

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051136. X

[51] Int. Cl.
B01D 71/56 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)

[43] 公开日 2009年1月28日

[11] 公开号 CN 101352659A

[22] 申请日 2008.9.3

[21] 申请号 200810051136. X

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

[72] 发明人 张所波 李 磊

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公
司

代理人 马守忠 宋天平

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称

一种聚哌嗪酰胺纳滤膜及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种新型的聚哌嗪酰胺纳滤膜及其制备方法。本发明提供一种聚哌嗪酰胺纳滤膜，是由聚砜支撑层和聚哌嗪酰胺功能层组成；所述的聚哌嗪酰胺功能层由含联苯结构的芳香族多元酰氯或其混合物与哌嗪通过界面缩聚制备的；是利用新型的含联苯结构的四酰氯或其混合物的有机溶液和哌嗪水溶液在聚砜多孔支撑层上通过界面缩聚制备。利用这种方法制备得到的纳滤膜在0.5Mpa的操作压力下，在具有高的水通量(大于60L/m².h)的同时，对二价阴离子显示了很高的脱盐率(大于98%)，对一价的阴离子也显示了较高的脱盐率(60~70%)。

1、一种聚哌嗪酰胺的纳滤膜，其特征在于：其是由聚砜支撑层和聚哌嗪酰胺功能层组成；所述的聚哌嗪酰胺功能层由含联苯结构的芳香族多元酰氯或其混合物与哌嗪通过界面缩聚制备的；

所述的含联苯结构的芳香族多元酰氯为 3, 3', 5, 5'-联苯四酰氯、2, 2', 4, 4'-联苯四酰氯或 2, 2', 5, 5'-联苯四酰氯；

所述的含联苯结构的芳香族多元酰氯的混合物为：（1）3, 3', 5, 5'-联苯四酰氯和均苯三酰氯的混合物，3, 3', 5, 5'-联苯四酰氯：均苯三酰氯的重量比为 10:1~50；

（2）2, 2', 4, 4'-联苯四酰氯和均苯三酰氯的混合物，2, 2', 4, 4'-联苯四酰氯：均苯三酰氯的重量比为：10:1~50；或者，

（3）2, 2', 5, 5'-联苯四酰氯和均苯三酰氯的混合物，2, 2', 5, 5'-联苯四酰氯：均苯三酰氯的重量比为：10:1~50。

2、如权利要求 1 所述的一种聚哌嗪酰胺的纳滤膜，其特征在于，所述的 3, 3', 5, 5'-联苯四酰氯和均苯三酰氯的混合物，3, 3', 5, 5'-联苯四酰氯:均苯三酰氯的重量比为 2:1。

3、如权利要求 1 所述的一种聚哌嗪酰胺的纳滤膜，其特征在于，所述的 2, 2', 4, 4'-联苯四酰氯和均苯三酰氯的混合物，2, 2', 4, 4'-联苯四酰氯:均苯三酰氯的重量比为 2:1。

4、如权利要求 1 所述的一种聚哌嗪酰胺的纳滤膜，其特征在于，所述的 2, 2', 5, 5'-联苯四酰氯和均苯三酰氯的混合物，其中，2, 2', 5, 5'-联苯四酰氯:均苯三酰氯的重量比为：2:1。

5、如权利要求 1 所述的一种聚哌嗪酰胺的纳滤膜制法，其特征在于，步骤和条件如下：

所采用的含联苯结构的芳香族多元酰氯的质量体积浓度（g/ml）为 0.05~0.5%；

所采用的含联苯结构的芳香族多元酰氯的混合物的质量体积浓度（g/ml）为 0.2%；

所采用的哌嗪的质量体积浓度（g/ml）为 0.1~4%；

将哌嗪水溶液倾倒入聚砜支撑层膜表面，覆盖聚砜支撑层膜表面 1~5 分钟，将该膜表面多余的哌嗪溶液倒掉，在空气中晾干，然后再将上述的含联苯结构的芳香族多元酰氯溶液或含联苯结构的芳香族多元酰氯的混合物溶液倒到膜表面反应 10~300 秒进行界面聚合，随后对其进行第一步热处理：在 40~90℃下处理 3~9 分钟，然后进行两步漂洗：第一步是在重量百分比浓度为 10%的乙醇水溶液中，在 30~60℃，漂洗 10~40 分钟，第二步是在 30~60℃的水中漂洗 10~40 分钟；

