



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104028126 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201410207398. 6

C08F 220/36(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 05. 16

C08F 226/06(2006. 01)

(73) 专利权人 浙江大学

审查员 赵娇娇

地址 310027 浙江省杭州市浙大路 38 号

(72) 发明人 计艳丽 安全福 秘一芳 高从培

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务有限公司
33200

代理人 张法高

(51) Int. Cl.

B01D 71/82(2006. 01)

B01D 71/56(2006. 01)

B01D 69/02(2006. 01)

B01D 69/10(2006. 01)

B01D 67/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜的制备方法。首先,采用水相自由基聚合法制备磺酸型两性阳离子聚合物,再通过离子交联法制备磺酸型两性聚电解质纳米粒子,将其添加在制备聚酰胺膜的水相单体溶液中,通过界面聚合法得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜。利用纳米粒子良好的亲水性、耐污染性和独特的纳米孔洞结构,在保持聚酰胺膜对无机盐高选择性的同时,大大提高了膜的水渗透通量和耐污染性。在 25°C,0. 6MPa 的操作压力下,此纳滤膜对二价离子的截留率可高达 97%,对一价离子的截留率低于 25%,水通量一般高于 50L. m⁻². h⁻¹。因此,所制备的磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜具有高的分离选择性、水渗透性和耐污染性。

1. 一种磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜的制备方法, 其特征在于包括如下步骤:

1) 将 10 ~ 30 质量份的磺酸甜菜碱单体和 5 ~ 10 质量份的阳离子单体溶解于 50 ~ 200 质量份的水溶液中, 通入氮气, 加入 0.1 ~ 1 质量份的水溶性引发剂, 在 40 ~ 60°C 下聚合 6 ~ 12 小时, 用丙酮将聚合物沉淀, 多次洗涤后, 得到磺酸型两性阳离子聚合物, 真空干燥后备用;

2) 将 1 ~ 3 质量份的羧甲基纤维素钠和 0.5 ~ 2 质量份的磺酸型两性阳离子聚合物分别溶解于 100 ~ 500 质量份的酸性水溶液中, 再将磺酸型两性阳离子聚合物酸性水溶液滴加到羧甲基纤维素钠酸性水溶液中进行离子交联, 经沉淀, 多次去离子水洗涤, 于 40 ~ 60°C 干燥 8 ~ 16 小时, 得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子; 然后将 0.2 ~ 1 质量份的磺酸型两性聚电解质纳米粒子加入到 100 ~ 500 质量份的碱性水溶液中配成纳米粒子分散液;

3) 将多孔聚砜支撑膜在水相溶液中浸渍 1 ~ 3 分钟, 水相溶液中多元胺单体的浓度为 0.2 ~ 3 wt%, 磺酸型两性聚电解质纳米粒子的浓度为 0.02 ~ 0.3 wt%, NaOH 的浓度为 0.01 ~ 0.5 wt%, 取出并去除表面过量的水相溶液; 再浸入到含有浓度为 0.1 ~ 1 wt% 的多元酰氯单体的有机相溶液中, 界面聚合反应 0.5 ~ 2 分钟, 在 45 ~ 70°C 下固化 15 ~ 40 分钟, 经去离子水漂洗后, 得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜;

步骤 1) 中所述的磺酸甜菜碱单体为 3-[N, N-二甲基-[2-(2-甲基丙-2-烯酰氧基)乙基]铵]丙烷-1-磺酸内盐或 3-(4-乙烯基吡啶)丙烷-1-磺酸内盐;

步骤 1) 中所述的阳离子单体为甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵或甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于步骤 1) 中所述的水溶性引发剂为过硫酸钾和亚硫酸氢钠, 其质量比为 1:1。

3. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于步骤 2) 中所述的酸性水溶液为质量百分比浓度为 0.01 ~ 0.1% 的盐酸、醋酸或硫酸水溶液。

4. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于步骤 2) 中所述的碱性水溶液为质量百分比浓度为 0.1 ~ 0.5% 的氢氧化钠或氢氧化钾水溶液。

5. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于步骤 3) 中所述的多元胺单体为哌嗪、间苯二胺或 1, 3, 5-三氨基苯。

6. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于步骤 3) 中所述的多元酰氯单体为邻苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯、均苯三甲酰氯或联苯四甲酰氯。

磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳滤膜分离领域,尤其涉及一种磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜的制备方法。

