



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104906957 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201510111677. 7

61/122, 357 2008. 12. 13 US

(22) 申请日 2009. 04. 15

61/122, 358 2008. 12. 13 US

(30) 优先权数据

61/156, 394 2009. 02. 27 US

61/045, 237 2008. 04. 15 US

61/156, 388 2009. 02. 27 US

61/045, 262 2008. 04. 15 US

61/164, 031 2009. 03. 27 US

61/045, 247 2008. 04. 15 US

(62) 分案原申请数据

61/045, 252 2008. 04. 15 US

200980121483. 8 2009. 04. 15

61/045, 234 2008. 04. 15 US

(71) 申请人 纳米水公司

61/045, 249 2008. 04. 15 US

地址 美国加利福尼亚州

61/079, 794 2008. 07. 10 US

(72) 发明人 C·J·库尔斯 J·A·凯勒 M·周

61/088, 666 2008. 08. 13 US

B·A·霍姆伯格 R·L·布尔克

61/104, 905 2008. 10. 13 US

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

61/122, 351 2008. 12. 12 US

72002

61/122, 345 2008. 12. 12 US

代理人 过晓东 谭邦会

61/122, 354 2008. 12. 12 US

(51) Int. Cl.

61/122, 352 2008. 12. 12 US

B01D 61/02(2006. 01)

61/122, 346 2008. 12. 12 US

B01D 69/12(2006. 01)

61/122, 342 2008. 12. 12 US

B01D 67/00(2006. 01)

61/122, 347 2008. 12. 12 US

61/122, 343 2008. 12. 12 US

61/122, 355 2008. 12. 12 US

61/122, 348 2008. 12. 12 US

61/122, 344 2008. 12. 12 US

61/122, 350 2008. 12. 12 US

61/122, 341 2008. 12. 12 US

权利要求书2页 说明书46页 附图10页

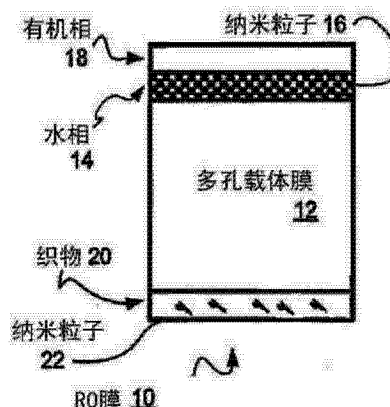
(54) 发明名称

混杂的纳米粒子 TFC 膜

(57) 摘要

由在非极性(例如有机)相中的单体、以及在极性(例如水相)中单体在多孔载体膜上的界面聚合制得反渗透膜。公开了界面聚合方法,用于制备高渗透性 RO 膜,其包括在多孔载体膜上使以下组分接触:a) 含 1,3-二氨基苯的第一溶液,和 b) 含均苯三甲酰氯的第二溶液,其中当溶液 a) 和溶液 b) 首先接触时,所述溶液的至少之一包含纳米粒子,以及回收高渗透性 RO 膜。

CN 104906957 A



1. 一种 RO 膜,其包括:
多孔载体膜,以及在所述多孔载体膜上提供的区别层,
其中所述区别层包括分子添加剂化合物,并且
所述分子添加剂化合物是包含碱土金属的 β -二酮酸盐络合物。
2. 权利要求 1 的 RO 膜,
其中所述 β -二酮酸盐络合物包括至少一种键合至所述碱土金属的乙酰丙酮酸盐 (acac) 配体。
3. 权利要求 1 的 RO 膜,
其中所述碱土金属是 Mg、Ca 或 Sr。
4. 权利要求 1 的 RO 膜,
其中所述碱土金属是 Sr。
5. 权利要求 2 的 RO 膜,
其中每个乙酰丙酮酸盐 (acac) 包含至少一个氟。
6. 权利要求 2 的 RO 膜,
其中每个乙酰丙酮酸盐 (acac) 包含 6 个氟。
7. 权利要求 1 的 RO 膜,
其中所述分子添加剂化合物是 $\text{Sr}(\text{f}_6(\text{acac}))_2$ 。
8. 一种用于制备 RO 膜的区别层的组合物,其包括:
用于界面聚合的单体;以及
分子添加剂化合物,
其中所述分子添加剂化合物是包含碱土金属的 β -二酮酸盐络合物。
9. 权利要求 8 的用于制备 RO 膜的区别层的组合物,
其中用于界面聚合的单体是亲核单体或亲电单体。
10. 权利要求 8 的用于制备 RO 膜的区别层的组合物,
其中所述 β -二酮酸盐络合物包括至少一种键合至所述碱土金属的乙酰丙酮酸盐 (acac) 配体。
11. 权利要求 8 的用于制备 RO 膜的区别层的组合物,
其中所述碱土金属是 Mg、Ca 或 Sr。
12. 权利要求 8 的用于制备 RO 膜的区别层的组合物,
其中所述碱土金属是 Sr。
13. 权利要求 10 的用于制备 RO 膜的区别层的组合物,
其中每个乙酰丙酮酸盐 (acac) 包含至少一个氟。
14. 权利要求 10 的用于制备 RO 膜的区别层的组合物,
其中每个乙酰丙酮酸盐 (acac) 包含 6 个氟。
15. 权利要求 8 的用于制备 RO 膜的区别层的组合物,
其中所述分子添加剂化合物是 $\text{Sr}(\text{f}_6(\text{acac}))_2$ 。
16. 一种用于制备 RO 膜的方法,其包括:
制备包含多胺单体的第一溶液,和
制备包含多官能酰基卤单体的第二溶液;和

在多孔载体膜上通过所述第一溶液和第二溶液的界面聚合反应形成区别层，其中所述第一溶液和第二溶液的至少一种溶液包括分子添加剂化合物，并且所述分子添加剂化合物是包含碱土金属的 β -二酮酸盐络合物。

17. 权利要求 16 的用于制备 RO 膜的方法，

其中所述分子添加剂化合物存在于所述第一溶液和第二溶液的界面聚合反应中。

18. 权利要求 16 的用于制备 RO 膜的方法，

其中所述 β -二酮酸盐络合物包括至少一种键合至所述碱土金属的乙酰丙酮酸盐 (acac) 配体。

19. 权利要求 16 的用于制备 RO 膜的方法，

其中所述碱土金属是 Mg、Ca 或 Sr。

20. 权利要求 16 的用于制备 RO 膜的方法，

其中所述碱土金属是 Sr。

21. 权利要求 18 的用于制备 RO 膜的方法，

其中每个乙酰丙酮酸盐 (acac) 包含至少一个氟。

22. 权利要求 18 的用于制备 RO 膜的方法，

其中每个乙酰丙酮酸盐 (acac) 包含 6 个氟。

23. 权利要求 16 的用于制备 RO 膜的方法，

其中所述分子添加剂化合物是 $\text{Sr}(\text{f}_6(\text{acac}))_2$ 。

混杂的纳米粒子 TFC 膜

[0001] 本申请是 2009 年 4 月 15 日提交的名称为“混杂的纳米粒子 TFC 膜”的 200980121483.8 号申请的分案申请。

[0002] 相关美国申请的交叉引用

[0003] 本申请要求以下美国临时申请的权益：

[0004] 61/045, 262, 2008 年 4 月 15 日提交；

[0005] 61/045, 234, 2008 年 4 月 15 日提交；

[0006] 61/045, 237, 2008 年 4 月 15 日提交；

[0007] 61/045, 247, 2008 年 4 月 15 日提交；

[0008] 61/045, 249, 2008 年 4 月 15 日提交；

[0009] 61/045, 252, 2008 年 4 月 15 日提交；

[0010] 61/079, 794, 2008 年 7 月 10 日提交；

[0011] 61/088, 666, 2008 年 8 月 13 日提交；

[0012] 61/104, 905, 2008 年 10 月 13 日提交；

[0013] 61/122, 341, 2008 年 12 月 12 日提交；

[0014] 61/112, 342, 2008 年 12 月 12 日提交；

[0015] 61/122, 343, 2008 年 12 月 12 日提交；

[0016] 61/122, 344, 2008 年 12 月 12 日提交；

[0017] 61/122, 345, 2008 年 12 月 12 日提交；

[0018] 61/122, 346, 2008 年 12 月 12 日提交；

[0019] 61/122, 347, 2008 年 12 月 12 日提交；

[0020] 61/122, 348, 2008 年 12 月 12 日提交；

[0021] 61/122, 350, 2008 年 12 月 12 日提交；

[0022] 61/122, 351, 2008 年 12 月 12 日提交；

[0023] 61/122, 352, 2008 年 12 月 12 日提交；

[0024] 61/122, 354, 2008 年 12 月 12 日提交；

[0025] 61/122, 355, 2008 年 12 月 12 日提交；

[0026] 61/122, 357, 2008 年 12 月 13 日提交；

[0027] 61/122, 358, 2008 年 12 月 13 日提交；

[0028] 61/156, 388, 2009 年 2 月 27 日提交；

[0029] 61/156, 394, 2009 年 2 月 27 日提交；以及

[0030] 61/164, 031, 2009 年 3 月 27 日提交,其全部内容通过引用结合在此。

技术领域

[0031] 本发明涉及包含纳米粒子和 / 或其它添加剂的薄膜复合材料或 TFC 膜,更具体而言涉及将这种膜用于反渗透或正向渗透,例如用于净化水。

背景技术

[0032] 在非极性（例如有机）相中的单体与在极性（例如水性）相中的单体一起在多孔载体膜上通过界面聚合制得的反渗透膜被称为是 TFC 膜，并被用于其中需要通量 (flux) 和基本脱除率 (rejection) 特征的例如水的净化中。各种材料被添加至 TFC 膜中，以增加通量，且不减少脱除率特征，其取得了有限的成功。这种膜也会易于结垢，其导致通量减少，因为例如源自待净化的有盐味或海水的污染物会在 TFC 膜的区别层 (discrimination layer) 表面上积累。

[0033] 现在需要的技术是希望能进一步改进通量，同时同时保持或改进脱除率特征，耐受结垢作用，并且能够改进这种改进过的 TFC 膜的商业处理。

附图说明

[0034] 图 1 是用来说明在制备 TFC 膜的方法的步骤中各层的框图，其中纳米粒子 16 存在于水相 14 中。

[0035] 图 2 是用来说明在制备 TFC 膜的方法的步骤中各层的框图，其中纳米粒子 16 存在于有机相 18 中。

[0036] 图 3 是用来说明在制备 TFC 膜的方法的步骤中各层的框图，其中纳米粒子 16 存在于水相 14 和有机相 18 中。

[0037] 图 4 是用来说明在制备 TFC 膜的方法的步骤中各层的框图，其中纳米粒子 16 存在于多孔载体膜 12 和水相 14 之间的水溶液 15 中。

[0038] 图 5 所示为 TFC 膜在反渗透工艺中用途的框图，该膜具有纳米粒子 16 在区别层 24 的层中。

[0039] 图 6 所示为 TFC 膜在反渗透工艺中用途的框图，该膜具有纳米粒子 16 在区别层 24 和多孔载体膜 12 之间。

[0040] 图 7 是区别层 24 的 TEM 显微照片，用来说明纳米粒子 16 在薄膜聚合物基材中。

[0041] 图 8 是 RO 膜 10 的截面图，其包括载体膜 24 上的区别层 24 中的纳米粒子 16。

[0042] 图 9 是 RO 膜 10 的截面图，其包括载体膜 24 上的区别层 24 中的纳米粒子 16。

[0043] 图 10 是 RO 膜 10 在制造处理过程中的图解视图，其包括可溶性金属离子在水相 14 中。

[0044] 图 11 是 RO 膜 10 在制造处理过程中的图解视图，其包括可溶性金属离子在有机相 18 中。

[0045] 图 12 是 RO 膜 10 在反渗透作用期间的图解视图，其包括纳米粒子和可溶性金属离子 16 在区别层 24 中。

[0046] 图 13 是 RO 膜 10 在制造处理过程中的图解视图，其包括纳米粒子和可溶性金属离子 16 在水相 14 中。

[0047] 图 14 是 RO 膜 10 在反渗透作用期间的图解视图，其包括纳米粒子和可溶性金属离子 16 在区别层 24 中。

[0048] 图 15 是 RO 膜 10 在制备处理过程中的图解视图，其包括可溶性金属离子 17 在水相 14 中，该金属离子是在多孔载体膜 12 中从纳米粒子 16 整体或部分释放的，或从其它载体释放的。

[0049] 图 16 是载体膜 12 在制造中的图解视图,其中浇注溶液 13 被涂布到玻璃板 15 上的织物 20 上。

[0050] 图 17 是 RO 膜 10 在反渗透作用期间的图解视图,其包括可溶性金属离子 19 和 / 或可溶性金属离子效果 (effect) 19 在区别层 24 中。

[0051] 图 18 是单水解的 TMC 的化学结构。

[0052] 图 19 是 RO 膜 10 在制备处理过程中的图解视图,其包括单水解的 TMC16 在有机相 18 中。

[0053] 图 20 是 RO 膜 10 在反渗透作用期间的图解视图,其包括单水解的 TMC16 在区别层 24 中。

[0054] 图 21 是单水解的 TMC 的 ¹H-NMR。

[0055] 图 22 是 RO 膜 10 在制备处理过程中的图解视图,其包括分子添加剂 16 在有机相 18 中。

[0056] 图 23 是 RO 膜 10 在反渗透作用期间的图解视图,其包括分子添加剂 16 在区别层 24 中。

[0057] 图 24 是 RO 膜 10 用于净化盐水的图解视图。

[0058] 图 25 是由于三种不同的膜构造的结垢而导致的、通量下降损失随时间变化的简单图示。

[0059] 图 26 是涉及膜性能与单水解 TMC 纯度的图例。

发明内容

[0060] 在一个方面,开发了使用纳米粒子在 TFC 膜中的改进技术,包括在混杂的纳米复合材料 TFC 膜中组合使用纳米粒子和 / 或纳米管与碱土金属、单水解的 TMC 和 / 或其它分子添加剂,其具有增加的通量、脱除率和抗结垢特性。

[0061] 在另一个方面,该新型混杂纳米复合材料 TFC 膜具有多种有利的浓度和范围内的 TMC 和 MPD 与 TMC 之比,以及发现有添加剂浓度的拐点 (deflection point),该添加剂如单水解的 TMC,这使得能够设计和制造具有选择的通量、脱除率和抗结垢特性的工程纳米复合材料 TFC 膜。

[0062] 在其它方面,一些新型添加剂,尤其是碱土金属和单水解的 TMC 可用于设计和制造高通量、脱除率和抗结垢特性的 TFC 膜。这些膜也可以有利地使用该有利的 TMC 浓度和范围、MPD 与 TMC 之比以及添加剂浓度的拐点,以针对具体环境提供最佳特性。

[0063] 本发明的一个目的是提供一种用于制备高渗透性 RO 膜的界面聚合方法,其包括:

[0064] 在多孔载体膜上使以下组分接触:

[0065] a) 含 1, 3- 二氨基苯的第一溶液,和

[0066] b) 含均苯三甲酰氯的第二溶液,

[0067] 其中当所述两种溶液首先接触时,溶液 a) 和溶液 b) 的至少之一包含良好分散的纳米粒子,以及

[0068] 回收高渗透性 RO 膜。

[0069] 一种高渗透性反渗透膜,由以下方法制备,其包括:

[0070] 在多孔载体膜上使以下组分接触:

- [0071] a) 含 1,3-二氨基苯的第一溶液,和
- [0072] b) 含均苯三甲酰氯的第二溶液,
- [0073] 其中当所述两种溶液首先接触时,溶液 a) 和溶液 b) 的至少之一包含良好分散的纳米粒子,以及
- [0074] 回收高渗透性 RO 膜,
- [0075] 其中至少 20% 的膜表面积由纳米粒子构成。
- [0076] a) 包含多胺单体的第一溶液,和
- [0077] b) 包含多官能酰基卤单体的第二溶液,其中
- [0078] 分子添加剂化合物在聚合反应期间存在于 a) 或 b) 或两者中,以及
- [0079] 回收高渗透性 RO 膜。
- [0080] 本发明的另一目的是提供一种高渗透性反渗透膜,由界面聚合方法制得,其包括:
- [0081] 在多孔载体膜上使以下组分接触:
- [0082] a) 含多胺单体的第一溶液,和
- [0083] b) 包含多官能酰基卤单体的第二溶液,
- [0084] 其中,分子添加剂化合物在聚合反应期间存在于 a) 或 b) 或两者中,以及
- [0085] 回收高渗透性 RO 膜。
- [0086] 本发明的另一个目的是提供一种界面聚合方法,用于制备低结垢高渗透性 RO 膜,其包括:
- [0087] 在多孔载体膜上使以下组分接触:
- [0088] a) 含多胺单体的第一溶液,和
- [0089] b) 含多官能酰基卤单体的第二溶液,
- [0090] 其中在聚合反应期间铝离子存在于 a) 或 b) 或两者中,
- [0091] 回收低结垢高渗透性 RO 膜。
- [0092] 另一目的是提供一种低结垢高渗透性 RO 膜,由界面聚合方法制得,其包括:
- [0093] 在多孔载体膜上使以下组分接触:
- [0094] a) 含多胺单体的第一溶液,和
- [0095] b) 含多官能酰基卤单体的第二溶液,
- [0096] 其中在聚合反应期间铝离子存在于 a) 或 b) 或两者中。
- [0097] 本发明的另一个目的是提供一种界面聚合方法,用于制备高渗透性 RO 膜,其包括:
- [0098] 在多孔载体膜上使以下组分接触:
- [0099] a) 含间苯二胺 (MPD) 的水溶液,和
- [0100] b) 含均苯三甲酰氯 (TMC) 和水解的 TMC 物种的有机溶液,以及
- [0101] 回收高渗透性 RO 膜。
- [0102] 另一目的是提供高渗透性反渗透膜,由界面聚合方法制得,其包括:
- [0103] 在多孔载体膜上使以下组分接触:
- [0104] a) 含间苯二胺 (MPD) 的水溶液,和
- [0105] b) 含均苯三甲酰氯 (TMC) 和水解的 TMC 物种的有机溶液,以及

[0106] 回收高渗透性 RO 膜。

具体实施方式

[0107] 为清楚起见,本公开内容分为以下多个部分:

[0108] 部分 A:改进的纳米粒子,用于增强的 TFC 膜性能,其包括:

[0109] - 纳米粒子分散和分级 (sizing),

[0110] - 处理以增强纳米粒子在膜中的性能,

[0111] - 选择和处理纳米粒子,以释放可溶性金属离子,

[0112] - 添加额外的可溶性金属离子,以改进膜性能,和

[0113] - 纳米粒子膜和例子的测试

[0114] 部分 B:混杂的 (hybrid) TFC 膜,包含以各种组合使用的以下添加剂:

[0115] 1. 纳米粒子,

[0116] 2. 碱土金属添加剂,

[0117] 3. 纳米管,

[0118] 4. 单水解的 TMC (mhTMC), 和 / 或

[0119] 5. 其它分子添加剂。

[0120] 部分 B1:改进的 TFC 膜,包含以各种组合使用的以下添加剂:

[0121] 1. 纳米粒子,

[0122] 2. 碱土金属添加剂,

[0123] 3. 纳米管,

[0124] 4. 单水解的 TMC (mhTMC), 和 / 或

[0125] 5. 其它分子添加剂。

[0126] 部分 C:技术

[0127] c1TMC 浓度

[0128] c2TMC 比

[0129] c3 拐点

[0130] 部分 D:表 I-XII 提供了以下信息,如果合适,对于未包括在以上部分 A - C 中的 166 个实施例中的每一个:

[0131] -MPD&TMC 的浓度和比例,

[0132] - 水相和有机相纳米粒子添加剂,

[0133] - 水相和有机相分子添加剂,

[0134] - 相对于无添加剂对照膜的通量的改进百分数,以及

[0135] - 通量 (GFD) 和盐脱除率%。

[0136] 部分 E. 实例膜的制备和测试方法

[0137] 部分 A:改进的纳米粒子 TFC 膜

[0138] 参考图 1,为描述清楚,其不是按比例绘出的,其中反渗透 (RO) 膜 10 采用在多孔载体膜 12 上的界面聚合方法合成。使用了两种不相混溶的溶剂,以使在一种溶剂中的单体与在另一种溶剂中的单体反应。反应非常快速,得到了相对高的分子量。

[0139] 经常使用的是织造或非织造的、且是由聚合物纤维制得的增强织物层 20。在某些

情况下,织物层 20 可以具有用于增加强度的结合的纳米粒子 22。织物层 20 优选可以渗透水,其是扁平的,且不含有可能穿透载体 12 或薄膜区别层 24 的杂散的纤维。为降低成本和最大化膜面积,其应该是较薄的,强力耐拉张的,且机械上耐受高压下的变形。通过添加纳米粒子 22 至织物 20 的聚合物纤维,将可以产生机械上更为结实的背衬,其使得能够制造更薄、更便宜和 / 或更强韧的载体。

[0140] 在图 1 中,水相层 14 显示有纳米粒子 16 分散于其中,而其又在载体膜 12 的上表面上,有机相层 18 与水相层 14 相互作用。这些层之间的界面就是聚合发生的场所。

[0141] 在某些实施方案中,可以根据其释放金属物种的能力来选择纳米粒子,如碱土金属或铝离子。这种粒子可以分散在水相层 14 中,或分散在有机相层 18 中,或两者之中。也可以存在额外的纳米粒子,以赋予表面性能或进一步增强性能,例如改进耐结垢性。纳米粒子 22 与纳米粒子 16 可以相同或不同。金属离子 16 可以溶解在水相层 14 中,如图 10 中所示,或溶解在有机相层 18 中,如图 11 中所示,或在两个层中。金属离子 16 可以溶解在水相层 14 中,如图 13 中所示。

[0142] 通过在界面聚合前使释放铝的纳米粒子 16 在水性或极性溶剂 14 和 / 或有机相层 18 中分散,就经常会观察到增加的通量,尤其是对纳米粒子 16 进行处理以提升金属离子的溶解性时。溶液中的纳米粒子在聚合反应发生前会释放铝至水性溶液 14 或有机溶液 18 中。溶解的金属离子据认为会影响聚合反应,并最终影响膜的结构,从而导致改进的性能。据认为溶解的金属离子可以起到导引聚合的模板作用,留下用于增加的水输送的空间或通道。