然后再进行第二步热处理：在 80~110℃下处理 3~9 分钟，得到聚哌嗪酰胺纳滤膜。

6、如权利要求 5 所述的一种聚哌嗪酰胺的纳滤膜制法，其特征在于，所述的含联苯结构的芳香族多元酰氯的质量体积浓度（g/ml）为 0.1%。

7、如权利要求 5 所述的一种聚哌嗪酰胺的纳滤膜制法，其特征在于，所述的哌嗪的质量体积浓度（g/ml）为 0.5%。

一种聚哌嗪酰胺纳滤膜及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种聚哌嗪酰胺纳滤膜及其制备方法

背景技术

纳滤膜是介于超滤和反渗透之间的新型膜分离技术。其操作压力范围在 0.2-1.0MPa, 膜的截留分子量在 200-1000 范围内。和超滤膜, 反渗透膜相比较, 纳滤膜在较低的操作压力下具有高的水通量和高的截留率, 特别是对二价离子和低分子量的有机小分子具有高的截留率 (大于 98%)。因此纳滤膜被广泛的应用于苦咸水脱盐, 医药、食品和生物等行业。

纳滤膜的制备工艺大致有以下几种: 相转化法、稀溶液涂层法、界面聚合法、热诱导相转化法和化学改性法等。其中, 界面聚合法是最常用的方法。

目前商业上通用的聚哌嗪酰胺纳滤膜是通过均苯三酰氯或其混合物和哌嗪或其混合物通过界面缩聚制备。尽管纳滤膜技术已经取得了巨大的进步, 但是现有的膜材料并不能满足人们的需求, 在不损失截留率的条件下, 膜的通量需要进一步提高, 需要新的单体, 新的材料的出现 (参考文献 U.S.Pat 4,769,148; U.S.Pat 4,259,183)。

发明内容

为了解决已有技术的缺点, 我们利用含联苯结构的四酰氯及其混合物和哌嗪通过界面聚合的方法制备得到了新型的聚哌嗪酰胺纳滤膜。该纳滤膜对二价离子和有机小分子显示了截留率大于 98%, 并且在 0.5MPa 的操作压力下具有高的水通量。

截留率和水通量是评价反渗透膜的两个重要参数, 截留率 R (%) 定义为: 在一定的操作条件下, 1 减去渗透液中溶质的浓度 (C_p) 与进料液中溶质的浓度 (C_f) 之比, 再乘以 100。

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100$$

水通量定义为: 在一定操作条件下, 单位时间内透过单位膜面积的水的体积, 本发明中的单位为 $l/m^2 \cdot h$

本发明提供一种聚哌嗪酰胺纳滤膜, 是由聚砜支撑层和聚哌嗪酰胺功能层组成; 所述的聚哌嗪酰胺功能层由含联苯结构的芳香族多元酰氯或其混合物与哌嗪通过界面缩聚制备的;

所述的含联苯结构的芳香族多元酰氯为 3, 3', 5, 5'-联苯四酰氯、2, 2', 4, 4'-联苯四酰氯或 2, 2', 5, 5'-联苯四酰氯;

所述的含联苯结构的芳香族多元酰氯的混合物如下:

(1) 3, 3', 5, 5'-联苯四酰氯和均苯三酰氯的混合物, 3, 3', 5, 5'-联苯四酰氯: 均苯三酰氯的重量比为 10:1~50; 更为优选的重量比为 2:1;

(2) 2, 2', 4, 4'-联苯四酰氯和均苯三酰氯的混合物, 2, 2', 4, 4'-联苯四酰氯: 均苯三酰氯的重量比为: 10:1~50; 更为优选的重量比为 2:1; 或者,

(3) 2, 2', 5, 5'-联苯四酰氯和均苯三酰氯的混合物为芳香族多元酰氯, 其中, 2, 2', 5, 5'-联苯四酰氯: 均苯三酰氯的重量比为: 10:1~50; 更为优选的重量比为

2:1。

本发明所提供的一种聚哌嗪酰胺纳滤膜的制备方法，其特征在于，制备步骤和条件如下：

含联苯结构的芳香族多元酰氯的质量体积浓度 (g/ml) 为 0.05~0.5%；更为优选的质量体积浓度 (g/ml) 为 0.1%；

所采用的含联苯结构的芳香族多元酰氯的混合物的质量体积浓度 (g/ml) 为 0.2%；

所采用的哌嗪的质量体积浓度 (g/ml) 为 0.1-4%；更为优选的质量体积浓度为 0.5%；

将哌嗪水溶液倾倒入聚砜支撑层膜表面，覆盖聚砜支撑层膜表面 1~5 分钟，将该膜表面多余的哌嗪溶液倒掉，在空气中晾干，然后再将上述的含联苯结构的芳香族多元酰氯溶液或含联苯结构的芳香族多元酰氯的混合物溶液倒到膜表面反应 10~300 秒进行界面聚合，随后对其进行第一步热处理：在 40~90℃ 下处理 3~9 分钟，然后进行两步漂洗：第一步是在重量百分比浓度为 10% 的乙醇水溶液中，在 30~60℃，漂洗 10~40 分钟，第二步是在 30~60℃ 的水中漂洗 10~40 分钟；