背景技术

[0002] 膜分离技术具有效率高、能耗低、适用范围广的特点,已成为海水淡化和污水处理的有效手段。常见的膜分离技术包括微滤、超滤、纳滤、反渗透、渗透汽化和膜生物反应器等。其中,纳滤是介于超滤和反渗透之间的一种压力驱动膜分离过程,既可像反渗透一样分离不同价离子,又可以像超滤一样脱除分子量在 200 ~ 1000 Da 之间的有机物或胶体。尽管纳滤分离技术的研究历史并不长,但纳滤凭借其操作压力低、通量高、分离范围广、能耗低等优点,现已在海水淡化、饮用水制备、污水处理和特种分离等领域取得了广泛应用。

[0003] 目前,商品化纳滤膜主要是由界面聚合法制备的。一般是利用水相中多元胺和有机相中多元酰氯单体在两相界面处发生聚合反应,形成致密的聚酰胺皮层,例如美国 Film Tech 公司的 NF 系列,日本东丽公司的 SU、UTC 系列,日东电工的 NTR 系列以及国家海洋局杭州水处理中心开发的 NF-4040 聚酰胺纳滤膜等。虽然聚酰胺纳滤膜具有较高的盐截留率和水通量,但为了进一步降低纳滤分离过程的运行成本,提高膜的水通量和分离性能是纳滤膜发展的永恒主题。另外,随着操作时间的延长,聚酰胺膜易受到进料液中无机颗粒、有机物、胶体粒子、微生物等污染。为提高聚酰胺膜的分离选择性能、水渗透性和耐污染性,现有报道将一些具有亲水性和耐污染性的高分子材料(PVA、PEG)和无机纳米材料(沸石、纳米二氧化硅、碳纳米管)等原位引入聚酰胺膜内,通过调控膜的化学组成和结构,改善膜的分离选择性和耐污染性(Polymer, 2007, 48: 1165-1170; J. Membr. Sci., 2011, 367: 158-165; J. Membr. Sci., 2007, 294: 1-7; Desalination, 2008, 219: 48-56)。然而,就现有报道来看,这些改性材料仍存在改性效果不明显,纳米材料制造成本较高,在膜内易聚集,使膜产生缺陷等问题。因此,开发一些新型的改性材料,对于改善与提高聚酰胺纳滤膜的性能是十分必要的。

[0004] 带有相反电荷的聚电解质分子链通过静电力彼此结合在一起可形成一类新型的高分子纳米材料(J. Membr. Sci., 2009, 329: 175-182; J. Membr. Sci., 2009, 333: 68-78)。磺酸型两性聚电解质具有良好的亲水性和耐污染性,以其为原材料制得的聚电解质纳米粒子内部既含有离子对交联结构,又含有大量的磺酸甜菜碱基团。如将磺酸型两性聚电解质纳米粒子引入到聚酰胺膜中,不仅可以利用其良好的亲水性、耐污染性,还可凭借其独特的纳米结构,在保持良好分离选择性的同时大幅提高膜的水渗透性和耐污染性,使其能够更好地满足实际应用的需要。

发明内容

[0005] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂

化聚酰胺纳滤膜的制备方法。

[0006] 磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜的制备方法包括如下步骤：

[0007] 1) 将 10 ~ 30 质量份的磺酸甜菜碱单体和 5 ~ 10 质量份的阳离子单体溶解于 50 ~ 200 质量份的水溶液中, 通入氮气, 加入 0.1 ~ 1 质量份的水溶性引发剂, 在 40 ~ 60°C 下聚合 6 ~ 12 小时, 用丙酮将聚合物沉淀, 多次洗涤后, 得到磺酸型两性阳离子聚合物, 真空干燥后备用；

[0008] 2) 将 1 ~ 3 质量份的羧甲基纤维素钠和 0.5 ~ 2 质量份的磺酸型两性阳离子聚合物分别溶解于 100 ~ 500 质量份的酸性水溶液中, 再将磺酸型两性阳离子聚合物酸性水溶液滴加到羧甲基纤维素钠酸性水溶液中进行离子交联, 经沉淀, 多次去离子水洗涤, 于 40 ~ 60°C 干燥 8 ~ 16 小时, 得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子；然后将 0.2 ~ 1 质量份的磺酸型两性聚电解质纳米粒子加入到 100 ~ 500 质量份的碱性水溶液中配成纳米粒子分散液；

