



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101578129 B

(45) 授权公告日 2012. 03. 28

(21) 申请号 200780039131. 9

B01D 69/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 10. 11

B01D 71/68 (2006. 01)

(30) 优先权数据

0602189-3 2006. 10. 18 SE
60/829, 965 2006. 10. 18 US

(56) 对比文件

US 6355730 B1, 2002. 03. 12,
CN 1684727 A, 2005. 10. 19,
CN 1668349 A, 2005. 09. 14,
US 2003/0141242 A1, 2003. 07. 31,

(85) PCT申请进入国家阶段日
2009. 04. 20

审查员 王辉

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/060838 2007. 10. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02008/046779 EN 2008. 04. 24

(73) 专利权人 甘布罗伦迪亚股份有限公司
地址 瑞典隆德

(72) 发明人 B·克劳泽 H·戈尔 M·霍尔农
C·克拉夫特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

B01D 69/02 (2006. 01)

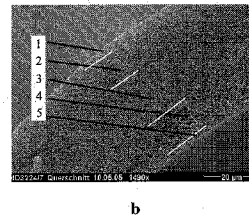
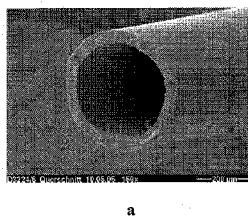
权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 11 页

(54) 发明名称

中空纤维膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种半透中空纤维膜, 其具有外壁表面、内壁表面和沿其长度延伸的内腔, 并且在表面粗糙度小于 10nm 的外壁表面上具有选择性层。根据本发明所述膜在外壁表面上具有最小的孔尺寸, 在纳米级上光滑、连续和均匀的外壁表面, 以及 4 个或 5 个不同孔尺寸和密度的不同层。此外本发明涉及所述膜的制备方法和用途。



1. 一种半透中空纤维膜,其具有外壁表面、内壁表面和沿其长度延伸的内腔,并且在外壁表面上具有选择性层,所述膜的特征在于在外壁表面上具有最小的孔尺寸,并且其外壁表面在纳米级上光滑、连续和均匀,基本没有粗糙度,粗糙度参数 R_a 和 R_q 不大于 10nm,所述粗糙度利用原子力显微镜即 AFM 测定,并利用下面方程计算粗糙度参数 R_a 和 R_q :

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i| R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i^2}$$

其中 N 是数据点总数, Z_i 是数据点在平均图像平面以上的高度,其中外壁表面与内壁表面之间的膜壁具有孔尺寸和质量密度不同的至少 4 层,其中从外壁表面起第三层具有比直接邻近所述层两侧的 2 层小的孔尺寸和高的质量密度。

2. 权利要求 1 的中空纤维膜,其中外壁表面与内壁表面之间的膜壁具有孔尺寸和质量密度不同的 4 层;第一层在外壁表面,具有最小的孔尺寸和最高的质量密度;第二层邻接第一层并且具有比第一层大的孔尺寸和低的质量密度;第三层邻接第二层并且具有比第二层小的孔尺寸和高的质量密度,并具有比第一层大的孔尺寸和低的质量密度;第四层在内壁表面并邻接第三层,具有比第一层、第二层和第三层大的孔尺寸和低的质量密度。

3. 权利要求 1 的中空纤维膜,其中所述膜壁在外壁表面与内壁表面之间具有孔尺寸和质量密度不同的 5 层;第一层在外壁表面,具有最小的孔尺寸和最高的质量密度;第二层邻接第一层并且具有比第一层大的孔尺寸和低的质量密度;第三层邻接第二层并且具有比第二层小的孔尺寸和高的质量密度,并具有比第一层大的孔尺寸和低的质量密度;第四层邻接第三层并且具有比第一层、第二层和第三层大的孔尺寸和低的质量密度;第五层在内壁表面,邻接第四层并且具有比第一层、第二层、第三层和第四层大的孔尺寸和低的质量密度。

4. 权利要求 1 的中空纤维膜,其中中空纤维膜壁在外壁表面与内壁表面之间具有孔尺寸和质量密度不同的 5 层;第一层在外壁表面,具有最小的孔尺寸和最高的质量密度;第二层邻接第一层并且具有比第一层大的孔尺寸和低的质量密度;第三层邻接第二层并且具有比第二层小的孔尺寸和高的质量密度,并具有比第一层大的孔尺寸和低的质量密度;第四层邻接第三层并且具有比第一层、第二层和第三层大的孔尺寸和低的质量密度;第五层在内壁表面,邻接第四层并且具有比第四层小的孔尺寸和高的质量密度。

5. 前述权利要求中任一项的中空纤维膜,其中所述膜的液压渗透率为 $1 \times 10^{-4} \sim 100 \times 10^{-4} [\text{cm}^3/\text{cm}^2 \times \text{巴} \times \text{秒}]$ 。

6. 权利要求 5 的中空纤维膜,其中所述膜的液压渗透率为 $1 \times 10^{-4} \sim 70 \times 10^{-4} [\text{cm}^3/\text{cm}^2 \times \text{巴} \times \text{秒}]$ 。

7. 权利要求 6 的中空纤维膜,其中所述膜的液压渗透率为 $1 \times 10^{-4} \sim 27 \times 10^{-4} [\text{cm}^3/\text{cm}^2 \times \text{巴} \times \text{秒}]$ 。

8. 权利要求 1-5 中任一项的中空纤维膜,其中所述膜包含含聚砜即 PSU、聚醚砜即 PES 或聚芳基醚砜即 PAES;和聚乙基吡咯烷酮即 PVP 的聚合物组合物。

9. 权利要求 8 的中空纤维膜,其中所述膜中的聚乙基吡咯烷酮即 PVP 包含至少两种聚乙基吡咯烷酮即 PVP 的均聚物的共混物,其中一种均聚物即低分子量 PVP 具有 $10,000\text{g/mol} \sim 100,000\text{g/mol}$ 的平均相对分子量,另一种均聚物即高分子量 PVP 具有

500,000g/mol ~ 2,000,000g/mol 的平均相对分子量。

10. 权利要求 9 的中空纤维膜,其中低分子量 PVP 具有 30,000g/mol ~ 60,000g/mol 的平均相对分子量。

11. 权利要求 9 的中空纤维膜,其中高分子量 PVP 具有 800,000g/mol ~ 2,000,000g/mol 的平均相对分子量。

12. 权利要求 10 的中空纤维膜,其中高分子量 PVP 具有 800,000g/mol ~ 2,000,000g/mol 的平均相对分子量。

13. 权利要求 1-5 中任一项的中空纤维膜,其中所述膜具有 50 ~ 2000 μm 的内直径。

14. 权利要求 13 的中空纤维膜,其中所述膜具有 104 ~ 1464 μm 的内直径。

15. 权利要求 1-5 中任一项的中空纤维膜,其中所述膜具有 10 ~ 200 μm 的壁厚。

16. 权利要求 15 的中空纤维膜,其中所述膜具有 22 ~ 155 μm 的壁厚。

17. 权利要求 1-5 中任一项的中空纤维膜,其中所述膜具有对于 60g/mol 的脲为 $4 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{秒}$ 的跨膜有效扩散系数。

18. 制备权利要求 1 的半透中空纤维膜的方法,包括如下步骤:

将聚合物溶液通过中空纤维纺丝喷嘴的外环缝口挤出,同时将孔液体通过中空纤维纺丝喷嘴的内孔挤出,进入沉淀浴;所述方法的特征在于聚合物溶液包含 10 ~ 20 重量%聚砜即 PSU、聚醚砜即 PES 或聚芳基醚砜即 PAES, 2 ~ 15 重量%聚乙烯基吡咯烷酮即 PVP 和溶剂;

孔液体包含 50 ~ 75 重量%溶剂和 25 ~ 50 重量%水;

沉淀浴包含 50 ~ 70 重量%溶剂和 30 ~ 50 重量%水并具有 22 ~ 31 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,并且中空纤维纺丝喷嘴的排放出口与沉淀浴表面之间的距离为 0 ~ 10cm。

19. 权利要求 18 的方法,其中沉淀浴包含 52 ~ 69 重量%溶剂和 31 ~ 48 重量%水。

20. 权利要求 18 或 19 的方法,其中聚合物溶液、孔液体和沉淀浴中的溶剂选自 N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、 γ -丁内酯或其混合物。

21. 权利要求 18 或 19 的方法,其中聚合物溶液、孔液体和沉淀浴中的溶剂选自 N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮或其混合物,优选 N-甲基吡咯烷酮。

22. 权利要求 18 的方法,其中聚合物溶液包含 17 ~ 18 重量%聚砜即 PSU、聚醚砜即 PES 或聚芳基醚砜即 PAES, 8 ~ 11.25 重量%聚乙烯基吡咯烷酮即 PVP 和 70 ~ 75 重量%溶剂。

23. 权利要求 18 的方法,其中聚合物溶液中的聚乙烯基吡咯烷酮即 PVP 包含至少两种聚乙烯基吡咯烷酮即 PVP 的均聚物的共混物,其中一种均聚物即低分子量 PVP 具有 10,000g/mol ~ 100,000g/mol 的平均相对分子量,另一种均聚物即高分子量 PVP 具有 500,000g/mol ~ 2,000,000g/mol 的平均相对分子量。

