



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101861201 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 200880116408. 8

延斯·克里斯托·蒂斯

(22) 申请日 2008. 11. 14

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理

有限责任公司 11258

(30) 优先权数据

代理人 李剑 南霆

07022189. 0 2007. 11. 15 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2010. 05. 17

B01D 67/00 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

B01D 69/12 (2006. 01)

PCT/EP2008/065593 2008. 11. 14

(87) PCT申请的公布数据

(56) 对比文件

W02009/063067 EN 2009. 05. 22

CN 1049297 A, 1991. 02. 20, 摘要.

US 6280791 B1, 2001. 08. 28, 摘要.

(73) 专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司  
司

审查员 李晓莉

地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 邱军 鲁迪·鲁肯斯

约翰尼斯·莱纳德斯·玛丽亚·坎

帕·欧普德恩

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

高性能膜

(57) 摘要

本发明涉及一种微孔膜,所述微孔膜包含由第一聚合材料 (A) 制成的多孔膜载体,并且包含紧密地分布在所述多孔膜载体上的第二聚合材料 (B),其中所述多孔膜载体包含多个互连的粗度小于  $1\mu\text{m}$  的聚合物纤维、纤丝、细丝和/或厚度小于  $1\mu\text{m}$  的薄层,所述多孔膜载体具有由多个互连的聚合物纤维、纤丝、细丝和/或薄层形成的互连开放孔结构和至少 50% 的孔隙率;并且所述聚合材料 (B) 包含热塑性缩聚材料,其用量相对于 (A) 和 (B) 的总重为至多 30wt%。本发明还涉及一种用于制备上述微孔膜的方法,所述方法包括如下步骤,其中, (i) 将由第一聚合材料 (A) 制成的多孔膜载体浸渍到第二聚合材料 (B) 在溶剂体系 (X) 中的聚合物溶液中,然后 (ii) 使所得经浸渍的膜载体在非溶剂体系 (Y) 中淬火,从而使至少部分所述第二聚合材料 (B) 沉淀出来。

1. 一种微孔膜,其包含由第一聚合材料(A)制成的多孔膜载体,并且包含紧密地分布在所述多孔膜载体上的第二聚合材料(B),其中

(a) 所述多孔膜载体

- 包含多个互连的粗度小于  $1\mu\text{m}$  的聚合物纤维、纤丝、细丝和 / 或厚度小于  $1\mu\text{m}$  的薄层,

- 具有由所述多个互连的聚合物纤维、纤丝、细丝和 / 或薄层形成的互连开放孔结构,并且

- 具有至少 50% 的孔隙率;并且

(b) 所述第二聚合材料(B) 包含热塑性缩聚聚合物,其用量相对于所述第一聚合材料(A) 和所述第二聚合材料(B) 的总重为至多 30wt%。

2. 如权利要求 1 所述的微孔膜,其中,所述多孔膜载体是经拉伸的聚合物层或经纺粘的聚合物层。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜,其中,所述多孔膜载体由接触角大于  $90^\circ$  的疏水性材料制成,所述第二聚合材料(B) 是接触角小于  $90^\circ$  的亲水性材料。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜,其中,所述第一聚合材料(A) 具有软化点  $T_A$ ,所述第二聚合材料具有软化点  $T_B$ ,并且  $T_B$  高于  $T_A$ 。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜,其中,所述第一聚合材料(A) 包括聚烯烃和 / 或卤代的乙烯基聚合物。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜,其中,所述第二聚合材料(B) 中的所述热塑性缩聚聚合物包括聚酯和 / 或聚酰胺,或其热塑性弹性衍生物。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜,其中,所述第二聚合材料(B) 的用量相对于所述第一聚合材料(A) 和所述第二聚合材料(B) 的总重在 1 至 15wt% 的范围内。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜,其中,所述第二聚合材料(B) 包含至少一种添加剂。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜,其中,所述多孔膜载体具有小于  $200\mu\text{m}$  的厚度。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜,其中,所述孔隙率为至少 65%。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜,其中,所述孔隙率为至少 80%。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜,其中,所述多孔膜载体的孔具有 0.01 至  $10\mu\text{m}$  的平均孔尺寸和相对于所述膜载体的总体积至少 80 体积%的孔隙率,并且所述微孔膜具有 1nm 至  $1\mu\text{m}$  的平均孔尺寸和相对于所述微孔膜的总体积至少 60 体积%的孔隙率,并且其中,所述平均孔尺寸通过如下计算得到:用数值 1.77 除以根据 ISO5636-5 测定并且以 s/50ml 表示的 Gurley 值。

13. 一种用于制备微孔膜的方法,所述方法包括如下步骤,其中,(i) 将由第一聚合材料(A) 制成的多孔膜载体用包含在溶剂体系(X) 中的第二聚合材料(B) 的聚合物溶液浸渍,然后(ii) 使所得的经浸渍的膜载体在非溶剂体系(Y) 中淬火,从而使至少部分所述第二聚合材料(B) 沉淀出来,并且其中,

(a) 所述多孔膜载体

- 包含多个互连的粗度小于 1 微米的聚合物纤维、纤丝、细丝和 / 或厚度小于 1 微米的薄层,

- 具有由所述多个互连的聚合物纤维、纤丝、细丝和 / 或薄层形成的互连开放孔结构, 并且

- 具有至少 50% 的孔隙率; 并且

(b) 所述第二聚合材料 (B) 包含热塑性缩聚聚合物, 其用量相对于所述第一聚合材料 (A) 和所述第二聚合材料 (B) 的总重为至多 30wt%。

14. 如权利要求 13 所述的方法, 其中, 用在所述方法中的所述第一聚合材料 (A) 和 / 或所述第二聚合材料 (B) 或者通过所述方法得到的所述微孔膜如权利要求 1 至 12 中任意一项所述。

15. 如权利要求 13 或 14 所述的方法, 其中, 所述溶剂包括极性有机溶剂和可选的盐, 所述非溶剂包括水或者水和醇的混合物。

16. 如权利要求 13 或 14 所述的方法, 其中, 所述聚合物溶液包括醇、0.1 至 30wt% 的水、1 至 50wt% 的盐和 0.1 至 10wt% 的重均摩尔质量为 2 至 100kg/mol 的聚酰胺, 其中, 重量百分率 wt% 都是相对于所述聚合物溶液的总重。

17. 如权利要求 15 所述的方法, 其中, 所述聚合物溶液包括醇、0.1 至 30wt% 的水、1 至 50wt% 的盐和 0.1 至 10wt% 的重均摩尔质量为 2 至 100kg/mol 的聚酰胺, 其中, 重量百分率 wt% 都是相对于所述聚合物溶液的总重。

18. 一种膜结构体, 其包含微孔膜薄膜并且 / 或者包含中空膜纤维或者一束多根中空膜纤维, 其中, 所述微孔膜薄膜或中空膜纤维由权利要求 1 至 12 中任意一项所述的微孔膜组成。

19. 如权利要求 18 的膜结构体, 其中, 所述微孔膜薄膜被折叠、被卷绕和 / 或被支撑层支撑。

20. 如权利要求 1 至 12 中任意一项所述的微孔膜或通过权利要求 13 至 17 中任意一项所述方法得到的微孔膜用于任意如下应用的用途: 分子分离或过滤; 废水净化; 电化学应用; 控制释放应用; 渗透萃取、渗透蒸发和接触器应用; 酶的固定; 和增湿器、药物输送。

