



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112892233 B

(45) 授权公告日 2022.03.18

(21) 申请号 202110155749.3

B01D 67/00 (2006.01)

(22) 申请日 2021.02.04

B01D 61/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01D 61/00 (2006.01)

申请公布号 CN 112892233 A

B01D 61/14 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.06.04

(56) 对比文件

(73) 专利权人 浙江美易膜科技有限公司

US 5593588 A, 1997.01.14

地址 311404 浙江省杭州市富阳区新登镇
共和村三板桥

US 5593588 A, 1997.01.14

CN 108905624 A, 2018.11.30

(72) 发明人 韦江 陈楚龙

CN 1054380 A, 1991.09.11

CN 1049109 A, 1991.02.13

(74) 专利代理机构 北京智乾知识产权代理事务
所(普通合伙) 11552

US 4874401 A, 1989.10.17

CN 1049799 A, 1991.03.13

代理人 刘莹莹

US 3388097 A, 1968.06.11

审查员 李文娟

(51) Int. Cl.

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 71/48 (2006.01)

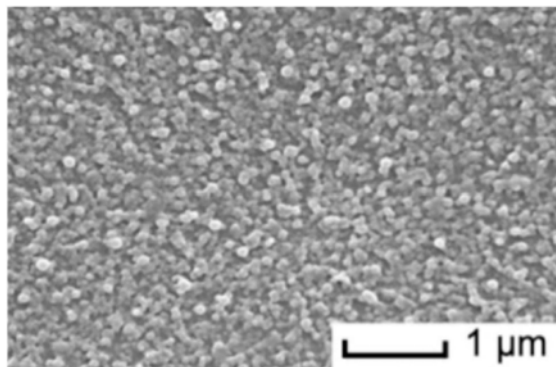
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

耐氧化聚酯复合膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种耐氧化聚酯复合膜及其制备方法,该复合膜由多孔基膜和界面聚合反应形成的聚酯复合层组成。本发明耐氧化聚酯复合膜,解决了现有技术中聚酰胺复合膜不耐氧化的缺点,所制备的聚酯复合膜可以广泛用于水处理和物料分离,具有广阔的市场前景。本发明的制备方法,可以利用已有的生产设备进行工业化生产。



1. 一种耐氧化聚酯纳滤膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将葡萄糖或果糖溶解于水中配成质量浓度为8.0wt%的溶液,待溶解完全后,再向该溶液中加入质量浓度0.5wt%的十二烷基苯磺酸钠,最后向该溶液中加入质量浓度5wt%的氢氧化钾;

(2) 将环己烷三甲酰氯溶解于正己烷中,配成质量浓度为0.3wt%的多官能酰氯化合物的有机溶液;

(3) 将步骤(1)所得的葡萄糖或果糖的水溶液倒在截留分子量为50万的聚砜基膜表面并保持接触90秒,除去基膜表面水珠;

(4) 然后与步骤(2)所得的环己烷三甲酰氯溶液接触 50s,通过界面聚合反应形成聚酯复合层;

(5) 待有机溶剂挥发完全后在质量浓度为 0.5wt%、温度为60 °C的氢氧化钠溶液中浸泡 30 分钟,再用纯水浸泡 2分钟,清洗多余的碱,再用质量浓度为10 wt% 的甘油溶液浸泡 10分钟,最后在80 °C烘箱中烘干得到聚酯纳滤膜。

2. 由权利要求1所述制备方法制得的耐氧化聚酯纳滤膜。

耐氧化聚酯复合膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于复合膜材料技术领域,具体涉及耐氧化聚酯复合膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 膜分离技术是一项新型高效分离技术,具有在常温下操作,营养成分损失少、设备简单、操作方便、无相变、不产生化学变化、选择性强、分离效率高和节省能源等优点。按照膜孔径的大小,膜分离技术可以进一步细分为微滤、超滤、纳滤、反渗透技术等。

[0003] 复合法是目前最广泛也是最有效的制备反渗透膜和纳滤膜的方法,该方法是在多孔基膜上复合一层或多层具有纳米孔径的超薄功能层,复合膜的优点是可以选取不同的材料制取基膜和复合层,使它们的性能分别达到最优化,其中超薄功能层可以实现理想的选择透过性,多孔基膜可以达到最佳的强度和耐压密性。复合法也是生产商业化反渗透膜和纳滤膜品种最多,产量最大的方法。