[0009] 3) 将多孔聚砜支撑膜在水相溶液中浸渍 1 ~ 3 分钟, 水相溶液中多元胺单体的浓度为 0.2 ~ 3 wt%, 磺酸型两性聚电解质纳米粒子的浓度为 0.02 ~ 0.3 wt%, NaOH 的浓度为 0.01 ~ 0.5 wt%, 取出并去除表面过量的水相溶液；再浸入到含有浓度为 0.1 ~ 1 wt% 的多元酰氯单体的有机相溶液中, 界面聚合反应 0.5 ~ 2 分钟, 在 45 ~ 70°C 下固化 15 ~ 40 分钟, 经去离子水漂洗后, 得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜。

[0010] 作为优选：

[0011] 步骤 1) 中所述的磺酸甜菜碱单体为 3-[N, N-二甲基-[2-(2-甲基丙-2-烯酰氧基)乙基]铵]丙烷-1-磺酸内盐或 3-(4-乙烯基吡啶)丙烷-1-磺酸内盐；步骤 1) 中所述的阳离子单体为甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵或甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵；步骤 1) 中所述的水溶性引发剂为过硫酸钾和亚硫酸氢钠, 其质量比为 1:1；步骤 2) 中所述的酸性水溶液为质量百分比浓度为 0.01 ~ 0.1% 的盐酸、醋酸或硫酸水溶液；步骤 2) 中所述的碱性水溶液为质量百分比浓度为 0.1 ~ 0.5% 的氢氧化钠或氢氧化钾水溶液；步骤 3) 中所述的多元胺单体为哌嗪、间苯二胺或 1, 3, 5-三氨基苯；步骤 3) 中所述的多元酰氯单体为邻苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯、均苯三甲酰氯或联苯四甲酰氯。

[0012] 所述的磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜可用于海水淡化、硬水软化、不同价态无机盐的分离和无机盐与有机物的分离领域。

[0013] 本发明一种磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜的分离性能测试方法如下：将纳滤膜置于本领域常规纳滤测试装置中, 测试前膜在 0.7 MPa 操作压力下预压 1 h, 然后在 25 °C 和 0.6 MPa 测试条件下, 对膜的水渗透通量(J)和物质的截留率(R)进行测试, 其计算公式如式为： $J=V/(A \cdot t)$ ； $R=1-C_p/C_f$ ；其中, V—料液透过膜的体积, A—膜的有效面积为 22.4 cm², t—运行时间, C_p—渗透液浓度, C_f—进料液浓度；通过测定电导率值, 得到无机盐溶液浓度。

[0014] 磺酸型两性聚电解质纳米粒子内含有大量的磺酸甜菜碱基团, 其具有良好的亲水性、耐污染性和独特的纳米孔洞结构, 将其添加到聚酰胺纳滤膜内, 可提高水分子在膜内的传输效率, 在保持高的分离选择性的同时膜具有高的水渗透性和耐污染性。本发明通过调整磺酸型两性阳离子聚合物及其纳米粒子的化学组成和结构、界面聚合成膜条件, 制备一

系列磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜。此种纳滤膜对二价盐 Na_2SO_4 的截留率可高达 97%，而对一价盐 NaCl 的截留率低于 25%；同时，膜具有较高的水渗透通量（一般高于 $50 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ），在分离过程中表现出良好的耐污染性能。

[0015] 附图说明：

[0016] 图 1 是本发明所述磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜表面形貌图；

[0017] 图 2 是本发明所述磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜的稳定性（测试条件：在 25°C ， 0.6 MPa 压力下，对 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液进行测试）。

具体实施方式

[0018] 磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜的制备方法包括如下步骤：

[0019] 1) 将 10 ~ 30 质量份的磺酸甜菜碱单体和 5 ~ 10 质量份的阳离子单体溶解于 50 ~ 200 质量份的水溶液中，通入氮气，加入 0.1 ~ 1 质量份的水溶性引发剂，在 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 下聚合 6 ~ 12 小时，用丙酮将聚合物沉淀，多次洗涤后，得到磺酸型两性阳离子聚合物，真空干燥后备用；

[0020] 2) 将 1 ~ 3 质量份的羧甲基纤维素钠和 0.5 ~ 2 质量份的磺酸型两性阳离子聚合物分别溶解于 100 ~ 500 质量份的酸性水溶液中，再将磺酸型两性阳离子聚合物酸性水溶液滴加到羧甲基纤维素钠酸性水溶液中进行离子交联，经沉淀，多次去离子水洗涤，于 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 干燥 8 ~ 16 小时，得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子；然后将 0.2 ~ 1 质量份的磺酸型两性聚电解质纳米粒子加入到 100 ~ 500 质量份的碱性水溶液中配成纳米粒子分散液；