21. 一种分离方法, 所述方法中使用权利要求 1 至 12 中任意一项所述的微孔膜或权利要求 18 所述的膜结构体。

## 高性能膜

[0001] 本发明涉及一种微孔膜或分离膜,更具体涉及一种亲水性微孔膜和用于纳滤、超滤和微滤的膜。本发明还涉及一种用于制备上述微孔膜的方法以及上述微孔膜在不同结构体和应用中的用途。

[0002] 存在许多制造膜的构思,它们利用不同类型的聚合物和聚合材料,以及由这些材料制成的不同结构。为了不同目的,还制成具有不同性质的膜。例如,对于微孔膜或分离膜,需要的性质不仅包括高分离能力还包括在低压下的高通量。上述膜需要具有的其它必要条件包括:良好的机械性质以及可选良好的热性质。高分离能力所需要的小孔通常与高通量所需要的高孔隙率相矛盾。而且,允许在低压下具有高通量的薄层可能会对分离能力和/或良好的机械性质和可选的热性质造成不良影响。具体地,对于亲水性膜而言,很难具有上述性质的适当组合。

[0003] 本发明的一个目的是提供一种膜,优选提供一种亲水性膜,这种膜具有高分离能力和高通量的组合,同时具有良好的机械性质和热性质。另一个目的在于提供一种用于制备具有上述性质的膜的方法。

[0004] 第一个目的采用本发明的微孔膜得以实现,所述微孔膜包含由第一聚合材料 (A) 制成的多孔膜载体,并且进一步包含紧密地分布在所述多孔膜载体上的第二聚合材料 (B),其中

[0005] (a) 所述多孔膜载体

[0006] - 包含多个互连的粗度小于  $1\mu\text{m}$  的聚合物纤维、纤丝、细丝和/或厚度小于  $1\mu\text{m}$  薄层 (lamellae),

[0007] - 具有由多个互连的聚合物纤维、纤丝、细丝和/或薄层形成的互连开放孔结构,并且

[0008] - 具有至少 50% 的孔隙率;并且

[0009] (b) 所述聚合材料 (B) 包含热塑性缩聚聚合物,其用量相对于 (A) 和 (B) 的总重为至多 30wt%。

[0010] 本发明的膜包含具有所述特性的多孔膜载体以及以相对少量紧密地分布在所述多孔膜载体上的热塑性缩聚聚合物或者包含上述热塑性缩聚聚合物的聚合材料,其效果在于:该膜具有高通量、高分离能力与良好的机械、热性质的组合。

[0011] 根据本发明的微孔膜可以通过如下方法得到,所述方法包括如下步骤:其中,将由所述第一聚合材料 (A) 制成的多孔膜载体用所述第二聚合材料 (B) 在溶剂中的溶液浸渍,然后使所得经浸渍的膜载体在可与上述溶剂混溶的非溶剂中淬火。

[0012] 所得膜的性质大部分由膜载体的微孔结构以及热塑性缩聚聚合物的含量和物理性质决定。不需要例如通过不同的浸渍步骤在膜内具有拥有不同微孔结构的多层隔离层。低的第二聚合材料 (B) 用量允许对高孔隙率的良好保持性。还设想,通过将聚合溶液浸渍到多孔膜载体中,所述第二聚合材料 (B) 在多孔膜的厚度上均匀地分布。这个方法的其它优点在于,未形成第二聚合材料 (B) 的闭合涂层,推测这是因为聚合物在浸渍溶液中的浓度较低以及/或者采用淬火液体进行沉淀的结果。

[0013] 我们注意到,与本发明相反,当未使用微孔膜载体时,如果不是完全不可能就是很难采用热塑性缩聚聚合物制成具有上述纳米尺度和开放微结构的微孔膜,或者如果可能获得,制成的微孔膜也缺乏足够的结构完整性,从而使其非常难以进行加工、处理。

[0014] 粗度小于  $1\mu\text{m}$  的聚合物纤维、纤丝和细丝可被称为微纤 (micro-fibre)。这些微纤可以通过打结部分互连,打结部分例如在纺粘工艺 (spun-bound process) 中或者在薄膜拉伸工艺中形成。可以通过诸如光学显微镜和电子显微镜的技术观测聚合物纤维、纤丝和细丝以及薄层。微纤的粗度和薄层的厚度可以采用相同的技术进行测量。这些微纤适于具有甚至比  $1\mu\text{m}$  远远更细的部分,该更细部分可以细至  $0.1\mu\text{m}$  或更细。

[0015] 在本发明的优选实施方式中,多孔膜载体是经拉伸的聚合物层或纺粘聚合物层。

[0016] 在本发明的膜中作为第一聚合材料和第二聚合材料使用的材料可以从具有不同性质的宽范围的材料中进行选择。

[0017] 第一聚合材料 (A) 原则上可以包括任意聚合物或不同聚合物的共混物,包括亲水性和疏水性聚合物及其物理共混物。实践中,其局限于可以根据本发明加工和形成微孔膜的聚合物。

[0018] 可以包括在第一聚合材料 (A) 中的适当聚合物包括聚烯烃、卤代的乙烯基聚合物、聚丙烯腈 (PAN)、聚砜 (PS) (包括聚醚砜 PES)、聚酰亚胺 (PI) (包括聚醚酰亚胺 PEI)、聚碳酸酯和纤维素及其衍生物,或者这些的任意组合或共混物。

[0019] 聚砜 (PS) 优选是聚醚砜 (PES)。聚酰亚胺 (PI) 优选是聚醚酰亚胺 (PEI)。适当的聚烯烃的实例是聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP) 和 PE/PP 共聚物。适当的卤素取代的乙烯基聚合物包括诸如聚(偏二氟乙烯) (PVDF)、聚三氟氯乙烯 (PTFCE) 和聚四氟乙烯 (PTFE)。

[0020] 优选地,聚合材料 A 是疏水性材料,其还优选包括聚烯烃或卤代的乙烯基聚合物,更优选聚烯烃或 PTFE,最优选聚乙烯 (PE)。

[0021] 疏水性载体材料中的 PE 适于为超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)。UHMWPE 由至少  $0.5 \times 10^6 \text{g/mol}$  的重均分子量 (Mw) 定义。这种多孔材料可以商品名 Solupor (来自荷兰的 DSM Solupor) 获得。UHMWPE 基多孔膜载体非常适于为高度拉伸的 UHMWPE。UHMWPE 在聚合材料 A 中的含量相对于载体材料的总重例如为至少 20wt%,更优选为至少 50wt%。UHMWPE 优选具有在至少  $1.0 \times 10^6$  至  $10 \times 10^6$  范围内的 Mw。

[0022] 第一聚合材料 (A) 还可以包含亲水性聚合物,其可以原样存在或者可以与其它聚合物混合。这些聚合物的适当实例包括聚丙烯酰胺、聚乙烯醇 (PVA)、聚丙烯酸 (PAA)、聚乙二醇 (PEO)、聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)、聚丙烯酰胺和聚乙烯基胺 (PVAm)。

[0023] 多孔膜载体由其制成的第一聚合材料 (A) 不必仅包含聚合物组分。聚合材料 A 可以是“经填充的”聚合物组合物,其包含其它组分,诸如无机填料。可用在本发明中的由这种“经填充的”聚合物组合物制成的多孔膜载体的实例是来自荷兰 DSM 的 Solufill,其是采用无机材料填充的聚烯烃膜。

[0024] 第二聚合材料 B 包含的热塑性缩聚聚合物原则上可以包括任意热塑性缩聚聚合物。实践中,其局限于能够溶解和 / 或分散在溶剂中从而能够浸渍到多孔膜载体中并且紧密地分布到整个多孔膜载体上的聚合物。

