



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101039744 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

(21) 申请号 200580034645.6

B01D 69/12(2006.01)

(22) 申请日 2005.08.12

B01D 61/00(2006.01)

(30) 优先权数据

60/601,119 2004.08.13 US

(56) 对比文件

US 5084173 A, 1992.01.28, 全文.

EP 0798791 A2, 1997.10.01, 全文.

WO 03/008078 A3, 2003.01.30, 全文.

EP 0651455 A1, 1995.05.03, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.04.11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CA2005/001248 2005.08.12

审查员 王刚

(87) PCT申请的公布数据

W02006/015495 EN 2006.02.16

(73) 专利权人 麦克马斯特大学

地址 加拿大安大略

(72) 发明人 罗纳德·F·蔡尔兹

埃琳娜·N·科姆科瓦 周金盛

阿利克贾·M·米卡 塔潘·K·戴伊

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴 巫肖南

(51) Int. Cl.

B01D 71/06(2006.01)

C08J 5/00(2006.01)

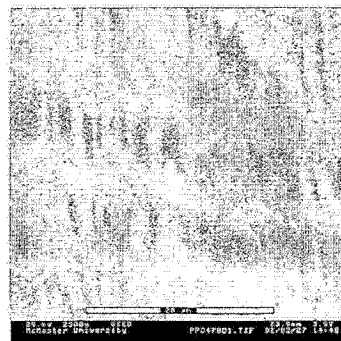
权利要求书 5 页 说明书 43 页 附图 16 页

(54) 发明名称

包含非交联的胶凝聚合物的复合材料

(57) 摘要

本发明公开的是一种复合材料,其载体元件,所述载体元件具有延伸贯穿该载体元件的多个孔,该孔持久地以非交联的胶凝聚合物填充或涂覆。另外公开的是该复合材料的制造方法,该复合材料作为分离介质的用途,以及包含该复合材料的过滤装置。



1. 一种复合材料,其包含载体元件,所述载体元件具有延伸贯穿该载体元件的多个孔,该孔持久地以非交联的胶凝聚合物填充或涂覆。
2. 权利要求 1 的复合材料,其中所述胶凝聚合物是沉淀的。
3. 权利要求 2 的复合材料,其中所述胶凝聚合物是通过液体交换沉淀的。
4. 权利要求 1 的复合材料,其中所述复合材料在室温和 100kPa 的压力下具有少于 1 分钟的润湿时间。
5. 权利要求 4 的复合材料,其中所述润湿时间少于 15 秒。
6. 权利要求 4 的复合材料,其中所述润湿时间少于 1 秒。
7. 权利要求 1 的复合材料,其中所述胶凝聚合物是基本上水不溶性的而不是水可溶胀的。
8. 权利要求 7 的复合材料,其中所述胶凝聚合物具有 $12-40\text{MPa}^{1/2}$ 的亲合力参数 $d_0(\text{H}_2\text{O})$ 。
9. 权利要求 7 的复合材料,其中所述胶凝聚合物具有 $12-25\text{MPa}^{1/2}$ 的亲合力参数 $d_0(\text{H}_2\text{O})$ 。
10. 权利要求 7 的复合材料,其中所述胶凝聚合物是纤维素衍生物、聚酯、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚(乙烯-共-乙烯醇)(EVAL)或聚(乙烯-共-烯丙基醇)。
11. 权利要求 7 的复合材料,其中所述胶凝聚合物是部分带电荷的聚合物、中性和带电荷的单体的共聚物、或亲水性和疏水性单体的无规共聚物。
12. 权利要求 10 的复合材料,其中所述胶凝聚合物是聚(乙烯-共-乙烯醇)(EVAL)。
13. 权利要求 10 的复合材料,其中所述聚(乙烯-共-乙烯醇)具有 27-44mol% 的乙烯含量。
14. 权利要求 12 的复合材料,其中所述聚(乙烯-共-乙烯醇)具有 27mol% 的乙烯含量。
15. 权利要求 12 的复合材料,其通过表面分析用电子能谱(ESCA)测量的表面氧含量大于 10%。
16. 权利要求 10 的复合材料,其中所述胶凝聚合物是选自乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、2-羟乙基纤维素和乙基纤维素的纤维素衍生物。
17. 权利要求 16 的复合材料,其中所述胶凝聚合物是乙酰化程度 29-61% 的乙酸纤维素。
18. 权利要求 10 的复合材料,其中所述胶凝聚合物是选自聚己二酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚(L-丙交酯)、聚(DL-丙交酯)和聚(DL-丙交酯-共-乙交酯)的聚酯。
19. 权利要求 10 的复合材料,其中所述胶凝聚合物是选自聚(六亚甲基己二酰二胺)(尼龙 6/6)和聚(六亚甲基癸二酰二胺)(尼龙 6/10)的聚酰胺。
20. 权利要求 10 的复合材料,其中所述胶凝聚合物是选自聚甲基丙烯酸 2-羟基乙酯和聚甲基丙烯酸 2-羟基丙酯的聚丙烯酸酯。
21. 权利要求 11 的复合材料,其中所述胶凝聚合物是选自以下的部分带电荷的聚合物: $< 86\%$ 磺化的磺化聚(醚-醚-酮)、 $< 70\%$ 磺化的磺化聚(苯醚), $< 70\%$ 磺化的磺化聚砜, $< 70\%$ 磺化的磺化聚(醚砜), $< 70\%$ 磺化的磺化聚苯乙烯, $< 70\%$ 胺化的胺化聚

砒, < 70%胺化的胺化聚(苯醚), < 70%胺化的胺化聚(乙烯基苄基氯), < 30%质子化或烷基化的部分质子化的或烷基化的聚(4-乙烯基吡啶)。

22. 权利要求 21 的复合材料, 其中所述胶凝聚合物是磺化聚(苯醚)。

23. 权利要求 11 的复合材料, 其中所述胶凝聚合物是中性和带电荷的单体的共聚物, 它是聚(乙烯-共-丙烯酸)共聚物。

24. 权利要求 23 的复合材料, 其中所述聚(乙烯-共-丙烯酸)共聚物包含 5-20wt% 丙烯酸。

25. 权利要求 11 的复合材料, 其中所述胶凝聚合物是一种或多种亲水性单体与一种或多种疏水性单体的无规共聚物。

26. 权利要求 25 的复合材料, 其中所述一种或多种疏水性单体选自丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正庚酯、甲基丙烯酸 1-十六烷基酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯或 4-甲基苯乙烯、丙烯酸正十四烷基酯、N-叔丁基丙烯酰胺、N-(正十八烷基)丙烯酰胺、N-叔辛基丙烯酰胺、甲基丙烯酸正辛酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸 3,3,5-三甲基环己基酯、丙烯酸十一烷基酯、甲基丙烯酸十一烷基酯、丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、乙烯基十八烷基醚、乙烯基异辛基醚、硬脂酸乙烯酯、甲基丙烯酸叔戊基酯、N-苄基甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯或(甲基)丙烯酸正丁酯、N-环己基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸正癸基酯或(甲基)丙烯酸异癸基酯、衣康酸二(正丁基)酯、N-二苯基甲基丙烯酰胺、N-十二烷基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸正十二烷基酯、甲基丙烯酸 2-乙基丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、N-乙基甲基丙烯酰胺、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异十三烷基酯、和丙烯酸异冰片酯。

27. 权利要求 25 的复合材料, 其中所述一种或多种亲水性单体包含带负电荷的单体, 其选自 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸、磺酸钠、乙烯基磺酸、丙烯酰氨基乙醇酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、衣康酸、2-丙烯-s-磺酸、丙烯酸钠、甲基丙烯酸 2-磺基乙酯、丙烯酸 3-磺基丙酯、甲基丙烯酸 3-磺基丙酯、乙烯基苯甲酸、乙烯基磺酸、和丙烯酸 2-羧基乙酯。

28. 权利要求 25 的复合材料, 其中所述一种或多种亲水性单体包含带正电荷的单体, 其选自甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)、丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵(APTAC)、2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰基胆碱甲基硫酸盐、丙烯酸 2-N-吗啉代乙酯、甲基丙烯酸 2-N-吗啉代乙酯、1-乙烯基咪唑、2-乙烯基吡啶或 4-乙烯基吡啶、2-丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酸 2-氨基乙酯盐酸盐、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺盐酸盐、甲基丙烯酸 2-(叔丁基氨基)乙酯、二烯丙基胺、二烯丙基二甲基氯化铵、甲基丙烯酸 2-(N,N-二乙基氨基)乙酯、2-(二乙基氨基)乙基苯乙烯、丙烯酸 2-(N,N-二甲基氨基)乙酯、N-[2-(N,N-二甲基氨基)乙基]甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸 2-(N,N-二甲基氨基)乙酯、和 N-[3-(N,N-二甲基氨基)丙基](甲基)丙烯酰胺。

29. 权利要求 25 的复合材料, 其中所述一种或多种亲水性单体包含中性单体, 其选自甲基丙烯酸 4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、N-(2-羟基丙基)甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰基吗啉、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、单丙烯酰氧基乙基磷酸酯、1,1,1-三羟甲基丙烷二烯丙基醚、1,1,1-三羟甲基丙烷单烯丙基醚、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、聚丙二醇单甲基丙烯酸酯、N-异

丙基丙烯酰胺、N- 乙烯基己内酰胺、N- 乙烯基甲酰胺、乙烯基-4- 羟基丁基醚、N- 乙烯基-N- 甲基乙酰胺、乙烯基甲基砒、N- 乙烯基-2- 吡咯烷酮、N- 乙烯基脒、丙烯酰胺、N- 丙烯酰基吗啉、N- 丙烯酰基三(羟基甲基) 甲胺、二乙基丙烯酰胺、N, N- 二乙基甲基丙烯酰胺、N, N- 二甲基丙烯酰胺、N, N- 二甲基甲基丙烯酰胺、甘油单丙烯酸酯、甘油单甲基丙烯酸酯、丙烯酸 2-(2- 乙氧基乙氧基) 乙酯、和丙烯酸四氢糠基酯。

30. 权利要求 25 的复合材料, 其中所述无规共聚物进一步包含一种或多种反应性单体。

31. 权利要求 30 的复合材料, 其中所述一种或多种反应性单体选自甲基丙烯酸酐、乙烯基吡内酯、丙烯酸酐、烯丙基缩水甘油基醚、烯丙基琥珀酸酐、丙烯酸 2- 肉桂酰氧基乙酯、甲基丙烯酸肉桂酯、柠康酸酐、和丙烯酸缩水甘油酯。

32. 权利要求 25 的复合材料, 其中所述亲水性与疏水性单体的无规共聚物选自聚(2- 丙烯酰氨基-2- 甲基丙烷磺酸- 共-N- 叔丁基丙烯酰胺), 聚(N- 乙烯基甲酰胺- 共-N- 叔丁基丙烯酰胺), 聚(2- 丙烯酰氨基丙烷- 三甲基氯化铵- 共-N- 叔丁基丙烯酰胺), 聚(甲基丙烯酰氨基丙烷- 三甲基氯化铵- 共-N- 叔丁基丙烯酰胺), 聚(2- 丙烯酰氨基-2- 甲基丙烷磺酸- 共- 甲基丙烯酸甲酯), 聚(N- 乙烯基甲酰胺- 共- 甲基丙烯酸甲酯), 聚(2- 丙烯酰氨基丙烷- 三甲基氯化铵- 共- 甲基丙烯酸甲酯) 和聚(甲基丙烯酰氨基丙烷- 三甲基氯化铵- 共- 甲基丙烯酸甲酯)。

33. 权利要求 7 的复合材料, 其中所述胶凝聚合物是聚羟基苯乙烯(聚(4- 乙烯基苯酚)) 或 40% 水解的单体聚乙烯醇。

34. 权利要求 1 的复合材料, 其中所述胶凝聚合物在有机溶剂中基本上不溶但可溶胀。

35. 权利要求 34 的复合材料, 其中所述胶凝聚合物在所述有机溶剂中具有 $12-40\text{MPa}^{1/2}$ 的亲合力参数 d_0 。

36. 权利要求 34 的复合材料, 其中所述胶凝聚合物选自丙醇中的聚乙烯醇, 丙酮中的聚(2- 丙烯酰氨基-2- 甲基-1- 丙烷磺酸), 丙酮中的聚丙烯酸和丙酮中的聚(二烯丙基二甲基氯化铵)。

37. 权利要求 1 的复合材料, 其中所述胶凝聚合物在 pH 为 5-8 的极性溶剂中基本上不溶但可溶胀。

38. 权利要求 37 的复合材料, 其中所述胶凝聚合物具有 $12-40\text{MPa}^{1/2}$ 的亲合力参数 $d_0(\text{H}_2\text{O})$ 。

39. 权利要求 38 的复合材料, 其中所述胶凝聚合物选自壳聚糖、聚乙烯基吡啶、部分 N- 烷基化的聚乙烯基吡啶、和聚甲基丙烯酸。

40. 权利要求 1 的复合材料, 其中所述胶凝聚合物具有 5,000-1,000,000g/mol 的分子量。

41. 权利要求 40 的复合材料, 其中所述胶凝聚合物具有 40,000-150,000g/mol 的分子量。

42. 权利要求 1-41 中任一项的复合材料, 其中所述载体元件的孔以所述胶凝聚合物涂覆。

43. 权利要求 1-41 中任一项的复合材料, 其中所述载体元件具有平均孔径大小是 0.1-30 μm 的孔以及 60-90% 的体积孔率。

44. 权利要求 1-41 中任一项的复合材料,其中所述载体元件的孔以所述胶凝聚合物填充。

45. 权利要求 1-41 中任一项的复合材料,其中所述载体元件具有平均孔径大小是 0.1-30 μm 的孔以及 60-90% 的体积孔率。

46. 权利要求 1-41 中任一项的复合材料,其中所述载体元件包含聚丙烯。

47. 权利要求 1-41 中任一项的复合材料,其中所述载体元件是扁平片材、螺旋卷绕片材、中空纤维或圆柱形管的形式。

48. 权利要求 47 的复合材料,其中所述扁平片材具有 10-1000 μm 的厚度。

49. 权利要求 1-41 中任一项的复合材料,其进一步包含湿润剂。

50. 权利要求 49 的复合材料,其中所述湿润剂是甘油。

51. 权利要求 1-41 中任一项的复合材料,其中所述载体元件具有未被所述凝胶完全占据的空隙体积,其中所述载体元件具有第一主表面和第二主表面,以及在所述载体元件第一主表面上或其附近的凝胶密度比该载体元件第二主表面上或其附近的密度大。

52. 权利要求 1-41 中任一项的复合材料,其进一步包含交联单体或聚合物。

53. 权利要求 52 的复合材料,其中所述胶凝聚合物与交联单体或聚合物缠在一起。

54. 权利要求 52 的复合材料,其中所述交联单体或聚合物包含带电荷的官能团。

55. 权利要求 52 的复合材料,其中所述交联单体选自二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)、2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸(AMS)、丙烯酸(AA)和 3-(甲基丙烯酰基氨基)丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)。

56. 权利要求 1-41 中任一项的复合材料,其中所述胶凝聚合物带有官能团。

57. 权利要求 56 的复合材料,其中所述官能团是带电荷的基团。

58. 一种制造权利要求 1 的复合材料的方法,所述方法包括:

(a) 将包含第一溶剂和基本可溶解在所述第一溶剂中的聚合物的溶液施加到多孔载体元件上,所述第一溶剂在第二溶剂中可混溶,在该第二溶剂中所述聚合物基本上不溶但可溶胀,以使得所述聚合物进入所述载体元件的孔中;和

(b) 使所述聚合物与所述第二溶剂接触以从所述溶液中沉淀出所述聚合物,从而形成填充或涂覆所述载体元件孔的沉淀胶凝聚合物。

59. 权利要求 58 的方法,其中所述聚合物以 0.5-30wt% 的浓度存在于所述溶液中。

60. 权利要求 58 的方法,其中所述聚合物以 0.5-5wt% 的浓度存在于所述溶液中。

61. 权利要求 58 的方法,其中所述聚合物以 10-30wt% 的浓度存在于所述溶液中。

62. 权利要求 58 的方法,其中步骤 b) 期间使所述第二溶剂保持在 35-95°C 的温度。

63. 权利要求 62 的方法,其中步骤 b) 期间使所述第二溶剂保持在 50-70°C 的温度。

64. 权利要求 58-63 中任一项的方法,包括将步骤 b) 中得到的复合材料湿法压热处理的进一步的后继步骤。

65. 权利要求 58-63 中任一项的方法,包括使步骤 b) 中得到的复合材料在水中沸腾的进一步的后继步骤。

66. 权利要求 58-63 中任一项的方法,其中所述胶凝聚合物持久地覆盖所述载体元件的孔,以及通过选择所述胶凝聚合物在所述第一溶剂中的浓度而控制所述胶凝聚合物的厚度。

67. 权利要求 58-63 中任一项的方法,其中所述胶凝聚合物如权利要求 10-33 和 39 中任一项所定义。

68. 一种从水溶液中除去物质的方法,其包括使含物质的水溶液经过权利要求 1-57 中任一项的复合材料。

69. 权利要求 68 的方法,其中所述物质是腐殖质。

70. 权利要求 68 的方法,其中所述物质是盐。

71. 权利要求 68 的方法,其中所述物质是蛋白质。

72. 一种过滤装置,其包含权利要求 1-57 中任一项的复合材料。

73. 一种超滤膜,其包含权利要求 1-57 中任一项的复合材料。

包含非交联的胶凝聚合物的复合材料

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2004 年 8 月 13 日提交的美国临时专利申请 No. 60/601, 119 的优先权, 其通过引用并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及包含非交联的胶凝聚合物的复合材料, 涉及其制造方法和涉及其作为分离介质的用途。

背景技术

[0004] 已知降低微滤或超滤膜的疏水性是有利的, 因为这会减小其结垢倾向。由于花费最少和最稳定的成膜材料 (载体元件 (support members)) 是相当疏水性的聚合物, 这自然产生问题。另外制造亲水性的以及由此容易用水润湿的膜是有利的, 因为这使得膜的应用更简单并且消除对润湿溶剂的需要。

[0005] 为降低大多数聚合物膜材料固有的疏水性, 已知使载体元件的表面和孔壁化学改性, 或作为选择地以亲水层覆盖载体元件中的孔壁, 该亲水层通常实质上是聚合物。涂覆的亲水层改善复合材料对水的亲合力, 提高其润湿性, 以及在一些情况下使膜可用水完全润湿。

