



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I669152 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：104136017

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 02 日

(51)Int. Cl.：

B01D61/14 (2006.01)**B01D61/36 (2006.01)****B01D69/00 (2006.01)****B01D71/34 (2006.01)****C08J5/18 (2006.01)****C08J9/00 (2006.01)****C08F14/22 (2006.01)**

(30)優先權：2014/11/03

歐洲專利局

14191465.5

(71)申請人：美商 3M 新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國(72)發明人：黃 全 HUANG, QUAN (DE)；舒斯特 奧立佛 SCHUSTER, OLIVER (DE)；楊
奉 DUONG, PHUNG (DE)；安索吉 沃夫甘 ANSORGE, WOLFGANG (DE)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

TW 201414537A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：12 共 44 頁

(54)名稱

微孔性聚偏二氟乙烯平面膜及其製造方法

MICROPOROUS POLYVINYLDENE FLUORIDE FLAT MEMBRANE AND PRODUCING METHOD THEREOF

(57)摘要

本發明揭示一種由偏二氟乙烯聚合物製成的疏水性平面膜，其具有一壁、第一表面、及第二表面。該膜在其第一表面上有具有開孔之網路結構、在其第二表面上有其中形成孔之連續皮層、及相鄰於第二表面之皮層之具有跨越壁厚之均向孔結構的支撐層，其中該支撐層延伸超過壁厚之至少 80%，及其中該支撐層之孔具有小於 1 微米之平均直徑。該偏二氟乙烯聚合物之重量平均分子量 M_W 在 300,000 至 500,000 道耳頓之範圍內，及聚合度分布性 M_W/M_N 大於 5.5。

第二表面之皮層中的孔在皮層平面具有封閉周界，及其最長軸方向延伸對其最短軸方向延伸的平均比例最大為 5。第一表面與第二表面中的孔之定向為實際上均向分布。該膜之孔隙度在 50 至 90 體積百分比之範圍內，及壁厚在 50 至 300 微米之範圍內。該膜之最大分開孔徑 d_{max} 在 0.05 至 1.5 微米之範圍內。

Hydrophobic flat membrane made from a vinylidene fluoride polymer with a wall, a first surface, and a second surface. The membrane has on its first surface a network structure with open pores and on its second surface a continuous skin in which pores are formed, and adjacent to the skin of the second surface a supporting layer with an isotropic pore structure across the wall thickness, wherein the supporting layer extends over at least 80% of the wall thickness and wherein the pores of the supporting layer have an average diameter of less than 1 μm . The weight average of the molecular weight M_W of the vinylidene fluoride

polymer lies in the range from 300,000 to 500,000 daltons, and the polydispersivity M_W/M_N is greater than 5.5.

The pores in the skin of the second surface have a closed perimeter in the plane of the skin and an average ratio of the extension in the direction of the longest axis thereof to the extension in the direction of the shortest axis thereof of at most 5. The pores in the first surface and second surface have an essentially isotropic distribution of their orientation. The porosity of the membrane lies in the range from 50 to 90 vol. % and the wall thickness in the range from 50 to 300 μm . The membrane has a maximum separating pore diameter d_{max} in the range from 0.05 to 1.5 μm .

膜蒸餾處理鹽水時，其使用疏水性膜對液相(即鹽水)形成屏障。然而，該膜對氣相(即水蒸氣)為可滲透性且水蒸氣可滲透該膜之孔。此方法之驅動力為蒸氣分壓梯度，其通常因該膜兩側之溫度差而產生。一般而言，欲處理的鹽水被加熱及沿疏水性膜之一側引導。該膜之另一側保持在較低溫而得到所需的溫差。該方法可以在膜之滲透側造成滲透通過該膜之水分子冷凝之方式實行。然而，該方法亦可以將滲透的水分子以蒸氣形式送離且在分別的冷凝器中冷凝之方式實行。

【0004】用於膜蒸餾(MD)之膜的選擇性質因此基於液態水之保留性及自由水分子(即水蒸氣)之同步滲透力。在該應用中，欲處理的水完全不滲透膜，或者僅為不顯著程度及充滿孔，為重要的。為了防止欲處理的水通過膜而僅允許水蒸氣或水分子通過，膜孔維持充滿空氣為必要的。在此情形，欲處理水所在膜側上的液態靜壓必須比滲透壓力(即水開始滲透通過膜之壓力)低。

【0005】尤其是用於膜蒸餾領域之膜係由疏水性聚合物製造，如聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、或聚丙烯(PP)。此型膜聚合物的優異之處為同時具有高溫安定性及良好的化學抗性，其對於以酸及鹼液清潔這些膜為特別需要。同時該膜必須對膜蒸餾有高壓安定性。

【0006】US-A-6 146 747 號專利關於由於添加親水性聚合物(尤其是如聚乙烯基吡咯啉酮)而為親水性之PVDF膜。在一具體實施例中，US-A-6 146 747 號專利之膜具有跨越壁厚之至少 80%而延伸的均向結構。US-A-6

146 747 號專利所揭示的膜之孔在膜第一表面最小且在膜第二表面最大。內側之均向區域有 10 微米範圍之相當大的孔，且具有纖維狀網路結構。該膜之製造係從調節成稍微高於室溫之溶液進行，其中以無法溶解 PVDF 之非溶劑浸沒而引發凝聚。該方法因此基於非溶劑誘發相分離。

【0007】EP-0 734 759 B1 號專利揭示由 PVDF 製成的膜，其係使用熱誘發液-液相分離之膜形成方法製造。該膜顯示具有在沿其縱軸延伸之多個彼此分開的位置連接的纖維或纖維狀束之纖維狀結構。EP-0 734 759 B1 號專利之膜可使水通過，且依照其實施例，具有至多 300 毫升/(分鐘·米²·巴)之水滲透力。此型膜之缺點為，該纖維或纖維狀束之結構造成纖維狀束之間的空間、因此及孔度，在壓力下會改變。

【0008】EP-A-1 520 874 號專利尤其是關於由聚偏二氟乙烯製成的膜，其壁係由網路狀結構，結合由配置於層中的球體或似球體粒子形成的結構而製成。EP-A-1 520 874 號專利之目的為提供可使水通過的膜，即對水為高滲透力。EP-A-1 520 874 號專利之膜亦可以熱誘發相分離方法製造。

【0009】US-A-5 013 339 號專利揭示 PVDF 膜，其依製造方法而定，意圖用於微過濾、超微過濾、膜蒸餾、或滲析，且膜橫切面可具有均向或非均向結構。製造這些膜之方法亦基於熱誘發相分離方法，其中可使用單乙酸甘油酯、二乙酸甘油酯、或三乙酸甘油酯、或其混合

物作為溶劑系統，如果必要則可對其添加甘油。冷卻及凝聚係在聚偏二氟乙烯之非溶劑中進行，其較佳為水。

【0010】US-A-2005/0058821 號專利揭述藉熱誘發相分離方法，從聚偏二氟乙烯於三乙酸甘油酯之溶液製造 PVDF 膜。該方法形成的 PVDF 膜具有由以原纖維連接的粒子凝集，或由球粒凝集而形成的結構。

【0011】US-A-2004/0135274 號專利關於由偏二氟乙烯同元聚合物或共聚物製造的膜，其同樣經由熱誘發相分離方法製造。得自 US-A-2004/0135274 號專利之膜具有在無規空間方向之三維分歧的均向網路結構，及目標膜為具有多孔性表面者。US-A-2004/0135274 號專利之膜被用於過濾，如將粒子從液體分離，且對水為高滲透力。在冷卻介質對偏二氟乙烯同元聚合物或共聚物之親和力低的情形，例如水、乙二醇、或十氫萘的情形，生成膜的表面具有皮狀結構、或由粒狀材料組成的結構。依照 US-A-2004/0135274 號專利所述，若溶劑對偏二氟乙烯同元聚合物或共聚物之親和力高，則獲得開孔式表面。在 US-A-2004/0135274 號專利之方法中，聚合物相之固化係藉結晶發生。

【0012】EP-A-2 052 771 號專利尤其是關於在一表面上具有圓形或橢圓形孔，及在另一表面上具有彼此平行排列的縫形孔之聚偏二氟乙烯。EP-A-2 052 771 號專利之膜係藉熱誘發相分離方法製造。該方法以除了聚偏二氟乙烯聚合物與此聚合物用之溶劑，亦含有無機粒子之聚合物溶液開始，而調整多孔膜之微孔及作為改良聚合