[0025] 适宜地,热塑性缩聚聚合物包括选自如下组成的组的聚合物:聚酯、聚酰胺、聚脲、聚氨酯、或其组合、其共混物或其弹性共聚物衍生物。

[0026] 弹性共聚物衍生物（被称为热塑性弹性体 TPE）可以例如为共聚酰胺弹性体（TPE-A）、聚酯弹性体（TPE-E）或聚氨酯弹性体（TPE-U）。

[0027] 适当的聚酰胺例如为芳族聚酰胺、半芳族聚酰胺和脂族聚酰胺，及其任意共聚酰胺。聚酰胺可以是结晶的、液晶的、半结晶的或无定形的，优选为半结晶的脂族聚酰胺。

[0028] 适当的半芳族聚酰胺包括对苯二甲酸基聚酰胺，如 PA6,T/6,6、PA9,T 和 PA6T/6I，以及 PAMXD,6 和 PAMXDT，及其共聚酰胺。

[0029] 适当的芳族聚酰胺（也被称为芳香尼龙）例如为聚对苯二甲酰对苯二胺（polyparaphyleneterephthalamides PPTA）（商品级 Kevlar, Twaron, Technora）和聚间苯二甲酰对苯二胺（PPIA）（商品级 Nomex）。

[0030] 脂族聚酰胺例如可以选自 PA2（聚甘氨酸）、PA3、PA4、PA5、PA-6、PA2,6、PA2,8、PA-6,6、PA4,6 和 PA610，以及如 PA6/6,6、PA4,6/6 的共聚酰胺。

[0031] 共聚酰胺例如可以为两种或更多种脂族聚酰胺的共聚酰胺、或者为两种或更多种芳族或半芳族聚酰胺的共聚酰胺、或者为一种或多种脂族聚酰胺和一种或多种芳族或半芳族聚酰胺的组合。聚酰胺还可以是或者可以包含蛋白质（如蚕丝或角蛋白）以及改性聚酰胺（诸如受阻酚封端的 PA）。

[0032] 优选地，聚酰胺是半结晶聚酰胺。该聚酰胺还优选为脂族聚酰胺，并且优选具有至多 9 的碳 / 氮（C/N）比的那些脂族聚酰胺。更优选地，聚酰胺是 C/N 比小于 9、甚至更优选 C/N 在 4-8 之间的半结晶脂族聚酰胺。适当地，所述半结晶脂族聚酰胺是 PA6、PA 6,6 或 PA4,6，或其共聚物，最优选是 PA4,6。PA4,6 是一种可由荷兰 DSM 以商品名 Stanyl 购买的聚酰胺。这种优选聚酰胺的优点在于，所得膜具有改善的亲水性和较高的水通量，同时具有改善的机械性质和增强的热稳定性。

[0033] 可用在本发明中的热塑性弹性体（TPE）通常具有嵌段 - 共聚结构，其包含以交替次序排列的硬段和软段。共聚酰胺弹性体（TPE-A）、共聚酯弹性体（TPE-E）和聚氨酯弹性体（TPE-U）中的硬段由分别包含酰胺基团、酯基片段或氨基甲酸酯基团的重复单元组成。这些硬段通常形成具有高熔点的半结晶材料。软段通常构成具有低玻璃转化温度的无定形材料，其可以例如包含聚酯基团或聚醚基团。

[0034] 适当的嵌段共聚物例如为共聚酯 - 酯、共聚醚 - 酯、共聚醚 - 酰胺、共聚酯 - 氨基甲酸酯和聚醚 - 氨基甲酸酯。优选地，嵌段共聚物是共聚醚 - 酯或共聚醚酰胺。还优选地，聚醚嵌段共聚物包括包含亚乙基氧单元的软段聚醚。这种聚醚嵌段共聚物的实例是购自荷兰 DSM 的 Amitel 聚醚酯和购自 Arkema 的 PEBAX 聚醚酰胺。

[0035] 或者，嵌段聚酰胺共聚物和嵌段聚酯共聚物包含含有由具有至少 16 个碳原子的二聚脂肪酸衍生的单元的软段。上述嵌段共聚物具有对聚烯烃载体材料的粘附性甚至更佳的优点。

[0036] 在本发明的优选实施方式中，第一聚合物材料（A）是疏水性材料并且 / 或者包含疏水性聚合物，所述第二聚合材料（B）是亲水性材料并且 / 或者包含亲水性聚合物。业已观察到，在本发明的微孔膜中组合应用疏水性载体以及紧密地分布在其中的亲水性材料会导致在低水压下具有较高水通量，同时保持良好的分离能力。

[0037] 更优选地，疏水性聚合物是聚烯烃，亲水性聚合物是聚酰胺。可选地，这种聚酰胺与另一种聚合物（例如聚乙烯基吡咯烷酮 PVP）混合。优选地，其它聚合物的用量相对于第

二聚材料 (B) 的总重被限定在至多 20wt%。

[0038] 上述组合的优点在于,所得微孔膜在非常低的水压下具有较高的水通量,同时具有其它得以保持或甚至改进的物理性质,诸如非常良好的热稳定性、水解稳定性、热-氧化稳定剂、机械稳定性和尺寸稳定性。

[0039] 亲水性或疏水性是相对的材料性质。聚合物的亲水特性可通过本领域普通技术人员可用的不同方法进行测定。表面张力是这些方法中的一种,水突破压力 (water breakthrough pressure) 是另外一种。作为最终的测试,可以测量多孔膜的水通量。本文中使用的术语疏水性和亲水性是定性术语,具体原因是无法得到绝对的边界线,除非另有声明。比多孔膜载体中使用的材料更亲水的聚合物在本文中被表示为亲水性聚合物。表面张力是一种通常用于区分亲水性和疏水性的适当物理性质。聚合物的表面张力可以通过观察液滴是否自发铺展来精确确定。在优选的实施方式中,多孔膜载体由接触角大于 90° 的疏水性聚合材料制成,所述第二聚材料 (B) 是接触角小于 90° 的亲水性材料。

[0040] 本发明人喜欢使用表面张力而非接触角来描述聚合物材料的疏水性和亲水性。这是因为接触角与材料的化学性质和物理性质的组合相关。

[0041] 由聚合材料制成的多孔膜的应用性受聚合物性质的限制。这种局限性可能例如源自软化点,该软化点之上,膜缺乏所需性质,例如缺乏尺寸稳定性、良好的机械性质和耐化学品性。超过该软化点,具体超过聚合物的熔融温度,膜往往会变形或收缩。

[0042] 在根据本发明的微孔膜中,第一聚材料 (A) 中的聚合物和第二聚材料 (B) 中的热塑性缩聚聚合物各自独立地是无定形聚合物或半结晶聚合物,其特征在于:玻璃转化温度 (T<sub>g</sub>) 或熔融温度 (T<sub>m</sub>) 彼此不同。

[0043] 在本发明的优选实施方式中,第二聚材料 (B) 中的热塑性缩聚聚合物是玻璃转化温度 (T<sub>gB</sub>) 高于载体材料 (A) 中的聚合物的熔融温度 (T<sub>mA</sub>) 的无定形聚合物。或者,聚材料 (B) 优选包含熔融温度 (T<sub>mB</sub>) 高于载体材料 (A) 中的聚合物的玻璃转化温度 (T<sub>mA</sub>) 的半结晶聚合物。聚材料 (B) 具有较所述 T<sub>mA</sub> 更高的 T<sub>gB</sub> 或 T<sub>mB</sub> 的优点在于,所述微孔膜具有改善的热稳定性和尺寸稳定性,这允许该膜在更高的温度下使用。