24. 权利要求 23 的方法,其中低分子量 PVP 具有 30,000g/mol ~ 60,000g/mol 的平均相对分子量。

25. 权利要求 23 的方法,其中高分子量 PVP 具有 800,000g/mol ~ 2,000,000g/mol 的平均相对分子量。

26. 权利要求 24 的方法,其中高分子量 PVP 具有 800,000g/mol ~ 2,000,000g/mol 的

平均相对分子量。

27. 权利要求 23 的方法,其中基于聚合物溶液的总重量,聚合物溶液包含 1 ~ 10 重量%的低分子量 PVP 和 1 ~ 5 重量%的高分子量 PVP。

28. 权利要求 27 的方法,其中基于聚合物溶液的总重量,聚合物溶液包含 5 ~ 8 重量%的低分子量 PVP。

29. 权利要求 27 的方法,其中基于聚合物溶液的总重量,聚合物溶液包含 3 ~ 3.25 重量%的高分子量 PVP。

30. 权利要求 28 的方法,其中基于聚合物溶液的总重量,聚合物溶液包含 3 ~ 3.25 重量%的高分子量 PVP。

31. 权利要求 18 的方法,其中沉淀浴具有 22 ~ 27℃ 的温度。

32. 权利要求 18 的方法,其中中空纤维纺丝喷嘴即喷丝头保持在 40 ~ 70℃ 的温度。

33. 权利要求 32 的方法,其中中空纤维纺丝喷嘴即喷丝头保持在 54 ~ 60℃ 的温度。

34. 权利要求 18 的方法,其中中空纤维纺丝喷嘴即喷丝头的排放出口与沉淀浴表面之间的距离为 0 ~ 10cm。

35. 权利要求 34 的方法,其中中空纤维纺丝喷嘴即喷丝头的排放出口与沉淀浴表面之间的距离为优选 0 ~ 4cm。

36. 权利要求 18 的方法,其中中空纤维膜的纺丝速度为 5 ~ 70 米 / 分。

37. 权利要求 36 的方法,其中中空纤维膜的纺丝速度为 7.5 ~ 45 米 / 分。

38. 权利要求 18 的方法,其中聚合物溶液具有在室温下测得为 10000 ~ 100000mPa·s 的粘度。

39. 权利要求 38 的方法,其中聚合物溶液具有在室温下测得为 21500 ~ 77000mPa·s 的粘度。

40. 权利要求 1 ~ 17 中任一项的或权利要求 18 ~ 38 中任一项的方法制得的中空纤维膜的用途,在血液透析中作用于直接血液接触的传感膜,在水应用中用作传感膜和在生物工艺中的输送膜。

41. 权利要求 40 的用途,其中水应用为废水应用。

中空纤维膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有外壁表面、内壁表面和沿其长度延伸的内腔的半透中空纤维膜。更具体地涉及外壁表面具有选择性层的膜。

[0002] 发明背景

[0003] 半透中空纤维膜在例如 EP-A-0 568 045、EP-A-0 168 783、EP-B-0 082433、WO 86/00028 和 EP 0 824 960 中详细已知。这些膜由聚合合成材料制得，它们具有具有高扩散渗透率的非对称结构（间隙），并且具有从低通量到高通量范围的超滤的滤水能力。在 EP-A-0 305 787 中，公开了 3 层结构膜和具有相应性能的过滤器。

[0004] 根据现有技术的膜表现好，但仍存在改进和优化的一些空间。

[0005] 这些膜的一个限制性特征是待过滤的流体将在中空膜的内腔中流动，并且滤液从内腔侧通过纤维壁到外壁侧。为了不将这些过滤器污染或堵塞，中空纤维的尺寸如内直径、壁厚等必须大到足以允许在中空纤维腔内好而高速的流动。

[0006] 在 DE 199 13 416 中，建议进行从外到内的过滤，即外侧具有选择性层。

[0007] 但是，当处理体液如血时，最重要的是将与体液接触的膜表面要尽可能光滑，具有低蛋白质吸附、高生物相容性和低凝血活性（thrombogenicity）。

[0008] 发明描述

[0009] 本发明涉及一种半透中空纤维膜，其具有外壁表面、内壁表面和沿其长度延伸的内腔，并且在外壁表面上具有选择性层。根据本发明，膜在外壁表面具有最小的孔尺寸，并且其外壁表面在纳米级上光滑、连续和均匀，粗糙度参数 R_a 和 R_q 不大于 10nm 而基本没有粗糙度；该粗糙度利用原子力显微镜（AFM）测定，并利用下面方程计算粗糙度参数 R_a 和 R_q ：

$$[0010] \quad R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i|, R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i^2}$$

[0011] 其中 N 是数据点总数， Z_i 是数据点在平均图像平面（average picture level）以上的高度。以该光滑的外表面，并结合所用的聚合物体系和膜形成条件，实现了膜的低凝血活性。极度光滑的表面如果与血直接接触使用则抑制了溶血。血细胞在与光滑表面的接触过程中不破裂。该光滑性还减少了与蛋白质的相互作用以及蛋白质吸附到中空纤维膜的外表面上。

[0012] 在一个实施方案中，中空纤维膜壁具有孔尺寸和质量密度不同的至少 4 层，其中距纤维壁中间最近的层具有比在该层的内外两侧上直接相邻的 2 层小的孔尺寸和高的质量密度。以这种结构，膜的物理稳定性得到保持，即使膜具有小的内直径和小的壁厚。它还允许通过改变外层和中间层的结构密度和孔尺寸来调节分离特性，即截留（cut-off）和液压渗透率。

[0013] 在另一实施方案中，中空纤维膜壁具有孔尺寸和质量密度不同的 4 层。第一层在外壁表面，具有最小的孔尺寸和最高的质量密度。第二层邻接第一层并且设置在第一层向内侧面上，它具有比第一层大的孔尺寸和低的质量密度。第三层邻接第二层并且设置在第

二层向内侧面上,它具有比第二层小的孔尺寸和高的质量密度但比第一层大的孔尺寸和低的质量密度。第四层在内壁表面,邻接第三层并且设置在第三层向内侧面上,它具有比第一层、第二层和第三层大的孔尺寸和低的质量密度。以该结构可以增大中空纤维内腔侧的开放程度,这提供了如果需提高扩散传递性质的可能性。而且涡流状流体流动可以直接在内腔侧实现,这对物质传递现象有利。

[0014] 在另一实施方案中,中空纤维膜壁具有孔尺寸和质量密度不同的 5 层。第一层在外壁表面,具有最小的孔尺寸和最高的质量密度。第二层邻接第一层并且设置在第一层向内侧面上,它具有比第一层大的孔尺寸和低的质量密度。第三层邻接第二层并且设置在第二层向内侧面上,它具有比第二层小的孔尺寸和高的质量密度但比第一层大的孔尺寸和低的质量密度。第四层邻接第三层并且设置在第三层向内侧面上,它具有比第一层、第二层和第三层大的孔尺寸和低的质量密度。第五层在内壁表面,邻接第四层并且设置在第四层向内侧面上,它具有比第一层、第二层、第三层和第四层大的孔尺寸和低的质量密度。以该结构可以增大中空纤维内腔侧的开放程度,这提供了如果需提高扩散传递性质的可能性。而且涡流状流体流动可以直接在内腔侧实现,这对物质传递现象有利。

[0015] 在另一实施方案中,中空纤维膜壁具有孔尺寸和质量密度不同的 5 层。第一层在外壁表面,具有最小的孔尺寸和最高的质量密度。第二层邻接第一层并且设置在第一层向内侧面上,它具有比第一层大的孔尺寸和低的质量密度。第三层邻接第二层并且设置在第二层向内侧面上,它具有比第二层小的孔尺寸和高的质量密度但比第一层大的孔尺寸和低的质量密度。第四层邻接第三层并且设置在第三层向内侧面上,它具有比第一层、第二层和第三层大的孔尺寸和低的质量密度。第五层在内壁表面,邻接第四层并且设置在第四层向内侧面上,它具有比第四层小的孔尺寸和高的质量密度。对于该结构,内表面也可以具有光滑的内表面,这在高度可能污染的两种流体体系分别在中空纤维膜的内侧和外侧传递时需要。光滑的内表面减小了溶血风险(在接触血的情况下)和表面污染并吸附物质的风险。除此以外,可以通过精细调节内层形态,即结构来调节扩散和对流传递(convective transport)性质。由于该层结构,机械性质可以进一步提高。

[0016] 在另一实施方案中,中空纤维膜的液压渗透率为 $1 \times 10^{-4} \sim 100 \times 10^{-4} [\text{cm}^3/\text{cm}^2 \times \text{巴} \times \text{s}]$,优选 $1 \times 10^{-4} \sim 70 \times 10^{-4} [\text{cm}^3/\text{cm}^2 \times \text{巴} \times \text{s}]$,最优选 $1 \times 10^{-4} \sim 27 \times 10^{-4} [\text{cm}^3/\text{cm}^2 \times \text{巴} \times \text{s}]$ 。以该液压渗透率,针对分子尺寸(根据流体和测量条件至多 100,000 道尔顿)或分子形状,通过膜壁的对流传递达到最小,同时具有宽范围的高扩散传递。

[0017] 在另一实施方案中,中空纤维膜包含含聚砜(PSU)、聚醚砜(PES)或聚芳基醚砜(PAES)和聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)的聚合物组合物。

[0018] 在甚至另一实施方案中,膜中的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)包含至少两种聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)均聚物的共混物,其中一种均聚物具有 $10,000\text{g/mol} \sim 100,000\text{g/mol}$,优选 $30,000\text{g/mol} \sim 60,000\text{g/mol}$ (=低分子量 PVP)的平均相对分子量,另一种均聚物具有 $500,000\text{g/mol} \sim 2,000,000\text{g/mol}$,优选 $800,000\text{g/mol} \sim 2,000,000\text{g/mol}$ (=高分子量 PVP)的平均相对分子量。

[0019] 在一种实施方案中,中空纤维膜壁具有 $50 \sim 2000 \mu\text{m}$,优选 $104 \sim 1464 \mu\text{m}$ 的内直径。

[0020] 在一种实施方案中,中空纤维膜壁具有 $10 \sim 200 \mu\text{m}$,优选 $22 \sim 155 \mu\text{m}$ 的壁厚。

[0021] 在另一实施方案中,中空纤维膜壁具有对于脲(60g/mol)为 $4 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{秒}$ 的跨膜有效扩散系数。