[0021] 3) 将多孔聚砜支撑膜在水相溶液中浸渍 1 ~ 3 分钟，水相溶液中多元胺单体的浓度为 0.2 ~ 3 wt%，磺酸型两性聚电解质纳米粒子的浓度为 0.02 ~ 0.3 wt%， NaOH 的浓度为 0.01 ~ 0.5 wt%，取出并去除表面过量的水相溶液；再浸入到含有浓度为 0.1 ~ 1 wt% 的多元酰氯单体的有机相溶液中，界面聚合反应 0.5 ~ 2 分钟，在 $45 \sim 70^\circ\text{C}$ 下固化 15 ~ 40 分钟，经去离子水漂洗后，得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜。

[0022] 步骤 1) 中所述的磺酸甜菜碱单体为 3-[N,N-二甲基-[2-(2-甲基丙-2-烯酰氧基)乙基]铵]丙烷-1-磺酸内盐或 3-(4-乙烯基吡啶)丙烷-1-磺酸内盐；步骤 1) 中所述的阳离子单体为甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵或甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵；步骤 1) 中所述的水溶性引发剂为过硫酸钾和亚硫酸氢钠，其质量比为 1:1；步骤 2) 中所述的酸性水溶液为质量百分比浓度为 0.01 ~ 0.1% 的盐酸、醋酸或硫酸水溶液；步骤 2) 中所述的碱性水溶液为质量百分比浓度为 0.1 ~ 0.5% 的氢氧化钠或氢氧化钾水溶液；步骤 3) 中所述的多元胺单体为哌嗪、间苯二胺或 1,3,5-三氨基苯中的一种；步骤 3) 中所述的多元酰氯单体为邻苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯、均苯三甲酰氯或联苯四甲酰氯。

[0023] 实施例 1：

[0024] 将 10 g 3-[N,N-二甲基-[2-(2-甲基丙-2-烯酰氧基)乙基]铵]丙烷-1-磺酸内盐和 5 g 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵溶解于 50 g 的水溶液中，通入氮气，加入 0.1 g 过硫酸钾和亚硫酸氢钠（质量比为 1:1），在 40°C 聚合 12 小时，用丙酮沉淀，多次洗涤，真空干燥后，得到磺酸型两性阳离子聚合物；将 1 g 的羧甲基纤维素钠和 0.5 g 的磺酸型两性

阳离子聚合物分别溶解于 100 g 的 0.01wt% 的盐酸水溶液中,再将磺酸型两性阳离子聚合物酸性水溶液滴加到羧甲基纤维素钠酸性水溶液中进行离子交联,经沉淀,多次去离子水洗涤,于 40 °C 干燥 16 小时,得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子;然后将上述 0.2 g 的纳米粒子加入到 100g 浓度为 0.1wt% 的氢氧化钠水溶液中配成纳米粒子分散液;将多孔聚砜支撑膜在水相溶液中浸渍 1 分钟,水相溶液中哌嗪的浓度为 0.2 wt%,磺酸型两性聚电解质纳米粒子的浓度为 0.02 wt%,氢氧化钠的浓度为 0.01 wt%,取出并去除表面过量的水相溶液;再浸入到含有浓度为 0.1 wt% 的均苯三甲酰氯的正己烷溶液中,界面聚合反应 0.5 分钟,在 45°C 固化 40 分钟,经去离子水漂洗后,得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜。

[0025] 磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜在 25°C,0.6MPa 压力下,对于 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 和 Na_2SO_4 溶液的分离结果为:对 NaCl 的截留率为 26.5%,水通量为 $49.7\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$;对 Na_2SO_4 的截留率为 94.5%,水通量为 $48.5\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

[0026] 实施例 2:

[0027] 将 30 g 3-[N,N-二甲基-[2-(2-甲基丙-2-烯酰氧基)乙基]铵]丙烷-1-磺酸内盐和 10 g 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵溶解于 200 g 的水溶液中,通入氮气,加入 1 g 过硫酸钾和亚硫酸氢钠(质量比为 1:1),在 60°C 聚合 6 小时,用丙酮沉淀,多次洗涤,真空干燥后,得到磺酸型两性阳离子聚合物;将 3 g 的羧甲基纤维素钠和 2 g 的磺酸型两性阳离子聚合物分别溶解于 500 g 的 0.1wt% 的盐酸水溶液中,再将磺酸型两性阳离子聚合物酸性水溶液滴加到羧甲基纤维素钠酸性水溶液中进行离子交联,经沉淀,多次去离子水洗涤,于 60 °C 干燥 8 小时,得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子;然后将上述 1 g 的纳米粒子加入到 500g 浓度为 0.5wt% 的氢氧化钠水溶液中配成纳米粒子分散液;将多孔聚砜支撑膜在水相溶液中浸渍 3 分钟,水相溶液中哌嗪的浓度为 3 wt%,磺酸型两性聚电解质纳米粒子的浓度为 0.3 wt%,氢氧化钠的浓度为 0.5 wt%,取出并去除表面过量的水相溶液;再浸入到含有浓度为 1 wt% 的均苯三甲酰氯的正己烷溶液中,界面聚合反应 2 分钟,在 70°C 固化 15 分钟,经去离子水漂洗后,得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜。