物與溶劑之容許度的手段。在固化之後及萃取溶劑、粒子，及改良聚合物與溶劑之容許度的手段之前，將多孔膜抽拉。

【發明內容】

【0013】本發明之目的為提供一種適合用於膜蒸餾之膜，其可用於水性介質之膜蒸餾作業，且對水蒸氣為高滲透力，但是當施加高水壓時不允許水穿過。該膜亦適合膜過濾領域，尤其是微過濾領域之作業。

【0014】本發明之目的係藉一種由偏二氟乙烯聚合物製成的平面膜形式的疏水性膜達成，其中該膜具有一具有壁厚之壁、第一表面、及與第一表面對立的第二表面，

- 其中該膜在其第一表面上有具有開孔之網路結構，及在其第二表面上有其中形成孔之連續皮層，
 - 其中相鄰第二表面之皮層之膜具有跨越該壁厚之具有實質上均向的開孔式、微孔性、海綿狀孔結構的支撐層，該支撐層延伸超過該壁厚之至少 80%，且包含平均直徑小於 1 微米之孔，
- 其特徵為

- 形成該平面膜的偏二氟乙烯聚合物之重量平均分子量 M_w 在 300,000 至 500,000 道耳頓之範圍內，及由重量平均分子量 M_w 與數量平均分子量 M_N 的比例產生的聚合度分布性大於 5.5，
- 第二表面之皮層中的孔為島形，即在皮層平面具有封閉周界，第二表面之皮層中的孔之其最長軸方向延伸對其最短軸方向延伸的平均比例最大為 5，及當垂直

表面觀看時，第一表面與第二表面中的孔之定向為實際上均向分布，

- 該膜之孔隙度在 50 至 90 體積百分比之範圍內，及壁厚在 50 至 300 微米之範圍內，及
- 該膜之最大分開孔徑 $d_{\max}$ 根據泡點法(bubble point method)所測定在 0.05 至 1.5 微米之範圍內。

【0015】本發明之特別是包括孔度與跨越壁厚之孔結構的結構特徵組合，可得到適用於膜蒸餾領域的表面之開孔式結構、孔隙度、及膜尺寸，水蒸氣之質量流量高且不使水突破通過該膜。另外，本發明之膜極適合過濾作業。

【0016】本發明之平面膜為疏水性，即斥水性。在本發明疏水性平面膜的第二表面上生成相對水超過 90° 之接觸角。其對膜蒸餾領域之應用特別重要，因為其表示使用該膜防止任何水穿透(因此及水突破通過該膜)可達到高可信度。因此該膜較佳為由聚偏二氟乙烯組成，且尤其是不含任何親水性添加劑，如通常被加入已知的聚偏二氟乙烯膜之聚乙烯基吡咯啉酮。

【0017】如前所述，該膜在其第二表面上具有其中形成孔之連續皮層。依照本發明，第二表面中的孔在皮層平面具有封閉周界。其表示該孔如被皮層圍繞之島而形成，即為島形且被皮層圍繞。本發明之膜的第二表面中的孔或開口、及圍繞其之皮層具有島-海結構，其中該孔(「島」)被配置在圍繞其之代表連續相(「海」)的皮層中，以區域及網圍繞該孔或開口成為不連續相，該區域及網位於第二表面上的同一平面。

【0018】由於在第二表面之皮層平面中形成具有封閉周界之島形孔，故第二表面具有與第一表面不同的結構，其具有其中由聚合物材料製成的纖維狀網之間的空間形成孔系統之網狀結構。第一表面上的網路結構相當於例如 US-A-2004/0135274 號專利所具有之膜的表面結構。本發明之膜的兩個表面之結構差異在於粒狀或球粒狀結構，其中該膜之聚合物結構係由可經由原纖維狀網彼此連接之球體或球粒狀粒子形成。具有此型表面結構之膜示於例如 WO-A-93/22034 號專利。發現本發明之膜的第二表面之相較上光滑結構利於關於低積垢程度，或關於減少或避免粒子倒伏之應用。

【0019】本發明之膜的特殊結構，尤其是其具有均向跨越壁厚之海綿狀、開孔式孔結構的微孔性支撐層(該支撐層延伸超過該壁厚之至少 80%，且包含平均直徑小於 1 微米之孔)，為該膜在應用中的高強度及良好機械特徵之基礎。由於此結構，本發明之膜異於具有不對稱結構之膜(其中即使是在支撐層內孔度亦改變)、在其壁中具有洞窟狀孔之膜、及其表面及/或支撐結構具有粒狀或球粒狀結構之膜。這些得自先行技藝之膜由於其結構不同而經常為機械性能不足，如破裂強度及破裂伸長值不足。

【0020】本發明之膜的支撐層之均勻、均向結構造成在機械應力期間負載跨越膜壁均勻分布，此分布導致壓力安定性、破裂強度、及破裂伸長值高。關於機械特徵，將支撐層中的孔之大小維持在所述範圍內同樣重要。尤其是支撐結構無指狀孔，其亦經常稱為洞窟或巨孔，且

會具有數微米的大小。此型指孔顯示不利的潤濕行為，其造成水早期穿透孔。本發明之膜則在支撐層中具有平均直徑小於 1 微米之孔，使得支撐層因此為相當細微孔狀。較佳為支撐層中的孔之平均直徑小於 0.5 微米。

【0021】依照本發明，支撐層中的孔結構為實質上均向。一方面應了解，其在使用掃描電子顯微鏡放大 2000 倍跨越壁厚觀看時，支撐層中的孔之平均直徑為實質上固定。換言之，該均向支撐結構區域可被視為其中跨越壁厚存在具有實質上固定直徑的流動通道之區域。均向支撐層中的孔之實際大小稍微改變自然也應考量，即支撐層在某種程度具有適用於各種膜結構之孔度分布，即使該結構在掃描電子顯微鏡檢視中顯示均向。因此，在本發明之內文內應了解，實質上固定的平均孔徑為在支撐層跨越膜壁延伸不改變超過 $\pm 50\%$ 。

【0022】另一方面，同時應了解，實質上均向孔結構係使得即使個別孔亦具有不規則或長橢圓形狀，當將所有的孔平均而言時，在平行及垂直表面之空間方向中的孔具有實質上相同的延伸，如此在個別空間方向中的延伸包括至多 20% 之偏差。本發明之膜藉此具有胞狀結構，其呈現被孔壁圍繞之孔，該孔具有部分球體及橢圓形，且經由其壁中的開口彼此連接。本發明之結構因此異於例如在空間方向具有無規定向之三維分歧的網路結構，如 US-A-2004/0135274 或 EP-A-0 734 759 號專利之微孔性膜，其關於本揭示之此論點而明確參考。另一方面，本發明之膜的孔結構異於其中膜之聚合物結構係由

球體或球粒狀粒子形成的粒狀或球粒狀結構，其可經由原纖維狀網彼此連接。具有此型結構之膜揭述於例如 EP-A-1 230 970 或 WO-A-93/22034 號專利，或揭示於 US-A-2004/0135274 號專利之第 6 圖，其關於本揭示之此論點而明確參考。同樣地，本發明之膜的結構異於具有纖維或纖維狀束之纖維狀結構，如 EP-A-0 734 759 B1 號專利之膜，其關於本揭示之此論點而明確參考。

【0023】所界定的具有微孔性孔結構之支撐層的均勻、均向結構，其孔之平均直徑小於 1 微米，結合多孔性第一及第二表面，對於本發明之膜在膜蒸餾之應用中對氣態介質(如水蒸氣)為高滲透力極為重要。該孔之平均直徑小於 1 微米，且較佳為小於 0.5 微米之相當細微孔狀支撐層，因而在應用中對平面膜之高機械安定性，尤其是高壓安定性，具有有利的影響。

【0024】根據膜面積為 40 公分²之平面膜在 80℃ 之鹽水導管溫度及 30℃ 之餾出物導管溫度，導管中的體積流量為 200 升/小時，導管中平面膜模組之入口處的壓力程度為 500 毫巴，及鹽導管中的鹽濃度為 36 克/升所測定，較佳為本發明之膜具有至少 35 升/(米²·小時)，特佳為至少 50 升/(米²·小時)之水蒸氣質量流量、或水蒸氣透膜流量。

【0025】為了實現高水蒸氣透膜流量，在膜蒸餾之應用中，如果跨越膜壁存在高蒸氣分壓梯度則為有利的。由於關於結構特徵的均衡組合，本發明之膜具有高機械強度，因此可承受在滲透側經常為真空之應用中所發生