[0022] 此外,本发明涉及一种制备半透中空纤维膜的方法,包括将聚合物溶液通过中空纤维纺丝喷嘴的外环缝口挤出,同时将孔液体通过中空纤维纺丝喷嘴的内孔挤出,进入沉淀浴。根据本发明,聚合物溶液包含 10 ~ 20 重量%聚砜(PSU)、聚醚砜(PES)或聚芳基醚砜(PAES),2 ~ 15 重量%聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)和溶剂;孔液体包含 50 ~ 75 重量%溶剂和 25 ~ 50 重量%水;沉淀浴包含 50 ~ 70 重量%溶剂和 30 ~ 50 重量%水并具有 22 ~ 31℃ 的温度,并且中空纤维纺丝喷嘴的排放出口与沉淀浴表面之间的距离为 0 ~ 10cm。

[0023] 在根据本发明方法的一种实施方案中,沉淀浴包含 52 ~ 69 重量%溶剂和 31 ~ 48 重量%水。

[0024] 在根据本发明方法的另一实施方案中,聚合物溶液、孔液体和沉淀浴中的溶剂选自 N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、 γ -丁内酯或其混合物。

[0025] 在根据本发明方法的甚至另一实施方案中,聚合物溶液、孔液体和沉淀浴中的溶剂选自 N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮或其混合物,优选 N-甲基吡咯烷酮。

[0026] 在根据本发明方法的另一实施方案中,聚合物溶液包含 17 ~ 18 重量%聚砜(PSU)、聚醚砜(PES)或聚芳基醚砜(PAES),8 ~ 11.25 重量%聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)和 70 ~ 75 重量%溶剂。

[0027] 在根据本发明方法的另一实施方案中,聚合物溶液中的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)包含至少两种聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)均聚物的共混物,其中一种均聚物具有 10,000g/mol ~ 100,000g/mol,优选 30,000g/mol ~ 60,000g/mol 的平均分子量(=低分子量 PVP),另一种均聚物具有 500,000g/mol ~ 2,000,000g/mol,优选 800,000g/mol ~ 2,000,000g/mol 的平均分子量(=高分子量 PVP)。

[0028] 在根据本发明方法的另一实施方案中,基于聚合物溶液的总重量,聚合物溶液包含 1 ~ 10 重量%、优选 5 ~ 8 重量%的低分子量 PVP 和 1 ~ 5 重量%、优选 3 ~ 3.25 重量%的高分子量 PVP。在根据本发明方法的甚至另一实施方案中,沉淀浴具有 22 ~ 27℃ 的温度。

[0029] 在根据本发明方法的另一实施方案中,中空纤维纺丝喷嘴保持在 40 ~ 70℃、优选 54 ~ 60℃ 的温度。

[0030] 在根据本发明方法的一种实施方案中,中空纤维纺丝喷嘴的排放出口与沉淀浴表面之间的距离为 0 ~ 4cm。排放出口即聚合物溶液离开纺丝喷嘴的出口。

[0031] 在根据本发明方法的另一实施方案中,中空纤维膜的纺丝速度为 5 ~ 70 米/分,优选 7.5 ~ 45 米/分。

[0032] 在根据本发明方法的另一实施方案中,聚合物溶液具有在室温下测得为 10000 ~ 100000mPa·s,优选 21500 ~ 77000mPa·s 的粘度。

[0033] 本发明还涉及根据上述或根据上述方法制得的中空纤维膜在血液透析中作为直接血液接触用的传感膜(sensor membrane),在水应用如废水应用中作为传感膜和在生物工艺中的输送膜(delivery membrane)。

[0034] 这种类型的膜存在至少 3 种潜在应用。在所有潜在应用中,该膜的外侧与潜在会污染该膜的流体接触。但是,如果不是这种情况,则可能存在其它应用。

[0035] 商品膜,例如在内侧具有选择性层且在外侧具有微米范围的孔,在基于血液的应用中如果血液与外壁表面接触会堵塞或导致溶血。在下面应用中,本专利申请所述的膜表现出明显的优点。

[0036] 根据本发明的膜在血液与该膜外侧接触的情况下用作血液透析膜。对于这种应用,该膜的外侧应该具有与商品透析膜(该透析膜内侧具有血液接触表面)相同的孔尺寸、扩散系数、材料组成和粗糙度。根据孔尺寸,跨膜传递动力学可能由扩散控制。如果孔尺寸增大且保持低的粗糙度,则该传递动力学基于扩散和对流的组合。要求该膜光滑的外表面不允许血细胞和高分子量蛋白质进入该多孔膜结构。如果血细胞和高分子量蛋白质进入该多孔膜结构,则这导致血细胞破裂和结构中形成蛋白质层。这两种效果都不是该应用中可接受的。

[0037] 根据本发明的膜还能用作直接血液应用的传感膜(微透析)。如果进行直接血液应用中的微透析,则膜污染是严重的问题。如果孔直径超过几微米,则细胞可以进入膜的外侧。同时,高分子量蛋白质可以进入该膜的多孔结构。这导致孔堵塞并且在壁的多孔膜结构内部形成蛋白质层。在极端情况下,膜的外表面能导致凝块形成。因此对于这种类型的应用要求高度生物相容的表面。这对于作为透析膜的应用同样有意义。

[0038] 根据本发明的膜还能用作(废)水应用中的传感膜。在这些应用中,重要的是分析离子浓度以控制废水组成或分析水样品中的离子含量。为简化分析,应该仅离子通过膜,而高分子量物质不能通过。对于这种应用,传递应该主要基于扩散。大量的对流传递会稀释分析体系。同时离子传递应该在若干天、若干周或若干月内稳定。因此该膜的外侧应该具有低的污染特性。这又是通过材料性质、孔尺寸和表面粗糙度的组合来实现。

[0039] 根据本发明的膜还能用作生物工艺中的输送膜。在发酵系统中可能必须控制随时间加入工艺中的流体或物质的量。为允许这种物质非常均匀地稀释,使用具有光滑外表面和特制扩散性质的悬在搅拌罐反应器中的中空纤维膜。

[0040] 当然这仅是根据本发明膜的一些可能应用。可能存在大量其它也会从这种类型的特制膜中受益的应用。一般而言,根据本发明膜的优点和性质可以概括如下:

- [0041] - 膜外侧具有最窄的孔尺寸
- [0042] - 外侧具有光滑表面
- [0043] - 外部结构具有低的蛋白质吸附性质
- [0044] - 外部结构具有高度生物相容的表面(即低的凝血活性)
- [0045] - 具有 $1 * 10^{-4} \sim 100 * 10^{-4} \text{ cm}^3 / (\text{cm}^2 \text{ 巴秒})$ 的液压渗透率
- [0046] - 亲水 - 自发润湿膜
- [0047] - 海绵状结构
- [0048] - $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ 的内直径
- [0049] - $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 的壁厚
- [0050] - 基于扩散或基于扩散和对流的传递
- [0051] - 机械稳定性
- [0052] - 允许高传质速率的薄选择性层。

[0053] 为允许通过扩散诱导的相分离 (DIPS) 过程来制备膜外部的表皮, 必须满足许多标准。

[0054] 按向内腔的方向上在“选择性”外表面后面的多孔结构具有高达几微米的较大孔。该多孔结构通过缓慢的相分离工艺得到。为允许缓慢的相分离工艺, 溶剂 (用于聚合物的溶剂) 的量必须足够高。但是, 孔液体 (也称作中心流体, 它是在沉淀过程中引入中空纤维的孔或中心中的) 和沉淀浴中高浓度的溶剂造成纤维不稳定。这使得进入沉淀浴和离开沉淀浴都难以得到稳定的纤维。问题在于以这样的方式调节沉淀过程中 (中心和沉淀浴中) 的溶剂浓度和沉淀浴温度, 即其允许形成外表面上具有比内表面上小的孔并且具有对于好的生物相容性的非常光滑外表面的膜。

[0055] 问题在于找到一种这样的制备窗口, 其允许调节 (i) 中心中溶剂的足够高浓度, 以形成允许通过膜的小传质阻力的非常开放结构, (ii) 沉淀浴中的溶剂浓度, 以得到在膜外的光滑表面结构, 其在选择性层具有 1 ~ 10nm 并具有高度生物相容表面 (材料组成、粗糙度等) 的孔, 以及 (iii) 稳定的纺丝条件。纺丝机的主要工艺参数如下:

[0056] - 聚合物溶液中的聚合物组成

[0057] - 纺丝喷嘴的温度

[0058] - 纺丝喷嘴的设计

[0059] - 纺丝喷嘴与沉淀浴之间的距离

[0060] - 纺丝喷嘴与沉淀浴之间的气氛的条件

[0061] - 中空纤维的尺寸

[0062] - 孔液体的组成

[0063] - 沉淀浴的组成

[0064] - 沉淀浴的温度

[0065] - 纺丝速度

[0066] - 纤维通过沉淀浴的时间 / 距离。

[0067] 所述参数并不完整。这仅是给出有关工艺参数和复杂性的表示。

[0068] 当已经制得聚合物溶液时, 对于这种形成参见例如实施例 1, 将该聚合物溶液泵送通过纺丝喷嘴并形成液体中空纤维。孔液体中的该溶剂浓度导致膜内侧的开放结构。纺丝喷嘴与沉淀浴之间的距离, 沉淀浴中的溶剂浓度范围以及纤维通过沉淀浴的时间和距离导致外表面上非常光滑的表面结构。在根据本发明方法的一种实施方案中, 沉淀浴中的时间是 2 ~ 60 秒。

[0069] 最小的孔在膜的外侧。膜内侧的孔和整体结构大得多。外侧的选择性层用于直接血液接触。问题在于调节纺丝条件以满足膜的结构分布, 即生物相容性、小的传质阻力等。

[0070] 沉淀浴中的溶剂浓度和温度彼此强烈相互作用。温度升高时允许溶剂浓度下降, 得到相同的结构形态、孔尺寸和液压渗透率。但是, 当升高沉淀浴的温度时存在技术限制。