[0028] 磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜在 25°C,0.6MPa 压力下,对于 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 和 Na_2SO_4 溶液的分离结果为:对 NaCl 的截留率为 22.5%,水通量为 $53.2\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$;对 Na_2SO_4 的截留率为 95.8%,水通量为 $51.7\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

[0029] 实施例 3:

[0030] 将 20 g 3-[N,N-二甲基-[2-(2-甲基丙-2-烯酰氧基)乙基]铵]丙烷-1-磺酸内盐和 8 g 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵溶解于 100 g 的水溶液中,通入氮气,加入 0.5 g 过硫酸钾和亚硫酸氢钠(质量比为 1:1),在 50°C 聚合 8 小时,用丙酮沉淀,多次洗涤,真空干燥后,得到磺酸型两性阳离子聚合物;将 2 g 的羧甲基纤维素钠和 1 g 的磺酸型两性阳离子聚合物分别溶解于 250 g 的 0.05wt% 的盐酸水溶液中,再将磺酸型两性阳离子聚合物酸性水溶液滴加到羧甲基纤维素钠酸性水溶液中进行离子交联,经沉淀,多次去离子水洗涤,于 50 °C 干燥 12 小时,得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子;然后将上述 0.5 g 的纳米粒子加入到 250g 浓度为 0.25wt% 的氢氧化钠水溶液中配成纳米粒子分散液;将多孔聚砜支撑膜在水相溶液中浸渍 2 分钟,水相溶液中哌嗪的浓度为 1 wt%,磺酸型两性聚电解质纳米粒子的浓度为 0.1 wt%,氢氧化钠的浓度为 0.25 wt%,取出并去除表面过量的水相溶液;再浸

入到含有浓度为 0.5 wt% 的均苯三甲酰氯的正己烷溶液中,界面聚合反应 1 分钟,在 60°C 固化 20 分钟,经去离子水漂洗后,得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜。

[0031] 对比例 1

[0032] 参照实施例 3 步骤,未经制备磺酸型两性聚电解质纳米粒子,直接以哌嗪和均苯三甲酰氯为原料(添加比例参照实施例 3)制备聚酰胺纳滤膜。

[0033] 对比例 2

[0034] 参照实施例 3 步骤,以羧甲基纤维素钠代替磺酸型两性聚电解质纳米粒子添加到聚酰胺膜制备过程中(添加比例参照实施例 3),制备聚酰胺纳滤膜。

[0035] 对比例 3

[0036] 参照实施例 3 步骤,以聚乙烯醇(PVA-1788)代替磺酸型两性聚电解质纳米粒子添加到聚酰胺膜制备过程中(添加比例参照实施例 3),制备聚酰胺纳滤膜。

[0037] 表 1 实施例 3,对比例 1—3 制备的聚酰胺膜的分离性能比较

[0038]

	Na ₂ SO ₄ 截留率 (%)	水通量 (L.m ⁻² .h ⁻¹)	NaCl 截留率 (%)	水通量 (L.m ⁻² .h ⁻¹)
实施例 3	96.8	53.7	25.6	55.6
对比例 1	94.5	29.5	38.7	32.1
对比例 2	92.5	34.2	26.5	36.8
对比例 3	95.6	36.5	28.5	38.5

[0039] 表 1 结果表明,4 种方法均可制得聚酰胺纳滤膜,但其对二价、一价盐的截留率和水通量有较大的差别,原因在于用于制备聚酰胺膜的添加物质的微观结构和亲水性不同造成的。

