



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1694791 B

(45) 授权公告日 2010.08.18

(21) 申请号 03825096.9

(22) 申请日 2003.08.19

(30) 优先权数据

328586/2002 2002.11.12 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.05.12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2003/010426 2003.08.19

(87) PCT申请的公布数据

W02004/043666 JA 2004.05.27

(73) 专利权人 大赛璐化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 露本美智男 大和洋

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 贾静环 宋莉

(51) Int. Cl.

B29C 41/12 (2006.01)

B29C 41/24 (2006.01)

B29C 41/38 (2006.01)

C08J 9/28 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 86107857 A, 1987.06.17, 全文.

JP 昭 64-82909 A, 1989.03.28, 全文.

US 5856426 A, 全文.

JP 2002-86476 A, 2002.03.26, 全文.

EP 1233036 A1, 2002.08.21, 全文.

JP 2002-37905 A, 2002.02.06, 全文.

审查员 杨建勇

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

多孔膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种制备多孔膜的方法,其通过将聚合物溶液流延至衬底上形成膜,并根据相转换技术将该膜转换成多孔膜,其中对聚合物和衬底进行选择以使得构成多孔膜的聚合物的表面张力 S_a [mN/m] 和衬底的表面张力 S_b [mN/m] 的差值 $(S_a - S_b) \geq -10$ 。在该方法中,可以得到如下的多孔膜:在其表面上具有高的开孔率,并且从膜的表面至内部具有均匀的微孔。所得到的多孔膜是具有大量相互连通微孔的多孔膜,特征在于:具有 5-200 微米的厚度,并且相对于多孔膜的两个主要表面,具有 0.01-10 微米的平均表面孔径,表面平均孔径 (A) 和内部平均孔径 (B) 的比值 (A/B) 为 0.3-3,且表面平均开孔率 (C) 和内部平均开孔率 (D) 的比值 (C/D) 为 0.7-1.5。

1. 制备多孔膜的方法,其包括下述步骤:溶液混合物作为包含聚合物的聚合物溶液流延至衬底上,形成膜,通过使该膜与固化液接触,对该膜进行相转换,由此形成多孔膜,所述溶液混合物含有 8-25 重量%用于构成多孔膜的聚合物成分,10-50 重量%水溶性聚合物,0-10 重量%水和 30-82 重量%水溶性极性溶剂,其中构成多孔膜的聚合物的表面张力为 S_a [mN/m],其中衬底的表面张力为 S_b [mN/m],且 S_a 和 S_b 满足下述条件: $S_a - S_b \geq -10$ mN/m,

所述聚合物成分是选自酰胺-酰亚胺聚合物、酰亚胺聚合物、酰胺聚合物、砜聚合物、纤维素类聚合物、丙烯酸(酯)类聚合物、氟碳聚合物和烯烃聚合物中的至少一种聚合物,

所述水溶性聚合物是选自聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚(氧化乙烯)、聚(乙烯醇)、聚(丙烯酸)、多糖和这些聚合物的衍生物中的至少一种水溶性聚合物,

所述水溶性极性溶剂是选自二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮以及这些溶剂的混合物中的至少一种水溶性极性溶剂。

2. 权利要求 1 的制备多孔膜的方法,进一步包括以下的步骤,所述步骤为将流延薄膜保持在 70%-100%相对湿度和 15-90℃温度的大气中 0.2-15 分钟,其中所述固化液含有用于聚合物组分的非溶剂,且所述固化液用于固化所述聚合物成分。

3. 一种具有大量相互连通微孔的多孔膜,该多孔膜是通过权利要求 1 所述方法制备的,其中所述膜具有 5-200 微米的厚度,具有平均表面孔径 A ,其由膜表面的电子显微图的平均孔面积测定;具有平均表面开孔率 C ,其通过计算膜表面的电子显微图的孔的总面积与总面积之比来测定;具有平均内部孔径 B ,其通过破裂的膜的暴露表面的电子显微图的平均孔面积测定;具有平均内部开孔率 D ,其根据等式 $D(\%) = 100 - 100 \times W / (\rho \cdot V)$ 测定,其中 V 为膜的体积, W 为膜的重量, ρ 为膜的材料密度,平均表面孔径是膜的一个或另一个表面的平均表面孔径,并且是 0.01-10 μm ,其中 A 与 B 之比 A/B 在 0.3-3 的范围内,且在一个表面上的平均开孔率 C^1 与 D 之比 C^1/D 在 0.7-1.5 的范围内,且在另一表面上的平均开孔率 C^2 与 D 之比 C^2/D 在 0.7-1.5 的范围内,其中平均内部开孔率 D 为 40%-80%。

4. 一种具有大量相互连通微孔的多孔膜,该多孔膜是通过权利要求 1 所述方法制备的,其中所述膜具有 5-200 微米的厚度,在一个表面上具有 0.01-10 微米的平均孔径 A^1 ,在另一表面上具有 0.01-10 微米的平均孔径 A^2 ,一个表面上的平均开孔率 C^1 为 48%或更大,并且在另一表面上的平均开孔率 C^2 为 48%或更大, A^1 与 A^2 之比 A^1/A^2 在 0.3-3 的范围内,且 C^1 与 C^2 之比 C^1/C^2 在 0.7-1.5 的范围内,其中平均内部开孔率 D 为 40%-80%。

