

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680026951.X

[43] 公开日 2008年7月23日

[11] 公开号 CN 101227966A

[22] 申请日 2006.7.26

[21] 申请号 200680026951.X

[30] 优先权

[32] 2005.7.26 [33] US [31] 11/189,363

[86] 国际申请 PCT/SG2006/000213 2006.7.26

[87] 国际公布 WO2007/013861 英 2007.2.1

[85] 进入国家阶段日期 2008.1.23

[71] 申请人 德雷斯尔私人有限公司

地址 新加坡新加坡市

[72] 发明人 A·V·德斯亚托夫

A·V·埃戈罗夫

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 范 赤

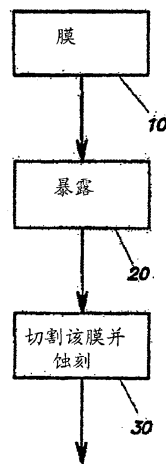
权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

制备多孔有轨道膜件的方法

[57] 摘要

通过将聚合物膜暴露到重离子轰击下以使所述膜具有轨道密度，并在保持紊流条件下用蚀刻溶液在所得到的有轨道膜中蚀刻出孔以是所述膜具有和轨道密度相应的孔密度，从而制备多孔有轨道膜件。采用含有碱金属盐的碱性蚀刻溶液，浓度足以使所得含碱金属溶液的沸点提高到大于约 100°C 直到大约 150°C 的温度。



1. 生产可用于从流体中分离材料的多孔有轨道膜件的方法,其包括以下步骤:

a)使聚合物膜暴露到重离子轰击以提供具有轨道密度的所述膜;和

b)用蚀刻溶液在保持紊流的条件下在所得到的有轨道膜中蚀刻出孔,以使所述膜具有和所述轨道密度相应的孔密度。

2. 权利要求1所述的方法,其中所述重离子选自以下离子:氦、氘、氚及其组合。

3. 权利要求1所述的方法,其中所述轨道密度的范围为约 10^7cm^{-2} - 约 10^9cm^{-2} 。

4. 权利要求1所述的方法,其中所述孔的直径范围为约0.01 - 约1. μm 。

5. 权利要求1所述的方法,其中所述蚀刻溶液是碱性溶液。

6. 权利要求5所述的方法,其中所述聚合物膜是含氟聚合物膜。

7. 权利要求6所述的方法,其中所述含氟聚合物膜是聚偏1,1-二氟乙烯。

8. 权利要求7所述的方法,其中所述碱性溶液是高锰酸钾碱性溶液。

9. 权利要求8所述的方法,其中所述碱性溶液还含有碱金属盐,其浓度足以将所得含碱金属溶液的沸点增大至约100 - 约150 $^{\circ}\text{C}$ 的温度。

10. 权利要求9所述的方法,其中所述蚀刻是在大于100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度进行的。

11. 权利要求10所述的方法,其中所述蚀刻溶液以一定流速接触通过所述有轨道膜以产生约100 - 约500的雷诺数。

12. 权利要求11所述的方法,其中所述蚀刻进行约1 - 约24小时的时间。

13. 权利要求12所述的方法,其中至少所述温度、流速和时间是受到控制的,以使蚀刻步骤在蚀刻溶液过热不大于10 $^{\circ}\text{C}$ 下进行。

14. 权利要求13所述的方法,其中所述碱金属盐是氯化钠。

15. 生产可用于从流体中分离材料的多孔有轨道膜件的方法,其包括以下步骤:

- a)使含氟聚合物膜暴露到重离子轰击以使所述膜具有轨道密度;
- b)将所得的有轨道膜切成多个独立的部分; 和
- c)在保持紊流条件下用蚀刻溶液蚀刻所述部分的有轨道膜以使所述部分的膜具有对应于所述轨道密度的孔密度。

