



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102000511 A

(43) 申请公布日 2011.04.06

(21) 申请号 201010576346.8

(22) 申请日 2010.12.07

(71) 申请人 天津工业大学

地址 300160 天津市河东区成林道 63 号

(72) 发明人 魏俊富 赵孔银 石国洋 张环

(51) Int. Cl.

B01D 69/08 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 71/78 (2006.01)

C08J 7/18 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种表面紫外辐照接枝制备荷正电中空纤维纳滤膜的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种表面紫外辐照接枝制备荷正电中空纤维纳滤膜的方法。制备方法是：以高分子中空纤维超滤膜为基膜，在有交联剂 N，N 亚甲基双丙烯酰胺存在的条件下，通过高能紫外光辐照引发，在超滤膜表面接枝上带有季铵基的乙烯类单体，如三甲基烯丙基氯化铵 (TMAAC) 或二甲基二烯丙基氯化铵 (DMDAAC)，制备出了一种有良好截留率的荷正电中空纤维纳滤膜。该荷正电中空纤维纳滤膜对高价重金属离子有优良的截留效果。本发明操作简单，反应时间短，膜性能相对稳定，长时间运行后仍能保持良好的截留效果。制备的纳滤膜，在 0.2MPa 压力下，对浓度为 0.3g/L 的 CaCl₂ 截留率为 48.6% - 94.21%。

1. 一种表面紫外辐照接枝制备荷正电中空纤维纳滤膜的方法,其合成主要步骤如下:

1) 用超纯水反复浸洗聚砜中空纤维超滤膜,以除去残留在基膜表面的杂质;

2) 配制质量百分浓度为1%-20%的单体水溶液,其中含质量百分浓度为0.1%-5%的N,N亚甲基双丙烯酰胺做为交联剂;

3) 将基膜浸泡在步骤2)配制好的单体和交联剂水溶液中6-12小时,在充足氮气的保护氛围下,选取功率为300W-1000W的高能紫外灯进行辐射接枝,膜离紫外灯管的距离为5cm-50cm,辐照时间为0.5min-35min。

4) 接枝反应完成后,用反渗透水反复冲洗膜,以除去膜表面未反应的残留单体和均聚物,得到荷正电中空纤维纳滤膜。

2. 根据权利要求书1的所述的制备方法,其特征在于所采用的阳离子单体为带有季铵基团的亲水性乙烯类单体,如三甲基烯丙基氯化铵(TMAAC)或二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)。

3. 根据权利要求书1的要求,其特征在于,只以水作为溶剂配制单体溶液,单体的质量百分比浓度为1%-10%,交联剂的质量百分比浓度为0.1%-5%。

4. 根据权利要求书1的要求,其特征在于,所用聚合物基膜的截留分子量一般小于50000,制备的纳滤膜,在0.2MPa压力下,对浓度为0.3g/L的CaCl₂截留率为48.6%-94.21%。

一种表面紫外辐照接枝制备荷正电中空纤维纳滤膜的方法

技术领域：

[0001] 本发明属膜材料改性领域，具体涉及一种表面辐照接枝制备中空纤维纳滤膜的方法。本发明选用有特殊性质的功能性单体，通过表面辐照接枝，使功能性单体接枝到基膜表面，使膜表面孔径减小，制备膜表面带正电荷的中空纤维纳滤膜。

背景技术：

[0002] 纳滤膜是最近发展起来的一种新型的分离膜，纳滤膜技术在水处理、制药、生物化工、食品行业有着广泛的应用。但目前国内纳滤膜市场几乎被国外纳滤膜产品所占领。商品化的纳滤膜主要通过界面聚合方法得到，制成的膜虽然分离性能优良，但制造工艺复杂，产品质量不易控制，设备投资费用和生产成本都很高。目前国内关于纳滤膜的报道以荷负电纳滤膜居多，对荷正电纳滤的报道较少，尤其是荷正中空纤维纳滤膜。鲁学仁等以胺与环氧化物缩聚物为荷电材料，以聚偏氟乙烯 (PVDF) 和聚砜酰氨 (PSA) 膜为基膜，采用浸涂法制得了荷正电纳滤膜。该膜在 0.6MPa 下，对 Na_2SO_4 的截留率大于 50%，水通量 $10\text{--}15\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。天津工业大学杜润红等以聚砜微孔膜为支撑膜，聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯为活性层材料，对二氯苄 / 正庚烷为交联剂，采用界面聚合的方法，制备了 PDMAEMA/PSF 复合纳滤膜，该膜对 MgSO_4 的脱除率约为 90%，对 NaCl 的脱除率为 78%，水通量约为 $7.5\text{--}23.7\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ 。曹绪芝等通过在酚酞基聚芳醚酮微孔平板膜表面紫外辐照接枝亲水性单体，制备一种荷正电纳滤膜，对高价阳离子和低价阳离子的截留率分别为 95% 和 65%。