[0143] 在图 15 中,在制造期间被选择用来释放可溶性金属物种、以引入金属离子 17 至水相层 14 中的纳米粒子 16 可以分散在多孔载体膜 12 之内或之上。在制造期间,纳米粒子 16 也可以被引入到水相层 14 或有机相层 18 或两者之中,以引入额外的金属离子 17 至水相层 14 中。也可存在额外的纳米粒子 17,以影响表面性能或进一步提升膜 10 的性能。在某些实施方案中,界面聚合方法中的溶液 a) 和溶液 b) 的至少之一包含纳米粒子,以混合物的重量计,该纳米粒子会释放至少 1ppm 的可溶性金属物种 /5% (w/w) 的纳米粒子,其中所述纳米粒子是已处理过的,以使有助于界面聚合混合物的所述可溶性金属物种的量最大化。

[0144] 可以制造这样 RO 膜,其中将纳米粒子容纳在多孔载体膜中,以释放用于界面聚合方法的可溶性金属离子,和 / 或改进通量流 (flux flow) 下降,这也许是通过载体膜在反渗透作用期间的抗压缩 (resisting compaction) 实现的。对纳米粒子可以基于其释放 1ppm 或更多可溶性金属物种至载体膜所含水中的能力来选择。水相和有机相溶液之间在载体膜上的界面聚合之前,可以有利地存储载体膜例如多达 1 小时。也可以在有机相溶液涂覆后,使水相溶液与有机相溶液在载体膜上接触至少 10 秒、优选 2 分钟、且更优选 5 分钟,来有利地形成区别层。

[0145] 现参考图 16,加工后,织物 20 上的浇注溶液 13 变为载体膜 12。膜 12 通常是聚合物的微多孔载体膜,其又经常可以由非织造或织造织物如织物 20 支撑,用于提供机械强度。载体膜 12 通常厚度是 25-250 微米,并且发现其具有非常接近于上表面的最小孔隙。表面的孔隙度通常非常低,例如总表面积的 5-15%。

[0146] 纳米粒子 16 可以通过以下方法引入到载体膜 12 中:使用于制备载体膜 12 的浇注溶液 13 包容 (include) 纳米粒子 16,或通过包容纳米粒子 16 在非溶剂如去离子水 (DI 水) 中,该非溶剂用于在载体膜 12 制造期间诱发相反转。

[0147] 现参考图 17,除提供金属离子 17 给水相 14 外,加入纳米粒子 16 至载体膜 12 也可起到增加或保持从盐水 26 反渗透通过膜 10 所得净化水 28 的通量的作用,或至少减少该通量随时间的下降。在反渗透作用期间,经盐水 26 采用静水压力至常规的薄膜复合膜 (TFC) 已知会导致膜渗透性的降低,其可能是由于载体膜 12 的压缩 (compaction) 所致。当聚合物膜被置于压力下时,聚合物会稍有重组,且结构会改变,从而导致孔隙率降低、膜阻力增加,以及最终通量下降。随着所施加压力的增加,物理压缩的程度也会增加。通常 TFC 膜在有盐味的水的脱盐中通量下降约 15-25%,在海水脱盐中则高达 30-40%,原因就在于压缩。在聚酰胺薄膜复合材料 (TFC) 反渗透 (RO) 膜中的压缩问题可能主要是由于厚的多孔聚砜载体层的膜 12 的压缩所导致的。因此,使用纳米粒子 16 在多孔载体膜 12 中也会减少通量流随时间的下降,其也许是通过抵抗或限制载体膜 12 的压缩所致。

[0148] 在界面聚合前或期间,通过分散释放金属离子的纳米粒子 16 在载体膜 12 中,以释放金属离子 17 在水溶液 14 中,在所得的 RO 膜 10 中可经常观察到增加的通量。在水溶液 14 或有机溶液 18 中的溶液中的纳米粒子可以在聚合之前释放金属离子 17。据认为溶解的金属离子 17 会影响聚合反应及最终的膜结构,从而导致改进的性能。据信溶解的金属离子可以起到导引聚合的模板作用,留下用于增加的水输送的空间或通道。

[0149] 在制造期间,有纳米粒子 16 分散在其中和 / 或在其表面上的多孔载体膜 12 可以浸入水溶液如水相 14 中,该水溶液含有第一反应物 (例如 1,3-二氨基苯或“MPD”引发剂),以释放其中的可溶性金属离子 17。然后,载体膜 12 可以与有机溶液如有机相 18 接触,有机相含有第二反应物 (例如均苯三甲酰氯或“TMC”引发剂)。通常,有机或非极性液体与极性或水性液体是不相混溶的,所以,反应发生在两种溶液的界面之间,例如在水相和有机相 14、18 之间,在载体膜 12 的表面上形成致密的聚合物层。

[0150] 适宜的用于分散在如上所述载体膜 12 中的纳米粒子 16 包括在界面聚合反应期间能够释放碱土金属或其它金属物种至有机相 14 中的那些,尤其是当纳米粒子 16 被处理以增强金属离子如碱土金属 17 溶解度时的那些。

[0151] 通常将多孔载体膜 12 保持润湿,直到使用时。可以选择纳米粒子 16 以释放金属离子 17,该金属离子可以进入包含在载体膜 12 内或在载体膜 12 上的水或其它溶剂中。在某些情况下,在制造 RO 膜 10 之前,用于水相 14 和有机相 18 界面聚合的可获取金属离子 17 的量可通过以例如卷的形式储存载体膜 12 一段适宜的时间来增加,如至少 1 小时。

[0152] 在界面聚合前或在界面聚合期间,重要的是可以允许金属离子 17 从载体膜 12 扩散到水相 14 中足够长的时间。2 秒 -5 分钟、优选 10 秒 -2 分钟的时间通常相信对于这种扩散是合适的,以便源自纳米粒子 16 的金属离子 17 能够影响区别层 24 的形成和改进 RO 膜的性能,例如通过在相同的施加压力下增加流经其中的水通量。

[0153] 也可以仅在界面聚合前或在界面聚合期间有利地预处理纳米粒子 16 如下:使用源自声波探针的声波能或声波浴而将其结合在载体膜 12 中,和 / 或进一步声波处理水相 14、有机相 18 或两者。声波处理纳米粒子 16 可以包括将声波探针直接浸入将要形成载体膜 12 的浇注溶液 13 中,或者浸入有机相或水相 14 和 / 或 18 中,和 / 或将含有纳米粒子 16 的溶液置入容器中,再将容器置入声波浴中。溶液可以经受充足的声波能处理 10-60 分钟,以促进金属物种如碱土金属离子 17 被释放到溶液中。在声波处理后,该溶液就包含了额外的金属物种。额外的声波处理时间可以释放额外的金属物种,直至某些极限平衡。

[0154] 所选择的纳米粒子 16 的处理也可以采用在微流化仪 Microfluidizer (Microfluidics 公司的商标) 所产生的剪切、空腔化和冲击力下进行 1-60 分钟。在处理后, 该溶液包含了从纳米粒子 16 溶解的额外的金属物种。

[0155] 所选纳米粒子 16 的处理也可以用具有搅拌棒的容器进行, 溶液中含纳米粒子 16, 以及使用搅拌盘来驱动溶液中的搅拌棒, 或使用机动化的推进器来搅动溶液, 或使用实验室盘式震动器。搅拌或震动对于被选在水相 14 或有机相 18 中具有高溶解度的纳米粒子最为有效。

[0156] 所选纳米粒子 16 的处理可以使用含有纳米粒子 16 在容器中的溶液, 并调节其 pH 低于约 6、更优选低于约 5 至少 30 秒, 和调节 pH 至大于约 8、更优选大于约 9 至少 30 秒来进行。是否将 pH 调节至高于约 8 或低于约 6 可依赖于具体类型的纳米粒子 16 的溶解度特性。

[0157] 术语“分子添加剂”涵括了含金属离子和 mHTMC 的宽广范围内的添加剂。在图 15-17 中, 分子添加剂如金属离子的优选浓度是 0.0001% (重量百分数, 相当于 1ppm)-5 重量%, 更优选 0.05% -1%, 至水相层 14 中。处理可以提升纳米粒子的溶解, 或其它用于添加分子添加剂、以促进实现在溶液中有所需浓度的分子添加剂 17 的技术。在某些实施方案中, 处理过的纳米粒子或其它载体可以通过包括微流化装置的以下方法使其破裂或部分溶解: 剪切、空腔化或冲击力, 以使有助于界面聚合混合物的所述可溶性金属物种最大化。纳米粒子或其它相对不溶的载体可以在 200°C 或更高温度下煅烧至少 1 小时。处理过的载体可以在水溶液中或在震荡上震荡至少 1 分钟。载体可经过使其经受具有声波探针在溶液中的容器中的声波能进行处理, 所述能量应足以增加由所述处理过的载体贡献至界面聚合混合物中的可溶性金属物种或其它分子添加剂, 例如悬浮于声波浴的容器中至少 5 分钟。

[0158] 纳米粒子或其它相对不溶性载体可以在 pH 低于约 6 的溶液中处理过至少 30 秒, 或在 pH 低于约 5 下处理过至少 30 秒。纳米粒子或其它相对不溶性载体可以在 pH 大于约 8 的溶液中处理过至少 30 秒, 或在 pH 大于约 9 的溶液中处理过至少 30 秒。纳米粒子或其它相对不溶性载体可以在溶液中在温度 40°C 或更高下热处理过至少 5 分钟。纳米粒子或其它相对不溶性载体可以用螯合剂在溶液中处理过, 以结合可溶性金属物种或其它分子添加剂。

[0159] 沸石和其它无机矿质化合物也可以基于纳米粒子 16 的结晶度而进一步选择, 以用作释放分子添加剂 17 的纳米粒子 16。纳米粒子 16 的无定形部分通常比纳米粒子的结晶部分更可溶, 且处理可以增加溶解度。结晶材料的量可以通过几种技术确定, 其包括 x-射线结晶学。

[0160] 现在还请参考图 2-4, 纳米粒子或其它不溶性载体 16 可以包容在有机相或层 18 中、水相层 14 和有机层 18 中, 和 / 或同样或仅仅在水相 14 和载体膜 12 之间的层中, 例如在与水层 14 和载体膜 12 的水润湿表面液体接触的水溶液 15 中。纳米粒子或其它相对不溶性载体 16 可以实际上处于载体膜 12 的水润湿表面中, 无论其是否被包容在水相层 14 或有机层 18 中。

[0161] 载体膜 12 通常是聚合物的微多孔载体膜, 其又经常由非织造或织造织物如织物 20 支撑, 以提供机械强度。载体膜 12 传统上可由聚砜或其它适合的多孔膜制得, 如聚醚砜、聚(醚砜酮)、聚(醚乙基酮)、聚(酞嗪酮醚砜酮)、聚丙烯腈、聚丙烯、醋酸纤维素、二醋酸

纤维素或三醋酸纤维素。这些微多孔载体膜 12 的厚度典型地为 25-250 微米,并可以具有非常接近于上表面的最小孔隙。表面的孔隙度可以非常低,例如是总表面积的 5-15%。

[0162] 载体膜 12 的制备可以开始于在气密性玻璃瓶中添加 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶剂 (Acros Organics, USA) 至透明珠粒形式的聚砜聚合物 (M-26, 000, Aldrich, USA) 中。或者,可以用二甲基甲酰胺 (DMF) 作为所述溶剂。可以在将 NMP 加入聚砜聚合物之前分散纳米粒子 16 在 NMP 中。然后可以将溶液搅动几个小时,直到实现完全溶解,形成胶状物或浇注溶液 13。然后浇注溶液 13 就可以被浇注或铺展在通过刀刃与玻璃板 15 连接的非织造织物 20 上。此时可以立即将玻璃板 15 浸入去矿物质水中,该水优选被维持在希望的温度下。相反转立即开始,在几分钟后,可以将支撑聚砜膜 12 的非织造支撑织物 20 与玻璃板 15 分离。然后用去离子水彻底洗涤膜 12,再将其储存在冷的条件下,直到使用。在连续涂布工艺中,玻璃板 15 可以是不需要的。

[0163] 在通过处理以改进反渗透的通量期间,纳米粒子如沸石、尤其是 LTA 可以被添加至载体膜 12,其可能是通过改进例如在载体膜 12 表面的孔隙度,和/或通过使膜 12 更耐受压缩而实现的。

[0164] 在某些情况下,纳米粒子或其它相对不溶性载体 16 可以添加至水相 14,以改进 RO 膜的特性如通量,不用降低脱除率,如添加纳米粒子 16 至有机相 18 一样多。纳米粒子或其它相对不溶性载体 16 可以相似地被包容在载体膜 12 和区别层 24 之间的层中,如下图 6 中所示。在优选的实施方案中,脱除率是至少 99.5%,通量是至少 30、35 或 40GFD。

[0165] 纳米粒子或其它相对不溶性载体 16 可以包括金属物种,如金、银、铜、锌、钛、铁、铝、锆、钨、锡、镁、或钙,或其合金或其氧化物或其混合物。它们也可以是非金属的物种,如 Sb_3N_4 、SiC、BN、 B_4C 或 TiC,或其合金或其混合物。它们可以是碳系的物种,如石墨、碳玻璃、至少 C2 的碳簇,巴克敏斯特富勒烯、高级富勒烯、碳纳米管、碳纳米粒子、或其混合物。

[0166] 用于纳米粒子 16 的合适的沸石包括 LTA、RHO、PAU 和 KFI。这些合成沸石具有不同的 Si/Al 比,并展示出不同的特征电荷和亲水性,并因此可以选择用于不同情形下的 RO 膜 10。纳米粒子 16 也可以包括沸石前体或无定形铝硅酸盐。

[0167] 沸石可以是结晶的铝硅酸盐,其具有全交联的开放式框架结构,该框架结构由角-共享的 SiO_4 和 AlO_4 四面体构成。沸石的代表性经验式是 $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot XSiO_2 \cdot yH_2O$, 其中 M 表示价键 n 的可交换阳离子。M 通常是第 I 或 II 族的离子,虽然其它金属、非金属和有机阳离子也可以使在所述框架中存在的 Al 所产生的负电荷平衡。框架可以包含相互连接的笼和分散尺寸的通道,其可以被水占据。除了 Si^{4+} 和 Al^{3+} , 其它元素也可以存在于沸石框架中。它们并不需要与 Si^{4+} 或 Al^{3+} 是等电子的,但是应该能够占据框架部位。铝硅酸盐沸石通常具有净的负电框架电荷,但是其它分子筛框架也可以是电中性的。

[0168] Si:Al 比小于 1.5:1 的铝硅酸盐沸石是优选的。其它优选的矿物质包括铝氧石、明矾石、铵明矾、蠕陶土、锰铝矾、羟铝矾、透磷绿泥石、矾土、贝得石、勃姆石、氯羟铝石、富铁皂石、铜明矾、锥冰晶石、氯矾石、冰晶石、片钠铝石、水矾石、地开石、氟铝钙石、三水铝石、多水高岭土、水羟铝矾、水铝钙石、水滑石、伊利石、纤维钾明矾、高岭石、蜜蜡石、蒙脱石、钠明矾石、绿脱石、霜晶石、葡萄石、水铝氟石、氟钠镁铝石、铜铁矾、皂石、方霜晶石、氟铝镁铝石、磷钙铝石和锌明矾。

[0169] 沸石和其它无机矿质化合物也可以基于结晶度而进一步选择。纳米粒子的无定形

部分通常比纳米粒子的结晶部分更可溶,且处理可以增加溶解度。结晶材料的量可以通过几种技术确定,包括x-射线结晶学。纳米粒子可以在粒子内部具有大于0.5%、1%或5%的基于质量的无定形材料,并可以具有含至少40%的铝原子或直接与铝原子键合的氧原子。

[0170] 具有与沸石相似的笼型框架结构或具有相似性质和/或与沸石相关的矿物质包括磷酸盐:土磷铝矿、磷铍锂石(pahasapaite)和tiptopite,以及硅酸盐:香花石、铍硅钠石、沸水硅磷钙石、帕水硅铝钙石、葡萄石、水硅铝钙石、鱼眼石、白钙沸石、莫里铅沸石、水硅钙石、易变硅钙石和雪硅钙石。这样,类似于沸石的矿物质也可以是基于 $AlPO_4$ 的分子筛。这些铝磷酸盐、硅铝磷酸盐、金属铝磷酸盐和金属硅铝磷酸盐被分别命名为 $AlPO_{4-n}$ 、 $SAPO_n$ 、 $MeAPO_n$ 和 $MeAPSO_n$,其中n是表示结构类型的整数。 $AlPO_4$ 分子筛可以具有已知的沸石结构或其它结构。当Si被结合在 $AlPO_4$ 框架中时,产品可以被称为SAPO。 $MeAPO$ 或 $MeAPSO$ 分子筛可以通过结合金属原子(Me)到 $AlPO_{4-n}$ 或SAPO框架中而形成。这些金属原子包括Li、Be、Mg、Co、Fe、Mn、Zn、B、Ga、Fe、Ge、Ti和As。

[0171] 多数取代的 $AlPO_{4-n}$ 具有与 $AlPO_{4-n}$ 相同的结构,但是几种新结构仅仅在SAPO、 $MeAPO$ 和 $MeAPSO$ 材料中发现。它们的框架通常都带有电荷。

[0172] 非沸石纳米粒子和或其它相对不溶性载体可以从无机矿质化合物列表中选择,该化合物具有的溶解度乘积使得可以实现优选浓度的溶解的分子添加剂。对于很多化合物,这些溶解度乘积(Ksp)是众所周知的。对于那些实验上不知道的化合物,分子添加剂释放或其它相对不溶性载体也可以通过其反离子而选择。在这种情形下,可以基于硫酸盐、氢氧化物或氧化物反离子的存在而选择化合物。这些非沸石纳米粒子或其它相对不溶性载体的溶解度可以采用处理而增强。

[0173] 粒子尺寸经常用平均水力直径来描述,这假设所述粒子或其它相对不溶性载体具有球形形状。选择的纳米粒子或其它相对不溶性载体16可以具有的平均水力直径为约0.1nm-约1000nm,约10nm-约1000nm,约20nm-约1000nm,约50nm-约1000nm,约0.11nm-约500nm,约10nm-约500nm,约50nm-约250nm,约200nm-约300nm,或约50nm-约500nm。

[0174] 合适的纳米粒子或其它相对不溶性载体经常分散在与将会在界面聚合期间使用的水性溶剂或极性溶剂相容的溶液中。(在很多情形下,水可以用作在反应期间的分散溶剂及水性溶剂)。这种分散体大致上包括孤立和分散的纳米粒子或其它相对不溶性载体。合适的分散方法包括搅拌、超声波处理、振动、使用表面活性剂或助溶剂、使用Microfluidizer™(Microfluidics公司的商标)材料或相似材料、使用研钵和捣锤、使用球磨机或缸式研磨机。在很多情形下,某些纳米粒子或其它相对不溶性载体可能会仍与其它纳米粒子或其它相对不溶性载体相连。这些聚集体可以留在溶液中,或通过合适的技术除掉。

[0175] 通过分散纳米粒子或其它相对不溶性载体在界面聚合期间使用的水性溶剂或极性溶剂中,可以得到具有改进的性能的包括纳米粒子或其它相对不溶性载体的TFC膜。特别地,就用含有良好分散的纳米粒子或其它相对不溶性载体的溶液制备的TFC膜而言,通常会观察到增加的通量。将合适的(例如具有最佳的尺寸、形状、孔隙度和/或表面化学结构)纳米粒子或其它相对不溶性载体包容在水溶液或有机溶液中,接下来通过适宜的制备技术,就可以得到这种纳米粒子或其它相对不溶性载体的良好分散的溶液。使用这种具有大数量纳米粒子或其它相对不溶性载体结合在其中的良好分散的溶液或其它相对不溶性

载体薄膜,就可以制备最终的膜。

[0176] 在这种分散体中,纳米粒子或其它相对不溶性的载体 16 可以孤立和单个物种存在,或作为构建模块结合在较大的聚集体结构中。这些结构可以是相当稳定和不变的,如那些在合成期间形成的(例如在沸石煅烧期间),或它们可以是源自载体和溶液热力学的过渡结构。良好分散的溶液,即其中纳米粒子或其它相对不溶性载体良好分散的溶液,其主要包含孤立和单个的纳米粒子或其它相对不溶性载体,而不是这种粒子的聚集体。尤其优选可以使用含主要是孤立和单个的纳米粒子或其它相对不溶性载体和非常少的较大结构如聚集体的溶液。以此方法,最大量的孤立的纳米粒子或其它相对不溶性载体可以结合在最终的膜中,和/或作用为优化所述膜的结构。

[0177] 其中纳米粒子或其它相对不溶性载体良好分散、没有显著的聚集体的溶液可以通过使用例如沸石 LTA 在水性溶剂或极性溶剂 14 中的纳米粒子而得到,其中该溶剂 14 将在界面聚合期间使用(在很多情形下,水可以用作在反应期间的分散溶剂,及用作水性溶剂)。该分散体大至上具有孤立和单个的纳米粒子。这种特别的溶液是良好分散的,原因在于 LTA 的亲水表面及其与水的强相互作用,以及其小于 1 微米的较小尺寸。合适的得到所需分散体的方法包括搅拌、超声处理、振动、使用表面活性剂或助溶剂、使用 Microfluidizer™ 类材料、使用研钵和捣锤、使用球磨机或或缸式研磨机。特别是高强度的超声波处理或 Microfluidizer 处理足够长的时间可导致良好分散的溶液。

[0178] 现参考图 1-4,在界面聚合期间使用的水相 14 也可以包括反应物的一种、纳米粒子或其它相对不溶性载体,以及加工助剂,如表面活性剂、干燥剂、催化剂、共反应物、助溶剂等。

[0179] 通常,形成区别层 24 的聚合物基材可以通过两种或多种单体的反应制备。第一单体可以是双亲核或多亲核单体,第二单体可以是双亲电或多亲电的单体。即,每种单体可以具有两个或多个反应性基团(例如亲核或亲电的)。亲核试剂和亲电试剂都是所属领域众所周知的,本领域技术人员可以选择合适的单体为此用途。第一和第二单体也可以选择为使其在相互接触时能够进行形成聚合物基材(例如三维的聚合物网络)的界面聚合反应。第一和第二单体也可以选择为能够在相互接触时进行聚合反应,形成的聚合物产物能够随后进行交联,例如通过暴露至热量、光辐射,或化学交联试剂。

[0180] 第一单体可以选择为使其可溶于极性液体、优选水中以形成极性混合物。通常,双官能或多官能的亲核单体可以具有伯或仲的氨基,并可以是芳香族的(例如:二氨基苯、三氨基苯、间苯二胺、对苯二胺、1,3,5-三氨基苯、1,3,4-三氨基苯、3,5-二氨基苯甲酸、2,4-二氨基甲苯、2,4-二氨基甲氧基苯和亚二甲苯二胺),或脂肪族的(例如:乙二胺、丙二胺、哌嗪以及三(2-氨基乙基)胺)。在又一个例子中,极性液体和第一单体可以是相同的化合物,即可以提供第一单体,并且不溶解在单独的极性液体中。