的壓力差。在一較佳具體實施例中，本發明之膜具有至少 50%之破裂伸長。在一進一步較佳具體實施例中，其破裂強度為至少 200 分牛頓/毫米²。特佳為其兼具至少 50%之破裂伸長及至少 200 分牛頓/毫米²之破裂強度。

【0026】現已證實，所使用的聚偏二氟乙烯對膜之機械性質及性能資料有決定性影響。現在發現，其中使用分子量不足(即重量平均分子量低於 $M_w=300,000$ 道耳頓之範圍)的聚偏二氟乙烯之膜，則所獲得膜之破裂伸長、因此及強度均不足。其亦顯示，在由重量平均分子量在 300,000 至 500,000 道耳頓之範圍內，但聚合度分布性小於 5.5 的聚偏二氟乙烯製成的膜中，可察覺孔結構變化，其中孔以較低程度彼此連接，即其呈現較低的互連性。結果，所獲得的異丙醇透膜流量降低。較佳為形成膜之偏二氟乙烯聚合物的結構具有大於 6 之聚合度分布性。聚合度分布性較佳為最大 10。其觀察到，在由重量平均分子量在 300,000 至 500,000 道耳頓之範圍內，但聚合度分布性大於 10 的聚偏二氟乙烯製成的膜中，所獲得的膜結構會偏離本發明所欲的膜。

【0027】現已證明，兩種平均分子量不同的聚偏二氟乙烯的混合物適合作為聚偏二氟乙烯。此型混合物可較佳為得自代號 Solef[®] 6020(得自 Solvay)之聚偏二氟乙烯、與得自代號 Hylar[®] 461(亦得自 Solvay)之聚偏二氟乙烯的混合物，或類似聚偏二氟乙烯的混合物，其中必須始終觀察到關於重量平均分子量 M_w 、及關於聚合度分布性 M_w/M_n 之前列條件。得自代號 Solef[®] 6020 之聚偏

二氟乙烯具有 552,000 之重量平均分子量、及 5.1 之聚合度分布性。得自代號 Hylar[®] 461 之聚偏二氟乙烯則測定重量平均分子量為 271,000，及聚合度分布性為 5.97。這兩種聚偏二氟乙烯以 50:50 的比例，且重量平均分子量 M_w 為 457,000 道耳頓及聚合度分布性為 6.92 的混合物，造成在本發明要求範圍內的值。關於測定重量平均分子量及聚合度分布性之方法，請參考後續討論。

【0028】依照本發明，平面膜之最大分開孔徑 d_{max} 根據泡點法所測定在 0.05 至 1.5 微米之範圍內。較佳為最大分開孔徑 d_{max} 在 0.1 至 1 微米之範圍內。為了承受在膜蒸餾應用中產生的壓力且不使水滲透膜壁，本發明之膜在一個特佳具體實施例中具有根據泡點法所測定在 0.3 至 0.8 微米之範圍內的最大分開孔徑 d_{max} 。最大分開孔徑大於 0.8 微米，則在應用中顯現的操作壓力及其波動且考量溫度效應，水進入及滲透膜之風險增加。最大分開孔徑小於 0.3 微米則逐漸降低可得的水蒸氣透膜流量。最適合膜蒸餾應用的本發明平面膜之最大分開孔徑 d_{max} 在 0.3 至 0.6 微米之範圍內。

【0029】在一進一步特佳具體實施例中，該膜具有 0.1 至 0.45 微米之範圍內的公稱孔度。在此情形，公稱孔度係定義為膜留存指定微生物的容量。例如公稱孔度為 0.2 微米之膜留存缺陷假單胞菌(*Brevundimonas diminuta*)屬之細菌，公稱孔度為 0.45 微米之膜留存沙雷氏桿菌(*Serratia marcescens*)屬之細菌等。公稱孔度為 0.2 微米之本發明平面膜特別合適。由於形成該膜之材料的溫度

安定性高，此型平面膜可最適用於將液體滅菌過濾，在更高方法溫度之應用亦可行。公稱孔度之測試及測定揭述於例如 HIMA 規格書第 3 號，第 4 卷，1982 (Health Industry Manufacturers Association)。

【0030】本發明之膜具有在 50 至 90 體積百分比之範圍內的孔隙度。低於 50 體積百分比則在膜蒸餾之應用顯示，可得的水蒸氣透膜流量顯著降低。在過濾領域之應用中，孔隙度低於 50 體積百分比之膜亦有缺點，因為所得的通過該膜之流速不足。另一方面，超過 90 體積百分比則現已證明，該膜之機械性質降低。如果膜之孔隙度在 70 至 85 體積百分比之範圍內則為有利的。

【0031】得到高水蒸氣透膜流量亦需要膜壁對介質具有高總滲透容量。孔隙度、孔結構、孔度、孔在壁中的分布及滲透力、及表面孔隙度對其特別重要。異丙醇透膜流量被視為疏水性膜之高滲透力之測度。如前所述，本發明之膜具有高滲透力，及在一較佳具體實施例中具有在 3 至 15 毫升/(公分²·分鐘·巴)之範圍內的異丙醇透膜流量，且特佳為 4 至 10 毫升/(公分²·分鐘·巴)之範圍內的異丙醇透膜流量。

【0032】對於本發明之疏水性平面膜無法直接測量水透膜流量，因為該膜之孔無法被水潤濕。然而，其可以首先將膜以醇溶液沖洗，例如基於異丙醇，及在沖洗程序之後將醇溶液以水取代之方式實行測量。現在發現，水透膜流量比異丙醇透膜流量高約 2 至約 2.5 倍。

【0033】依照本發明，膜具有在 50 至 300 微米之範圍內的壁厚。藉由亦維持本發明所需的其他結構性質，一方面藉此可實現所欲的水蒸氣高透膜流量。另一方面，該膜具有充分高的機械強度。另外，將通過壁厚之熱損失(其造成在膜蒸餾之應用中的效率損失)保持低。較佳為壁厚在 60 至 150 微米之範圍內，且特佳為在 80 至 140 微米之範圍內。

【0034】在一較佳具體實施例中，該膜的第二表面中的孔具有 3 微米之最大直徑。當在膜蒸餾應用中對第二表面側進行流動時，在第二表面上以此孔徑顯著降低水進入膜中的風險。在此情形應了解，非圓形孔之直徑為孔之較短主軸的長度。特佳為本發明平面膜的第二表面中的孔具有 2 微米之最大直徑。最大孔徑為 1.0 微米特別有利，其中最大孔徑為 0.5 微米之平面膜最適合膜蒸餾領域之應用。

【0035】在一較佳具體實施例中，第二表面中的孔比第一表面中的孔小。尤其是在膜蒸餾之應用中，其中平面膜的第一表面為滲透側，其在膜之滲透側上有氣相，特別是亦在滲透側上存在真空，現已發現，第一表面中的孔越大，則對於將滲透物運離該膜為有利的。

【0036】在此情形，該疏水性平面膜的第一表面之表面孔隙度比第二表面之表面孔隙度高。在一進一步較佳具體實施例中，第二表面之表面孔隙度為最大 10%，且特佳為最大 5%。如此亦可進一步在膜蒸餾中降低水穿透之風險。

【0037】現已證明，如果該膜在其製造期間未進行大幅抽拉，則對該膜之溫度安定性為有利的，尤其是關於膜在較高溫度連同孔結構變化之任何收縮。高抽拉程度影響表面上的孔，其在膜延伸方向之直徑比在其垂直方向顯著較大。因此，該膜的第二表面中的孔之其最長軸對其最短軸的平均比例為最大 5，且較佳為最大 3。當垂直各表面觀看時，第二表面中的孔及第一表面中的孔之定向為本質上均向分布，即在一方向無偏好定向。在一較佳具體實施例中，第一表面中的孔之其最長軸對其最短軸的平均比例為最大 5，且較佳為最大 3。

【0038】本發明之平面膜可藉一種其中膜形成係經由熱誘發相分離方法進行之方法製造。此型方法為製備由至少一種偏二氟乙烯聚合物製成的聚合物成分於溶劑系統中的均勻流延溶液，其中該聚合物成分與溶劑系統的流延溶液在冷卻時有臨界反混溫度與固化溫度，及在凝集液態低於該臨界反混溫度有混溶間隙，及其中該溶劑系統含有化合物 A 與化合物 B，其均為液體且在溶解溫度可彼此均勻混合，及其中該聚合物成分之溶劑係選擇化合物 A，及化合物 B 為該聚合物成分之非溶劑。將該均勻流延溶液在成形器具(其器具溫度高於該臨界反混溫度)中形成具有第一表面與第二表面之膜體，及將該膜體的第一側置入被調節成低於該固化溫度之冷卻溫度的可熱調節載體中。其表示在可熱調節載體上的膜體以發生熱力學不平衡液-液相分離，成為富聚合物與缺聚合物相之速率冷卻，繼而在低於該固化溫度發生富聚合物相