多孔膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及多孔膜,所述多孔膜在它们的表面上基本没有表层(紧密层(compact layer))并且具有大量的相互连通微孔。多孔膜可用于膜分离技术,例如微量过滤和分离-浓缩,且通过利用完整的孔性质或者通过用功能材料填充孔,多孔膜可用作各种衬底材料,例如电池隔板、电解电容和电路衬底。

背景技术

[0002] 已知一些聚合物,例如酰胺-酰亚胺聚合物、酰亚胺聚合物、砜聚合物、氟碳聚合物和烯烃聚合物是构成多孔膜的材料。从这些材料制备多孔膜,例如,通过相转换技术制备,在该技术中将含有聚合物的混合物流延成膜,并使该膜与固化液接触。然而,利用聚合物作为原料通过相转换技术制备的膜在其表面上具有表层(紧密层),并基本不含有孔区(开孔)或者含有低开孔率的一些开孔。例如,使用聚酰亚胺(一种酰亚胺聚合物)作为材料的多孔膜及其制备方法公开于日本未审查专利申请公开 No. 2001-67643、No. 2001-145826 和 No. 2000-319442。然而,为了溶剂置换率,必须使用控制机构制备这些膜,从而要求复杂的制备工艺,而且开孔率和渗透率不足。

发明内容

[0003] 因此,本发明的目的是提供一种多孔膜,所述多孔膜在其表面上具有高的开孔率,并且从其表面至内部,整体地含有均匀的微孔。

[0004] 本发明的另一目的是提供方便容易地制备多孔膜的方法。

[0005] 为实现本发明的目的,在仔细调查之后,本发明的发明人发现:通过将含有聚合物的溶液混合物流延至衬底上,形成膜,并对该膜进行相转换,可制备多孔膜,其中聚合物和衬底之间的表面张力差异在指定水平或更大,所述多孔膜即使在与衬底接触的膜表面上也具有高开孔率的均匀微孔。基于这些发现,完成了本发明。

[0006] 具体地,本发明提供制备多孔膜的方法,其包括下述步骤:将含有至少一种聚合物的聚合物溶液流延至衬底上,形成膜;以及对该膜进行相转换,由此形成多孔膜,其中构成多孔膜的聚合物的表面张力为 S_a [mN/m], 衬底的表面张力为 S_b [mN/m], 且 S_a 和 S_b 满足下述条件: $S_a - S_b \geq -10$ 。

[0007] 该方法可制备多孔膜,通过将作为聚合物溶液的溶液混合物流延至衬底上,形成膜,并通过使该膜与固化液接触(bring to),对该膜进行相转换,由此形成多孔膜,其中溶液混合物含有 8-25 重量%构成多孔膜的聚合物成分,10-50 重量%水溶性聚合物,0-10 重量%水和 30-82 重量%水溶性极性溶剂。此外或者可选择地,该方法进一步包括以下步骤:将流延薄膜保持在 70%-100%相对湿度和 15-90℃温度的大气中 0.2-15 分钟,并使该膜与含有用于聚合物组分的非溶剂的固化液接触。

[0008] 本发明进一步提供具有大量相互连通微孔的多孔膜,其中所述膜具有 5-200 微米的厚度,具有 0.01-10 微米的平均表面孔径 A 和平均表面开孔率 C 和平均内部孔径 B 和平

均内部开孔率 D, A 与 B 之比 A/B 在 0.3-3 的范围内,且 C 与 D 之比 C/D 在 0.7-1.5 的范围内。

[0009] 此外,本发明提供具有大量相互连通微孔的多孔膜,其中所述膜具有 5-200 微米的厚度,在一个表面上具有 0.01-10 微米的平均孔径 A^1 ,在另一表面上具有 0.01-10 微米的平均孔径 A^2 ,一个表面上的平均开孔率 C^1 为 48%或更大,并且在另一表面上的平均开孔率 C^2 为 48%或更大, A^1 与 A^2 之比 A^1/A^2 在 0.3-3 的范围内,且 C^1 与 C^2 之比 C^1/C^2 在 0.7-1.5 的范围内。

[0010] 本发明的制备方法可方便容易地制备多孔膜,所述多孔膜即使在与衬底接触的表面上也具有开孔率得到改进的均匀微孔,这是因为含有聚合物成分的溶液混合物在衬底上形成了令人满意的相分离结构。本发明的多孔膜可用于膜分离技术,例如微量过滤和分离-浓缩,且通过用功能材料填充孔,多孔膜可广泛用作各种衬底材料,例如电池隔板、电解电容和电路衬底。

具体实施方式

[0011] 本发明的方法通过将含有作为构成多孔膜的原料的聚合物成分的聚合物溶液流延至衬底上,形成膜,并对该膜进行相转换而制备多孔膜。

[0012] 聚合物成分包括但不限于聚合物,如酰胺-酰亚胺聚合物、酰亚胺聚合物、酰胺聚合物、砜聚合物、纤维素类聚合物、丙烯酸(酯)类聚合物、氟碳聚合物和烯烃聚合物。在这些中,优选为在水溶性极性溶剂中是可溶的且能够通过相转换形成膜的聚合物成分。这样的优选聚合物的实例为酰胺-酰亚胺聚合物、酰亚胺聚合物、聚醚砜、聚砜、丙烯酸(酯)类聚合物和乙酸纤维素。这些聚合物成分中的各种可单独使用或者结合使用。