[0040] 对比例 1 中,未添加其它改性材料,其聚酰胺膜由环烷烃和芳香烃的刚性交联结构组成,此膜较致密;对比例 2 中,添加羧甲基纤维素钠为改性材料,其聚酰胺膜内引入柔性好的高分子材料,使膜的致密性有所降低,水通量升高;对比例 3 中,添加聚乙烯醇(PVA-1788)为改性材料,此聚合物含有羟基,既可参与界面聚合反应,使膜致密性不受影响,又可增强膜的亲水性,提高膜的水通量。

[0041] 实施例 3 中,以磺酸型两性聚电解质纳米粒子为改性材料,此纳米粒子中含有大量的磺酸甜菜碱基团,具有良好的亲水性和耐污染性,同时利用其自身独特的纳米结构,将其引入到聚酰胺膜中,不仅可以提高膜的水渗透通量,还可以提高膜的耐污染性;同时,由于纳米粒子分散性良好,可以保证膜的致密性不受影响,具有高的选择分离性。因此,以磺酸型两性聚电解质纳米粒子为改性材料,制备的聚酰胺纳滤膜具有高的分离选择性、水渗透性和耐污染性。

[0042] 实施例 4:

[0043] 将 20 g 3-[N,N-二甲基-[2-(2-甲基丙-2-烯酰氧基)乙基]铵]乙烷-1-磺酸内盐和 8 g 丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵溶解于 100 g 的水溶液中,通入氮气,加入 0.5 g

过硫酸钾和亚硫酸氢钠(质量比为 1:1), 在 50℃ 聚合 8 小时, 用丙酮沉淀, 多次洗涤, 真空干燥后, 得到磺酸型两性阳离子聚合物; 将 2 g 的羧甲基纤维素钠和 1 g 的磺酸型两性阳离子聚合物分别溶解于 250 g 的 0.05wt% 的盐酸水溶液中, 再将磺酸型两性阳离子聚合物酸性水溶液滴加到羧甲基纤维素钠酸性水溶液中进行离子交联, 经沉淀, 多次去离子水洗涤, 于 50 °C 干燥 12 小时, 得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子; 然后将上述 0.5 g 的纳米粒子加入到 250g 浓度为 0.25wt% 的氢氧化钠水溶液中配成纳米粒子分散液; 将多孔聚砜支撑膜在水相溶液中浸渍 2 分钟, 水相溶液中哌嗪的浓度为 1 wt%, 磺酸型两性聚电解质纳米粒子的浓度为 0.1 wt%, 氢氧化钠的浓度为 0.25 wt%, 取出并去除表面过量的水相溶液; 再浸入到含有浓度为 0.5 wt% 的均苯三甲酰氯的正己烷溶液中, 界面聚合反应 1 分钟, 在 60℃ 固化 20 分钟, 经去离子水漂洗后, 得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜。

[0044] 磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜在 25℃, 0.6MPa 压力下, 对于 1g. L⁻¹ 的 NaCl 和 Na₂SO₄ 溶液的分离结果为: 对 NaCl 的截留率为 23.6%, 水通量为 54.3L. m⁻². h⁻¹; 对 Na₂SO₄ 的截留率为 95.4%, 水通量为 52.7L. m⁻². h⁻¹。

[0045] 实施例 5:

[0046] 将 10 g 3-(4-乙烯基吡啶) 丙烷-1-磺酸内盐和 10 g 丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵溶解于 150 g 的水溶液中, 通入氮气, 加入 0.25 g 过硫酸钾和亚硫酸氢钠(质量比为 1:1), 在 50℃ 聚合 8 小时, 用丙酮沉淀, 多次洗涤, 真空干燥后, 得到磺酸型两性阳离子聚合物; 将 2 g 的羧甲基纤维素钠和 1 g 的磺酸型两性阳离子聚合物分别溶解于 250 g 的 0.05wt% 的盐酸水溶液中, 再将磺酸型两性阳离子聚合物酸性水溶液滴加到羧甲基纤维素钠酸性水溶液中进行离子交联, 经沉淀, 多次去离子水洗涤, 于 50 °C 干燥 12 小时, 得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子; 然后将上述 0.5 g 的纳米粒子加入到 250g 浓度为 0.25wt% 的氢氧化钠水溶液中配成纳米粒子分散液; 将多孔聚砜支撑膜在水相溶液中浸渍 2 分钟, 水相溶液中哌嗪的浓度为 1 wt%, 磺酸型两性聚电解质纳米粒子的浓度为 0.1 wt%, 氢氧化钠的浓度为 0.25 wt%, 取出并去除表面过量的水相溶液; 再浸入到含有浓度为 0.5 wt% 的均苯三甲酰氯的正己烷溶液中, 界面聚合反应 1 分钟, 在 60℃ 固化 20 分钟, 经去离子水漂洗后, 得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜。

