



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103687662 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201380002254. 0

B01D 71/68(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 05. 24

B01D 69/12(2006. 01)

(30) 优先权数据

10-2012-0055591 2012. 05. 24 KR

10-2013-0059347 2013. 05. 24 KR

(56) 对比文件

CN 1254308 A, 2000. 05. 24, 说明书第 8 页第 1 段、第 12 页第 6 - 7 段.

US 4761234 A, 1988. 08. 02, 说明书第 3 栏第 27 行-第 34 行、第 10 栏第 35 - 64 行.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 17

审查员 郑丽丽

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2013/004583 2013. 05. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/176524 KO 2013. 11. 28

(73) 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 权慧珍 李升烨 郑胜杓 李弼

申程圭

(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司

公司 11327

代理人 李静 黄丽娟

(51) Int. Cl.

B01D 69/10(2006. 01)

B01D 61/02(2006. 01)

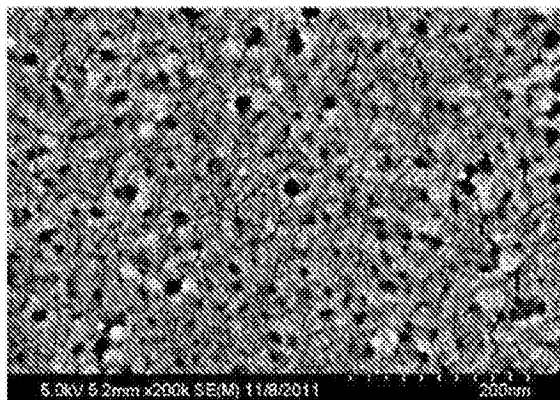
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

反渗透膜

(57) 摘要

本发明提供一种反渗透膜,包括:多孔支撑体;聚砜层,所述聚砜层形成在所述多孔支撑体上并具有在其表面内形成的孔,直径为 40nm 或大于 40nm 的孔占全部孔数小于 0.5%;以及活性层。



1. 一种反渗透膜,包括:
多孔支撑体;
聚砜层,所述聚砜层形成在所述多孔支撑体上并具有在其表面内形成的孔,直径为40nm或大于40nm的孔占全部孔数小于0.5%;和
活性层,
其中,在所述聚砜层表面内形成的孔的总面积占所述聚砜层表面的总面积的1%至20%。
2. 根据权利要求1所述的反渗透膜,其中,在所述聚砜层表面内形成的孔的平均直径是8.0nm至10.0nm。
3. 根据权利要求1所述的反渗透膜,其中,在所述聚砜层表面内形成的孔通过使用包含含有两种或更多种具有不同溶解度参数值的溶剂的混合溶剂的溶液形成。
4. 根据权利要求3所述的反渗透膜,其中,所述溶液包含:
基于100重量份的所述溶液,5至45重量份的具有磺酸基的聚合物;和
基于100重量份的所述溶液,55至95重量份的所述含有两种或更多种溶剂的混合溶剂。
5. 根据权利要求3所述的反渗透膜,其中,所述混合溶剂中包含的两种或更多种溶剂之间的溶解度参数值差值为0.1至15。
6. 根据权利要求3所述的反渗透膜,其中,所述混合溶剂包含选自二甲基乙酰胺、乙酸甲酯、肼、三氯甲烷、二碘甲烷、三氯乙烯、苯乙烯、2-丁酮、四氢呋喃、环己酮、丙酮、苯腈、异佛尔酮、2-乙基-1-己醇、二氯甲烷、邻苯二甲酸二丁酯、1,4-二氧杂环己烷、1,2-二氯苯、1,2-二氯乙烷、2-丁氧基乙醇、1-溴萘、乙酸、环氧氯丙烷、苯甲醛、吗啉、丙烯腈、苯乙酮、吡啶、2-丁醇、环己醇、苯胺、2-甲基丙醇、3-甲基苯酚、N-甲基-2-吡咯烷、1-丁醇、溴、2-乙氧基乙醇、苯氧基乙醇、2-丙醇、苯甲醇、二甲基乙醇胺、2-呋喃甲醇、乙腈、1-丙醇、2-甲氧基甲醇、甲酸、N,N-二甲基甲酰胺、硝基甲烷、乙醇、二甲亚砜、碳酸亚丙酯、1,3-丁二醇、二乙二醇、甲醇、1,2-丙二醇、2-氨基乙醇、乙二醇和 γ -丁内酯中的两种或更多种溶剂。
7. 根据权利要求3所述的反渗透膜,其中,所述混合溶剂包含溶解度参数值为 $21(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 至 $30(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的第一溶剂和溶解度参数值与所述第一溶剂的溶解度参数值的差值为0.1至15的第二溶剂,所述第一溶剂与所述第二溶剂以95:5至50:50的比例混合。
8. 根据权利要求3所述的反渗透膜,其中,所述混合溶剂包含N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲亚砜(DMSO)。
9. 根据权利要求3所述的反渗透膜,其中,所述混合溶剂包含以90:10至60:40的比例混合的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲亚砜(DMSO)。
10. 根据权利要求3所述的反渗透膜,其中,所述混合溶剂包含以95:5至50:50的比例混合的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和 γ -丁内酯(GBL)。

反渗透膜

技术领域

[0001] 本公开内容涉及一种反渗透膜,更具体而言,涉及一种包括聚砜层的反渗透膜,所述聚砜层具有在其表面内形成的孔,所述孔具有预定范围的分布、平均直径和孔面积比等。