[0013] 衬底的实例有玻璃板;塑料片,例如聚乙烯、聚丙烯和聚甲基戊烯等聚烯烃、尼龙(聚酰胺)、聚(对苯二甲酸乙二酯)(PET)等的聚酯、聚碳酸酯、苯乙烯树脂、聚四氟乙烯(PTFE)和聚(偏二氟乙烯)(PVDF)等的氟碳树脂、氯乙烯树脂和其它树脂制成的塑料片;金属板,例如不锈钢板和铝板。衬底可为含有表面层和芯层的复合板或片,所述表面层和芯层含有互不相同的材料。

[0014] 本发明的主要特征是利用聚合物和衬底制备多孔膜,其中构成多孔膜的聚合物具有表面张力 S_a [mN/m (=达因/厘米)],衬底具有表面张力 S_b [mN/m (=达因/厘米)],且 S_a 和 S_b 满足下述条件: $S_a - S_b \geq -10$ 。如果衬底为含有表面层和芯层的复合板,所述表面层和芯层含有互不相同的材料,则只有与聚合物形成接触表面的材料必须具有满足要求的表面张力。如果差异 $(S_a - S_b)$ 小于 -10,则所得的膜具有低的表面开孔率并且不能实际使用,这是因为聚合物凝结在聚合物和基底之间的界面上,由此形成紧密相。

[0015] 通过使用满足上述条件的聚合物和衬底,含有聚合物的溶液混合物经历相分离,在衬底上形成海-岛(islands-in-sea)结构,结果所得膜产生微孔。这具体地产生了具有高开孔率的多孔膜,特别是在与衬底接触的表面上(以下简称为“膜衬底侧的表面”)。为具有更好的开孔(孔隙率),差异 $(S_a - S_b)$ 优选为大于 0,更优选为 3 或更大,还优选为 7 或更大,特别优选为 13 或更大,因为由于相转换而凝结的聚合物不能润湿衬底的表面,因而在这种情况下被排除。对差异 $(S_a - S_b)$ 的上限没有特别限制,例如,可为约 100。

[0016] 例如,用于本发明的待流延的聚合物溶液优选为以下的溶液混合物,其包括 8-25

重量%用于构成多孔膜的聚合物成分,10-50 重量%水溶性聚合物,0-10 重量%水和 30-82 重量%水溶性极性溶剂。过低浓度的聚合物成分可能引起膜的强度降低。过高浓度的聚合物成分可能降低孔隙率。添加水溶性聚合物,以在膜内形成均匀海绵状多孔结构。过低浓度的水溶性聚合物可能在膜内引起尺寸超过,例如 10 微米的大空隙 (giant voids),并且引起孔的均匀性降低。过高浓度的水溶性聚合物可能引起溶解度降低。如果该浓度超过 50 重量%,则膜可能具有降低的强度。

[0017] 水溶性极性溶剂的实例有二甲基亚砩、N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺 (DMAc)、N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP)、2- 吡咯烷酮以及这些溶剂的混合物。可使用下述的溶剂,该溶剂对应于用作聚合物成分的聚合物的化学结构并且能够溶解该聚合物 (聚合物成分的良好溶剂)。这些溶剂中的各种可单独使用或者结合使用。

[0018] 添加水溶性聚合物和水,以在流延时控制相分离结构,由此形成海绵状多孔膜结构。水溶性聚合物的实例有聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚 (氧化乙烯)、聚 (乙烯醇)、聚 (丙烯酸)、多糖和这些聚合物的衍生物。这些水溶性聚合物中的各种可单独使用或者结合使用。在这些中,为在膜中产生令人满意的相互连通微孔,优选为聚乙烯吡咯烷酮。为形成令人满意的多孔结构,水溶性聚合物的分子量优选为 1000 或更大,更优选为 5000 或更大,特别优选为 10000 或更大,更特别优选为约 10000 至约 200000。空隙的尺寸可通过改变水的量来控制。该尺寸可随着水的量而增加。

[0019] 通过将具有上述组成的溶液混合物作为聚合物溶液流延至衬底上,形成膜,并通过使该膜与固化液接触对该膜进行相转换,由此可形成均匀的微孔。

[0020] 优选地,将流延薄膜保持在 70% -100% 相对湿度和 15-90°C 温度的大气中 0.2-15 分钟,并使该膜与含有用于聚合物组分的非溶剂的固化液接触。更优选地,将流延薄膜保持在 90% -100% 相对湿度和 30-80°C 温度中,特别优选在约 100% (例如 95% -100%) 相对湿度和 40-70°C 温度中。如果大气中的湿含量小于上述指定的范围,则生成的膜具有不足的开孔率。

[0021] 通过将流延薄膜保持在上述条件下,该膜可具有增加的开孔率,特别是在与膜的衬底侧表面相对的表面上 (以下简称为“膜空气侧的表面”)。开孔率增加很可能是因为水 (湿气) 从该表面迁移至膜的芯层并且通过将该流延薄膜保持在增湿条件下,有效地增加了该溶液混合物的相分离。