[0071] 基于该特殊膜外层的形态和特性以及正常透析膜的选择性层 (内侧) 的可比特性, 证实该膜的生物相容性非常好。但是, 为了甚至进一步增强这点, 将该膜的外表面官能化可能有价值。一种选择是将肝素共价键合到该表面。为允许共价键合肝素, 可以如 W02006/006918 或 W003/090910 中所公开的用等离子体点火和含官能基的前体气体处理该膜。

附图说明

[0072] 图 1a ~ 1d 示出了根据本发明一种实施方案的按下面实施例 1 制得的中空纤维膜。

[0073] 图 2a ~ 2d 示出了根据本发明另一实施方案的按下面实施例 2 制得的中空纤维膜。

[0074] 图 3a ~ 3d 示出了根据本发明另一实施方案的按下面实施例 3 制得的中空纤维膜。

[0075] 图 4a ~ 4d 示出了根据本发明另一实施方案的按下面实施例 4 制得的中空纤维膜。

[0076] 图 5a ~ 5d 示出了根据本发明另一实施方案的按下面实施例 5 制得的中空纤维膜。

[0077] 图 6a ~ 6d 示出了按下面对比实施例制得的中空纤维膜对比例。

[0078] 材料和方法

[0079] AFM 分析：

[0080] 使用 Digital Instruments/Veeco 的原子力显微镜, 型号 NanoScope IIIa Multi Mode 进行 AFM 研究。为使测量探针与膜材料 / 膜表面之间的相互作用达到最小, 采用 Tapping Mode 获得数据。这可以生成膜外表面的表面形貌的稳定图像 / 数据。由于该中空纤维膜外表面的小孔和非常光滑的表面, 使用探针尖半径小的特殊探针。本申请中所用的测量探针尖 (Nanosensors, 型号 SSS-NCH (Super Sharp Silicon)) 具有 $R \approx 2\text{nm}$ 的典型顶锥角 (tip angle)。使用具有 $R \approx 10\text{nm}$ 的典型顶锥角的 NCH (Nanosensors) 尖测量一些表面粗糙度略高的样品。所测量的样品尺寸为 $2 \times 2 \mu\text{m}$ 或 $5 \times 5 \mu\text{m}$ 。

[0081] 为进行测量, 用双面胶带将该膜样品放在平的基板上。采用原子力显微镜 (AFM) 表征 $5 \times 5 \mu\text{m}$ 、 $2 \times 2 \mu\text{m}$ 和 $1 \times 1 \mu\text{m}$ 的面积。分析所示不同图像的每个数据组, 利用下面的公式计算不同的粗糙度参数 (R_a 、 R_q)：

$$[0082] \quad R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i^2}$$

$$[0083] \quad R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i|$$

[0084] N = 数据点总数

[0085] Z_i = 平均图像平面以上的数据点高度

[0086] 膜束制备：

[0087] 把束 (hand bundle) 制备

[0088] 为了以成功进行试验的合适方式制备纤维束, 有必要在纺丝工艺之后制备膜束。第一工艺步骤是将纤维束切成 23cm 的规定长度。下一工艺步骤由密封纤维端部组成。光学控制确保所有纤维端部都密封。接着将纤维束的端部转移到铸封 (potting) 盖内。铸封盖机械固定, 并且铸封管置于铸封盖上。随后, 用聚氨酯完成铸封。铸封之后, 必须确保聚氨酯可以固化至少一天。在接下来的工艺步骤中, 将经铸封的膜束切成规定长度。最后的

工艺步骤是光学控制纤维束。在该工艺步骤过程中,控制下面的点:

[0089] - 切口质量(切口是否光滑或是否存在任何刀伤);

[0090] - 铸封质量(纤维铸封减少的纺丝过程中开口纤维的数量,或者是否存在任何没有聚氨酯的可见空缺)。

[0091] 在光学控制之后,将膜束存放至干燥,再将它们用于不同的性能试验。

[0092] 小模块的制备:

[0093] 用相关工艺步骤制备小模块[即壳体中的纤维束]。小模块必需确保纤维得到保护和非常清洁的制备方法,因为生物相容性试验用人体血浆进行。小模块的制备不同之处在于:

[0094] - 纤维束切成 20cm 的规定长度;

[0095] - 在密封纤维端部之前将纤维束转移到壳体内;以及

[0096] - 在铸封之前将小模块置于中空干燥烘箱中过夜。

[0097] 过滤器的制备:

[0098] 该过滤器(即透析器)具有有效表面积为 $0.5 \sim 0.6\text{m}^2$ 的约 8000 ~ 10000 根纤维。过滤器的特征在于圆柱壳体具有两个用于透析流体的连接器,壳体两端具有施加的盖,每个都具有一个居中的血液连接器。制备工艺(在卷绕之后)可以分成下面的主要步骤:

[0099] - 将所切成(20cm 长)的束转移到具有特殊束钳的壳体内;

[0100] - 密封束的两端;

[0101] - 用聚氨酯(PUR)将纤维铸封到壳体内;

[0102] - 切割端部以使纤维开口,其中要求光滑表面;

[0103] - 肉眼控制密封纤维的端部或 PUR 块中的缺陷;以及

[0104] - 将盖与血液连接器胶合。

[0105] 把束和小模块的液压渗透率(L_p):

[0106] 从(把束)内到外

[0107] 通过在压力下将准确规定体积的水压过膜束(膜束的一侧密封)并测量所需的时间来测定该膜束的液压渗透率。可以用所测定的时间、膜有效表面积、所施加的压力和压过该膜的水体积来计算液压渗透率。膜有效表面积可以通过纤维数、纤维长度和纤维内直径来计算。测试进行之前必须将膜束润湿 30 分钟。因此,将膜束放入装有 500ml 超纯水的盒子里。30 分钟之后,将膜束转移到测试系统内。该测试系统由温度 37°C 的水浴和膜束可以在此以机械方式实现的设备组成。水浴的灌装高度必须确保膜束在指定设备中水表面下方。为避免膜渗漏造成错误的测试结果,必须预先进行膜束和该测试系统的完整性测试。该完整性测试通过将空气压过一端密封的膜束来进行。气泡表明膜束或测试设备有泄露。必须检查该泄露是与测试设备中膜束的错误实现方式有关,还是真的存在膜渗漏。如果检测到膜渗漏,则必须抛弃该膜束。完整性测试所施加的压力必须与液压渗透率的测定过程中所施加的压力具有至少相同的值,以确保在液压渗透率的测量过程中不会因所施加压力过高而发生泄露。

[0108] 从(小模块)外到内:

[0109] 按照上述从内到外测量中相同的测量原理进行本测量。

[0110] 过滤器的液压渗透率(L_p):

[0111] 从内到外：

[0112] 与把束的测试程序不同，通过使准确规定体积的水流过膜，并测量跨膜压力，来测定过滤器的液压渗透率。在开始测量之前，过滤器必须完全（膜内部和壳体与膜之间的室）充满测试流体。由此通过轻轻敲打除去空气。将测试流体，具有浓度为 0.9% 的氯化钠的纯水，设在 38℃ 的温度，并由此将其泵送到过滤器的血液进口，在此关闭出口血液连接器和透析连接的入口。测量进行 5 分钟，并计算压力的平均值。液压渗透率的计算与针对把束 / 小模块的描述相同。

[0113] 从外到内：

[0114] 测量原理与从内到外测量的相同，不同之处在于逆向过滤纯水。在此，将流体泵送到透析液进口，而血液进口和透析液出口都关闭。

[0115] 把束的渗透率测试 / 扩散实验：

[0116] 用与浓度与血液中相同的氯化物溶液进行扩散实验，以测定膜的扩散性质。将把束放入测量单元中。该测量单元允许中空纤维的内部通过氯化物溶液。此外，将测试单元完全充满水，并设定蒸馏水横向流动以携走从中空纤维内侧向外侧通过膜截面的氯离子。准确调节压力比，其目标是零过滤，其使得仅通过在中空纤维内侧与中空纤维的周围之间达到氯化物的最大浓度梯度而不是扩散与对流性质的组合测定膜的扩散性质。测量开始时从池中取样，并在 10 分钟和 20 分钟之后取截留物样品。接着用硝酸银溶液滴定这些样品，以测定氯离子浓度。根据所得的氯离子浓度、膜的有效表面积和流动条件，可以计算氯离子渗透率。可以用同样的装置分析其它物质 / 蛋白质的渗透率。已经以脲作为测试物质进行了测试。采用标准方法将不同溶液中的脲浓度定量化。Elias Klein 等描述了该用于测定渗透率 (P_m) 的方法。

[0117] E. Klein, F. F. Holland, A. Donnaud, A. Lebeouf, K. Eberle, “Diffusive and hydraulic permeabilities of commercially available hemodialysis films and hollow fibers”, Journal of Membrane Science, 2 (1977) 349-364。

[0118] E. Klein, F. F. Holland, A. Lebeouf, A. Donnaud, J. K. Smith, “Transport and mechanical properties of hemodialysis hollow fibers”, Journal of Membrane Science, 1 (1976) 371-396。

[0119] 其它文献：E. Klein 论文中所提及的参考文献。

[0120] 特定物质（物质、离子或蛋白质）的有效扩散系数 (D_{Meff}) 与该物质的膜扩散渗透率 (P_m) 按 $D_{\text{Meff}} = P_m \times \Delta z$ 相关联，其中 Δz 是扩散距离（膜的壁厚）。

[0121] 粘度测量：

[0122] 关于本发明的聚合物溶液，术语“粘度”指运动粘度，除非另有说明。该聚合物溶液的运动粘度的单位按厘泊 (cp) 或 $\text{mPa} \times \text{s}$ 给出。为测量聚合物溶液的粘度，使用 Rheometric Scientific Ltd. 的商品流变仪 (SR 2000)。将聚合物溶液置于两个温控板之间。测量在 22℃ 下进行。所有其它测量条件都按照生产商的指示。

[0123] 实施例

[0124] 实施例 1

[0125] 通过将聚醚砜 (BASF Ultrason 6020) 和聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP; BASF K30 和 K85) 溶解在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中，制得聚合物溶液。聚合物纺丝溶液中这些不同组分