背景技术

[0002] 渗透是溶剂穿过隔离两种溶液的半透性分离膜而从具有低溶质浓度的溶液向另一具有高溶质浓度的溶液移动的现象。在这种情况下,通过溶剂移动而作用在具有高溶质浓度的溶液上的压力被称作渗透压。然而,当施加比渗透压水平更高的外部压力时,溶剂向具有低溶质浓度的溶液移动,这种现象被称作反渗透。根据反渗透原理,可以使用压力梯度作为驱动力,通过半透膜对各种类型的盐或有机物质进行分离。利用反渗透现象的反渗透膜已经被用于分离分子水平的物质,从盐水或海水中去除盐,以及提供可供家庭、商业和工业使用的水。

[0003] 例如,所述反渗透膜有代表性地可以包括聚酰胺类反渗透膜。聚酰胺类反渗透膜可以通过在多微孔支撑体上形成聚酰胺活性层而制得。更具体而言,所述聚酰胺类反渗透膜可以通过如下方法制备:通过非织造织物上形成聚砜层而制备多微孔支撑体,将该多微孔支撑体浸入间苯二胺(mPD)水溶液中,形成mPD层,将所述mPD层浸入包含均苯三甲酰氯(TMC)的有机溶剂中,使该mPD层与TMC接触以进行界面聚合,从而形成聚酰胺层。

[0004] 然而,由以上常规方法制备的聚酰胺类反渗透膜可能存在初始渗透通量效率较低的不足,导致水净化功能的劣化。并且,在使用反渗透膜进行水处理的情况下,溶质或离子化合物可能被吸附至反渗透膜表面而污染该反渗透膜,从而造成水渗透特性,例如渗透通量和脱盐率随时间而下降。

[0005] 因此,迫切需要对具有优异耐久性和改善的水渗透特性,例如渗透通量和脱盐率的反渗透膜的开发进行研究。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 本公开内容的一方面提供一种反渗透膜,所述反渗透膜能够实现优异的防污性能和耐久性,并且能够提高渗透通量,同时改善脱盐率。

[0008] 技术方案

[0009] 根据本公开内容的一方面,提供一种反渗透膜,包括:多孔支撑体;聚砜层,所述聚砜层形成在所述多孔支撑体上并具有在其表面内形成的孔,直径为40nm或大于40nm的孔占全部孔数小于0.5%;以及活性层。

[0010] 有益效果

[0011] 根据本发明构思的实施方案,反渗透膜包括聚砜层,所述聚砜层具有在其表面内形成的孔,所述孔具有预定范围的分布、平均直径和孔面积比等,因此与现有的反渗透膜相比,本发明的反渗透膜可以实现改善的初始渗透通量,同时具有优异的脱盐率、防污性能和

耐久性。

附图说明

[0012] 图 1 为显示了根据实施例 2 制备的反渗透膜的聚砜层表面的扫描电子显微镜 (SEM) 图像；

[0013] 图 2 为显示了根据比较例 1 制备的反渗透膜的聚砜层表面的扫描电子显微镜 (SEM) 图像；

[0014] 图 3 为显示了根据实施例 6 制备的反渗透膜的聚砜层表面的扫描电子显微镜 (SEM) 图像；

[0015] 图 4 为显示了根据比较例 2 制备的反渗透膜的聚砜层表面的扫描电子显微镜 (SEM) 图像；和

[0016] 图 5 为显示了在分别根据实施例 1 至 8 以及比较例 1 和 2 制备的反渗透膜的聚砜层表面中形成的具有为 40nm 或大于 40nm 的孔与对于全部孔的比率的曲线图。

具体实施方式

[0017] 现在,将参照附图详细地描述本发明构思的实施方案。然而,本发明构思可以以许多不同的形式来举例说明,而不应解释为局限于本文中所阐述的特定实施方案。更确切地说,提供这些实施方案使得本公开内容全面和完整,并将本发明构思的范围充分地传达给本领域的技术人员。

[0018] 在整个的本说明书中,与直径为 40nm 或大于 40nm 的孔分布、孔面积比和孔的平均直径等有关的数值是通过基于聚砜层表面上任意点选取 10cm×10cm 的正方形区域进行测量而获得的。

[0019] 此外,孔径是指在孔为圆或椭圆形状的情况下,通过测量横穿在聚砜层表面内形成的孔的最长距离而得到的值。

[0020] 而且,溶解度参数是指“汉森溶解度参数”(Hansen Solubility Parameter),且各种溶剂的溶解度参数值由 Handbook of Solubility Parameters, Allan F.M. Barton. Ph. D., CRC Press, 1983, 第 153-157 页中所列的 Hansen's 1971 参数中获得。

[0021] 本发明的发明人已经进行了反复实验,从而开发出能够改善渗透通量同时具有优异脱盐率的反渗透膜,并发现在形成聚砜层时,当使用含有两种或更多种具有不同溶解度参数值的溶剂的混合溶剂来制备反渗透膜时,与现有的反渗透膜相比,可以通过利用成膜时溶剂流出率的变化来调节聚砜层中所形成的孔的直径和密度,从而改善反渗透膜的性能。

[0022] 在根据现有技术制备反渗透膜时形成聚砜层的情况下,通常使用 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 作为溶剂。在这种情况下,聚砜层表面内形成的孔的直径过大,因此使得该聚砜层上所形成的活性层不能稳定地形成。然而,根据本发明的实施方案的反渗透膜可以通过增加聚砜层内所形成微孔的数量而具有均匀的活性层,从而可以制备反渗透膜,使其具有优异的防污性和耐久性,并显著改善其例如脱盐率、初始渗透通量等性能。