16. 权利要求15所述的方法, 其中所述重离子选自以下离子: 氟、氦、氖、铋及其组合。

17. 权利要求16所述的方法, 其中所述轨道密度的范围为约 10^7cm^{-2} - 约 10^9cm^{-2} 。

18. 权利要求17所述的方法, 其中所述孔的直径范围为约0.01 - 约1. μm 。

19. 权利要求18所述的方法, 其中所述蚀刻溶液是在碱性溶液中。

20. 权利要求19中所述的方法, 其中所述含氟聚合物膜是聚偏1,1-二氟乙烯。

21. 权利要求20所述的方法, 其中所述碱性溶液是高锰酸钾碱性溶液。

22. 权利要求21所述的方法, 其中所述碱性溶液还含有碱金属盐, 其浓度足以将所得含有碱金属的溶液的沸点增大至约100 - 约150 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度。

23. 权利要求22所述的方法, 其中所述蚀刻是在大于100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度进行。

24. 权利要求23所述的方法, 其中所述蚀刻溶液以一定流速接触通过所述有轨道膜以产生约100 - 约500的雷诺数。

25. 权利要求24所述的方法, 其中所述蚀刻进行约1 - 约24小时的时间。

26. 权利要求25所述的方法, 其中所述温度、流速和时间条件是受到控制的, 以使蚀刻步骤在蚀刻溶液过热不大于1 $^{\circ}\text{C}$ 下进行。

27. 权利要求26所述的方法, 其中所述碱金属盐是氯化钠。

28. 权利要求15所述的方法, 其中将切割的有轨道膜的所述部分置于盒子内以进行步骤(c): 通过将所述膜的一端固定到多个固定支撑件之一上面, 使所述膜的自由端围绕其余的所述固定支撑件延伸, 将所述自由端固定到旋转支撑件上, 以及使旋转支撑件旋转以在蚀刻之前提供膜的初步拉伸。

29. 权利要求28所述的方法，其中将盒子置于蚀刻溶液中。

30. 生产可用于从流体中分离材料的多孔有轨道膜件的方法，其包括以下步骤：

a)使聚合物膜的连续卷暴露到重离子轰击以使所述膜具有轨道密度；和

a)在保持紊流的条件下，当所述有轨道膜的连续卷通过蚀刻溶液时对所述卷进行蚀刻，以使该部分的膜具有对应于所述轨道密度的孔密度。

31. 权利要求30所述的方法，其中所述重离子选自以下离子：氦、氘、氚、铍及其组合。

32. 权利要求31所述的方法，其中所述轨道密度的范围为约 10^7cm^{-2} - 约 10^9cm^{-2} 。

33. 权利要求32所述的方法，其中所述孔的直径范围为约0.01 - 约1.μm。

34. 权利要求33所述的方法，其中所述蚀刻溶液是碱性溶液形式。

35. 权利要求34所述的方法，其中所述含氟聚合物膜是聚偏1,1-二氟乙烯。

36. 权利要求35所述的方法，其中所述碱性溶液是高锰酸钾碱性溶液。

37. 权利要求36所述的方法，其中所述碱性溶液还含有碱金属盐，其浓度足以将所得含有碱金属的溶液的沸点增大至约100 - 约150℃范围内的温度。

38. 权利要求37所述的方法，其中所述蚀刻是在大于100℃的温度进行。

39. 权利要求23所述的方法，其中所述蚀刻溶液以一定流速接触通过所述有轨道膜以产生约100 - 约500的雷诺数。

40. 权利要求24所述的方法，其中所述蚀刻进行约1 - 约24小时的时间。

41. 权利要求25所述的方法，其中所述温度、流速和时间条件是受到控制的，以使蚀刻步骤在蚀刻溶液过热不大于1℃下进行。

42. 权利要求26所述的方法，其中所述碱金属盐是氯化钠。

制备多孔有轨道膜件的方法

发明领域

本申请涉及2003年5月29日提交的在先俄罗斯联邦申请No.2003115929，也即现在的俄罗斯联邦专利No.2233196，IPC 7B 01D67/00，2004年7月27日的公告No.21。

本发明涉及用于制备可用于从流体中分离材料的多孔有轨道膜件（porous track membrane）的制备方法。

发明背景

如下的制备多孔有轨道膜件的方法是已知的：其中，通过带电荷的重颗粒照射聚合物膜，并在高温下用六价铬溶液对其进行化学蚀刻，参见俄罗斯联邦专利No.2056151，IPC B01 D67/00，1996年3月20日公告No.8。该现有技术方法具有许多不足。铬化合物牢固地吸附在聚合物膜的表面上，从而在洗涤步骤中相当难以去除这些化合物。这些化合物的后续存在导致当膜件用于从流体中分离材料时过滤的流体被污染。