固化而形成膜結構。將該膜體的第二側接觸氣態大氣。在形成膜結構之後，將該膜體拉離載體，及從該膜體移除至少一部分之溶劑系統而獲得平面膜。

【0039】較佳為製造由偏二氟乙烯同元聚合物或共聚物製成的平面膜形式的本發明疏水性膜之方法至少包含以下步驟：

- a) 製備由至少一種偏二氟乙烯聚合物於 80-70 重量百分比之溶劑系統中所製成之 20-30 重量百分比之的均勻流延溶液，其中該聚合物成分與溶劑系統的流延溶液在冷卻時有臨界反混溫度與固化溫度，及在凝集液態低於該臨界反混溫度有混溶間隙，及其中該溶劑系統含有化合物 A 與化合物 B，其均為液體且在溶解溫度可彼此均勻混合，及其中該聚合物成分之溶劑係選擇化合物 A，及化合物 B 為該聚合物成分之非溶劑，
- b) 將該流延溶液在成形器具(其器具溫度高於該臨界反混溫度)中形成具有第一表面與第二表面之膜體，及
- c) 將該膜體的第一側置入被調節成低於該固化溫度之冷卻溫度的可調節載體中，而造成該膜體經由該可調節載體以發生熱力學不平衡液-液相分離，成為富聚合物與缺聚合物相之速率冷卻，繼而在低於該固化溫度發生富聚合物相固化而形成膜結構；同時
- d) 將該膜體的第二表面接觸氣態大氣，
- e) 將已形成膜結構之該膜體拉離載體，
- f) 從該膜體移除至少一部分之溶劑系統而獲得平面膜
其中該方法之特徵為

- 該聚合物成分之重量平均分子量 M_w 在 300,000 至 500,000 道耳頓之範圍內，且由重量平均分子量 M_w 與數量平均分子量 M_N 的比例產生的聚合度分布性 M_w/M_N 大於 5.5。

【0040】令人驚奇地，現已證明，藉由維持這些方法條件，可獲得由偏二氟乙烯同元聚合物或共聚物製成，具有微孔性、海綿狀、及開孔式結構的本發明之膜，相鄰其第二表面之皮層為具有跨越壁厚之均向孔結構的支撐層，其延伸超過壁厚之至少 80% 且具有平均直徑小於 1 微米之孔，及在其第二表面上具有連續皮層，其中在皮層平面中形成島形孔且具有封閉周界。現已證明，尤其是針對分子量與聚合度分布性而選擇偏二氟乙烯同元聚合物或聚合物，及冷卻期間的條件，會影響膜結構之形成。

【0041】本發明之方法係基於液-液相分離之熱誘發相分離方法。依照本發明，聚合物成分、及含有化合物 A 與化合物 B 之溶劑系統形成二元系統，其在凝集液態具有全部系統如均勻溶液而存在之範圍，及有混溶間隙之範圍。如果將此型系統從如均勻溶液而存在之範圍冷卻至低於臨界反混溫度或相分離溫度，則最初發生液-液反混或相分離成為二液相，即成為富聚合物相與缺聚合物相。在進一步冷卻至低於固化溫度之期間，該富聚合物相固化成為三維膜結構。在本發明之內文中，包含聚合物成分及化合物 A 與化合物 B 之系統的固化溫度在較佳為高於 50°C，且特佳為高於 100°C 之範圍。如果冷

卻速率充分高，則在熱力學平衡條件下不發生，而是在熱力學不平衡條件下發生液-液相分離，另一方面卻仍相當緩慢，該液-液相分離係隨大量本質上大小相同的液滴形成大約同時發生。生成的聚合物結構則具有海綿狀、胞形、及開孔式微結構。不同型式的形成此種海綿狀、微孔性結構，使用熱誘發液-液相分離之方法廣泛地揭述於 DE-A 27 37 745 號專利，其關於本揭示而明確參考，及在例如 R. E. Kesting 之“Synthetic Polymeric Membranes”，John Wiley & Sons, 1985，第 261-264 頁中提出。

【0042】形成本發明之平面膜，或者用於其製造方法以形成該膜之偏二氟乙烯聚合物可為偏二氟乙烯同元聚合物或共聚物。偏二氟乙烯與至少一種選自由偏二氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、氯化三氟乙烯、氟乙烯、與乙烯所組成的群組之其他成分的共聚物為可行的偏二氟乙烯同元聚合物。較佳為可使用二種或以上的偏二氟乙烯同元聚合物及/或共聚物的混合物。在本發明之內文內，偏二氟乙烯同元聚合物較佳。

【0043】依照本發明，所使用的由至少一種偏二氟乙烯同元聚合物或共聚物製成的聚合物成分具有使用凝膠滲透層析術測量在 300,000 至 500,000 道耳頓之範圍內的重量平均分子量 M_w ，及至少 5.5 之聚合度分布性。在二種或以上的偏二氟乙烯同元聚合物及/或共聚物的混合物之較佳用法的情形，該成分可較佳為具有不同的平均分子量，使得調整該混合物可改變重量平均分子量及聚合度分布性。

【0044】如前所述，所使用的聚偏二氟乙烯，尤其是其分子量及其分子量之聚合度分布性，對該膜之機械性質及性能資料，及對在該平面膜製造期間形成的孔結構有決定性影響。現在發現，使用重量平均分子量在 300,000 至 500,000 道耳頓之範圍內及聚合度分布性小於 5.5 的聚偏二氟乙烯聚合物成分，生成其中孔之互連性較低及彎曲度增加之膜。較佳為所使用的聚偏二氟乙烯聚合物成分之聚合度分布性大於 6。該聚合度分布性較佳為最大 10。現已觀察到，在由重量平均分子量在 300,000 至 500,000 道耳頓之範圍內及聚合度分布性大於 10 之聚偏二氟乙烯成分製造膜的期間，在本熱誘發相分離方法中出現的鏈長非常不同的偏二氟乙烯聚合物分子會造成非常不同的沉澱動力學，例如在非常不同的溫度沉澱。其對形成膜結構會有影響，且會阻礙獲得所欲的膜結構。

【0045】目前若必要，則偏二氟乙烯同元聚合物或偏二氟乙烯共聚物亦可含有添加劑，如抗氧化劑、UV 吸收劑、潤滑劑、或晶核生成劑。

【0046】所使用的聚合物成分、化合物 A、與化合物 B(其中化合物 A 與 B 一起形成溶劑系統)的組成物必須共同轉變成為單一、均勻液相，且具有低於其則發生相分離成為二液相之臨界反混溫度。然而，此溫度比含有等比例之聚合物，且僅含有化合物 A 作為溶劑系統的溶液之反混溫度高。對於在凝集液態有混溶間隙之聚合物成分/化合物 A 系統，臨界反混溫度因添加化合物 B 而升高。添加化合物 B 造成可按目標控制所獲得的多孔性結構中的孔度及孔體積。

【0047】一型欲使用的化合物 A 為聚合物成分之溶劑，且在加熱至最高為此化合物之沸點期間，將此聚合物成分完全溶於其中而形成均勻溶液。依照本發明選擇作為化合物 B 之化合物為聚合物成分之非溶劑。在本發明之內文內通常應了解，聚合物成分之非溶劑係在加熱至最高為此非溶劑之沸點期間，不會溶解聚合物成分(在非溶劑中的濃度為 1 重量百分比)而形成均勻溶液之化合物。

【0048】化合物 A 可因而混合其他溶劑。化合物 B 亦可用於具有額外非溶劑的混合物。結果在本發明之內文中應了解，化合物 A 不僅為單一化合物，亦可為不同溶劑的混合物，只要作為溶劑之總效果維持不變。同樣地亦應了解，化合物 B 可為不同非溶劑的混合物，只要作為非溶劑之總效果維持不變。