[0023] 根据本发明的实施方案的反渗透膜可以包括:多孔支撑体;聚砜层,所述聚砜层形成在所述多孔支撑体上并具有在其表面内形成的孔,直径为 40nm 或大于 40nm 的孔占全

部孔数小于 0.5% ;以及活性层。

[0024] 在此,可以使用本领域中已知的常规多种支撑体而不受限制。例如,所述多孔支撑体可以为非织造织物。用于所述非织造织物的材料可以包括聚酯、聚碳酸酯、微细多孔聚丙烯、聚苯醚和聚偏 1,1-二氟乙烯等,但并不局限于此。

[0025] 此外,所述聚砜层可以形成在所述多孔支撑体上并具有在其表面内形成的孔。所述聚砜层可以由具有磺酸基的聚合物形成。

[0026] 例如,所述具有磺酸基的聚合物可以选自聚砜、聚醚砜、聚芳基砜、聚烷基砜、聚芳烷基砜、聚苯基砜和聚醚醚砜中,但并不局限于此。

[0027] 特别是,在根据本发明实施方案的反渗透膜中,在所述聚砜层表面内形成的孔中直径为 40nm 或大于 40nm 的孔可以占全部孔数小于 0.5% 或小于 0.3%。在聚砜层表面内形成的孔中直径为 40nm 或大于 40nm 的孔的分布满足上述范围的情况下,即使在流体压力较高的情况下也可以延缓对在聚砜层上形成的聚酰胺层的损害,并且可以增加用于形成聚酰胺层的表面面积,因而可以稳定地形成活性层。此外,通过使水从中通过而盐离子被封锁,根据本发明实施方案的反渗透膜可以改善脱盐率同时保持高初始渗透流量,以及选择性地分离悬浮物质、多糖、蛋白质、和聚合物材料等,这些物质通常可从多孔支撑体分离。

[0028] 同时,在根据本发明的实施方案的反渗透膜中,孔的总面积与聚砜层总的表面面积之比可以是 1% 至 20%,4% 至 18%,6% 至 19% 或 8% 至 16%。在孔的总面积相对于聚砜层总的表面面积满足上述范围的情况下,反渗透膜可以获得优异的初始渗透通量并保持高脱盐率。

[0029] 此外,在聚砜层内所形成的孔的平均直径可以是 8.0nm 至 10.0nm 或 8.5nm 至 9.7nm。在孔的平均直径满足上述范围的情况下,聚酰胺层可以致密地形成在聚砜层上,因此,可以改善聚砜层和聚酰胺层之间的粘合强度。包含聚砜层和聚酰胺层的根据本发明实施方案的反渗透膜可以具有改善的支撑力,并且即使在运行相当长时间后也能延缓对薄膜表面的损害,因而实现改善的耐久性。

[0030] 同时,直径为 40nm 或大于 40nm 的孔在所述聚砜层表面内形成的孔中的分布和孔的平均直径之间具有下列关系:当基于聚砜层相同表面面积测量孔的直径时,即使孔的平均直径例如同样地测定为 8.0nm,但是在直径为 40nm 或大于 40nm 的孔小于 0.5% 的情况下,在聚砜层表面内形成的孔的数量可以大于相对应的情况,导致孔径均匀性增加。此外,聚酰胺层(即活性层)可以进一步均匀形成。由于与反渗透膜性能相关的聚酰胺层稳定地形成,因此可以进一步改善诸如脱盐率和初始渗透通量等的反渗透膜的性能。

[0031] 同时,使用胺类化合物和酰卤化合物通过界面聚合可以形成活性层。在此,例如,所述胺类化合物可以包括:例如,间苯二胺、对苯二胺、1,3,6-苯三胺、4-氯-1,3-苯二胺、6-氯-1,3-苯二胺、3-氯-1,4-苯二胺或其混合物,但并不局限于此。此外,所述酰卤化合物可以包括,例如均苯三甲酰氯、间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯或其混合物,但并不局限于此。

[0032] 下文中,将通过举例描述根据本发明实施方案的制备反渗透膜的方法。

[0033] 根据本发明的实施方案的反渗透膜包括:(1) 通过将包含两种或更多种具有不同溶解度参数值的溶剂的混合溶剂涂布至多孔支撑体的表面上形成聚砜层;和(2) 在所述聚砜层上形成活性层。

[0034] 此外,所述聚砜层的形成可以使用包含具有磺酸基的聚合物和含有两种或更多种具有不同溶解度参数值的溶剂的混合溶剂的溶液进行。

[0035] 此外,基于 100 重量份的所述溶液,所述具有磺酸基的聚合物的量可以为 5 至 45 重量份、7 至 40 重量份或 10 至 30 重量份。在具有磺酸基的聚合物的量满足上述范围的情况下,所述聚合物可以容易地溶解在所述混合溶剂中,由此可以促进聚砜层的形成。

[0036] 同时,基于 100 重量份的所述溶液,所述含有两种或更多种具有不同溶解度参数值的溶剂的混合溶剂的量可以为 55 至 95 重量份、60 至 93 重量份或 66 至 90 重量份。在含有两种或更多种具有不同溶解度参数值的溶剂的混合溶剂的量满足上述范围的情况下,当将所述混合溶剂涂布到多孔支撑体的表面上形成聚砜层时,可以容易地调节涂层的厚度,因而可以有效地简化相关过程。