[0044] 这个实施方式有利地应用于需要较高尺寸稳定性的电池隔离器中的膜以及应用于需要在消毒期间不会劣化的应用(诸如可消毒的药物释放膏体)中。对于消毒而言,在高达 121°C 的温度下消毒 30 分钟,或者在 135°C 下消毒 4 分钟。出于此目的,聚合物材料 B 优选包含具有高熔点的半结晶聚酰胺。

[0045] 本文中的玻璃转化温度和熔融温度通过 DSC 方法测定。术语玻璃转化点在本文中理解为根据 ASTM E 1356-91 通过 DSC 以 20°C /min 的加热速率测定的、被确定为对应于原始热曲线 (parent thermal curve) 的拐点的在该原始热曲线的一阶导数(相对于时间)的波峰处的温度。

[0046] 术语熔融温度或熔点在本文中被理解为根据 ASTM D3418-97 通过 DSC 以 10°C /min 的加热速率测定的、落在熔融范围内并且显示最高的熔融速率的温度。

[0047] 在根据本发明的膜中,第二聚材料 (B) 的用量在很宽范围内变化。业已观察到,已经非常少量的聚材料 B 可用在本发明膜的制备中,同时对各种性质仍具有显著的影响,例如影响膜的表面性质。在这种情况下,聚合物在用于制备微孔膜的聚合物溶液中的浓度仍相对较低,这使得粘度较低并且容易浸入载体。适宜地,聚材料 B 的用量低至约

0.1wt%或甚至更低,而优选地,聚合材料B为至少0.5wt%。例如在由非常多孔的载体制造微孔膜时,也可以使用相对较高的用量。然而,为了在低压下获得高通量同时保持良好的分离能力,优选使第二聚合材料(B)的用量限制在30wt%或更低。更优选地,该用量在1至25wt%的范围内,更优选在2至20wt%的范围内,最优选在5至15wt%的范围内。本文中,wt%相对于膜载体和第二聚合材料(B)的总重。

[0048] 用量较高的优点在于,孔隙变得更小。用量越高,对载体材料的表面的覆盖越好。采用疏水性载体材料A(例如UHMWPE)和亲水性聚合材料B,也将使通量更高。在某一点处,水通量的增量将达到水平,随后下降。这导致可设计最佳的孔尺寸和通量组合,上述最佳组合取决于所用材料和所需性质,并且可以通过制备膜领域的普通技术人员通过常规测试和实验来确定。

[0049] 根据本发明的微孔膜可以具有在很宽范围内变化的厚度。适宜地,该膜的厚度在5至500 $\mu\text{m}$ 的范围内,优选在10至200 $\mu\text{m}$ 的范围内,更优选在15至150 $\mu\text{m}$ 的范围内,或者甚至在20至100 $\mu\text{m}$ 的范围内。该厚度可以随意选择,例如根据所需应用以及膜的选择性进行选择。较高的厚度优选可以与高孔隙率组合,从而实现改善的分离能力,同时在低压下仍具有高通量。较低的厚度允许膜上的压降甚至更低,其适于与非常小的孔尺寸组合。

[0050] 根据本发明的微孔膜可以具有在很宽范围内变化的孔隙率和孔尺寸。这些孔可以小至0.01 $\mu\text{m}$ 或甚至更小并且/或者可以大至100 $\mu\text{m}$ 或甚至更大。适宜地,多孔膜载体在涂敷聚合物溶液之前具有至少0.01 $\mu\text{m}$ 和/或至多20 $\mu\text{m}$ 的平均孔尺寸,优选具有至少0.1 $\mu\text{m}$ 的平均孔尺寸,更优选具有至少1 $\mu\text{m}$ 的平均孔尺寸,并且优选具有至多10 $\mu\text{m}$ 的平均孔尺寸,更优选具有至多4 $\mu\text{m}$ 的平均孔尺寸。

[0051] 微孔膜通常具有比多孔膜载体要小的孔,其适于具有至少1.0nm和/或至多20 $\mu\text{m}$ 的平均孔尺寸,优选具有至少10nm的平均孔尺寸,更优选具有至少100nm的平均孔尺寸,并且优选具有至多10 $\mu\text{m}$ 的平均孔尺寸,更优选具有至多1 $\mu\text{m}$ 以下的平均孔尺寸。

[0052] 平均孔尺寸可以采用空气流技术通过空气渗透性(诸如Gurley或Airflux)间接测定。根据ISO 5636-5的Gurley测试方法应用于测量空气渗透性并且由此得到本发明中所报道的平均粒子尺寸的数值。作为标准测量装置,使用6.45 $\text{cm}^2$ (1平方英寸)的测量面积和567克的负载,并且测量50ml空气渗透所需时间。由此测定的空气渗透率以s/50ml表示(其中s=秒,ml-毫升)。对于具有相对较大孔尺寸(例如具有约1 $\mu\text{m}$ 或更大平均孔尺寸)的微孔膜而言,测量面积可以减小,例如减小至1 $\text{cm}^2$ ,待渗透空气的体积可以增加,例如为100ml或200ml,这样使待测渗透时间更精确。由此测量的数值可以换算成相应的标准测试配置的数值,而且,可以根据ISO 5636-5应用这些修正。如下实验部分描述了进一步的细节。ISO 5636-5中描述了Gurley(50cc)数与空气渗透率之间的关系。采用Gurley测定并且以s/50ml表示的空气渗透率可以通过经验关系式用数字1.77除以Gurley数而换算成孔尺寸(以 $\mu\text{m}$ 计)。

[0053] 此外,原始膜载体的孔隙率和所得微孔膜的孔隙率不同,后者通常具有更低的孔隙率。根据本发明的微孔膜以及该微孔膜可由其制成的方法具有如下优点:差异有限,这同样归因于聚合材料B的用量有限并且膜载体的基本结构在制备期间被很大程度保留了。

[0054] 多孔膜载体相对于膜载体的总体积具有至少50体积%的孔隙率,优选具有至少60体积%的孔隙率,更优选具有在70至95体积%范围内的孔隙率,还要更优选具有在80

至 92 体积%范围内的孔隙率。

[0055] 因为聚合材料 B 的用量很低,而且膜结构很难由于浸渍聚合材料 B 发生变化,所以微孔膜的孔隙率得以非常完好的保留,并且仍旧非常高,这对于获得高通量数值非常有利。微孔膜的孔隙率相对于该膜的总体积适于为至少 35 体积%,优选为至少 50 体积%,更优选在 60 至 94 体积%的范围内,还要更优选在 70 至 90 体积%的范围内。

[0056] 微孔膜的平均孔尺寸可以具有在很宽范围内变化,其可以大至 50  $\mu\text{m}$  或更大,或者可以低至 1nm 或更小。

[0057] 在本发明的微孔膜的优选实施方式中,多孔膜载体 (A) 的孔隙具有 0.01 至 10  $\mu\text{m}$  的平均孔尺寸以及相对于该膜载体的总体积至少 80 体积%的孔隙率;并且该微孔膜具有 1nm 至 1  $\mu\text{m}$  的平均孔尺寸以及相对于该微孔膜的总体积至少 60 体积%的孔隙率。

[0058] 本文上述平均孔尺寸的数值得自采用 ISO 5636-5 的 Gurley 测试方法测定的 Gurley 值,该 Gurley 值以 s/50ml 表示并且通过用 1.77 除以该 Gurley 值而转化成  $\mu\text{m}$ 。