[0006] 使亲水层附着到载体上的现有技术中的早期努力包括活化载体中的孔壁 (例如用等离子体处理) 以使得涂层化学附着到孔壁上 [Nystrom M. 等, Journal of Membrane Science, 60 (1991) 275-296]。这些涂层也可以通过在有待涂覆的基材内聚合单体混合物而制成, 该聚合条件使得如此形成的聚合物共价接枝到基材壁上。在亲水性的以及尤其是带电的接枝聚合物没有交联或低度交联的某些条件下, 接枝层可以变成水合的并在厚度上膨胀从而实质上填充基材的孔。发现这样的复合材料非常亲水和容易用水润湿。

[0007] 当有以下发现时完成现有技术的进一步发展: 通过使聚合物交联, 或通过聚合单体的混合物而形成交联聚合物网络, 从而在载体元件内形成交联聚合物, 这会使该交联聚合物保留在载体的孔内 [例如参见授予 Mika 等的 U. S. 6, 258, 276]。由于曾认为仅仅在复合材料的孔内交联聚合物将不足以阻止聚合物在使用期间被洗掉, 因此这令人惊讶。孔涂覆的和凝胶填充的复合材料的实例是已知的, 其中所结合交联聚合物与孔壁没有键合相互作用。在有以下发现时实现了进一步的发展: 通过将聚合物在有机溶剂或有机溶剂与水的混合物中的溶液施加到多孔基质上, 然后干燥该基质以除去有机溶剂或溶剂 / 水混合物, 从而可以制成经涂覆的膜 (例如参见 JP2002233739, U. S. 5, 084, 173 或 EP 0 498 414)。

发明内容

[0008] 现在已经发现可以用非交联的胶凝聚合物持久地涂覆或填充载体元件的孔, 从而得到具有优良润湿性能的复合材料。

[0009] 一方面, 本发明提供一种复合材料, 其包含载体元件, 所述载体元件具有延伸贯穿

该载体元件的多个孔,该孔持久地以非交联的胶凝聚合物填充或涂覆。

[0010] 另一方面,本发明提供制造此处所述的复合材料的方法,该方法包括:

[0011] (a) 将包含第一溶剂和基本可溶解在所述第一溶剂中的非交联聚合物的溶液施加到多孔载体元件上,该第一溶剂在第二溶剂中可混溶,在该第二溶剂中所述聚合物基本上不溶但可溶胀,以使得该聚合物进入载体元件的孔中;和

[0012] (b) 使所述聚合物与所述第二溶剂接触以从所述溶液中沉淀出所述聚合物,从而形成持久地填充或涂覆载体元件孔的胶凝聚合物。

[0013] 在另一方面中,本发明提供从水溶液中除去物质的方法,其包括使含物质的水溶液经过此处所述的复合材料。

[0014] 另一方面中,本发明提供包含此处所述的复合材料的过滤装置。

[0015] “非交联的胶凝聚合物”意味着不同的聚合物链(strand)之间没有共价键。为了被视为胶凝聚合物,对于特定的液体,聚合物必须是基本上不溶但可溶胀。“基本上不溶但可溶胀”意味着形成胶凝聚合物的聚合物难溶于该特定的液体中,然而与该液体接触时仍然保留足够的溶解度从而显示出增大的体积。

[0016] “持久地填充或涂覆”意味着涂覆或填充载体元件孔的胶凝聚合物在液体经过该复合材料时基本上保留在孔内,在该液体中所述胶凝聚合物基本上不溶但可溶胀。

[0017] 在胶凝聚合物“涂覆”载体元件孔的情况下,意味着载体元件孔内的空隙体积没有被凝胶完全占据,以及经过该复合材料的液体会流到凝胶附近但是未必穿过该凝胶,尽管一些液体可以通过所述凝胶。

[0018] 在胶凝聚合物“填充”载体元件孔的情况下,意味着在使用中基本上所有经过该复合材料的液体必须穿过所述溶剂溶胀的胶凝聚合物相。孔包含胶凝聚合物至如此的含量以使得满足此条件的载体元件被看作是填充的。只要满足液体穿过胶凝聚合物的条件,载体元件的空隙体积完全被溶剂溶胀的胶凝聚合物占据不是必要的。

[0019] 表达“沉淀以形成凝胶”指的是在聚合物溶液中构成分散(不连续)相的聚合物借以反转成溶胀的大分子网络或凝胶的连续相的过程。

[0020] 附图简要说明

[0021] 本发明的实施方案将参照下列附图进行叙述:

[0022] 图1显示用于测试包含中空纤维作为载体材料的本发明复合材料的试验单元(cell)的照片。

[0023] 图2显示包含磺化聚(2,6-亚苯基-对-氧化物)(SPP0)胶凝聚合物的孔填充复合材料的ESEM图像。

[0024] 图3显示在包含磺化聚(2,6-亚苯基-对-氧化物)(SPP0)胶凝聚合物的复合材料的横截面中硫的EDX分析。

[0025] 图4显示包含磺化聚(2,6-亚苯基-对-氧化物)(SPP0)胶凝聚合物的复合材料的荧光共焦显微照片。

[0026] 图5描绘包含磺化聚(2,6-亚苯基-对-氧化物)(SPP0)胶凝聚合物的复合材料的通量(flux)与盐截留率(salt rejection)之间的关系(300ppm NaCl, 300ppm Na₂SO₄和300ppm MgCl₂)。

[0027] 图6描绘包含磺化聚(2,6-亚苯基-对-氧化物)(SPP0)胶凝聚合物的复合材料

的通量与脱盐之间的关系。图 6A 显示阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 和 Na^{+} 的脱盐结果,而图 6B 显示阴离子 SO_4^{2-} 、 Cl^{-} 、 F^{-} 和 NO_3^{-} 的脱盐结果。

[0028] 图 7 描绘包含磺化聚(2,6-亚苯基-对-氧化物)(SPP0)胶凝聚合物的复合材料对时间的稳定性,其中该复合材料 1) 未经处理,2) 用 0.01N NaOH 溶液处理 15 小时,3) 用 0.1N NaOH 溶液处理 15 小时,4) 用 1.0N NaOH 溶液处理 15 小时,5) 用 0.01N HCl 溶液处理 15 小时,6) 既用碱处理又用酸处理。

[0029] 图 8 描绘用包含磺化聚(醚-醚-酮)(SPEEK)胶凝聚合物的复合材料分离腐殖酸的结果。

[0030] 图 9 描绘经过包含磺化聚(醚-醚-酮)胶凝聚合物的复合材料的渗透液中溶菌酶浓度相对渗透液体积的曲线。

[0031] 图 10 描绘经过包含 AMPS/NtBA 共胶凝聚合物的复合材料的水通量作为所施加压力的函数的曲线。

[0032] 图 11 描绘对于包含沉淀的 GMA/NVF/NtBA 凝胶共聚物的复合材料的水通量作为压力的函数的曲线。

[0033] 图 12 描绘 100kPa 下涂层厚度对通量的理论影响。

[0034] 图 13 描绘 100kPa 下 EVAL 浓度对通量的影响。

[0035] 图 14 描绘质量增量对涂层厚度的理论影响。

[0036] 图 15 描绘含 EVAL 的复合材料在不同的聚合物体积分数下的渗透性。

[0037] 图 16 描绘含 EVAL27、EVAL32 和 EVAL44 的复合材料在不同的聚合物体积分数下的渗透性。

[0038] 图 17 描绘含 SPEEK 的复合材料在不同的聚合物体积分数下的渗透性(permeability)。

[0039] 图 18 显示用于进行临界通量测量的装置的代表。

[0040] 图 19 显示包含磺化聚(醚-醚-酮)凝胶的不对称填充的复合材料横截面的共焦显微照片。

[0041] 图 20 显示通过(A)沉淀和(B)蒸发制成的 EVAL 胶凝聚合物膜的 ESEM 图像。

[0042] 图 21 显示包含通过(A)沉淀和(B)蒸发制成的 EVAL 胶凝聚合物的孔涂覆复合材料的 ESEM 图像。

[0043] 发明详述

[0044] 胶凝聚合物的组成

[0045] 凝胶通常是在作为所形成的聚合物网络的良溶剂以及溶胀该聚合物网络的溶剂中,通过单体与多官能化合物(交联剂)的聚合得到,或通过使可交联的聚合物交联而得到。

[0046] 当下,通过使用形成凝胶的聚合物,避免了共价交联的需要,其中所需的聚合物-聚合物相互作用通过较弱的相互作用实现,如氢键或范德华相互作用。该体系中令人惊讶的是,即使令液体流动经过凝胶或邻近该凝胶时,制成的凝胶也保持稳定。

[0047] 尽管存在大量不同的落入本发明范围内的聚合物/溶剂体系,实例包括以下那些体系,其中聚合物在非交联时可溶于与水可混溶的有机溶剂中,然而在水中基本上不溶但是可溶胀。另外的实例包括非交联的聚合物可溶于水中、然而在与水可混溶的有机溶剂中

基本上不溶但是可溶胀的那些体系,以及非交联的聚合物可溶于极性溶剂中、然而在具有不同 pH 的相同或不同极性溶剂中基本上不溶的那些体系。

[0048] 在不受任何特定理论束缚的情况下,相信由于在经过复合材料的液体中的不溶性,聚合物链之间微弱的相互作用断开,由于它缠结在载体元件的孔内,凝胶被截留在载体元件内。截留意味着该胶凝聚合物保持在载体元件内而没有与它共价连接。

[0049] 所述胶凝聚合物的非交联性质容许使用非常简单的制备方法,这些方法避免使用附加的化学品如交联剂和引发剂,也容许使用不易参与交联的某些聚合物。这种聚合物的重要实例包括所谓“工程聚合物”的衍生物,该聚合物显示高化学稳定性。所述衍生化的聚合物的实例包括部分磺化的聚砒、聚(2,6-二甲基-对-苯醚)、聚(醚醚-酮)和聚(醚砒)。

[0050] 该形成凝胶的聚合物优选具有约 5,000-约 5,000,000g/mol 的分子量,优选约 40,000-约 1,000,000g/mol 和更优选约 40,000-约 150,000g/mol。然而,胶凝聚合物分子量的这些范围并不意味着是限制性的,因为分子量将由载体元件的性质、胶凝聚合物的性质和经过复合材料的溶剂的性质决定。只要胶凝聚合物满足它在经过复合材料的溶剂中基本上不溶但是可溶胀的要求,就可以看作是本发明的一部分。优选地,胶凝聚合物是均匀的或微观不均匀的。

[0051] 由胶凝聚合物形成的涂层的厚度可以通过控制引入的非交联聚合物的用量和性质来调整。如果胶凝聚合物的用量增加超过一定的水平,凝胶完全填充载体元件的孔以形成孔填充的复合材料。存在可以达到的厚度连续区间(continuum),从薄的凝胶涂覆的复合材料至孔填充的复合材料。

[0052] 胶凝聚合物的不溶性与溶胀性之间的相对平衡可以通过三维内聚能参数 δ_t 测量,该参数是溶剂与聚合物性能之间的关系(Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. Polym. Bull. (1994), 33, 479; Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. Polym. Bull. (1994), 33, 487; Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. Polym. Bull. (1994), 33, 493)。按照以下的等式,该三维内聚参数 δ_t 考虑来自色散相互作用的贡献 δ_d ,来自偶极相互作用的贡献 δ_p 和来自氢键相互作用的贡献 δ_h :

$$[0053] \quad \delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

[0054] 在三维图中,溶剂和聚合物可以由两个点表示,溶剂-聚合物亲合力可以由这两点之间的距离 d_0 描述(Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. Polym. Bull. (1994), 33, 479):

$$[0055] \quad d_0^2 = 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2$$

[0056] 指标 1 和 2 分别表示溶剂和聚合物。

[0057] 许多内聚参数在文献中列成表格(Barton A. F. M. CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Press: Boca Raton, FL, 1983, 第 14 章)。不可得到的那些参数可以依照 Hoftyzer-Van Krevelen 和 Hoy 用基团贡献法进行估计(Grulke, E. A. Polymer Handbook, 第 4 版; Brandrup, J., Immergut E. H., Grulke, E. A., Eds.; Wiley-Interscience: New York, 1999; 第 VII 章, 第 675 页; Van Krevelen, D. W. Properties of Polymers, 第 2 版; Elsevier: New York, 1976; 第 7 章, 第 129 页)。在多官能聚合物的情况下, n 个有贡献基团的平均内聚能参数可以按照下列等式计算(Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. Polym. Bull. (1994), 33, 487):

[0058] $\delta_i = \phi_1 \delta_{1i} + \phi_2 \delta_{2i} + \dots \phi_n \delta_{ni}$

[0059] 而 Φ 表示体积分数,下标 i 是色散相互作用的类型 (d 、 p 和 h)。

[0060] 文献 (Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. Polym. Bull. (1994), 33, 479) 定义良溶剂 $d_0 < 10.0$, 中间溶剂 $10.0 < d_0 < 12.7$, 不良溶剂 $d_0 > 12.7$ 。

[0061] 对于水不溶性但是水可溶胀的胶凝聚合物,胶凝聚合物与水之间的亲合力由符号 $d_0(H_2O)$ 表示,其如上所述代表溶剂是水的情况下的亲合力参数。优选地,水不溶性但是水可溶胀的胶凝聚合物具有约 12–约 40MPa^{1/2} 的 $d_0(H_2O)$ 值,更优选约 12–约 25MPa^{1/2}。类似地,在特定有机溶剂中不溶但是可溶胀的胶凝聚合物例如对该溶剂可以具有 12–40MPa^{1/2} 的亲合力参数 (d_0)。

[0062] 对于水不溶性但是水可溶胀的凝胶形成聚合物,通过选择适当的单体或共聚单体,可以在各种聚合物中达到胶凝聚合物的水不溶性与水可溶胀性之间的平衡。在一些情况下,通过使用一种或多种与水具有微弱的相互作用的单体(共聚单体),如具有强偶极矩或形成氢键能力的中性单体,达到所寻求的平衡。带有酰胺或醇基团的中性单体归于该类中。在另外的情况下,可以将具有疏水特性的共单体与亲水性单体如带电荷的单体组合,从而获得达到所需的水不溶性与水可溶胀性平衡的聚合物。

[0063] 胶凝聚合物的实例包括纤维素衍生物如乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、2-羟乙基纤维素和乙基纤维素。胶凝聚合物另外的实例包括聚酯类如聚己二酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚(L-丙交酯)(L-lactide)、聚(DL-丙交酯)和聚(DL-丙交酯-共-乙交酯),聚酰胺类如聚(六亚甲基己二酰二胺)(尼龙 6/6)和聚(六亚甲基癸二酰二胺)(尼龙 6/10),聚丙烯酸酯类如聚甲基丙烯酸 2-羟基乙酯和聚甲基丙烯酸 2-羟基丙酯,聚(乙烯-共-乙烯醇)(EVAL)(其例如可以具有约 27–约 44mol% 的乙烯含量),聚(乙烯-共-烯丙醇),聚羟基苯乙烯(聚(4-乙烯基苯酚))和 40% 水解的聚乙烯醇(Mowiol 40-88)。胶凝聚合物另外的实例包括水不溶的、部分带电荷的聚合物如磺化聚(醚-醚-酮)(S-PEEK, < 86% 磺化),磺化聚苯醚(S-PPO, < 70% 磺化)(如磺化的聚(2,6-亚苯基-对-氧化物)),磺化聚砜(S-PS; < 70% 磺化),磺化聚(醚砜)(SPES; < 70% 磺化),磺化聚苯乙烯(SPSt; < 70% 磺化),胺化聚砜(< 70% 胺化),胺化聚苯醚(Q-PPO; < 70% 胺化),胺化聚(乙烯基苄基氯)(APVB; < 70% 胺化),部分质子化的或烷基化的聚(4-乙烯基吡啶)(Q-P4VP; < 30% 质子化或烷基化),中性和带电荷单体的共聚物,以及亲水性和疏水性单体的无规共聚物。优选地,其中所述胶凝聚合物是聚羟基苯乙烯(聚(4-乙烯基苯酚))或 40% 水解的单体聚乙烯醇(monomerpoly(vinylalcohol))(Mowiol 40-88)。

[0064] 某些纤维素衍生物如乙酸纤维素的水不溶性/水可溶胀性平衡可以通过聚合物的乙酰化程度来控制。在一些情况下,优选约 29–约 61wt% 的乙酰化程度。类似地,其他聚合物的水不溶性/水可溶胀性平衡通过调整聚合物中磺化或胺化的量而进行控制。聚合物胺化的量取决于聚合物中季胺化的胺基数目。

[0065] 亲水性和疏水性单体的无规共聚物例如可以通过一种或多种疏水性单体与一种或多种亲水性单体的自由基聚合而制备。

[0066] 疏水性单体的实例包括丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正庚酯、甲基丙烯酸 1-十六烷基酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯-或 4-甲基苯乙烯、丙烯酸正十四烷基酯、N-叔丁基丙烯酰胺、N-(正十八烷基)丙烯酰胺、N-叔辛基丙烯酰胺、甲基

丙烯酸正辛酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸 3,3,5-三甲基环己基酯、丙烯酸十一烷基酯、甲基丙烯酸十一烷基酯、丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、乙烯基十八烷基醚、乙烯基异辛基醚、硬脂酸乙烯酯、甲基丙烯酸叔戊基酯、N-苄基甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯或(甲基)丙烯酸正丁酯、N-环己基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸正癸基酯或(甲基)丙烯酸异癸基酯、衣康酸二(正丁基)酯、N-二苯基甲基丙烯酰胺、N-十二烷基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸正十二烷基酯、甲基丙烯酸 2-乙基丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、N-乙基甲基丙烯酰胺、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异十三烷基酯、和丙烯酸异冰片酯。

[0067] 亲水性单体的实例包括：

[0068] a) 带负电荷的单体，如 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸、磺酸钠(sodium sulfonate)、乙烯基磺酸、丙烯酰氨基乙醇酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、衣康酸、2-丙烯酰-s-磺酸、丙烯酸钠、甲基丙烯酸 2-磺基乙酯、丙烯酸 3-磺基丙酯、甲基丙烯酸 3-磺基丙酯、乙烯基苯甲酸、乙烯基磺酸、和丙烯酸 2-羧基乙酯；