[0037] 在根据本发明的实施方案制备反渗透膜的方法中,用于形成聚砜层的混合溶剂中所包含的两种或更多种溶剂的溶解度参数值的差值可以为 0.1 至 15,0.1 至 10,0.2 至 8.5,0.1 至 5 或 0.1 至 3。在溶解度参数值的差值满足上述范围的情况下,可以容易地调节各溶剂由包含所述具有磺酸基的聚合物和所述含有两种或更多种具有不同溶解度参数值的混合溶剂的溶液中的流出率,从而将在聚砜层表面内形成的孔的直径控制在所需的范围内。

[0038] 同时,对于所述含有两种或更多种具有不同溶解度参数值的溶剂的混合溶剂没有特别限制,只要各溶剂的溶解度参数值的差值在 0.1 至 15 的范围内即可。例如,所述混合溶剂可以包含选自二甲基乙酰胺、乙酸甲酯、肼、三氯甲烷、二碘甲烷、三氯乙烯、苯乙烯、2-丁酮、四氢呋喃、环己酮、丙酮、苄腈、异佛尔酮、2-乙基-1-己醇、二氯甲烷、邻苯二甲酸二丁酯、1,4-二氧杂环己烷、1,2-二氯苯、1,2-二氯乙烷、2-丁氧基乙醇、1-溴萘、乙酸、环氧氯丙烷、苯甲醛、吗啉、丙烯腈、苯乙酮、吡啶、2-丁醇、环己醇、苯胺、2-甲基丙醇、3-甲基苯酚、N-甲基-2-吡咯烷、1-丁醇、溴、2-乙氧基乙醇、苯氧基乙醇、2-丙醇、苯甲醇、二甲基乙醇胺、2-呋喃甲醇、乙腈、1-丙醇、2-甲氧基甲醇、甲酸、N,N-二甲基甲酰胺、硝基甲烷、乙醇、二甲亚砜、碳酸亚丙酯、1,3-丁二醇、二乙二醇、甲醇、1,2-丙二醇、2-氨基乙醇、乙二醇、碳酸亚乙酯、硫酸二乙酯、硝基乙烷、烯丙醇和 γ -丁内酯中的两种或更多种溶剂。

[0039] 更具体而言,在根据本发明的实施方案的制备反渗透膜的方法中,在聚砜层的形成中使用的混合溶剂可以为,例如,①溶解度参数值为 $21(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 至 $30(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的第一溶剂和②溶解度参数值与所述第一溶剂的溶解度参数值差值为 0.1 至 15 的第二溶剂的混合物。在所述第一溶剂满足上述溶解度参数范围的情况下,可以使具有磺酸基的聚合物容易地溶解在其中,由此在聚砜层的形成中起到效果。此外,在将所述第一溶剂与相对于所述第一溶剂的溶解度参数值具有溶解度参数差值为 0.1 至 15 的第二溶剂进行混合的情况下,当在多孔支撑体上形成聚砜层时,可以适当地调节溶剂的流出率,由此将在聚砜层表面内形成的孔的直径控制在所需的范围内。也就是说,通过适当地利用溶解度参数值的差异可以容易地将孔的孔径分布、密度和孔面积比等调节在所需的范围内。

[0040] 同时,溶解度参数值为 $21(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 至 $30(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的所述第一溶剂可以选自乙酸、环氧氯丙烷、苯甲醛、吗啉、丙烯腈、苯乙酮、吡啶、2-丁醇、环己醇、苯胺、2-甲基丙醇、3-甲基苯酚、N-甲基-2-吡咯烷、1-丁醇、溴、2-乙氧基乙醇、苯氧基乙醇、2-丙醇、苯甲醇、二甲基乙醇胺、2-呋喃甲醇、乙腈、1-丙醇、2-甲氧基甲醇、甲酸、N,N-二甲基甲酰胺、硝基甲烷、乙醇、二甲亚砜、碳酸亚丙酯、1,3-丁二醇、二乙二醇、甲醇、碳酸亚乙酯、硫酸二乙酯、

硝基乙烷、烯丙醇和 γ -丁内酯中,但并不局限于此。

[0041] 此外,溶解度参数值相对于所述第一溶剂的溶解度参数值差值为 0.1 至 15 的所述第二溶剂可以选自 2-丁醇、环己醇、苯胺、2-甲基丙醇、3-甲基苯酚、N-甲基-2-吡咯烷、1-丁醇、溴、2-乙氧基乙醇、苯氧基乙醇、2-丙醇、苯甲醇、二甲基乙醇胺、2-呋喃甲醇、乙腈、1-丙醇、2-甲氧基甲醇、甲酸、N,N-二甲基甲酰胺、硝基甲烷、乙醇、二甲亚砜、碳酸亚丙酯、1,3-丁二醇、二乙二醇、甲醇、碳酸亚乙酯、硫酸二乙酯、硝基乙烷、烯丙醇和 γ -丁内酯中,但并不局限于此。

[0042] 更具体而言,所述混合溶剂可以为,例如, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲亚砜 (DMSO) 的混合物或 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和 γ -丁内酯 (GBL) 的混合物。