[0059] 在本发明的另一优选实施方式中,微孔膜的平均孔尺寸在 0.01 至 1.0  $\mu\text{m}$  范围内,根据堵头测试法在 0.5bar 下的纯水通量为至少 3000l/m<sup>2</sup>. h. bar,更优选至少 5000l/m<sup>2</sup>. h. bar。纯水在本文中指去除了矿物质的水。

[0060] 水通量通过方法 Norm ASTM F317-72 测定,该方法是一种用于测定膜过滤器的液体流速的标准测试方法。

[0061] 这个实施方式可以例如采用本发明的微孔膜得以实现,其中,所述膜载体材料 A 由疏水性材料(诸如聚烯烃和/或卤代的乙烯基聚合物)组成,所述聚合材料 B 包含使微孔膜变成亲水性膜的热塑性聚酰胺。

[0062] 甚至更优选地,膜载体材料 A 包括 UHMWPE,聚合材料 B 包括热塑性聚酰胺,微孔膜具有至多 200nm 的平均孔尺寸,并且该膜在 1bar 压力下具有 500l/(m<sup>2</sup>h bar) 的通量,优选具有至少 1500l/(m<sup>2</sup>h bar) 的通量(其中 l = 升, h = 小时),甚至更优选具有至少 3000l/(m<sup>2</sup>h bar) 的通量。本文中的通量测量方法在 0.5bar 的跨膜压差下进行,并转化成在 1bar 下的相应数值。

[0063] 根据本发明的微孔膜可以有利地包含含有至少一种添加剂的第二聚合材料 B,所述添加剂优选自由晶须、颜料和染料、纳米尺寸的活性炭、酶、医药品、营养药物、离子交换树脂、颜料、抗菌剂和稳定剂(诸如热稳定剂和氧化稳定剂)组成的组。

[0064] 在具体的实施方式中,微孔膜中的热塑性聚合物通过辐射例如 UV 辐射或电子束辐射来进行交联。这种交联会提高微孔膜的热稳定性和机械稳定性。

[0065] 本发明进一步涉及一种用于制备微孔膜的方法,所述方法包括如下步骤,其中,(i) 将由第一聚合材料 (A) 制成的多孔膜载体用第二聚合材料 (B) 在溶剂或溶剂体系 (X) 中的聚合溶液浸渍,然后 (ii) 在非溶剂或非溶剂体系 (Y) 中淬火,从而使至少部分所述第二聚合材料 (B) 沉淀出来。

[0066] 我们推测,在浸渍步骤中,所述第二聚合材料 (B) 均匀地分布在多孔膜载体内的多孔结构中。与随后的沉淀步骤组合,该聚合材料紧密地分布在多孔结构上。

[0067] 对于多孔膜载体、第一聚合材料 (A) 和第二聚合材料 (B) 而言,可以使用本文针对上述微孔膜所描述的不同实施方式。

[0068] 采用溶液浸渍多孔膜载体可以通过如下得以实现:使多孔膜载体与溶液接触,例

如将多孔膜载体浸到溶液中；然后使溶液渗入多孔膜载体的孔结构中。可以在溶液上施加压力来迫使上述渗入进行。

[0069] 溶剂和溶剂体系在本文中被理解为聚合物可溶于其中的液体或液体组合物。该液体组合物可以是不同液体的混合物或者 / 并且可以是液体与一种或多种溶解在该液体中的其它组分的混合物。除非另有声明，溶剂和溶剂体系在本文中被进一步表示为溶剂体系 X，不管是使用单一液体或多种液体，还是溶解了其它组分。

[0070] 类似地，非溶剂或非溶剂体系在本文中被理解为聚合物在其中具有有限溶解度或不溶于其中的液体或液体组合物。该液体组合物可以是不同液体的混合物或者 / 并且可以是液体与一种或多种溶解在该液体中的其它组分的混合物。除非另有声明，非溶剂和非溶剂体系在本文中被进一步表示为非溶剂体系 Y，不管是使用单一液体还是多种液体，还是溶解了其它组分。

[0071] 溶剂体系 X 除液体外可选包含至少一种附加组分。可以存在于该溶液中的附加组分例如可以为添加剂或多种添加剂（如本文上述那些）或者可以为溶解度增强组分（诸如无机盐）。可选地，额外组分可以添加到非溶剂体系 Y 中。可选地，额外组分更优选在微孔膜形成后通过额外的涂布工艺添加。

[0072] 非溶剂体系 Y 除液体外可选包含至少一种附加组分。可以存在于该溶液中的附加组分例如可以为会进一步降低聚合物溶解性的添加剂或多种添加剂。

[0073] 在本发明的方法中，溶剂体系 X 优选包含或为有机溶剂（其为极性或非极性有机溶剂）或其任意混合物。更优选地，溶剂体系 X 包含有机溶剂和溶解在该有机溶剂中的无机盐。还优选地，非溶剂体系 Y 包含水。

[0074] 尽管优选将疏水性膜改性成亲水性膜，但是存在许多与疏水性膜中使用的疏水性聚合物相比具有亲水性的聚合物，这些亲水性聚合物可溶于有机溶剂中但不溶于水中并且非常适于用在本发明的方法中。

[0075] 可用作溶剂和 / 或非溶剂的溶剂包括极性液体和非极性液体二者，它们的使用取决于聚合物的性质。

[0076] 适当的非极性液体包括苯、氯仿和四氯乙烯。

[0077] 极性液体的实例包括低分子量液体，诸如醇、胺、氨基醇、羧酸、酰胺、氯化物、酮和醚。对于醇而言，可以使用诸如甲醇、乙醇、异丙醇、苯酚、甲酚、乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、丁二醇的醇。对于氨基醇而言或者羟基胺（另一种命名）而言，单乙醇胺和二乙醇胺是适当的代表。适当的羧酸例如为甲酸、乙酸、柠檬酸、苯甲酸和草酸 (oxalylic acid)。对于酰胺而言，可以使用例如 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砷 (DMSO)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC)、己内酰胺。可用醚的实例是四氢呋喃 (THF)、1,4-二氧杂环己烷和冠醚。作为酮，可以使用例如甲基乙基甲酮或 2-丁基甲酮 (MEK)。还可以使用上述极性溶剂的混合物，然而，酸和酰胺优选与其它溶剂混合而非它们彼此进行混合，因为酸和酰胺一起可能形成盐，这可能使溶剂无法使用。在可行的情况下，还可以使用极性溶剂与非极性溶剂的混合物。极性溶剂还可选与水组合。

[0078] 对于聚酰胺，可以使用很宽范围的溶剂。优选地，该溶剂包括酰胺基溶剂和无机盐的醇溶液。例如在 Nylon Plastics Handbuch, Melvin I Kohan, Hanser Publisher, Munich, 1995 (第 63 页和第 82-84 页) 中可以找到聚酰胺的适当溶剂。半芳族和脂族聚酰胺的优选

溶剂为每个 OH 官能度具有 1 至 3 个碳原子的短链脂族醇,优选的原因是它与长链脂族醇相比可以更好地溶解聚酰胺和盐,例如为甲醇、乙醇和异丙醇,尤其是含有相应盐的醇溶液,因为这些溶液非常充分地溶解聚酰胺并充分润湿含有非极性聚合物的膜载体,并且与聚酰胺从中沉淀出来的水完全混溶。