的这重量分率为 :PES-PVP K85-PVP K30-NMP :18-3.25-8-70.75。该聚合物溶液的粘度为 53560mPa×s。

[0126] 为制备该溶液,首先将 NMP 装入中间口配有指形桨式搅拌器的三口烧瓶中。向 NMP 中加入 PVP,并在 50℃下搅拌,直至制得均匀清澈溶液。最后,加入聚醚砜 (PES)。将混合物在 50℃下搅拌,直至得到清澈高粘度的溶液。将该热溶液冷却到 20℃并脱气。为使溶液完全脱气,将该高粘度的聚合物溶液转移到稳定的不锈钢容器中。随后将该容器紧紧密封并向其施用真空。将该溶液在 50mmHg 下脱气 6 小时。在该脱气过程中,旋转容器以在容器中形成更大表面和更薄膜厚的聚合物溶液,从而改善脱气过程。

[0127] 通过将聚合物溶液加热到 50℃,并使其通过纺丝喷嘴(也称作纺丝模头或喷丝头)来形成膜。使用水和含 42 重量%水和 58 重量% NMP 的混合物作为孔液体。纺丝喷嘴的温度为 55℃。在 10 米/分钟的纺丝速度下形成中空纤维膜。将离开纺丝喷嘴的液态毛细管状物送入温度 26℃的 NMP/水浴(NMP 浓度为 52%)中。纺丝喷嘴出口与沉淀浴之间的距离的长度为 4cm。将所形成的中空纤维膜引导通过温度 65℃的水浴。湿的中空纤维膜的内直径为 1012 μm,外直径为 1152 μm,并具有完全非对称膜结构。该膜的活性分离层在外壁表面。活性分离层定义为具有最小孔的层。采用前述方法,在把束中从内到外测量该膜的液压渗透率(L_p 值)。该膜表现出 $3.5 \times 10^{-4} \text{cm}^3/(\text{cm}^2 \text{巴秒})$ 的液压渗透率。

[0128] 图 1a 示出了中空纤维膜截面的扫描电子显微图。图 1b 示出了中空纤维壁截面的近距离视图,该图表明该壁具有非对称结构并且总体结构是海绵状结构。该中空纤维壁内存在 5 个不同的层,并且这些不同的层已经标记;如从图中可见不同的层具有不同的孔尺寸和不同的质量密度。第一层是外选择性层,该层具有最小的孔和最高的质量密度。第二层具有比第一层大的孔和低的质量密度。第三层具有比第二层小的孔和高的质量密度,以及比第一层大的孔和低的质量密度。第四层具有比第一层、第二层和第三层大的孔和低的质量密度。第五层具有比第四层小的孔和高的质量密度。图 1c 示出了内壁表面,图 1d 示出了外壁表面,并且外壁表面非常光滑且具有光滑的孔。

[0129] 按以上公开的用具有 $R \approx 2\text{nm}$ 的典型顶锥角的探针测量并计算外壁表面的粗糙度。对于尺寸 $2 \times 2 \mu\text{m}$ 的样品,粗糙度参数 R_a 为 4.9nm, R_q 为 6.3nm;对于尺寸 $5 \times 5 \mu\text{m}$ 的样品,粗糙度参数 R_a 为 7.9nm, R_q 为 10.0nm。

[0130] 实施例 2

[0131] 对如实施例 1 中相同组成的聚合物溶液进行实施例 2。聚合物溶液的粘度为 60200mPa×s。

[0132] 保持如实施例 1 所述的聚合物制备程序。膜形成程序变化下面几点:

[0133] - 纺丝喷嘴的温度 :54℃

[0134] - 纺丝速度 :7.5 米/分

[0135] - 纺丝喷嘴与沉淀浴之间的距离 :2.5cm

[0136] - 沉淀浴的温度 :27℃

[0137] 其它工艺步骤保持按实施例 1 中的进行。湿中空纤维膜的内直径为 1464 μm,外直径为 1592 μm,并具有完全非对称膜结构。该膜的活性分离层在外壁表面。活性分离层定义为具有最小孔的层。采用前述方法,在把束中从内到外测量该膜的液压渗透率(L_p 值)。该膜表现出 $3.4 \times 10^{-4} \text{cm}^3/(\text{cm}^2 \text{巴秒})$ 的液压渗透率。

[0138] 图 2a 示出了中空纤维膜截面的扫描电子显微图。图 2b 示出了中空纤维壁截面的近距离视图,该图表明该壁具有非对称结构并且总体结构是海绵状结构。该中空纤维壁内存在 5 个不同的层,并且这些不同的层已经标记;如从图中可见不同的层具有不同的孔尺寸和不同的质量密度。第一层是外选择性层,该层具有最小的孔和最高的质量密度。第二层具有比第一层大的孔和低的质量密度。第三层具有比第二层小的孔和高的质量密度,但具有比第一层大的孔和低的质量密度。第四层具有比第一层、第二层和第三层大的孔和低的质量密度。第五层具有比第四层小的孔和高的质量密度。图 2c 示出了内壁表面,图 2d 示出了外壁表面,并且外壁表面非常光滑且具有光滑的孔。

[0139] 按以上公开的用具有 $R \approx 2\text{nm}$ 的典型顶锥角的探针测量并计算外壁表面的粗糙度。对于尺寸 $2 \times 2 \mu\text{m}$ 的样品,粗糙度参数 R_a 为 1.9nm , R_q 为 2.4nm ;对于尺寸 $5 \times 5 \mu\text{m}$ 的样品,粗糙度参数 R_a 为 2.8nm , R_q 为 3.6nm 。

[0140] 实施例 3

[0141] 对如实施例 1 中相同组成的聚合物溶液进行实施例 3。聚合物溶液的粘度为 $59300\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0142] 保持如实施例 1 所述的聚合物制备程序。膜形成程序变化下面几点:

[0143] - 孔液体 (H_2O : NMP) :38 重量% : 62 重量%

[0144] - 沉淀浴中 NMP 的浓度 :64 重量%

[0145] - 纺丝喷嘴与沉淀浴之间的距离 :3cm

[0146] - 沉淀浴的温度 : 22°C

[0147] 其它工艺步骤保持按实施例 1 中的进行。唯一不同之处在于纤维具有不同的尺寸。该中空纤维膜的内直径为 $203 \mu\text{m}$,外直径为 $281 \mu\text{m}$,并具有完全非对称膜结构。该膜的活性分离层在外壁表面。活性分离层定义为具有最小孔的层。采用前述方法,在把束中从内到外和在小模块中从外到内测量该膜的液压渗透率 (L_p 值)。当从内到外测量时,该膜表现出 $6.7 \times 10^{-4} \text{cm}^3/(\text{cm}^2 \text{巴秒})$ 的液压渗透率;当从外到内测量时,该膜表现出 $6.7 \times 10^{-4} \text{cm}^3/(\text{cm}^2 \text{巴秒})$ 的液压渗透率。

[0148] 图 3a 示出了中空纤维膜截面的扫描电子显微图。图 3b 示出了中空纤维壁截面的近距离视图,该图表明该壁具有非对称结构并且总体结构是海绵状结构。该中空纤维壁内存在 4 个不同的层,并且这些不同的层已经标记;如从图中可见不同的层具有不同的孔尺寸和不同的质量密度。第一层是外选择性层,该层具有最小的孔和最高的质量密度。第二层具有比第一层大的孔和低的质量密度。第三层具有比第二层小的孔和高的质量密度,但具有比第一层大的孔和低的质量密度。第四层具有比第一层、第二层和第三层大的孔和低的质量密度。图 3c 示出了内壁表面,图 3d 示出了外壁表面,并且外壁表面非常光滑且具有光滑的孔。

[0149] 按以上公开的用具有 $R \approx 2\text{nm}$ 的典型顶锥角的探针测量并计算外壁表面的粗糙度。对于尺寸 $2 \times 2 \mu\text{m}$ 的样品,粗糙度参数 R_a 为 3.3nm , R_q 为 4.2nm ;对于尺寸 $5 \times 5 \mu\text{m}$ 的样品,粗糙度参数 R_a 为 4.6nm , R_q 为 5.7nm 。

[0150] 实施例 4

[0151] 对如实施例 1 中相同组成的聚合物溶液进行实施例 4。聚合物溶液的粘度为 $62100\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0152] 保持如实施例 1 所述的聚合物制备程序。膜形成程序变化下面几点：

[0153] - 孔液体 (H_2O : NMP) :38 重量% : 62 重量%

[0154] - 沉淀浴中 NMP 的浓度 :69 重量%

[0155] 其它工艺步骤保持按实施例 1 中的进行。唯一不同之处在于纤维具有不同的尺寸。中空纤维膜的内直径为 $311\ \mu m$, 外直径为 $395\ \mu m$, 并具有完全非对称膜结构。该膜的活性分离层在外壁表面。活性分离层定义为具有最小孔的层。采用前述方法, 在把束中从内到外测量该膜的液压渗透率 (L_p 值)。该膜表现出 $27.0 \times 10^{-4} cm^3/(cm^2 \text{ 巴秒})$ 的液压渗透率。

[0156] 图 4a 示出了中空纤维膜截面的扫描电子显微图。图 4b 示出了中空纤维壁截面的近距离视图, 该图表明该壁具有非对称结构并且总体结构是海绵状结构。该中空纤维壁内存在 5 个不同的层, 并且这些不同的层已经标记; 如从图中可见不同的层具有不同的孔尺寸和不同的质量密度。第一层是外选择性层, 该层具有最小的孔和最高的质量密度。第二层具有比第一层大的孔和低的质量密度。第三层具有比第二层小的孔和高的质量密度, 但具有比第一层大的孔和低的质量密度。第四层具有比第一层、第二层和第三层大的孔和低的质量密度。第五层具有比第四层小的孔和高的质量密度。图 4c 示出了内壁表面, 图 4d 示出了外壁表面, 并且外壁表面非常光滑且具有光滑的孔。