另一种制备多孔有轨道膜件的现有技术方法包括在封闭容器中，在80 - 110℃用含有高锰酸钾和氢氧化钠的蚀刻溶液蚀刻有轨道的含氟聚合物膜；Shirokova V.V.和Tretyakova S.P.，“Physics and Chemical Basis for Manufacturing of Fluoropolymer Track Membranes”，Radiation Measurements, Vol.28, No.1-6, 1997, 第791 - 798页。这种现有技术方法的缺点包括：（1）通过在低于100℃下操作导致蚀刻时间明显增加，由于蚀刻溶液没有循环使用所以最终效率差并且加热不均，和（2）在膜表面上的不同位点处，最终蚀刻速率不同。

需要用于制备质量更高的多孔有轨道膜件的更高效的方法。

发明内容

本发明通过将聚合物膜暴露于重离子的轰击下使膜具有轨道密度，在保持紊流的条件下用蚀刻溶液在所得到的有轨道膜中蚀刻出孔，以形成孔密度和轨道密度相应的膜，从而提供多孔有轨道膜件。

附图简要说明

由以下和特别是对本发明优选实施方案的描述，进一步的特征和优点将变得显而易见，如附图所示，其中：

图1是本发明的制备多孔有轨道膜件的方法的一个实施方案的简化方框流程图；

图2A是图1所示方法的聚合物膜切割带蚀刻步骤采用的典型盒子和浴的左透视图；

图2B是图2A所示盒子的侧剖视图；

图3是本发明制造多孔有轨道膜件的方法的另一实施方案的简化方框流程图。

本发明的优选实施方案的详细说明

在此采用以下定义：

“流体”是气体或液体，其范围可以是空气、水、血、烃和其它在其未加工状态下含有通过采用本发明的多孔有轨道膜件的系统分离的材料的流体。

“多孔膜件”是聚合物材料的软薄片或层，其含有孔以从流体分离或过滤出材料。

“多孔有轨道膜件”是有轨道的膜，其被化学蚀刻而沿着轨道产生具有指定直径的孔。

“有轨道的膜”是聚合物膜，其受到重离子轰击以产生用作生产孔的蚀刻位点的轨道。

“材料”是具有范围为约0.01 - 约1.5. μ m的有限尺寸的任何东西，可以利用具有约为0.01 - 约1.5. μ m的适当孔径范围的多孔膜件将其从流体中分离出来。

图1示出了本发明方法的一种实施方案的框图，其中制造可用于从流体分离或过滤材料的多孔有轨道膜件。

框10表示获得聚合物膜的步骤，该聚合物膜通常是以不同宽度（通常大约600mm）不同厚度（通常大约10. μ m）的连续卷形式获得。本发明的方法不限于特定的聚合物膜类型，只要该膜能够成为多孔的即可。已经发现待蚀刻成所需孔隙率的聚合物材料的典型例子包括聚酰

胺、含氟聚合物、聚苯乙烯、聚丙烯腈、醋酸纤维素、聚砜和聚烯烃例如聚丙烯、聚乙烯及其共聚物。

在本发明的优选实施方案中，聚合物膜是含氟聚合物膜，更优选为聚偏1,1-二氟乙烯(PVDF)膜。虽然聚偏1,1-二氟乙烯(PVDF)膜是优选的，但是其它含氟聚合物膜也可以采用，其包括(但不限于)那些聚氯三氟乙烯(PCTFE)、氯三氟乙烯与乙烯的共聚物(ECTFE)、聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯与全氟烷氧基乙烯的共聚物(PFA)、四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物(FEP)、四氟乙烯和六氟丙烯与全氟烷氧基乙烯的三聚物(EPE)、四氟乙烯与乙烯的共聚物(ETFE)、聚氟乙烯(PVF)、以及这些含氟聚合物树脂的任意组合。