[0043] 在此, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 具有与聚砜的溶解度参数值略有不同的溶解度参数,也就是说, N,N-二甲基甲酰胺与聚砜聚合物具有优异的亲和性,因此,可以导致聚砜聚合物更容易地溶解在其中,从而有效地促进聚砜层的形成。此外,与 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 混合的二甲亚砜 (DMSO) 或 γ -丁内酯 (GBL) 与聚砜的溶解度参数值的差异较大,也就是说,二甲亚砜 (DMSO) 或 γ -丁内酯 (GBL) 与聚砜聚合物的亲和性较低,因此,可以在形成聚砜层的过程中被快速排出。通过调节溶剂的流出率,可以增加在聚砜层表面内形成的微孔的数量。

[0044] 同时,在根据本发明的实施方案制备反渗透膜的方法中,在用于形成聚砜层的混合溶剂中所包含的溶剂的比例,例如,溶解度参数值为 $21(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 至 $30(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的第一溶剂和溶解度参数值与所述第一溶剂的溶解度参数值的差值为 0.1 至 15 的第二溶剂的比例可以为 95:5 至 50:50、90:10 至 55:45,或 85:15 至 60:40。在混合物比例满足上述范围的情况下,可以将直径为 40nm 或大于 40nm 的孔的数量调节至少于在聚砜层表面内形成的孔的总数的 0.5%,导致聚酰胺层均匀地形成在聚砜类支撑层上。以这种方式,可以改善活性层即所述聚酰胺层的性能,由此使得包括这种聚酰胺层的反渗透膜在脱盐率和初始渗透通量方面能够获得显著改善。

[0045] 更具体而言,在混合溶剂中所包含的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲亚砜 (DMSO) 的比例可以为 90:10 至 60:40,或 80:20 至 70:30。或者,在混合溶剂中所包含的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和 γ -丁内酯 (GBL) 的比例可以为 95:5 至 50:50,或 90:10 至 60:40。在 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 与二甲亚砜 (DMSO) 的比例或 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 与 γ -丁内酯 (GBL) 的比例满足上述范围的情况下,可以提高在聚砜层的表面内形成的孔的数量和孔径的均匀性。因此,可以在聚酰胺层上稳定形成聚酰胺层,导致反渗透膜的性能得到改善。

[0046] 在根据本发明的实施方案制备反渗透膜的方法中,在形成聚砜层时使用含有两种或更多种具有不同溶解度参数值的溶剂的混合溶剂的情况下,如上所述,可以增加在聚砜层内形成微孔的数量。此外,根据混合溶剂中所包含的各溶剂混合比例的变化,可以对其流出率进行精确地调节,由此进一步增加微孔的数量,并显著降低直径为 40nm 或大于 40nm 的孔的数量。因此,与常规的包括仅使用 DMF 作为溶剂形成聚砜层的反渗透膜的制备方法相比,在采用根据本发明的实施方案制备反渗透膜的方法制备反渗透膜的情况下,可以容易地形成多个微孔,可以容易地调节孔径分布、密度和孔面积比等。此外,与常规方法相比,通过上述方法制备的反渗透膜具有显著改善其性能例如脱盐率、渗透通量等的效果。

[0047] 同时,在多孔支撑体的表面上形成聚砜层可以通过本领域已知的方法进行。对于形成所述聚砜层的方法没有特别限制。例如,可以使用通过使聚砜聚合物溶解在含有两种或更多种具有不同溶解度参数值的溶剂的混合溶剂中得到的溶液以恒定的涂布厚度涂布多孔支撑体的表面,然后,使之与水接触从而将溶剂从中排出,由此可以形成多孔聚砜支撑体。在此,通过浸渍法、涂布法或喷雾法等可以进行所述接触过程,特别是浸渍法可以较为合适。

[0048] 然后,使用本领域已知的方法可以实施在多孔聚砜支撑体上形成活性层,而没有限制。例如,所述活性层可以通过如下方法制备:将多孔支撑体浸入间苯二胺(mPD)水溶液中形成mPD层,以及将mPD层浸入包含均苯三甲酰氯(TMC)的有机溶剂中以使所述mPD层与TMC接触从而进行界面聚合。此外,可以通过喷雾法或涂布法等代替浸渍法形成活性层。

[0049] 在此,使用胺类化合物和酰卤化合物通过界面聚合可以形成活性层。在此,所述胺类化合物可以包括,例如间苯二胺、对苯二胺、1,3,6-苯三胺、4-氯-1,3-苯二胺、6-氯-1,3-苯二胺、3-氯-1,4-苯二胺或其混合物,但是并不局限于此。此外,所述酰卤化合物可以包括,例如均苯三甲酰氯、间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯或其混合物,但并不限于此。

[0050] 如上所述,在多孔聚砜支撑体上形成活性层之后,可以进行干燥或洗涤过程。在此,干燥过程可以在60°C至70°C下进行5至10分钟。此外,洗涤过程不受特别限制,例如,可以使用碱性水溶液进行。对于所述碱性水溶液没有特别限制,例如,可以是碳酸钠水溶液。所述洗涤过程可以在室温下进行两小时或更长时间。

[0051] 同时,如在通过实验得到的表1和2中所示,与现有的反渗透膜相比,根据本发明的实施方案的上述方法制备的反渗透膜在脱盐率和渗透通量方面得到了显著改善。

[0052] 此外,如在通过进一步实验得到的表3所示,通过根据本发明的实施方案的上述方法制备的反渗透膜即使在注入结垢物质酪蛋白2小时之后,仍未发生水净化功能的显著下降。也就是说,与现有的反渗透膜相比,根据本发明的实施方案的反渗透膜具有相当的或更好的防污性能和耐久性。