[0079] 可选地,该溶剂可以包含至多 30wt% 的非溶剂体系 Y 中的非溶剂。非溶剂为水的特殊优点在于:保存溶液的性质不变更容易,这是因为一些溶剂具有吸湿性,并且水与聚酰胺的溶剂充分混合。

[0080] 可以包含在溶液中的盐适于包含如下阳离子中的一种或多种和如下阴离子中的一种或多种,所述阳离子为  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、胍阳离子<sup>+</sup>和  $\text{Al}^{3+}$ ,所述阴离子为  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$ 。优选地,该盐包括氯化钙 ( $\text{CaCl}_2$ )、氯化锂 ( $\text{LiCl}$ )、硝酸锂 ( $\text{LiNO}_3$ )、和 / 或氯化镁 ( $\text{MgCl}_2$ ),更优选为  $\text{LiCl}$  或  $\text{LiBr}$  以及  $\text{CaCl}_2$  或  $\text{CaBr}_2$ ,更优选为  $\text{CaCl}_2$ 。诸如  $\text{LiCl}$  和  $\text{CaCl}_2$  的盐适于溶解在例如 DMAC 或甲醇中。优选  $\text{CaCl}_2$  是因为它比 Li 盐的毒性低而且廉价。

[0081] 优选地,醇的水含量介于 0.01wt% 至 5wt% 之间。这避免了由于醇的吸湿特性以及蒸馏循环使用带来的问题。

[0082] 在优选的实施方式中,溶剂体系 X 包含盐,更优选盐的浓度很高,还要更优选盐的浓度相对于饱和水平为至少 70%,更佳为至少 80%,或者甚至为 90wt%。盐浓度较高的优点在于:提高了对水的亲合性,而且水甚至更快地渗入被浸渍的膜载体。此外,较高的盐浓度大大降低了有机溶剂的挥发性,这改善了大规模生产的安全性并使涂料溶液更好地长期保持恒定状态。较高的盐浓度还有利于极性聚合物的溶解并且允许更高的聚合物浓度或更低的粘度,从而有助于缩短浸渍所需时间。而且,较高的盐浓度有助于甚至更好地保持膜的开放孔隙结构。

[0083] 优选地,溶剂体系 X 包含极性有机溶剂,非溶剂体系 Y 包含水。

[0084] 所述第二聚合材料 (B) 中的热塑性缩聚聚合物必须是可溶的聚合物,优选可溶于这样的溶剂,其中,所述第一聚合材料 A 不溶于该溶剂或以有限程度溶解于该溶剂,结果多孔膜载体在浸渍和沉淀步骤期间实际上保持不变。

[0085] 已经清楚地认识到,粘度过高的聚合物溶液(由于热塑性缩聚聚合物的浓度过高和 / 或其分子量过大造成)很难浸渍到膜载体中,这导致在多孔膜载体的外表面上或表面上形成涂层,而非在膜载体的孔隙内部形成紧密分布的、微结构材料。通过限制聚合物的分子量及其在溶液中的浓度可使粘度保持足够低。

[0086] 在本发明的优选实施方式中,聚合物溶液包含醇、0.1 至 30wt% 的水、1 至 50wt% 的盐和 0.1 至 10wt% 的重均摩尔质量 (Mw) 为 2 至 100kg/mol 的聚酰胺。更优选地,这种溶液包含具有至多 3 个碳原子的短链脂族醇、5 至 20wt% 的水、1 至 25wt% 的  $\text{CaCl}_2$  和 / 或  $\text{CaBr}_2$ ,和 / 或 0.1 至 10wt% 的 C/N 比在 4 至 8 范围内并且具有 3 至 50kg/mol 重均分子量的聚酰胺。甚至更优选地,该溶液包含所有这些要素。优选地,本文中的聚酰胺是 PA4,6 或 PA4,6/6,或者为 PA4,6 单元占至少 50wt% 的 PA4,6 的共聚酰胺。应当注意到:此处的重量百分率 (wt%) 都是相对于聚合物溶液的总重。

[0087] 热塑性缩聚聚合物可以具有在很宽范围内变化的分子量。为了提高溶解性和加工性能,所述缩聚聚合物的重均分子量 (Mw) 优选为至多 100,000,更优选为至多 50,000,还要

更优选为至多 25,000。所述缩聚聚合物优选具有至少 2,000、更优选至少 3000、还要更优选至少 5000 的  $M_w$ 。非常适宜地,所述聚合物的  $M_w$  在 10000 至 20000 的范围内。热塑性缩聚聚合物的最低  $M_w$  较高对于所得膜的机械性质和热性质有利,此外会改善长时间静置过滤期间的保持性。优选的分子量取决于聚合物的类型。例如对于聚酰胺(其具有形成的氢键趋势为相对极性的聚合物)而言,优选的分子量可能低于其它非极性聚合物。

[0088] 适宜地,热塑性缩聚聚合物在聚合物溶液中的浓度相对于该聚合物溶液的总重在 0.1 至 10wt% 的范围内,更优选在 0.2 至 5wt% 的范围内,还要更优选在 0.5 至 2wt% 的范围内。

[0089] 用于浸渍的聚合物溶液的温度以及淬火浴中非溶剂体系(Y)的温度在宽范围内独立地变化,它们适于介于  $-20^{\circ}\text{C}$  至  $98^{\circ}\text{C}$  之间,更优选介于  $0^{\circ}\text{C}$  至  $60^{\circ}\text{C}$  之间,或者甚至介于  $10^{\circ}\text{C}$  至  $40^{\circ}\text{C}$  之间,最优选为  $15^{\circ}\text{C}$  至  $25^{\circ}\text{C}$ 。在上述方法的优选实施方式中,淬火浴中的液体适于包括水或水与醇的混合物,更优选为甲醇或乙醇与水,甚至仅为水。在任意情况中,该温度必须高于液体的冷冻点,因此,在淬火浴中的液体完全由水组成的情况下,该温度将高于  $0^{\circ}\text{C}$ 。

[0090] 所述方法可以采用任意适用于所需浸渍步骤和淬火/沉降步骤的方式完成。所述方法可以是连续工艺、分步工艺、半连续工艺或间歇工艺。

[0091] 所述方法可以这样进行:将多孔膜载体浸泡在具有聚合物溶液的浸渍浴中,保持在其中足够长的时间使其充分被聚合物溶液完全浸渍,从浸渍浴中去除,随后浸泡在具有淬火液体 Y 的淬火浴中足够长的时间以使该淬火液体完全渗入多孔膜载体中。

[0092] 或者,为了完全浸渍膜所需要的浸泡时间可以是这样的:在浸泡期间,膜载体被部分浸渍,同时该膜被一定量的聚合物溶液润湿,这足以使膜载体在从浸渍浴中取出后立刻变成完全浸渍。在淬火浴中浸泡之前,应当注意:膜载体被聚合物溶液完全浸渍。

[0093] 本领域普通技术人员通过常规实验和测试方法(例如确定多孔膜载体(A)在首次浸泡步骤后的重量增量以及聚合物的完全沉淀)来确定溶液(X)完全浸渍所需的时间以及淬火液体(Y)渗透的时间。实践中,我们已经观察到,对于极性有机溶剂中的低粘度聚合物溶液(X)而言,完全浸渍到微孔聚乙烯膜中仅花费几秒至数十秒。在所用极性有机溶剂(诸如醇,具体为含盐醇溶液)与水完全混合并且使用水作为淬火液体的情况下,为了完全渗透微孔膜、甚至渗透微孔聚烯烃膜也仅花费几秒至数十秒。