框20表示暴露步骤，其中聚合物膜被重离子轰击以提供具有预定轨道密度的膜。轨道密度是来自回旋加速器或其它粒子加速器的重离子即高能带电粒子在轨道路径上运动留下的聚合物膜表面上每单位面积的轨道数。由这些带电粒子留下的每条轨道能够被适当的蚀刻剂作用。

用于该目的合适重离子的典型例子包括但不限于以下元素的离子：氩、氪、氙、铋及这些重离子的组合。优选地，轨道密度在约 107cm^{-2} - 约 109cm^{-2} 的范围内。见美国专利No.5,449,917和俄罗斯联邦专利No.2233196，于2004年7月27日公布，该暴露步骤的相关讨论在此引入作为参考。另外见E. U. Apel, "Measurements of the Diameter of Selectively Etchable Tracks Produced in Polymer by Heavy Ions." 后者是发表在Nuclear Tracks上的文章，Vol.6, Nos. 2 - 3, P115 - 118, 1982。

框30的蚀刻步骤是本发明方法的下一个步骤。在该步骤中，将有轨道的膜置于蚀刻溶液中或通过蚀刻溶液以蚀刻该膜具有对应于轨道密度的孔。该蚀刻步骤导致聚合物膜具有针对由带电粒子于该膜表面上留下的基本上每条轨道的孔。在所得多孔膜件中，在通过该膜件的孔的孔密度与高能粒子轨道的轨道密度之间基本上是一一对应的。宽度约为 $600\mu\text{m}$ 、厚度约为 $10\mu\text{m}$ 、长度约为 $1 - 约20\text{m}$ 并且具有的轨道密度约为 $107\text{条轨道}/\text{cm}^2$ 例如 107cm^{-2} 的膜，导致直径约为 $1\mu\text{m}$ 的孔的孔密度为 107cm^{-2} 。类似地，相同直径的、具有的轨道密度约为 109cm^{-2} 的膜导致直径约为 $0.01\mu\text{m}$ 的孔的孔密度为 109cm^{-2} 。通过在这些下限和上限之间改变轨道密度，可控制孔密度。通过改变蚀刻时间，孔径

尺寸可被控制在大约0.01 - 大约1.5 .mu.m的范围内。如果聚合物膜是由含氟聚合物树脂制造的，则优选将碱性溶液用于蚀刻。

已经通过实验证明对于蚀刻PVDF膜，优选的碱性溶液是高锰酸钾碱性溶液。优选在约为100 - 约150℃范围内的温度下进行PVDF膜的蚀刻。一种将该碱性溶液保持在大于约100℃的方法是加入足够浓度的碱金属盐，优选氯化钠，以得到所希望的蚀刻温度上升。

在蚀刻步骤中另一变量是在保持紊流的条件下将碱性溶液接触通过PVDF。这是通过在雷诺数为约100 - 约500下在PVDF膜上循环通过蚀刻溶液来完成的。在该流速下，与该膜接触的溶液温度梯度大体上降低到0，并且在膜表面的所有轨道上蚀刻速度是大体上均匀的。因此，这些流速导致在完成的多孔有轨道膜件上的孔径分布范围窄。

尽管蚀刻步骤进行的时间在约1 - 约24小时范围内，但是对于高锰酸钾碱性溶液推荐为约3 - 9小时的更短时间周期。精确的蚀刻时间取决于所需孔径和膜厚度。

已经发现，在更长的蚀刻时间，由于蚀刻反应形成二氧化锰并且其沉积在膜表面上。二氧化锰的沉积阻碍了蚀刻溶液到达反应区并且导致反应速度减小。通过在如上所述紊流条件下使蚀刻溶液在蚀刻浴中循环，正在沉淀的反应产物至少部分被洗刷离开膜表面，并且在整个蚀刻步骤期间反应速度保持大致恒定。

通过控制如上所述的温度、流速和时间工艺条件，已经发现蚀刻步骤在没有任何实质过热现象下进行。在没有实质过热下蚀刻被定义为没有过热，或如果出现蚀刻溶液过热那么也不超过1℃。这些条件可被表示在以下等式中：

$$N \leq Q \cdot C_s \cdot \Delta T \quad (N \text{ ltoreq } Q \cdot C_s \cdot \Delta T)$$