【0049】至於化合物 A，即作為至少一種偏二氟乙烯同元聚合物或共聚物之溶劑，較佳為使用三乙酸甘油酯、二乙酸甘油酯、乙酸 2-(2-丁氧基乙氧基)乙酯、鄰苯二甲酸二丁酯、己二酸二乙酯、己二酸二丁基醚、丁基二甘醇乙酸酯、丁二醇乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、碳酸伸丙酯、丁內酯、或 ϵ -己內醯胺、或所述化合物的混合物。特佳為使用三乙酸甘油酯、或三乙酸甘油酯與 ϵ -己內醯胺的混合物作為化合物 A。至於化合物 B，即作為聚合物成分之非溶劑，己二酸二辛酯、單乙酸甘油酯、甘油、甘醇、二甘醇、或蓖麻油、或其混合物均極適合。特佳為使用己二酸二辛酯或蓖麻油、或其混合物。

【0050】製造該膜所需的聚合物比例、及溶劑系統中化合物 A 對化合物 B 的比例，可藉簡單測試產生相圖而測定。此型相圖可依照已知方法產生，如例如 C. A. Smolders、J. J. van Aartsen、A. Steenbergen 之“Kolloid- und Z. Polymere”，243 (1971)，第 14-20 頁所揭述。通常對於預定溶劑 A，化合物 B 在聚合物成分、化合物 A、與化合物 B 的混合物中的比例依非溶劑(即化合物 B)之強度而定。化合物 B 在溶劑系統中的比例較佳為 50 至 70 重量百分比，且特佳為 55 至 65 重量百分比。

【0051】依照本發明，至少一種偏二氟乙烯同元聚合物或共聚物在均勻流延溶液中的濃度在 20-30 重量百分比之間，及溶劑系統的濃度在 80-70 重量百分比之間。在本發明方法之一較佳具體實施例中，聚合物成分的比例為 23-27 重量百分比，及溶劑系統(由化合物 A 與 B 組成)的比例為 78-73 重量百分比。如果必要，則可將額外的物質，如抗氧化劑、晶核生成劑、增量劑、改良生物相容性(即在氧合時使用該膜期間之血液相容性)之成分(例如維生素 E)等，加入該聚合物成分、化合物 A 與 B、或聚合物溶液。

【0052】為了形成平面膜，其將流延溶液在成形器具(其器具溫度高於臨界反混溫度)中形成具有第一表面與第二表面之膜體。膜形成可以已知方式進行，例如藉習知成形器具，如片形模、流延模具、或刮刀。

【0053】將該膜體的第一側或表面置於按膜體製造方向以處理速度移動的可熱調節載體上。該可調節載體可

使用稍後可將所形成之膜從其拉離之習知載體。例如可使用銅版紙或金屬帶。該可熱調節載體較佳為其上流延膜體之可熱調節轉動輥，即流延輥。該可調節載體之溫度低於成形器具之溫度，且遠低於固化溫度，使得膜體經由可調節載體以膜體從膜體第一側或表面開始發生熱力學不平衡液-液相分離，成為富聚合物與缺聚合物相之速率冷卻，繼而在低於該固化溫度發生富聚合物相固化而形成膜結構。較佳為將該載體調節成 30 至 80℃ 之範圍內的溫度，且特佳為 40 至 70℃ 之範圍內的溫度。以此方式，在將所形成之膜體置於可調節載體上之後，膜體第一側開始冷卻至低於反混溫度之溫度而引發相分離。膜體在可調節載體上的停留時間較佳為 5 至 15 秒。

【0054】將膜體的第二表面(未置於該可調節載體上)接觸氣態大氣。在一較佳具體實施例中，該氣態大氣之溫度在 20 至 25℃ 之範圍內。該氣態大氣之相對濕度為 45 至 65% 之範圍同樣較佳。氣態大氣之條件造成稍後獲得的膜之性質受第二表面影響，如其表面孔隙度或第二表面中的平均孔度。

【0055】在該聚合物或膜結構冷卻及充分固化之後，將位於載體上的膜體拉離載體。膜結構之形成及固化可基於膜體從透明膜體變成不透明膜體之外觀變化而評估。

【0056】在一較佳具體實施例中，該可調節載體為可調節流延輥，其底部周圍之一部分被浸入充滿液態冷卻介質之浴中。在此情形，在一進一步較佳具體實施例中，

在高於浴面將該膜體拉離載體，即流延輥，且本身未浸入冷卻介質中。

【0057】將流延輥浸入具有液態冷卻介質之浴中會潤濕流延輥表面，及在其轉動期間從該浴抽拉冷卻介質之薄膜。流延輥表面因此被冷卻介質膜潤濕，使得流延溶液膜未被置於乾燥流延輥上，而是在經冷卻介質潤濕的流延輥上。其影響膜體第一側或生成膜上的表面結構形成，且促進在生成平面膜的第一側上形成開孔式網路結構。

【0058】該冷卻介質自然必須在冷卻溫度為該聚合物成分之非溶劑，才能形成膜結構及防止第一表面上的聚合物成分完全或部分溶解。較佳為該液態冷卻介質對該聚合物成分為惰性，即不與該聚合物成分進行化學反應。較佳為該液態冷卻介質含有用於聚合物成分之溶劑及非溶劑。

【0059】較佳為該冷卻介質所含有的溶劑及/或非溶劑分別為化合物 A 與化合物 B，其亦用以製造聚合物成分與溶劑系統的均勻溶液。在此情形，如果液態冷卻介質中化合物 A 對化合物 B 的比例類似於流延溶液中這些成分的比例，則為有利的。特佳為該冷卻介質含有己二酸二辛酯或蓖麻油、或其混合物，作為非溶劑。特佳為該冷卻介質所含有的溶劑為三乙酸甘油酯、或三乙酸甘油酯與 ϵ -己內醯胺的混合物。

【0060】冷卻及固化亦可在多個階段中發生，例如使用多個串聯配置的可調節輥，在其上引導膜體，在膜結

構明顯固化之後及在從第一輥拉離之後進一步冷卻及固化。在此情形，按膜體移動方向串聯配置的輥可具有漸降的溫度。

【0061】其次必須從膜體移除至少一部分溶劑系統，即一部分化合物 A 與 B，以獲得平面膜。移除溶劑系統可例如經由萃取而完成。較佳為使用不溶解聚合物但可與化合物 A 與 B 混合的萃取劑。繼而為了從膜移除萃取劑，其必須在提高溫度乾燥。可使用的萃取劑為丙酮、甲醇、乙醇、及較佳之異丙醇。

【圖式簡單說明】

【0062】本發明將基於以下的實施例及圖式而詳細解釋。圖式的內容如下：

第 1 圖：實施例 3 之膜的第一側(輥側)之放大 2000 倍的掃描電子顯微鏡(SEM)影像。

第 2 圖：實施例 3 之膜的第一側(輥側)之放大 8000 倍的 SEM 影像。

第 3 圖：實施例 3 之膜的第二側(空氣側)之放大 2000 倍的 SEM 影像。

第 4 圖：實施例 3 之膜的第二側(空氣側)之放大 8000 倍的 SEM 影像。

第 5 圖：實施例 3 之膜的壁橫切面之放大 2000 倍的 SEM 影像。

第 6 圖：實施例 5 之膜的第一側(輥側)之放大 8000 倍的 SEM 影像。

第 7 圖：實施例 5 之膜的第二側(空氣側)之放大 8000 倍的 SEM 影像。

第 8 圖：實施例 5 之膜的壁橫切面之放大 2000 倍的掃描電子顯微鏡(SEM)影像。

第 9 圖：比較例 1 之膜的第一側(輥側)之放大 2000 倍的 SEM 影像。

第 10 圖：比較例 1 之膜的第一側(輥側)之放大 8000 倍的 SEM 影像。

第 11 圖：比較例 1 之膜的第二側(空氣側)之放大 2000 倍的 SEM 影像。

第 12 圖：比較例 1 之膜的第二側(空氣側)之放大 8000 倍的 SEM 影像。

【實施方式】

【0063】爲了測定本發明平面膜之性質而使用以下的方法：

《最大分開孔》

【0064】最大分開孔之直徑係藉泡點法(ASTM No. 128-99 及 F 316-03)測定，其中揭述於 DE-A-36 17 724 號專利之方法爲適合的。因而依照以下方程式，由蒸氣壓 P_B 連同泡點產生 d_{max} ：

$$d_{max} = \sigma_B / P_B$$

其中 σ_B 爲主要依在測量期間使用的潤濕液體而定的常數。IPA 之 σ_B 在 25℃ 爲 0.61 微米·巴。

《異丙醇透膜流量(IPA 滲透力)》

【0065】從欲測試膜壓印碟形膜樣品，然後以合適的樣品夾持器在其外圍處鉗夾成液密性(fluid-tigthy)，而造成自由測量面積為 17.35 公分²。該樣品夾持器位於異丙醇(IPA)可在壓力下流動通過之測試胞(test cell)中。

