，并且在  $\zeta$  电位变成零的 pH 下确定等电点。

[0047] 已经描述了本发明的许多实施方式，并且在有些情况下，某些实施方式、选择、范围、成分或其他特征已经被表征为“优选的”。“优选”特征的表征决不能被解释为认为这样的特征是本发明要求的、必需的或关键的。前述美国专利文献每一个的全部主题通过引用完全并入本文。

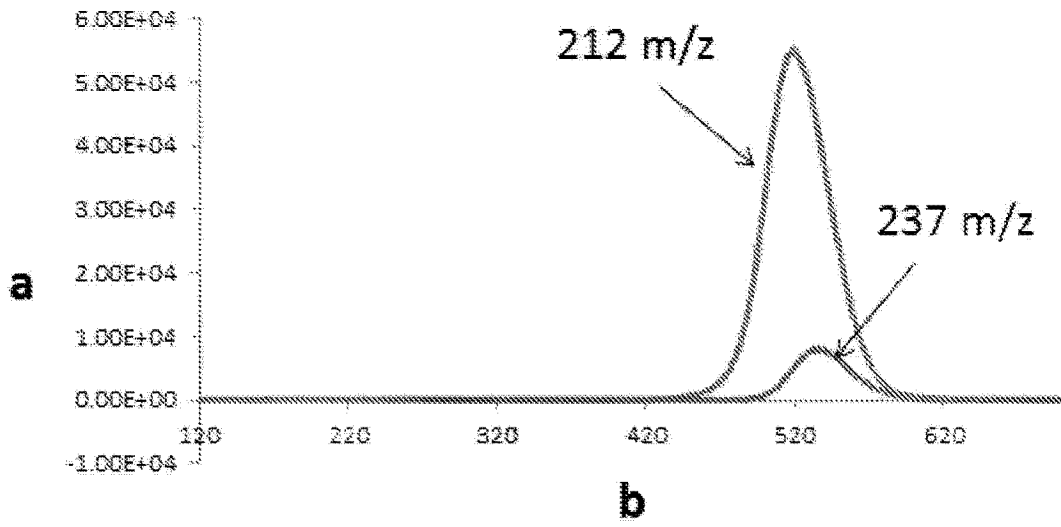


图 1