[0004] 现有反渗透膜和纳滤膜复合膜的制备一般通过多元胺和多元酰氯进行界面聚合形成约100-200纳米厚的聚酰胺功能层。在实际使用中,经常需要在水中或物料中添加氧化剂例如次氯酸钠、双氧水等达到杀菌消毒的目的。而聚酰胺的化学特性决定了这种材料不耐氧化,很低浓度的有效氯就会破坏聚酰胺复合膜的性能,让膜在很短的时间失去脱盐率,商业化聚酰胺反渗透膜和纳滤膜要求氧化剂有效氯的浓度必须控制在1ppm以下。这就要求严格控制进料游离余氯的浓度,对预处理提出了很高的要求,导致运行成本增加。总之,不耐氧化是聚酰胺复合膜的主要缺点。

[0005] 现有技术如中国专利申请CN100478056C公开了一种耐氧化复合反渗透膜,具体公开了其包括无纺布层和聚砜支撑层,其特点是:在聚砜支撑层上有一个用多元胺与改性多酰氯溶液、或用多元胺与均苯三甲酰氯和改性多酰氯构成的酰基氯有机溶液制备的聚酰胺层。本发明通过在聚砜支撑层上制备一个改性的聚酰胺层,提高了反渗透膜的耐氧化性能和抗有机污染的性能,延长了反渗透膜的使用寿命。该专利申请的复合层材料为改性聚酰胺,虽然改性聚酰胺的耐氧化性能很可能比普通聚酰胺有所提高,但是聚酰胺材料不耐氧化的基本特性不会变,因此这个技术方案没有解决根本问题。

[0006] 另一个中国专利申请CN102512982B公开了一种抗菌耐氧化复合反渗透膜,具体公开了其包括无纺布层、多孔支撑层和在多孔支撑层上的聚酰胺高分子脱盐层,其特点是:(1)将高分子脱盐层在甲醛溶液中浸泡处理,取出后用纯水洗涤;(2)将上述处理的高分子脱盐层在含羟甲基乙内酰脲,或羟甲基亚乙基脲,或羟甲基恶唑烷酮的溶液中浸泡处理,然后烘干;(3)将上述处理的高分子脱盐层在含活性氯的溶液中浸泡处理,取出后用纯水洗涤,得到抗菌耐氧化复合反渗透膜。该专利的原理是在聚酰胺高分子脱盐层进行表面修饰达到耐氧化的目的。但是聚酰胺材料本身没有变化,因此耐氧化性能的改善也是有限的。

[0007] 中国专利申请CN107837689A公开了一种具有超薄分离层的复合纳滤膜制备方法,具体公开了以聚砜微孔膜为基膜、多元醇大分子为水相单体、均苯三甲酰氯为有机相单体,通过界面聚合制备分离层较薄的聚酯分离膜,并辅以化学交联进一步提高聚酯分离层网络

结构的交联度获得更高脱除率的复合纳滤膜。该专利公开的技术方案利用多元醇大分子为水相单体,通过其特定界面聚合反应条件,从而制得较薄的分离层并且具有较高脱除率的纳滤膜。其选用的多元醇大分子为聚乙烯醇、海藻酸钠、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、木质素磺酸钠等中的一种或多种,这些多元醇本身属于化学反应活性很低的反应物,该专利没有使用活化剂或催化剂等提高多元醇的反应活性,所以与均苯三甲酰氯发生聚合反应时交联度很低,因此可以预见,所形成的分离层的耐氧化性能不佳。

[0008] 中国专利申请CN110743393A公开了制备一种新型聚芳酯复合纳滤膜。该发明的特征在于,分别以碱木素的氢氧化钠水溶液和均苯三甲酰氯的有机溶液为制膜反应液,通过界面聚合法在超滤底膜上制备碱木素基活性皮层,最终得到一种新型木质素基聚芳酯复合纳滤膜。该专利单体碱木素与本专利的糖类和多酚类并不相同,界面聚合反应的条件也不一样,该专利也没有说明和测试这种纳滤膜的耐氧化性能。并且,该专利申请公开的技术方案中选用的单体碱木素只含有一个具有化学反应活性的羟基官能团,不容易与均苯三甲酰氯发生交联反应(即交联度接近于零),因此可以预见,所形成的分离层的耐氧化性能不佳。