[0022] 用于相转换的固化液可为用来固化聚合物成分的任何溶剂,并且对应于聚合物成分来选择。固化液的实例有水 ;醇,包括如甲醇和乙醇等一元醇和如甘油等多元醇 ;水溶性聚合物,例如聚乙二醇 ;以及这些物质的混合物。

[0023] 本发明的方法可制备具有高开孔率均匀微孔的多孔膜。以下将说明通过本发明方法制备的多孔膜。

[0024] 例如,多孔膜的厚度为 5-200 微米,优选为 10-100 微米,更优选为 20-80 微米。过小的厚度可能引起膜的机械强度不足,过大的厚度可能不能均匀地控制孔径分布。

[0025] 多孔膜中微孔的平均孔径,即薄膜表面处的平均孔径可根据膜的使用而改变,通常为 0.01-10 微米,优选为 0.05-5 微米。过小的尺寸可能引起薄膜的渗透能力降低,并且过大的尺寸可能引起分离和浓缩的效率降低。如果使用功能材料,则功能材料优选以亚微米至微米数量级的分离度 (resolution) 填充至孔内,为此上述指定的平均孔径是优选的。

如果平均孔径过小,则不能填充功能材料。如果平均孔径太大,则难以控制在亚微米至微米的数量级上。薄膜表面上最大孔径优选为 15 微米或更小。

[0026] 例如,多孔膜平均内部开孔率(内部开孔率;空隙率)为 30% -80%,优选为 40% -80%,更优选为 45% -80%微米。过低的空隙率可能引起薄膜的渗透能力不足,或者如果填充了功能材料,则功能材料的作用不足。相反,过高的空隙率可能引起机械强度降低。例如,膜表面上的平均开孔率(表面开孔率)为 48%或更大,(例如 48% -80%),优选为约 60%至约 80%。过低的表面开孔率可能引起薄膜的渗透能力不足,或者如果填充功能材料,则会使得功能材料的作用不足。相反,过高的表面开孔率可能引起机械强度降低。

[0027] 例如,薄膜内微孔的连续性可用表示为气体渗透率的 Gurley 渗透率(Gurley permeability)来表示和通过纯水的渗透速度(pure-water permeateonrate)来表示。例如,多孔膜的 Gurley 渗透率为 0.2-29 秒/100cc,优选为 1-25 秒/100cc,特别优选为 1-18 秒/100cc。如果 Gurley 渗透率超过上述指定的范围,则实际使用时该膜可能具有不足的渗透率和/或功能材料可能不能充分填充至孔内,并且可能不能充分表现其功能。如果 Gurley 渗透率小于上述指定的范围,则该膜可能具有降低的机械强度。例如,纯水的渗透速度为 1.3×10^{-9} 至 $1.1 \times 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [= 8-700 升/($\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$)],优选为 3.3×10^{-9} 至 $1.1 \times 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [= 20-700 升/($\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$)],更优选为 4.9×10^{-9} 至 $8.2 \times 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [= 30-500 升/($\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$)]。如果纯水渗透速度小于上述指定的范围,则实际使用时该膜可能具有不足的渗透率和/或功能材料可能不能充分填充至孔内,并且可能不能充分表现其功能。如果渗透速度超过上述指定的范围,则该膜可能具有降低的机械强度。

[0028] 在一个实施方案中,该膜优选为具有大量相互连通微孔的多孔膜,其中所述膜具有 5-200 微米的厚度,具有 0.01-10 微米的平均表面孔径 A 和平均表面开孔率 C 和平均内部孔径 B 和平均内部开孔率 D,其中 A 与 B 之比 A/B 在 0.3-3 的范围内,且 C 与 D 之比 C/D 在 0.7-1.5 的范围内。

[0029] 平均表面孔径 A 与平均内部孔径 B 之比 A/B 和平均表面开孔率 C 与平均内部开孔率 D 之比 C/D 分别优选为 0.5-2 和 0.75-1.4,分别更优选为 0.6-1.5 和 0.8-1.3。如果这些比值过低,则膜可能具有降低的渗透能力和/或可能含有填充不足的功能材料。如果它们过高,则膜可能具有降低的分离能力和/或可含有不均匀填充的功能材料。

[0030] 在另一实施方案中,多孔膜优选为具有大量相互连通微孔的多孔膜,其中所述膜具有 5-200 微米的厚度,在一个表面上具有 0.01-10 微米的平均孔径 A^1 (例如,衬底侧表面),在另一表面上具有 0.01-10 微米的平均孔径 A^2 (例如,空气侧表面),一个表面上的平均开孔率 C^1 为 48%或更大,并且在另一表面上的平均开孔率 C^2 为 48%或更大,其中 A^1 与 A^2 之比 A^1/A^2 在 0.3-3 的范围内,且 C^1 与 C^2 之比 C^1/C^2 在 0.7-1.5 的范围内。

[0031] 一个表面上的平均孔径 A^1 与另一表面上的平均孔径 A^2 之比 A^1/A^2 和一个表面上的平均开孔率 C^1 与另一表面上的平均开孔率 C^2 之比 C^1/C^2 分别优选为 0.5-2 和 0.75-1.4,分别更优选为 0.6-1.5 和 0.8-1.3。如果这些比值过低,则膜可能具有降低的渗透能力和/或可能含有填充不足的功能材料。如果它们过高,则膜可能具有降低的分离能力和/或可含有不均匀填充的功能材料。

