

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08J 7/18

C08L 77/00



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95116419.8

[43]公开日 1997年3月26日

[11] 公开号 CN 1145918A

[22]申请日 95.9.21

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022吉林省长春市斯大林大街109号

[72]发明人 武少禹 郑 灿 郑国栋

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 界面控制制备耐氯芳香聚酰胺反渗透复合膜的方法

## [57]摘要

本发明属于采用界面控制制备耐氯芳香聚酰胺反渗透复合膜的方法。将聚砜支撑底膜用1—5%的氯磺酸的乙酸酐溶液处理30—300秒，或用10—50W功率的等离子体处理2—10h，然后复合一层芳香聚酰胺薄膜，所得复合膜经110℃处理10分钟使界面处的聚酰胺和聚砜分子交联而增加膜的耐氯性。用氯磺酸交联可使膜的耐氯性达3,000ppm.h，用等离子体交联可使膜的耐氯性达25,000ppm.h。

(BJ)第 1456 号

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种界面控制制备耐氯芳香聚酰胺反渗透复合膜的方法,是将聚砜支撑底膜直接浸入到多胺溶液中,用橡皮辊滚压底膜表面后浸入到多元酰氯溶液中,其特征在于将聚砜底膜用1-5%的氯磺酸的乙酸酐溶液处理30-300秒或用10-50W功率的等离子体处理2-10h,复合后在110℃的烘箱中处理10分钟。用氯磺酸交联可使膜的耐氯性达3,000ppm.h,用等离子体交联可使膜的耐氯性达25,000ppm.h.

# 说明书

---

## 界面控制制备耐氯芳香聚酰胺反渗透复合膜方法

本发明属于采用界面控制制备耐氯芳香聚酰胺反渗透复合膜的方法。

复合膜是将一层超薄功能层沉积到孔径适当的微孔底膜表面。沉积方式主要有表面涂覆,界面缩聚和就地聚合等。复合膜比不对称膜有许多优点:它可以使每层通过剪裁达到最佳性能。超薄功能层可以优化到理想的选择透过性,底膜可以达到最佳的强度和耐压密性,二者一起达到最佳的耐化学稳定性。另外,复合膜可以使难以形成不对称膜的材料形成超薄膜,如由于溶剂限制及交联型聚合物都可以通过就地聚合或界面缩聚而成复合膜。在聚砜底膜上通过界面缩聚复合一层芳香聚酰胺超薄功能层所得的反渗透复合膜成为目前综合性能最优的复合膜品种。由于超薄功能层在复合膜性能上的主导作用,因此控制超薄功能层的物理化学结构成为人们研究的焦点。虽然取得了许多成绩,但一些问题尚未解决:如反渗透复合膜的耐化学稳定性的提高由于超薄层本身的结构而受到极大的限制,在一定的氧化环境下如在游离氯条件下使用短时间膜性能便严重下降从而限制了反渗透复合膜的使用范围。科学家们通过改变超薄层的化学结构如采用多官能团单体使超薄层分子产生交联改善耐氯性。Cadotte 1981年的US Patent 4,277,344采用界面缩聚法在聚砜底膜上复合芳香聚酰胺薄膜,该膜以均苯三甲酰氯为交联剂,复合后的膜先经氯氧化处理来增加耐氯性,该膜经2,400ppm.h的氯化后截盐率无明显变化;Uemura等在1988年的US Patent 4,761,234中采用界面缩聚法以均苯三胺为交联剂,所得复合

膜在1,500ppm的NaCl水溶液, 1.5MPa压力下, pH=7.5时10ppm游离氯作用100h后其截盐率从99.65%降至99.05%, 在1000ppm.h内截盐率下降0.6%。虽然Umeura膜的综合性能较好, 但其所用的均苯三胺这一重要原料难以获得。

本发明的目的是提供一种将聚砜支撑底膜经处理在表面引入反应性基团使复合膜的界面产生交联而提高芳香聚酰胺反渗透复合膜的耐氯性能的制备方法。

本发明采用相转化法制成平均孔径30nm的聚砜支撑底膜, 然后将底膜用1-5%的氯磺酸的乙酸酐溶液处理30-300秒或用10-50W功率的等离子体处理2-10h, 将处理过的底膜浸入到含2.0%的间苯二胺水溶液中7分钟, 用橡皮辊滚压底膜表面后浸入到0.15%的均苯三甲酰氯的正己烷溶液中反应20秒, 在110℃的烘箱中处理10分钟。由于磺基及自由基的反应活性使界面处的聚酰胺分子和聚砜分子间产生交联从而增加了膜的耐氯性能。所得复合膜在5,000ppm的NaCl水溶液及100ppm的NaClO水溶液, 1.5 MPa的压力下测其耐氯性能。用氯磺酸交联可使膜的耐氯性达3,000ppm.h, 用等离子体交联可使膜的耐氯性能达25,000ppm.h。

本发明提供的实施例如下:

实施例1. 将平均孔径30nm的聚砜底膜采用3%氯磺酸的乙酸酐溶液进行表面非均相磺化40秒, 然后将其浸入含2.0%的间苯二胺的水溶液中7分钟, 用橡皮辊滚压底膜表面至半干后浸入到含0.15%的均苯三甲酰氯的正己烷溶液20秒, 取出放入110℃的烘箱中处理10分钟。所得复合膜截盐率为98.4%, 将膜浸在pH=8, 100ppm的NaClO水溶液30h后其截盐率为98.1%, 在3,000ppm.h内截盐率下降0.3%。

实施例2. 底膜同例1, 用1%的氯磺酸的乙酸酐溶液处理150秒, 其它条件同例1, 所得复合膜的截盐率为97.7%, 经3,000ppm.h的氯化后, 截盐率为97.5%.

实施例3. 底膜同例1, 用1%的氯磺酸的乙酸酐溶液处理300秒, 其它条件同例1, 所得复合膜的截盐率为96.2, 经3,000ppm.h 的氯化后截盐率为96.1%.

实施例4. 底膜同例1, 用30W功率的等离子体处理5h, 复合液同例1, 热处理条件同例1. 所得复合膜截盐率98.2%, 将膜浸在pH=8, 100ppm NaClO 的水溶液中200h后其截盐率为97.9%, 在20,000ppm.h 内截盐率下降0.3%.

实施例5. 将例4 的等离子体处理功率变为50w, 其它条件相同, 所得复合膜经2,5000ppm.h氯化后截盐率从98.6% 降至98.2%.

实施例6. 将例4 的等离子体处理时间变为10h, 其它条件相同. 所得复合膜经2,5000ppm.h的氯化后其截盐率从97.2%降到97.1%.