[0157] 按以上公开的用具有 $R \approx 2nm$ 的典型顶锥角的探针测量并计算外壁表面的粗糙度。对于尺寸 $2 \times 2\ \mu m$ 的样品, 粗糙度参数 R_a 为 $4.6nm$, R_q 为 $5.9nm$; 对于尺寸 $5 \times 5\ \mu m$ 的样品, 粗糙度参数 R_a 为 $7.2nm$, R_q 为 $9.1nm$ 。

[0158] 实施例 5

[0159] 保持如实施例 1 中所述的聚合物制备程序。聚合物溶液的粘度为 $53560 mPa \cdot s$ 。膜形成程序变化下面几点：

[0160] - 孔液体 (H_2O : NMP) :34 重量% : 66 重量%

[0161] - 纺丝喷嘴的温度 : $60^\circ C$

[0162] - 纺丝速度 :45 米 / 分钟

[0163] - 纺丝喷嘴与沉淀浴之间的距离 :0cm

[0164] - 沉淀浴中 NMP 的浓度 :62 重量%

[0165] - 沉淀浴的温度 : $25^\circ C$

[0166] 其它工艺步骤保持按实施例 1 中的进行。该中空纤维膜的内直径为 $117\ \mu m$, 外直径为 $163\ \mu m$, 并具有完全非对称膜结构。该膜的活性分离层在外侧。活性分离层定义为具有最小孔的层。采用前述方法, 在过滤器中从内到外测量该膜的液压渗透率 (L_p 值)。该膜表现出 $13.6 \times 10^{-4} cm^3/(cm^2 \text{ 巴秒})$ 的液压渗透率。

[0167] 图 5a 示出了中空纤维膜截面的扫描电子显微图。图 5b 示出了中空纤维壁截面的近距离视图, 该图表明该壁具有非对称结构并且总体结构是海绵状结构。该中空纤维壁内存在 4 个不同的层, 并且这些不同的层已经标记; 如从图中可见不同的层具有不同的孔尺寸和不同的质量密度。第一层是外选择性层, 该层具有最小的孔和最高的质量密度。第二层具有比第一层大的孔和低的质量密度。第三层具有比第二层小的孔和高的质量密度, 但具有比第一层大的孔和低的质量密度。第四层具有比第一层、第二层和第三层大的孔和低的质量密度。图 5c 示出了内壁表面, 图 5d 示出了外壁表面, 并且外壁表面非常光滑且具有

光滑的孔。

[0168] 按以上公开的用具有 $R \approx 10\text{nm}$ 的典型顶锥角的探针测量并计算外壁表面的粗糙度。对于尺寸 $2 \times 2 \mu\text{m}$ 的样品,粗糙度参数 R_a 为 6.8nm , R_q 为 8.4nm ;对于尺寸 $5 \times 5 \mu\text{m}$ 的样品,粗糙度参数 R_a 为 7.3nm , R_q 为 9.4nm 。

[0169] 对比实施例

[0170] 对如实施例 1 中相同组成的聚合物溶液进行第一实验。聚合物溶液的粘度为 $62100\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0171] 保持如实施例 1 所述的聚合物制备程序。膜形成程序变化下面几点:

[0172] - 孔液体 (H_2O : NMP) : 38 重量% : 62 重量%

[0173] - 沉淀浴中 NMP 的浓度 : 72 重量%

[0174] 其它工艺步骤保持按实施例 1 中的进行。唯一不同之处在于纤维具有不同的尺寸。中空纤维膜的内直径为 $312 \mu\text{m}$, 外直径为 $396 \mu\text{m}$, 并具有完全非对称膜结构。采用前述方法, 在把束中从内到外测量该膜的液压渗透率 (L_p 值)。该膜表现出 $120 \times 10^{-4} \text{cm}^3/(\text{cm}^2 \text{巴秒})$ 的液压渗透率。

[0175] 图 6a 示出了中空纤维膜截面的扫描电子显微图。图 6b 示出了中空纤维壁截面的近距离视图。图 6c 示出了内壁表面, 图 6d 示出了外壁表面。从图 6c 和图 6d 可见, 外壁表面表现出比内壁表面大的孔。此外, 外壁表面的光滑度下降并更粗糙。

[0176] 按以上公开的用具有 $R \approx 10\text{nm}$ 的典型顶锥角的探针测量并计算外壁表面的粗糙度。对于尺寸 $2 \times 2 \mu\text{m}$ 的样品, 粗糙度参数 R_a 为 19.8nm , R_q 为 26.4nm ; 对于尺寸 $5 \times 5 \mu\text{m}$ 的样品, 粗糙度参数 R_a 为 23.3nm , R_q 为 30.5nm , 这显然在本发明范围以外。

[0177] 应该理解到本文所述实施方案的各种变化和修改对于本领域技术人员而言将是显而易见。这种变化和修改可以在不脱离本发明的精神和范围并且不减少伴随的优点的情况下进行。因此这种变化和修改意在被所附权利要求所涵盖。