【0066】將該測試胞併入測試設備中，且在測試壓力(大約 0.2 巴)接受調節成 25℃ 之超純異丙醇(IPA)流動。以重量分析或體積分析測定在 2 分鐘之測量期間獲得的過濾 IPA 體積，即在測量期間產生的滲透物。在開始測量之前必須將系統以空氣沖洗。爲了測定 TMF 而測量在測試設備中的測試胞之輸入及輸出壓力。該測量係在 25℃ 實行。

【0067】透膜流量，TMF，係依照式(III)測定：

$$TMF = \frac{V_w}{\Delta t \cdot A_M \cdot \Delta p} \left[\frac{ml}{\text{公分}^2 \cdot \text{分鐘} \cdot \text{巴}} \right] \quad (III)$$

其中：

V_w =在測量期間流經膜樣品之 IPA 體積[毫升]

Δt =測量時間[分鐘]

A_M =被穿透的膜樣品面積(17.35 公分²)

Δp =測量期間之壓力設定[巴]

《水蒸氣透膜流量》

【0068】水蒸氣透膜流量之測量係對測試面積爲 40 公分²之平面膜模組實行。將二液體迴路連接此平面膜模組，其中將進料流(鹽水迴路)以其沿欲測試平面膜的一側流動之方式連接平面膜模組。吸收滲透物之蒸餾物

迴路在平面膜之另一側上流動通過該平面膜模組。迴路之起始體積各為 1.6 升。在測量期間，蒸餾物迴路因添加滲透物而連續增加。鹽水迴路具有 36 ± 0.5 克/升之鹽含量，其係藉由在添加去離子水時作導電性測量而保持固定。

【0069】二迴路中的體積流量均設為 200 升/小時 $\pm 5\%$ ，其中迴路係以彼此為逆流流動而引導。將蒸餾物迴路之溫度調節成 30°C ，及將鹽水迴路之溫度調節成 80°C 。二迴路均保持在相同的壓力程度，對平面膜模組之各入口設為 500 毫巴之壓力。

【0070】為了測定水蒸氣透膜流量而以重量分析測定蒸餾物迴路中隨時間經過的重量增加。最短測量時間為 15 分鐘。

【0071】參考所使用的平面膜之現有膜表面(內表面)，水蒸氣透膜流量為升/(米²·小時)，係以重量增加量，或者為每個時間單位之生成體積增加量而測定。

《破裂力或破裂伸長》

【0072】使用得自 Zwick(Ulm, 德國)之標準通用測試機器測量膜之破裂力。為此目的而從欲測試之平面膜切割樣品，其邊緣係按製造方向定向且對製造方向為橫向。該樣品之寬度為 15 毫米，且被鉗夾在測試機器中而造成 25 公分之自由長度。

【0073】將膜樣品在樣品之縱向方向或在橫向方向以固定速度拉伸，直到破裂。測量如此所需之力如長度變化之函數，且保留在力/伸長曲線中。該測量係對 5 片膜

樣品，以 100 毫米之鉗夾長度及 500 毫米/分鐘牽引速度測定多次而進行。伸張前重量為 2.5 分牛頓。該測量係在室溫實行。

【0074】測定破裂所需之力 BK 為分牛頓平均數值，藉此得到之破裂伸長為原始長度之百分比。將破裂力 BK 對膜壁之橫切面面積 A_Q (由樣品寬度及膜厚度產生) 標準化，而獲得膜樣品之破裂強度 σ_B 為分牛頓/毫米²。

《分子量，聚合度分布性》

【0075】分子量及莫耳質量分布(聚合度分布性)之測定係使用凝膠滲透層析術(GPC；管柱：PSS GRAM：10 微米，G、30、100、3000 埃)，標準品為聚苯乙烯，以 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)/0.01 M LiCl 作為溶析液，及以 1 毫升/分鐘之流速完成。樣品濃度為 3 毫克/毫升，及注射體積為 100 微升(注射系統為 TSP AS 3000)。烤箱溫度設為 70℃，及偵測係以 Shodex RI 71 差式折射計完成。使用習知方法，由莫耳質量分布測定莫耳質量分布之數量平均 M_N 及重量平均 M_w 。分散性得自重量平均 M_w 對數量平均 M_N 的比例，因此為 M_w/M_N 。

《表面中的孔度》

【0076】表面中的孔之平均直徑之測定係使用基於掃描電子顯微鏡影像之影像分析法，將表面放大 500 倍(外表面)或 2000 倍(內表面)而完成。亦使用該表面之掃描電子顯微鏡影像評定孔之縱向延伸對其橫向延伸的比例。

《體積孔隙度》

【0077】將至少 0.5 克之欲檢驗膜之樣品乾燥稱重。繼而將膜樣品置於將膜材料弄濕，但不造成膨脹的液體中歷時 24 小時，使得該液體穿透至全部的孔中。對於本 PVDF 膜係使用 25℃ 黏度為 200 mPa s 之矽氧油 (Merck)。液體滲透至膜孔中可目視識別，因為膜樣品從不透明變成玻質、透明狀態。繼而將膜樣品從液體移除，將黏附膜樣品之液體藉大約 1,800 g 之離心移除，且將如此預處理的濕(即充滿液體)膜樣品稱重而測定質量。

【0078】體積孔隙度 ϵ 係依照下式測定：

$$\text{體積孔隙度 } \epsilon = \frac{(m_{\text{濕}} - m_{\text{乾}})/\rho_{\text{液體}}}{(m_{\text{濕}} - m_{\text{乾}})/\rho_{\text{液體}} + m_{\text{乾}}/\rho_{\text{聚合物}}}$$

其中：

$m_{\text{乾}}$ = 潤濕及乾燥之後的乾燥膜樣品重量[克]

$m_{\text{濕}}$ = 潮濕、充滿液體的膜樣品重量[克]

$\rho_{\text{液體}}$ = 所使用的液體之密度[克/立方公分]

$\rho_{\text{聚合物}}$ = 膜聚合物之密度[克/立方公分]

[實施例 1-4]

【0079】將得自 Solvay Solexis 之 Hylar 461 與 Solef 6020 型 PVDF 粉末的混合物(混合比例為 50:50)在擠壓器中於 235-245℃ 熔化。在混合器中將聚合物熔化物、及由 40 重量百分比之三乙酸甘油酯(成分 A)與 60 重量百分比之己二酸二辛酯(成分 B)組成的溶劑系統，於 230-245℃ 混合，繼而處理形成均勻溶液。聚合物比例被設為 25.5 重量百分比。用於流延溶液之 PVDF 混合物具有 457,000

道耳頓之重量平均分子量 M_w 、及 6.92 之聚合度分布性 M_w/M_N 。

【0080】將完成的流延溶液藉調節成 210℃ 之片形模傾倒在經調節金屬流延輥上，而形成厚度大約為 100 微米之膜體。流延輥溫度在 40 至 70℃ 之間變化。將位於流延輥上的膜體進料通過為氣候為大約 23℃ 及 55%相對濕度之控候區，且在固化之後拉離流延輥。膜體在流延輥上的停留時間為大約 10 秒。

【0081】將如此獲得的膜體在大約 60℃ 之溫度以異丙醇萃取而移除溶劑系統，然後在對流烤箱中以 80℃ 之溫度乾燥。

【0082】如此獲得的平面膜之性質歸納於表 1。

表 1：

	流延輥 溫度	TMF 毫升/(公分 ² ·分鐘·巴)	d _{max} 微米	厚度 微米
實施例 1	40℃	3.08	0.28	92
實施例 2	50℃	3.51	0.36	95
實施例 3	60℃	4.41	0.46	93
實施例 4	70℃	5.04	0.51	92

【0083】如此製造的平面膜所含有的 PVDF 成分之重量平均分子量 M_w 及聚合度分布性 M_w/M_N 實質上對應於起始材料。

【0084】對於實施例 3 之膜，其測定水蒸氣之透膜流量為 55.6 升/(米²小時)，及在縱向方向具有 350 分牛頓/毫米²之破裂強度且在橫向方向為 385 分牛頓/毫米²。此膜之破裂伸長在縱向方向為 74.1%且在橫向方向為 119.7%。體積孔隙度在 75-80 體積百分比之範圍內。