然后再进行第二步热处理：在 80~110℃ 下处理 3~9 分钟，得到聚哌嗪酰胺纳滤膜。

得到聚哌嗪酰胺纳滤膜储存在硫酸氢钠的水溶液中待用。

本发明中采用的测试条件为：操作压力为 0.5Mpa, 操作温度为 25℃。氯化钠水溶液，硫酸钠水溶液，硫酸镁水溶液的浓度为 500ppm。通量的单位为： $l/m^2.h$ ，截留率为 (%)。

有益效果：在本发明中，公开了利用含有联苯结构的芳香族多元酰氯制备聚哌嗪酰胺纳滤膜的方法，对于拓宽纳滤膜材料的选择范围具有重要的意义。本发明的聚哌嗪酰胺纳滤膜，能够在水通量和截留率两参数上获得良好的新能，通量可以达到 $63.8l/m^2.h$ ，硫酸钠截流可以达到 99.1%。

具体实施方式：

实施例 1 将质量体积浓度为 1% 的哌嗪水溶液覆盖到湿态的聚砜支撑层表面 3 分钟，然后倒掉多余溶液，空气中晾干 6 分钟，然后与质量体积浓度 (g/ml) 为 0.2% 的 3, 3', 5, 5'-联苯四酰氯的 isopar 溶液 (isopar 购买于日本出光兴产株式会社, IDEMITSU Chemical Co. Ltd) 单面接触进行界面聚合反应 90 秒。随后对其进行第一步热处理：在 80℃ 下处理 5 分钟。然后进行两步漂洗：第一步是在 40℃ 的乙醇重量比例为 10% 的水溶液中漂洗 20 分钟，第二步是在 40℃ 的水中漂洗 20 分钟。最后进行第二步热处理：在 100℃ 下处理 5 分钟，得到聚哌嗪酰胺纳滤膜。

测试结果为：

	氯化钠		硫酸镁		硫酸钠	
	水通量 ($l/m^2.h$)	截留率 (%)	水通量 ($l/m^2.h$)	截留率 (%)	水通量 ($l/m^2.h$)	截留率 (%)
实施例 1	55.2	66.3	53.4	98.0	53.6	98.5

实施例 2-6。采用哌嗪水溶液的质量体积浓度分别为 0.1, 0.25, 0.5, 2, 4%，其余条件同实施例 1。测试结果为：

	氯化钠		硫酸镁		硫酸钠	
	水通量	截留率	水通量	截留率	水通量	截留率

	(l/m ² .h)	(%)	(l/m ² .h)	(%)	(l/m ² .h)	(%)
实施例 2	75.3	42.5	75.8	78.3	74.2	80
实施例 3	66.8	60.8	65.3	90.4	65.0	91
实施例 4	60.3	62.1	60.0	95.2	59.2	95.8
实施例 5	32.0	67.3	32.0	97.8	31.6	97.9
实施例 6	26.8	55.8	26.0	82.0	26.2	85.3

实施例 7-12。采用界面聚合的反应时间分别为：10，30，60，120，180，300 秒，其余同实施例 1。测试结果为：

	氯化钠		硫酸镁		硫酸钠	
	水 通 量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)
实施例 7	77.5	33.2	74.8	66.1	74.0	66.8
实施例 8	62.3	55.3	60.8	91.2	60.1	93.5
实施例 9	58.3	63.2	57.6	94.9	57.4	96.2
实施例 10	52.6	66.5	51.2	96.2	50.6	97.3
实施例 11	44.3	53.8	41.0	83.2	40.3	84.8
实施例 12	26.2	44.3	25.3	66.1	26.1	66.8

实施例 13-16。采用第一步热处理的温度分别为：40，60，70,90℃，其余条件同实施例 1。测试结果为：

	氯化钠		硫酸镁		硫酸钠	
	水 通 量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)
实施例 13	83.2	35.2	80.8	55.9	80.1	56.2
实施例 14	76.1	48.2	76.2	61.6	75.6	64.2
实施例 15	66.3	61.9	66.4	95.2	66.1	96.8
实施例 16	60.7	66.5	51.2	96.2	50.6	97.3

实施例 17-19。采用第一步热处理的时间分别为：3，7，9 分钟，其余条件同实施例 1。测试结果为：

	氯化钠		硫酸镁		硫酸钠	
	水 通 量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)
实施例 17	69.3	45.6	68.2	60.1	68.0	61.0
实施例 18	61.2	67.3	60.8	97.2	60.4	97.8
实施例 19	50.6	68.2	50.8	98.2	50.4	98.6

实施例 20-22。采用第二步热处理的温度分别为：80，90，110℃，其余条件同实施例 1。测试结果为：

	氯化钠		硫酸镁		硫酸钠	
	水 通 量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)
实施例 20	53.2	67.2	53.1	97.3	53.1	97.5
实施例 21	54.0	67.9	54.2	97.8	53.9	98.0
实施例 22	50.3	68.6	49.8	98.5	49.6	98.6