[0032] 通过适当地选择,例如,待用的衬底、水溶性聚合物的种类和数量、水的量、湿度、

温度和流延时限,可将多孔膜中微孔的孔径、空隙率、气体渗透率和开孔率控制在所需的水平。

[0033] 本发明的方法可容易制备平均孔径和平均开孔率、表面与内部之比和衬底侧表面与空气侧表面之比在上述指定的范围内的多孔膜。

[0034] 实施例

[0035] 将参考下述实施例,进一步详细说明本发明,而这些实施例并非意图限制本发明的范围。用下述方式,确定生成膜的表面张力和性质。结果示于表 1(表 1-1 和表 1-2)中,其中“Sa-Sb”是指构成膜的聚合物的表面张力 Sa 和衬底表面张力 Sb 之差。符号“-”是指孔的形状太不明确,以致于不能确定孔径。

[0036] 表面张力

[0037] 使用 POLYMER HANDBOOK(第三版,JOHN WILEY & SONS)和 Handbook of Chemical Engineering(修订版,第 5 版,MARUZEN CO.,LTD.)中列出的表面张力。根据日本工业标准(JIS)K 6768,使用单独试样聚合物(或者聚合物共混物)的均匀膜,确定这些书籍中没有列出的物质的表面张力。实施例中列出的表面张力和根据后一方法确定的表面张力表示为“测量的”。

[0038] 气体渗透率

[0039] 使用获自 YOSHIMITSU 的 Gurley's Densometer(透气度测试仪),根据 JIS P 8117 中描述的方法,确定试样膜的气体渗透率。在该过程中,与标准相比,在测量面积时所使用的 Gurley's Densometer 是 1/10 刻度,并且根据 JIS P 8117 的附录 1 将测量值转换为标准 Gurley 渗透率。

[0040] 纯水渗透速度

[0041] 使用获自 Amicon 的过滤器 STIRRED ULTRAFILTRATION CELLS MODELS 8200,利用 28.7cm^2 渗透面积测量纯水渗透速度。在测量中,通过在渗透侧放置滤纸而不是隔板,尽可能消除渗透侧的阻力。将压力设定为 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 并转换测量值。在测量中,将温度设定为 25°C 。

[0042] 平均表面孔径 A

[0043] 确定试样膜的表面上任意三十或更多微孔的面积,将平均值定义为平均孔面积 S_{ave} 。假设孔在外形上是理想的圆,根据下述方程,将平均孔面积转换为孔径(孔直径),并将转换的孔径定义为平均孔径。在方程中,符号“ π ”表示圆周长与其直径之比。

[0044] 表面平均孔径 $A = 2 \times (S_{\text{ave}} / \pi)^{1/2}$

[0045] 平均内孔径 B

[0046] 试样膜在液氮的温度下破裂,并暴露出膜的一部分。当根据该方法,试样膜没有断裂时,用水润湿该膜,然后在液氮温度下断裂,由此暴露出膜的一部分。使用该膜的部分作为电子显微镜的试样,以与上述平均表面孔径相同的方法测量平均孔径。

[0047] 最大表面孔径

[0048] 从试样膜表面的电子显微图,任意选择 5 个 20 微米的方格点。假设孔是理想的圆,根据下述方程,将任意 5 个点处的孔直径转换为孔径,并将最大的孔径定义为最大孔径。在方程中, S_{max} 为所测量孔的最大面积(最大面积),符号 π 表示圆的周长与其直径之比。

[0049] 孔径 $= 2 \times (S_{\text{max}} / \pi)^{1/2}$

[0050] 最大内孔径

[0051] 试样膜在液氮的温度下破裂,并暴露出膜的一部分。当根据该方法,试样膜没有断裂时,用水润湿该膜,在液氮温度下断裂,由此暴露出膜的一部分。使用该膜的部分作为电子显微镜的试样,以与上述最大表面孔径相同的方法测量最大孔径。

[0052] 平均表面开孔率 C

[0053] 从试样膜表面的电子显微图,任意选择 20 微米的方格区。通过计算,确定所选区域内孔的总面积与总面积之比。从任意 5 个点进行该过程,确定其平均值为平均表面开孔率。

[0054] 平均内部开孔率 D(孔隙率)

[0055] 根据下述方程,确定试样膜的平均内部开孔率,其中 V 为膜的体积;W 为膜的重量;p 为膜的材料密度。实施例 6 中使用的聚(酰胺酰亚胺)、聚醚砜和聚(酰胺酰亚胺)和聚醚砜共混物的密度分别为 $1.45(\text{g}/\text{cm}^3)$, $1.37(\text{g}/\text{cm}^3)$ 和 $1.43(\text{g}/\text{cm}^3)$ 。