【0085】第 1 至 4 圖顯示實施例 3 之膜的表面之放大 2000 倍及 8000 倍的掃描電子顯微鏡 (SEM) 影像。

【0086】該膜在膜製造期間貼靠流延輥的表面 (輥側，該膜的第一側) 之放大 2000 倍及 5000 倍的 SEM 影像呈現明顯的有開孔之網路結構，其中纖維狀網部分之間的空間形成孔系統 (第 1 及 2 圖)。該膜在膜製造期間暴露於空氣的表面 (空氣側，該膜的第二側) 之放大 2000 倍及 5000 倍的 SEM 影像顯示表面為均勻及相當平整的結構，其具有島形孔 (第 3 及 4 圖)。該孔具有不規則形狀，但不呈現偏好定向。

【0087】比較第 2 圖與第 4 圖，其顯示在實施例 3 之平面膜的第一表面中的孔比第二表面中的孔大。

【0088】第 5 圖顯示跨越實施例 3 之平面膜的壁橫切面之放大 2000 倍的 SEM 影像。在鄰接第二表面的橫切面 (影像之左上，空氣側) 中，細微孔狀支撐層明顯，其本質上延伸超過全部橫切面，且具有均向孔結構而跨越壁厚無相關於孔度之梯度。支撐層中的孔之平均直徑小於 1 微米。

[實施例 5-6]

【0089】步驟係與實施例 1 及 2 相同。然而，與實施例 1 及 2 不同的是，其使用混合比例為 30:70 之 Hylar 461 與 Solef 6020 型 PVDF 的混合物。生成的聚合物成分具有 355,000 道耳頓之重量平均分子量 M_w 、及 7.84 之聚合度分布性 M_w/M_n 。

【0090】實施例 5 及 6 之平面膜之性質歸納於表 2。

表 2：

	流延輥 溫度	TMF 毫升/(公分 ² ·分鐘·巴)	d _{max} 微米	厚度 微米	TMF 水蒸氣 升/(米 ² ·小時)
實例 5	40℃	6.73	0.45	89	64.4
實例 6	50℃	6.80	0.44	84	61.7

【0091】實施例 5 之平面膜在縱向方向具有 298 分牛頓/毫米²之破裂強度且在橫向方向為 396 分牛頓/毫米²。此膜之破裂伸長在縱向方向為 74.9%且在橫向方向為 77.4%。對於實施例 6 之平面膜，其測定在縱向方向之破裂強度為 365 分牛頓/毫米²且在橫向方向為 487 分牛頓/毫米²。此膜之破裂伸長在縱向方向為 96.5%且在橫向方向為 139.7%。

【0092】第 6 及 7 圖顯示實施例 5 之膜的表面之放大 8000 倍的掃描電子顯微鏡 (SEM) 影像。如同實施例 3，實施例 5 之膜在膜製造期間貼靠流延輥的表面 (輥側，該膜的第一側) 的 SEM 影像具有明顯的有開孔之網路結構，其中纖維狀網部分之間的空間形成孔系統 (第 6 圖)。該膜在膜製造期間暴露於空氣的表面 (空氣側，該膜的第二側) 的 SEM 影像顯示表面為均勻及相當平整的結構，其具有島形孔 (第 7 圖)。該孔具有不規則形狀，但不呈現偏好定向。比較第 6 圖與第 7 圖，其顯示在實施例 5 之平面膜的第一表面中的孔比第二表面中的孔大。

【0093】第 8 圖顯示跨越實施例 5 之平面膜的壁橫切面之放大 2000 倍的 SEM 影像。在此，在鄰接第二表面的橫切面 (影像之左上，空氣側) 中，細微孔狀支撐層亦

明顯，其本質上延伸超過全部橫切面，且具有均向孔結構而跨越壁厚無相關於孔度之梯度。支撐層中的孔之平均直徑小於 1 微米。

【0094】實施例 6 之平面膜，關於表面及橫切面為類似影像，故不再分別提出。

[實施例 7]

【0095】步驟係與實施例 1 相同。然而，與實施例 1 不同的是，其使用由 35 重量百分比之三乙酸甘油酯(成分 A)與 65 重量百分比之己二酸二辛酯(成分 B)組成的溶劑系統。流延輥溫度如實施例 1 為 40℃。

【0096】實施例 7 之平面膜之性質歸納於表 3。

表 3：

	流延輥 溫度	TMF 毫升/(公分 ² ·分鐘·巴)	d _{max} 微米	厚度 微米	TMF 水蒸氣 升/(米 ² ·小時)
實例 7	40℃	5.69	0.39	100	55.7

【0097】實施例 7 之平面膜在縱向方向具有 320 分牛頓/毫米²之破裂強度且在橫向方向為 355 分牛頓/毫米²。此膜之破裂伸長在縱向方向為 69.7%且在橫向方向為 87.3%。

[比較例 1]

【0098】步驟係與實施例 1 相同。與實施例 1 不同的是，其使用由 60 重量百分比之三乙酸甘油酯(成分 A)與 40 重量百分比之己二酸二辛酯(成分 B)組成的溶劑系統。流延輥溫度如實施例 1 為 40℃。

【0099】比較例 1 之平面膜之性質示於表 4。

表 4：

	流延輥 溫度	TMF 毫升/(公分 ² ·分鐘·巴)	d _{max} 微米	厚度 微米	TMF 水蒸氣 升/(米 ² ·小時)
比較例 1	40℃	1.32	0.90	96	31.8

【0100】比較例 1 之平面膜在縱向方向具有 437 分牛頓/毫米²之破裂強度且在橫向方向為 413 分牛頓/毫米²。此膜之破裂伸長在縱向方向為 119.1%且在橫向方向為 111.2%。

【0101】如比較例 1 之膜的表面之放大 2000 倍及 8000 倍的掃描電子顯微鏡(SEM)影像所證明，比較例 1 之膜的第一及第二表面(輥側及空氣側)具有明顯的球粒結構(第 9-12 圖)。尤其是在第一表面中，顯然其結構明確異於本發明網路狀表面結構，其中粒狀或球粒狀片段部分藉原纖維彼此連接。此比較例之膜的第二表面之粗度由於其球粒狀結構而增加。

[比較例 2-5]

【0102】步驟係與實施例 1 至 4 相同。然而，與實施例 1 至 4 不同的是，其使用比例為 100%之 Solef 6020 型 PVDF 作為聚合物成分。Solef 6020 型 PVDF 經測定為 552,000 道耳頓之重量平均分子量 M_w 、及 5.1 之聚合度分布性 M_w/M_N 。

【0103】比較例 2 至 5 之平面膜之性質歸納於表 5。

表 5：

	流延輥 溫度	TMF 毫升/(公分 ² ·分鐘·巴)	d _{max} 微米	厚度 微米
比較例 2	40℃	1.29	0.90	94
比較例 3	50℃	1.81	0.90	89
比較例 4	60℃	1.81	0.43	96
比較例 5	70℃	2.62	0.39	95

【0104】對於比較例 3 之膜，其測定水蒸氣透膜流量為 51.1 升/(米²·小時)，及破裂強度在縱向方向為 381 分牛頓/毫米²且在橫向方向為 662 分牛頓/毫米²。此膜之破裂伸長在縱向方向為 93.3%且在橫向方向為 232.4%。比較例 2-5 之平面膜之體積孔隙度亦在 75 至 80 體積百分比之範圍內。

【符號說明】

無。

【英文】

Hydrophobic flat membrane made from a vinylidene fluoride polymer with a wall, a first surface, and a second surface. The membrane has on its first surface a network structure with open pores and on its second surface a continuous skin in which pores are formed, and adjacent to the skin of the second surface a supporting layer with an isotropic pore structure across the wall thickness, wherein the supporting layer extends over at least 80% of the wall thickness and wherein the pores of the supporting layer have an average diameter of less than 1 μm . The weight average of the molecular weight M_w of the vinylidene fluoride polymer lies in the range from 300,000 to 500,000 daltons, and the polydispersivity M_w/M_N is greater than 5.5.

The pores in the skin of the second surface have a closed perimeter in the plane of the skin and an average ratio of the extension in the direction of the longest axis thereof to the extension in the direction of the shortest axis thereof of at most 5. The pores in the first surface and second surface have an essentially isotropic distribution of their orientation. The porosity of the membrane lies in the range from 50 to 90 vol.% and the wall thickness in the range from 50 to 300 μm . The membrane has a maximum separating pore diameter d_{max} in the range from 0.05 to 1.5 μm .