[0181] 合适的胺物种的例子包括具有两个或三个氨基的伯的芳族胺,例如间苯二胺,以及具有两个氨基的仲的脂肪族胺,例如哌嗪。所述胺通常可以以极性液体例如水中的溶液涂覆到微多孔载体上。所得的极性混合物通常包含约 0.1-约 20wt%、优选约 0.5-约 6wt% 的胺。一旦涂布到多孔载体上,剩余的极性混合物可以任选除去。极性混合物不必是水性的,但是极性液体应该是与非极性液体不混溶的。虽然水是优选溶剂,但是也可以使用非水的极性溶剂,如乙腈和二甲基甲酰胺(DMF)。

[0182] 极性混合物通常可以通过以下方法涂覆到微多孔载体膜 12 上：浸渍 (dipping)、浸入 (immersing)、涂布或其它熟知的技术。一旦涂布在多孔载体膜 12 上，剩余的极性混合物可以任选通过以下方法除去：蒸发、泄流、气刀、橡胶刮水片、轧辊、海绵或其它装置或方法。

[0183] 在界面聚合期间使用的有机相 18 也可以包括反应物的一种、纳米粒子或其它相对不溶性载体，以及加工助剂，如催化剂、共反应物、助溶剂等。

[0184] 第二单体可以选择为与形成非极性混合物的非极性（有机）液体相混溶的，虽然对具有足够蒸气压的单体而言，单体可以任选从蒸汽相输送。第二单体也可以任选选择为与极性液体不相混溶的。通常，第二单体可以是双亲电或多亲电单体。亲电单体可以是本质上芳香族的，并可以每个分子包含两个或多个、例如三个亲电基团。第二单体可以是均苯三甲酰氯。对于酰基卤亲电单体的情形，酰基氯通常比相应的酰基溴或酰基碘更为合适，因为其相对低的成本和较大的可获取性。

[0185] 合适的多官能酰基卤包括均苯三甲酰氯 (TMC)、偏苯三甲酰氯 (tri-mellitic acid chloride)、间苯二酰氯、对苯二酰氯及相似化合物，或合适的酰基卤的掺混物。作为其它例子，第二单体可以是邻苯二甲酰卤。

[0186] 多官能酰基卤可以溶解在非极性有机液中，范围是例如约 0.01- 约 10.0wt%，或约 0.05- 约 3wt%。合适的非极性液体是能够溶解亲电单体的（例如多官能酰基卤），且与极性液体（例如水）不相混溶。特别地，合适的非极性液体可以包括那些对臭氧层没有威胁的，并且就其闪点和可燃性而言足够安全，其能够经受常规的处理，不用采取极端的预防措施。这些包括 C₅-C₇ 的烃和更高沸点的烃，即那些沸点高于约 90°C 的烃，如 C₈-C₂₄ 的烃及其混合物，其具有比 C₅-C₇ 的烃更合适的闪点，但是却不太挥发。非极性混合物可典型地通过以下方法涂覆到微多孔载体膜 12 上：浸渍、浸入、涂布或其它熟知的技术。

[0187] 在一个实施方案中，含多官能酰基卤单体（也被称为酰基卤）典型地从有机相溶液 18 被涂布在载体膜 12 上。胺溶液 14 通常被首先涂布在多孔载体 12 上，接下来是酰基卤溶液 18。单体可以在接触时反应，由此而在支撑结构 12 的上表面产生聚合物（例如聚酰胺）基材薄膜区别层 24。虽然一种或两种的多官能胺和酰基卤层可以从溶液被涂覆到多孔载体 12，如水溶液和有机溶液 14 和 18，它们也可以备选地被其它手段涂覆，如通过蒸汽沉积或加热。

[0188] 在另一个实施方案中，通过溶解分子添加剂 16 在其彼此间接触前、到在界面聚合期间使用的水性溶剂或极性溶剂 14 和 / 或有机相层 18（或两者）中，通常会观察到通过膜 10 的在反渗透作用期间有增加的通量，不用显著影响盐脱除率。

[0189] 合适的土碱性 (earth alkine) 金属物种或其它分子添加剂 16 包括在水相层 14 或有机相层 18 或两者中一定程度上可溶的盐或化合物。可以有不同物种用于水相层 14 和有机相层 18。在很多实施方案中，β-二酮酸盐可以是乙酰丙酮酸盐。就铝物种而言，有机相中的优选物种包括 Al(acac)₃，其中 (acac) 是乙酰丙酮酸根，其是一种二齿配体。优选的物种包括铝酸钠、柠檬酸钠以及樟脑磺酸铝。包含土碱性金属的其它分子添加剂的优选物种将在本说明书以下表 I-XII 中阐述。

[0190] 金属物种在水层 14 或有机层 18 中的优选浓度为基于重量的 0.005wt% -5wt%，更优选 0.05wt% -1wt%。

[0191] 当分子物种用于有机相 18 中时,声波处理溶液可能是有益的。声波处理可用于更好地分散所述分子物种。声波处理也可作用为驱动反应,否则将会需要较高的温度、催化剂或引发剂来进行反应。

[0192] 在某些情况下,性能可以进一步通过在 RO 膜 10 形成后增加在高 pH 水溶液中的漂洗来改进。例如,膜 10 可以在碳酸钠溶液中漂洗。pH 优选 8-12,暴露时间可以是 10 秒至 30 分钟或更多。漂洗可备选地是热水漂洗,温度为 60-98℃。漂洗也可以包括氯物种,如次氯酸钠。

[0193] 界面聚合在水相层 14 和有机相层 18 之间的界面发生,形成区别层 24,如图 5、6、8 和 9 中所示。区别层 24 可以通常是复合聚酰胺膜,其通过以多官能胺单体涂布多孔载体膜 12,最通常是从水相溶液 14 涂布而制备。虽然水是优选的溶剂,但是非水溶剂也可使用,如乙腈和二甲基甲酰胺 (DMF)。然后就可以将多官能酰基卤单体(也被称为酰基卤)涂布在载体膜 12 上,典型地从有机相溶液 18 涂布。胺溶液 14 通常先涂布在 12 多孔载体上,接下来是酰基卤溶液 18。单体可以在接触时反应,由此在支撑结构 12 的上表面上聚合产生聚合物(例如聚酰胺)基材薄膜 24。虽然一种或两种的多官能胺和酰基卤可以从溶液涂覆在多孔载体 12,如从水溶液和有机溶液 14 和 18,它们也可以备选地用其它手段涂覆,如通过蒸汽沉积或加热。

[0194] 在某些实施方案中,通过分散分子添加剂如土碱性和其它金属 16 在界面聚合期间所使用的水性溶剂或极性溶剂 14 和/或有机相层 18 中,经常可观察到增加的通量。在溶液中的纳米粒子和其它相对不溶性载体会在聚合反应进行前释放分子添加剂至水溶液 14 或有机溶液 18 中。溶解的分子添加剂据认为可影响聚合反应和最终的膜结构,从而导致改进的性能。据认为溶解的分子添加剂可以起到导引聚合的模板作用,留下用于增加的水输送的空间或通道。分散用合适的纳米粒子或其它相对不溶性载体包括能够释放需要的分子添加剂在界面聚合反应的有机相或水相中的那些。

[0195] 溶解度常数可以认为是分子添加剂(例如添加剂 17)在溶液中的质量除以最初在相同溶液中所用的纳米粒子和其它载体的质量,例如,产生 1ppm 溶解的金属物种的 5wt% 的纳米粒子溶液可以得到 0.002% 的溶解度常数,产生 1ppm 的 1% 的溶液则得到 0.01%。矿物质的溶解度可以用于那些相同矿物质纳米粒子溶解度的普通指导。

[0196] 但是,较小的纳米粒子具有较大的表面暴露/单位质量,且较小的纳米粒子可增加暴露的金属或其它原子的数目/单位面积,基于并高于简单表面积作用。这种在溶液中的原子或分子的较大暴露可增加所需添加剂的溶解度。反离子如硫酸根、氢氧根和氟化物的存在也可增加溶解度。

[0197] 矿物质的溶解度可以通过采用处理来提升。

[0198] 煅烧的沸石纳米粒子可增加添加剂的溶解度,因为煅烧过程可增加孔隙中添加剂的量,因此增加可用于交换的添加剂的量。

[0199] 沸石和其它无机矿质化合物可进一步基于结晶度进行选择。纳米粒子的无定形部分通常比纳米粒子的结晶部分更可溶。结晶材料的量可以通过几种技术确定,包括 x-射线结晶学。

[0200] 非沸石纳米粒子可以从无机矿质化合物列表中选择,该化合物具有的溶解度乘积使得可以实现优选浓度的溶解的分子添加剂或其它添加剂。对于很多化合物,这些溶解度

乘积 (K_{sp}) 是众所周知的。对于实验上不知道的那些化合物, 释放添加剂的纳米粒子也可以通过其反离子进行选择。在这种情形下, 可以基于硫酸根、氢氧根或氧化物反离子的存在而选择化合物。

[0201] 从纳米粒子溶解的添加剂优选浓度为 0.0001% -5 重量%, 更优选 0.05wt% -1wt%, 无论其是在水相层 14 或在有机层 18 中。

[0202] 非沸石烃纳米粒子可以基于这些烃的灰分中存在的所需添加剂而进行选择。添加剂在这些化合物的灰分中的存在可以涉及这些化合物释放添加剂在溶液中的能力。这些烃纳米粒子优选包容在有机相 18 中。

[0203] 通常声波处理溶液是有利的。声波处理可以更好地分散纳米粒子。声波处理也可作用为驱动反应, 不然的话, 反应将会另外需要更高的温度、催化剂或引发剂来进行。

[0204] 多孔载体结构可以被浸渍在含第一反应物 (例如 1,3-二氨基苯或“MPD”单体) 的水溶液中。然后可以使基材与含第二反应物的有机溶液 (例如均苯三甲酰氯或“TMC”单体) 接触。典型地, 有机的或非极性液体与极性或水性液体是不相混溶的, 所以反应发生在两种溶液的界面之间, 在载体膜表面上形成致密的聚合物层。

[0205] 胺 (例如 MPD) 与亲电子试剂 (例如 TMC) 反应以形成聚酰胺薄膜复合材料膜的代表性条件采用 MPD 与 TMC 浓度比为约 10 - 20, 其中 MPD 浓度为极性相 (水相 14) 的约 1-6wt%。聚合反应可以在室温下在敞开式环境中进行, 或极性或非极性液体或两者的温度可以控制。一旦形成, 将会变为区别层 24 的该致密聚合物层可有利地起阻隔物的作用, 抑制反应物之间的接触, 并减慢反应。由此而形成选择性的致密层, 其通常非常薄, 且能透水, 但是相对不能渗透溶解的、分散的或悬浮的固体, 如用于制备净化水的将要从盐水或有盐味的水中除去的盐。这种类型的膜传统上被描述为反渗透 (RO) 膜。

[0206] 一旦聚合物层形成, 非极性液体就可以蒸发或机械地除去。通常方便的是通过在升温下的蒸发来除去非极性液体, 例如在干燥烘箱中。

[0207] 在某些情况下, 性能可以通过在 RO 膜 10 形成后添加使用高 pH 水溶液的漂洗步骤而进一步改进。例如, 膜 10 可以在碳酸钠溶液中漂洗。pH 优选 8-12, 暴露时间可以是 10 秒至 30 分钟或更长。

[0208] 现参考图 6, 当用于盐水净化时, 盐水 26 在压力下施用到包括纳米粒子 16 的区别层 24。净化水 28 然后穿过多孔载体膜 12, 和如果存在时的织物层 20。

[0209] 现还参考图 9, 纳米粒子 16 也可以或仅仅存在于区别层 24 和载体膜 12 的顶表面之间。

[0210] 现参考图 5、6 和 8, 出于以下几个原因, 纳米粒子可以被包容在膜内: 例如增加渗透性、改变表面化学结构、改变粗糙度或形态, 或带来抗菌作用, 尤其是减少结垢, 特别是在其它分子添加剂的存在下。对于这些和其它应用, 增加 RO 膜 10 内纳米粒子的数目也可能是有用的。含纳米粒子 16 的 RO 膜 10 的表面的百分数可以通过任何合适的技术来确定。对于沸石 LTA 纳米粒子 16, 这种结合可有效地通过孤立区别层 24 的薄膜, 和采用透射电镜 (TEM) 来测量含纳米粒子是膜的百分数。

[0211] 通过采用良好分散的纳米粒子溶液, 就可以制备具有多于 5wt%、10wt% 或甚至 20wt% 的纳米粒子沸石 LTA 结合的膜。在某些实施方案中, 至少 20% 的膜表面积由纳米粒子构成。

[0212] RO膜10的表面性能如亲水性、电荷和粗糙度通常与RO膜10的表面结垢有关。通常,具有高亲水性、带负电和光滑表面的膜可产生良好的渗透性、脱除率和抗结垢行为。RO膜促进耐结垢的更为重要的表面属性是亲水性和光滑度。当溶液的离子强度显著小于100mM时,膜表面电荷也可以是一个因素,因为在位于或高于该离子强度下,双电荷层相互反应是可以忽略的。因为很多RO应用都涉及高含盐水,人们不能总是依赖于静电相互作用来抑制污垢物(foulant)的沉积。而且现已证明,聚酰胺复合膜的天然有机物(NOM)结垢可通过介于NOM大分子的羧酸官能团和膜表面上侧挂的羧酸官能团之间的钙络合反应来调停。

[0213] 为了防止膜表面的擦伤或改变吸附,亲水性聚合物层30可以被涂覆到膜10的表面。例如,可以涂覆聚乙烯醇在水中的溶液至膜10的表面,接下来是热固化。

[0214] 在某些情形下,诸如RO膜10的膜可用于使含有往往会在膜表面上累积、并降低表观渗透性的物质的水脱盐。这些物质可包括但不限于天然有机物、部分不可溶的无机物、有机表面活性剂、淤泥、胶体物、含微生物物种的生物膜和由微生物物种排泄和释放的有机物,如蛋白质、多糖、核酸、代谢物和类似物。这种渗透性的下降对纳米复合材料膜来说,经常比由现有的常规技术制备的膜更小,如这里所描述的,原因在于减少的量、密度、生存力、厚度和/或累积物的本质。

[0215] 这种耐结垢性的改进部分涉及纳米复合材料RO膜10的增加的亲水性。TFC膜10的增加的亲水性可以通过在控制温度下的一滴蒸馏水在膜表面的平衡接触角测量。相对于不含纳米粒子的相似制备的膜,TFC膜10的接触角下降可以是 5° 、 10° 、 15° 、 25° 或更多。平衡接触角可以小于 45° 、小于 40° 、 37° 或甚至小于 25° 。

[0216] 此时可以进行额外的处理步骤,以增加在载体膜12表面上的纳米粒子16的数目。该步骤可以包括使用压力或真空,以拖拉溶液通过膜10,导致纳米粒子16在载体膜12的表面上堵塞,或可以包括胺溶液蒸发,导致纳米粒子16在载体膜12表面上沉积。因为在RO膜10表面上纳米粒子16的最终数目通常会影晌性能,所以溶液蒸发的涂层厚度和浓度方法都是重要的,需加以控制。

[0217] 现也请参考图8和9,在某些实施方案中,一些纳米粒子16可以位于载体膜12和区别层24的聚合物薄膜之间的界面处,无论其是否包容在区别层24中。在膜12表面的这位置,通过在区别层12和载体膜12表面的微孔孔隙之间产生通道和流动路径,纳米粒子16可以降低流动阻力。因为微多孔载体膜12的表面有相对较低的孔隙密度,降低在此位置的阻力就可以增加RO膜10的膜渗透性,同时保持脱除率特性。

[0218] 在某些实施方案中,一些纳米粒子16位于区别层24的聚合物薄膜内。在此情形下,界面聚合可以在纳米粒子16周围发生,并最终结合在纳米粒子16中。这可以导致额外的穿过纳米粒子16的流动路径,导致增加的流动。在某些情形下,这会导致在区别层24内邻接纳米粒子16的聚合物薄膜的改变,增加聚合物薄膜渗透水和保留溶质的能力。这种对相邻聚合物的影响可以发生在距离具体的纳米粒子16直至10nm、1微米和甚至至多100微米的区域内。以此方法,通过相对较少的结合的纳米粒子16,就可以得到性能的显著变化。

[0219] 在某些情形下,纳米粒子16在反应之前和在反应期间影响聚合物本身,并改变薄膜的化学结构和/或形态,从而导致改进的性能,不用将纳米粒子16结合到RO膜10之中。

[0220] 在很多情形下发现,更小直径的纳米粒子16可以得到改进的薄膜纳米复合材料

RO膜10的性能。相信较大的纳米粒子和微米粒子可以导致薄膜聚合物的未支撑区域,以及薄膜中的撕裂。这些小的撕裂可导致穿过薄膜的泄漏,和减小的溶质脱除率。使用较小的纳米粒子16所容许的通量响应具有最小变化的RO膜10脱除率特性。

[0221] 所选纳米粒子16的浓度对RO膜10的性能也是重要的。在很多情形下,更高浓度的纳米粒子16会导致更多纳米粒子结合在区别层24内,因此得到更大的通量增加。但是,高于足够高的浓度时(例如,多于0.2wt%、多于0.5wt%、多于1wt%或多于5wt%),只有很小或没有增加的益处。在这些情形下,可以有导致最大通量响应的最佳浓度,同时盐脱除率的减少可以忽略,这可由本领域技术人员确定。在其它情形下,似乎只要有非常小浓度的纳米粒子16用于提升膜性能,而纳米粒子浓度的任何其它的增加只具有非常小的或没有额外的效果。在这些情形下,可以选择最小的量(优选小于0.2wt%,小于0.1wt%,小于0.05wt%,小于0.01wt%),该量会得到RO膜10性能的可重复的改进。在这种情形下,纳米粒子16通常会促进、模板化和或改变聚合物自身的形成,这是区别层24导致性能变化的最终聚合物膜中的变化。

[0222] 如上所示,通过控制所谓的多分散度,可以有用地得到具有更为紧密的尺寸分布的纳米粒子16。一种这样做的方式是通过使用离心分离。在离心分离中,较大质量的粒子具有更快的沉降速度,和在容器底部形成沉积物的速度,同时保持粒子在溶液中的停留。通过除去剩余的液体或沉积物,可以得到不同的尺寸和分散度,例如具有较小平均尺寸和较小尺寸范围的纳米粒子。

[0223] 另一种改进多分散度的方法是通过使用微流化。多分散度可以用体积平均粒径除以数均粒径来计算。接近1的多分散度表示紧密的尺寸范围,而较大的数值则表示较大的尺寸范围。优选多分散度为小于10、5、2、1.5、1.25,最优选小于1.1。举例来说,单独使用声波来处理100nm的LTA样品,导致多分散度为62.4的分散体,而使用声波处理、接着是微流化和离心分离则导致多分散度为1.7。在声波处理和微流化处理后的400nm LTA的分离的样品的多分散度为1.53。

[0224] 分子添加剂

[0225] 现参考图22和23,分子添加剂16可以溶解在水相层14中,如图22所示,或在有机相层18中,如图23所示中。现特别参考图24,当RO膜10用于盐水净化时,盐水26可以在压力下被涂覆至区别层24。然后使净化水28穿过多孔载体膜12和如果存在的织物层20。尽管不希望受限制于理论,分子添加剂16可以涉及界面聚合期间形成区别层24的聚合物结构的形成,和/或不可以存在于膜10操作期间的区别层24中。

[0226] 通过溶解分子添加剂16在界面聚合期间使用的水性溶剂或极性溶剂14和/或有机相层18(或两者)中,通常会在反渗透作用期间观察到穿过膜10的增加的通量,不会明显影响盐脱除率。

[0227] 尽管不希望受限制于理论,相信膜10通过吸入水和提供用于水扩散的导管而输送水。这些膜10内的导管可以是聚合物薄膜中自由容积(free volume)的结果,其被认为是可以相互连接的、聚合物薄膜内原子尺寸的或较大的空隙。由金属或其它分子添加剂16制得的膜10可以具有增加的自由容积,由此能够以比没有金属或其它分子添加剂16制得的膜更快的速度输送水。金属其它分子添加剂16可以在开始时在溶液中稳定,但是聚合反应可能会释放HCl,由此金属添加剂16可质子化并开始沉淀,这种沉淀可在聚合的场所释

放出热量。该热量可影响形成聚合物链的聚集,并可导致改变的结构,该结构可以具有增加的自由容积,自由容积能够潜在地吸入和通过更多的水。输送水通过 TFC 膜 10 的能力可以被认为是扩散和膜 10 内水的量的结果,这种增加的水吸收可导致增加的渗透性。

[0228] 分子添加剂可以是至少部分可溶的化合物,其含有鲍林 (Pauling) 电负性小于约 2.5 的中心原子。前面描述过的分子添加剂在某些情况下相对不足以增加膜的渗透性。总的来说,该配体被结合至选自周期表 (IUPAC) 第 2-15 族的元素。在某些实施方案中,所述元素选自周期表 (IUPAC) 3-15 族和 3-6 行、优选周期表 3-14 族和 3-6 行的元素。在某些实施方案中,所述金属可以是铝、镓、铟、钒、钼、钨、钽、铌、锡、铍、钡、镱、铊、镓、铜、锌、镁、钙或锶。

[0229] 据发现,通过调节用于制备膜的试剂的浓度至特定的范围,分子添加剂可以变得更加有效。更具体而言,发现 TMC 的浓度可改变分子添加剂的效果。使用 TMC 浓度 50% 至 500% 地高于工业中通常所使用的浓度时 (例如 0.1%),会导致分子添加剂得到显著更大的通量增加。

[0230] 尽管可使用更高的 TMC 浓度,也可以有用地调节 MPD 浓度,以使 MPD/TMC 之比保持在低于约 35/1。当所述比例太高时,膜脱除率开始受影响,例如膜 148、156 和 164。在某些实施方案中,TMC 在 a) 中的浓度是 0.2 - 0.6% (w/w),优选 0.3 - 0.5% (w/w)。在某些实施方案中,b) 中 TMC 与单水解的 TMC 之比为 50:1 - 15:1。在某些 b) 包含 MPD 的实施方案中,MPD/TMC 之比为 5 - 35,或 5 - 25,或 30 - 35。

[0231] B.5 其它分子添加剂.