[0053] 因此,通过含有两种或更多种具有不同溶解度参数值的溶剂的混合溶剂,利用所述溶剂在形成聚砜层时的流出率差异而对聚砜层中所形成的孔的孔径分布、平均直径和孔面积比等进行调节,根据本发明的实施方案的反渗透膜与现有的反渗透膜相比,可以获得改善的渗透通量,同时具有优异的支撑力、脱盐率、防污性能和耐久性。

[0054] 同时,由于根据本发明的实施方案的反渗透膜具有显著提高的渗透通量,同时具有优异的脱盐率,因此其效率优异。因此,根据本发明的实施方案的反渗透膜可以有利地用于盐水和海水的脱盐,用于半导体工业用途的超纯水的制备以及各种类型的工业废水的处理等。

[0055] 实施例1

[0056] 将溶解度参数值为 $24.9(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和溶解度参数值为 $26.7(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的二甲亚砜(DMSO)以90:10的比例混合制备混合溶剂,并向其中加入18wt%的聚砜,在80°C下搅拌12小时或更长时间制备均匀混合的液相溶液。将所得到的溶液浇铸在厚度为100 μm的非织造聚酯织物上得到厚度为150 μm的织物,并将所得到的织物浸入水中制备多孔聚砜支撑体。

[0057] 在将所制备的多孔聚砜支撑体浸入包含 2wt% 的间苯二胺 (mPD) 的水溶液中 2 分钟,并将其从中取出后,使用 25psi 的辊去除该支撑体上过量的水溶液,并在室温下干燥 1 分钟。

[0058] 然后,将上述支撑体浸入包含 0.1wt% 均三苯酰氯 (TMC) 的 ISOL-C 溶液 (SKC 公司) 中,然后取出,并在 60°C 的烘箱中干燥 10 分钟,从而将过量的有机溶液从中除去。然后,在室温下在含有 0.2wt% 碳酸钠水溶液中洗涤该支撑体 2 小时或更长时间,然后使用蒸馏水洗涤。以这种方式,制备包含厚度为 1 μm 或低于 1 μm 的聚酰胺活性层的反渗透膜。

[0059] 实施例 2

[0060] 除了以 80:20 的比例混合 DMF 和 DMSO 之外,以与实施例 1 相同的方式制备反渗透膜。

[0061] 在此,通过扫描电子显微镜 (SEM) 分析的聚砜层表面的图像示于图 1 中。

[0062] 实施例 3

[0063] 除了以 70:30 的比例混合 DMF 和 DMSO 之外,以与实施例 1 相同的方式制备反渗透膜。

[0064] 实施例 4

[0065] 除了以 60:40 的比例混合 DMF 和 DMSO 之外,以与实施例 1 相同的方式制备反渗透膜。

[0066] 实施例 5

[0067] 除了将溶解度参数值为 $24.9(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和溶解度参数值为 $25.6(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的 γ -丁内酯 (GBL) 以 90:10 的比例混合制备混合溶剂来代替 DMF 和 DMSO 的混合溶剂,并向其中加入 16wt% 的聚砜之外,以与实施例 1 相同的方式制备反渗透膜。

[0068] 实施例 6

[0069] 除了将 DMF 和 GBL 以 80:20 的比例混合来代替 DMF 和 DMSO 的混合溶剂,并向其中加入 16wt% 的聚砜之外,以与实施例 1 相同的方式制备反渗透膜。

[0070] 在此,通过扫描电子显微镜 (SEM) 分析的聚砜层表面的图像示于图 3 中。

[0071] 实施例 7

[0072] 除了将 DMF 和 GBL 以 70:30 的比例混合来代替 DMF 和 DMSO 的混合溶剂,并向其中加入 16wt% 的聚砜之外,以与实施例 1 相同的方式制备反渗透膜。

[0073] 实施例 8

[0074] 除了将 DMF 和 GBL 以 60:40 的比例混合来代替 DMF 和 DMSO 的混合溶剂,并向其中加入 16wt% 的聚砜之外,以与实施例 1 相同的方式制备反渗透膜。

[0075] 比较例 1

[0076] 除了在形成多孔聚砜支撑体的过程中仅使用 DMF 作为溶剂之外,以与实施例 1 相同的方式制备反渗透膜。

[0077] 在此,通过扫描电子显微镜 (SEM) 分析的聚砜层表面的图像示于图 2 中。

[0078] 比较例 2

[0079] 除了在形成多孔聚砜支撑体的过程中仅使用 DMF 作为溶剂之外,以与实施例 5 相同的方式制备反渗透膜。

[0080] 在此,通过扫描电子显微镜 (SEM) 分析的聚砜层表面的图像示于图 4 中。

[0081] 实验 1- 水净化性能的评估

[0082] 测量根据实施例 1 至 8 和比较例 1 和 2 制备的反渗透膜的初始脱盐率和初始渗透通量。在 25°C 和 800psi 下以 4,500mL/min 的流速供给 32,000ppm 氯化钠水溶液时测量初始脱盐率和初始渗透通量。用于评估反渗透膜的装置为包括平板型传递池 (a flat type transmission cell)、高压泵、储藏槽 (storing bath) 和冷却器的 Sepa CF II 池 (GE Osmonics 制造)。所述平板型传递池的结构为交叉流动 (cross-flow) 型,有效传递面积为 140cm²。在将洗涤过的反渗透膜安装在传递池上之后,使用三次蒸馏水充分进行试运行约 1 小时以稳定所述评估装置。然后,使用 32,000ppm 的氯化钠水溶液代替三次蒸馏水,使所述评估装置运行约 1 小时直至压力和渗透通量达到正常状态。然后,测量 8 到 10 分钟所传递的水量,并计算通量。通过使用电导计分析水传递之前和之后的盐浓度计算脱盐率。测量结果示于下面的表 1 和 2 中。