其中：

N	是预热器的功率，W；
Q	是酸浸溶液的流速，m ³ /s；
C _s	是该溶液的比热，J/(m ³ .K)；
ΔT	是该溶液的过热，K。

如果ΔT 保持在不高于1℃或°K，则N ≤ Q · C_s。

时间间隔和温度是由以下因素确定的。优选蚀刻不在低于100℃的温度下进行，因为蚀刻时间增加很多而导致加工效率低。另一方面，利用建议的添加碱盐（alkali salt）方法难于提供120℃以上的温度。如

果蚀刻时间不多于约1小时，则在该膜件上没有孔形成。如果蚀刻时间多于指定的24小时范围，则没有进一步增加任何有利效果。另外，高孔隙率膜件在蚀刻时间处于所需范围之外的情况下将损失其机械性能。

保持这些最优加工条件的结果是得到高质量半透膜件，即多孔膜件。通过本发明方法制造的多孔有轨道膜件的一个特征是所得多孔膜件在分离系统中在其整个有用寿命期间（即该膜必须被替换之前通常平均为约6个月）保持相同的最大孔径。

在图1所示本发明方法的实施方案中，在框30的蚀刻步骤之前将有轨道的聚合物膜切割成许多有限长度的独立部分。通过将有轨道膜切割成易处理的长度，可以利用图2A所示蚀刻装置200以间歇式操作来进行蚀刻步骤。对于盒子210，优选有轨道膜的长度在约1 - 约20m范围内。

图2A和2B示出了蚀刻装置200，其包括以模型显示的盒子210和浴220。盒子210包括框架215、安装在框架215上的第一横向支撑件227上的第一旋转支撑件225、安装在框架215上的第二横向支撑件237上的第二旋转支撑件235、以及许多相等间隔的固定的上水平支撑件255和下水平支撑件265。框架215具有其上安装有上水平支撑件255的上部构件250和其上安装有下水平支撑件265的下部构件260。

在蚀刻操作的装载膜步骤期间，将盒子210从浴220中取出。有轨道聚合物膜的第一长度262的右端被第一夹子254固定在固定的上水平支撑件255上。将第一长度262的自由左端在下水平支撑件265下方并然后在上水平支撑件255上方进料，直到该自由左端位于旋转支撑件225处。然后通过第二夹子256将左端连接到旋转支撑件225上，以使该膜的第一部分262牢固地在支撑件上固定就位。同样地，通过第三夹子257将该膜的第二长度267的左端固定到固定的上水平支撑件255上。将第二长度267的自由右端在下水平支撑件265下方并然后在上水平支撑件255上方进料，直到该自由端位于旋转支撑件235处。然后通过第四夹子258将该右端连接到旋转支撑件235上以使该膜的第二部分267牢固地固定就位。优选所有夹子都是由钛制造的。

在蚀刻步骤中的此刻，旋转支撑件225和235分别沿反时针方向和顺时针方向旋转，以使第一和第二长度262和267处于足够的初步的或受控的拉伸程度。所述拉伸补偿了当它们位于蚀刻溶液温度不小于100

℃的蚀刻浴中时膜长度膨胀的趋势。虽然仅示出了膜的两段长度在支撑件上固定就位，但是用一个盒子可容易地容纳多达四段长度。

在蚀刻操作期间，将蚀刻溶液倒入浴220中并且将盒子210下降进入浴220中。使盒子210上升和下降以增进蚀刻反应。

实施例

以下实施例示范了使用蚀刻装置200的方法。在以下的每个实施例中，含有20质量% KMnO_4 、13质量% NaOH 、浓度从200 g/l到在沸腾温度达到完全饱和浓度的碱金属盐的溶液被倒入蚀刻浴220中。将泵和电加热器启动，使蚀刻溶液在其达到工作温度时循环。当该溶液达到必需的温度时，容纳有已经在重带电粒子轰击中暴露过的含氟聚合物膜的盒子210被浸入浴220中并且进行3-9小时范围内的化学蚀刻。由于蚀刻浴内蚀刻溶液的连续循环，有轨道膜的所有表面的加热是均匀的。如上所述，对于不同类型的膜，蚀刻的精确温度和时间是不同的。