[0003] 通过界面聚合法制备的荷正电纳滤膜虽然有较好的截留效果，但界面聚合的条件要求严格，反应条件不易控制，而且通过聚合方法在膜表面形成的功能层，随着膜长时间的运行，功能层会出现不稳定的情况。而已报道的通过表面接枝方法制备的纳滤膜，其所用的基膜都是以平板膜为支撑膜。通过紫外辐照接枝的方法制备中空纤维荷正电纳滤膜的方法国内还未见报道。通过膜表面改性的方法不但能改良膜表面的性能，更能实现更小孔径膜的制备。紫外表面辐照改性的方法，设备成本低，操作简便可行，尤其适合对光敏性聚合物的改性，如聚砜、聚醚砜类聚合物。

[0004] 基于目前的研究现状，我们提出以更多有效过滤面积的中空纤维超滤膜为支撑膜，采用反应过程易于操作、对材料本体性能伤害较小的紫外辐照接枝方法，在膜表面接枝制备荷正电中空纤维纳滤膜。

发明内容：

[0005] 本发明的目的在于提出一种操作简单，性能稳定的荷正电中空纤维纳滤膜的制备方法。

[0006] 本发明的具体步骤如下：

[0007] 1) 用超纯水反复浸洗聚砜中空纤维超滤膜，以除去残留在基膜表面的杂质；

[0008] 2) 配制质量百分浓度为 1% -20% 的三甲基烯丙基氯化铵 (TMAAC) 或二甲基二烯丙基氯化铵 (DMDAAC) 单体水溶液，其中含质量百分浓度为 0.1% -5% 的 N,N 亚甲基双丙烯

酰胺做为交联剂；

[0009] 3) 将基膜浸泡在步骤二配制好的单体和交联剂水溶液中 6-12 小时,在充足氮气的保护氛围下,选取功率为 300W-1000W 的高能紫外灯进行辐射接枝,膜离辐照源的距离为 5cm-50cm,辐照时间为 0.5min-35min。

[0010] 4) 接枝反应完成后,用反渗透水反复冲洗膜,以除去膜表面未反应的残留单体和均聚物,得到荷正电中空纤维纳滤膜。

[0011] 本发明所提出的荷正电中空纤维纳滤膜的方法,采用表面辐照接枝的方法,从超滤膜出发,制成纳滤膜。其制备特点在于,通过表面接枝,实现超滤膜表面孔径的变化,同时使接枝后的膜表面带上正电荷。改性后的膜,功能层以化学键的形式牢固的接枝到膜表面,从而使膜的截留性能能保持长期稳定,而且对高价金属阳离子有着优良的截留性能。

[0012] 本发明中所用的辐照接枝方法,主要是高能紫外灯辐照。由于所采用的基膜物理化学性能稳定,紫外辐照装置设备成本低,占地小,易操作,接枝反应只发生在基膜表面,对材料本体性能伤害小,且中空纤维膜有效表面积大,紫外接枝的方法适合本发明。

[0013] 本发明中所用的单体是活性较高,带有特殊基团的季铵盐类单体,这类单体结构中多带有乙类基双键,通过自由基聚合达到表面接枝的效果。在制备的过程中,由于单体和交联剂都是水溶性的,所以一般采用水作为溶剂,单体质量浓度一般在 1% -20%,交联剂浓度一般在 0.1% -5%。

[0014] 根据本发明,辐照光源采用高压紫外灯,基功率在 500w-1000w 间,辐照距离为 1cm-30cm。辐照接枝时,可以通过调整辐照距离,辐照时间来制备不同性能的荷电膜,考虑到实际工业化的操作过程,一般采用在常温下辐照接枝。

[0015] 本发明中,纳滤性能的测试都是在自制的膜性能测试仪中进行,操作压力在 0.2Mpa-0.6Mpa 下进行。选用 0.3g/L 的 CaCl_2 溶液为原液,通过测试原液和滤出液的浓度来表征纳滤膜的截留性能,操作温度选用室温 20℃。

具体实施方式

[0016] 下面介绍本发明的具体实施例,但本发明不受实施例的限制。

[0017] 实施例 1:

[0018] 1) 用超纯水反复浸洗截留分子量为 20000 的聚砜中空纤维超滤膜,以除去残留在基膜表面的杂质;