[0056] 平均内部开孔率 D(%) = $100 - 100 \times W / (\rho \cdot V)$

[0057] 只测量电子显微图中最前端的微孔的平均孔径、最大孔径和平均开孔率,在测量中,排除电子显微图中其它微孔。

[0058] 实施例 1

[0059] 使用酰胺-酰亚胺聚合物“VYLOMAX HR11NN”(Toyobo Co., Ltd. 产品的商品名称)的溶液,所述溶液具有聚合物单独的测量表面张力为 $42\text{mN}/\text{m}$ (=达因/厘米),固体含量为 15 重量%,含有 NMP 作为溶剂和具有 25°C 时 $20\text{dPa} \cdot \text{s}$ 的溶液粘度。将全部 30 重量份的、分子量为 5×10^4 的聚乙烯吡咯烷酮作为水溶性聚合物添加至 100 重量份溶液中,由此形成成膜组合物。在 30°C 温度和 80% 相对湿度下,使用薄膜涂布器,将组合物流延至表面张力为 $24\text{mN}/\text{m}$ (=达因/厘米)的 Teflon(注册商标)衬底上。流延之后,立即将衬底上的流延薄膜在 45°C 温度和约 100% 湿度的容器中保留 4 分钟。将膜浸入水中,以固化该膜,干燥,由此产生多孔膜。流延中,薄膜涂布器和 Teflon(注册商标)衬底之间的距离(间隙)设定为 127 微米,膜的厚度为约 50 微米。

[0060] 观察生成膜的结构。流延时与衬底接触的膜的表面(膜的衬底侧表面)含有如下的孔,即该孔具有 0.9 微米的平均孔径 A^1 , 2.5 微米的最大孔径和约 65% 的平均开孔率 C^1 。流延时没有与衬底接触的膜的表面(膜的空气侧表面)含有如下的孔,即该孔具有 1.1 微米的平均孔径 A^2 , 2.7 微米的最大孔径和约 70% 的平均开孔率 C^2 。膜的内部基本上是均匀的,并且整体含有连续的微孔,所述微孔具有约 1.0 微米的平均孔径 B 和约 1.8 微米的最大孔径以及 70% 的平均内部开孔率 D。测量膜的渗透能力发现,该膜具有优越渗透能力,即 9.5 秒的 Gurley 渗透率和 $9.8 \times 10^{-9} \text{m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 的纯水渗透速度 [= $60 \text{升}/(\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm} 25^\circ\text{C} \text{下})$]。

[0061] 实施例 2

[0062] 根据实施例 1 的方法制备膜,不同之处在于使用具有表面张力为 $29\text{mN}/\text{m}$ (=达因/厘米)的聚丙烯衬底作为流延的衬底,代替 Teflon(注册商标)衬底。

[0063] 观察生成膜的结构。膜的衬底侧表面含有如下的孔,该孔具有约 0.7 微米的平均孔径 A^1 , 1.8 微米的最大孔径和约 50% 的平均开孔率 C^1 。膜的空气侧表面含有如下的孔,该孔具有约 1.0 微米的平均孔径 A^2 , 2.5 微米的最大孔径和约 70% 的平均开孔率 C^2 。膜的内部

部基本上是均匀的,并且整体含有连续的微孔,所述微孔具有约 1.0 微米的平均孔径 B 和约 2.0 微米的最大孔径以及 70% 的平均内部开孔率 D。测量膜的渗透能力发现,该膜具有优越渗透能力,即 10.0 秒的 Gurley 渗透率和 $9.0 \times 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 的纯水渗透速度 [$= 55 \text{ 升} / (\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm} 25^\circ\text{C} \text{ 下})$]。

[0064] 实施例 3

[0065] 根据实施例 1 的方法制备膜,不同之处在于使用测量的表面张力为 39mN/m(=达因/厘米)的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)片(DuPont Teijin Films,Ltd. 的产品;类型 S)作为流延用衬底,代替 Teflon(注册商标)衬底。

[0066] 观察生成膜的结构。膜的衬底侧表面含有如下的孔,该孔具有约 0.9 微米的平均孔径 A^1 , 2.5 微米的最大孔径和约 70% 的平均开孔率 C^1 。膜的空气侧表面含有如下的孔,该孔具有约 1.0 微米的平均孔径 A^2 , 2.7 微米的最大孔径和约 70% 的平均开孔率 C^2 。膜的内部基本上是均匀的,并且整体含有连续的微孔,所述微孔具有约 1.0 微米的平均孔径 B 和约 2.0 微米的最大孔径以及 70% 的平均内部开孔率 D。测量膜的渗透能力发现,该膜具有优越渗透能力,即 10.0 秒的 Gurley 渗透率和 $9.0 \times 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 的纯水渗透速度 [$= 55 \text{ 升} / (\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm} 25^\circ\text{C} \text{ 下})$]。

[0067] 实施例 4

[0068] 根据实施例 2 的方法制备膜,不同之处在于使用如下的混合物作为成膜组合物,所述成膜组合物由测量的表面张力为 46mN/m(=达因/厘米)的 15 重量份聚醚砜(Sumitomo Chemical Co., Ltd. 的产品,商品名称为“5200 P”)、10 重量份的分子量为 36×10^4 聚乙烯吡咯烷酮和 75 重量份 NMP 构成。