实施例1

将厚度为13. μm 并且首先受到加速Kr离子轰击以使其轨道密度为 $1 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ (1.quadrature. 10^8cm^{-2})的聚偏1,1-二氟乙烯膜在含有20质量% KMnO_4 、13质量% NaOH 和20质量% NaCl 的110℃蚀刻溶液中蚀刻5小时。该蚀刻溶液在蚀刻浴内以流速1 m^3/h 循环来为该实施例提供 $\text{NRe} = 200$ 。在该实施例中制造的多孔有轨道膜件的有效孔径为0.3. μm 。

实施例2

为了对比，进行类似的实施例，其中将相同的有轨道PVDF膜在含有20质量% KMnO_4 和13质量% NaOH 的100℃浴中蚀刻6小时来制造有效孔径为0.17. μm 的多孔有轨道膜件。与在高于100℃的温度制造的多孔有轨道膜件相比，该直径减小到1/1.8。

实施例3

将厚度为25. μm 并且首先受到加速Kr离子轰击以使其轨道密度为 $5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 的另一PVDF薄膜在含有20质量% KMnO_4 、13质量%

NaOH和20质量% NaCl的105℃蚀刻溶液中蚀刻8小时。该蚀刻溶液在蚀刻浴内以相同的流速循环来提供与实施例1相同的NRe。在该实施例中制造的多孔有轨道膜件的有效孔径为0.4.μm。

实施例4

为了对比，进行类似的实施例，其中将相同的有轨道PVDF膜在含有20质量% KMnO₄和13质量% NaOH的100℃浴中蚀刻8小时来制造有效孔径为0.1.μm的多孔有轨道膜件。与在高于100℃的温度制造的多孔有轨道膜件相比，该直径减小到1/4。

因此，已经发现通过将过程的温度严格地控制在高于100℃，制造给定最大孔径的时间是当温度保持在100℃时所需时间的四分之一。

图3示出了制造多孔有轨道膜件的另一实施方案，其中由框310表示的有轨道聚合物膜连续卷被传递到框320来受到如上所述的重离子轰击。将该有轨道膜连续卷从框320传递到框330，以在如上所述适当的蚀刻溶液中进行蚀刻，但是，在连续卷的情形中，预期连续蚀刻装置（未示出）包括在蚀刻装置的有轨道膜入口端处引入新鲜蚀刻溶液和在有轨道膜出口端处排出用过的蚀刻溶液。

由本发明各种实施方案制备的多孔有轨道膜件的应用包括：(a) 工业进料和废水的处理、改造、再循环和重新使用；(b) 海水脱盐；(c) 各种液体工业化学品的液体分离；以及 (d) 从原油、天然气、冷凝物和精制汽油产品中除去硫和硫醇的基于膜件分离技术。

在不背离本发明精神和范围的情况下，本领域普通技术人员可对本发明每种不同的实施方案进行各种变化和修改以适应各种其它应用。同样地，这些变化和修改是适当地、合理地并且旨在落在以下权利要求等同的全部范围内。