[0019] 2) 配制质量百分浓度为 6% 的三甲基烯丙基氯化铵 (TMAAC) 单体水溶液,其中含质量百分浓度为 0.6% 的 N,N 亚甲基双丙烯酰胺做为交联剂;

[0020] 3) 将基膜浸泡在步骤二配制好的单体和交联剂水溶液中 6 小时,在充足氮气的保护氛围下,选取功率为 300W-1000W 的高能紫外灯进行辐射接枝,膜离紫外灯管的距离为 30cm,辐照时间为 5min。

[0021] 4) 接枝反应完成后,用反渗透水反复冲洗膜,除去膜表面未反应的残留单体和均聚物,得到荷正电中空纤维纳滤膜 (PSf-g-TMAAC)。

[0022] PSf-g-TMAAC 荷电膜中空纤维膜在 0.2MPa 的压力下,纯水通量为 11.64L/m²h,对浓度为 0.3g/L 的 CaCl_2 溶液的水通量为 10.78L/m²h,截留率为 48.6%。

[0023] 实施例 2:

[0024] 1) 用超纯水反复浸洗截留分子量为 20000 的聚砜中空纤维超滤膜,以除去残留在基膜表面的杂质;

[0025] 2) 配制质量百分浓度为 8% 二甲基二烯丙基氯化铵 (DMAAC) 单体水溶液,其中含质量百分浓度为 0.6% 的 N,N 亚甲基双丙烯酰胺做为交联剂;

[0026] 3) 将基膜浸泡在步骤二配制好的单体和交联剂水溶液中 6 小时,在充足氮气的保护氛围下,选取功率为 300W-1000W 的高能紫外灯进行辐射接枝,膜离紫外灯管的距离为 25cm,辐照时间为 10min。

[0027] 4) 接枝反应完成后,用反渗透水反复冲洗膜,除去膜表面未反应的残留单体和均聚物,得到荷正电中空纤维纳滤膜 (PSf-g-DMAAC)。

[0028] PSf-g-DMAAC 荷电膜中空纤维膜在 0.2MPa 压力下纯水通量为 7.97L/m²h,对浓度为 0.3g/L 的 CaCl₂ 溶液的水通量为 7.63L/m²h,截留率为 79.35%。

[0029] 实施例 3:

[0030] 1) 用超纯水反复浸洗截留分子量为 20000 的聚砜中空纤维超滤膜,以除去残留在基膜表面的杂质;

[0031] 2) 配制质量百分浓度为 10% 的二甲基二烯丙基氯化铵 (DMAAC) 单体水溶液,其中含质量百分浓度为 0.6% 的 N,N 亚甲基双丙烯酰胺做为交联剂;

[0032] 3) 将基膜浸泡在步骤二配制好的单体和交联剂水溶液中 6 小时,在充足氮气的保护氛围下,选取功率为 300W-1000W 的高能紫外灯进行辐射接枝,膜离紫外灯管的距离为 20cm,辐照时间为 20min。

[0033] 4) 接枝反应完成后,用反渗透水反复冲洗膜,除去膜表面未反应的残留单体和均聚物,得到荷正电中空纤维纳滤膜 (PSf-g-DMAAC)。

[0034] PSf-g-DMAAC 荷电膜中空纤维膜在 0.2MPa 压力下纯水通量为 2.98L/m²h,对浓度为 0.3g/L 的 CaCl₂ 溶液的水通量为 2.47L/m²h,截留率为 83.25%。

[0035] 实施例 4:

[0036] 1) 用超纯水反复浸洗截留分子量为 20000 的聚砜中空纤维超滤膜,以除去残留在基膜表面的杂质;

[0037] 2) 配制质量百分浓度为 8% 的二甲基二烯丙基氯化铵 (DMAAC) 单体水溶液,其中含质量百分浓度为 0.8% 的 N,N 亚甲基双丙烯酰胺做为交联剂;

[0038] 3) 将基膜浸泡在步骤二配制好的单体和交联剂水溶液中 6 小时,在充足氮气的保护氛围下,选取功率为 300W-1000W 的高能紫外灯进行辐射接枝,膜离紫外灯管的距离为 20cm,辐照时间为 20min。

[0039] 4) 接枝反应完成后,用反渗透水反复冲洗膜,除去膜表面未反应的残留单体和均聚物,得到荷正电中空纤维纳滤膜 (PSf-g-DMAAC)。

[0040] PSf-g-DMAAC 荷电膜中空纤维膜在 0.2MPa 压力下纯水通量为 1.57L/m²h,对浓度为 0.3g/L 的 CaCl₂ 溶液的水通量为 1.36L/m²h,截留率为 94.21%。