发明内容

[0009] 为此,本发明提供一种耐氧化聚酯复合膜及其制备方法,本发明耐氧化聚酯复合膜分离层的膜材料用耐氧化的聚酯代替不耐氧化的聚酰胺,从而根本上解决现有技术中聚酰胺复合膜不耐氧化的问题。具体的原理为由含多个羟基的糖类或酚类单体与酰氯进行界面聚合反应在多孔基膜表面形成聚酯分离层。此界面聚合反应需要在强碱性条件下完成。

[0010] 通过次氯酸钠浸泡试验,本发明制备的聚酯复合膜的耐氧化性能得到了实际检验,实施例中给出了测量结果。所有数据都表明本发明制备的聚酯复合膜具有良好的耐氧化性能。

[0011] 本发明提供一个技术方案,耐氧化聚酯复合膜,具有多孔支撑层、以及在所述多孔支撑层表面及微孔结构中吸附糖类分子或多酚类分子所形成的聚酯复合层;其中,所述糖类分子为一糖、二糖和/或多糖,所述糖类分子至少包括葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖、棉子糖中的一种或几种混合物;所述多酚类分子为二酚、三酚和/或多酚,所述多酚至少包括2,2-双(4-羟苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟苯基)丙烷、均苯三酚、2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷中的一种或几种混合物。

[0012] 优选的,所述多孔支撑层为有机膜或无机超滤膜,所述有机膜的材料选自聚砜、聚醚砜、磺化聚砜、磺化聚醚砜、聚氯乙烯、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚偏氟乙烯、纤维素中的一种或一种以上的混合物;无机膜材料选自陶瓷或金属。

[0013] 本发明还提供一个技术方案,耐氧化聚酯复合膜的制备方法,包括如下步骤:

[0014] (1) 将多孔支撑层与含有糖类或多酚的强碱性水溶液接触,使糖类或多酚类分子吸附到所述多孔支撑层表面,接触时间为5s-30min,优选1-8min,使糖类或多酚类分子吸附到支撑层表面及微孔结构中;

[0015] (2) 除去所述多孔支撑层表面多余的水溶液后,将步骤(1)所得的支撑层与含有至少两个反应性酰氯基官能团的酰氯化合物的有机相溶液接触5s-5min,通过界面聚合反应形成聚酯复合层;

[0016] (3) 将步骤(2)所得产物经后处理、烘干后即得复合膜。

[0017] 优选的,将步骤(1)和步骤(2)重复一次或多次,从而形成双层或多层聚酯复合层。

[0018] 优选的,所述步骤(1)中,糖类或多酚类分子的强碱性水溶液的质量浓度为0.1wt%-10wt%,待糖类或多酚完全溶解于水后,再向水溶液中加入质量浓度为0.5wt%-10wt%的氢氧化钠或氢氧化钾配制成糖类或多酚的强碱性水溶液。

[0019] 优选的,所述糖类分子为一糖、二糖和/或多糖,所述多糖至少包括葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖、棉子糖中的至少一种或几种混合物;所述多酚类分子为二酚、三酚和多酚包括但不限于2,2-双(4-羟苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟苯基)丙烷、均苯三酚、2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷中的一种或一种以上的混合物;述多孔支撑层为有机膜或无机超滤膜,所述有机膜的材料选自聚砜、聚醚砜、磺化聚砜、磺化聚醚砜、聚氯乙烯、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚偏氟乙烯、纤维素中的一种或一种以上的混合物;无机膜材料选自陶瓷或金属。

[0020] 优选的,所述步骤(2)中,酰氯化合物的有机溶液的配制方法为:取芳香族、脂肪族、脂环族的多官能酰氯化合物中的一种或几种,按照总质量百分比为0.03wt%-3wt%的比例溶解于含有4至12个碳原子的脂肪烃、环脂烃、芳香烃中的一种或一种以上的混合物,搅拌溶解后即得。