[0232] 用于添加剂 16 的合适的分子添加剂包括其含有鲍林电负性小于约 2.5 的中心原子的化合物。尤其优选是 Al(acac)₃、Ga(acac)₃、In(acac)₃、V(acac)₃, 和其它铝、镓 (gallium)、铟、或钒的 β - 二酮酸盐络合物,其在水相层 14 或有机相层 18 或两者中都是一定程度的可溶解。

[0233] 优选浓度的金属添加剂络合物 16 在有机层 18 中是 0.005% - 0.5 重量%,更优选 0.025% - 0.25%。声波处理溶液可以是有利的。声波处理可以用作更好地分散金属在有机溶液 18 中。声波处理也可作用为驱动反应,不然的话,反应将会另外需要更高的温度、催化剂或引发剂来进行。也可以有用地施用助溶剂,以更好地溶剂化金属络合物。优选的助溶剂是能够在稀释前形成清澈的 β - 二酮酸盐金属络合物溶液的那些。尤其优选的是芳族的溶剂,包括苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯或乙基苯。这些助溶剂优选以足够低的浓度使用,以使其不会不利地影响膜性能。

[0234] TFC 膜对积累的耐受性的改进可以部分与这些膜的增加的亲水性有关。增加的亲水性可以通过膜表面在控制温度下的一滴蒸馏水的平衡接触角来测量。相对于在不含金属络合物下相似制备的膜,由聚合期间存在的金属络合物 16 制备的膜具有的接触角可以减少 5°、15° 或甚至 25° 或更多。所述平衡接触角可以小于 45°,小于 40° 或甚至小于 25°。

[0235] 初级膜测试

[0236] 分离效率

[0237] 膜性能可以在扁平片材单元 (flat sheet cell) 的测试仪中测量。测试可以在雷诺数为 2500 下测量,以使脱除的溶质在膜表面积累所导致的浓度不会比本体中的高 10%。

所有的测试可在含 32,000ppm NaCl 的去离子水 (DI) 或 RO 水中、在 25°C 和 800psi 下进行。膜可以在性能特性 (例如水通量和盐脱除率) 测试前运转 1 小时。

[0238] 接触角

[0239] 接触角可以是 DI 水在室温下的。膜可以彻底地用水漂洗,然后使其在真空干燥器中干燥,直至变干。膜 10 可以在垂直的位置干燥,以防止任何可能影响接触角的萃取化合物的再沉积。由于接触角测量中的偶然变量,可以测量 12 个角度值,将其中较高和较低的角度值排除在外,剩余的角度取平均值。

[0240] 实施例 A

[0241] 制备在 DI 水的两种水溶液:3.2wt% 的 MPD、4.5wt% 的樟脑磺酸三乙铵 (TEACSA) 和 0.06wt% 的月桂基硫酸钠 (SLS),其中之一还含有 0.1% 的 LTA (150nm 的直径)。对该含有 LTA 的溶液进行声波处理 30 分钟。还制备具有 0.3wt% 的 TMC 的 Isopar G 溶液。

[0242] 将一片湿的聚砜载体平坦地置于干净的玻璃板上。然后将丙烯酸树脂的框体置于膜表面上,留下用于界面聚合 (IP) 反应进行的区域。

[0243] 然后将 50mL 如前制备的 MPD 水溶液倾倒在框制的 (framed) 膜表面,并停留在那里 1 分钟。通过将所述框体倾斜而排干溶液,直到没有更多的溶液从所述框体滴落。

[0244] 取下框体,并垂直放置至少 4 分钟,此时大多数的表面水已经蒸发。将所述膜在四个角用玻璃板夹住。用气刀 (air knife) 完成膜表面的干燥。所述膜使用另一干净且干燥的丙烯酸树脂框体重新框制,并水平保持 1 分钟。

[0245] 将有机溶液 (50mL 的 0.3wt% TMC/Isopar G 溶液) 倾倒在框制的膜表面,并停留在那里 2 分钟。通过将所述框体 (垂直地) 倾斜而排干溶液,直到没有溶液从所述框体滴落。移开丙烯酸树脂框体,并将所述膜垂直保持 1 分钟。

[0246] 所述膜用玻璃板夹住 (四个角),并用气刀干燥所述膜表面。

[0247]

LTA (400nm)	通量 (gfd)	脱除率
0%	19.10	99.12%
0.10%	34.05	97.50%

[0248] 实施例 B

[0249] 一种连续的涂布工艺:将 LTA 的水分散体 (300nm) 加入类似于实验室间歇反应中所用的组合物水溶液 (4wt% 的 MPD) 中。最终溶液的浊度为 21Nephelometric 浊度单位 (NTU)。所有的其它溶液和处理条件未改变。该连续工艺包括简单施用真空,这会导致 LTA 粒子在载体膜表面的浓缩。

[0250]

LTA (300nm)	通量 (gfd)	脱除率	接触角
无	17.7	99.40%	50.7
21NTU	26.9	98.80%	36.7

[0251] 实施例 C

[0252] 制备在 DI 水的两种水溶液：4.0wt% 的 MPD、4.5wt% 的 TEACSA 和 0.2wt% SLS 的水溶液，其中一种还含有 0.05wt% 的 LTA (80nm 直径)，对该含有 LTA 的溶液声波处理 30 分钟。还制备具有 0.3wt% TMC 的 Isopar G 溶液。

[0253] 将一片湿的聚砜载体平坦地置于干净的玻璃板上。然后将丙烯酸树脂的框体置于膜表面上，留下用于 IP 反应进行的区域。

[0254] 将如前制备的 MPD 水溶液 (50ml) 倾倒在框制的膜表面，并停留 1 分钟。通过将所述框体倾斜而排干溶液，直到没有溶液从框体滴落。

[0255] 取下框体，并垂直放置至少 4 分钟，此时大多数的表面水已经蒸发。然后将所述膜在四个角用玻璃板夹住。用气刀完成膜表面的干燥。所述膜使用另一干净且干燥的丙烯酸树脂框体重新框制，并水平保持 1 分钟。

[0256] 将有机溶液 (50mL 的 0.3wt% TMC/Isopar G 溶液) 倾倒在框制的膜表面，并停留 2 分钟。将所述框体 (垂直地) 倾斜而排干溶液，直到没有溶液从框体滴落。移开丙烯酸树脂框体，并将所述膜垂直保持 1 分钟。

[0257] 然后将膜在 95°C 下干燥 6 分钟。

[0258]

LTA (80nm)	通量 (gfd)	脱除率
0%	20.7	99.50%
0.05%	22.5	99.62%

[0259] 释放金属的纳米粒子[0260] 实施例 D

[0261] 据发现，无模板的沸石 LTA 纳米粒子在水分散体中在经受微流化仪中的冲击、空腔化和剪切力后具有铝含量。用双蒸馏的水制得的分散体含有大约 39wt% 的 LTA。当采用 ICP 分析测量时，溶液的铝含量是 130.9 份 / 百万份 (ppm)。基于实施例 5 中所示的数据，该铝含量可能与溶解在水分散体中的铝相关。相似的模板化的沸石 LTA 纳米粒子 (5%) 显示铝含量为 2.9ppm。

[0262] 实施例 E

[0263] 如下表 1 中所示，当在实验室震荡桌上震荡多天时，用两种不同的方法制备的沸石 LTA (0.05wt%) 产生了两种不同的 Si:Al 比，和在双去离子水 (DDI) 在大约 20°C 的室温下两种不同的溶解度。虽然没有测试如 (表 1)，但是沸石 FAU (0.05wt%) 显示的结果与沸石 LTA 的数据一致。

[0264] 表 1- 沸石 LTA、Si:Al 比和震荡器溶解的比较

[0265]

材料	框架 Si:Al 比	震荡器溶解的铝, ppm 平台, 在 500ml 的 DDI 水溶液中
沸石 LTA (无模板的)	1: 1	35.9*
沸石 LTA (有模板的)	1.5: 1	<0.1**
沸石 FAU	~2.5	<0.1***

[0266] *平均 77-160 天的数据 ; **平均 1-84 天的数据 ; ***2 天的数据

[0267] 实施例 E

[0268] 如表 2 中所示,用具有不同 Si:Al 比的纳米粒子制备的膜具有不同的以 gfd 表示 (加仑 / 平方英尺的膜 · 天) 的通量。膜制备如下 :

[0269] 制备在 DI 水的两种水溶液 :4.0wt% 的 MPD,4.5wt% 的 TEACSA 和 0.2wt% SLS,一种还含有 0.05wt% 的沸石纳米粒子。对含有所述纳米粒子的溶液声波处理 30 分钟。还制备含 0.3wt% TMC 的 Isopar G 溶液。

[0270] 将一片湿的聚砜载体平坦地置于干净的玻璃板上。然后将丙烯酸树脂的框体置于膜表面上,留下用于 IP 反应进行的区域。

[0271] 将如前制备的 MPD 水溶液 50ml 倾倒在框制的膜表面,并停留 1 分钟。通过将所述框体倾斜而排干溶液,直到没有溶液从所述框体滴落。

[0272] 取下框体,并垂直放置至少 4 分钟,此时大多数的表面水已经蒸发。然后将所述膜在四个角用玻璃板夹住。用气刀完成膜表面的干燥。所述膜使用另一干净且干燥的丙烯酸树脂框体重新框制,并水平保持 1 分钟。

[0273] 将有机溶液 (50mL 的 0.3wt% TMC/Isopar G 溶液) 倾倒在框制的膜表面,并停留 2 分钟。通过将所述框体 (垂直地) 倾斜而排干溶液,直到没有溶液从框体滴落。移开丙烯酸树脂框体,并将所述膜垂直保持 1 分钟。

[0274] 然后将膜在 95°C 下干燥 6 分钟。

[0275] 表 2- 膜通量的增加与纳米粒子类型的对比

[0276] 通量增加百分数与相似制造的不含纳米粒子的对照膜

[0277]

材料	框架的 Si:Al 比	具有纳米粒子的增加的膜通量 (gfd)
沸石 LTA (无模板的)	1: 1	13%
沸石 LTA (有模板的)	1.5: 1	9%
沸石 KFI	~2.5	0%

[0278] 在另一个相似条件下的试验中,沸石浓度增加至 0.1wt%,通量增加为 50%。

[0279] 实施例 G

[0280] 在连续涂布工艺中,将通过声波处理 5%的 LTA 在水中的溶液 5 分钟、接下来进行 20 分钟的微流化以及搅拌一整夜而制备的 LTA 水分散体加入 4%的 MPD、4.5%的 TEACSA 和 0.2%的 SLS 的水溶液中。还制备 0.3% TMC 在 Isopar G 中的有机溶液。该连续工艺接下来是与溶液涂布、去除和干燥相同的步骤,如实施例 F 中详细描述过的。

[0281]

LTA	通量 (gfd)	脱除率
0%	17.7	99.4%
0.10%	24.8	98.9%

[0282] 除另有说明外,所有的性能数据都得自扁平片材的测试,针对的是含 NaCl (32,000ppm) 的 DI 水,膜在 800psi 下运转 1 小时后进行测试。

[0283] 实施例 H:Al(acac)₃

[0284] 制备 4.0wt%的 MPD、4.5wt%的 TEACSA 和 0.2wt%的 SLS 在 DI 水中的水溶液。还制备 0.3wt%的 TMC 和 0.25%的 Al(acac)₃的 Isopar G 溶液,并声波处理 60 分钟。

[0285] 将一片湿的聚砜载体平坦地置于干净的玻璃板上。然后将丙烯酸树脂的框体置于膜表面上,留下用于界面聚合反应进行的区域。

[0286] 将如前制备的 MPD 水溶液 (50ml) 倾倒在框制的膜表面,并停留 1 分钟。通过将所述框体倾斜而排干溶液,直到没有溶液从所述框体滴落。

[0287] 取下框体,并垂直放置 4 分钟,此时大多数的表面水已经蒸发。然后将所述膜在四个角用玻璃板夹住。用气刀完成膜表面的干燥。所述膜使用另一干净且干燥的丙烯酸树脂框体重新框制,并水平保持 1 分钟。

[0288] 将有机溶液 (50mL) 倾倒在框制的膜表面,并停留 2 分钟。通过将所述框体(垂直地)倾斜而排干溶液,直到没有溶液从所述框体滴落。移开丙烯酸树脂框体,将所述膜垂直保持 1 分钟。然后将膜在 95°C 下干燥 6 分钟。如上制备第二块膜,但是 Isopar 溶液不含所述 Al(acac)₃,所述膜可以用作对照试验。

[0289]

	通量	脱除率
对照	9.9	99.3%
Al(acac) ₃	20.2	99.7%

[0290] 实施例 I:Al(acac)₃在太平洋海水上的测试

[0291] 按照以上 Al(acac)₃程序制得膜,但是使用的 Al(acac)₃含量为 0.1%。所述膜以扁平单元对取自太平洋的预处理过的海水上进行测试。

[0292]

	通量	脱除率

对照	15.9	99.73%
Al(acac) ₃	25.5	99.35%

[0293] 实施例 J: 铝酸钠

[0294] 制备 3.2wt% 的 MPD 和 0.5% 的铝酸钠在 DI 水中的水溶液。还制备含 0.17wt% 的 TMC 的己烷溶液。

[0295] 将一片湿的聚砜载体平坦地置于干净的玻璃板上。然后将丙烯酸树脂的框体置于膜表面上,留下用于 IP 反应进行的区域。

[0296] 将如前制备的 MPD 水溶液 (50ml) 倾倒在框制的膜表面,并停留 1 分钟。通过将所述框体倾斜而排干溶液,直到没有溶液从所述框体滴落。

[0297] 取下框体,然后将所述膜在四个角用玻璃板夹住。用气刀计量 (meter) 和干燥膜表面。所述膜使用另一干净且干燥的丙烯酸树脂框体重新框制,并水平保持 1 分钟。

[0298] 将有机溶液 (50ml) 倾倒在框制的膜表面,并停留 2 分钟。通过将所述框体 (垂直地) 倾斜而排干溶液,直到没有溶液从所述框体滴落。移开丙烯酸树脂框体,并将所述膜垂直保持 1 分钟。

[0299] 如上制备第二块膜,但是水溶液不含铝酸钠。

[0300]

	通量	脱除率
对照	20.0	98.99%
铝酸钠	30.6	96.77%

[0301] 实施例 K: 柠檬酸钠

[0302] 向以上实施例的铝酸钠中的胺中加入柠檬酸,使 pH 降至 7.5-9。对照试验不要求进行任何的酸加入。

[0303]

	通量	脱除率
对照	18.2	98.78%
柠檬酸铝	26.3	98.30%

[0304] 实施例 L: 樟脑磺酸铝

[0305] 向以上实施例的铝酸钠中的胺中加入樟脑磺酸,使 pH 降至 7.5-9。形成的不溶性沉淀物在使用前过滤。对照试验不要求进行任何的酸加入。

[0306]

	通量	脱除率
对照	18.2	98.78%

[0307]

樟脑磺酸铝	25.9	98.80%
-------	------	--------

[0308] 实施例 M: AlCl₃

[0309] 制备 3.2wt% 的 MPD 在 DI 水的水溶液。还制备含 0.17wt% 的 TMC 和 0.3% 的 AlCl₃ 的己烷溶液, 并声波处理 60 分钟。

[0310] 将一片湿的聚砜载体平坦地置于干净的玻璃板上。然后将丙烯酸树脂的框体置于膜表面上, 留下用于 IP 反应进行的区域。

[0311] 将如前制备的 50mL 的 MPD 水溶液倾倒在框制的膜表面, 并停留 1 分钟。通过将所述框体倾斜而排干溶液, 直到没有溶液从所述框体滴落。

[0312] 取下框体, 然后将所述膜在四个角用玻璃板夹住。用气刀计量和干燥膜表面。所述膜使用另一干净且干燥的丙烯酸树脂框体重新框制, 并水平保持 1 分钟。

[0313] 将有机溶液 (50mL) 倾倒在框制的膜表面, 并停留 2 分钟。通过将所述框垂直地倾斜而排干溶液, 直到没有溶液从所述框体滴落。移开丙烯酸树脂框体, 并将所述膜垂直保持 1 分钟。

[0314] 如上制备第二块膜, 但是己烷溶液不含 AlCl₃。

[0315]

	通量	脱除率
对照	14.0	99.47%
AlCl ₃	16.1	99.60%

[0316] 实施例 N: 漂洗的效果

[0317] 以下按照以上 Al(acac)₃ 的程序制得两块膜, 但是使用的 Al(acac)₃ 含量为 0.2%。其中之一在测试之前在 0.2% 的碳酸钠溶液中漂洗。

[0318]

	通量	脱除率
Al(acac) ₃	21.5	99.42%
Al(acac) ₃ , 然后碳酸钠漂洗	27.6	99.13%

[0319] 实施例 O: 混合工艺的效果

[0320] 根据 Al(acac)₃ 的实施例制备膜, 例外之处仅在于, 有机溶液仅声波处理 10 分钟, 而第二块膜的制备采用机械搅拌 60 分钟的有机溶液。没有对其使用声波处理。对照例没有任何 Al(acac)₃ 存在。

[0321]

	通量	脱除率
对照	17.6	99.6%

搅拌	21.2	99.5%
声波处理	27.7	99.2%

[0322] 实施例 P: 接触角

[0323] 根据实施例 H 的方法制备膜, 第二块膜的制备不含 Al(acac)₃。然后测量膜相对 DI 水的接触角。

[0324] 接触角

[0325] 对照 52.9

[0326] Al(acac)₃ 25.2

[0327] 由载体膜 12 中的纳米粒子 16 释放的可溶性铝 17 在膜 12 表面上的水中是可获取的, 其保持湿润, 直到水相 14 在制备区别层 24 期间被涂覆至载体膜 12。结果, 可溶性铝 17 在有机相 18 和水相 14 界面聚合以形成区别层 24 期间在水相 14 中是可获取的。以下实施例用于显示改进的通量流是由于可溶性铝 17 在界面聚合形成区别层 24 期间的水相中的存在所致, 其被称为图 3 中的 A1 或 A1 效果 19。

[0328] 实施例 E 显示了纳米粒子释放了可溶性铝, 而实施例 J 显示了在界面聚合期间的水相中的可溶性铝对所得适合用于反渗透的膜的通量和脱除率特性的影响。

[0329] 实施例 Q: 可溶性铝的释放

[0330] 经发现无模板的沸石 LTA 纳米粒子在水分散体中在经受微流化仪中的冲击、空腔化和剪切力后具有铝含量。用双蒸馏水制得的所述分散体含有大约 39wt% 的 LTA, 当采用 ICP 分析测量时, 溶液的铝含量是 130.9 份 / 百万份 (ppm)。

[0331] 实施例 R 商业规模的膜生产

[0332] 在连续的涂布工艺中, 实施例 2 的胺溶液和含 0.075% Ga(acac)₃ 的有机溶液被用来制备膜。水溶液和有机溶液的接触时间是约 15 秒。其它溶液和处理条件与实施例 2 中的相似。

[0333]

	通量	脱除率
对照	22.7	99.5%
Ga(AcAc) ₃	43.0	98.7%

[0334] 实施例 S: 杂质的影响

[0335] 按照以上柠檬酸铝的实施例中的方法制备两块膜, 使用两个不同批次的 TMC。一个是大约 99.5% 纯, 另一个是约 98.5% 纯 (源自供应商的纯度), 其含有痕量的单 -、二 - 和三 - 水解的 TMC。

[0336] 具有任一 TMC 批次的对照膜得到了相似的性能, 并对以下的 “对照” 数据取平均。

[0337]

	通量	脱除率
--	----	-----

对照	18.3	98.85%
99.5%纯	20.5	99.75%
98.5%纯	33.2	96.32%

[0338] 部分 B: 混杂的膜

[0339] 现大致参考图 18-26 和表 I-XII, 其归纳了申请人的发现: 添加剂和技术的各种组合提供了显著优异的 TFC 膜, 就正渗透和反渗透用途而言, 例如用于咸水和盐水的净化。这种膜具有改进的通量性能和耐结垢性, 并保留有高的脱除率特性。特别是, 除如上所应注意到的先进地使用了纳米粒子和可溶性金属离子作为添加剂外, 也显著先进地使用了单独的以下添加剂及其各种组合, 以及单独地使用以下技术及其各种组合, 即:

[0340] - 与各种添加剂组合地使用纳米粒子, 以增加耐结垢性, 和降低通量随时间由于结垢而导致的损失,

[0341] - 使用添加剂的组合, 以增加通量, 没有显著的脱除率特性的损失,

[0342] - 使用单水解的 TMC 作为添加剂, 包括监控拐点,

[0343] - 使用碱土金属作为添加剂,

[0344] - 使用其它分子添加剂,

[0345] - 使用纳米管作为添加剂,

[0346] - 使用更高浓度的 TMC,

[0347] - 使用较低的 MPD 与 TMC 之比, 以及

[0348] - 监测这种添加剂及其组合与对照膜相比的百分数改进。

[0349] 部分 C 中的表 I-XII 提供了 172 个单独和组合使用的各种添加剂的额外实施例, 以确定使用这些添加剂及组合、浓度和范围的范围内的点。

[0350] 特别如上所指出的, 添加剂的组合, 如不含模板的沸石 LTA 纳米粒子以及金属离子如铝酸钠, 在界面聚合的膜中的水相中有利地提供了多种优点, 这在完全使用单一添加剂在相似的膜中时是不易实现的。同样, 使用沸石 LTA 纳米粒子、并组合使用小量的单-和/或双-水解的 TMC 在有机相层中可以具有的益处是在单独使用任何一种时所不容易观察到的, 原因在于纳米粒子与单-和/或双-水解的 TMC 之间的相互作用。

[0351] 还进一步, 单独地或与其它添加剂组合地、和/或与描述的所述技术、浓度和范围组合地使用碱土金属和其它分子添加剂时, 所提供的混杂 TFC 膜具有高通量、高脱除率和增加的耐结垢性。虽然碱土金属还未在 RO 膜中被用作添加剂, 并且未被期望起作用, 但是我们吃惊地发现, 在增加膜渗透性方面它们实际上效果极为良好。碱土金属作为一个组群也是丰富、低成本和易于处理使用的。该族元素包括镁、钙和锶, 其也是环境良性的, 并且可以作为沸石纳米粒子的反离子而获取。发光沸石 (Mordenite) 和镁碱沸石 (Ferrierite) 是以钙或镁作为可交换反离子的沸石的两个实例。

[0352] 混杂的纳米复合材料膜可以被认为是薄膜复合材料或 TFC 膜的子集, 其中区别层的聚合物相既包括纳米粒子, 又通过使用一种或多种的这些添加剂而改性。混杂的纳米复合材料 TFC 膜是界面制备的膜, 其在纳米粒子和/或一种或多种添加剂存在下形成, 并产生纳米粒子和/或添加剂及聚合物、纳米粒子和添加剂的混合的基材膜, 其由底层支撑, 底层