[0094] 可选地,经浸渍的膜在从浸渍浴中取出后被保持在空气氛或其它气氛中 0 至 10 分钟,优选 0.1 至 7 分钟,然后使其与非溶剂体系接触。最短的干燥时间具有如下优点:使表面更平滑,同时使膜保持开放的结构内部。这对生物医药应用中使蛋白质的生长最小化具有积极影响。

[0095] 适宜地,该工艺是连续工艺或半连续工艺,其中,将多孔膜载体从第一辊子上解下,使其可选通过润湿单元,通过含有聚合物溶液的溶液涂覆单元,通过含有淬火液体 Y 的淬火单元,通过洗涤和/或干燥单元,并且/或者退火;然后,将所得微孔膜再卷到第二辊子上。同样地,在上述整个连续工艺中,淬火液体的组成可能由于来自溶剂体系 X 的溶剂组分的不断增加而发生变化。同样地,可以整个工艺期间补充新鲜的淬火液体。

[0096] 或者,该工艺可以是间歇工艺,其中,将多孔膜载体的片材或片材叠层浸泡到含有聚合物溶液的第一浴中,从所述第一浴中取出,然后浸泡到含有非溶剂体系 Y 的第二浴中。

[0097] 在多孔膜载体和所得微孔膜具有中空纤维形状的情况下,连续工艺中的多孔膜载体以及间歇工艺中的片材或片材叠层可被中空多孔膜载体的纤维或多根纤维替换。

[0098] 对于中空纤维和管式膜而言,浸渍溶液可以通过该纤维的内部,同时淬火溶液可以施加到该纤维的外部,或者以相反方式进行。这样的浸渍可以从孔侧(bore side)或壳侧进行,而淬火溶液也可从两侧流动。

[0099] 用在本发明方法中的多孔膜载体可以具有在宽范围内变化的表面平均重量,而且沉积在该多孔膜载体上的聚合材料的量也可以在宽范围内变化。例如,一些 PES 和 PS 膜非常厚(例如厚度大于 200  $\mu\text{m}$ ),其甚至可以包含聚酯亚层以增加机械强度。

[0100] 多孔膜载体可以具有例如在 3 至 300g/m<sup>2</sup> 范围内、优选在 5 至 100g/m<sup>2</sup> 范围内、更优选在 10 至 50g/m<sup>2</sup> 范围内的表面平均重量。沉积到该多孔膜载体上并且在可选洗涤和干燥步骤后保留的聚合材料量适于在 0.1 至 20g/m<sup>2</sup>、优选在 0.5 至 10g/m<sup>2</sup>、更优选在 0.5 至 5g/m<sup>2</sup> 的范围内。

[0101] 沉积并保留的聚合材料量相对于该膜的总重可以高达或者甚至高于 30wt%。优选地,该量相对于膜的总重在 1 至 25wt%、优选在 2 至 20wt%、更优选在 5 至 10wt% 的范围内。

[0102] 根据本发明的方法可以包含进一步的步骤,其中,将从步骤(a)和(b)得到的经沉积、淬火的膜进行洗涤(例如用水冲洗)、染色、干燥、拉伸、退火或轧光(calander),或其任意组合。

[0103] 本发明还涉及一种膜结构体。在一个实施方式中,该膜结构体包括微孔膜薄膜,其可选被折叠、被卷绕和/或被支撑层支撑,其中,所述微孔膜薄膜由本发明或其任意优选的实施方式的微孔膜组成。所述支撑层可以是网层或涂层,其例如可用于进一步增强机械性质。微结构材料 B 在膜和支撑层之间提供粘附性,因此不需要单独的粘合剂并且避免了膜渗透性的下降。具有涂层的结构体可能是半透过性的,并且可用于例如气体分离、反渗透。

[0104] 在另一实施方式中,膜结构体包括中空膜纤维或者一束多根中空膜纤维,其中,该中空膜纤维由本发明或其任意优选的实施方式的微孔膜组成。

[0105] 微调微孔膜的孔尺寸并且/或者使疏水性膜变成亲水性膜,和获得较高水通量的可能性,以及对改性用聚合物的无限可选择性、添加剂的可能使用并且制造各种结构体,使得本发明微孔膜可用于在宽范围内变化的各种应用。

[0106] 本发明还涉及本发明或其任意优选的实施方式的膜以及通过本发明的任意工艺或方法得到的膜,或者由上述膜制成的任意膜结构体用于任意如下应用的用途:

[0107] • 分子分离,例如颗粒过滤、微滤、超滤、纳滤、反渗透,并且包括耐溶剂纳滤(SR-NF)或任何耐溶剂过滤。

[0108] • 气体/气体过滤

[0109] • 废水净化

[0110] • 电化学应用,包括电渗析、电除盐(electro-deionization)、电池和燃料电池

[0111] • 控制释放应用,包括医药和营养医药组分

[0112] • 渗透萃取(pertraction)、渗透蒸发(pervaporation)和接触器应用

[0113] • 酶的固定

[0114] • 增湿器

[0115] • 生物相容性膜（例如，如用于封装胰岛（islets of Langerhans）的细胞外封装膜）。

[0116] 膜通常用于分离和浓缩溶液和悬浮液。它们具有广泛的应用范围并且可用在若干分子分离工艺中，如微滤（MF）、超滤（UF）、纳滤、反渗透、电渗透、电除盐、渗透萃取、渗透蒸发。应用的实例包括废水净化、燃料电池、医药组分的控制释放、电池和增湿器。通常，多孔 MF 和 UF 膜根据材料的天然性质广泛地分成亲水性膜和疏水性膜。

[0117] 采用如下非限制性实施例和对比实验进一步阐述本发明。

[0118] 测试方法

[0119] 透水率

[0120] 根据 ASTM F317-72 方法在室温（20℃）、500mbar 跨膜的压力梯度下测定透水率。250ml 水在该压力下通过膜。对于透过侧中的每 50ml 记录花去的时间。此后，根据方程 1 计算水通量，

[0121]  $J = Q/AtP$  （方程 1）

[0122] 其中 J 是通量（l/m<sup>2</sup>h bar），Q 是在测定时间段（以小时计）内流过膜的水量（以升计），A 是膜的有效面积（m<sup>2</sup>），P 是通过膜的压降。重复该实验五次，对五个测量结果求平均，并报告平均值。

[0123] 透气率

[0124] 采用根据 ISO 5636-5 的 Gurley 测试方法测量透气率。对于该测量，采用 0.1 秒的记录时间，使用得自 Toyoseiki 的 B 型 Gurley Densometer，并且根据标准过程进行校准，其中，圆筒容积为 50 微升，圆筒重量为 567 克，测量面积为 6.45 平方厘米（1 平方英寸）。

[0125] 如下对各个材料进行测量：沿着辊子的宽度切割一条膜。将光滑、未受损的测试样品放置在夹板的口上并夹紧。开始进行测量，然后确定 50 毫升的空气通过测试样品所需要的时间。该测试重复 5 次，并记录（平均）Gurley 值，以秒/50ml 计。

[0126] 平均孔尺寸

[0127] 平均孔尺寸通过如下计算：用数值 1.77 除以 Gurley 值。

[0128] 孔隙率测量

[0129] 根据如下方程（I）计算孔隙率：

[0130]

$$\text{孔隙率} = \frac{\rho - \left( \frac{\text{基体重量}}{\text{厚度}} \right)}{\rho} \times 100\%$$