[0083] 【表 1】

[0084]

类别	脱盐率 (%)	通量 (GFD)
实施例 1	97.1	32.5
实施例 2	98.1	33.1
实施例 3	98.1	30.9
实施例 4	97.6	30.5
比较例 1	96.8	26.9

[0085] 【表 2】

[0086]

类别	脱盐率 (%)	通量 (GFD)
实施例 5	97.3	40.4
实施例 6	98.0	47.3

[0087]

实施例 7	98.4	42.1
实施例 8	98.1	37.9
比较例 2	97.1	33.2

[0088] 实验 2- 防污性能的评估

[0089] 评估根据实施例 1 至 8 和比较例 1 和 2 制备的反渗透膜的防污性能。在 800psi 的压力下通过使用 32,000ppm 的 NaCl 水溶液和 100ppm 的酪蛋白水溶液的混合物溶液进行

防污性能的评估。在评估初始脱盐率和初始渗透通量之后,将 100ppm 的酪蛋白水溶液注入到评估罐 (evaluation tank) 中,立即测量脱盐率和通量的变化。2 小时后,测量脱盐率和通量的变化。所述酪蛋白是在溶解于 pH11 或 pH11 以上的水溶液中之后使用。测量结果示于表 3 中。

[0090] 【表 3】

[0091]

类别	注入酪蛋白后即刻的脱盐率	注入酪蛋白后即刻的起始通量	注入酪蛋白 2 小时之后的脱盐率	注入酪蛋白 2 小时之后的初始通量
实施例 1	97.1	32.5	97.3	31.2
实施例 2	98.1	33.1	98.2	30.4
实施例 3	98.1	30.9	98.5	30.7
实施例 4	97.6	30.5	98.6	31.6
实施例 5	97.3	40.4	98.8	34.9
实施例 6	98.0	47.3	98.4	39.8
实施例 7	98.4	42.1	99.1	38.4
实施例 8	98.1	37.9	98.7	35.6
比较例 1	96.8	26.9	96.9	21.3
比较例 2	97.1	33.2	97.3	24.6

[0092] 实验 3- 孔径分布的测量

[0093] 测量根据实施例 1 至 8 和比较例 1 和 2 制备的各反渗透膜的聚砜层表面内的孔径分布。对于以 SEM 图像的对比度值补偿为 80 的方式进行补偿的聚砜层表面的 SEM 图像,使用 image-Pro Plus 的计数/尺寸函数 (count/size function) 进行孔直径分布的测量。测量结果示于表 4 中。

[0094] 参考表 4 和图 5,与根据比较例 1 和 2 制备的反渗透膜相比,根据实施例 1 至 8 制备的反渗透膜显示出在聚砜层表面内形成的直径为 40nm 或大于 40nm 的孔显著下降。

[0095] 【表 4】

类别	孔的总数量	直径为 40nm 或大于 40nm 的孔的数量	直径为 40nm 或大于 40nm 的孔与全部孔的比率
实施例 1	12907	52	0.40%
实施例 2	12892	48	0.37%
实施例 3	12794	55	0.43%
[0096] 实施例 4	12705	57	0.45%
实施例 5	12903	58	0.45%
实施例 6	12805	26	0.20%
实施例 7	12726	32	0.25%
实施例 8	12500	35	0.28%
比较例 1	12998	103	0.79%
比较例 2	13089	109	0.83%

[0097] 尽管已经结合实施方案说明并描述了本发明的构思,但是对于本领域技术人员显而易见的是,在不脱离如所附权利要求中定义的本发明构思的精神和范围的情况下,可以进行各种修改和变化。