典型是超滤膜或微滤膜。

[0353] 加入纳米粒子与其它添加剂的组合以形成混杂的纳米复合材料 TFC 膜,可以提供显著增加的耐结垢性,即,耐受由于海水和其它待净化的材料的污染而导致的通量随时间的损失。

[0354] 各种膜添加剂和技术的其它优点目前为止确定为可以包括:

[0355] - 与使用具有单个添加剂的所述膜相比时显著增加的通量,

[0356] - 通过添加小量的 mhTMC 作为添加剂时的显著增加的通量,

[0357] - 通过作为单个添加剂的具有较差性能的添加剂时的显著的通量和脱除率性能,和

[0358] - 对作为单个添加剂的具有较差的脱除率特性的添加剂而言显著增加的脱除率。

[0359] 结垢

[0360] 一般而言,现在论及的是结垢,在某些情形下,混杂的纳米复合材料 TFC 膜可用于水的脱盐,该水中包含的物质倾向于在与污染水接触时累积在膜表面上,从而降低有效的膜渗透性,例如降低膜随时间的通量。这些物质可以包括但不限于天然有机物、部分不可溶的无机物、有机表面活性剂、淤泥、胶体物、含微生物物种的生物膜,和由微生物物种排泄和释放的有机物,例如蛋白质、多糖、核酸、代谢物和类似物。这种渗透性或膜通量的下降通常对本发明所制备的膜来说比由现有常规技术制备的膜更小,原因在于减少的量、密度、生存力、厚度和 / 或累积材料的本质。膜表面性能如亲水性、电荷和粗糙度通常会影 响这种累积和渗透性变化。通常,具有高亲水性、带负电荷和光滑表面的膜会产生良好的渗透性、脱除率和结垢行为。加入纳米粒子如沸石 LTA 纳米粒子已显示可降低粗糙度、增加负电荷,不用添加羧酸基团,并降低接触角。

[0361] 纳米粒子也可以被添加用于增加膜渗透性,同时保持良好的脱除率,和 / 或改进薄膜或载体层的机械强度。

[0362] 已采用分子添加剂来改变纯聚合物 TFC 膜的性能。但是,这些改进通常会导致膜具有改变的结垢倾向,或减少的脱除率,尤其是当所述膜被用于高压和高盐度时,例如在海水的脱盐期间。

[0363] 混杂膜,即具有纳米粒子以及添加剂如可溶性离子、有机金属化合物、具有或不具有配体的无机添加剂和 / 或 mhTMC 的膜使得能够具有新的设计灵活度,用于改进膜的总的通量、脱除率和结垢性能。以下讨论的几种情况意在说明通过本发明混杂膜技术的应用可以实现的益处的范围,其并不意在限制本申请的范围,本申请的保护范围由所公布的权利要求提供。

[0364] 某些纳米粒子在特定的加工条件下可以对膜结垢具有较大的影响,但是对膜通量则具有较小或没有影响,或至少影响不够大。在这种情形下,可以将分子添加剂添加至膜中,以提供额外的通量增加,同时使 TFC 膜能够保持通过例如纳米粒子而提供的耐结垢性。

[0365] 现特别参考表 X 的结垢测试 (FOULING TEST),实施例 119 基于其它试验,其中 0.1% 的纳米粒子沸石 LTA 在与水相的界面聚合或 IFP 前被添加至有机相中,以便在载体层上产生区别层,和形成薄膜纳米复合材料或 TFC 膜。

[0366] 使用实施例 12 的方法制备膜。将膜在含有 32,000ppm 盐掺混物的进料溶液上运转,该溶液配制用于模拟天然海洋水 (Instant Ocean[®])。测试中温度维持在 25°C,并使用

800psi 的压力。在此测试期间未使用过滤,使无机和有机胶体再循环通过所述系统,并使生物材料生长。性能数据在测试开始 1 小时后获取,并再次在连续操作 47 小时后获取数据。

[0367] 纳米复合材料 TFC 膜具有 22.5GFD 的通量率,这与采取相同方式、但是不含纳米粒子添加剂而制得的对照膜并未显示出改进,且具有 98.5% 的盐脱除率。在约两天后由于结垢,通量维持在 22.5GFD。

[0368] 实施例 120 显示,具体的分子添加剂 $\text{Ga}(\text{acac})_3$ 提供了合理的总通量流:30.8GFD,其提供了相对于不含添加剂的对照约 36% 的通量改进,并维持了非常良好的超过 99.5% 的盐脱除率。但是,在 47 小时的结垢测试后, Ga 添加剂膜表现出较差的通量性能,其损失了几乎一半的通量容量。

[0369] 实施例 121 说明了混杂的 TFC 膜方法的一个好处,其中纳米粒子如 LTA 与分子添加剂如 $\text{Ga}(\text{acac})_3$ 组合,与添加剂分别提供时相比,形成了改进的具有优异质量的混杂 TFC 膜。特别是混杂的 LTA Ga 膜提供了 31.9GFD 的通量,这比对照样多约 41%,且仅有非常微小的盐脱除率损失。当与 $\text{Ga}(\text{acac})_3$ 添加剂时 36% 的通量增加相比时,进一步的通量增加是约增加 14%。也许更为重要的是,测试 47 小时后的通量是 27.3GFD,即测试 47 小时后的通量损失仅仅是 17%。结果,混杂的 TFC 膜显著地具有对其可溶性添加剂的通量改进,以及 LTA 纳米粒子的耐结垢性,添加剂在此情形下是 $\text{Ga}(\text{acac})_3$ 。

[0370] 现参考图 25,所示为通量随时间损失而减少的简单图形演示,其中单独的 LTA 显示出较低通量改进,但是由结垢导致的流动损失较低,单独的 Ga 添加剂显示出较高的通量改进,但是由于结垢而导致的通量损失明显,而混杂膜则显示出两种添加剂最好之处,其具有高的通量改进,以及低的由于结垢而导致的通量损失。也应该注意到,具有单独的所述添加剂的 TFC 膜通量比纳米复合材料 TFC 膜通量低些,而纳米复合材料混杂的 TFC 膜在仅仅 2 天内就显示出超过纳米粒子混杂的 TFC 膜约 21% 的通量改进。通量下降的速率在传统的膜中往往会随时间下降,但是,与具有单一添加剂的相似的膜或传统的膜相比,纳米粒子混杂的 TFC 膜则预期会保持 20-100% 的改进。

[0371] 增加的通量

[0372] 关于增加的通量,与具有单个添加剂的膜相比,现特别是参考表 II、IIA.2 和 IIA.3,在可以需要较大的响应的时候,某些纳米粒子和其它添加剂其自身可以提供温和的通量增加。在这种情形下,混杂膜技术可以被用于制备具有最佳的全面性能的膜。

[0373] 现参考实施例 25,其举例说明了在与界面聚合的有机相接触前在水相中使用了一定浓度的特种纳米粒子(在此情形下是 0.05% 浓度的沸石 LTA),该界面聚合形成的纳米复合材料 TFC 膜提供了 26.2GFD 的通量和 99.17% 的脱除率。通量率提供了相对于对照膜 16% 的改进,对照膜制备时未采用纳米粒子,其在某些情况下是有用的,尤其是就纳米粒子的其它好处而言。但是,显著的进一步额外的通量改进经常是人们所期望的。

[0374] 现参考实施例 30,在与水相接触前添加分子添加剂如 0.058% 浓度的 $\text{Sr}(\text{f}_6(\text{acac})_2$ 在有机相中,产生的 TFC 膜具有 29.7 的 GFD 通量率,其 31% 的通量改进大致两倍于所述表实施例 25 的 16% 的通量改进。

[0375] 现参考实施例 2,其是 LTA 和锶添加剂的组合,可以产生混杂的纳米复合材料 TFC 膜,该膜具有 36.8 的 GFD 通量率,相对于对照膜有 63% 的通量改进,同时还提供了极为良好的 99.57% 盐脱除率。

[0376] mhTMC 作为添加剂

[0377] 现参考图 18 - 21, 当 TFC 膜 10 例如在反渗透期间被用于纯化盐水 26 时, 单独地或与其它添加剂如纳米粒子或稀土碱性金属或它分子添加剂组合地, 单水解 TMC 或 mhTMC 16 可以作为添加剂在界面聚合期间在与水相层 14 接触前被溶解在有机相层 18 中, 以增加通量和 / 或改进脱除率特性。

[0378] 单水解的 TMC 16 是均苯三甲酰氯或 TMC 的分子, 其中一个 Cl 键合的基团已被键合的 OH 基团所替换。二水解的均苯三甲酰氯和三水解的均苯三甲酰氯 (例如均苯三酸) 经常伴有单水解的 TMC 以低浓度在已水解的 TMC 中。三水解的均苯三甲酰氯相信是污染物, 因为其似乎在有机相 18 中不溶, 其可以起增加 TFC 膜 10 通量的作用, 代价是脱除率特性。二水解的均苯三甲酰氯的特性并不清楚地知晓, 但在此时似乎不会显著有利于 TFC 膜的通量和脱除率特性, 这就是现有技术教导要避免 TMC 污染的原因。

[0379] 但是, 有益的是可以有少量的单水解 TMC (1- 羧基 -3, 5- 二氯甲酰基苯) 及可能的一些二水解 TMC (1, 3- 二羧基 -5- 氯甲酰基苯) 存在于界面聚合反应期间的有机相层 18 中。单水解和 / 或双水解的 TMC 与 TMC 在有机相层 18 中之比优选在约 0. 1/100-10/100, 且更优选在 0. 5/100-5/100。该杂质可以与纳米粒子相互反应, 并导致在区别膜 24 的薄的聚合物薄膜内形成排列的通道和 / 或其它机构, 以提供改进的水通量。

[0380] 为了改变性能或溶解度, 单水解 TMC 16 的盐可以用于代替酸的形式。优选的盐可以是由取代胺形成的那些, 例如二 -、三 - 或四 - 甲基、乙基、丙基或丁基的衍生物。

[0381] 除单水解的均苯三甲酰氯或 mhTMC 外, 其它部分水解的反应物也可有效用于改进通量。例如单水解的形式的 1, 2, 4- 苯三羰酰三氯、1, 2, 3- 苯三羰酰三氯和三羰酰氯取代的萘、蒽、菲、联苯或其它芳环化合物。也包括三羰酰氯取代的环脂族环状物、或双环脂族化合物。高于三的更高取代度的羰酰氯也可以是二水解或更高水解的, 只要至少 2 个羰酰氯基团保留, 允许聚合进行。

[0382] 单水解 TMC 的合成在这里描述的两个组的实施例中进行, 在表 I-XII 中其标记为组 1 和组 2, 以下通过即将描述的技术来对其进行详细描述。其它单水解的多卤化物也可以使用相似的方法合成。

[0383] TMC 通过在亚硫酰氯中回流而提纯, DMF 为催化剂。杂质在真空下脱除, 然后将提纯过的 TMC 溶解在二氯甲烷中, 并与 Wang Resin (可商购的固相聚合物, 具有反应性羟基) 在 0°C 下反应。在 2 小时内滴加稀释的三乙胺, 并使溶液缓慢升温至室温一整夜。过量的试剂用剩余的二氯甲烷漂洗掉。采用三氟乙酸的分裂 (Cleavage) 导致单水解 TMC 的分离。化合物的确定和纯度用 ¹H-NMR 检验分离固体。NMR 在氘化甲苯中运转, 并在图 21 中显示, 其确定了合成 mhTMC 的存在。

[0384] 在有机层 18 中优选的单水解 TMC 16 的浓度是 0. 005% -5 重量%, 更优选 0. 025% -0. 25%。单水解的 TMC 的量也可以以比例与 TMC 的量比较。优选 TMC/ 单水解 TMC 之比为小于 50:1、25:1、15:1、5:1 或 1:1。由此可以看出, 在高 TMC 浓度下, 更多的单水解 TMC 是需要的, 以见证可比较的通量增加。声波处理溶液可以是有益的。声波处理可以用来更好地分散单水解 TMC 16 在有机溶液 18 中。声波处理也可作用为驱动反应, 不然的话, 反应将会另外需要更高的温度、催化剂或引发剂来进行。也可以有用地使用助溶剂, 以更好地溶剂化单水解的 TMC。优选助溶剂是能够在稀释前形成单水解 TMC 的清澈溶液的那些。尤

其优选的是芳族溶剂,包括苯、甲苯、二甲苯、均三甲基苯或乙基苯。这些助溶剂优选以足够低的浓度使用,以便不会负面地影响膜性能。

[0385] 现参考图 19-20,在通过界面聚合形成 TFC 膜 10 的区别层的制造期间,mhTMC 可以在与 RO 膜 10 的多孔载体 12 上的水相 14 接触前作为添加剂被施用至有机相 18。其它添加剂可以添加至有机相或水相或载体或织物层 12 或 20 中。亲水性层 30 可以被涂覆至区别层 24,以便海水 26 可以在压力下被施用至 TFC 膜 10,以产生净化水 28。

[0386] 合成的单水解 TMC 的纯度可以从 NMR 光谱预测。粗制的和纯化的单水解 TMC 被溶解在氘代丙酮中,以用于 NMR 试验。纯度计算可以通过关注均苯三酸、1,3,5-苯三羧酰三氯、单水解的 TMC 和二解的 1,3,5-苯三羧酰三氯的相对量来进行。这些数值此时可以用任何外部 NMR 峰减去,其通常来自合成的杂质。

[0387] 现再次参考图 21,单水解 TMC 的确定和纯度可以用 ^1H -NMR 检验验证。在合成了单水解 TMC 后,所得产物可以溶解在用于此分析中的氘代甲苯或氘代丙酮中。在 8.6ppm 处的双峰对应与羧酰氯和羧酸基团相邻的两种芳环质子。该峰的积分面积是 1.99,其是位于 8.4ppm 的三峰的两倍,因为存在有两种质子。位于 8.4ppm 的三峰对应于在两个羧酰氯基团之间的单个芳环质子。该化合物的纯度可以通过比较这些质子的积分面积与这些非水解的 TMC、二水解的 TMC 和均苯三酸来检验。

[0388] 现参考图 26,其中对膜性能按图示的方式进行说明,以作为为纯度调节的 mhTMC 浓度的函数。特别地,表 I-XII 中用于 mhTMC 的条目反映了所用合成 mhTMC 的实际浓度,其确定了 mhTMC 的来源,即合成的组 1 或 2。图 26 中的图线已经为合成 mhTMC 的预期纯度进行了调节。组 1 和 2 的数据根据 NMR 定量分析对合成 mhTMC 的预期浓度进行了调节,包括可溶于甲苯中的简单百分数的物质。图 26 提供了组 1 (80% 纯的 mhTMC) 和 2 (25% 纯的 mhTMC) 对调节浓度作为 GFD 和盐脱除率函数、及针对部分组 2 所提供的单独基线 (plot line) 的视觉展示,组 2 已过滤,以除去较大的污染物。

[0389] 过滤过程可显著地改进盐脱除率,并仅仅轻微地减少通量。当其是较低数值时,剩余的污染物似乎会改进通量流,且没有过多地损害脱除率,但是感兴趣的点是在约 99.5% 的盐脱除率下,进一步的污染会以较大的比率损害脱除率,且仅仅是轻微地改进通量。另一个拐点出现在约 0.020% 或 0.0215%,此时通量会剧烈地爬升,而脱除率则剧烈地下降。这可能表示所述膜的孔或撕裂或某些其它降解。这些图形区域可以表征为污染改进的通量、污染减小的脱除率,和污染损害的区域。

[0390] 特别是,被调节为反映了组 1 的合成 mhTMC 预期具有约 80% 浓度的纯 mhTMC 的组 1 图线显示了通量增加,从 0% 浓度、即对照膜浓度时的 24GFD,增加至似乎是拐点的经调节约 0.0075% 浓度时的 32.1GFD。通量继续增加,但是是以稍慢的速度增加,直到其达到在下一个数据点约 0.0215% 时调节的 mhTMC 浓度的 39.7GFD,然后剧烈增加至 0.2050% 调节浓度时的 45.1GFD。调节的组 1 的脱除率特性对于 0% 浓度的对照膜非常好,脱除率为 99.8%,并在约 99.60% 脱除率时有相似的拐点,该拐点对应于约 0.0075% 时的调节 mhTMC 浓度。其后,脱除率继续衰减,从约 0.0150% 调节浓度时的 99.11%,衰减至 0.02125% 时的 98.60%,在其下降至约 0.0250% 浓度时的 96.20% 之前。

[0391] 结果,添加从 0% 至大概 0.0150% 的调节浓度提供了非常有用的膜的性能,高达约 0.02% 至约 0.02125% 的浓度在某些条件下都可用,但是高于该水平的浓度时,连同剧

烈增加的通量都表示对膜有损害。最佳的点似乎就在约 0.0075% 的调节 mhTMC 浓度的拐点附近,也许是在 0.0050% 和 0.01% 的调节浓度之间。确切的最佳点可以通过试验来确定。

[0392] 现参考其被调节为反映预期 25% 浓度的纯 mhTMC、但是未过滤的组 2 的图线,其也显示增加的通量,从浓度为 0% mhTMC 时的对照膜的 17.2GFD,剧烈增加至约 0.0050% 调节浓度时的稍低于 30GFD,此时通量变为稳定,只达到约 0.0150% 调节浓度时的 31GFD。其后,其上升至 0.0250% 调节浓度时的约 37.5GFD。

[0393] 调节和过滤过的组 2 的通量特性显示通量合理地线性增加,从 0% 浓度时的 17.2GFD 开始,通常与较高纯度的组 1 的 mhTMC 平行增加,至在 0.0075% 调节 mhTMC 浓度时拐点的 26.4GFD,并显著地在 0.0150% 调节浓度时与组 2 未过滤的图线的约 31.9GFD 相交汇合。事实显示所述测试有良好的一致性:组 2 调节和过滤的组的通量增长线显著与彼此交汇,并通常与组 1 较高纯度试样的通量增长线平行。

[0394] 组 2 调节和过滤的脱除率特性显示很小的脱除率劣化,从 0% 浓度的对照膜约 40GFD 的脱除率,至组 1 在约 0.0075% 调节浓度 mhTMC 的相同拐点,并跟随组 1 至约 0.0150% 调节浓度时的约 99.11%。拐点之间的一致性显示,两个组都强烈地显示,拐点通常在相同的范围内。虽然商业上实际纯度的 mhTMC 添加剂的浓度、以及单独地或与其它添加剂如纳米粒子、碱土金属或其它分子添加剂一起使用还未确定,但是根据本申请所公开的技术,就 mhTMC 和其它添加剂以及添加剂的组合而言的最佳添加剂浓度仅仅是用来确定适宜拐点的试验问题。

[0395] 尽管不希望受限制于理论,相信在浓度被确定为拐点的垂直线左边的区域是其中这里公开的添加剂促进通量增加的浓度范围,而任何剩余的污染物或多或少都会起到增加 TFC 膜的通量、不用显著降低脱除率特性的作用,其作用的程度是影响 TFC 膜的界面聚合薄膜区别层的形成或结构。为方便起见,该区域被称为污染物改进通量的区。在拐点之后,该污染物较少具有有益于通量增长的作用,但是却开始对膜的脱除率特性有显著的害处,因此其被称为污染物降低脱除率的区。随着一种或多种添加剂的浓度增加,污染物的作用继续增加,以至于到达显示为 0.02125% 调节浓度的点,在此点处,所述污染物使纯水和待脱除率物质都会通过,这表明膜有损伤或其它伤害。

[0396] 不希望受限于理论,特别是作为有机相 18 中添加剂的单水解 TMC 16 据信在界面聚合期间会与间苯二胺反应,以改进所得聚合物区别层 24 的亲水性,由此提供额外的益处。据认为单水解 TMC 16 可以与多官能的亲核单体反应,并可以与非水解的多官能酰基卤一起结合到聚合物区别层 24 中。在聚合期间,该反应物上存在的水解的酸基可以与多官能胺反应物上的末端带电荷的胺残基相互反应,形成离子交联。这种离子交联可增加与独特地含有酰胺键聚合物有关的聚合物的亲水性,因此促进增加的水吸收和通量。同时,借助于带电基团之间的静电相互作用,还可以维持脱除率,借助于交联的芳族化合物骨架的刚性使两种带电中心彼此靠近,使以上所述的静电相互作用相对于常规的静电相互作用是稳定的。

[0397] 现参考混杂的纳米复合材料 TFC 膜的一个特殊实例,如实施例 8 中所示,添加 0.02% 单水解 TMC 或 mhTMC 已显示出对上面所描述的 LTA、锶混杂的 TFC 膜极为有益。所得混杂 TFC 膜在界面聚合期间在有机相与水相接触前将锶和 mhTMC 包容在有机相中,以产生出一种区别层,其可以在非常良好的 99.16% 的盐脱除率输出 42.4GFD 的通量。相对于对照

膜 22.6GFD 的通量,其通量改进为 88%,配以非常温和的盐脱除率的损失,得到可用于几种应用中的膜。

[0398] 单一添加剂的较差的性能

[0399] 就单一添加剂具有较差性能的添加剂而言,现再次参考表 II、IIA.2 和 IIA.3,某些添加剂和纳米粒子在单独使用时不提供明显的或显著的性能改进。但是,所述纳米粒子和添加剂的组合证明,当被结合到混杂的 TFC 膜中时,所提供的通量添加显著有用。

[0400] 如实施例 26 中所示,在 IFP 期间有机相与水相接触之前,将 0.05%浓度的 LTA 添加至基于 Isopar 的有机相可产生纳米复合材料的 TFC 膜,该膜具有 22.6GFD 的通量,这等于对照膜的通量,但是盐脱除率为 98.77%,低于对照膜的 99.68%。

[0401] 如实施例 29 中所示,将 0.09% $\text{Ca}(\text{f}_6\text{acac})_2$ 添加至基于 ISOPAR 的有机相中可产生 TFC 膜,其具有 24.8GFD 的通量,相比于不含添加剂的对照膜,其具有约 10%的通量增加,以及良好的 99.63%的盐脱除率。

[0402] 现参考实施例 19,在基于 ISOPAR 的有机相中由 LTA 和 Ca 添加剂制得的膜产生的纳米复合材料混杂 TFC 膜具有 34.4GFD 的通量,相对于不含添加剂的对照膜,其通量增加为 52%,其还有良好的 99.03%的盐脱除率。

[0403] 就具有较差的降低脱除率的添加剂而言,现参考表 II、HA.2 和 X,添加剂可与某些纳米粒子一起使用,这些纳米粒子自身具有可接受的通量增加,但是脱除率下降,由此可制得混杂的 TFC 膜,所述 TFC 膜可具有相同或相似的通量响应,但是相对于任一种单独的添加剂而言,其都具有改进的脱除率。