[0069] b) 带正电荷的单体如甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)、丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵(APTAC)、2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰基胆碱甲基硫酸盐、丙烯酸 2-N-吗啉代乙酯、甲基丙烯酸 2-N-吗啉代乙酯、1-乙烯基咪唑、2-乙烯基吡啶或 4-乙烯基吡啶、2-丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酸 2-氨基乙酯盐酸盐、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺盐酸盐、甲基丙烯酸 2-(叔丁基氨基)乙酯、二烯丙基胺、二烯丙基二甲基氯化铵、甲基丙烯酸 2-(N,N-二乙基氨基)乙酯、2-(二乙基氨基)乙基苯乙烯、丙烯酸 2-(N,N-二甲基氨基)乙酯、N-[2-(N,N-二甲基氨基)乙基]甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸 2-(N,N-二甲基氨基)乙酯、和 N-[3-(N,N-二甲基氨基)丙基](甲基)丙烯酰胺；和

[0070] c) 中性的亲水性单体如甲基丙烯酸 4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、N-(2-羟基丙基)甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰基吗啉、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、单丙烯酰氧基乙基磷酸酯(monoacrykoxyethyl phosphate)、1,1,1-三羟甲基丙烷二烯丙基醚、1,1,1-三羟甲基丙烷单烯丙基醚、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、聚丙二醇单甲基丙烯酸酯、N-异丙基丙烯酰胺、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基甲酰胺、乙烯基-4-羟基丁基醚、N-乙烯基-N-甲基乙酰胺、乙烯基甲基砜、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基脲、丙烯酰胺、N-丙烯酰基吗啉、N-丙烯酰基三(羟基甲基)胺、二乙基丙烯酰胺、N,N-二乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、甘油单丙烯酸酯、甘油单甲基丙烯酸酯、丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、和丙烯酸四氢糠基酯。

[0071] 亲水性和疏水性单体的无规共聚物也可以任选地包含一种或多种反应性单体，如甲基丙烯酸酐、乙烯基吡内酯(vinyl azlactone)、丙烯酸酐、烯丙基缩水甘油基醚、烯丙基琥珀酸酐、丙烯酸 2-肉桂酰氧基乙酯、甲基丙烯酸肉桂酯、柠康酸酐、和丙烯酸缩水甘油酯。反应性单体的存在可以产生具有化学活性填充或涂覆的复合材料。

[0072] 亲水性和疏水性单体的无规共聚物的实例包括聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸-共-N-叔丁基丙烯酰胺)，聚(N-乙烯基甲酰胺-共-N-叔丁基丙烯酰胺)，聚(2-丙

烯酰氨基丙烷-三甲基氯化铵-共-N-叔丁基丙烯酰胺),聚(甲基丙烯酰氨基丙烷-三甲基氯化铵-共-N-叔丁基丙烯酰胺),聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸-共-甲基丙烯酸甲酯),聚(N-乙烯基甲酰胺-共-甲基丙烯酸甲酯),聚(2-丙烯酰氨基丙烷-三甲基氯化铵-共-甲基丙烯酸甲酯)和聚(甲基丙烯酰氨基丙烷-三甲基氯化铵-共-甲基丙烯酸甲酯)。

[0073] 在极性溶剂中不溶但是可溶胀并且可以通过 pH 变化沉淀的聚合物例如包括壳聚糖、聚乙烯基吡啶及其轻度 N-烷基化的衍生物、和聚甲基丙烯酸。尽管这些聚合物各自可以在不同 pH 值下沉淀,但在一种实施方案中,壳聚糖可溶于酸性溶液中 (pH 约为 5) 以及在碱性溶液中 (pH 约为 8) 沉淀。在另一实施方案中,聚乙烯基吡啶可以在小于 3 的 pH 下溶解以及可以在大于 5 的 pH 下沉淀。在一些实施方案中, pH 沉淀的聚合物将不再可溶于具有该聚合物原先可溶的 pH 值的溶液中。

[0074] 在有机溶剂中不溶但是可溶胀的胶凝聚合物的实例包括例如,丙醇中的聚乙烯醇(尽管 PVA 在 1-丙醇中不溶但是可溶胀,可以用 1-丙醇使它从 10% 水溶液中沉淀),丙酮中的聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸),丙酮中的聚丙烯酸和丙酮中的聚(二烯丙基二甲基氯化铵)。

[0075] 也可以改性凝胶形成聚合物以使得它带有官能团。例如,将 EVAL 用作凝胶形成聚合物时,可以添加丙烯醛以使 EVAL 官能化。然后将该改性的 EVAL 与其他单体结合以形成接枝 EVAL,其中接枝单元包含所需的官能度如带电荷的基团。该方法产生基于 EVAL 的带电的持久涂层。该方法的优点在于,可以用简单的方法将不同量的电荷引入涂层中,以及可以进行调整以便得到涂层,其具备调整的表面化学从而具有减少的结垢性质或提高的吸附特性。其他改性剂例如可以包括不饱和的羧酸衍生物如丙烯酰氯和甲基丙烯酰氯。可以在嵌入载体元件的孔内之前进行聚合物的改性,或者可以在孔中原位进行改性。

[0076] 多孔载体元件

[0077] 所述多孔载体元件可以具有平均直径是约 0.1-约 30 μm 的孔,以及体积孔率是约 40-约 90%。载体的体积孔率 ε 可以从几何形状规则试样的质量和体积计算,如正方形、矩形或圆盘形,只要该载体聚合物的比重是已知的即可。可用的等式为:

$$[0078] \quad \varepsilon = \left(\frac{V_s - \frac{m_s}{d_{\text{聚合物}}}}{V_s} \right)$$

[0079] 其中 V_s 是几何形状规则的载体试样的体积, m_s 是该试样的质量,以及 d_{polymer} 是载体聚合物的密度。例如,对于聚丙烯, $d_{\text{polymer}} = 0.91\text{g/cm}^3$ 。用于制备经涂覆的复合材料的载体材料例如可以具有平均孔径大小是约 0.1-约 30 μm 以及孔体积是约 40-约 90vol% 的孔。另一实施方案中,所述载体元件材料可以具有平均大小是约 0.1-约 25 μm 以及孔体积是约 60-约 90vol% 的孔。用于制备凝胶填充的复合材料的载体材料例如可以具有平均孔径大小是约 0.1-约 5 μm 以及孔体积是约 40-约 90vol% 的孔。另一实施方案中,所述载体材料可以具有平均大小是约 0.1-约 2.5 μm 以及孔体积是约 60-约 90vol% 的孔。

[0080] 许多多孔材料可以用作载体元件,但是载体优选是聚合物材料,更优选聚烯烃。聚烯烃载体元件的实例包括通过热致相分离 (TIPS) 或非溶剂致相分离制成的那些。适宜

的聚烯烃载体材料的具体实例包括 Pall Corporation 制造的 SUPOR[®] 聚醚砜膜, Gelman Sciences 制造的 Cole-Parmer[®] Teflon[®] 膜、Cole-Parmer[®] 尼龙膜、纤维素酯膜, 以及 Whatman[®] 过滤器 (filter) 和纸。也可以使用非聚合物载体元件, 如陶瓷基载体。

[0081] 另外类型的载体元件材料包括纤维材料, 其实例包括纤维状聚烯烃如无纺纤维状聚酯或无纺纤维状聚丙烯 (例如可从 Hollingsworth and Vose Company 作为 TR2611A 购得)。其他类型的纤维材料包括熔喷或编织材料, 其例如可以包括聚烯烃、聚酯、聚酰胺或纤维素材料。

[0082] 多孔载体元件可以是各种形状和大小, 例如, 扁平片材 (flat sheets)、螺旋卷绕片材 (spiral wound sheets)、中空纤维和管式膜 (tubular membranes)。在一种实施方案中, 载体元件是厚度为约 10- 约 1000 μm 的扁平片材形式, 在另一实施方案中厚度是约 10- 约 500 μm , 在另一实施方案中厚度是约 10- 约 300 μm 。

[0083] 制造方法

[0084] 制造本发明复合材料的一种方法包括在载体元件的孔内沉淀凝胶形成聚合物。

[0085] 如上所述, 本文中所用的沉淀表示在聚合物溶液中构成色散 (不连续) 相的聚合物借以反转成溶胀的大分子网络或凝胶的连续相的过程。这也可以称作反相法。已经发现用沉淀路线制成的复合材料与通过蒸发路线制成的那些不同并且显著地更为亲水性。聚合物沉淀例如可以通过液体交换实现, 其包括通过加入非溶剂使溶解在第一溶剂中的聚合物沉淀。

[0086] 液体交换沉淀法包括以下步骤: 将聚合物溶解在适宜的第一溶剂中, 用所得溶液填充载体元件的孔, 以及向所述孔中引入第二溶剂, 以便从第一溶剂的均匀溶液内的色散相中使聚合物沉淀至保留在孔内的三维聚合物网络的连续相中。沉淀可以由聚合物在第二溶剂中的普遍不溶性造成, 所述不溶性归因于亲水性或疏水性的差异, 或者归因于 pH 的差异。在用 pH 变化沉淀聚合物的情况下, 该第一和第二溶剂可以是具有不同 pH 值的相似的极性溶剂。本文提及时, 第一和第二溶剂可以独立地表示单一溶剂, 或者可以独立地表示溶剂混合物。

[0087] 除了是非常简单的方法以外, 已经发现在某些聚合物 (如 EVAL) 的情况下, 使用沉淀方法产生亲水性的可润湿复合材料, 而其他方法如蒸发从相同聚合物仅制成不可润湿的复合材料。在一些实施方案中, 包含凝胶涂覆孔的本发明复合材料将具有在环境温度和压力下小于 5 分钟的润湿时间。通过蒸发制成的类似复合材料会具有大得多的润湿时间或者是不可润湿的。

[0088] 不希望受任何理论束缚, 相信胶凝聚合物在沉淀时比它通过完全蒸发聚合物溶液中的溶剂而制成时更加定向, 该提高的定向性产生具有更大润湿性的复合材料。在聚 (乙烯-共-乙烯醇) (EVAL) 用作胶凝聚合物时, 通过沉淀 EVAL 制成的复合材料比通过蒸发制成的类似复合材料亲水得多, 由此可以看出该提高的定向性。这些相似的复合材料通过化学分析用电子能谱 (electron spectroscopy for chemical analysis ESCA) 的研究显示, 沉淀 EVAL 复合材料的表面氧浓度高得多。通过在水中沉淀 EVAL (A) 和通过蒸发 (B) 所得到的凝胶膜的 ESEM 图像示于图 20 (A) 和 20 (B) 中。

[0089] 用液体交换沉淀法制造本发明的复合材料时, 涂覆或填充载体元件孔的胶凝聚合物的特性可以通过选择所用聚合物 (聚合物的性质)、通过聚合物在第一溶剂中的浓度、

以及通过所用第一溶剂的选择来控制。使用较低浓度的胶凝聚合物（如小于约 10%，约 0.5% - 约 5%，或约 2.5% - 约 5%）时，制成孔涂覆的复合材料。作为选择地，使用较高浓度的胶凝聚合物（约 10% 或更大）时，可以制成孔填充的复合材料。

[0090] 所述沉淀步骤例如可以进行 10 秒或更多的时间。一种实施方案中，该沉淀步骤进行约 10 分钟的时间。在沉淀步骤后，可以任选地用溶剂洗涤所形成的凝胶，在该溶剂中凝胶不溶解但是可溶胀，以便从复合材料中除去任何可沥出物。

[0091] 一旦胶凝聚合物在载体元件的孔中形成，其相当稳定，即孔得以持久地填充或涂覆。此外，即使在相当高的湍流下，以及在一些实施方案中遭受 pH 变化时，该胶凝聚合物也不会被经过该复合材料的大量液体除去。

[0092] 一般而言，沉淀法具有以下优点：

[0093] a) 该方法提供与蒸发方法不同的复合材料组成；

[0094] b) 它提供控制复合材料中胶凝聚合物存在量的简单方法，这导致对涂层厚度的控制；

[0095] c) 它容许用单一方法制造孔填充和孔涂覆的复合材料；

[0096] d) 通过控制第二溶剂的渗透，可以控制凝胶分布和形态。象这样，可以制成不对称涂覆或填充的复合材料。不对称复合材料是下述的那些复合材料：其中载体元件具有未被凝胶完全占据的空隙体积，以及在载体元件第一主表面上或其附近的凝胶密度比该载体元件第二主表面上或其附近的密度更大；

[0097] e) 不需要低分子量有机分子，如单体、引发剂和交联剂，由此避免随后将它们除去的需要；

[0098] f) 所用有机溶剂的量少于传统方法；以及

[0099] g) 该方法简单和快速，而且可以容易地按比例调整成连续生产。

[0100] 在一种实施方案中，步骤 b) 中可以将第二溶剂保持在较高温度下。例如，可以将第二溶剂保持在 35-95°C、或约 50- 约 70°C 的温度下。在一些实施方案中，步骤 b) 中升高的温度可以形成具有较好的再润湿特性的复合材料。

[0101] 作为附加的和任选的步骤，可以在浸入水中时将复合材料压热处理。例如，可以通过将复合材料浸入水中然后压热处理该复合材料而进行所述过程。高压釜温度例如可以是约 120°C。压热处理步骤的持续时间例如可以是约 30 分钟。在一些实施方案中，压热处理步骤可以形成具有较好的再润湿特性的复合材料。

[0102] 作为另一附加的和任选的步骤，可以将复合材料浸没在沸水中。例如，可以通过将复合材料浸没在沸水中约 30 分钟而进行所述过程。与上述压热处理过程相似地，在一些实施方案中，浸没在沸水中可以形成具有较好的再润湿特性的复合材料。

[0103] 作为另一附加的和任选的步骤，可以将湿润剂加入到复合材料中，该湿润剂通常是高沸点吸湿性液体如甘油，其优选用量可达胶凝聚合物的 30wt%。在复合材料要进行干燥时，湿润剂的添加是有用的，因为所述试剂的存在有助于防止三维胶凝聚合物网络的崩塌。

[0104] 共沉淀的经交联的添加物

[0105] 在一种实施方案中，可以使添加物与凝胶形成聚合物共沉淀，从而增强所得复合材料的特性。不希望受理论束缚地，相信经交联的添加物与胶凝聚合物缠结，这使添加物保

持在载体元件的孔内。

[0106] 这些添加物例如可以是经交联的带电荷或中性的聚合物。交联添加物的加入例如可以提供涂层,其中存在受控量的引入该涂层中的电荷。通过调整电荷的量,可以改进和提高涂覆材料的结垢性质。该共沉淀路线具有的另外的优点在于进行非常简单以及可以提高胶凝聚合物涂层的耐久性。在没有凝胶形成聚合物的情况下,添加物不会沉淀以形成稳定的涂层。

[0107] 所述经交联的添加物例如可以从可聚合的单体和可交联的聚合物形成。

[0108] 适宜的可聚合单体的实例包括含乙烯基或丙烯酰基的单体。在一些实施方案中,可以使用含至少一个极性和/或离子官能团、或能够转化成离子基团的官能团的乙烯基或丙烯酰基单体。在另外的实施方案中,可以使用含至少一个反应性官能团的乙烯基或丙烯酰基单体。优选的可聚合单体包括丙烯酰胺、2-丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、N-丙烯酰氧基琥珀酰亚胺、N-丙烯酰基三(羟基甲基)甲基胺、甲基丙烯酸2-氨基乙酯盐酸盐、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺盐酸盐、丙烯酸-和甲基丙烯酸丁酯、N,N-二乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸-和甲基丙烯酸2-(N,N-二甲基氨基)乙酯、N-[3-(N,N-二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸正十二烷基酯、甲基丙烯酸正十二烷基酯、十二烷基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸-和甲基丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、丙烯酸-和甲基丙烯酸2,3-二羟基丙酯、丙烯酸-和甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸-和甲基丙烯酸正庚酯、丙烯酸-和甲基丙烯酸1-十六烷基酯、丙烯酸-和甲基丙烯酸2-羟基乙酯、N-(2-羟基丙基)甲基丙烯酰胺、丙烯酸-和甲基丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸酐、甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、丙烯酸-和甲基丙烯酸2-(2-甲氧基)乙酯、十八烷基丙烯酰胺、辛基丙烯酰胺、甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸-和甲基丙烯酸丙酯、N-异丙基丙烯酰胺、丙烯酸硬脂酯、苯乙烯、4-乙烯基吡啶、乙烯基磺酸、N-乙烯基-2-吡咯烷酮(pyrrolidinone)、二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)、2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸(AMS)和3(甲基丙烯酰基氨基)丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)。特别优选的单体包括二甲基二烯丙基氯化铵、丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸(AMPS)、(3-丙烯酰氨基丙基)三甲基氯化铵(APTAC)、丙烯酰胺、甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸(AA)、4-苯乙烯磺酸及其盐、丙烯酰胺、甲基丙烯酸缩水甘油酯、二烯丙基胺、二烯丙基氯化铵、二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)、2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸(AMS)和3(甲基丙烯酰基氨基)丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)。

[0109] 交联剂例如可以是含至少两个乙烯基或丙烯酰基的化合物。交联剂的实例包括二丙烯酰氨基乙酸、2,2-二[4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二(4-甲基丙烯酰氧基苯基)丙烷、丁二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、1,10-十二烷二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、1,4-二丙烯酰基哌嗪、邻苯二甲酸二烯丙基酯、2,2-二甲基丙二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、一缩二丙二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、N,N-十二亚甲基二丙烯酰胺、二乙烯基苯、甘油三甲基丙烯酸酯、甘油三(丙烯酰氧基丙基)醚、N,N'-六亚甲基二丙烯酰胺、N,N'-八亚甲基二丙烯酰胺、1,5-戊二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、1,3-亚苯基二丙烯酸酯、聚(乙二醇)二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、聚(丙二醇)二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、三甘醇二乙烯基醚、二

缩三丙二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、二烯丙基二甘醇碳酸酯、聚(乙二醇)二乙烯基醚、N, N' - 二甲基丙烯酰基哌嗪、二乙烯基二醇 (divinyl glycol)、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、N, N' - 亚甲基二丙烯酰胺、1,1,1- 三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、1,1,1- 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,1,1- 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、丙烯酸乙烯酯、1,6- 己二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、1,3- 丁二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、烷氧基化的环己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化的己二醇二丙烯酸酯、烷氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯、芳族二甲基丙烯酸酯、己内酯 (caprolactone) 改性的新戊二醇羟基新戊酸酯二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、乙氧基化的双酚二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化的甘油三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三(2- 羟基乙基) 异氰脲酸酯三丙烯酸酯、二- 三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、乙氧基化的季戊四醇四丙烯酸酯、五丙烯酸酯 (pentaacrylate ester)、季戊四醇四丙烯酸酯、己内酯改性的二季戊四醇六丙烯酸酯、和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (tricarylate) (TRIM)。特别优选的交联剂包括 N, N' - 亚甲基二丙烯酰胺、二甘醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、1,6- 己二醇二丙烯酸酯、二乙烯基苯、聚(乙二醇)二丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (tricarylate) (TRIM)。