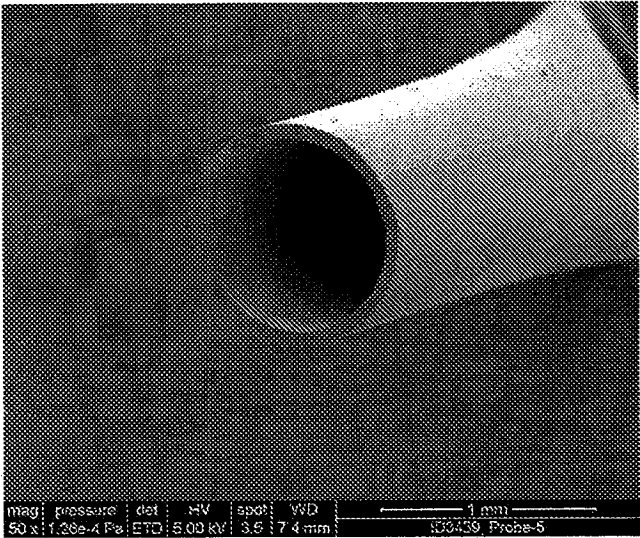


图 1a

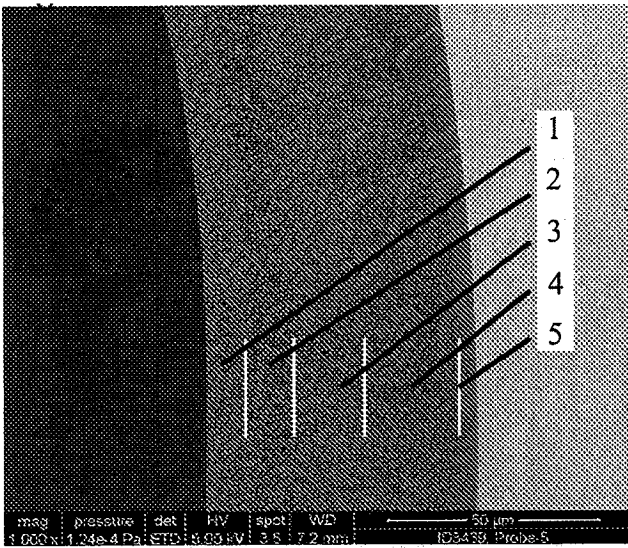


图 1b

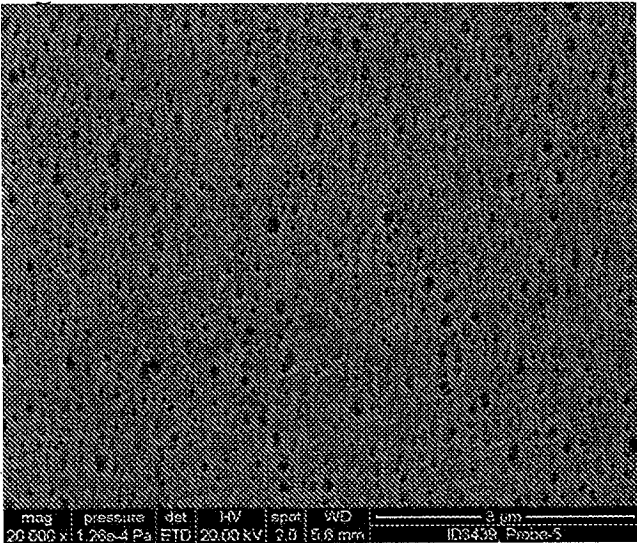


图 1c

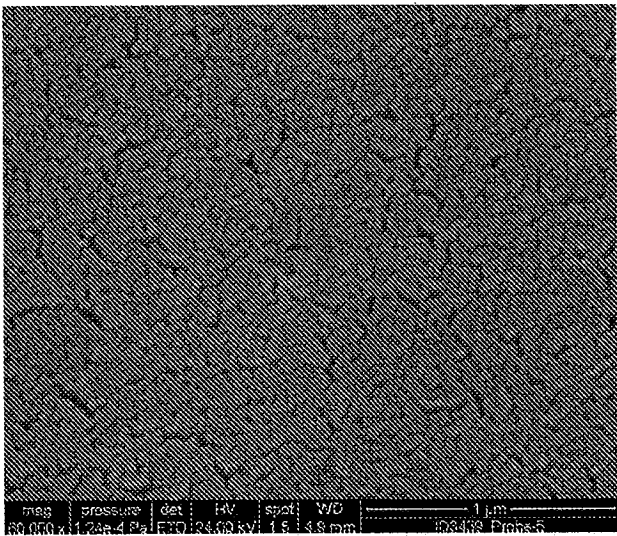


图 1d

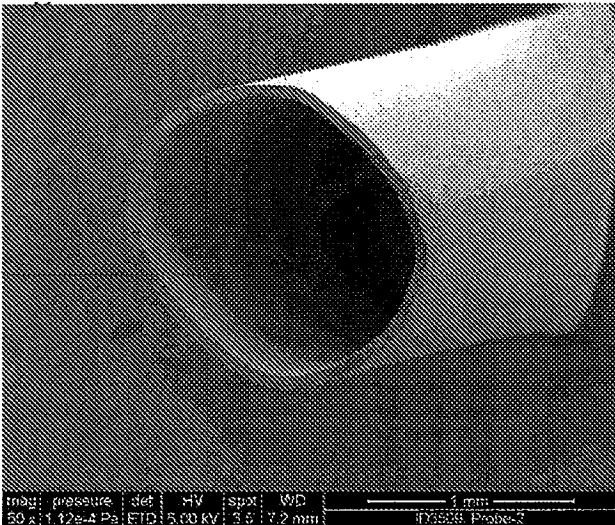


图 2a

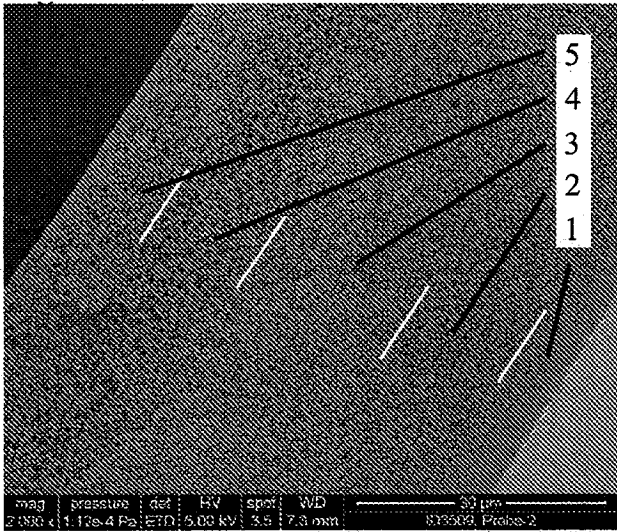


图 2b

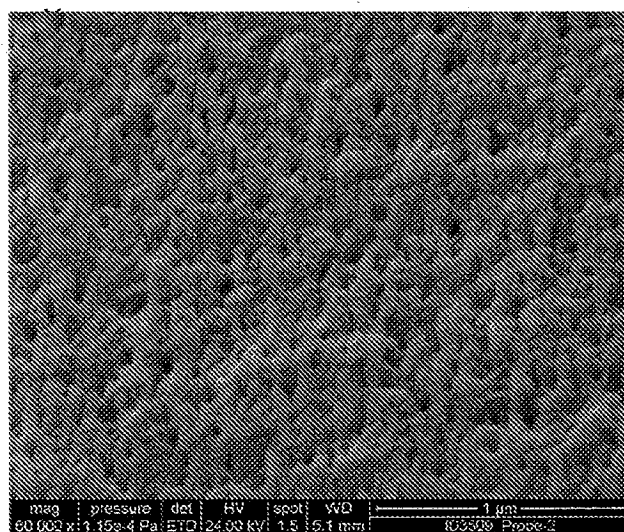


图 2c

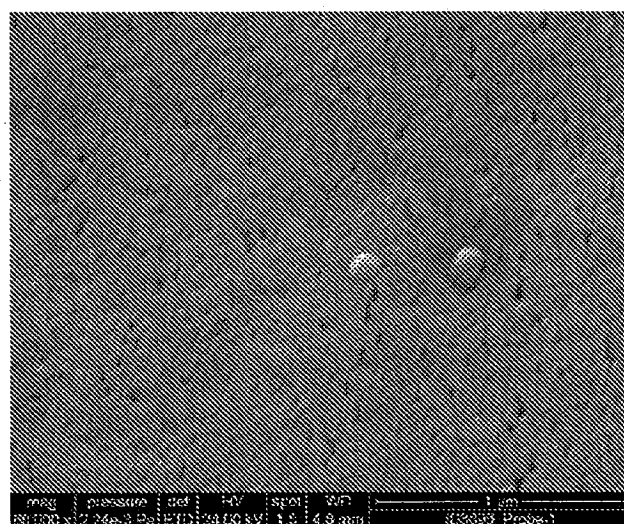


图 2d

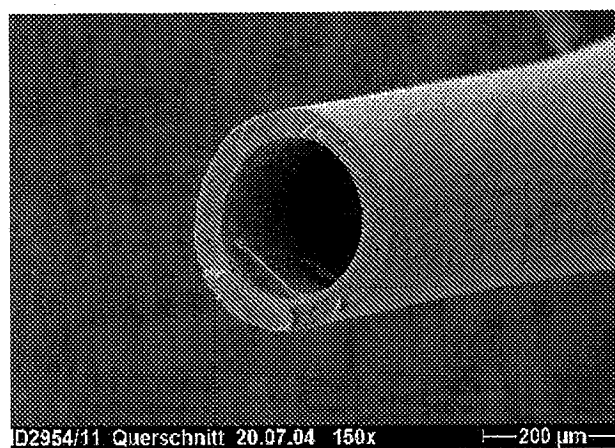


图 3a

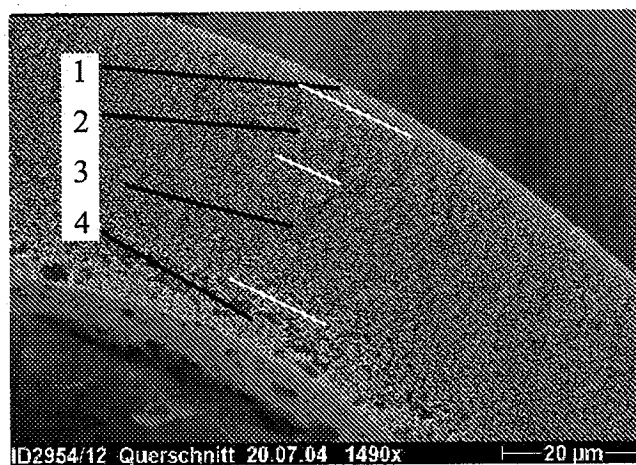


图 3b

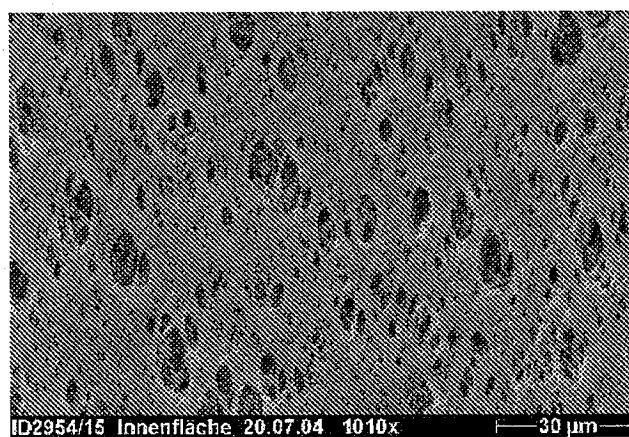


图 3c

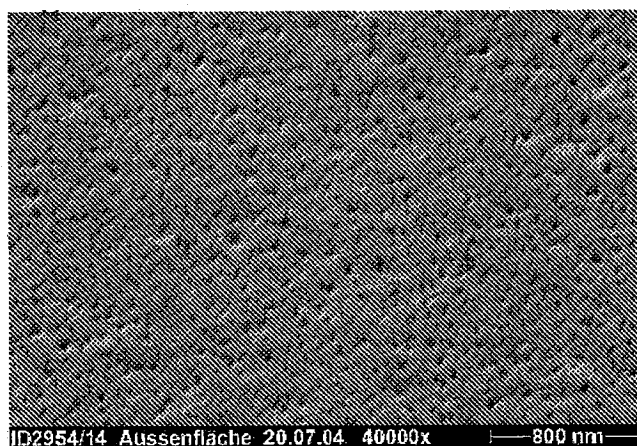


图 3d