[0131] 其中：

[0132]  $\rho$  = 微孔聚合基质的密度，以 g/cm<sup>3</sup> 计；

[0133] 基体重量 = 单位表面积微孔聚合基质的平均重量，以 g/m<sup>2</sup> 计；

[0134] 厚度 = 微孔聚合基质的平均厚度，以  $\mu\text{m}$  计。

[0135] 在膜包含膜载体和由不同材料组成的微结构聚合材料的情况下，对于密度  $\rho$ ，使用方程（III）计算平均密度：

$$\rho = \frac{\frac{W1+W2}{\frac{W1}{\rho1} + \frac{W2}{\rho2}}}{\rho1 + \rho2} \times 100\%$$

[0136]

[0137] 其中

[0138]  $W1$  = 膜载体相对于该膜总重的重量% ;

[0139]  $W2$  = 微结构聚合材料相对于该膜总重的重量% ;

[0140]  $\rho 1$  = 膜载体基质的密度, 以  $\text{g}/\text{m}^3$  计 ;

[0141]  $\rho 1$  = 微结构聚合材料基质的密度, 以  $\text{g}/\text{m}^3$  计 ;

[0142] 基体重量

[0143] 使用如下方程计算基体重量 (BW)

[0144]

$$BW = \frac{\text{质量}}{A}$$

[0145] 其中

[0146] BW = 单位面积的基体重量或总质量, 以  $\text{g}/\text{m}^2$  计 ;

[0147] 质量 = 样品的质量, 以克计 ;

[0148]  $A$  = 样品的表面积, 以  $\text{m}^2$  计。

[0149] 基体重量的计算是基于  $100 \times 100\text{mm}$  的样品尺寸或者辊子的总表面 (总长度  $\times$  宽度)。

[0150] 厚度

[0151] 厚度根据 ISO4593 通过经校准的机械厚度扫描仪 (型号 Millitron1234-IC) 进行测量。该厚度扫描仪具有下平面以及与该下表面平行的直径为  $11.3\text{mm}$  的上测量平面 ( $100\text{mm}^2$ )。测量脚 (型号 Mahr P2004MA) 上的总负荷为  $0.75\text{N}$ 。

[0152] 原料

[0153] PE 膜 Solupor16P25A (来自荷兰 DSM), 基体重量为  $15.2\text{g}/\text{m}^2$ ; 厚度为  $140\mu\text{m}$ ; 经计算的孔隙率为约 90 体积%。

[0154] PA-4,6 聚酰胺 -46, 粘数  $160\text{ml}/\text{g}$  (荷兰 DSM)。

[0155] 聚合物溶液

[0156] 在室温下分别制备 PA-4,6 在具有饱和  $\text{CaCl}_2$  (约 9.7wt%) 的甲醇中的 0.5wt% 溶液和 1wt% 溶液。

[0157] 膜改性

[0158] 将 PE 膜片短暂地 (仅几秒) 浸渍到聚合物溶液中, 直接浸入水中, 用大量水冲洗, 然后进行空气干燥。

[0159] 由 1wt% PA-4,6 溶液得到的经改性膜具有  $17.62\text{g}/\text{m}^2$  的基体重量, 其中, PA-4,6 相对于经改性膜的总重为 14.5wt%。

[0160] 经改性膜的显微镜试验

[0161] 通过 SEM 显微镜对本发明的经改性膜进行检验, 并将其与起始膜载体进行比较。膜的厚度略微下降。评估孔隙率为约 85 体积%。具有相对较大孔的 PE 膜的开放表面孔结构消失了, 而且可见孔尺寸显著下降的、具有很细纤维和很薄薄膜层的微结构。

[0162] 性质

[0163] 机械性质

[0164] 在  $23^\circ\text{C}$  下、在根据 ISO527 的拉伸测试中测量机械性质 (拉伸模量 ( $E'$ ) [以 MPa 计], 断裂拉伸强度 (F) [以 N 计], 断裂伸长率 (dL) [以 % 计])。结果收集在表 1 中。

[0165] 表 1. 机械性质

[0166]

| 膜 / 处理          | F[N]  | E' [MPa] | dL [%] |
|-----------------|-------|----------|--------|
| PE- 膜           | 10. 7 | 5. 3     | 19. 9  |
| 采用 0. 5% 溶液改性的膜 | 13. 8 | 9. 3     | 21. 2  |
| 采用 1% 溶液改性的膜    | 13. 2 | 9. 5     | 21. 4  |

[0167] 通过本发明的改性,膜的机械强度和刚度显著增大了。

[0168] 水通量和孔尺寸

[0169] PE 膜的水通量以及经改性膜(经改性膜本身和在室温下清洁试剂中处理 3 天后的经改性膜)的水通量在 0. 5bar 的跨膜压力下测定。采用上述方法测定平均孔尺寸。结果收集在表 2 中。

[0170] 表 2. 水通量和 Gurley 值

[0171]

| 膜 / 处理       | 水通量<br>l/(m <sup>2</sup> . h. bar) | Gurley<br>(s/50ml) | 孔尺寸<br>μ m |
|--------------|------------------------------------|--------------------|------------|
| PE- 膜        | 0                                  | 3                  | 0. 59      |
| 1% 溶液改性的膜    | 9241                               | 9. 7               | 0. 18      |
| Id. 1% NaOCL | 9241                               | 13. 5              | 0. 13      |
| Id. 2% KOH   | 7743                               | 14. 6              | 0. 12      |
| Id. 2% H3PO3 | 8185                               | 14. 6              | 0. 12      |

[0172] 经改性的膜具有优异组合的较小孔尺寸和较大水通量,并且对清洁试剂具有优异的耐受性。

[0173] 热性质

[0174] 为了测量热性质,经改性的膜由不同的 PE 膜(这些膜被称为 PE-1、PE-2 和 PE-3)开始制成并且用 1% 的 PA 溶液进行改性,其中:PE-1 = Solupor16P25A, (来自荷兰 DSM), 基体重量为 15. 2g/m<sup>2</sup>;厚度为 140 μ m;经计算的孔隙率约为 90 体积%;

[0175] PE-2 = Solupor16P10A

[0176] PE-3 = Solupor14P02E

[0177] PE-1 和基于该膜的经改性膜与上述一样。对于改性 PE-2 和 PE-3,应用同样的 1% PA 溶液和相同的改性方法。

[0178] 从不同 PE 膜以及基于这些膜的改性膜上切下截面为 5mm 的园片,并使其在 120℃ 的温度下经历 120 分钟。冷却后,测量这些圆片的收缩率。结果收集在表 3 中。

[0179] 表 3. 根据本发明的经改性 PE 膜的收缩值以及未经改性 PE 膜的对比结果。

[0180]

|             | PE膜          |              | 采用1%PA溶液改性的PE膜 |              |
|-------------|--------------|--------------|----------------|--------------|
|             | X-方向<br>[mm] | Y-方向<br>[mm] | X-方向<br>[mm]   | Y-方向<br>[mm] |
| PE-1 16P25A | 10.1         | 5.8          | 5.8            | 4.0          |
| PE-2 16P10A | 15.5         | 4.0          | 7.5            | 2.8          |
| PE-3 14P02E | 30.9         | 16.9         | 14.6           | 9.9          |
|             | X-方向 [%]     | Y-方向 [%]     | X-方向 [%]       | Y-方向 [%]     |
| PE-1 16P25A | 20           | 12           | 12             | 8            |
| PE-2 16P10A | 31           | 8            | 15             | 5            |
| PE-3 14P02E | 62           | 34           | 29             | 20           |

[0181] 由上述结果可以看出,经改性的膜与相应的未经改性的PE膜相比更好地保持了其原始形状并且更少收缩。