[0110] 使用可交联的聚合物时,可以使它在载体元件中溶解并与交联剂原位反应。适宜的可交联聚合物包括聚(乙烯亚胺),聚(4- 乙烯基吡啶),聚(乙烯基苄基氯),聚(二烯丙基氯化铵),聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯),聚(烯丙基胺),乙烯基吡啶与二甲基二烯丙基氯化铵的共聚物,乙烯基吡啶、二甲基二烯丙基氯化铵或(3- 丙烯酰氨基丙基) 三甲基氯化铵与丙烯酸- 或甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物,其中优选聚(乙烯亚胺)、聚(二烯丙基氯化铵)和聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)。在一些情况下,使用可交联聚合物而不是单体要求交联剂浓度的降低。

[0111] 与可交联聚合物反应的交联剂选自含两个或多个反应性基团的分子,该基团可以与有待交联的聚合物中的原子或基团反应,诸如可以与多元胺的氮原子反应的环氧基或烷基/ 芳基卤,可以与有待原位交联的含缩水甘油基的聚合物的环氧基团或烷基/ 芳基卤反应的胺基团。适宜的交联剂包括乙二醇二缩水甘油醚、聚(丙二醇)二缩水甘油醚、1,3- 二溴丙烷、1,4- 二溴丁烷、1,5- 二溴戊烷、1,6- 二溴己烷、 α, α' - 二溴- 对二甲苯、 α, α' - 二氯- 对二甲苯、1,4- 二溴-2- 丁烯、哌嗪、1,4- 二氮杂二环[2.2.0] 辛烷、1,2- 二氨基乙烷、1,3- 二氨基丙烷、1,4- 二氨基丁烷、1,5- 二氨基戊烷、1,6- 二氨基己烷、1,7- 二烷基庚烷、1,8- 二氨基辛烷。

[0112] 形成共沉淀凝胶的反应可以由已知方法引发,例如通过热活化或 UV 照射。可以使用多种适宜的光引发剂,其中优选 2- 羟基-1[4-2(羟基乙氧基) 苯基]-2- 甲基-1- 丙酮 (Irgacure 2959*), 和 2,2- 二甲氧基-2- 苯基苯乙酮 (DMPA)。其他适宜的光引发剂包括二苯甲酮、苯偶姻和苯偶姻醚如苯偶姻乙基醚和苯偶姻甲基醚,二烷氧基苯乙酮,羟基烷基苯基酮, α - 羟基甲基苯偶姻磺酸酯。热活化要求加入热引发剂。适宜的热引发剂包括 1,1'- 偶氮二(环己烷腈) (VAZO[®] 催化剂 88), 偶氮二异丁腈 (AIBN), 过硫酸钾, 过硫酸铵和过氧化苯甲酰。优选地,热引发的聚合在 60-80°C 下进行几分钟直至 16 小时。

[0113] 如果反应要通过 UV 照射引发,使凝胶形成聚合物、可交联单体或聚合物、交联剂和光引发剂的混合物在 250nm-400nm 波长下经受 UV 照射几秒至几小时。在某些光引发剂的情况下,可以将可见光波长的光用于引发聚合。在某些实施方案中,载体材料必须在所用波长下具有低的吸收,从而容许 UV 光透过该载体。优选地,在 350nm 照射混合物几秒直至 2 小时。

[0114] 在一些实施方案中,有待共沉淀的经交联的添加物的形成可以如下进行:使前体材料嵌入合适的载体元件中,引发该交联添加物的形成,接着沉淀。以这种方式进行反应的优点在于,它简化了制造复合材料的过程,以及由于填充溶液的较低粘度而使载体元件的填充更简单。在另一实施方案中,在凝胶形成聚合物和可交联的添加物嵌入载体材料之前进行交联反应。在该后一种实施方案中,必须将添加物浓度保持得足够低,从而避免在聚合物溶液嵌入载体元件中以前,添加物(以非交联的和交联形式)从溶剂中沉淀出来。形成添加物的单体和交联剂,以及将要共沉淀的交联聚合物,应当可溶于形成聚合物溶液的溶剂中。

[0115] 复合材料的用途

[0116] 本发明的复合材料相对先前已知的复合材料受益于诸多优点。由于广泛的聚合物可以用于涂覆或填充载体元件的孔,可以将复合材料设计成具有优良的分离性能,具有受控数目的带电荷基团和/或显示良好的耐化学品性。

[0117] 使用沉淀技术以得到胶凝聚合物可产生许多优点,主要是有关该制成的复合材料的润湿性。通过蒸发制造的膜例如已经在 JP 2002233739、US5,084,173 和 EP 0498414 A2 中得到描述。在这些文献中,含 EVAL 的膜的制造包括下列步骤:

[0118] 向多孔基质施加有机溶剂中的或有机溶剂与水的混合物中的聚合物溶液;和

[0119] 干燥该膜以除去有机溶剂或有机溶剂与水的混合物,以至于共聚物形成基本上覆盖基材整个表面的涂层。

[0120] 尽管上述参考文献中公开的复合多孔膜声称显示润湿状态下优异的机械强度、良好的尺寸稳定性、和用水容易润湿性,但是本文的实施例证明,包含沉淀的胶凝聚合物的本发明复合材料的润湿性优于用蒸发技术所得到的。

[0121] 本发明复合材料令人惊讶和出乎意料的特征中的另一项是经过长久的时间和使用它们非常稳定。在包含水不溶性但是可溶胀的胶凝聚合物的复合材料遇到水基进料的情况下,即使当接触的溶液是强酸性或强碱性的,该稳定性也有效。尽管复合材料的坚固性主要取决于所用胶凝聚合物的稳定性,但是本发明的复合材料的有利之处在于在载体元件的孔表面上没有反应发生(没有接枝),这避免了载体元件中可能导致其劣化的不需要的变化。

[0122] 所述复合材料的另一优点在于以下事实:在一些实施方案中,可以通过用胶凝聚合物可溶于其中的溶剂简单地将复合材料洗提而从用过的复合材料中除去胶凝聚合物。这容许载体元件和胶凝聚合物之一或两者的重复利用。

[0123] 在胶凝聚合物包含带电荷的基团而且填充载体元件孔的情况下,在一些实施方案中,得到的复合材料可以用作纳滤膜。这类复合材料的一种应用是在水软化(脱盐)领域中,包括生活用水软化在内。当复合材料包含带负电荷的聚合物时,该复合材料在从水中除去腐殖质方面特别优良而没有或者极少复合材料积垢,以及可以在非常高的通量和低的透

膜压力 (trans-membrane pressures) 下实现该清除。该技术的一种应用是在地表水的处理中以便除去因腐殖质存在而造成的着色。有色物种的清除不仅对美观目的而言是重要的, 而且对于容许有效利用使水变软以饮用的 UV 消毒技术也是重要的。例如在偏僻区域或矿区, 腐殖质的清除尤为重要。腐殖质与氯反应以形成卤代甲烷和相关的物质, 从而将有害物质引入处理过的水中, 因此在用氯气消毒技术的情况下所述方法也是有用的。

[0124] 在一些实施方案中, 孔填充的复合材料也可以充当超滤复合材料。在超滤复合材料的情况下, 沉淀的胶凝聚合物可以带电荷或是中性的。超滤应用在生物制药和食品 / 饮料工业中尤其受到关注。

[0125] 在一些实施方案中, 本发明的复合材料也可以用于有机物 / 有机混合物的过滤或分离, 例如小分子从有机溶剂中的分离。这类过滤或分离的一种实例是低分子量物质如单体和小的低聚物从溶解有聚合物的有机溶剂中分离。

[0126] 在一些实施方案中, 经涂覆的复合材料也可以用于蛋白质和其他生物分子的吸附。

[0127] 本发明通过下列非限制性的实施例进一步说明。

实施例

[0128] 所用材料

[0129] 所用的聚合物是聚(醚-醚-酮)(PEEK)(VICTREX PEEK 450 PF, VICTREX USA, Inc.), 聚(醚砜)(PES)(Radel A-100, VICTREX USA, Inc.), 聚(2,6-二甲基-对苯醚)(PPO)(Polysciences, Inc.), 聚苯乙烯(PSt)(Aldrich), 聚(乙烯基苄基氯)(PVB)(Aldrich), 壳聚糖(低分子量, Aldrich), 聚乙二醇 10000(Fluka), 和聚(苯乙烯磺酸)(Polysciences, Inc.)。

[0130] 所用的单体是N-叔丁基丙烯酰胺(Aldrich), N-乙烯基甲酰胺(NtBA)(Aldrich), 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)(Aldrich), 二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)(Aldrich), 3(甲基丙烯酰基氨基)丙基三甲基氯化铵(MAPTAC), 丙烯酸(AA), 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(Aldrich), 和丙烯醛(Aldrich)。

[0131] 所用的结垢剂(foulant)是膨润土(Aldrich)。

[0132] 所用染料是溴乙啶(Aldrich)和酸性间胺黄(Aldrich)。

[0133] 将浓硫酸和氯磺酸(Aldrich)用作PEEK、PPO、PES或PSt的磺化剂。将三甲胺(Aldrich)用作PVB的胺化剂。

[0134] 所用溶剂是氯仿(CALEDON), N,N'-二甲基甲酰胺(CALEDON), 1-甲基-2-吡咯烷酮(Aldrich), N,N-二甲基乙酰胺, 甲醇(CALEDON)和乙醇。

[0135] 所用其他化学品是腐殖酸(Aldrich), 盐酸, 乙酸, 氢氧化钠, 和氯化钠(Aldrich)。

[0136] 将扁平片状基材和中空纤维复合材料用作载体元件。该扁平片状基材是聚丙烯热致相分离(TIPS)复合材料PP1545-4, 平均孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$, 厚 $125\text{ }\mu\text{m}$, 孔率85vol%。所用中空纤维载体元件是内径 $600\text{ }\mu\text{m}$ 、外径 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 、孔率70%以及孔径大小为0.1(平均)和0.45(最大值)的聚丙烯(Accurel Q3/1, Membrana GmbH, Germany)。所用的其他多孔基材是厚 $48.8\text{ }\mu\text{m}$ 的PTFE, 厚 $18.6\text{ }\mu\text{m}$ 的PE 954-8B, 厚 $90.5\text{ }\mu\text{m}$ 的PE 690-6A。

[0137] 所用设备

[0138] 进料泵:MasterFlex L/S 泵驱动机构,型号 7523-60(Bamant Co.),泵压头型号 77201-62(Cole-Palmer Instrument Co.)。

[0139] 渗透泵:MCP 标准传动,序号 ISM 404(ISMATEC)。

[0140] 流量计:Shielded 流量计,大小 #4, GF-1460(GILMONT Instrument)。

[0141] 压力计:压力范围 0-30psi (SPER SCIENTIFIC LTD)。

[0142] 材料制备

[0143] 聚(2,6-亚苯基-对-氧化物)的磺化

[0144] 聚(2,6-亚苯基-对-氧化物)(PPO)的磺化在氯仿溶剂体系中以及环境条件下用氯磺酸作为磺化剂进行。将 9g 预先干燥的 PPO 室温下溶解在 300g 氯仿中。然后,在室温和剧烈搅拌下经过 5 小时的时间通过滴液漏斗加入在 150ml 氯仿中的 9ml 氯磺酸。随着磺化进行,磺化 PPO(SPP0)从溶液中沉淀,因为 SPP0 不溶于氯仿中。将沉淀物溶解在 100ml 甲醇中,倒入皮氏培养皿并蒸发溶剂。用充足量的水洗涤如此形成的厚膜直至中性为止并在室温下干燥。

[0145] 聚(醚-醚-酮)的磺化

[0146] 使用之前将聚(醚-醚-酮)(PEEK)粉末在 120℃干燥 2 小时,然后冷却至室温。剧烈搅拌下将 20g PEEK 溶解在 300ml 浓硫酸(95-97%)中。使反应在室温下继续 150 小时(中等磺化程度)和 200 小时(高的磺化程度)。此后,在水中沉淀均匀的聚合物溶液并用水洗涤直至中性。将如此得到的固体磺化聚合物在室温下干燥 48 小时以及另外在烘箱中和 60℃下干燥 8 小时。

[0147] 聚(醚砜)的磺化

[0148] 在 50℃和剧烈搅拌下将 10g 聚(醚砜)(PES)溶解在 150ml 浓硫酸中。使反应进行 48 小时。此后,聚合物溶液在水中沉淀然后用水洗涤直至中性。在室温下干燥改性的聚合物。

[0149] 聚苯乙烯的磺化

[0150] 聚苯乙烯(PSt)的磺化在氯仿溶剂体系中以及环境条件下用氯磺酸作为磺化剂进行。在室温和剧烈搅拌下将 9g 预先干燥的 PSt 溶解在 300g 氯仿中。然后,在室温下经过 5 小时的时间通过滴液漏斗加入在 150ml 氯仿中的 6ml 氯磺酸。随着磺化进行,磺化聚苯乙烯(SPSt)从溶液中沉淀,因为 SPSt 不溶于氯仿中。将沉淀物溶解在 100ml N,N'-二甲基甲酰胺中并沉淀至水中。此后,用充足量的水洗涤沉淀的聚合物直至中性为止并在室温下干燥。

[0151] 聚(乙烯基苄基氯)的胺化

[0152] 聚(乙烯基苄基氯)(PVB)的胺化在 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂体系中和环境条件下用三甲胺气体作为胺化剂进行。因而,在室温和剧烈搅拌下将 5g PVB 溶解在 20g NMP 中。然后,使三甲胺气体以低流速鼓泡进入聚合物溶液中 30 分钟。接着,将聚合物溶液搅拌 5 小时以完成反应。胺化聚合物没有进一步提纯就使用。

[0153] 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)与 N-叔丁基丙烯酰胺(N-tBA)的共聚物的合成

[0154] 在 100ml 烧瓶中装入 8.8486g NtBA, 1.6054g AMPS, 0.0552g Irgacure® 2959(光

引发剂)和 33.0183g 甲醇。将溶液磁力搅拌直至所有固体溶解为止;然后在从装有 8 支平行的 UV 灯 (Microlites Scientific) 的光反应器中,以距离表面 20cm 间距,在 350nm 下照射溶液 80 分钟。完成后,得到粘滞的溶液并储存待用。

[0155] N- 乙烯基甲酰胺 (N-vinylformide) (NVF) 与 N-tBA 的共聚物的合成

[0156] 在 20ml 小瓶中装入 1.3677g NtBA, 0.5100g NVF, 0.0199g Irgacure® 2959 (光引发剂), 0.6894g 水和 8.5922g 甲醇。将溶液磁力搅拌直至所有固体溶解为止,然后在装有 8 支平行的 UV 灯 (Microlites Scientific) 的光反应器中,以距离表面 20cm 间距,照射溶液 50 分钟。完成后,得到粘滞的溶液并储存待用。

[0157] N- 乙烯基甲酰胺、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 与 N-tBA 的共聚物的合成

[0158] 在 20ml 小瓶中装入 1.5142g NtBA, 0.6627g NVF, 0.6165g GMA, 0.0166g Irgacure® 2959 (光引发剂), 2.9053g 水, 4.0207g 1,4- 二噁烷和 5.8449g 乙醇。将溶液磁力搅拌直至所有固体溶解为止,然后在装有 8 支平行的 UV 灯 (Microlites Scientific) 的光反应器中,以距离表面 20cm 间距,照射溶液 60 分钟。完成后,得到粘滞的溶液并储存待用。

[0159] 试验过程的说明

[0160] 扁平片状孔填充的复合材料的制造

[0161] 可以按照下列一般过程制造本发明的孔填充复合材料。将称重过的扁平载体元件放在聚乙烯 (PE) 片上并向该试样施加聚合物溶液。随后用另一 PE 片将试样覆盖并使胶辊轧过该层叠物以除去过量溶液。将得到的填充材料浸没在水中以交换溶剂并使聚合物沉淀在孔内。然后用水彻底洗涤复合材料并在蒸馏水或盐溶液中存储。

[0162] 中空纤维孔填充的材料制造

[0163] 用 Mastercraft 环氧树脂将中空纤维载体元件灌装 (potted) 在聚乙烯管中。通过浸渍法,或通过与真空体系结合的浸渍法制造复合材料。在第一种方法中,将称重过的中空纤维载体元件的灌装试样浸渍在聚合物溶液中 15 分钟,仅有该载体元件的外表面与溶液直接接触。在第二种情况下,称重过的中空纤维载体元件的灌装试样与真空管线相连,在施加真空同时通过刷子将聚合物溶液施加到载体元件表面上。该过程进行 10 分钟。通过将微小的氮气流通入 60 秒,除去纤维腔内的过量溶液。此后,将灌装的载体元件浸没在水中以交换溶剂并使聚合物沉淀在孔内。然后用水彻底洗涤复合材料并保持在蒸馏水或盐溶液中。

[0164] 扁平片材和中空纤维孔填充复合材料的表征

[0165] 通过质量增量、离子交换能力 (电荷密度) 和凝胶浓度 (体积分数) 来表征孔填充的复合材料。另外,进行环境扫描电子显微镜 (ESEM) 研究和共焦显微分析。

[0166] 质量增量

[0167] 为了确定在载体元件中形成的凝胶的量,室温下在真空中将试样干燥至恒定质量。归因于凝胶引入的质量增量计算为干燥凝胶的附加质量与多孔载体元件初始质量的比例。

[0168] 离子交换能力

[0169] 通过两种不同方法估算离子交换能力 (IEC): 酸-碱滴定和连同下列使用离子色谱的离子分析的盐交换。

[0170] 酸-碱滴定

[0171] 对于带负电荷的复合材料（含 SO_3^- 基团）：

[0172] 将复合材料试样放在 1N HCl 中 24 小时以使带负电荷的位点再活化。然后，用水洗涤该材料直至中性。为了确定是中性，进行电导率测试直至洗涤后的水具有与去离子水相似的电导率。此后，将试样切成小片，放在 250ml 烧瓶中并加入 100ml 0.1N NaOH。试样在该溶液中放置 24 小时。然后，取出 10ml 等分试样并用甲基橙作为指示剂以 0.1N HCl 滴定。按照下式估算 IEC：

$$[0173] \quad IEC = \frac{(N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) - (10 \cdot N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})}{m_{\text{dry}}}$$