[0021] 优选的,所述芳香族的多官能酰氯化合物为对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、邻苯二甲酰氯、联苯二甲酰氯、苯二磺酰氯、均苯三甲酰氯中的至少一种;所述脂肪族的多官能酰氯化合物为丁三酰氯、丁二酰氯、戊三酰氯、戊二酰氯、己三酰氯、己二酰氯中的至少一种;所述脂环族的多官能酰氯化合物为环丙烷三酰氯、环丁烷二酰氯、环丁烷四酰氯、环戊烷二酰氯、环戊烷三酰氯、环戊烷四酰氯、环己烷二酰氯、环己烷三酰氯、环己烷三甲酰氯、环己烷四酰氯、四氢呋喃二酰氯、四氢呋喃四酰氯中的至少一种或一种以上的混合物。

[0022] 优选的,在所述步骤(3)中,所述后处理、烘干过程包括:将步骤(2)所形成的聚酯复合层用质量浓度为0.1wt%-1wt%、温度为40-90℃的氢氧化钠或氢氧化钾溶液浸泡1-60分钟,目的为进一步提高交联度;然后用清水洗掉多余的碱,再用质量浓度为1wt%-20wt%的甘油溶液浸泡1-60分钟,目的为防止膜孔径在干燥过程中缩孔;最后在温度为30-120℃的条件下干燥1-30分钟,形成成品复合膜。

[0023] 本发明还提供一个技术方案,耐氧化聚酯复合膜在反渗透膜、纳滤膜、超滤膜或正渗透膜中的应用。

[0024] 有益效果:

[0025] 本发明的目的是制备耐氧化复合膜,采用的技术路线为通过由含多个羟基的糖类或酚类单体与酰氯进行界面聚合反应在多孔基膜表面形成聚酯分离层,从而根本上解决了目前聚酰胺复合膜不耐氧化的主要缺陷。

[0026] 另外,本发明还提供了在支撑层上进行多次相界面聚合反应形成多层聚酯复合层达到提高复合层的机械强度和进一步提高截留的方法。

[0027] 本发明技术方案选用糖类分子和多酚类分子作为反应单体,这两类分子含有多个具有化学反应活性的羟基官能团,在强碱性条件下能够与多元酰氯形成交联度很高的聚酯分离层,从而取得优异的耐氧化性能。本发明技术方案包括第一步的界面聚合反应及在强碱性溶液中的第二步聚合反应,达到最佳交联度,所以表现出优异的耐氧化性能。

[0028] 本发明利用天然产物糖类单体制备聚酯复合膜,糖类单体如葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖、棉子糖都是可再生原料,不需要化学合成,不是石化产品。利用糖类分子生产膜产品可以减少二氧化碳排放,保护自然环境。

[0029] 此外,本发明还不仅可以制备耐氧化反渗透膜和纳滤膜,而且也可以制备耐氧化超滤膜和正渗透膜,从而覆盖更加广泛的应用范围。本发明方法制备的耐氧化聚酯复合膜产品可以用于水处理、生物化工、食品、制药和环保等领域的分离和浓缩。

附图说明

[0030] 为了使本发明的内容更容易被清楚的理解,下面根据本发明的具体实施例并结合附图,对本发明作进一步详细的说明。

[0031] 图1为本发明实施例1复合膜的表面形态扫描电镜图;

[0032] 图2为本发明实施例1复合膜的断面结构扫描电镜图。

具体实施方式

[0033] 为详细说明本发明的技术内容、所实现目的及效果,以下结合实施方式予以说明。

[0034] 本说明书中所采用的试剂,除特殊说明外,均为市售产品。

[0035] 实施例1

[0036] 本实施例提供一种聚酯复合纳滤膜,其制备方法包括如下步骤:

[0037] (1)将葡萄糖溶解于水中配成质量浓度为8.0wt%的溶液,待溶解完全后,再向该溶液中加入质量浓度0.5wt%的十二烷基苯磺酸钠,最后向该溶液中加入质量浓度5wt%的氢氧化钾;

[0038] (2)将环己烷三甲酰氯溶解于正己烷中,配成质量浓度为0.3wt%的多官能酰氯化化合物的有机溶液;