[0047] 磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜在 25℃, 0.6MPa 压力下, 对于 1g. L⁻¹ 的 NaCl 和 Na₂SO₄ 溶液的分离结果为: 对 NaCl 的截留率为 21.5%, 水通量为 52.1L. m⁻². h⁻¹; 对 Na₂SO₄ 的截留率为 94.8%, 水通量为 50.7L. m⁻². h⁻¹。

[0048] 实施例 6:

[0049] 将 10 g 3-[N,N-二甲基-[2-(2-甲基丙-2-烯酰氧基) 乙基] 铵] 丙烷-1-磺酸内盐和 10 g 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵溶解于 150 g 的水溶液中, 通入氮气, 加入 0.25 g 过硫酸钾和亚硫酸氢钠(质量比为 1:1), 在 50℃ 聚合 8 小时, 用丙酮沉淀, 多次洗涤, 真空干燥后, 得到磺酸型两性阳离子聚合物; 将 2 g 的羧甲基纤维素钠和 1 g 的磺酸型两性阳离子聚合物分别溶解于 250 g 的 0.05wt% 的盐酸水溶液中, 再将磺酸型两性阳离子聚合物酸性水溶液滴加到羧甲基纤维素钠酸性水溶液中进行离子交联, 经沉淀, 多次去离子水洗涤, 于 50 °C 干燥 12 小时, 得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子; 然后将上述 0.5 g 的纳米粒子加入到 250g 浓度为 0.25wt% 的氢氧化钾水溶液中配成纳米粒子分散液; 将多孔聚砜支撑膜在水相溶液中浸渍 2 分钟, 水相溶液中间苯二胺的浓度为 1 wt%, 磺酸型两性聚电

解质纳米粒子的浓度为 0.1 wt%，氢氧化钠的浓度为 0.25 wt%，取出并去除表面过量的水相溶液；再浸入到含有浓度为 0.5 wt% 的联苯二甲酰氯的正己烷溶液中，界面聚合反应 1 分钟，在 60℃ 固化 20 分钟，经去离子水漂洗后，得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜。

[0050] 磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜在 25℃, 0.6MPa 压力下, 对于 1g·L⁻¹ 的 NaCl 和 Na₂SO₄ 溶液的分离结果为: 对 NaCl 的截留率为 23.6%, 水通量为 51.2L·m⁻²·h⁻¹; 对 Na₂SO₄ 的截留率为 95.7%, 水通量为 49.6L·m⁻²·h⁻¹。

[0051] 实施例 7:

[0052] 将 20 g 3-[N, N-二甲基-[2-(2-甲基丙-2-烯酰氧基)乙基]铵]丙烷-1-磺酸内盐和 8 g 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵溶解于 100 g 的水溶液中, 通入氮气, 加入 0.5 g 过硫酸钾和亚硫酸氢钠(质量比为 1:1), 在 50℃ 聚合 8 小时, 用丙酮沉淀, 多次洗涤, 真空干燥后, 得到磺酸型两性阳离子聚合物; 将 2 g 的羧甲基纤维素钠和 1 g 的磺酸型两性阳离子聚合物分别溶解于 250 g 的 0.05wt% 的盐酸水溶液中, 再将磺酸型两性阳离子聚合物酸性水溶液滴加到羧甲基纤维素钠酸性水溶液中进行离子交联, 经沉淀, 多次去离子水洗涤, 于 50℃ 干燥 12 小时, 得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子; 然后将上述 0.5 g 的纳米粒子加入到 250g 浓度为 0.25wt% 的氢氧化钾水溶液中配成纳米粒子分散液; 将多孔聚砜支撑膜在水相溶液中浸渍 2 分钟, 水相溶液中 1, 3, 5-三氨基苯的浓度为 1 wt%, 磺酸型两性聚电解质纳米粒子的浓度为 0.1 wt%, 氢氧化钠的浓度为 0.25 wt%, 取出并去除表面过量的水相溶液; 再浸入到含有浓度为 0.5 wt% 的邻苯二甲酰氯的庚烷溶液中, 界面聚合反应 1 分钟, 在 60℃ 固化 20 分钟, 经去离子水漂洗后, 得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜。

[0053] 磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜在 25℃, 0.6MPa 压力下, 对于 1g·L⁻¹ 的 NaCl 和 Na₂SO₄ 溶液的分离结果为: 对 NaCl 的截留率为 22.7%, 水通量为 52.6L·m⁻²·h⁻¹; 对 Na₂SO₄ 的截留率为 96.3%, 水通量为 50.6L·m⁻²·h⁻¹。