[0174] 其中 N_{NaOH} 、 N_{HCl} 是 NaOH 和 HCl 的当量浓度； V_{NaOH} 、 V_{HCl} 是 NaOH 和 HCl 的体积；以及 m_{dry} 是干燥试样的质量。

[0175] 对于带正电荷的复合材料（含季铵基团）：

[0176] 将复合材料试样放在 1N NaOH 中 24 小时以使带正电荷的位点再活化。然后，用水洗涤该试样直至中性。为了确定是中性，进行电导率测试直至洗涤后的水具有与去离子水相似的电导率。此后，将试样切成小片，放在 250ml 烧瓶中并加入 100ml 0.1N HCl。试样在该溶液中放置 24 小时。然后，取出 10ml 等分试样并用甲基橙作为指示剂以 0.1N NaOH 滴定。按照下式估算 IEC：

$$[0177] \quad IEC = \frac{(N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) - (10 \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}})}{m_{\text{dry}}}$$

[0178] 其中 N_{NaOH} 、 N_{HCl} 是 NaOH 和 HCl 的当量浓度； V_{NaOH} 、 V_{HCl} 是 NaOH 和 HCl 的体积；以及 m_{dry} 是干燥试样的质量。

[0179] 盐交换

[0180] 对于带负电荷的复合材料（含 SO_3^- 基团）：

[0181] 将复合材料试样放在 1N HCl 中 24 小时以将带负电荷的位点转化成 Na^+ 形式。然后，用水洗涤试样以除去过量盐溶液。此后，将试样切成小片，放在 500ml 烧瓶中并加入 100ml 0.05M $\text{Ca}(\text{Cl})_2$ 。试样在该溶液中放置 24 小时。然后，将溶液用水稀释至 500ml 并用离子色谱对钠含量测试至少 3 次。按照下式估算 IEC：

$$[0182] \quad IEC = \frac{C_{\text{Na}} \cdot V}{M_{\text{Na}} \cdot m_{\text{dry}}}$$

[0183] 其中 C_{Na} 是钠含量 (ppm)； V 是总体积； M_{Na} 是钠的分子量；和 m_{dry} 是干燥试样的质量。

[0184] 对于带正电荷的复合材料（含季铵基团）：

[0185] 将复合材料试样放在 1N NaCl 中 24 小时以将带正电荷的位点转化成 Cl^- 形式。然后，用水洗涤试样以除去过量盐溶液。此后，将试样切成小片，放在 500ml 烧瓶中并加入 100ml 0.05M Na_2SO_4 。试样在该溶液中放置 24 小时。然后，将溶液用水稀释至 500ml 并用离子色谱对氯含量测试至少 3 次。按照下式估算 IEC：

$$[0186] \quad IEC = \frac{C_{\text{Cl}} \cdot V}{M_{\text{Cl}} \cdot m_{\text{dry}}}$$

[0187] 其中 C_{Cl} 是氯含量 (ppm); V 是总体积; M_{Cl} 是氯的分子量; 和 m_{dry} 是干燥试样的质量。

[0188] 凝胶浓度 (体积分数)

[0189] 由下式计算凝胶浓度 (体积分数) Φ

$$[0190] \quad \phi = \frac{(m_{m,dry} - m_s)g_2}{V_s \varepsilon}$$

[0191] 其中 $m_{m,dry}$ 是孔填充试样的质量 (干燥状态下), m_s 是试样中的载体元件的质量, v_2 是胶凝聚合物的微分比容, V_s 是试样中的载体元件体积, 以及 ε 是载体元件孔率。

[0192] 蛋白质吸附 / 脱附试验

[0193] 用溶菌酶进行蛋白质吸附研究。在以膜形式的带负电荷的复合材料试验的情况下, 将试样首先用蒸馏水洗涤随后用 MES 缓冲溶液 ($pH = 5.5$) 洗涤。在吸附步骤中, 将直径 7.8cm 的单膜圆盘形式的复合材料试样安装在用于下述水通量测量的单元中 3-5mm 厚的烧结格栅上。将含有每 ml 缓冲溶液 0.4-0.5mg 溶菌酶的溶菌酶溶液倒向所述单元, 从而在复合材料上形成 5cm 落差 (head)。通过进一步添加溶菌酶溶液保持该 5cm 静压不变。通过称重作为时间的函数的渗透量测定流速。以 4-5 分钟间隔收集渗透试样并通过 UV 分析在 280nm 下进行分析。在吸附步骤之后, 用大约 200ml 的 MES 缓冲溶液洗涤单元中的复合材料, 在 5cm 压头或在压缩氮气的受控压力下用含有 1M NaCl 的 TRIS 缓冲溶液进行脱附。以 4-5 分钟间隔收集渗透试样并通过 UV 分析在 280nm 下测试溶菌酶含量。

[0194] 环境扫描电子显微镜 (ESEM) 研究

[0195] 对于环境扫描电子显微镜 (ESEM) 研究, 用纸用胶水 (paper glue) 和胶态石墨糊的混合物将复合材料试样粘合到铝制短柱上 (J. B. E. M. Services, Dorval, Quebec)。在 ElectroScan 2020 型 ESEM (Electro Scan Corp., Wilmington, MA) 中观察短柱上的试样。用安装在 ESEM 中并与 PGTIMIX-PTS 型显微分析系统相连的 PGT PRISM Si(Li) 薄窗 (thin-window) X-射线检测器 (Princeton Gamma-Tech, Princeton, NJ), 进行试样的能量色散 X-射线 (EDX) 分析。由试样横截面的 60 秒分析生成线剖面 (line profile) 从而得到横穿试样的硫分布。

[0196] 共焦显微分析

[0197] 对于共焦显微分析, 在室温下将复合材料试样浸在溴乙啶染料的水溶液中 ($10^{-5}M$, $\lambda_{exc} = 510nm$, $\lambda_{emis} = 595nm$) (对于带负电荷的复合材料试样) 过夜。用水洗涤试样然后在分析之前存储在去离子水中。取出湿的试样, 用剃刀切细并放在具有盖玻片的显微镜载玻片上。在卡尔蔡司激光荧光共焦显微镜 (LSM 510) (Carl Zeiss Corp., Germany) 中用 63x 放大倍数水浸 (waterimmersion) 物镜观察该潮湿试样。将 488nm 的氩激光器用于激发试样中的荧光团。

[0198] 传送性能测量

[0199] 复合材料试样也通过传送性能如水和盐通量、盐分离和流体动力达西渗透性 (hydrodynamic Darcy permeability) 来表征 (对于扁平片状孔填充的复合材料)。

[0200] 水通量测量 (扁平片状孔填充的材料) 和流体动力达西渗透性

[0201] 在试样用水洗涤后进行经过扁平片状孔填充的材料的水通量测量。作为标准过

程,将直径 7.8cm 的圆盘形状的试样安装在 3-5mm 厚的烧结格栅上并组装到提供有受控压力下的压缩氮气的单元中。使该单元装满去离子水并施加所需的压力。将规定时间内穿过该孔填充的材料的水收集在预先称重的容器中并称量。在渗透液出口处所有试验在室温和大气压力下进行。各测量重复 3 次或更多次以达到 $\pm 5\%$ 的偏差 (reproducibility)。

[0202] 从以下公式计算水通量 Q_{H_2O} (kg/m²h) :

$$[0203] \quad Q_{H_2O} = \frac{(m_1 - m_2)}{A \cdot t}$$

[0204] 其中 m_1 是容器连同水试样的质量, m_2 是容器的质量, A 是复合材料的有效面积 (38.5cm²) 和 t 是时间。

[0205] 从以下公式计算复合材料的流体动力达西渗透性 k (m²) :

$$[0206] \quad k = \frac{Q_{H_2O} \eta \delta}{3600 d_{H_2O} \Delta P}$$

[0207] 其中 η 是水的粘度 (Pa · s), δ 是复合材料厚度 (m), d_{H_2O} 是水密度 (kg/m³), 和 ΔP (Pa) 是测量 Q_{H_2O} 通量时的压差。

[0208] 盐分离试验 (扁平片状孔填充的材料)

[0209] 在一端闭塞的如上所述用于水通量测量的单元中进行盐分离试验。该单元装有热电偶以测量进料溶液的温度。在 250-300rpm 的速率下搅拌进料溶液。经过给定的时间收集渗透液试样并称量。在 100、200、300、400 和 500kPa 下取出试样。如上所述由渗透液质量除以时间和试样有效面积计算给定压力下的通量 (kg/m²h) 并校正至 25℃。通过电导率 (型号 105, Orion) 或通过离子色谱 (DIONEX, DX100) 确定进料和渗透液中的盐浓度。溶质截留率计算为从进料溶液中所除去的溶质的百分数 (进料和渗透液中的溶质浓度之差与进料浓度的比例)。各测量重复 3 次或更多次。测量的偏差是 $\pm 3\%$ 。

[0210] 水和盐通量测量 (中空纤维孔填充的材料)

[0211] 对于通量测量,将灌封的中空纤维复合材料试样固定在图 1 所示类型的单元的顶端。在不同压力下 (100-500kPa) 进行通量和截留率测量。所有测量进行 3 次。将加压的氮气用于迫使液体通过复合材料。进料溶液在 700-800rpm 的速率下搅拌。经过给定的时间收集渗透液试样并称量。由渗透液质量除以时间和复合材料有效面积计算 25℃ 的通量 (kg/m²h)。通过电导率计 (Orion 105) 或通过离子色谱 (DIONEX, DX100) 确定进料和渗透液中的无机溶质的浓度。溶质截留率计算为从进料溶液中所除去的溶质的百分数 (进料和渗透液中的溶质浓度之差与进料浓度的比例)。各测量重复 2 次或更多次,偏差是 $\pm 5\%$ 。

[0212] 腐殖酸分离试验

[0213] 将扁平片状的孔填充的试样用于腐殖酸分离试验。在一端闭塞的如上所述用于扁平的孔填充复合材料水通量测量的单元中进行腐殖酸分离试验,但是在作为穿过复合材料的渗透速率的相同流速下泵入 (Pump P-1, Pharmacia Biotech) 进料溶液。该单元装有热电偶以测量进料溶液的温度。在 250-300rpm 的速率下搅拌进料溶液。经过给定的时间收集渗透液试样并称量。在 150kPa 下取出试样。如上所述由渗透液质量除以时间和复合材料有效面积计算给定压力下的通量 (kg/m²h) 并校正至 25℃。通过 280nm 下的 UV 分析确定进料和渗透液中的腐殖酸浓度。溶质截留率计算为从进料溶液中所除去的溶质的百分数 (进料和渗透液中的溶质浓度之差与进料浓度的比例)。各测量重复 3 次或更多次。测量的偏

差是 $\pm 3\%$ 。进料溶液在自来水中含 50ppm 腐殖酸。

[0214] 临界通量试验

[0215] 在将试样用水洗涤、装上框 (framed)、干燥至少 30 分钟和再润湿之后,进行通过复合材料的临界通量测量。作为标准过程,将 $3\text{cm} \times 12\text{cm}$ 试样组装在如图 18 所示具有进料泵、渗透泵 (permeate pump)、流量计和压力计的单元中。第一次运行中,使 DI 在由渗透泵控制的不同流速下流过复合材料 30 分钟。每次运行进料泵和渗透泵都进行校准。在第二次运行中,将含水的 1g/L 膨润土用作结垢剂。当膨润土用作结垢剂时,将进料泵设定在 790g/min ($\text{Re} = 1100$),搅拌速度保持不变。逐步提高流速。步长为 0.1ml/min 和每步持续时间是 10 分钟。由压力计记录透膜压力 (TMP)。临界通量定义为恒定的渗透流动下 TMP 开始增大的点。将结垢前的最大渗透通量和结垢后的最小通量的平均值作为临界通量。

[0216] 染料吸附试验

[0217] 在动态条件下用酸性间胺黄进行染料吸附研究。

[0218] 在吸附步骤中,将直径 5.1cm 的单膜圆盘形式的复合材料试样安装在用于水通量测量并且如上所述的单元中的 $3\text{--}5\text{mm}$ 厚的烧结格栅上。将在水中 10ppm 酸性间胺黄的溶液倒向该单元,从而在复合材料上形成 7cm 落差。通过进一步添加染料溶液保持该 7cm 静压不变。通过称重作为时间的函数的渗透量测定流速。通常的值偏差 7ml/min 之间。以 2.5 分钟间隔收集渗透试样并通过 UV 分析在 435nm 下进行分析。复合材料由于吸附染料而变色成橙色。

[0219] 通过将复合材料试样放在容纳于盘中的去离子水的表面上,并且测量水完全被吸收所花费的时间,从而进行润湿性试验。水吸收伴随着该复合材料变成半透明。测量复合材料完全和均匀地以水润湿所花费的时间。将小于 1 秒内完全润湿的复合材料称作瞬间润湿。

[0220] 实施例 1

[0221] 本实施例说明制造具有强酸官能度的带负电荷的孔填充复合材料的方法。

[0222] 将如上所述制成的磺化聚 (2,6- 亚苯基 - 对 - 氧化物) (SPP0) 在含水量和离子交换能力方面进行表征,后者数值可以与聚合物凝胶的磺化程度相互关联。因而,将 2g SPP0 溶解在 10g N, N' - 二甲基甲酰胺中。通过 0.47mm 刮刀使溶液流延至玻璃板上。 60°C 下使聚合物在烘箱中干燥 4 小时。如此得到的聚合物膜的含水量为 35.7% ,离子交换能力为 $2.3\text{mmol/g}_{\text{dry}}$,其对应于 0.6 的磺化度。此后,将 SPP0 用于制造孔填充的复合材料。因而,将 SPP0 溶解在 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮中得到 $25\% \text{ w/w}$ 溶液。用聚丙烯 PP1545-4 载体和上述通用过程制造孔填充的材料。所得到的复合材料用水洗涤 30 分钟。所得干燥过的复合材料的质量增量是 125.4% ,离子交换能力是 $1.1\text{mmol/g}_{\text{dry}}$,水通量是 100kPa 下 $3.5 \pm 0.3\text{kg/m}^2\text{h}$,达西渗透性是 $1.1 \times 10^{-18}\text{m}^2$ 。用多种技术检验复合材料的形态,包括 ESEM、EDX 和共焦显微镜术。该复合材料表面的 ESEM 示于图 2 中。如同可以看到的那样,复合材料具有致密的表面。为了查明聚电解质凝胶在该复合材料中的分布,另外进行复合材料横截面中的硫的 EDX 分析 (图 3)。如从图 3 中可以看到的那样,横跨复合材料的硫分布相对均匀。此外用激光荧光共焦显微术检验该 SPP0- 凝胶填充的复合材料的表面形态。该复合材料的荧光显微照片示于图 4 中。在该图像中观察到的红色是由于凝胶表面上结合的阳离子荧光染料。然而,初期的复合材料成像为黄色,因为复合材料的绿色染料与凝胶外部的红色染料结

合以形成复合的黄色信号。与初期的载体元件相比,经填充的复合材料的形态中存在明确的变化。

[0223] 该 SPP0- 复合材料显示线性的压力-盐通量关系以及 300ppm NaCl 下显示出适当的盐分离。数据列于表 1 中。

[0224] 表 1 SPP0- 复合材料性能数据

[0225]

压力 (kPa)	盐通量 ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$)	截留率 (%)
100	2.9 ± 0.3	41.8
200	6.5 ± 0.3	59.3
300	8.9 ± 0.3	65.3
400	12.4 ± 0.3	71.6
500	14.6 ± 0.3	71.3

[0226] 图 5 显示对于包括 300ppm NaCl、300ppm Na_2SO_4 和 300ppm MgCl_2 在内的多种盐分离, SPP0- 复合材料性能的试验数据。

[0227] 图 6a、b 提供 SPP0- 复合材料自来水软化性能的数据。

[0228] 实施例 2

[0229] 本实施例说明制造具有强酸官能度以及不同聚合物体积分数和流体动力渗透性的带负电荷的孔填充复合材料的方法。

[0230] 为制造具有不同聚合物体积分数的孔填充的复合材料,采用实施例 1 中所述的 SPP0。将 SPP0 溶解在 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮中得到 7-25% w/w 溶液。用聚丙烯 PP1545-4 载体和上述通用过程制造孔填充的复合材料。所得到的复合材料用水洗涤 30 分钟。所得干燥过的复合材料的质量增量是 63-125.4wt%。

[0231] 表 2 质量增量对 SPP0- 复合材料性能的影响

[0232]

质量增量 (%)	聚合物体积分数	吸水 (%)	水通量 ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}/100\text{kPa}$)	流体动力渗透性 (m^2)
65.0	0.07	80.0	51.3	3.0×10^{-17}
75.0	0.09	77.0	20.0	1.0×10^{-17}
81.5	0.11	74.5	15.0	5.0×10^{-18}
100.0	0.12	73.8	6.1	2.5×10^{-18}

质量增量 (%)	聚合物体积分数	吸水 (%)	水通量 (kg/m ² h/100kPa)	流体动力渗透性 (m ²)
105.0	0.13	75.0	5.5	2.0×10^{-18}
111.5	0.14	73.0	5.1	1.7×10^{-18}
115.0	0.15	72.0	4.7	1.5×10^{-18}
125.4	0.17	69.0	3.5	1.1×10^{-18}

[0233] 如从表 2 可看到的那样,根据用于制造孔填充复合材料的聚合物浓度,可以得到具有不同质量增量、聚合物体积分数和流体动力渗透性的材料。可以获得达 20 倍的水通量变化,这使得此类复合材料可用于多种应用中。应当注意的是对于所有测试的复合材料,相对于初期复合材料的体积变化应当不超过 20%。

[0234] 实施例 3

[0235] 本实施例说明带负电荷的孔填充复合材料的稳定性。

[0236] 为测试孔填充试样的稳定性,采用实施例 1 中所述的 SPP0。将 SPP0 溶解在 1- 甲基-2- 吡咯烷酮中得到 14.0% w/w 溶液。用聚丙烯 PP1545-4 载体和上述通用过程制造孔填充的材料。所得到的复合材料用水洗涤 30 分钟。所得干燥过的试样的质量增量是 90.0wt%。