[0404] 单一添加剂的较差的脱除率特性

[0405] 现参考实施例 25,具有 0.05% LTA 添加剂在水相中的纳米复合材料 TFC 膜可产生 26.2GFD 的通量,相对于不含纳米粒子的对照膜,这是 10%的通量改进,以及 99.17%的盐脱除率,这低于对照膜 99.68%的脱除率。

[0406] 现参考实施例 129,具有 0.02% mhTMC 添加剂在有机相中的 TFC 膜可以产生 29.5GFD 的通量,相对于不含添加剂的对照膜,其具有 31%的通量改进,以及 99.24%的盐脱除率,这也低于对照膜的脱除率。

[0407] 现参考实施例 21,具有 LTA 和 mhTMC 添加剂的混杂的 TFC 膜可以产生 30.7GFD 的通量,得到 36%的更好的通量改进,也许更重要的是具有显著改进的 99.63%的盐脱除率,这非常接近于对照膜 99.68%的盐脱除率。

[0408] 部分 C

[0409] TMC 的浓度

[0410] 有机相 18 中所用 TMC 浓度的分析表明,可能需要最小的浓度来得到这里所描述的一种或多种添加剂的全面益处。如表 I-XII 中所示,TMC 浓度小于约 0.17%或 0.2% TMC、或大于约 0.5% TMC 时对很多种添加剂而言要获取有益的效果都不是最佳的。因此,优选的范围是约 0.15% - 约 0.6%,更优选 0.2% - 0.5%,最优选约 0.25% - 0.33%。

[0411] MPD 与 TMC 之比

[0412] MPD 与 TMC 之比在制备高通量、高脱除率、低结垢 TFC 膜中可以是另一个重要的因素,尤其是对这里所描述的添加剂和添加剂组合而言。与以上所描述的 TMC 浓度相关联地,MPD 与 TMC 之比的优选范围是小于约 35,更优选小于 25,甚至更优选小于约 15。最优选的

比为约 13。

[0413] 纳米管

[0414] 当纳米管 16 被包容在水相中时,其可优选包括表面活性剂,如烷基聚(环氧乙烷),聚(环氧乙烷)和聚(环氧丙烷)的共聚物(商业上称为泊洛沙姆 Poloxamer 或泊洛沙胺 Poloxamine),包含辛基葡糖苷或癸基麦芽苷的烷基聚葡萄糖甙,包括十六烷基醇或油烯醇的脂肪醇,椰油酰胺 MEA 或椰油酰胺 DEA,以帮助分散纳米管。这些表面活性剂也可以选择为协助排列纳米管 16 以特定的排列方式排列。对于所属领域技术人员而言,可以显而易见地使用其它非离子、阳离子、阴离子或两性离子的表面活性剂,以促进分散或排列纳米粒子。

[0415] 纳米粒子如管 16 可以是碳纳米管,可以由 FeC、二氧化钛、WS₂、MoS₂、氮化硼、硅、Cu、Bi、ZnO、GaN、In₂O₃、氧化钒或氧化镁制得。当使用碳纳米管 16 时,其可以是单壁的或更多壁的,并可以具有包含醇或羧酸基团衍生部分的官能化的表面。纳米管的长度可以是 100nm 至 50 微米,更优选 100nm-2 微米,且更优选 0.5 微米-2 微米。纳米管直径可以小于 50nm,优选小于 25nm,且更优选为 1-2nm。纳米管 16 可以是彻底漂洗的,或可以原样使用。当原样使用时,痕量杂质可以存在,其包括未反应的碳前体或其它相中的碳、氧化物、纳米管合成物如含钴的化合物,和其它杂质。纳米管 16 也可以是在使用前进行处理,使其更有益于在薄膜纳米复合材料膜中使用。例如激光切除或用强酸处理可被用于缩短纳米管的平均长度。诸如通过 Microfluidizer® 的超高压均化可用于破碎纳米粒子束,并缩短平均纳米粒子长度。

[0416] 在某些情形下,优选可以在膜内排列纳米管 16。例如在某些情形下,优选可以排列纳米管 16 垂直于浅层的膜表面。这可用于例如在这样的情形下:其中输送是穿过纳米管的内部进行,需要最小的纳米管长度来使输送的阻力最小。这可以通过采用结合至少一些、优选多个纳米管 16 的每个纳米管的磁催化物来实现。在此情形下,可以在界面聚合期间使用磁场,由此捕获纳米管 16 在此构造中。以相似的方式,表面活性剂也可用于排列纳米管 16,尤其是在水相中使用。合适的表面活性剂包括烷基聚(环氧乙烷)、聚(环氧乙烷)和聚(环氧丙烷)的共聚物(商业上称为泊洛沙姆或泊洛沙胺)、包含辛基葡糖苷或癸基麦芽苷的烷基聚葡萄糖甙、包括十六烷基醇或油烯醇的脂肪醇、椰油酰胺 MEA 或椰油酰胺 DEA。也可以使用其它非离子、阳离子阴离子或两性离子的表面活性剂,以促进分散或排列纳米粒子。

[0417] 在其它情况下,优选的排列可以在膜 10 的面内。这使得能够使用更长的纳米管 16,以赋予薄膜纳米复合材料膜 10 改进的机械性能。为了完成此目的,可以施加剪切力至涂布液,例如通过狭缝涂布方法来涂布胺或有机溶液,或通过浸渍涂布法。纳米管 16 可以通过该方法来排列,从水溶液中或有机溶液中。

[0418] 含纳米管 16 的纳米复合材料 TFC 膜 10 也可以具有惊人的生物杀灭活性。其表现在某些情形下暴露的纳米管 16 可以刺破或切割微生物的细胞壁,导致细胞死亡。以此方法,膜表面可表现出抗菌活性。

[0419] 制备 4.0wt% 的 MPD、4.5wt% 的 TEACSA 和 0.06wt% 的 SLS 在 DI 水中的水溶液。还制备 Isopar G 溶液,其具有 0.3wt% 的 TMC 和 0.1% 的碳纳米管 16(0.5-2 微米长的单壁),并声波处理 60 分钟。如上所述地制备膜。然后将膜在 95°C 下干燥 6 分钟。性能见实

施例 44 中所示。

[0420]

	平均通量 (gfd)	平均脱除率 (%)
对照	22.1 (2.5)	99.66 (0.11)
0.1%的碳纳米管	28.5 (1.8)	99.64 (0.08)

[0421] 部分 D: 表 I-XII, 施例 1-172

[0422]

实施 例号	MPD	TMC	MPD/TMC 比	水相NP	AQ NP	ORG添加剂	通量%改进	通量	脱除率
I. 对照膜(无添加剂)									
1	4% MPD	0.30% TMC	13.3					22.6 GFD	99.68%

[0423]

实施 例号	MPD	TMC	MPD/TMC 比	水相NP	AQ NP	ORG添加剂	通量%改进	通量	脱除率

[0424]

11. 具有LTA NP/碱土添加剂/mhTMC的混杂膜									
2	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.058% Sr(f6acac)2	63%	36.8 GFD	99.57%
3	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.1% LTA		0.116% Sr(f6acac)2	87%	42.3 GFD	98.44%
4	3% MPD	0.20% TMC	15.0	0.1% LTA		0.116% Sr(f6acac)2		40.7 GFD	99.20%
5	3% MPD	0.40% TMC	7.5	0.1% LTA		0.116% Sr(f6acac)2		39.3 GFD	99.12%
6	5% MPD	0.20% TMC	25.0	0.1% LTA		0.116% Sr(f6acac)2		40.3 GFD	99.41%
7	5% MPD	0.40% TMC	12.5	0.1% LTA		0.116% Sr(f6acac)2		31.3 GFD	99.27%
8	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.06% Sr(f6acac)2 0.02% mhTMC 组 2	88%	42.4 GFD	99.16%
9	4% MPD	0.30% TMC	13.3		0.05% LTA	0.058% Sr(f6acac)2	57%	35.5 GFD	99.48%
10	4% MPD	0.30% TMC	13.3		0.1% LTA	0.116% Sr(f6acac)2	77%	40 GFD	98.63%
11	3% MPD	0.40% TMC	7.5		0.1% LTA	0.116% Sr(f6acac)2		29.5 GFD	98.61%
12	5% MPD	0.40% TMC	12.5		0.1% LTA	0.116% Sr(f6acac)2		30.3 GFD	99.15%
13	4% MPD	0.30% TMC	13.3		0.05% LTA	0.06% Sr(f6acac)2 0.02% mhTMC 组 2	25%	28.2 GFD	98.81%
14	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.09% Ca(f6acac)2 0.02% mhTMC 组 2	69%	38.1 GFD	99.31%
15	4% MPD	0.30% TMC	13.3		0.05% LTA	0.09% Ca(f6acac)2 0.02% mhTMC 组 2	52%	34.4 GFD	95.11%
16	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.09% Ca(f6acac)2	1%	22.9 GFD	99.53%
17	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.44% Mg(f6acac)2	27%	28.7 GFD	99.71%
18	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.11% Ca(acac)2	2%	23.0 GFD	99.60%
19	4% MPD	0.30% TMC	13.3		0.05% LTA	0.09% Ca(f6acac)2	52%	34.4 GFD	99.02%
20	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.02% Be(acac)2	8%	24.3 GFD	99.50%

[0425]

	MPD	TMC						GFD	
IIA.1 具有LTA NP和mhTMC的									
21	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.02% mhTMC 组 2	36%	30.7 GFD	99.63%
22	4% MPD	0.30% TMC	13.3		0.05% LTA	0.02% mhTMC 组 2	14%	25.8 GFD	99.63%
IIA.2 仅具有LTA NP的									
23	2.75% MPD	0.09% TMC	30.6	0.05% LTA				30.2 GFD	99.46%
24	2.75% MPD	0.09% TMC	30.6	0.1% LTA				29.7 GFD	97.29%
25	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA			16%	26.2 GFD	99.17%
26	4% MPD	0.30% TMC	13.3		0.05% LTA		0%	22.6 GFD	98.77%
27	2.75% MPD	0.09% TMC	30.6		0.05% LTA			30.1 GFD	99.56%
28	2.75% MPD	0.09% TMC	30.6		0.1% LTA			28.5 GFD	99.62%
IIA.3 仅具有碱土添加剂的									
29	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.09% Ca(F6acac)2	10%	24.8 GFD	99.63%
30	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.058% Sr(f6acac)2	31%	29.7 GFD	99.57%
31	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.02% mhTMC 组 2	31%	29.5 GFD	99.24%
32	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.44% Mg(f6acac)2	24%	28.0 GFD	99.6%
33	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.11% Ca(acac)2	23%	27.9 GFD	99.56%
34	4% MPD	0.30% MC	13.3			0.048% Be(acac)2	29%	29.2 GFD	99.49%

[0426]

实施 例号	MPD	TMC	MPD/TMC 比	水相NP	ORG NP	ORG添加剂	通量%改进	通量	脱除率
III. 具有CuMOF NP & 碱土添加剂的混杂样本									

[0427]

35	4% MPD	0.30% TMC	13.3		0.05% Cu MOF	0.058% Sr(f6acac)2	51%	34.2 GFD	99.53%
III. A. 仅具有CuMOF NP的样本									
36	4% MPD	0.30% TMC	13.3		0.05% Cu MOF		8%	24.3 GFD	99.71%

[0428]

实施 例号	MPD	TMC	MPD/TMC 比	水相NP	ORG NP	ORG添加剂	通量%改进	通量	脱除率
IV. 具有SiO ₂ NP & 碱土添加剂的混杂样本									
37	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% SiO ₂		0.058% Sr(f6acac) ₂	62%	36.6 GFD	98.66%
IV. A 仅具有SiO ₂ NP的									
38	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% SiO ₂			-1%	22.3 GFD	99.57%

[0429]

实施 例号	MPD	TMC	MPD/TMC 比	水相NP	ORG NP	ORG添加剂	通量%改进	通量	脱除率
V. 具有沸石β-NP&碱土添加剂的混杂样本									
39	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% BETA		0.058% Sr(f6acac) ₂	33%	30 GFD	99.61%
V. A. 仅具有沸石β-NP的样本									
40	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% BETA			0%	22.7 GFD	99.51%

[0430]

实施 例号	MPD	TMC	MPD/TMC 比	水相NP	ORG NP	ORG添加剂	通量%改进	通量	脱除率
VI. 具有碳纳米管 & 碱土添加剂的混杂样本									
41	4% MPD	0.30% TMC	13.3		0.05% 纳米管	0.058% Sr(f6acac) ₂	72%	38.76 GFD	98.83%
42	4%	0.30%	13.3		0.05%	0.04% Ga(acac) ₃	39%	31.5	99.62%

[0431]

	MPD	TMC			纳米管			GFD	
43	4% MPD	0.30% TMC	13.3		0.05% 纳米管	0.06% mhTMC	62%	36.5 GFD	97.37%
VI. A. 仅具有碳纳米管的样本									
44	4% MPD	0.30% TMC	13.3		0.1% 纳米管		26%	28.5 GFD	99.64%

[0432]

实施 例号	MPD	TMC	MPD/TMC 比	水相NP	ORG NP	ORG添加剂	通量%增加	通量	脱除率
VII. 具有沸石FAU NP & 碱土添加剂的混杂样本									
45	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% FAU		0.058% Sr(f6acac) ₂	47%	33.2 GFD	99.42%

[0433]

实施 例号	MPD	TMC	MPD/TMC 比	水相NP	ORG NP	ORG添加剂	通量%增加	通量	脱除率
VIII. 具有LTA/添加剂/mhTMC的混杂膜									
46	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.04% Al(acac)3	56%	35.3 GFD	99.44%
47	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.1% LTA		0.08% Al(acac)3	63%	36.8 GFD	98.81%
48	3% MPD	0.20% TMC	15.0	0.1% LTA		0.08% Al(acac)3		48.6 GFD	98.37%
49	3% MPD	0.40% TMC	7.5	0.1% LTA		0.08% Al(acac)3		44.9 GFD	98.69%
50	5% MPD	0.40% TMC	12.5	0.1% LTA		0.08% Al(acac)3		35.5 GFD	99.13%
51	4% MPD	0.30% TMC	13.3		0.05% LTA	0.04% Al(acac)3	48%	33.4 GFD	99.54%
52	4% MPD	0.30% TMC	13.3		0.1% LTA	0.08% Al(acac)3	67%	37.7 GFD	99.32%
53	3% MPD	0.20% TMC	15.0		0.1% LTA	0.08% Al(acac)3		40.1 GFD	99.22%
54	3% MPD	0.40% TMC	7.5		0.1% LTA	0.08% Al(acac)3		41.6 GFD	98.61%

[0434]

	MPD	TMC			LTA			GFD	
55	5% MPD	0.20% TMC	25.0		0.1% LTA	0.08% Al(acac) ₃		37.2 GFD	99.30%
56	5% MPD	0.40% TMC	12.5		0.1% LTA	0.08% Al(acac) ₃		29.3 GFD	99.32%
57	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.04% Al(acac) ₃ 0.02% mhTMC 组 2	41%	31.8 GFD	99.51%
58	4% MPD	0.30% TMC	13.3		0.05% LTA	0.04% Al(acac) ₃ 0.02% mhTMC 组 2	35%	30.4 GFD	99.58%
59	4% MPD	0.30% TMC	13.3		0.1% LTA	0.08% Ga(acac) ₃	50%	33.8 GFD	99.54%
60	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.03% 磷酸三丁酯	19%	26.9 GFD	99.60%
61	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.03% 磷酸三丁酯	85%	41.7 GFD	99.27%
62	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.04% Pd(acac) ₂	4%	23.5 GFD	99.55%
63	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.07% Hf(acac) ₄	3%	23.3 GFD	99.44%
64	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.139% Nd(f6acac) ₃	2%	23.1 GFD	99.35%
65	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.029% Na(acac)	-1%	22.4 GFD	99.52%
66	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.06% Yb(acac) ₃	-4%	21.8 GFD	99.50%
67	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.06% Er(acac) ₃	9%	24.6 GFD	99.53%
68	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.03% Zn(acac) ₂	4%	23.4 GFD	99.56%
69	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.034% K(acac)	6%	24.0 GFD	99.66%
70	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.024% Li(acac)	4%	23.5 GFD	99.63%
71	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.107% Dy(acac) ₃	-9%	20.6 GFD	99.46%
72	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.113% Tb(acac) ₃	-4%	21.6 GFD	99.51%
73	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.1% Zr(acac) ₄	11%	25.0 GFD	99.51%

[0435]

74	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.087% Ni(acac) ₂	-4%	21.8 GFD	99.53%
75	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.111% Sm(acac) ₃	2%	23.0 GFD	99.60%
76	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.092% Mn(acac) ₃	21%	27.4 GFD	99.43%
77	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.093% Mn(acac) ₂	6%	24.0 GFD	99.61%
78	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.04% Fe(acac) ₃	31%	29.7 GFD	99.57%
79	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.05% Sn(bu) ₂ (acac) ₂	71%	38.7 GFD	98.87%
80	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.04% Cu(f6acac) ₂	41%	32.0 GFD	99.24%
81	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.04% Co(acac) ₃	12%	25.2 GFD	99.50%
82	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.09% Pr(f6acac) ₃	91%	43.3 GFD	96.38%
83	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.06% Zn(f6acac) ₂	16%	26.3 GFD	99.61%
84	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.04% Cr(acac) ₃	23%	27.8 GFD	99.60%
85	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.05% In(acac) ₃	16%	26.3 GFD	99.37%
86	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.05% V(acac) ₃	26%	28.4 GFD	99.54%
87	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.04% Sn(acac) ₂ Cl ₂	8%	24.5 GFD	99.61%
88	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.05% Ru(acac) ₃	24%	28.0 GFD	99.65%
89	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.038% MoO ₂ (acac) ₂	2%	23.0 GFD	99.51%
90	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.03% Cu(acac) ₂	9%	24.6 GFD	99.39%
91	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.03% Sn(t-bu) ₂ Cl ₂	5%	23.8 GFD	99.54%
92	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.04% Cd(acac) ₂	1%	22.9 GFD	99.58%
93	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% LTA		0.172% Y(f6acac) ₃	8%	24.4 GFD	97.28%

[0436]

	MPD	TMC						GFD	
--	-----	-----	--	--	--	--	--	-----	--

[0437]

实施 例号	MPD	TMC	MPD/TMC 比	水相NP	ORG NP	ORG添加剂	通量%改进	通量	脱除率
VIIIB. 仅具有添加剂的样本									
94	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.04% Al(acac) ₃	34%	30.2 GFD	99.38%
95	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.084% Fe(acac) ₃	90%	42.9 GFD	98.70%
96	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.1% Sn(bu) ₂ (acac) ₂	117%	49.1 GFD	97.81%
97	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.085% Cu(f6acac) ₂	83%	41.3 GFD	98.98%
98	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.086% Co(acac) ₃	47%	33.2 GFD	99.62%
99	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.18% Pr(f6acac) ₃	46%	33 GFD	99.28%
100	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.12% Zn(f6acac) ₂	44%	32.6 GFD	99.63%
101	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.086% Cr(acac) ₃	37%	31 GFD	99.64%
102	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.1% In(acac) ₃	38%	31.2 GFD	99.30%
103	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.1% V(acac) ₃	28%	28.9 GFD	99.60%
104	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.086% Sn(acac) ₂ Cl ₂	27%	28.8 GFD	99.46%
105	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.092% Ru(acac) ₃	23%	27.8 GFD	99.72%
106	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.076% MoO ₂ (acac) ₂	31%	29.5 GFD	99.53%
107	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.06% Cu(acac) ₂	19%	26.8 GFD	99.48%
108	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.065% Sn(t-bu) ₂ Cl ₂	17%	26.5 GFD	99.07%
109	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.072% Cd(acac) ₂	15%	26 GFD	99.70%

[0438]

	MPD	TMC					GFD		
110	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.077% Pd(acac) ₂	15%	25.9 GFD	99.66%
111	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.013% Hf(acac) ₄	12%	25.4 GFD	99.55%
112	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.13%Nd(f6acac) ₃	11%	25 GFD	99.60%
113	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.029% Na(acac)	11%	25 GFD	99.44%
114	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.11% Yb(acac) ₃	9%	24.6 GFD	99.52%
115	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.11% Er(acac) ₃	5%	23.7 GFD	99.62%
116	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.065% Zn(acac) ₂	4%	23.6 GFD	99.48%
117	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.034% K(acac)	0%	22.6 GFD	99.44%
118	4% MPD	0.30% TMC	13.3			0.024% Li(acac)	-1%	22.3 GFD	99.54%

[0439]

实施 例号	MPD	TMC	MPD/TMC 比	ORG NP	ORG添加剂	1小时的通量	47小时的通量	脱除率
IX. 结婚试验								
119	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.1% LTA		22.5 GFD	22.5 GFD	98.50%
120	4% MPD	0.30% TMC	13.3		0.08% Ga(acac) ₃	30.8 GFD	20.9 GFD	99.53%
121	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.1% LTA	0.08% Ga(acac) ₃	31.9 GFD	27.3 GFD	99.42%

[0440]

实施 例号	MPD	TMC	MPD/TMC 比	ORG添加剂	有机过滤的	通量	脱除率
X 具有mhTMC在TFC膜中的改进							
122	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0% mhTMC组1	否	24 GFD	99.70%

[0441]

123	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.0094% mhTMC 组 1	否	32.1 GFD	99.60%
124	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.028% mhTMC 组 1	否	39.7 GFD	98.60%
125	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.031% mhTMC 组 1	否	45.1 GFD	96.20%
126	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0% mhTMC 组 2	否	17.2 GFD	99.62%
127	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.005% mhTMC 组 2	否	20.5 GFD	99.54%
128	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.01% mhTMC 组 2	否	25.8 GFD	99.45%
129	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.02% mhTMC 组 2	否	29.5 GFD	99.24%
130	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.03% mhTMC 组 2	否	29.6 GFD	99.05%
131	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.04% mhTMC 组 2	否	30.8 GFD	98.18%
132	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.05% mhTMC 组 2	否	31.1 GFD	97.69%
133	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.06% mhTMC 组 2	否	31.2 GFD	98.07%
134	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.1% mhTMC 组 2	否	37.4 GFD	92.25%
135	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.03% mhTMC 组 2	是	26.4 GFD	99.56%
136	4% MPD	0.30% TMC	13.3	0.06% mhTMC 组 2	是	31.9 GFD	99.11%

[0442]

实施 例号	MPD	TMC	MPD/TMC 比	ORG NP	ORG添加剂	通量%增加	通量	脱除率
XI. TMC浓度对添加剂通量增加的影响								
137	4% MPD	0.30% TMC	13.33		0.1% Al(acac) ₃		31 GFD	99.05%
138	4% MPD	0.30% TMC	13.33		0.062% 磷酸三丁酯		31.8 GFD	99.37%
139	4%	0.30%	13.33		0.08% Ga(acac) ₃		32	99.64%