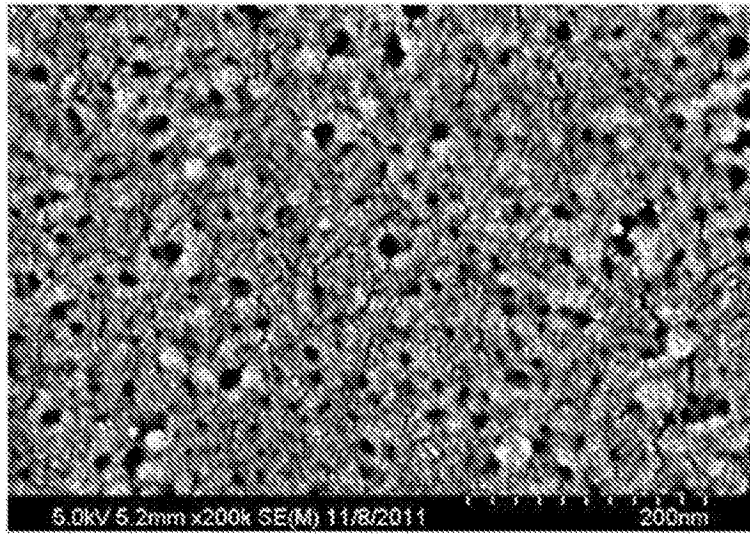


图 1

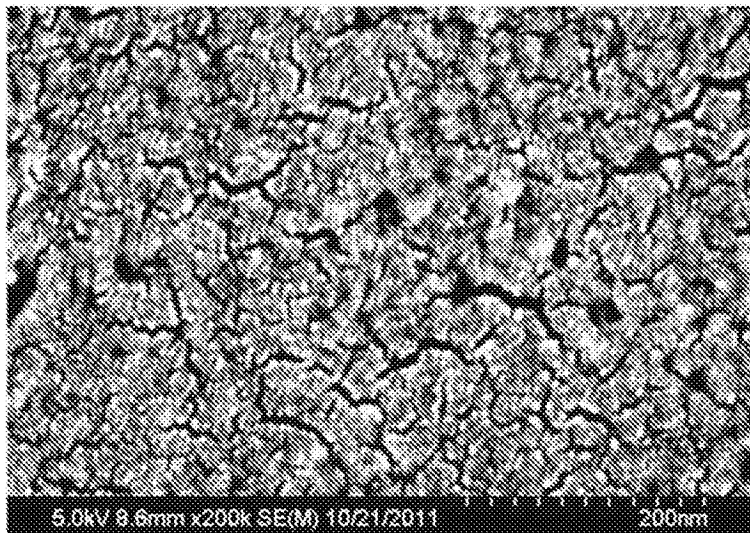


图 2

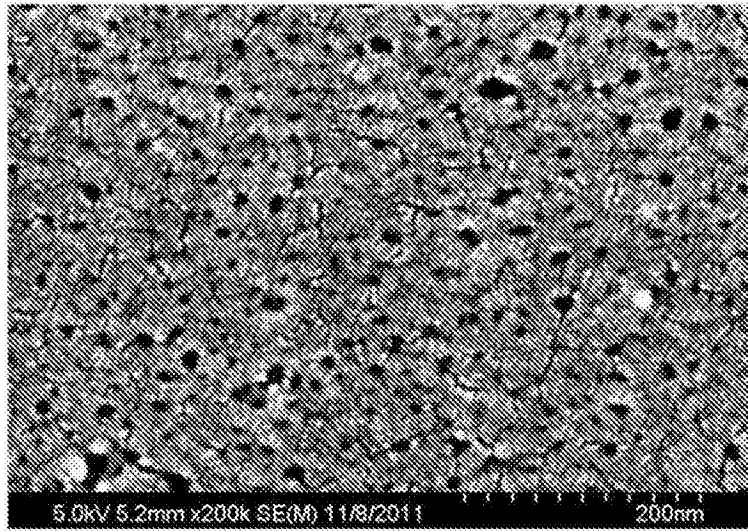


图 3

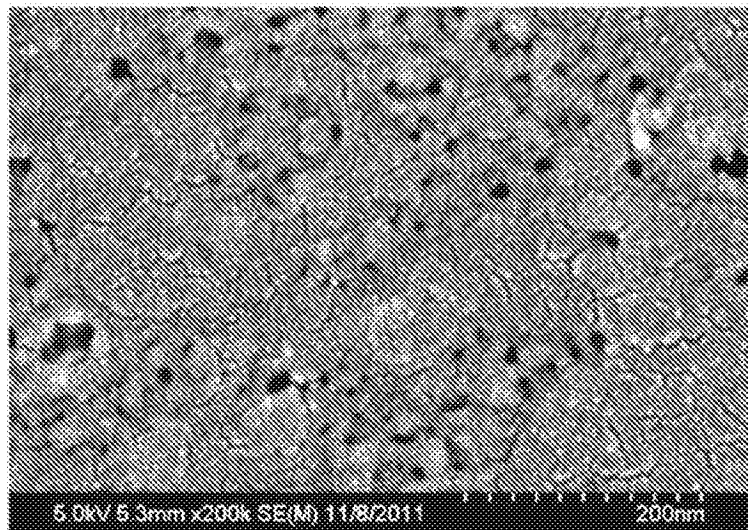


图 4

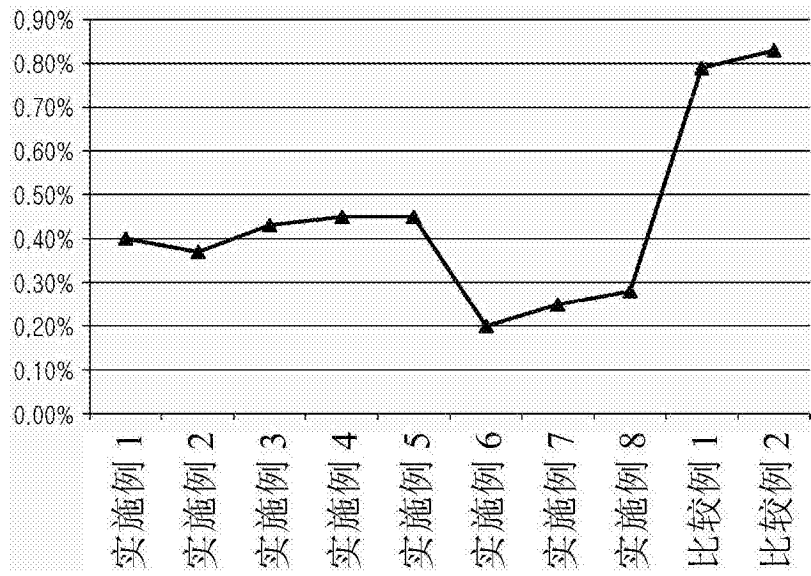


图 5