[0237] 将复合材料放在 0.01-1.0N NaOH 和 0.01N HCl 中 15 小时,每次之后用水洗涤并测量水通量。在酸 / 碱处理后使复合材料转化成钠盐形式 (sodiumform) 并再次测量水通量。试验数据示于图 7 中。经过 500 小时的测试时间段,复合材料显示很好的稳定性。尽管没有连接到载体元件上和没有交联,但是在遇到湍流时胶凝聚合物没有被除去,而且经过显著的碱 / 酸处理,对于聚合物的钠盐形式,保持稳定的水通量。

[0238] 实施例 4

[0239] 本实施例说明制造具有强酸官能度的带负电荷的孔填充复合材料的方法。

[0240] 将如上所述制成的具有中等磺化程度的磺化聚(醚-醚-酮)(SPEEK)在含水量和离子交换能力方面进行表征,后者数值与胶凝聚合物的磺化程度相互关联。因而,将 2g SPEEK 溶解在 8g N,N'-二甲基甲酰胺中。通过 0.47mm 刮刀使溶液流延至玻璃板上。60℃ 下使聚合物在烘箱中干燥 4 小时。如此得到的聚合物膜的含水量为 25%,离子交换能力为 1.5mmol/g_{dry},其对应于 0.8 的磺化度。此后,将 SPEEK 用于制造孔填充的复合材料。因而,将 SPEEK 溶解在 1- 甲基-2- 吡咯烷酮中得到 25% w/w 溶液。用聚丙烯 PP1545-4 载体和上述的通用过程制造孔填充的材料。所得到的复合材料用水洗涤 30 分钟。所得干燥过的复合材料的质量增量是 127.1%,水通量是 100kPa 下 $3.7 \pm 0.3 \text{ kg/m}^2\text{h}$,以及 300ppmNaCl 下的盐通量和盐截留率数据列于表 3 中。

[0241] 表 3SPEEK- 复合材料性能数据

[0242]

压力 (kPa)	盐通量 (kg/m ² h)	盐截留率 (%)
100	3.4±0.3	47.0
200	6.6±0.3	67.0
300	9.5±0.3	74.0
400	12.5±0.3	77.0
500	15.1±0.3	78.0

[0243] 实施例 5

[0244] 本实施例说明磺化聚(醚-醚-酮)的浓度对复合材料性能的影响

[0245] 采用实施例 4 中所述的磺化聚(醚-醚-酮)(SPEEK)。用 N,N'-二甲基乙酰胺作为溶剂以 5%-25% 的浓度范围制备 SPEEK 溶液。用聚丙烯 PP1545-4 载体和上述的通用过程制造孔填充或孔涂覆的材料。所得到的复合材料用水洗涤 30 分钟。300ppmNaCl 下水通量和盐截留率的试验数据列于表 4 中。

[0246] 表 4SPEEK 浓度对复合材料性能的影响

[0247]

SPEEK 浓度 (%)	100kPa 下水通量 (kg/m ² h)	盐截留率 (%)
25	4.1±0.3	48.0
20	15.4±0.3	22.3
15	55.1±0.5	14.4
12.5	890±5	< 5.0
10	3546±27	< 1.0
5	9423±40	< 1.0

[0248] 实施例 6

[0249] 本实施例说明磺化聚(醚-醚-酮)涂覆的复合材料的性能及其蛋白质结合性能。

[0250] 采用实施例 4 中所述的磺化聚(醚-醚-酮)(SPEEK)。此后,将 SPEEK 用于制造孔涂覆的复合材料。因而,将 SPEEK 溶解在 N,N'-二甲基乙酰胺中得到 10 和 5% w/w 溶液。用聚丙烯 PP1545-4 载体和上述的通用过程制造孔涂覆的材料。所得到的复合材料用水洗涤 30 分钟。所得干燥过的复合材料分别具有 21.7 和 18.5wt% 的质量增量以及 3546±27 和 9423±40kg/m²h 的 100kPa 下的水通量。

[0251] 用之前描述的单膜圆盘的通用过程检验复合材料的蛋白质（溶菌酶）吸附 / 脱附特性。本试验中所用的蛋白质的浓度是 pH 5.5 的 10mM MES 缓冲溶液中 0.5g/L。吸附试验的流速是 5ml/min。渗透液中溶菌酶浓度相对渗透液体积的曲线示于图 9 中。对于由 10 和 5% (w/w) SPEEK 制成的复合材料, 该复合材料分别显示 25.0 和 19.5mg/mL 的溶菌酶结合突破容量 (breakthroughlysozyme binding capacity)。用含有 1M NaCl 的缓冲溶液的脱附试验表明蛋白质的回收率分别是 87 和 85%。

[0252] 实施例 7

[0253] 本实施例说明制造具有强酸官能度的带负电荷的复合材料的方法。

[0254] 将如上所述制成的高度磺化的磺化聚（醚-醚-酮）(SPEEK) 在含水量和离子交换能力方面进行表征, 后者数值与胶凝聚合物的磺化程度相互关联。因而, 将 2g SPEEK 溶解在 8g N,N'-二甲基甲酰胺中。通过 0.47mm 刮刀使溶液流延至玻璃板上。60℃下使聚合物在烘箱中干燥 4 小时。如此得到的聚合物膜的含水量为 37%, 离子交换能力为 2.1mmol/g_{dry}, 其对应于 0.9 的磺化度。此后, 将 SPEEK 用于制造复合材料。因而, 将 SPEEK 溶解在 N,N'-二甲基乙酰胺中得到 20% w/w 溶液。将 70 份如此得到的溶液与 30 份 N,N'-二甲基乙酰胺中的 20% w/w 聚（醚砜）(PES) 混合。用聚丙烯 PP1545-4 载体和上述的通用过程制造孔填充的材料。将得到的复合材料放在水中 30 分钟。有关水通量和 100ppm PEG 10000 截留率的试验数据列于表 5 中。

[0255] 表 5SPEEK/PES- 复合材料性能数据

[0256]

聚合物浓度 (%)	100kPa 下水通量 (kg/m ² h)	100ppmPEG10000 截留率 (%)
20	85.5 ± 0.5	6.9
15	1221 ± 10	5.7
10	4688 ± 35	1.1

[0257] 实施例 8

[0258] 本实施例说明制造可以干燥的具有强酸官能度的带负电荷的孔填充复合材料的方法。

[0259] 为制造具有湿润剂的孔填充的复合材料, 采用实施例 4 中所述的 SPEEK。将 SPEEK 溶解在 1-甲基-2-吡咯烷酮中得到 25% w/w 溶液。用聚丙烯 PP1545-4 载体和上述的通用过程制造孔填充的复合材料。所得到的复合材料用水洗涤 30 分钟并放在 50% w/w 甘油水溶液中 20 分钟。此后, 将试样风干 48 小时。接着用水洗涤试样 20 分钟并测试水通量。复合材料显示 100kPa 下 3.8 ± 0.3kg/m²h 的水通量。所得干燥后的复合材料的质量增量是 129wt%。

[0260] 实施例 9

[0261] 本实施例说明使用带负电荷的孔经填充材料的腐殖酸分离。

[0262] 为测试腐殖酸通过本发明的孔经填充材料的分离, 采用实施例 4 中所述的 SPEEK

聚合物。将 SPEEK 溶解在 1-甲基-2-吡咯烷酮中得到 15.0% w/w 溶液。用聚丙烯 PP1545-4 载体和上述的通过程制造孔填充的复合材料。所得到的复合材料用水洗涤 30 分钟。所得干燥后的复合材料的质量增量是 90.0wt%。将该复合材料用于如上所述的腐殖酸分离。显示经过 6 小时的溶质通量和腐殖酸截留率的试验结果示于图 8 中。如从图 8 可以看到的那样,在 80% 的相对高的腐殖酸截留率下,溶质通量减少 7-10%。复合材料样品通过浸入蒸馏水中 24 小时而再生,而且显示 150kPa 下 64.0kg/m²h 的自来水通量,其与腐殖酸分离之前的原始值相近。

[0263] 实施例 10

[0264] 本实施例说明制造具有强酸官能度的带负电荷的孔填充复合材料的方法。

[0265] 将如上所述制成的磺化聚(醚砜)(SPES)在含水量和离子交换能力方面进行表征,后者数值与胶凝聚合物的磺化程度相互关联。因而,将 SPES 溶解在 N,N'-二甲基甲酰胺中得到 20wt% 溶液。通过 0.47mm 刮刀使溶液流延至玻璃板上。60℃ 下使聚合物在烘箱中干燥 4 小时。如此得到的聚合物膜的含水量为 15%,离子交换能力为 1.2mmol/g_{dry},其对应于 0.4 的磺化度。此后,将 SPES 用于制造孔填充的复合材料。因而,将 SPES 溶解在 1-甲基-2-吡咯烷酮中得到 20% w/w 溶液。用聚丙烯 PP1545-4 载体和上述的通过程制造孔填充的材料。所得到的复合材料用水洗涤 30 分钟。所得干燥过的复合材料的质量增量是 115.5%,水通量是 100kPa 下 6.2±0.3kg/m²h,以及有关 300ppm NaCl 下盐通量和截留率的结果列于表 6 中。

[0266] 表 6SPES- 复合材料性能数据

[0267]

压力 (kPa)	盐通量 (kg/m ² h)	盐截留率 (%)
100	5.9±0.3	40.0
200	12.6±0.3	53.7
300	19.1±0.3	68.2
400	26.5±0.3	67.5
500	32.1±0.3	66.7

[0268] 实施例 11

[0269] 本实施例说明制造具有强酸官能度的带负电荷的孔填充复合材料的方法。

[0270] 将如上所述制成的磺化聚苯乙烯 (SPSt) 在含水量和离子交换能力方面进行表征,后者数值与胶凝聚合物的磺化程度相互关联。因而,将 SPSt 溶解在 N,N'-二甲基甲酰胺中得到 20wt% 溶液。将溶液倒入皮氏培养皿中使溶剂蒸发。60℃ 下使聚合物在烘箱中干燥 8 小时。如此得到的聚合物膜的含水量为 37.5%,离子交换能力为 2.4mmol/g_{dry},其对应于 0.5 的磺化度。此后,将 SPSt 用于制造孔填充的复合材料。因而,将 SPSt 溶解在 1-甲基-2-吡咯烷酮中得到 20% w/w 溶液。用聚丙烯 PP1545-4 载体和上述的通过程制造孔

填充的材料。所得到的复合材料用水洗涤 30 分钟。所得干燥过的复合材料的质量增量是 117.8%，离子交换能力是 $1.1\text{mmol/g}_{\text{dry}}$ ，水通量是 100kPa 下 $5.3 \pm 0.3\text{kg/m}^2\text{h}$ 。300ppmNaCl 下盐通量和盐截留率的结果列于表 7 中。

[0271] 表 7SPSt- 复合材料性能数据

[0272]

压力 (kPa)	盐通量 ($\text{kg/m}^2\text{h}$)	盐截留率 (%)
100	5.0 ± 0.3	41.0
200	11.0 ± 0.3	55.0
300	17.1 ± 0.3	60.0
400	21.4 ± 0.3	63.0
500	26.0 ± 0.3	65.0

[0273] 实施例 12

[0274] 本实施例说明制造具有强碱官能度的带正电荷的孔填充复合材料的方法。

[0275] 将如上所述制成的胺化聚(乙烯基苄基氯)(APVB)在含水量和离子交换能力方面进行表征,后者数值与胶凝聚合物的胺化程度相互关联。在胺化反应后,将聚合物溶液倒入皮氏培养皿中从而在 60°C 下使溶剂蒸发。得到的聚合物膜用水洗涤,干燥,并用于复合材料制造。聚合物膜显示的含水量为 43.7%，离子交换能力为 $2.5\text{mmol/g}_{\text{dry}}$ ，其对应于 0.6 的胺化度。此后,将相同聚合物溶液用于制造孔填充的复合材料。用聚丙烯 PP1545-4 载体和上述的通用过程制造孔填充的材料。所得到的复合材料用水洗涤 30 分钟。所得干燥过的复合材料的质量增量是 107.1%，水通量是 100kPa 下 $16.5 \pm 0.3\text{kg/m}^2\text{h}$ 。300ppm NaCl 下盐通量和盐截留率的结果列于表 8 中。

[0276] 表 8APVB- 复合材料性能数据

[0277]

压力 (kPa)	盐通量 ($\text{kg/m}^2\text{h}$)	盐截留率 (%)
100	15.3 ± 0.3	37.1
200	30.3 ± 0.3	30.5
300	46.5 ± 0.3	28.2
400	61.8 ± 0.3	27.5
500	77.1 ± 0.3	23.6

[0278] 实施例 13

[0279] 本实施例说明制造本发明聚电解质复合物孔填充的材料的方法。

[0280] 除了用 5% w/w 聚(苯乙烯磺酸)进行胶凝步骤以外,如实施例 12 中所述制成孔填充的复合材料。此后,复合材料用水洗涤 30 分钟。

[0281] 所得干燥过的复合材料的质量增量是 120.5%,水通量是 100kPa 下 $6.3 \pm 0.3 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 。300ppm NaCl 下盐通量和盐截留率的结果列于表 9 中。

[0282] 表 9 填充有聚电解质复合物的复合材料的性能数据

[0283]

压力 (kPa)	盐通量 ($\text{kg/m}^2\text{h}$)	盐截留率 (%)
100	5.8 ± 0.3	34.6
200	12.8 ± 0.3	54.7
300	19.3 ± 0.3	53.3
400	24.5 ± 0.3	52.9
500	31.6 ± 0.3	51.0

[0284] 实施例 14

[0285] 本实施例说明制造具有强酸官能度的带负电荷的孔填充中空纤维材料的方法。

[0286] 将实施例 1 中所述那样制备并表征的磺化聚(苯醚)(SPP0)用于制造孔填充的中空纤维复合材料。因而,将 SPP0 溶解在 1-甲基-2-吡咯烷酮中得到 14% w/w 溶液。用聚丙烯 Accurel Q3/1 中空纤维载体元件制造孔填充的材料。通过将多孔的中空纤维浸入 14% w/w SPP0 中 15 分钟而制成复合材料。此后,将载体元件浸入水中 30 分钟以使胶凝聚合物沉淀,并用水洗涤该复合材料。所得干燥过的复合材料的质量增量是 45.0wt%,水通量是 100kPa 下 $4.2 \pm 0.3 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 。该复合材料显示线性的压力-盐通量关系以及 300ppm NaCl 下显示出适当的盐分离。结果列于表 10 中。

[0287] 表 10 通过浸入聚合物溶液中而填充的中空纤维复合材料的性能数据

[0288]

压力 (kPa)	盐通量 ($\text{kg/m}^2\text{h}$)	截留率 (%)
100	3.9 ± 0.3	35.7
200	8.1 ± 0.3	47.3
300	12.3 ± 0.3	61.1
400	16.1 ± 0.3	64.6

压力 (kPa)	盐通量 (kg/m ² h)	截留率 (%)
500	20.0±0.3	67.4

[0289] 实施例 15

[0290] 本实施例说明制造具有强酸官能度的带负电荷的孔填充中空纤维复合材料的方法。

[0291] 除了在真空下用 14% w/w 溶液填充多孔的中空纤维载体元件而不是简单浸渍以外,如实施例 14 中所述制造经填充的中空纤维复合材料。施加真空 10 分钟。此后,将载体元件浸入水中 30 分钟以使聚合物凝胶。用水洗涤得到的复合材料。所得干燥过的复合材料的质量增量是 63.0wt%,水通量是 100kPa 下 1.3±0.3kg/m²h。该复合材料显示线性的压力-盐通量关系以及 300ppm NaCl 下显示出适当的盐分离。结果列于表 11 中。

[0292] 表 11 通过真空用聚合物溶液填充的中空纤维复合材料的性能数据

[0293]

压力 (kPa)	盐通量 (kg/m ² h)	截留率 (%)
100	0.8±0.3	27.7
200	1.7±0.3	44.5
300	2.5±0.3	52.1
400	3.3±0.3	65.3
500	4.1±0.3	68.5

[0294] 实施例 16

[0295] 本实施例说明制造具有弱碱官能度的孔填充复合材料的方法。

[0296] 将壳聚糖溶解在 1% (w/w) 乙酸中得到 3% w/w 溶液。用聚丙烯 PP1545-4 载体和上述的通过程制造孔填充的材料。所得到的复合材料放在 0.1NNaOH 中 20 分钟以使多孔载体元件内的壳聚糖凝胶。接下来,复合材料用水洗涤 20 分钟。所得干燥过的复合材料的质量增量是 23.1wt%,水通量是 100kPa 下 390±5kg/m²h。70℃下在烘箱中干燥 2 小时后复合材料显示即时的润湿性。

[0297] 实施例 17

[0298] 本实施例说明聚(乙烯-共-乙烯醇)初始溶液的浓度对复合材料性能的影响。

[0299] 将聚(乙烯-共-乙烯醇)溶解在 N,N'-二甲基乙酰胺中得到浓度范围为 2.5-20% (w/w) 的溶液。用聚丙烯 PP1545-4 载体和上述的通过程制造孔填充和孔涂覆的材料。将得到的复合材料放在水中 20 分钟。对于 100kPa 下的水通量和 100ppm PEG 10000 截留率,表征该得到的复合材料。试验数据列于表 12 中。

[0300] 表 12 EVAL 浓度对复合材料性能的影响

[0301]

Eval 浓度 (%)	100kPa 下水通量 (kg/m ² h)	100ppmPEG10000 截留率 (%)
20	183.4 ± 1.8	7.3
15	2214 ± 20	5.6
10	6865 ± 50	1.0
5	13357 ± 70	0.5
2.5	17083 ± 100	0.1

[0302] 实施例 18

[0303] 本实施例说明制造基于 AMPS/N-tBA_m 共聚物的带负电荷的孔填充复合材料的方法。

[0304] 用 AMPS/N-tBA_m 共聚物和 PP5 载体按照之前所述的通用过程制造孔填充的复合材料。所得复合材料用去离子水洗涤。所得干燥过的复合材料的质量增量是 150.7wt%，水通量是 100kPa 下 3.59kg/m²h，厚度是 130 μm。5mM NaCl 下有关盐通量和盐截留率的数据列于表 13 中。

[0305] 表 13 用包含 AMPS/N-tBA_m 共聚物的复合材料的 NaCl 分离

[0306]

压力 (kPa)	通量 (kg/m ² h)	盐截留率 (%)
100	2.29	36.9
200	4.29	52.3
300	6.15	57.3
400	8.77	58.2
500	10.99	60.0