[0039] (3)将步骤(1)所得的葡萄糖水溶液倒在截留分子量为50万的聚砜基膜表面并保持接触90秒,除去基膜表面水珠;

[0040] (4)然后与步骤(2)所得的环己烷三甲酰氯溶液接触50s,通过界面聚合反应形成聚酯复合层;

[0041] (5)待有机溶剂挥发完全后在质量浓度为0.5wt%、温度为60℃的氢氧化钠溶液中浸泡30分钟,再用纯水浸泡2分钟,清洗多余的碱,再用质量浓度为10wt%的甘油溶液浸泡10分钟,最后在80℃烘箱中烘干得到聚酯复合膜。

[0042] 本实施例复合膜的表面形态扫描电镜图见图1所示;本实施例复合膜的断面结构扫描电镜图见图2所示。图1所示的膜表面是典型的纳滤膜复合层的形貌,表面颗粒状结构是界面聚合反应形成的聚酯分子链。图2所示的断面结构可以清楚地观察到聚砜基膜和聚酯复合层,复合层的平均厚度约为100-200纳米。

[0043] 将实施例1制得的复合膜用膜片检测台测试,在操作压力110psi、温度25℃、pH 7.5,浓度为500ppm的MgSO₄溶液的测试条件下,测得水通量为106LMH,MgSO₄截留为89%,说明这是一种高通量的纳滤膜。

[0044] 为了检验复合膜的耐氧化性能,本发明所制备的所有膜产品都浸泡在浓度为3000ppm的次氯酸钠(NaClO)氧化剂溶液中10小时,然后重新测量膜性能,通过比较浸泡前

后膜性能的变化,就可以判断制备的复合膜是否耐氧化。

[0045] 实施例2

[0046] 本实施例提供一种聚酯复合纳滤膜,其制备方法除了实施例1步骤(1)用果糖取代葡萄糖外,其它条件与实施例1相同。

[0047] 复合膜的性能测量结果见表1。

[0048] 实施例3

[0049] 本实施例提供一种聚酯复合纳滤膜,其制备方法除了实施例1步骤(1)用棉子糖取代葡萄糖外,其它条件与实施例1相同。

[0050] 复合膜的性能测量结果见表1。

[0051] 表1实施例1、2、3所得聚酯复合纳滤膜水通量和截留测试结果

测试条件: 操作压力 110 psi、温度 25 °C、pH 7.5, 浓度为 500ppm 的 MgSO ₄ 溶液					
		通量 LMH		MgSO ₄ 截留	
[0052]		NaClO 浸泡前	NaClO 浸泡后	NaClO 浸泡前	NaClO 浸泡后
	实施例 1	106	129	89%	87%
	实施例 2	148	161	82%	81%
	实施例 3	189	205	75%	74%

[0053] 从表1所示结果可知,实施例1-3所制备的聚酯复合膜属于纳滤透膜。实施例1利用单糖分子葡萄糖与酰氯合成聚酯分离层,实施例2利用双糖分子果糖与酰氯合成聚酯分离层,实施例3利用三糖分子棉子糖与酰氯合成聚酯分离层。比较实施例1-3膜性能可以说明不同糖分子对膜性能的影响:利用单糖分子葡萄糖与酰氯的界面聚合反应可以得到盐截留最好的聚酯复合膜纳滤膜,双糖分子果糖和三糖分子棉子糖会降低复合膜对盐的截留,但同时会提高水通量。因此,根据不同的实际需要,可以这个特性制备针对具体应用的性能不同的纳滤膜。

[0054] 次氯酸钠是一种强氧化剂,目前商业化的聚酰胺复合膜的分离层聚合物会受次氯酸钠攻击而降解,导致这种复合膜不耐氧化,所以商业化的聚酰胺复合膜只能允许1ppm以下的次氯酸钠。表1的结果表明,实施例1-3所制备的复合膜在浓度为3000ppm次氯酸钠溶液中浸泡前后的盐截留基本保持不变,说明这些复合膜具有良好的耐氧化性能。