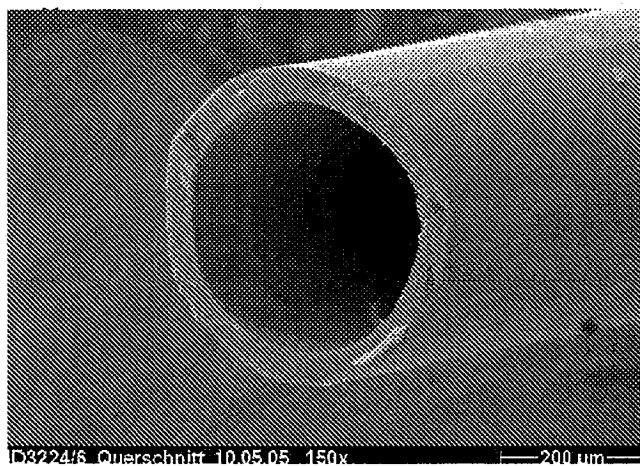


图 4a

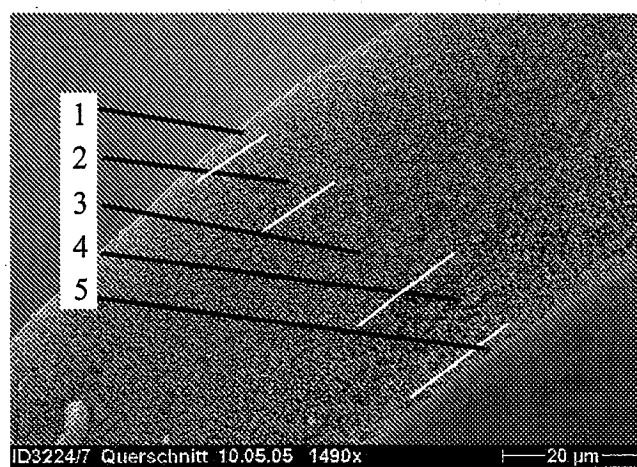


图 4b

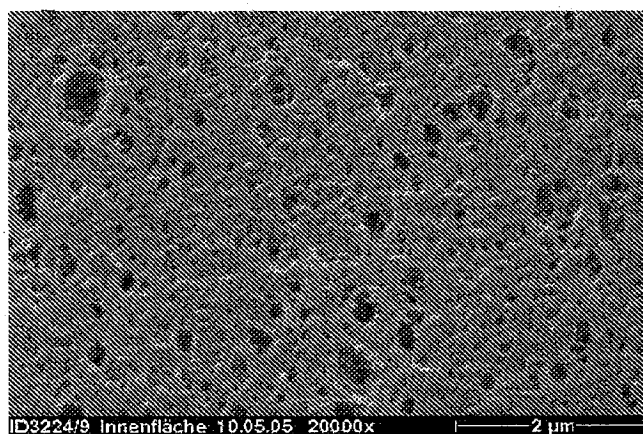


图 4c

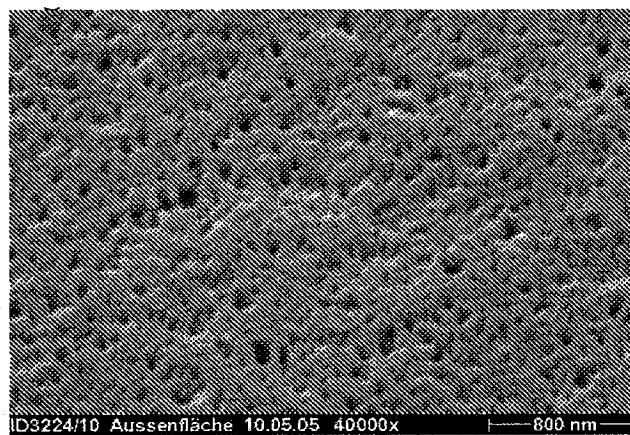


图 4d

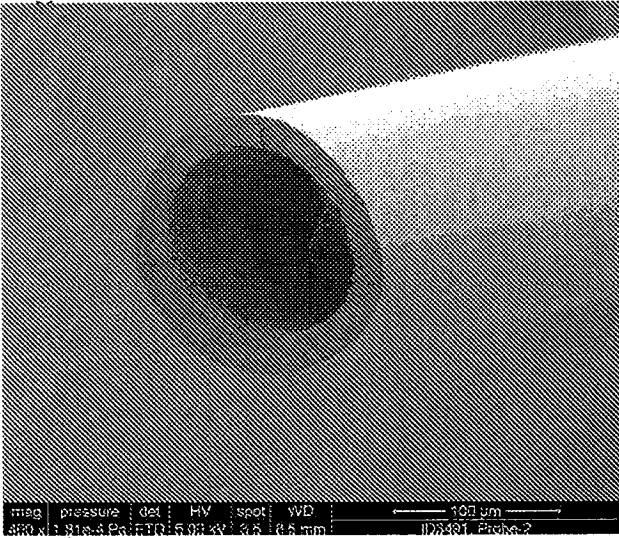


图 5a

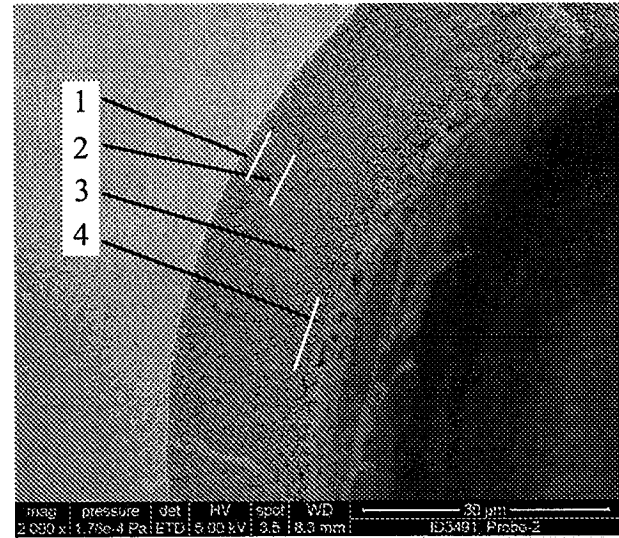
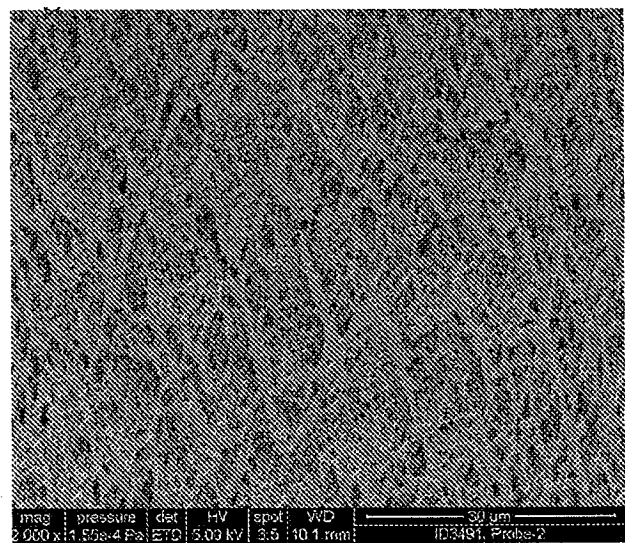
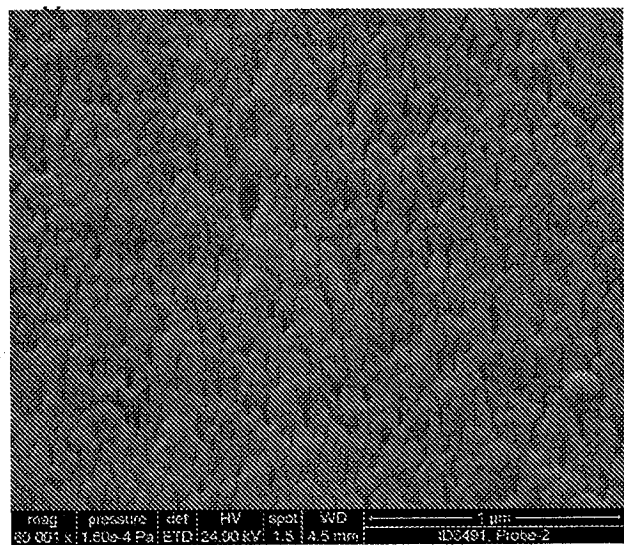


图 5b



内侧

图 5c



外侧

图 5d

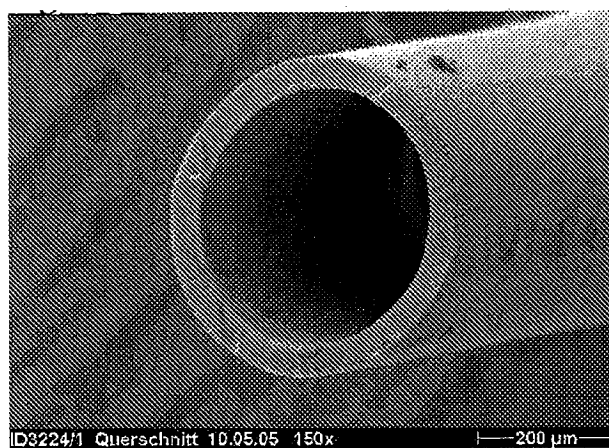


图 6a

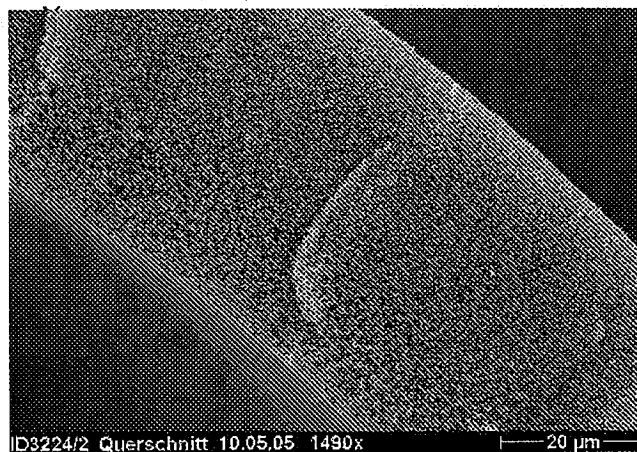


图 6b

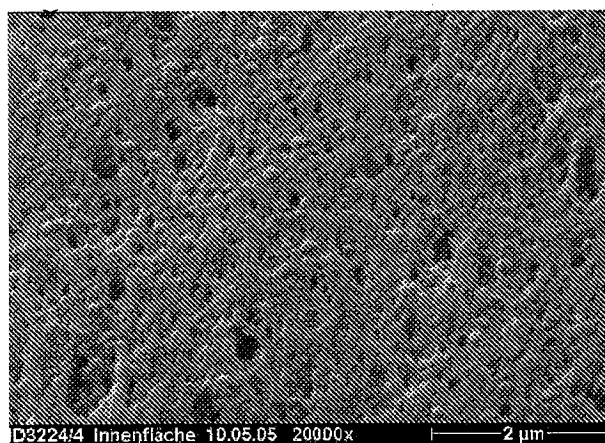


图 6c

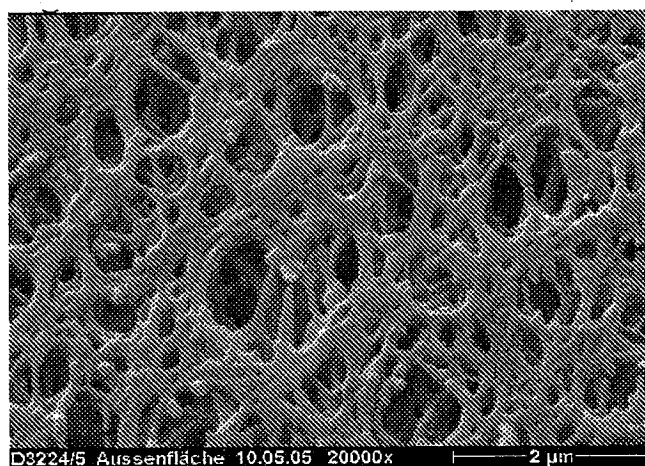


图 6d