[0307] 实施例 19

[0308] 本实施例说明制造基于 AMPS/N-tBA_m 共聚物的带负电荷的孔涂覆复合材料的方法。

[0309] 2.0g AMPS/N-tBA_m 共聚物溶液与 4.0g 无水乙醇以当量量 (equivalent amount) 混合从而得到稀释溶液。用该稀释的共聚物溶液和 PP5 载体按照之前所述的通用过程制造孔填充的材料。所得复合材料用去离子水洗涤。

[0310] 所得干燥过的复合材料的质量增量是 29.6wt%，水通量是 100kPa 下 2652 ± 40kg/

m²h。

[0311] 实施例 20

[0312] 本实施例说明通过原位聚合 AMPS 和 NtBA_m 制造带负电荷的孔填充复合材料的方法。

[0313] 通过混合 3.0042g NtBA_m, 0.2591g AMPS, 0.0208g Irgacure® 2959 和 11.9080g 甲醇, 制备单体溶液。搅拌该溶液以得到清澈的溶液。将 PP5 载体元件浸没在该溶液中 2 分钟, 然后夹在两片聚酯膜之间。将该“层叠物”轧紧以除去过量溶液。然后在光反应器中照射该“层叠物”140 分钟。照射完成后, 将孔填充的复合材料浸入水中以进行聚合物沉淀。然后将复合材料用水彻底洗涤。所得复合材料的质量增量是 107.3%。复合材料的水通量与施加的压力之间的关系示于图 10 中。

[0314] 实施例 21

[0315] 本实施例说明制造基于 NVF/NtBA_m 共聚物的中性孔填充复合材料的方法。

[0316] 用 NVF/NtBA_m 共聚物溶液和 PP5 载体按照之前所述的通用过程制造孔填充的材料。所得复合材料用去离子水洗涤。所得干燥过的复合材料的质量增量是 111.4wt%, 水通量是 100kPa 下 3051±75kg/m²h。

[0317] 实施例 22

[0318] 本实施例说明制造基于含反应性官能团的 GMA/NVF/NtBA_m 共聚物的孔涂覆的复合材料的方法。

[0319] 用 GMA/NVF/NtBA_m 共聚物溶液和 PP5 载体按照之前所述的通用过程制造孔填充的复合材料。所得复合材料用去离子水洗涤。所得干燥过的复合材料的质量增量是 122.4wt%, 该复合材料的厚度是 119 μm。复合材料的水通量与施加的压力之间的关系示于图 11 中。

[0320] 实施例 23

[0321] 本实施例说明制造包含反应性基团的孔涂覆的复合材料的方法。

[0322] 将 2.0g GMA/NVF/N-tBA_m 共聚物溶液与 2.0g 无水乙醇和 2.0g 1,4-二噁烷混合以得到稀释溶液。用该稀释的共聚物溶液和 PP5 载体按照之前所述的通用过程制造孔涂覆的材料。所得复合材料用去离子水洗涤。所得干燥过的复合材料的质量增量是 46wt%, 以及 100kPa 下的水通量是 16,970±562kg/m²h。

[0323] 实施例 24

[0324] 本实施例说明沉淀浴中的水温对 EVAL 涂覆的复合材料润湿性的影响。

[0325] 将多孔聚丙烯 1545-4 载体元件放在两个聚乙烯衬里之间, 在 75℃ 下施加 2.5% EVAL (乙烯含量 27mol%) 溶液 30 分钟。使复合材料连同衬里一起在辊间经过从而将溶液压入载体元件的孔中并挤出过量溶液。然后将载体元件从衬里中取出, 浸入保持在室温下去离子水浴中以便形成 EVAL 的涂覆。用保持在 60℃ 下的去离子水浴重复相同的过程。在数分钟后从水浴中取出复合材料, 用纸除去过量的表面水分。然后将复合材料试样支承在清洁的玻璃板上, 其边缘用粘合带固定, 并于烘箱中在 75℃ 下干燥 30 分钟。然后从烘箱中取出试样并从玻璃板上分离。通过使它们漂在水面上并测量使它们再水化所需要的时间, 从而检验试样的润湿性。结果示于表 14 中。

[0326] 表 14 沉淀温度对复合材料润湿性的影响

[0327]

涂覆类型	沉淀温度(去离子水)(10 分钟)	洗涤温度(去离子水)(10 × 2 分钟)	润湿时间(分钟)
二甲基乙酰胺中的 2.5% EVAL	25℃	25℃	20
	60℃	60℃	3
异丙醇：水：60:40(v/v)中 2.5% EVAL	25℃	25℃	11
	60℃	60℃	2.5

[0328] 结果显示,为了得到更易润湿的复合材料,用水在较高温度下沉淀 EVAL 是有利的。

[0329] 实施例 25

[0330] 本实施例说明压热处理对 EVAL 涂覆的复合材料润湿性的影响。

[0331] 用多孔聚丙烯 1545-4 载体元件按照实施例 24 中所述的过程制造孔涂覆的复合材料。然后将试样在水中或在空气中以压热处理。

[0332] 对于湿法压热处理,将试样用水润湿并在烧杯内保持悬浮于一杯水中。烧杯用铝箔松散地盖上。压热处理在 121℃ 下进行 20 分钟,然后将试样在烘箱中于 75℃ 干燥 30 分钟。然后通过使它们漂在水面上检验其润湿性。

[0333] 对于干法压热处理,在松散地盖有铝箔的干燥烧杯中烘干试样。压热处理在 121℃ 下进行 20 分钟。高压釜干处理得到不可润湿的复合材料,如表 15 中所示。

[0334] 表 15 湿法压热处理对复合材料润湿性的影响。

[0335]

涂覆类型	沉淀温度 (去离子水) (10 分钟)	洗涤温度 (去离子水) (10 × 2 分钟)	润湿时间(分钟)	
			初始复合 材料	经湿法压热处 理的复合材料
二甲基乙 酰胺中的 2.5% EVAL	25℃	25℃	20	8
	60℃	60℃	3	2
异丙醇： 水： 60:40(v/v) 中 2.5% EVAL	25℃	25℃	11	即刻
	60℃	60℃	2.5	即刻

[0336] 结果表明 EVAL 涂覆的复合材料可以压热处理,而且湿法压热处理提高复合材料的润湿性。

[0337] 实施例 26

[0338] 本实施例说明 EVAL 涂覆的复合材料用沸水处理的效果。

[0339] 用多孔聚丙烯 1545-4 载体元件按照实施例 24 中所述的过程制造孔涂覆的复合材料。然后将试样浸入沸水中 30 分钟而进行处理。接着将试样在烘箱中于 75℃ 下干燥 30 分钟并通过使它们漂在水面上检验其润湿性。润湿性结果示于表 16 中。

[0340] 表 16 沸水处理对复合材料润湿性的影响

[0341]

涂覆类型	沉淀温度 (去离子水) (10 分钟)	洗涤温度 (去离子水) (10 × 2 分钟)	润湿时间(分钟)	
			初始复合 材料	用沸水处理的 复合材料
二甲基乙 酰胺中的 2.5% EVAL	25℃	25℃	20	10
	60℃	60℃	3	3
异丙醇： 水： 60:40(v/v) 中 2.5% EVAL	25℃	25℃	11	0.18
	60℃	60℃	2.5	即刻

[0342] 这些结果表明 EVAL 涂覆的复合材料对沸水萃取的稳定性,以及在所述处理下润湿性显著提高。

[0343] 实施例 27

[0344] 本实施例说明存在于 EVAL 涂覆的复合材料中的可沥出物的量。

[0345] 用多孔聚丙烯 1545-4 载体元件按照实施例 24 中所述的过程制造孔涂覆的复合材料。用国际公开 WO 03/008011 A1 中所述的过程进行可沥出物测试。

[0346] 切下各个试样 25cm² 的片并单独放在含有经测定体积的去离子水的封闭容器中 16 小时。然后用 TOC 分析仪测试该水试样以确定它们的有机碳总量 (TOC)。通过减去背景 (去离子水) 的 TOC 值来校正该 TOC 值。结果示于表 17 中。

[0347] 表 17 不同条件下来自所制成的 EVAL 涂覆的复合材料的可提取物

[0348]

序号	涂覆类型	沉淀温度 (去离子水) (10 分钟)	洗涤温度 (去离子水) (10 × 2 分钟)	TOC μg/cm ²
1	二甲基乙酰胺中的 2.5% EVAL	25°C	无	6.93
2			25°C	1.89
3			60°C	1.34
4		60°C	无	2.37
5			60°C	0.76
6	DMSO/乙醇 70:30(v/v) 中的 2.5% EVAL	25°C	25°C	3.21
7			60°C	2.9
8	DMSO/丙酮 60:40(v/v) 中的 2.5% EVAL	25°C	25°C	5.9
9			60°C	3.87

[0349] 这些结果显示可以制造具有非常低的可沥出物水平的 EVAL 涂覆的复合材料。

[0350] 实施例 28

[0351] 本实施例说明 EVAL 试样的乙烯含量对经涂覆的复合材料润湿性的影响。

[0352] 用多孔聚丙烯 1545-4 载体元件按照实施例 24 中所述的过程制造孔涂覆的复合材料。使用两种 EVAL 试样,一种具有 27mol% 的乙烯含量而另一种具有 32mol% 的乙烯含量。将二甲基乙酰胺中的 2.5% EVAL 溶液用于涂覆。所用过程与实施例 24 中所述的相同。结果示于表 18 中。

[0353] 表 18 具有不同乙烯含量的 EVAL 凝胶对复合材料润湿性的影响

[0354]

EVAL 试样	沉淀温度 (去离子水) (10 分钟)	洗涤温度 (去离子水) (10 × 2 分钟)	润湿时间 (分钟)
27 mol% 乙烯含量	25°C	25°C	20
	60°C	60°C	3.5
32 mol% 乙烯含量	25°C	25°C	60
	60°C	60°C	20

[0355] 结果说明使用较高乙烯醇含量的 EVAL 聚合物使得复合材料在放入水中时更易于润湿。

[0356] 实施例 29

[0357] 本实施例说明通过胶凝聚合物浓度的变化实现对涂层凝胶厚度的控制。

[0358] 在具有表 19 所示特性的 PP5 载体元件上,以不同浓度的 EVAL 和 SPEEK 胶凝聚合物制造一系列复合材料。

[0359] 表 19PP5 载体元件的特性

[0360]

载体元件中的孔半径 r_o (m)	2.56E-07
载体元件孔率 e_o	0.85
载体元件渗透性 k_o (m ²)	6.98E-15
复合材料厚度 (m)	1.23E-04
100kPa 下的通量 (kg/m ² h)	22,887
圆柱形孔的计算数目 (cm ⁻³)	3.35E+10
1cm ³ 载体元件的质量 (g)	0.1365

[0361] 对于每一制成的复合材料试样,测量水通量、复合材料厚度和孔率,并用 Hagen-Poiseuille 方程式从渗透性计算孔半径值

$$[0362] \quad r_p = \left(\frac{8k}{\varepsilon} \right)^{0.5}$$

[0363] 其中 ε 是孔率。假设孔长度等于载体元件厚度,从孔率和孔半径计算出载体元件中的圆柱形孔的数目。

[0364] 根据 Durchschlag 和 Zipper 所说从基团贡献计算出 EVAL 27 的微分比容 $v_2 = 0.75\text{cm}^3/\text{g}$ (Durchschlag, H.; Zipper, P., Calculation of the partial volume of organic compounds and polymers, Progress in Colloid and Polymer Science, 第94卷 (1994) 20-39)。已经假设载体元件的孔由沉淀的 EVAL 涂覆以至于孔数目保持不变以及在涂覆情况下复合材料的孔率因涂覆体积而减小。

[0365] 涂层厚度对通量的影响通过孔半径和孔率的变化模拟,这些模拟结果示于图 12 中。然后将这些模拟结果与从一系列 EVAL 涂覆的 PP5 复合材料得到的试验数据进行比较,所述试验结果示于图 13 中。图 12 和 13 的比较显示,以 20wt% 涂覆溶液得到的约 180kg/m²h 的通量将需要 180nm 厚的涂层,以及复合材料的孔率会减少至 8vol%。

[0366] 实现上述特性所需的理论质量增量的计算示于图 14 中。从这些计算,可以看出 180nm 涂层厚度所需的质量增量不易达到,因为用 25wt% 溶液能够得到的质量增量仅为 155% 左右。这些计算结果不排除涂层形成,但是暗示该涂层必须是多孔的或凝胶状的。

[0367] 在上述计算之后,测量水渗透性,其作为孔中 EVAL 32 的平均聚合物体积分数的

函数。这些测量的结果示于图 15 中。得到的数据暗示渗透性有差异的两种不同聚合物体积分数范围的存在。通常,凝胶的渗透性是下列类型的聚合物体积分数的幂函数:

$$[0368] \quad k = A\Phi^{-v}$$

[0369] 其中 A 是数值参数, Φ 是聚合物体积分数, 和 v 是该幂方程的指数。在以对数 - 对数标度作图时, 该方程将由直线表示, 例如下列文献中所示那样: Kapur 等的论文 (Kapur, V. ;Charkoudian, J. ;Kessler, S. B. ;Anderson, J. L. , 在多孔膜内稳定的水凝胶的流体动力渗透性 Hydrodynamic permeability of hydrogels stabilized within porous membranes, Industrial and Engineering Chemistry Research, 卷 35 (1996) 3179-3185) 或 Mika 和 Childs 的论文 (Mika, A. M. ;Childs, R. F. , 凝胶和凝胶填充的微多孔膜的流体动力渗透性的计算 Calculation of the hydrodynamic permeability of gels and gel-filled microporous membranes, Industrial and Engineering Chemistry Research, 卷 40 (2001) 1694-1705)。

[0370] 如图 15 中所示, 在较低的聚合物体积分数下, 例如约 0.1 以下, 载体元件孔中增加的聚合物质量 (平均聚合物体积分数) 的影响很小。这由小的指数 v 值 (0.63) 所表明。然而, 当平均聚合物体积分数超过 0.1 时, 渗透性的下降更明显, 指数约为 8.5。

[0371] 在乙烯含量的摩尔分数不同的三种 EVAL 胶凝聚合物 (EVAL 27 和 EVAL 44) 的情况下, 观察到类似的趋势。这三种胶凝聚合物得到的结果示于图 16 中。从图 16 中可以看出, 对于全部三种聚合物都重复了不连续的图形, 虽然在含 EVAL 27 和含 EVAL 32 的复合材料之间差异小, 但是含有 EVAL 44 的复合材料的渗透性显著更高, 特别是在孔填充的范围中。图 15 和 16 表明从孔涂覆到孔填充存在过渡。对于 EVAL 27 和 EVAL 32, 从涂覆到填充状态的转变的聚合物体积分数差不多相同, 但是对于 EVAL 44 偏移 to 更高的值。

[0372] 在其他胶凝聚合物的情况下同样观察到类似的过渡。图 6 显示对于具有 80mol% 磺化的磺化 PEEK (SPEEK) 得到的渗透性数据。该聚合物的微分比容用类似于 EVAL 所用的并且之前进行描述的方法计算, 含 SPEEK 的复合材料的渗透性示于图 17 中。SPEEK 图中涂覆部分的斜率高于 EVAL 聚合物。这反映为 SPEEK 的指数 v 值为 1.7, 而对于 EVAL 该值为 0.63-0.66。聚合物体积分数的过渡值与含 EVAL 的复合材料 (0.12-0.14) 相比, 也偏移 to 较低的值 (0.068)。这些差异可以归因于 SPEEK 由于带电荷基团 (磺酸) 的存在而具有更高的亲水性。

[0373] 因此, 表明在一些实施方案中, 形成的涂层不是致密的聚合物, 而是溶胀的或多孔的。在较低的质量增量下, 如之前提及的以不同浓度的 EVAL 和 SPEEK 胶凝聚合物, 涂层的厚度随着质量增量系统地增加, 证明可以控制涂层的厚度。上述结果也证明在一些实施方案中, 超过一定的质量增量涂层厚度并不系统地增加, 而是经历快速的不连续的变化, 其产生孔填充的复合材料。不受任何理论束缚地, 相信该不连续性的由来可能归因于低质量增量下的疏水性孔壁影响, 它在较高的质量增量下由色散力克服。

[0374] 实施例 30

[0375] 本实施例说明具有强酸官能度的不对称地填充的本发明复合材料的制造。

[0376] 采用实施例中所所述的磺化聚 (醚 - 醚 - 酮) (SPEEK)。用 N, N' - 二甲基甲酰胺作为溶剂制成 20wt% SPEEK 溶液。用聚丙烯 PP1545-4 载体制造不对称孔填充的材料。将称重过的载体元件的试样放在聚乙烯 (PE) 片上, 将 SPEEK 溶液施加到该试样上。随后用另一

PE 片覆盖试样,并使胶辊轧过该层叠物以除去过量溶液。除去覆盖该膜一侧的 PE 片,使膜的这一侧与水接触以交换溶剂并使聚合物沉淀在膜的一侧上。本实施例中所述方法与上述通用方法之间的重要差异是将膜浸没在水中以得到不对称凝胶填充的方法。所得到的复合膜用水彻底洗涤。

[0377] 所得干燥后的复合材料的质量增量是 76.2%,100kPa 下水通量是 $44.9 \pm 0.3 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 。所结合的沉淀聚合物用溴乙锭稀溶液处理,并且通过在复合材料横截面上的共焦显微术检验沉淀聚合物的分布,图 19。从图中可看出,沉淀聚合物作为大部分处于载体元件与水接触一侧的层存在。所得复合材料的盐通量和盐截留率(该复合材料的沉淀聚合物侧朝向进料溶液)(300ppm NaCl)列于表 20 中。

[0378] 表 20 有关不对称凝胶填充的 SPEEK- 复合材料的数据

[0379]

压力 (kPa)	通量 (NaCl) ($\text{kg/m}^2\text{h}$)	盐截留率 (%)
100	43.7 ± 0.3	34.5
200	85.1 ± 0.3	35.6
300	117.7 ± 0.5	38.6
400	150.9 ± 0.5	35.1
500	179.6 ± 0.6	33.3