[0055] 实施例4

[0056] 本实施例提供利用葡萄糖与酰氯界面聚合反应制备一种聚酯反渗透复合膜的方法。实施例1所有步骤完成后,重复步骤(3)-(5)两次,即在实施例1产生的第一层聚酯复合层基础上再形成两层聚酯复合层,从而得到含有三层聚酯的复合膜,目的是提高膜的截留,制备聚酯反渗透复合膜,并且改善复合层的机械强度和化学稳定性。

[0057] 复合膜的性能测量结果见表2。

[0058] 实施例5

[0059] 本实施例提供利用双酚2,2-双(4-羟苯基)丙烷与酰氯界面聚合反应制备一种聚酯反渗透复合膜的方法,包括如下步骤:

[0060] (1)将2,2-双(4-羟苯基)丙烷二钠盐溶解于水中配成质量浓度为2.5wt%的溶液,待溶解完全后,再向该溶液中加入质量浓度0.3wt%的十二烷基苯磺酸钠,最后向该溶液中加入1.0wt%氢氧化钾溶液;

[0061] (2)将环己烷三甲酰氯溶解于正己烷中,配成质量浓度为0.3wt%的多官能酰氯化物的有机溶液;

[0062] (3)将步骤(1)所得的2,2-双(4-羟苯基)丙烷水溶液倒在截留分子量为30万的聚醚砜基膜表面并保持接触60秒,除去基膜表面水珠;

[0063] (4)然后与步骤(2)所得的环己烷三甲酰氯溶液接触40s,通过界面聚合反应形成聚酯复合层;

[0064] (5)待有机溶剂挥发完全后在质量浓度为0.5wt%、温度为60℃的氢氧化钠溶液中浸泡30分钟,再用纯水浸泡2分钟,清洗多余的碱,再用质量浓度为10wt%的甘油溶液浸泡10分钟,最后在80℃烘箱中烘干得到聚酯复合膜。

[0065] (6)重复步骤(3)-(5)。

[0066] 即在第一层聚酯复合层基础上再形成一层聚酯复合层,从而得到含有双层聚酯的复合膜,目的是提高膜的截留,制备聚酯反渗透复合膜,并且改善复合层的机械强度和化学稳定性。复合膜的性能测量结果见表2。

[0067] 实施例6

[0068] 本实施例提供利用三酚分子均苯三酚与酰氯界面聚合反应制备一种聚酯反渗透复合膜的方法,除了实施例5步骤(1)用均苯三酚取代2,2-双(4-羟苯基)丙烷外,其它条件与实施例5相同,但是重复步骤(3)-(5),即在第一层聚酯复合层基础上再形成一层聚酯复合层,从而得到含有双层聚酯的复合膜,目的是提高膜的截留,制备聚酯反渗透复合膜,并且改善复合层的机械强度和化学稳定性。复合膜的性能测量结果见表2。

[0069] 将实施例4-6所制得的反渗透复合膜用膜片检测台测试其性能,在操作压力225psi、温度25℃、pH 7.5,浓度为2000ppm的NaCl溶液的测试条件下,NaCl截留及水通量见表2。

[0070] 表2实施例4-6所得复合反渗透膜水通量和截留测试结果

测试条件：操作压力 225 psi、温度 25 °C、pH 7.5，浓度为 2000ppm 的 NaCl 溶液				
通量 LMH			NaCl 截留	
[0071]	NaClO 浸泡前	NaClO 浸泡后	NaClO 浸泡前	NaClO 浸泡后
实施例 4	26	28	98%	97%
实施例 5	11	12	99%	98%
实施例 6	15	17	97%	96%

[0072] 从表2所示结果可知,实施例4-6所制备的聚酯复合膜属于反渗透膜,其中实施例5利用双酚2,2-双(4-羟苯基)丙烷制备的复合膜对NaCl具有较好的截留。实施例6利用均苯三酚制备的复合膜对NaCl的截留比双酚要低,这是因为均苯三酚在界面聚合反应时的位阻效应导致的。

[0073] 表2的结果页表明,实施例4-6所制备的复合膜在浓度为3000ppm次氯酸钠溶液中浸泡前后的盐截留基本保持不变,说明这些复合膜具有良好的抗氧化性能。

[0074] 实施例7

[0075] 本实施例提供一种抗氧化聚酯复合超滤膜的制备方法,界面聚合反应形成的复合膜一般只用于制备反渗透膜和纳滤膜,本发明将此方法扩展到超滤膜的范围。

[0076] 本实施例包括如下步骤:

[0077] (1) 将葡萄糖溶解于水中配成质量浓度为1.0wt%的溶液,待溶解完全后,再向该溶液中加入质量浓度0.1wt%的十二烷基苯磺酸钠,最后向该溶液中加入质量浓度5wt%的氢氧化钾;

[0078] (2) 将环己烷三甲酰氯溶解于正己烷中,配成质量浓度为0.1wt%的多官能酰氯化化合物的有机溶液;

[0079] (3) 将步骤(1)所得的葡萄糖水溶液倒在截留分子量为100万的聚偏氟乙烯基膜表面并保持接触80秒,除去基膜表面水珠;

[0080] (4) 然后与步骤(2)所得的环己烷三甲酰氯溶液接触40s,通过界面聚合反应形成聚酯复合层;

[0081] (5) 待有机溶剂挥发完全后在质量浓度为0.5wt%、温度为60°C的氢氧化钠溶液中浸泡30分钟,再用纯水浸泡2分钟,清洗多余的碱,再用质量浓度为10wt%的甘油溶液浸泡10分钟,最后在80°C烘箱中烘干得到聚酯复合膜。

[0082] 将实施例7所制得的复合膜用膜片检测台测试,在操作压力30psi、温度25°C的条件下测量纯水通量,膜的截留分子量用聚乙二醇标定,测量结果见表3。

[0083] 表3实施例7所得复合膜性能测试结果

[0084]	截留分子量 MWC0		水通量 LMH	
	NaClO 浸泡前	NaClO 浸泡后	NaClO 浸泡前	NaClO 浸泡后
实施例 7	1600	1686	246	257

[0085] 从表3所示结果可知,本实施例复合膜是一种超滤膜,截留分子量为1600MWC0,具有较高的水通量,次氯酸钠溶液中浸泡前后的截留分子量基本不变,说明复合膜耐氧化。

[0086] 实施例8

[0087] 本实施例提供一种耐氧化聚酯复合正渗透膜的制备方法。本发明将耐氧化聚酯分离层扩展到正渗透膜的范围。

[0088] 本实施例包括如下步骤:

[0089] (1) 将2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷二钠盐溶解于水中配成质量浓度为3.5wt%的溶液,待溶解完全后,再向该溶液中加入质量浓度0.2wt%的十二烷基苯磺酸钠,最后向该溶液中加入1.0wt%氢氧化钾溶液;

[0090] (2) 将环己烷三甲酰氯溶解于正己烷中,配成质量浓度为0.25wt%的多官能酰氯化合物的有机溶液;

[0091] (3) 将步骤(1)所得的2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷二钠盐水溶液倒在截留分子量为30万的聚醚砜基膜表面并保持接触40秒,除去基膜表面水珠;

[0092] (4) 然后与步骤(2)所得的环己烷三甲酰氯溶液接触30s,通过界面聚合反应形成聚酯复合层;

[0093] (5) 待有机溶剂挥发完全后在质量浓度为0.5wt%、温度为60℃的氢氧化钠溶液中浸泡30分钟,再用纯水浸泡2分钟,清洗多余的碱,再用质量浓度为10wt%的甘油溶液浸泡10分钟,最后在80℃烘箱中烘干得到聚酯复合膜。

[0094] 将实施例8所制得的复合膜用正渗透膜片检测台测试,在驱动液NaCl浓度为10mM、汲取液NaCl浓度为2M、温度25℃的测试条件下,膜性能测量结果见表4。

[0095] 表4实施例8所得复合膜的性能测试结果

[0096]	水通量 LMH		反相盐通量 (g/m ² ·h)	
	NaClO 浸泡前	NaClO 浸泡后	NaClO 浸泡前	NaClO 浸泡后
实施例 8	35	37	5.8	5.9