实施例 23-25。采用第二步热处理的时间分别为：3，7，9 分钟，其余条件

同实施例 1。测试结果为：

	氯化钠		硫酸镁		硫酸钠	
	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)
实施例 23	51.3	67.6	51.4	97.8	51.2	98.0
实施例 24	57.3	66.2	57.1	97.4	57.1	97.9
实施例 25	50.0	68.6	50.3	98.5	50.4	98.5

实施例 26-29。采用 3, 3', 5, 5'-联苯四酰氯，其质量体积浓度分别为 0.05, 0.1, 0.3, 0.5%，其余条件同实施例 1。测试结果为：

	氯化钠		硫酸镁		硫酸钠	
	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)
实施例 26	71.9	47.2	71.5	92.0	72.3	92.4
实施例 27	62.3	67.6	63.8	99.0	63.8	99.1
实施例 28	50.4	68.2	50.0	98.2	50.1	98.1
实施例 29	78.3	32.2	78.6	46.3	81.2	48.2

实施例 30-34。采用 2, 2', 4, 4'-联苯四酰氯，其质量体积浓度分别为 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5%，其余条件同实施例 1。测试结果为：

	氯化钠		硫酸镁		硫酸钠	
	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)
实施例 30	73.6	48.5	73.0	91.3	73.6	91.2
实施例 31	65.2	66.4	64.9	95.9	65.2	96.2
实施例 32	58.3	61.2	57.9	97.2	58.3	97.2
实施例 33	49.8	55.6	48.3	96.8	49.0	96.3
实施例 34	79.2	30.5	81.0	48.9	80.7	81.1

实施例 35-39。采用 2, 2', 5, 5'-联苯四酰氯，其质量体积浓度分别为 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5%，其余条件同实施例 1。测试结果为：

	氯化钠		硫酸镁		硫酸钠	
	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)
实施例 35	75.3	42.5	75.8	90.1	74.2	90.4
实施例 36	66.8	60.8	65.3	94.2	65.0	94.6
实施例 37	60.3	62.1	60.0	95.2	59.2	95.8
实施例 38	32.0	67.3	32.0	97.8	31.6	97.9
实施例 39	77.3	30.1	76.6	43.2	76.1	43.7

实施例 40-44。采用 3, 3', 5, 5'-联苯四酰氯和均苯三酰氯的混合物，总的质量体积浓度为 0.2%，其重量比 3, 3', 5, 5'-联苯四酰氯：均苯三酰氯分别为 10:1, 5:1, 1:1, 1:10, 1:50，其余条件同实施例 1。测试结果为：

	氯化钠		硫酸镁		硫酸钠	
	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)
实施例 40	54.2	66.9	54.6	98.2	54.4	98.2

实施例 41	51.3	67.5	51.6	98.6	51.5	98.7
实施例 42	50.4	70.2	50.1	99.2	50.2	99.3
实施例 43	41.3	70.9	42.0	99.3	42.1	99.3
实施例 44	38.6	66.2	39.0	98.1	39.2	98.2

实施例 45-49。采用 2, 2', 4, 4'-联苯四酰氯和均苯三酰氯的混合物, 总的质量体积浓度为 0.2%, 其重量比 2, 2', 4, 4'-联苯四酰氯: 均苯三酰氯分别为 10:1, 5:1, 1:1, 1:10, 1:50, 其余条件同实施例 1。测试结果为:

	氯化钠		硫酸镁		硫酸钠	
	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)
实施例 45	57.6	62.0	57.9	97.2	58.0	97.3
实施例 46	54.3	65.3	54.5	97.4	54.6	97.5
实施例 47	51.2	66.4	52.0	97.9	52.1	98.1
实施例 48	46.0	65.2	46.0	97.6	46.2	97.7
实施例 49	37.6	61.0	38.2	97.0	38.5	97.1

实施例 50-54。采用 2, 2', 5, 5'-联苯四酰氯和均苯三酰氯的混合物, 总的质量体积浓度为 0.2%, 其重量比 2, 2', 5, 5'-联苯四酰氯: 均苯三酰氯分别为 10:1, 5:1, 1:1, 1:10, 1:50, 其余条件同实施例 1。测试结果为:

	氯化钠		硫酸镁		硫酸钠	
	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)	水通量 (l/m ² .h)	截留率 (%)
实施例 50	60.1	62.6	60.2	95.8	60.4	96.1
实施例 51	58.4	64.7	58.9	96.2	59.0	96.3
实施例 52	56.2	66.2	56.4	97.8	56.3	98.0
实施例 53	52.0	64.1	52.2	97.6	52.8	97.6
实施例 54	37.9	61.4	38.2	96.8	38.4	96.9