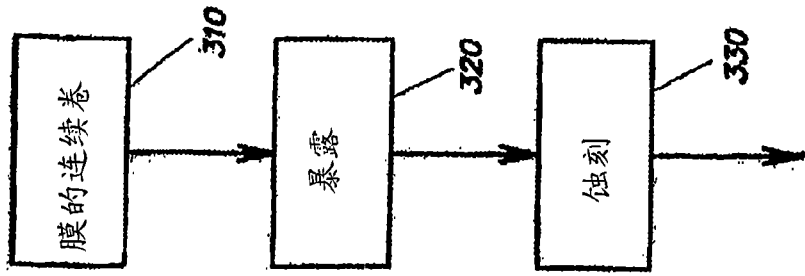


图 3

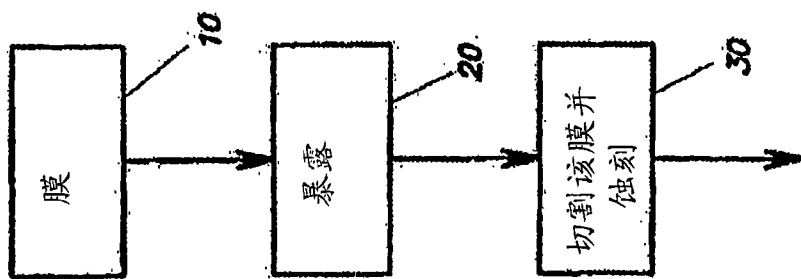


图 1

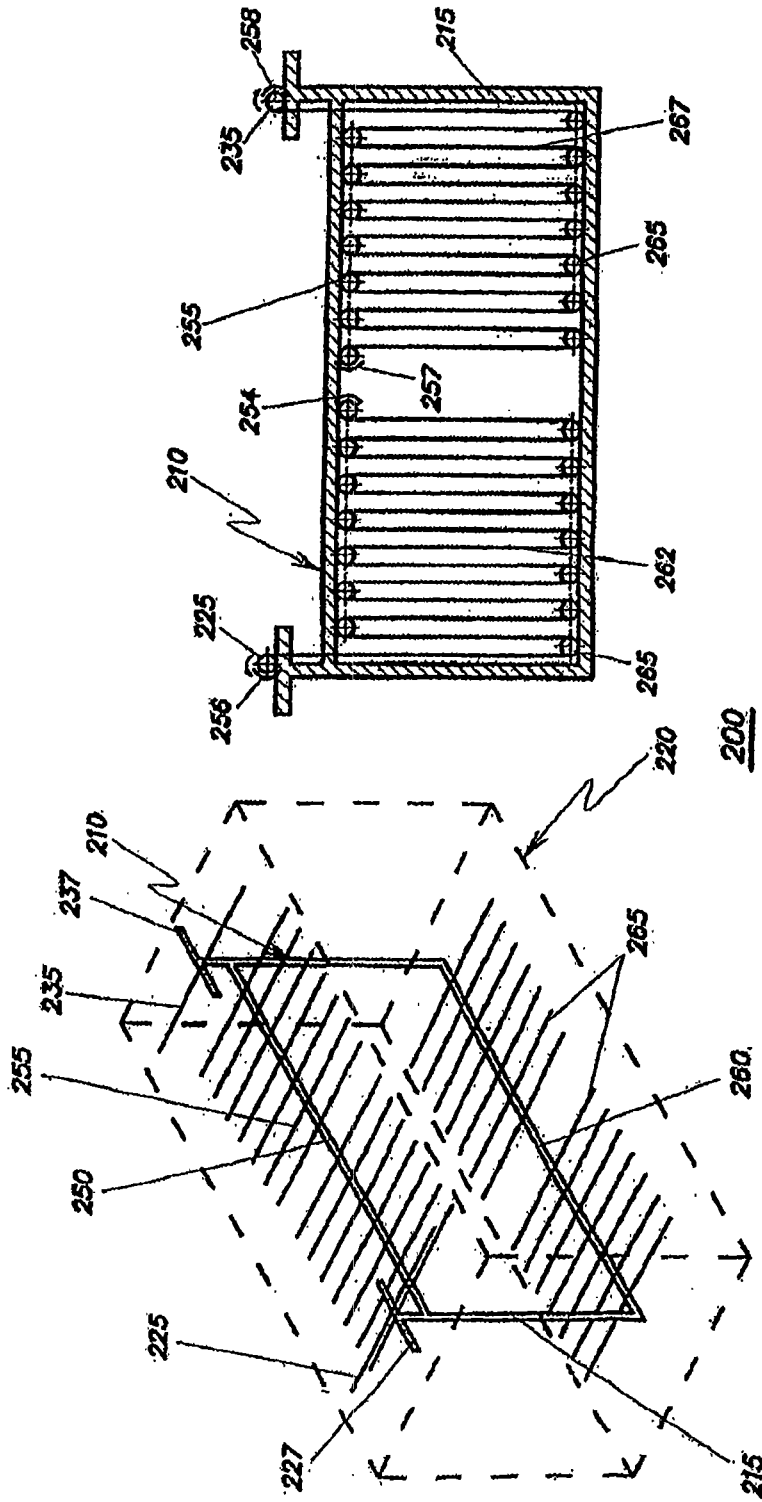


图 2B

图 2A