[0069] 观察生成膜的结构。膜的衬底侧表面含有如下的孔,该孔具有约 1.3 微米的平均孔径 A^1 , 2.5 微米的最大孔径和约 65% 的平均开孔率 C^1 。膜的空气侧表面含有如下的孔,该孔具有约 0.8 微米的平均孔径 A^2 , 1.7 微米的最大孔径和约 50% 的平均开孔率 C^2 。膜的内部基本上是均匀的,并且整体含有连续的微孔,所述微孔具有约 2.0 微米的平均孔径 B 和约 3.0 微米的最大孔径以及 70% 的平均内部开孔率 D。测量膜的渗透能力发现,该膜具有优越渗透能力,即 29 秒的 Gurley 渗透率和 $3.3 \times 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 的纯水渗透速度 [$= 20 \text{ 升} / (\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm} 25^\circ\text{C} \text{ 下})$]。

[0070] 实施例 5

[0071] 根据实施例 4 的方法制备膜,不同之处在于使用测量的表面张力为 39mN/m(=达因/厘米)的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)片(DuPont Teijin Films,Ltd. 的产品;类型 S)作为流延用衬底,代替聚丙烯衬底。

[0072] 观察生成膜的结构。膜的衬底侧表面含有如下的孔,该孔具有约 2.3 微米的平均孔径 A^1 , 3.6 微米的最大孔径和约 65% 的平均开孔率 C^1 。膜的空气侧表面含有如下的孔,该孔具有约 0.8 微米的平均孔径 A^2 , 1.7 微米的最大孔径和约 50% 的平均开孔率 C^2 。膜的内部基本上是均匀的,并且整体含有连续的微孔,所述微孔具有约 2.0 微米的平均孔径 B 和约 5.1 微米的最大孔径以及 70% 的平均内部开孔率 D。测量膜的渗透能力发现,该膜具有表示为 27 秒的 Gurley 渗透率的优越渗透能力和 $3.9 \times 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 的纯水渗透速度 [$= 24 \text{ 升} / (\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm} 25^\circ\text{C} \text{ 下})$]。

[0073] 实施例 6

[0074] 通过混合 100 重量份酰胺-酰亚胺聚合物“VYLOMAXHR11NN”(Toyobo Co., Ltd. 产品的商品名称)的溶液和 25 重量份分子量为 5×10^4 的聚乙烯吡咯烷酮,制备组合物 A,所述酰胺-酰亚胺聚合物溶液具有聚合物单独的测量表面张力为 42mN/m(=达因/厘米),固体含量为 15 重量%,含有 NMP 作为溶剂和具有 25℃时 20dPa·s 的溶液粘度。通过将 85 重量份 NMP 添加至测量的表面张力为 46mN/m(=达因/厘米)的 15 重量份聚醚砜(Sumitomo Chemical Co., Ltd. 的产品,商品名称为“5200 P”)中,以产生混合物,然后将分子量为 5×10^4 的 25 重量份聚乙烯吡咯烷酮添加至 100 重量份所述混合物中,制备组合物 B。

[0075] 根据实施例 2 的方法制备膜,不同之处在于使用重量比为 3 : 1 酰胺-酰亚胺聚合物和聚醚砜的混合物作为成膜组合物,即重量比为 3 : 1 的组合物 A 和组合物 B 的混合物作为测量的表面张力为 45mN/m(=达因/厘米)的共混聚合物。

[0076] 观察生成膜的结构。膜的衬底侧表面含有如下的孔,该孔具有约 0.9 微米的平均孔径 A^1 , 1.8 微米的最大孔径和约 70%的平均开孔率 C^1 。膜的空气侧表面含有如下的孔,该孔具有约 2.0 微米的平均孔径 A^2 , 4.4 微米的最大孔径和约 70%的平均开孔率 C^2 。膜的内部基本上是均匀的,并且整体含有连续的微孔,所述微孔具有约 2.0 微米的平均孔径 B 和约 3.0 微米的最大孔径以及 70%的平均内部开孔率 D。测量膜的渗透能力发现,该膜具有优越渗透能力,即 9.3 秒的 Gurley 渗透率和 $1.1 \times 10^{-8} \text{m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 的纯水渗透速度 [$= 24 \text{升} / (\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}, 25^\circ\text{C} \text{下})$]。

[0077] 比较例 1

[0078] 根据实施例 1 的方法制备膜,不同之处在于使用具有表面张力为 100mN/m(=达因/厘米)的玻璃衬底作为流延的衬底,代替 Teflon(注册商标)衬底。

[0079] 观察生成膜的结构。膜的衬底侧表面含有如下的孔,该孔具有约 0.3 微米的平均孔径 A^1 , 0.6 微米的最大孔径和约 40%的平均开孔率 C^1 。膜的空气侧表面含有如下的孔,该孔具有约 1.0 微米的平均孔径 A^2 , 2.5 微米的最大孔径和约 70%的平均开孔率 C^2 。膜的内部基本上是均匀的,并且整体含有连续的微孔,所述微孔具有约 1.0 微米的平均孔径 B 和约 2.0 微米的最大孔径以及 70%的平均内部开孔率 D。这些结果表明,该膜在其衬底侧表面上的微孔的尺寸和开孔率小于膜的空气侧表面和内部的微孔的尺寸和开孔率,因此该膜整体上缺少均匀性。

[0080] 比较例 2

[0081] 根据实施例 1 的方法制备膜,不同之处在于使用具有表面张力为 914mN/m(=达因/厘米)的铝衬底作为流延的衬底,代替 Teflon(注册商标)衬底。