[0054] 实施例 8:

[0055] 将 20 g 3-[N, N-二甲基-[2-(2-甲基丙-2-烯酰氧基)乙基]铵]丙烷-1-磺酸内盐和 8 g 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵溶解于 100 g 的水溶液中, 通入氮气, 加入 0.5 g 过硫酸钾和亚硫酸氢钠(质量比为 1:1), 在 50℃ 聚合 8 小时, 用丙酮沉淀, 多次洗涤, 真空干燥后, 得到磺酸型两性阳离子聚合物; 将 2 g 的羧甲基纤维素钠和 1 g 的磺酸型两性阳离子聚合物分别溶解于 250 g 的 0.05wt% 的醋酸水溶液中, 再将磺酸型两性阳离子聚合物酸性水溶液滴加到羧甲基纤维素钠酸性水溶液中进行离子交联, 经沉淀, 多次去离子水洗涤, 于 50℃ 干燥 12 小时, 得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子; 然后将上述 0.5 g 的纳米粒子加入到 250g 浓度为 0.25wt% 的氢氧化钠水溶液中配成纳米粒子分散液; 将多孔聚砜支撑膜在水相溶液中浸渍 2 分钟, 水相溶液中 1, 3, 5-三氨基苯的浓度为 0.3wt%, 磺酸型两性聚电解质纳米粒子的浓度为 0.1 wt%, 氢氧化钠的浓度为 0.25 wt%, 取出并去除表面过量的水相溶液; 再浸入到含有浓度为 0.2 wt% 的邻苯二甲酰氯的环己烷溶液中, 界面聚合反应 1 分钟, 在 50℃ 固化 30 分钟, 经去离子水漂洗后, 得到磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜。

[0056] 磺酸型两性聚电解质纳米粒子杂化聚酰胺纳滤膜在 25℃, 0.6MPa 压力下, 对于

1g·L⁻¹的 NaCl 和 Na₂SO₄溶液的分离结果为 :对 NaCl 的截留率为 23.4%,水通量为 55.2L·m⁻²·h⁻¹;对 Na₂SO₄的截留率为 96.8%,水通量为 53.6L·m⁻²·h⁻¹。

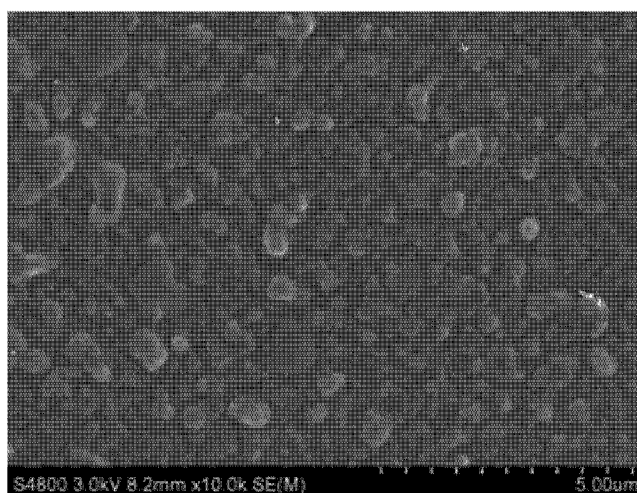


图 1

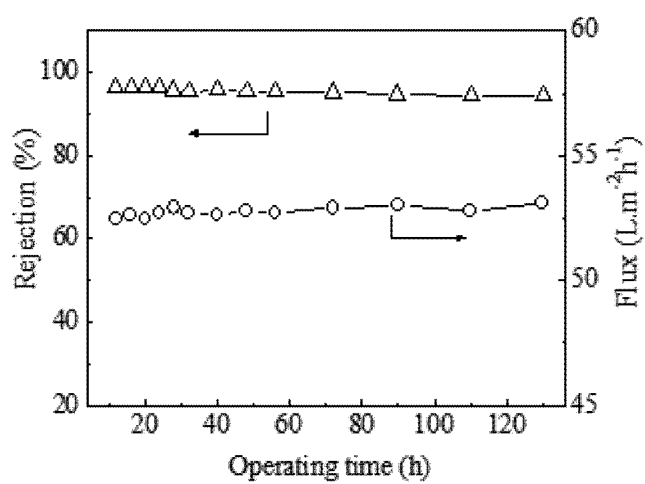


图 2