[0443]

	MPD	TMC				GFD	
140	4% MPD	0.30% TMC	13.33		0.116% Sr(f6aac)2	32.2 GFD	99.38%
141	3.2% MPD	0.17% TMC	18.82		0.1% Al(acac)3	76%	98.33%
142	3.2% MPD	0.30% TMC	10.67		0.1% Al(acac)3	80%	98.86%
143	4% MPD	0.17% TMC	23.53		0.1% Al(acac)3	29%	95.23%
144	4% MPD	0.30% TMC	13.33		0.1% Al(acac)3	102%	99.05%
145	2.5% MPD	0.09% TMC	27.78		0.062% 磷酸三丁酯	10%	99.32%
146	2.5% MPD	0.30% TMC	8.33		0.062% 磷酸三丁酯	48%	99.19%
147	2.5% MPD	0.50% TMC	5.00		0.062% 磷酸三丁酯	85%	98.92%
148	4% MPD	0.09% TMC	44.44		0.062% 磷酸三丁酯	-28%	91.64%
149	4% MPD	0.30% TMC	13.33		0.062% 磷酸三丁酯	44%	99.37%
150	4% MPD	0.50% TMC	8.00		0.062% 磷酸三丁酯	44%	99.00%
151	2.5% MPD	0.10% TMC	25.00		0.08% Ga(acac)3	20%	99.00%
152	2.5% MPD	0.20% TMC	12.50		0.08% Ga(acac)3	31%	99.11%
153	2.5% MPD	0.30% TMC	8.33		0.08% Ga(acac)3	42%	99.48%
154	2.5% MPD	0.40% TMC	6.25		0.08% Ga(acac)3	34%	99.32%
155	2.5% MPD	0.50% TMC	5.00		0.08% Ga(acac)3	23%	99.22%
156	4% MPD	0.10% TMC	40.00		0.08% Ga(acac)3	29%	24.05%
157	4% MPD	0.20% TMC	20.00		0.08% Ga(acac)3	34%	99.37%
158	4% MPD	0.30% TMC	13.33		0.08% Ga(acac)3	28%	99.64%

[0444]

159	4% MPD	0.40% TMC	10.00		0.08% Ga(acac) ₃	42%		99.50%
160	4% MPD	0.50% TMC	8.00		0.08% Ga(acac) ₃	57%		99.55%
161	2.5% MPD	0.09% TMC	27.78		0.116% Sr(f6acac) ₂	1%		99.25%
162	2.5% MPD	0.30% TMC	8.33		0.116% Sr(f6acac) ₂	53%		99.21%
163	2.5% MPD	0.50% TMC	5.00		0.116% Sr(f6acac) ₂	46%		99.11%
164	4% MPD	0.09% TMC	44.44		0.116% Sr(f6acac) ₂	13%		23.38%
165	4% MPD	0.30% TMC	13.33		0.116% Sr(f6acac) ₂	46%		99.38%
166	4% MPD	0.50% TMC	8.00		0.116% Sr(f6acac) ₂	34%		99.11%

[0445]

实施 例号	MPD	TMC	MPD/TMC 比	ORG NP	ORG添加剂	通量%增加	通量	脱除率
XII. TMC浓度对添加剂通量增加的影响								
167	6% MPD	0.20% TMC	30.00		0.05% Al(acac) ₃	55%	37.8 GFD	98.73%
168	6% MPD	0.30% TMC	20.00		0.05% Ga(acac) ₃	43%	34.8 GFD	98.43%
169	6% MPD	0.30% TMC	20.00		0.05% Fe(acac) ₃	41%	34.2 GFD	99.47%
170	6% MPD	0.30% TMC	20.00		0.08% Cr(acac) ₃	13%	27.5 GFD	98.21%
171	6% MPD	0.30% TMC	20.00		0.06% 三苯基膦	24%	30.1 GFD	99.51%
172	6% MPD	0.30% TMC	20.00		0.06% 三苯基膦	32%	32 GFD	97.45%

[0446] 部分 E. 用于实施例膜的制备和测试方法

[0447] 结垢实施例

[0448] 所用纳米粒子的描述

[0449] LTA:Linde A 型沸石, 购自 Nanoscape。直径 100nm, 冷冻干燥的。

[0450] SiO₂:Ludox 二氧化硅。

[0451] Cu MOF: 金属有机框架络合物, 由 Cu 和均苯三酸制备, 如 Stephen S. -Y. Chui 等人在 Science 283, 1148(1999) 的 "[Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n A Chemically Functionalizable Nanoporous Material" 中所描述的。

[0452] FAU:Linde Y 型沸石, 如 MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS Volume:59 Issue:1 Pages:13-28 Published: APR 18 2003, Holmberg BA, Wang HT, Norbeck JM, Yan YS.

[0453] Beta: 沸石 β, 如 MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Volume:25 Issue:1-3 Pages:59-74, 由 Cambior MA, Conma A, Valencia S 于 DEC 91998 出版。

[0454] 水相的纳米粒子. 实施例 2-8、16-18、20、21、23-25、37-40、45-50、57、60-93

[0455] 向纳米粒子的水分散体中加入在 DI 水中的 MPD、4.5wt% 的 TEACSA 和 0.06wt% 的 SLS。还制备具有 TMC 的 Isopar G 溶液, 并声波处理 10 分钟。向此溶液中加入溶解在芳族助溶剂(二甲苯或均三甲苯)中的分子添加剂的均匀溶液。助溶剂的最终浓度是 4 重量%, MPD、纳米粒子、TMC 和分子添加剂的浓度列在表中。

[0456] 将一片湿的聚砜载体平坦地置于干净的玻璃板上。然后将丙烯酸树脂的框体置于膜表面上, 留下用于界面聚合反应进行的区域。

[0457] 将如前制备的 MPD 水溶液 (50ml) 倾倒在框制的膜表面, 并停留 1 分钟。通过将所述框体倾斜而排干溶液, 直到没有溶液从所述框体滴落。

[0458] 取下框体, 并垂直放置 1 分钟。将所述膜在四个角用玻璃板夹住。用气刀完成干燥膜表面, 所述膜使用另一干净且干燥的丙烯酸树脂框体重新框制, 并水平保持 1 分钟。

[0459] 将有机溶液 (50mL) 倾倒在框制的膜表面, 并停留 2 分钟。通过将所述框体(垂直地)倾斜而排干溶液, 直到没有溶液从所述框体滴落。移开丙烯酸树脂框体, 并将所述膜垂直保持 1 分钟。然后将所述膜在 95°C 下干燥 6 分钟。

[0460] 有机相纳米粒子 实施例 9-13、15、19、22、26-28、35、36、41-44、51-56、58、59、119、121

[0461] 制备 MPD、4.5wt% 的 TEACSA 和 0.06wt% 的 SLS 在 DI 水中的溶液。还制备具有 TMC 和纳米粒子的 Isopar G 溶液, 并声波处理 30 分钟。向此溶液中加入溶解在芳族助溶剂(二甲苯或均三甲苯)中的分子添加剂的均匀溶液。助溶剂的最终浓度是 4 重量%, MPD、纳米粒子、TMC 和分子添加剂的浓度列在表中。

[0462] 将一片湿的聚砜载体平坦地置于干净的玻璃板上。然后将丙烯酸树脂的框体置于膜表面上, 留下用于界面聚合反应进行的区域。

[0463] 将如前制备的 MPD 水溶液 (50ml) 倾倒在框制的膜表面, 并停留 1 分钟。通过将所述框体倾斜而排干溶液, 直到没有溶液从所述框体滴落。

[0464] 取下框体, 并垂直放置 1 分钟然后将所述膜在四个角用玻璃板夹住。用气刀完成干燥膜表面。所述膜使用另一干净且干燥的丙烯酸树脂框体重新框制, 并水平保持 1 分钟。

[0465] 将有机溶液 (50mL) 倾倒在框制的膜表面, 并停留 2 分钟。通过将所述框体(垂直地)倾斜而排干溶液, 直到没有溶液从所述框体滴落。移开丙烯酸树脂框体, 并将所述膜垂直保持 1 分钟。然后将膜在 95°C 下干燥 6 分钟。

[0466] 不含纳米粒子的膜 实施例 14、29-34、94-118、120、126-136、137-166

[0467] 制备 MPD、4.5wt% 的 TEACSA 和 0.06wt% SLS 在 DI 水中的水溶液。还制备具有 TMC 的 Isopar G 溶液, 并声波处理 10 分钟。向此溶液中加入溶解在芳族助溶剂(二甲苯或均三甲苯)的分子添加剂均匀溶液。助溶剂的最终浓度是 4 重量%, MPD、纳米粒子、TMC 和分子添加剂的浓度列在表中。

[0468] 将一片湿的聚砜载体平坦地置于干净的玻璃板上。然后将丙烯酸树脂的框体置于膜表面上, 留下用于界面聚合反应进行的区域。

[0469] 将如前制备的 MPD 水溶液 (50ml) 倾倒在框制的膜表面, 并停留 1 分钟。通过将所

述框体倾斜而排干溶液,直到没有溶液从所述框体滴落。

[0470] 取下框体,并垂直放置 1 分钟。然后将所述膜在四个角用玻璃板夹住。用气刀来完成干燥膜表面。所述膜使用另一干净且干燥的丙烯酸树脂框体重新框制,并水平保持 1 分钟。

[0471] 将有机溶液 (50mL) 倾倒在框制的膜表面,并停留 2 分钟。通过将所述框体 (垂直地) 倾斜而排干溶液,直到没有溶液从所述框体滴落。移开丙烯酸树脂框体,并将所述膜垂直保持 1 分钟。然后将膜在 95°C 下干燥 6 分钟。

[0472] 此时可以计算通量相对于对照膜的改进百分数,对照膜采用相同浓度的 MPD 和 TMC 制得,但是不含纳米粒子或添加剂,以 GFD 的增加值除以对照膜的 GFD 得到。

[0473] 单水解 TMC 的膜的制备实施例 1、122-125

[0474] 制备 4.0wt% 的 MPD、4.5wt% 的 TEACSA 和 0.06wt% SLS 在 DI 水的水溶液。还制备具有 0.3wt% 的 TMC 的 Isopar G 溶液,并声波处理 10 分钟,其也含有如表中所标出的单水解 TMC。在使用前将 Isopar 溶液放置 1 小时。

[0475] 将一片湿的聚砜载体平坦地置于干净的玻璃板上。然后将丙烯酸树脂的框体置于膜表面上,留下用于界面聚合反应进行的区域。

[0476] 将如前制备的 MPD 水溶液 (50ml) 倾倒在框制的膜表面,并停留 1 分钟。通过将所述框体倾斜而排干溶液,直到没有溶液从所述框体滴落。

[0477] 取下框体,并垂直放置 1 分钟。然后将所述膜在四个角用玻璃板夹住。用气刀来完成干燥膜表面。所述膜使用另一干净且干燥的丙烯酸树脂框体重新框制,并水平保持 1 分钟。

[0478] 将有机溶液 (50mL) 倾倒在框制的膜表面,并停留 2 分钟。通过将所述框体 (垂直地) 倾斜而排干溶液,直到没有溶液从所述框体滴落。移开丙烯酸树脂框体,并将所述膜垂直保持 1 分钟。然后将所述膜在 95°C 下干燥 6 分钟。