[0097] 由表4可知,本发明制备的正渗透膜具有良好的水通量和较高的截盐率,次氯酸钠溶液中浸泡前后膜性能基本不变,说明复合膜耐氧化。

[0098] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

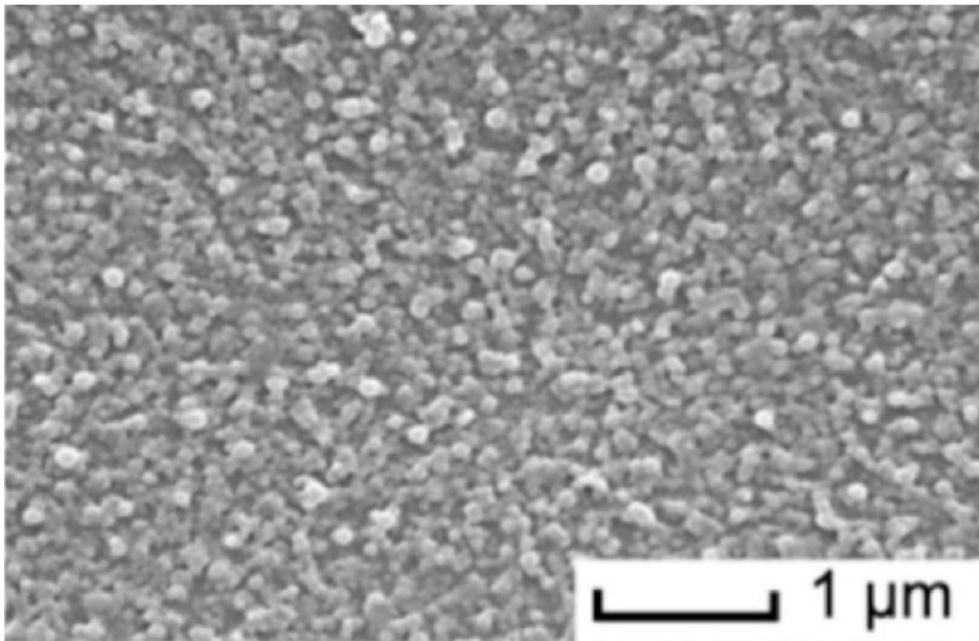


图1

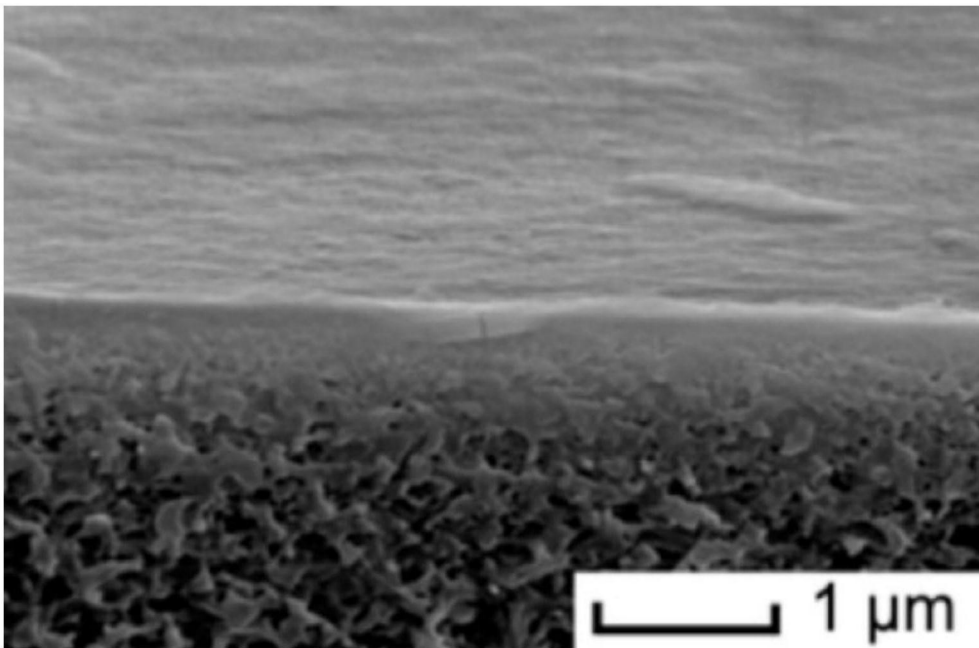


图2