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

微孔性聚偏二氟乙烯平面膜及其製造方法

MICROPOROUS POLYVINYLLIDENE FLUORIDE FLAT
MEMBRANE AND PRODUCING METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】本發明關於一種平面膜形式的疏水性膜，其具有微孔性結構且由偏二氟乙烯聚合物製成，有一具有壁厚之壁、及第一表面與第二表面，其中該膜之壁包含具有跨越該壁厚之海綿狀、開孔式結構的微孔性支撐層，其為實質上均向且無指狀孔，其中該支撐層延伸超過該壁厚之至少 80%，且包含平均直徑小於 1 微米之孔，及其中該膜在其第一表面與其第二表面中有孔。

【先前技術】

【0002】微孔性聚合物膜被用在極多種產業、醫藥及醫學應用之精確過濾。在這些應用中，膜分離方法越來越重要，因為這些方法提供欲分離材料不受熱應力而當然不受損之優點。微濾膜可例如移除大小低到次微米範圍之細微粒子或微生物，因此適合用於製造實驗室用或半導體工業用之純水。從飲料業、生物科技、或從廢水技術得知膜分離方法之許多種其他應用。

【0003】膜亦越來越常用於膜蒸餾。膜蒸餾為習知熱蒸餾與膜過濾的組合。該方法為一種熱驅動分離方法，其中分離-如同習知蒸餾-由於相變化而發生。例如當藉

I669152

發明摘要

※ 申請案號：104136017

※ 申請日： 104年11月2日

※IPC 分類：

B01D 61/14 (2006.01)

B01D 61/36 (2006.01)

B01D 69/00 (2006.01)

B01D 71/34 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08F 14/22 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

微孔性聚偏二氟乙烯平面膜及其製造方法

MICROPOROUS POLYVINYLDENE FLUORIDE FLAT

MEMBRANE AND PRODUCING METHOD THEREOF

【中文】

本發明揭示一種由偏二氟乙烯聚合物製成的疏水性平面膜，其具有一壁、第一表面、及第二表面。該膜在其第一表面上有具有開孔之網路結構、在其第二表面上有其中形成孔之連續皮層、及相鄰於第二表面之皮層之具有跨越壁厚之均向孔結構的支撐層，其中該支撐層延伸超過壁厚之至少 80%，及其中該支撐層之孔具有小於 1 微米之平均直徑。該偏二氟乙烯聚合物之重量平均分子量 M_w 在 300,000 至 500,000 道耳頓之範圍內，及聚合度分布性 M_w/M_N 大於 5.5。

第二表面之皮層中的孔在皮層平面具有封閉周界，及其最長軸方向延伸對其最短軸方向延伸的平均比例最大為 5。第一表面與第二表面中的孔之定向為實際上均向分布。該膜之孔隙度在 50 至 90 體積百分比之範圍內，及壁厚在 50 至 300 微米之範圍內。該膜之最大分開孔徑 d_{max} 在 0.05 至 1.5 微米之範圍內。

申請專利範圍

1. 一種由偏二氟乙烯聚合物製成的平面膜形式的疏水性膜，其中該膜具有一具有壁厚之壁、第一表面、及第二表面，
 - 其中該膜在其第一表面上有具有開孔之網路結構，及在其第二表面上有其中形成孔之連續皮層，
 - 其中相鄰於第二表面之皮層之膜具有跨越該壁厚之具有實質上均向的開孔式、微孔性、及海綿狀孔結構的支撐層，該支撐層延伸超過該壁厚之至少 80%，且包含平均直徑小於 1 微米之孔，其特徵為
 - 形成該膜的偏二氟乙烯聚合物之重量平均分子量 M_w 在 300,000 至 500,000 道耳頓之範圍內，及由重量平均分子量 M_w 與數量平均分子量 M_N 的比例產生的聚合度分布性 M_w/M_N 大於 5.5，
 - 第二表面之皮層中的孔在皮層平面具有封閉周界，第二表面之皮層中的孔之其最長軸方向延伸對其最短軸方向延伸的平均比例最大為 5，及當垂直表面觀看時，第一表面與第二表面中的孔之定向為實質上均向分布，
 - 該膜之孔隙度在 50 至 90 體積百分比之範圍內，及壁厚在 50 至 300 微米之範圍內，及
 - 該膜之最大分開孔徑 d_{max} 根據泡點法(bubble point method)所測定在 0.05 至 1.5 微米之範圍內。

- 2.如請求項 1 之膜，其在 25℃ 測量之異丙醇透膜流量在 3 至 15 毫升/(公分²·分鐘·巴)之範圍內。
- 3.如請求項 1 或 2 之膜，其中根據膜面積為 40 公分²之平面膜模組在 80℃ 之鹽水導管溫度及 30℃ 之餾出物導管溫度，導管中的體積流量為 200 升/小時，導管中該平面膜模組之入口處的壓力程度為 500 毫巴，及該鹽導管中的鹽濃度為 36 克/升所測定，該膜具有至少 35 升/(米²·小時)之水蒸氣透膜流量。
- 4.如請求項 1 或 2 之膜，其在室溫之破裂伸長為至少 50%。
- 5.如請求項 1 或 2 之膜，其在室溫之破裂強度為至少 200 分牛頓/毫米²。
- 6.如請求項 1 或 2 之膜，其體積孔隙度在 70 至 85 體積百分比之範圍內。
- 7.如請求項 1 或 2 之膜，其壁厚在 60 至 150 微米之範圍內。
- 8.如請求項 1 或 2 之膜，其最大分開孔徑 $d_{\max}$ 在 0.1 至 1.0 微米之範圍內。
- 9.一種由偏二氟乙烯同元聚合物或共聚物製造如請求項 1 至 8 中任一項之膜之方法，其至少包含以下步驟：
 - a) 製備由至少一種偏二氟乙烯聚合物於 80-70 重量%之溶劑系統中所製成之含有 20-30 重量%聚合物成分之均勻流延溶液，其中該聚合物成分與該溶劑系統的該流延溶液在冷卻時有臨界反混溫度與固化溫度，及在凝集液態低於該臨界反混溫度下有混溶

- 間隙，且其中該溶劑系統含有化合物 A 與化合物 B，其均為液體且在溶解溫度可彼此均勻混合，其中該聚合物成分之溶劑係選擇化合物 A，而化合物 B 為該聚合物成分之非溶劑，
- b) 將該流延溶液在成形器具中形成具有第一表面與第二表面之膜體其中該成形器具之器具溫度高於該臨界反混溫度，及
 - c) 將該膜體的第一側置於被調節成低於該固化溫度之冷卻溫度的可調節載體上，而使得該膜體經由該可調節載體以發生熱力學不平衡液-液相分離，而成為富聚合物與缺聚合物相之速率冷卻，繼而在低於該固化溫度發生富聚合物相之固化而形成膜結構；同時
 - d) 將該膜體的第二表面接觸氣態大氣，
 - e) 將已形成膜結構之該膜體拉離該載體，
 - f) 從該膜體移除至少一部分之溶劑系統而獲得平面膜

其中該方法之特徵為該聚合物成分之重量平均分子量 M_w 在 300,000 至 500,000 道耳頓之範圍內，及由重量平均分子量 M_w 與數量平均分子量 M_N 的比例所產生的聚合度分布性 M_w/M_N 大於 5.5。

- 10.如請求項 9 之方法，其使用三乙酸甘油酯、二乙酸甘油酯、乙酸 2-(2-丁氧基乙氧基)乙酯、鄰苯二甲酸二丁酯、己二酸二乙酯、己二酸二丁基醚、丁基二甘醇乙酸酯、丁二醇乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、碳酸伸丙酯、

丁內酯、或 ϵ -己內醯胺、或所述化合物的混合物，作為化合物 A。

- 11.如請求項 9 或 10 之方法，其使用己二酸二辛酯、單乙酸甘油酯、甘油、甘醇、二甘醇、或蓖麻油、或其混合物，作為化合物 B。
- 12.如請求項 9 或 10 之方法，其中該載體之溫度在 30 至 80℃ 之範圍內。
- 13.如請求項 9 或 10 之方法，其中該氣態大氣之溫度在 20 至 25℃ 之範圍內。
- 14.如請求項 9 或 10 之方法，其中該可調節載體為可調節且轉動的流延輥，其底部外圍之一部分被浸入充滿液態冷卻介質之浴中。
- 15.如請求項 14 之方法，其中該液態冷卻介質包含用於該聚合物成分之溶劑及非溶劑，其中該冷卻介質在該冷卻溫度為該聚合物成分之非溶劑。