[0479] 参见表 X。

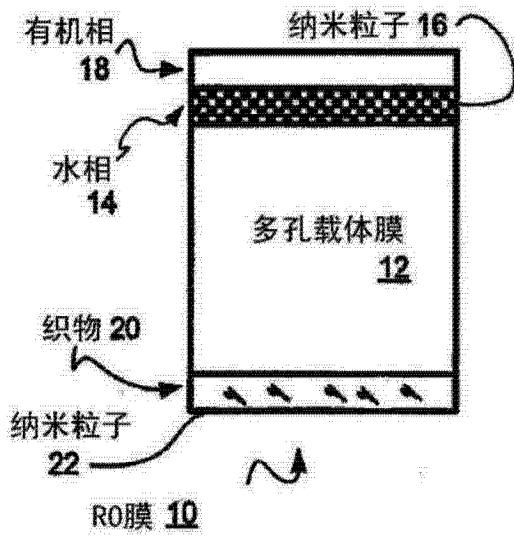


图 1

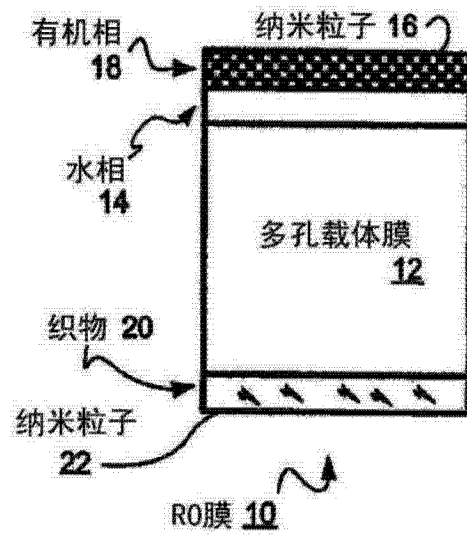


图 2

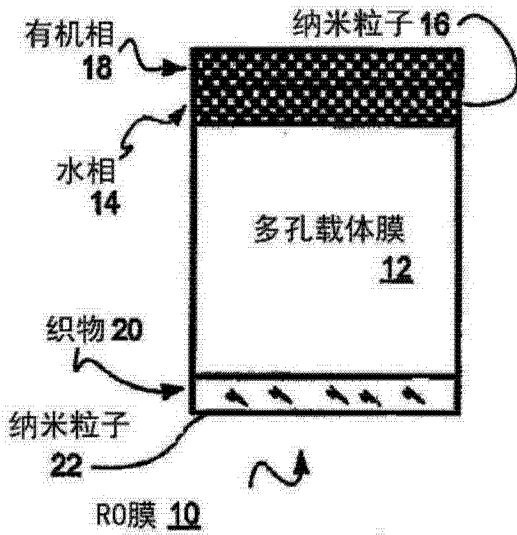


图 3

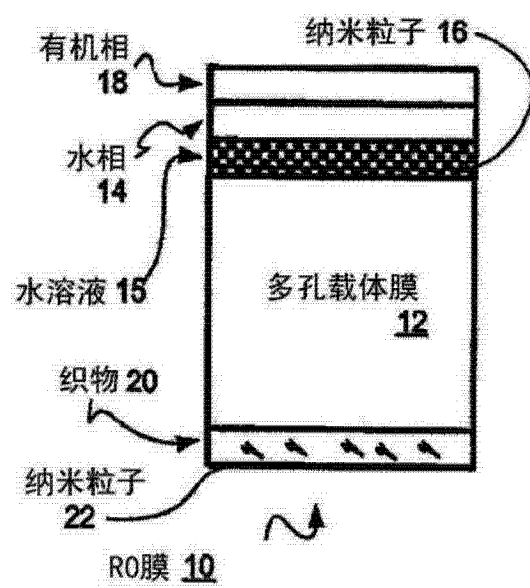


图 4

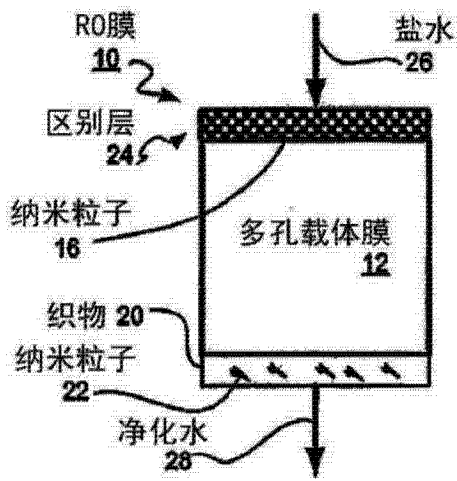


图 5

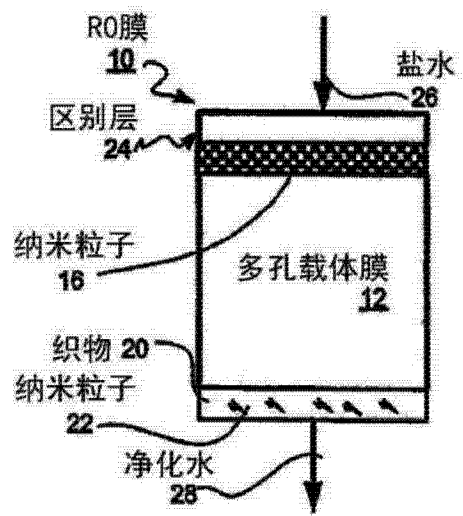


图 6

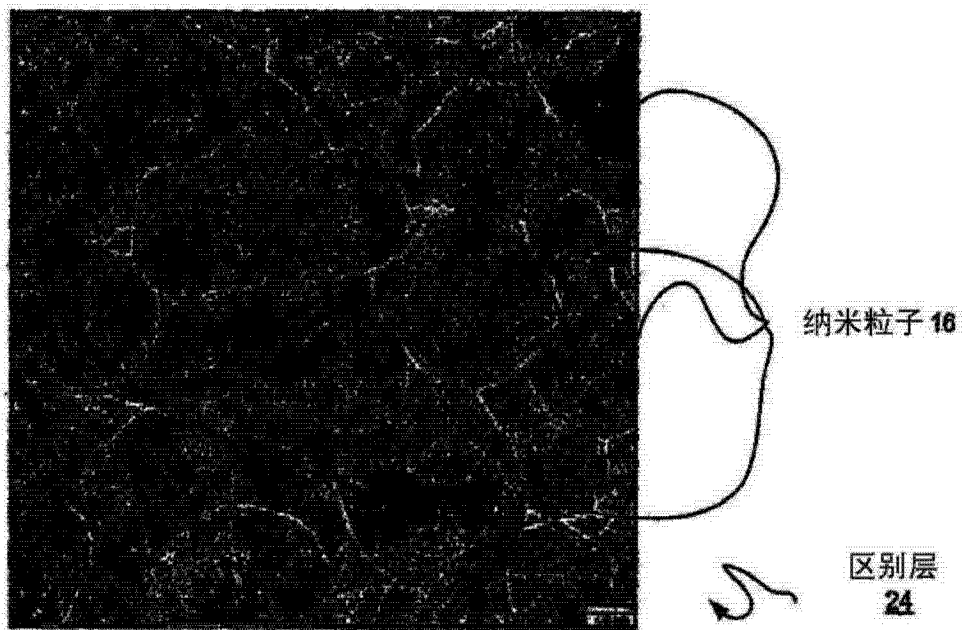


图 7

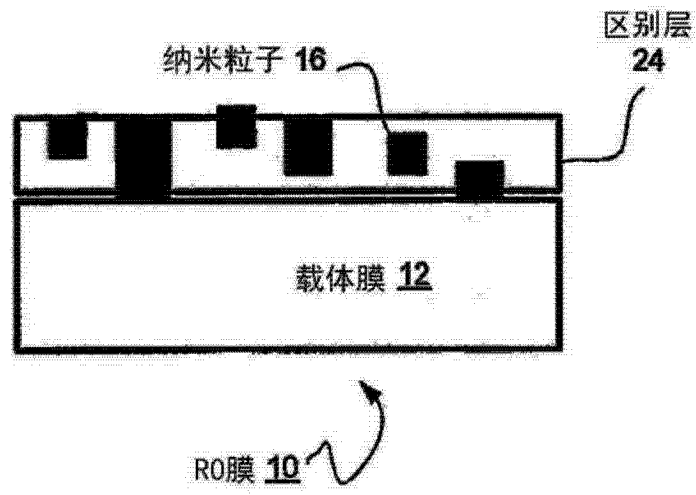


图 8

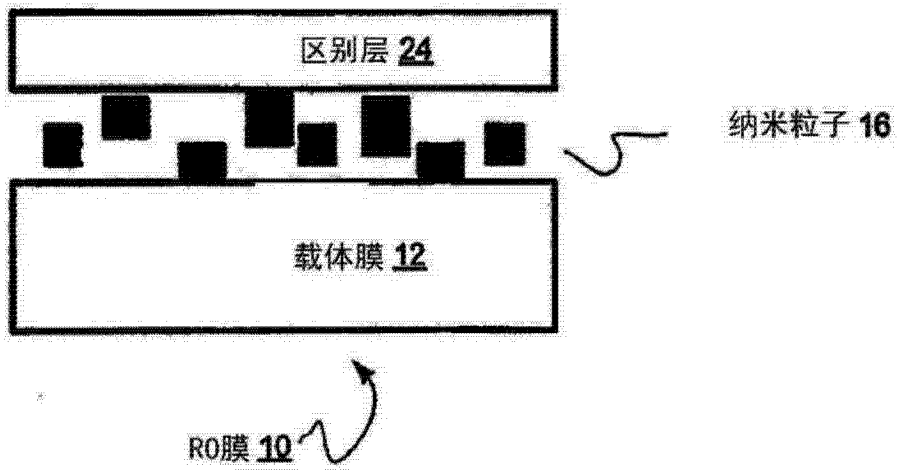


图 9

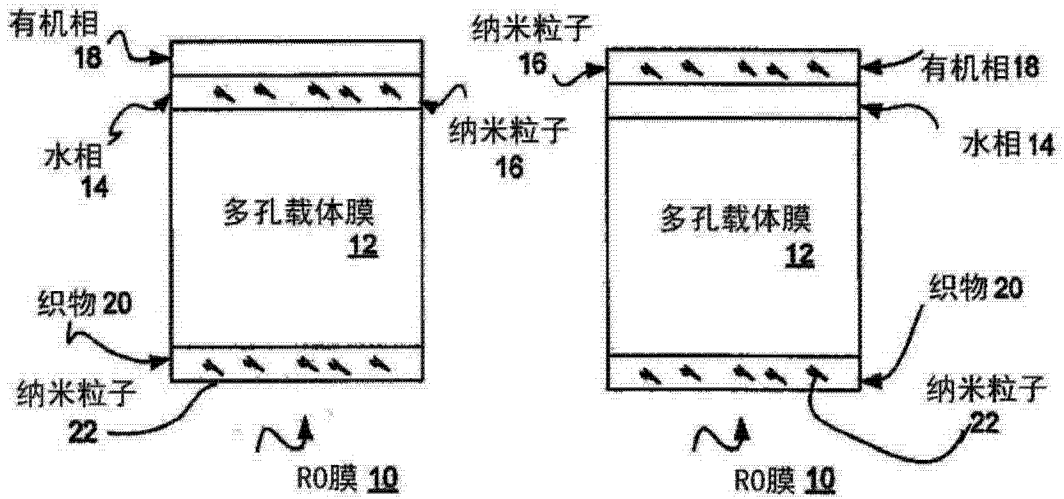


图10

图11

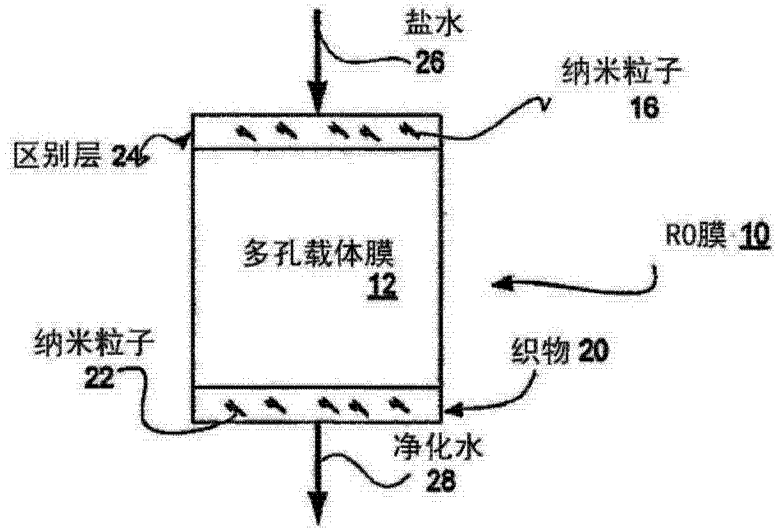


图12

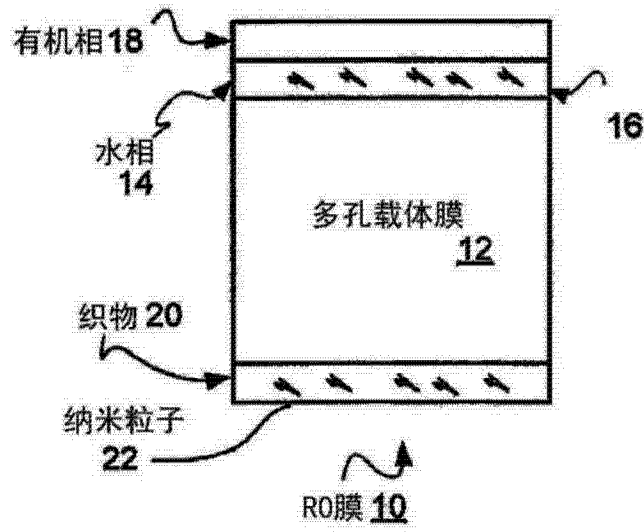


图 13

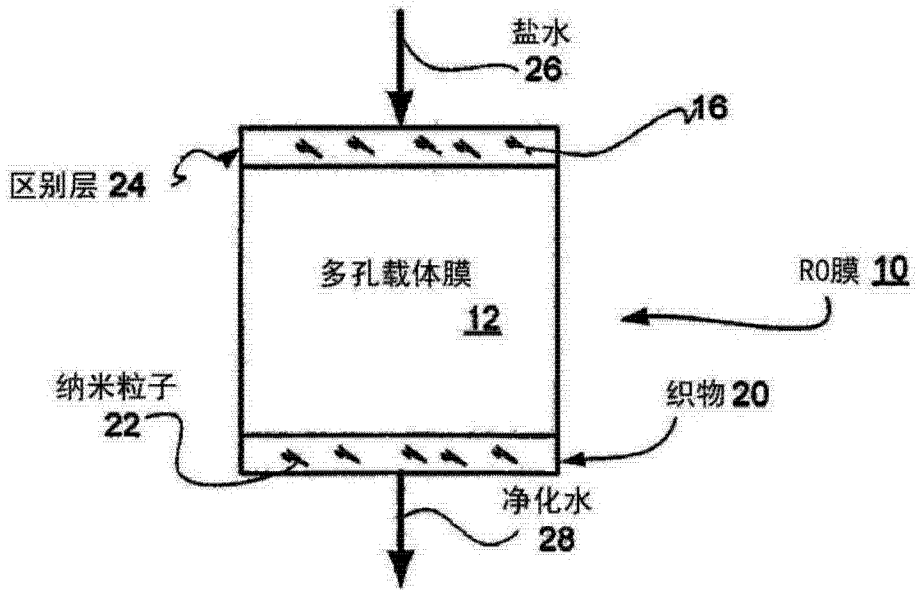


图 14

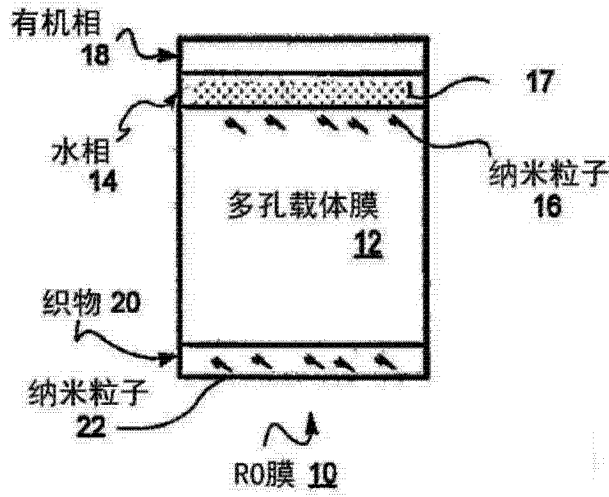


图 15

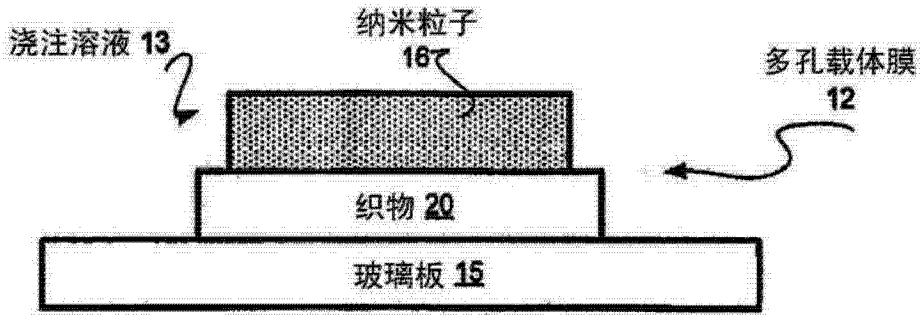


图 16

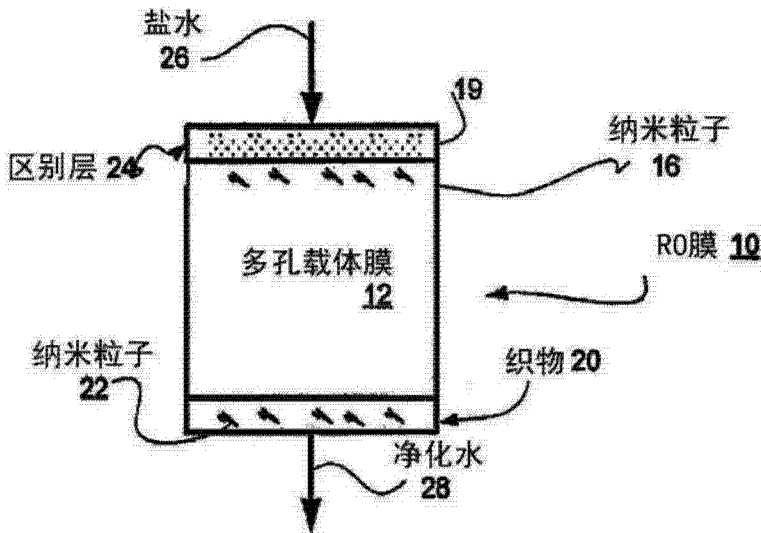


图 17

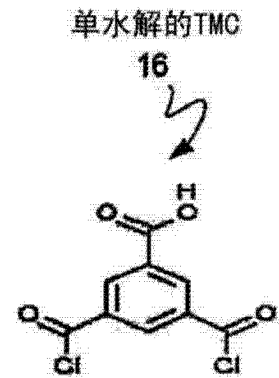


图 18

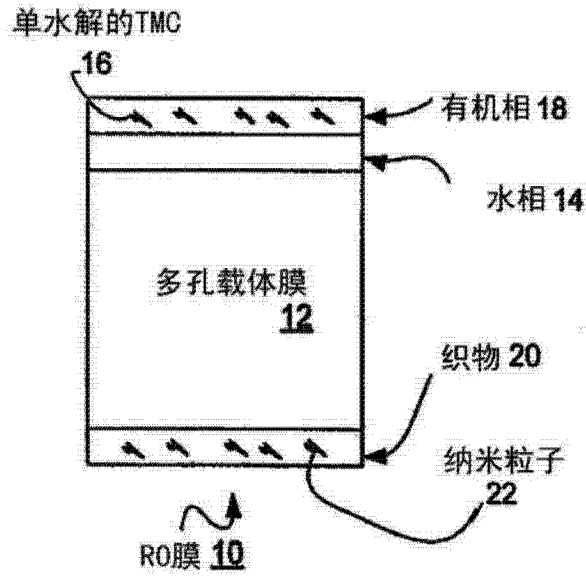


图 19

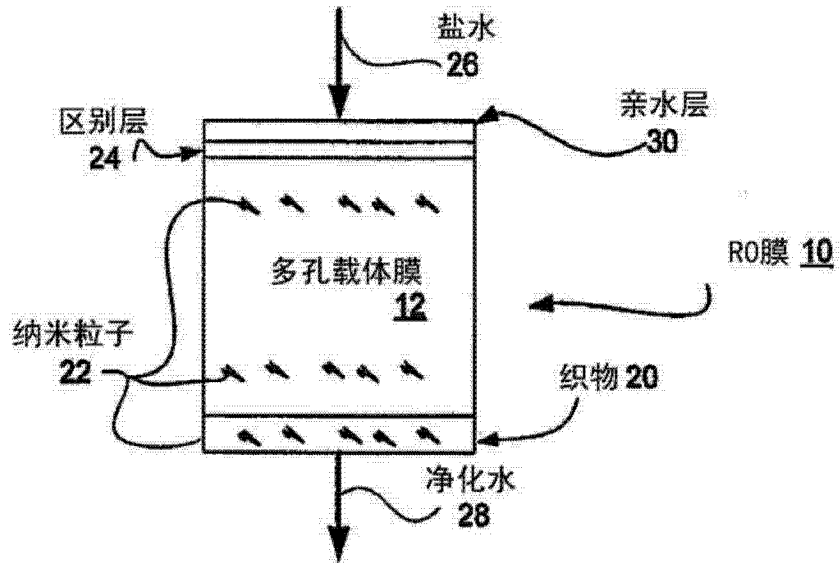


图 20

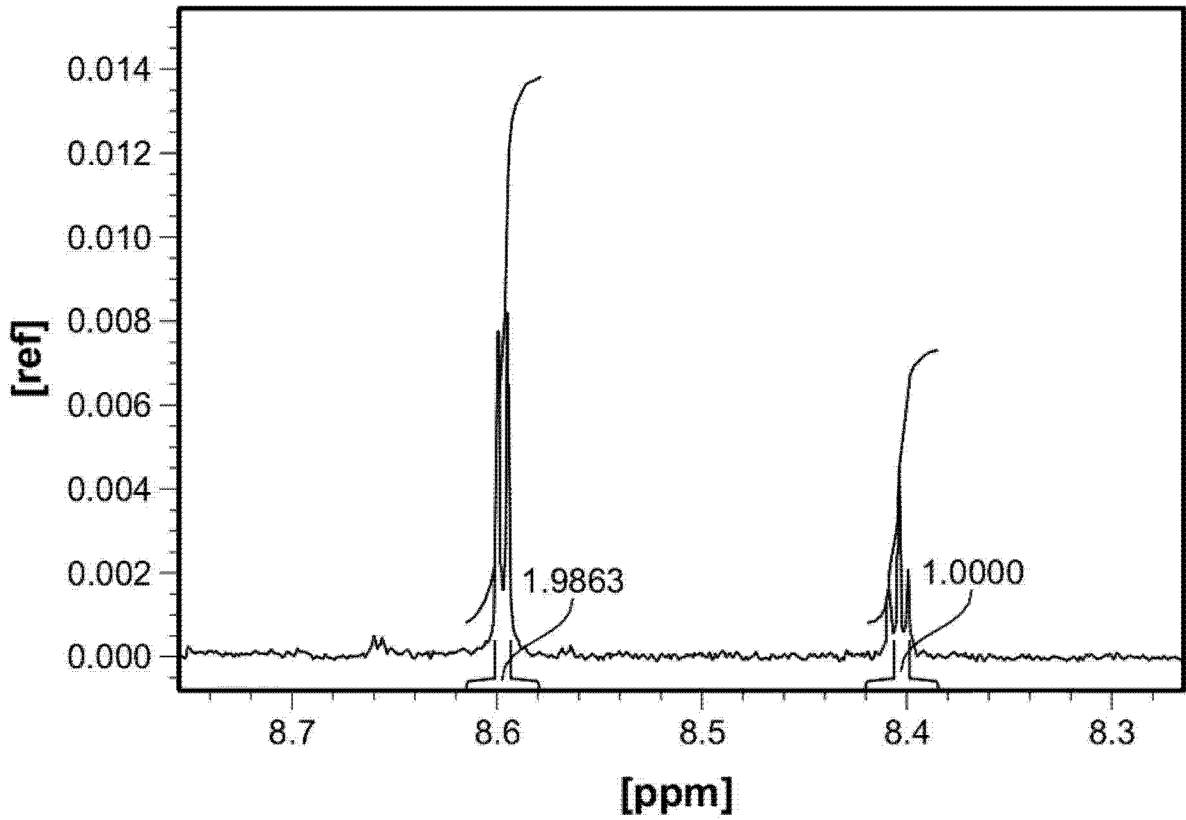


图 21

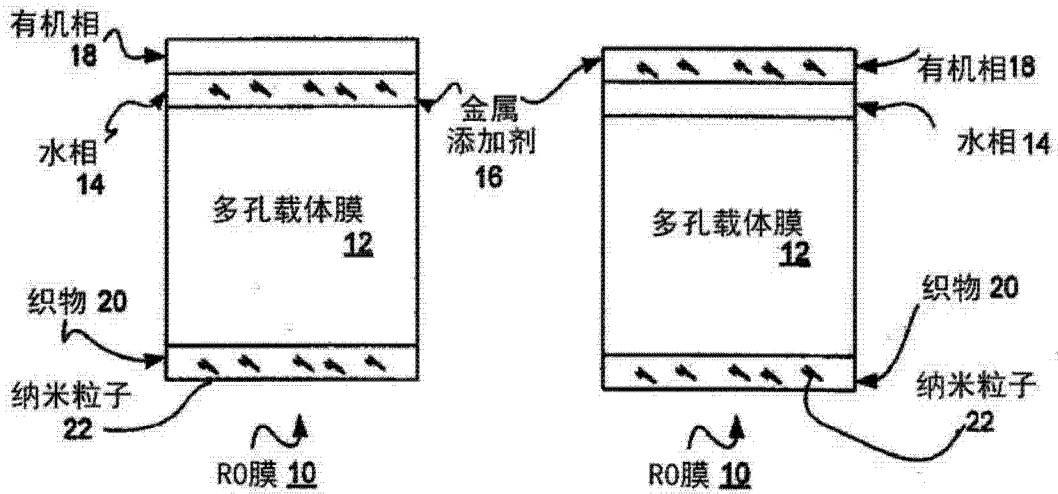


图 22

图 23

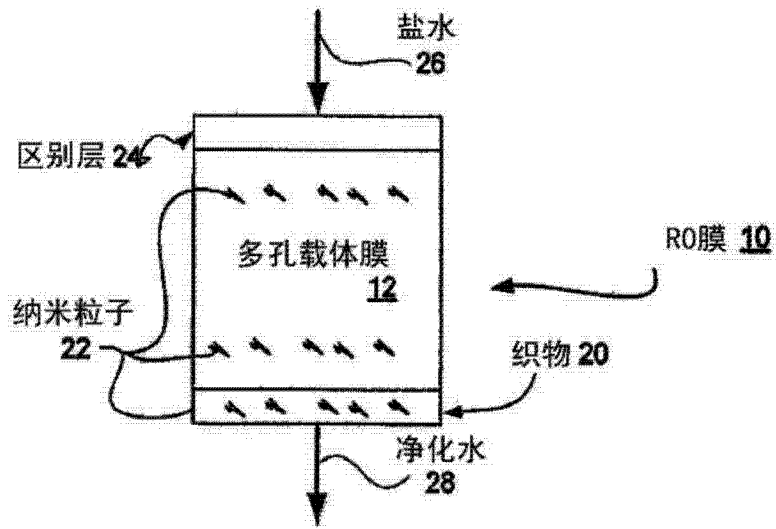


图 24

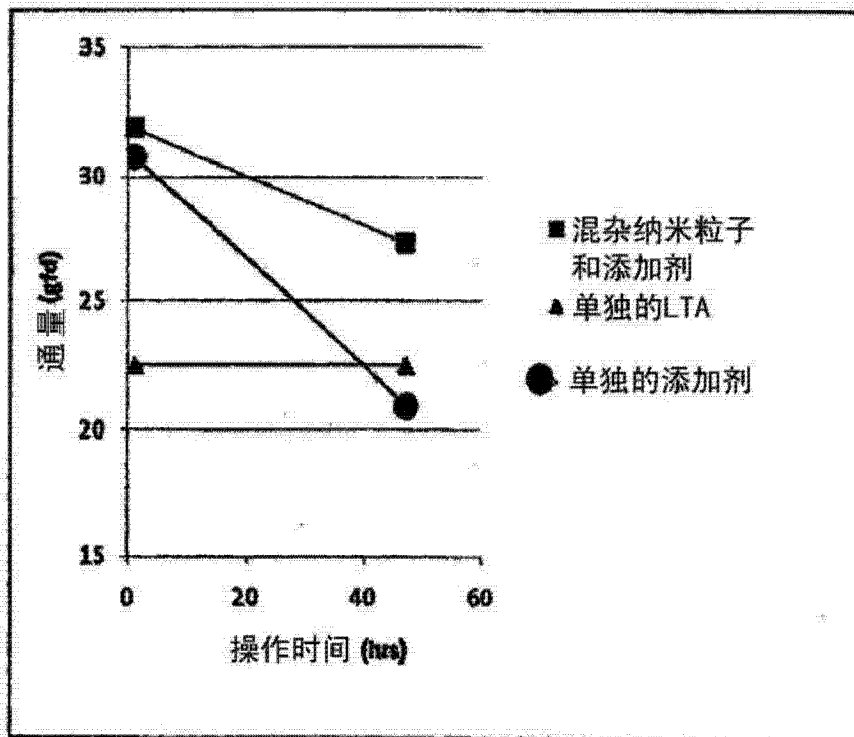


图 25

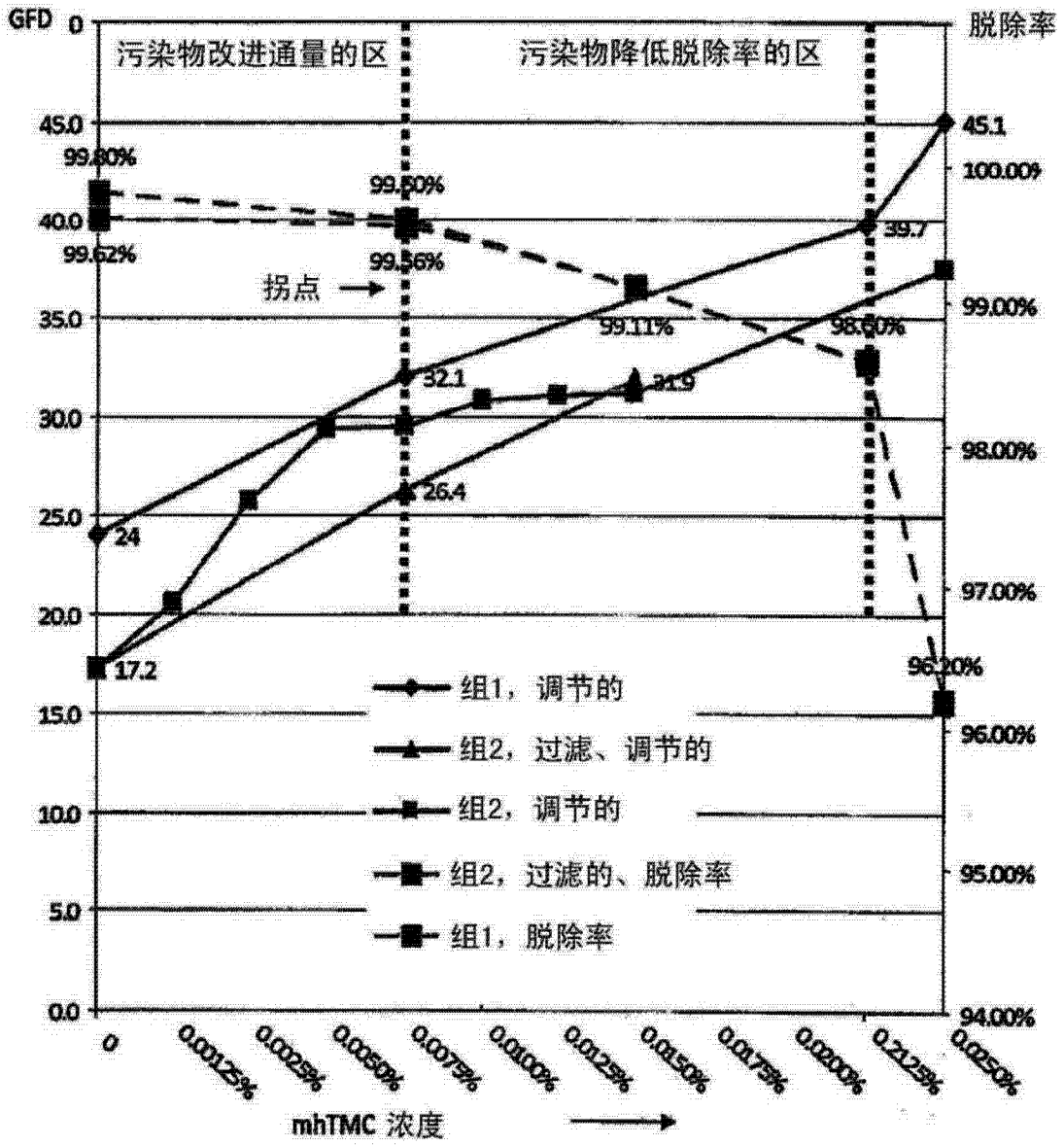


图 26