[0082] 观察生成膜的结构。膜的衬底侧表面含有的孔的形状太不规则,以致于不能确定平均孔径 A^1 。平均开孔率 C^1 估计为 10%或更小。膜的空气侧表面含有如下的孔,该孔具有约 1.3 微米的平均孔径 A^2 , 2.7 微米的最大孔径和约 70%的平均开孔率 C^2 。膜的内部基本上是均匀的,并且整体含有连续的微孔,所述微孔具有约 1.2 微米的平均孔径 B 和约 2.2 微米的最大孔径以及 70%的平均内部开孔率 D。这些结果表明,与膜的空气侧表面和内部相比,膜的衬底侧表面具有低的开孔率和具有特定的尺寸,因此该膜整体上缺少均匀性。

[0083] 比较例 3

[0084] 根据实施例 4 的方法制备膜,不同之处在于使用表面张力为 100mN/m(=达因/厘米)的玻璃衬底作为流延衬底。

[0085] 观察生成膜的结构。膜的衬底侧表面含有如下的孔,该孔具有约 1.2 微米的平均孔径 A^1 , 2.0 微米的最大孔径和约 10% 或更小的平均开孔率 C^1 。膜的空气侧表面含有如下的孔,该孔具有约 0.8 微米的平均孔径 A^2 , 1.9 微米的最大孔径和约 50% 的平均开孔率 C^2 。膜的内部整体含有连续的微孔,所述微孔具有约 2.0 微米的平均孔径 B 和约 3.5 微米的最大孔径以及 70% 的平均内部开孔率 D。这些结果表明,该膜在其衬底侧表面上具有微孔,所述微孔具有低的开孔率,该膜整体上缺少均匀性。

[0086] 比较例 4

[0087] 根据实施例 4 的方法制备膜,不同之处在于使用具有表面张力为 914mN/m (= 达因/厘米) 的铝衬底作为流延的衬底,代替 Teflon(注册商标)衬底。

[0088] 观察生成膜的结构。膜的衬底侧表面含有的孔的形状太不规则,以致于不能确定平均孔径 A^1 。平均开孔率 C^1 估计为 10% 或更小。膜的空气侧表面含有如下的孔,该孔具有约 0.9 微米的平均孔径 A^2 , 2.1 微米的最大孔径和约 50% 的平均开孔率 C^2 。膜的内部整体含有连续的微孔,所述微孔具有约 2.2 微米的平均孔径 B 和约 3.6 微米的最大孔径以及平均内部开孔率 D。这些结果表明,该膜在其衬底侧表面上的微孔的尺寸和开孔率小于空气侧表面和膜内部的微孔的尺寸和开孔率,因此该膜整体缺少均匀性。

[0089]

表 1-1

	Sa-Sb [达因/ 厘米]	衬底侧表面			空气侧表面			内部		
		平均孔 径 A ¹	最大孔 径	平均开 孔率 C ¹ [%]	平均孔 径 A ²	最大孔 径	平均开 孔率 C ² [%]	平均孔 径 B	最大孔径	平均开孔率 D [%]
[微米]				[微米]				[微米]		
实施例 1	18	0.9	2.5	65	1.1	2.7	70	1.0	1.8	70
实施例 2	13	0.7	1.8	50	1.0	2.5	70	1.0	2.0	70
实施例 3	3	0.9	2.5	70	1.0	2.7	70	1.0	2.0	70
实施例 4	17	1.3	2.5	65	0.8	1.7	50	2.0	3.0	70
实施例 5	7	2.3	3.6	65	0.8	1.7	50	2.0	5.1	70
实施例 6	16	0.9	1.8	70	2.0	4.4	70	2.0	3.0	70
比较例 1	-58	0.3	0.6	40	1.0	2.5	70	1.0	2.0	70
比较例 2	-872	-	-	<10	1.3	2.7	70	1.2	2.2	70
比较例 3	-54	1.2	2.0	<10	0.8	1.9	50	2.0	3.5	70
比较例 4	-868	-	-	<10	0.9	2.1	50	2.2	3.6	70

[0090]

	表面/内部						衬底侧/空气侧	
	平均孔径比例		平均开孔率的比例		空气侧	C ² /D	平均孔径的比例 A ¹ /A ²	平均开孔率 的比例 C ¹ /C ²
	表面侧	空气侧	表面侧	空气侧				
	A ¹ /B	A ² /B	C ¹ /D	C ² /D				
实施例 1	0.9	1.1	0.93	1.0			0.82	0.93
实施例 2	0.7	1.0	0.71	1.0			0.70	0.71
实施例 3	0.9	1.0	1.0	1.0			0.90	1.0
实施例 4	0.65	0.4	0.93	0.71			1.63	1.3
实施例 5	1.15	0.4	0.93	0.71			2.88	1.3
实施例 6	0.45	1.0	1.0	1.0			0.45	1.0
比较例 1	0.3	1.0	0.57	1.0			0.3	0.57
比较例 2	-	1.1	<0.14	1.0			-	-
比较例 3	0.6	0.4	<0.14	0.71			1.5	-
比较例 4	-	0.41	<0.14	0.71			-	-

[0091] 工业适用性

[0092] 本发明的多孔膜可用于膜分离技术,例如微量过滤和分离-浓缩,且通过用功能

材料填充孔,多孔膜可用作各种衬底材料,例如电池隔板、电解电容和电路衬底。