[0380] 该不对称填充的复合材料横截面的共焦显微照片示于图 19 中。

[0381] 实施例 31

[0382] 本实施例描述通过 EVAL 与另外的带电荷聚合物共沉淀而带正电荷涂覆的复合材料的制造。

[0383] 通过 70℃ 下将 EVAL (27mol% 乙烯含量) 溶解在 N, N- 二甲基乙酰胺中过夜制成 2.5wt% 溶液。向 10g 的 2.5wt% EVAL 中,加入 1.5385g DADMAC 和 0.195g TRIM。(TRIM 用作交联剂。)向溶液中引入 1wt% IRGACURE 作为光引发剂。将微多孔的聚丙烯载体元件放在聚乙烯片上。此后将 EVAL 溶液均匀地涂布在其上。随后用另一聚乙烯片覆盖基材,并使该层叠物在一对胶辊之间通过以将聚合物溶液压入孔中并除去过量溶液。密封试样不使任何溶剂蒸发,然后在 365nm 的 UV 灯下照射 1 分钟。然后用水处理试样 30 分钟以共沉淀 EVAL 和聚合的 DADMAC,装上框,50℃ 下在烘箱中干燥 30 分钟并称重以计算质量增量。为了水通量测量将它再润湿。

[0384] 在该处理中载体元件增加了其初始重量的 $20.1 \pm 0.2\%$ 。复合材料立刻润湿(少于 30 秒)以及在 100kPa 下显示 $9,600 \pm 100 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 的水通量。

[0385] 为定量估算复合材料的电荷密度,如试验部分中所述使用带负电荷的染料酸性间胺黄。在 7ml/min 的流速下,该膜显示 21.6mg/ml 的酸性间胺黄染料结合能力。复合材料由于吸附该染料而变色为橙色。

[0386] 实施例 32

[0387] 本实施例描述通过 EVAL 与另外的带电荷聚合物共沉淀而带正电荷涂覆的复合材料的制造。

[0388] 通过 70℃ 下将 EVAL (27mol% 乙烯含量) 溶解在 N, N- 二甲基乙酰胺中过夜制成 2.5wt% 溶液。向 10g 的 2.5wt% EVAL 中, 加入 0.8g DADMAC 和 0.125g TRIM。TRIM 用作交联剂。向溶液中引入 1wt% IRGACURE 作为光引发剂。将聚合物溶液放在密封的小容器中并在 365nm 的 UV 灯下照射 45 秒。将微多孔的聚丙烯载体元件放在聚乙烯片上。此后将预先照射过的 EVAL 溶液均匀地涂布在其上。随后用另一聚乙烯片覆盖基材, 并使该层叠物在一对胶辊之间通过以将聚合物溶液压入孔中并除去过量溶液。然后, 取出试样并浸入去离子水中 30 分钟以使聚合物沉淀在多孔基材内并使未反应的化学物质扩散到复合材料外。接下来将试样装上框, 50℃ 下在烘箱中干燥 30 分钟并称重以计算质量增量, 为了水通量测量将它再润湿。

[0389] 在该处理中载体元件增加了其初始重量的 $19.5 \pm 0.2\%$ 。复合材料立刻润湿 (少于 30 秒) 以及在 100kPa 下显示 $14,800 \pm 150 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 的水通量。

[0390] 实施例 33

[0391] 本实施例描述包含改性 EVAL 的带电荷涂覆的复合材料的制造。

[0392] 通过 70℃ 下将 EVAL (27mol% 乙烯含量) 溶解在 N, N- 二甲基乙酰胺中过夜制成 5wt% 溶液。向 40g 的 5wt% EVAL 中, 加入 0.53g 丙烯醛和 1ml 浓盐酸并使反应在室温下进行 2 小时。此后, 使聚合物混合物在水中沉淀, 用水洗涤并用滤纸干燥, 然后风干 5 小时。将官能化的 EVAL 再溶解在 DMAc 中以形成 8wt% 溶液。

[0393] 为证实改性 EVAL 中双键的存在而且它可光固化, 对试样进行测试以观察在光引发剂存在下照射时它是否可交联。为测试这一点, 将 1g 8wt% 改性 EVAL 与 0.001g Irgacure 混合。将聚合物溶液放在密封的小瓶中并在 365nm 的 UV 灯下照射 5 分钟。得到透明的凝胶, 表明 EVAL 通过用丙烯醛处理而得到改性。

[0394] 将改性 EVAL 的溶液与不同的带电荷单体和光引发剂混合, 然后引入支撑基材中。情形 A, 向 2.5g 2.5wt% 官能化的 EVAL 溶液加入 0.2g 二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC)。情形 B, 向改性 EVAL 溶液中加入 0.17g 2- 丙烯酰氨基 -2- 甲基 -1- 丙烷磺酸 (AMS)。情形 C, 向改性 EVAL 溶液中加入 0.15g 丙烯酸 (AA)。情形 D, 向改性 EVAL 溶液中加入 0.17g 3(甲基丙烯酰基氨基) 丙基三甲基氯化铵 (MAPTAC)。在每一种情形下, 将 1wt% IRGACURE 作为光引发剂加入溶液中。

[0395] 将聚丙烯基材放在两个聚乙烯片之间, 在所有情形下施加上述聚合物溶液。然后使试样在一对胶辊之间通过以将溶液压入试样的孔中并除去过量溶液。将试样密封, 不使任何溶剂蒸发, 然后在 365nm 的 UV 灯下照射。1 分钟照射后, 取出试样, 并浸入去离子水中 30 分钟以使未反应的化学物质扩散到复合材料外。将复合材料试样装上框, 50℃ 下在烘箱中干燥 30 分钟并记录其重量。干燥试样在水中再润湿, 在施加的压力为 100kPa 下测量它们的通量, 如试验部分所述那样。

[0396] 在情形 A、B、C 和 D 下制成的复合材料的质量增量和通量示于表 21 中。

[0397] 表 21 带电荷涂覆的复合材料的性能

[0398]

膜	质量增量(%)	在干燥和再润湿后的水通量 (kg/m ² /h)	润湿时间(min)
A	15.5 ± 0.2	16,500 ± 200	1.0
B		17,200 ± 220	0.5
C		16,800 ± 210	1.0
D		16,900 ± 200	1.0

[0399] 实施例 34

[0400] 本实施例描述包含共价改性的 EVAL 的带电荷涂覆的复合材料的制造。

[0401] 如以上实施例 33 中所述 EVAL 用丙烯醛化学改性。将官能化的 EVAL 溶解在 DMAc 中以形成 2.5wt% 溶液。此后,将一系列不同的含带电荷基团的单体加入到 2.5g 官能化的 EVAL 的溶液中,情形 A,加入 0.2g 二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC),情形 B,加入 0.11g 2- 丙烯酰氨基 -2- 甲基 -1- 丙烷磺酸 (AMS),情形 C,加入 0.15g 丙烯酸 (AA),情形 D 加入 0.17g 3(甲基丙烯酰基氨基) 丙基三甲基氯化铵 (MAPTAC)。将 1wt% IRGACURE 作为光引发剂加入溶液中。将各个聚合物溶液放在密封的小瓶中并在 365nm 的 UV 灯下照射 45 秒。将聚丙烯基材放在两个聚乙烯片之间,施加上述预先照射的聚合物溶液。然后使试样在一对胶辊之间通过以将溶液压入试样的孔中并除去过量溶液。接下来,取出试样,浸入去离子水中 30 分钟以使聚合物溶液沉淀在微多孔基材内并使未反应的化学物质扩散出复合材料。此后,将复合材料试样装上框,50℃下在烘箱中干燥 30 分钟并记录其重量。干燥试样在水中再润湿,在施加的压力为 100kPa 下测量它们的通量,如试验部分所述那样。

[0402] 膜 A、B、C 和 D 各自制成的带正电荷的复合材料的质量增量和通量示于表 22 中。

[0403] 表 22 单层带电荷涂覆的复合材料的性能

[0404]

膜	质量增量(%)	在干燥和再润湿后的水通量 (kg/m ² /h)	润湿时间(min)
A	15.9 ± 0.2	13,500 ± 200	1.0
B		17,100 ± 120	3.0
C		17,500 ± 210	1.5
D		17,200 ± 200	1.0

[0405] 实施例 35

[0406] 本实施例说明 EVAL 与带正电荷的交联聚合物的共沉淀,该交联聚合物由 DADMAC 形成,所述共沉淀在载体元件上形成涂层,以及说明为何在没有 EVAL 的情况下没有形成涂层。

[0407] 通过 70℃ 下将聚(乙烯醇-共-乙烯)(EVAL)(27mol% 乙烯含量)溶解在 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中过夜而制成 2.5wt% 溶液。将微多孔的聚丙烯载体元件放在聚乙烯片上。向 EVAL 溶液中加入二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)以得到 2.85wt% 的浓度,连同交联剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TRIM)(相对于 DADMAC 为 10mol%)和引发剂一起。将溶液均匀地涂布在支撑膜上。随后用聚乙烯片覆盖基材,并使该层叠物在一对胶辊之间通过以将聚合物溶液压入孔中并除去过量溶液。然后在 UV 反应器中照射该填充过的基材 5 分钟,并浸入水浴中 10 分钟以使聚合物共沉淀。该膜具有实质上 22.2% 的质量增量和 22,605kg/m²h 的通量。干燥过的膜快速润湿。

[0408] 分开地,用 DMAc 中包含 2.85wt% DADMAC 和相对 DADMAC 为 10mol% 的 TRIM 及引发剂但是不含 EVAL 的单体溶液进行类似过程。在相同时间长度的照射之后,将填充后的基材浸入水中以使聚合物沉淀。所得到的没有 EVAL 的膜显示小于 2% 的质量增量以及在室温下不可润湿。100kPa 下水通量为 24,500kg/m²h,与初始的膜相同。

[0409] 该结果表明,在 EVAL 存在下交联 DADMAC 的共沉淀导致涂覆膜的形成。在没有 EVAL 时,没有形成涂层。

[0410] 对比例 1

[0411] 通过 US 5,084,173 中所述的蒸发方法制造 EVAL 涂覆的 MF 膜。通过 70℃ 下将聚(乙烯-共-乙烯醇)(EVAL)(27mol% 乙烯含量)溶解在 N,N-二甲基乙酰胺中过夜而制成 2.5wt% 溶液。然后将微多孔的聚丙烯载体元件放在聚乙烯片上并将 EVAL 溶液均匀涂布在其上。随后用另一聚乙烯片覆盖基材,并使该层叠物在一对胶辊之间通过以将聚合物溶液压入孔中并除去过量溶液。将填充后的基材装上框并在烘箱中于 60℃ 下干燥 2 小时。得到的涂覆过的膜在质量增量、水通量、临界通量和润湿性方面进行表征(表 23)。从下表中可以看出,所得到的膜不可用水润湿。实际上,为了测量经过该膜的水通量,不得不用丙酮润湿该膜。

[0412] 相反,通过在含水介质中沉淀形成的具有 EVAL 涂层的多孔膜即使在广泛干燥后也快速地用水润湿,如从表 23 中可看出的那样。对于沉淀过的膜,按照蒸发膜的上述相同过程进行,但是没有干燥,而是将填充过的基材垂直浸入水浴中 30 分钟以沉淀 EVAL。

[0413] 表 23 通过沉淀和蒸发路线得到的 EVAL 涂覆的膜的性能

[0414]

方法	质量增量 (%)	100kPa 下的水 通量 (kg/m ² h)	临界通量 (kg/m ² h)	润湿性 (秒)
A:通过沉淀路线的 EVAL 涂层	16.5±0.1	16,500±100	39.0	3.0
B:通过蒸发路线的 EVAL 涂层	16.7±0.1	16,700±100*	24.0	不可润 湿

[0415] * 对于该测量,膜用丙酮预先润湿

[0416] 临界通量测量用具有膨润土作为结垢剂的交叉流动单元进行。临界通量的值越高,膜的性能越好。

[0417] 要注意的是,该两种路线制成的膜的质量增量(结合入的 EVAL 的量)和水通量基本上相同。它们仅在润湿性和结垢倾向(临界通量)方面有差异。

[0418] 对比例 2

[0419] 本对比例比较通过沉淀或蒸发制成的中性涂覆的膜。

[0420] 通过 70℃下将聚(乙烯醇-共-乙烯)(EVAL)(27mol% 乙烯含量)溶解在 N,N-二甲基乙酰胺中过夜而制成 2.5wt% 溶液。将微多孔的聚丙烯载体元件放在聚乙烯片上。然后将 EVAL 溶液均匀涂布在其上。随后用另一聚乙烯片覆盖基材,并使该层叠物在一对胶辊之间通过以将聚合物溶液压入孔中并除去过量溶液。接下来用两种方法之一处理该填充过的基材。在一种方法中,将填充过的基材浸入水浴中 10 分钟以沉淀聚合物。此后将复合材料装上框并在室温下干燥,然后在烘箱中于 50℃下干燥 30 分钟。作为选择,从填充过的基材上除去衬里;然后将它装上框并在烘箱中于 60℃下干燥 2 小时。

[0421] 从沉淀路线得到的复合材料室温下在 5 分钟内可润湿,并显示 $15.5 \pm 0.1\%$ 的质量增量,100kPa 下 $16,500 \pm 100 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 的水通量和 $39 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 的临界通量。该复合材料的 ESEM 图像示于图 21(A) 中。

[0422] 通过蒸发路线得到的膜室温下在水中不可润湿。它具有 $16.5 \pm 0.1\%$ 的质量增量,在试样用丙酮预先润湿后 100kPa 下 $16,700 \pm 100 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 的水通量和 $24 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 的临界通量。该复合材料的 ESEM 图像示于图 21(B) 中。从图 21(A) 和 21(B) 可看出,由沉淀和蒸发路线制成的涂覆膜具有相似的形态学上的多孔结构作为基础的基材膜,表明涂层存在。

[0423] 用 X-射线光电子能谱法(XPS),也称作化学分析用电子能谱法(ESCA),进行所述膜的表面化学分析。这是可以提供试样表面最外面 30-100Å 的元素组成和化学键信息的表面传感技术。在 Kratos Axis Ultra 上得到 ESCA 谱。这些分析的结果示于表 24 中。表 24 也提供对包含 5wt% EVAL 的复合材料进行的类似测量。

[0424] 表 24 EVAL 膜表面的 ESCA 分析

[0425]

方法	氧含量, %		碳含量, %	
	质地化侧*	平坦侧	质地化侧	平坦侧
通过沉淀路线的 2.5wt% EVAL 涂层	13	11	87	89
通过蒸发路线的 2.5wt% EVAL 涂层	5.3	3.9	95	96
通过沉淀路线的 5.0wt% EVAL 涂层	17	17	83	83
通过蒸发路线的 5.0wt% EVAL 涂层	9.6	6.9	90	93

[0426] * 基材具有两面：质地化 (flexured) 侧和平坦侧

[0427] 表 24 中的结果表明，EVAL 膜表面上的氧含量取决于形成该膜的方法。通过本发明的沉淀路线得到的膜，与蒸发路线制成的膜相比，显示出明显更高的氧含量。不希望受理论束缚地，相信由沉淀所制得膜的提高的氧含量使这些膜可即刻润湿，而通过蒸发路线制成的膜不可润湿。两种不同类型的膜在膨润土悬浮液的交叉流动微滤中的临界通量也相当不同，与蒸发膜 24kg/m²h 的临界通量相比，通过沉淀制成的膜具有 39kg/m²h 的高得多的临界通量（膨润土）。

[0428] 对比例 3

[0429] 本对比例显示基材的性质对通过沉淀或蒸发路线形成的涂覆膜性能的影响。

[0430] 如以上对比例 2 中所述那样制备膜。作为基材，使用 PP、PTFE、PE954-8B 和 PE 690-6A。使用乙烯含量 27mol% 的 EVAL 试样。通过 70℃ 下将 EVAL 溶解在 N, N- 二甲基乙酰胺中过夜而制成 2.5wt% 溶液。

[0431] 将得到的膜测试润湿性、质量增量和 100kPa 下的水通量。试验数据列于表 25 中。从表中数据可以看出，溶剂蒸发方法仅在采用很高的 EVAL 载入量的一种情况下有效。该情况可以归因于高质量增量的影响。EVAL 沉淀路线在每一种情况下都得到具有优异润湿性能的多孔材料。

[0432] 表 25 基材性质对通过蒸发路线得到的复合材料性能的影响

[0433]

基材	方法	质量增量 (%)	100kPa 下的水通量 (kg/m ² h)	室温下的润湿性 (min)
PP	蒸发	15.5 ± 0.1	17,700 ± 100	不可润湿
	沉淀	17.5 ± 0.1	16,500 ± 100	即刻
PTFE	蒸发	11.2 ± 0.1	740 ± 10	35
	沉淀	16.4 ± 0.2	1,540 ± 20	0.2
PE954-8B	蒸发	58.5 ± 0.5	110 ± 5	即刻
	沉淀	62.9 ± 0.1	850 ± 10	即刻
PE690-6A	蒸发	14.3 ± 0.1	22,000 ± 200	不可润湿
	沉淀	13.9 ± 0.1	15,800 ± 120	0.15

[0434] 对比例 4

[0435] 本例描述 EVAL 溶液浓度对通过沉淀或蒸发路线得到的涂覆复合材料性能的影响。

[0436] 如对比例 1 中所述通过蒸发和沉淀路线制造复合材料。使用乙烯含量 27mol% 的 EVAL。通过 70℃ 下将 EVAL 溶解在 N,N- 二甲基乙酰胺中过夜而制成 2.0wt% -20.0wt% 的不同浓度溶液。

[0437] 将得到的复合材料测试润湿性、质量增量和 100kPa 下的水通量。试验数据列于表 26 中。

[0438] 表 26 EVAL 溶液浓度对通过沉淀路线制成的复合材料性能的影响

[0439]

EVAL 浓度 (%)	路线	质量增量 (%)	水通量 (kg/m ² h)	润湿性 (25℃) (sec)
2.0	沉淀	11	24,600±200	15
	蒸发	13	22,400±200	不可润湿
2.5	沉淀	18	23,600±150	3
	蒸发	19	22,200±200	不可润湿
5.0	沉淀	36	16,700±130	1
	蒸发	29	22,700±200	不可润湿
7.5	沉淀	50	10,600±100	1
	蒸发	50	20,900±200	不可润湿
10	沉淀	70	6,400±50	1
	蒸发	71	17,700±150	3600
12.5	沉淀	139	2,730±30	1
	蒸发	124	7,300±60	1200
15	沉淀	160	900±10	1
	蒸发	164	5,800±50	900
20	沉淀	229	8±0.1	1
	蒸发*	431	0.12±0.1	—

[0440] * 该膜是透明的。没有光散射以及低的通量表明该膜具有连续的凝胶填充特性。

[0441] 从这些数据中可以看出,用沉淀路线制成的膜更为亲水以及在浸入水中时容易润湿。

[0442] 本说明书中引用的所有出版物、专利和专利申请通过引用并入文本,就仿佛各个单独的出版物、专利或专利申请明确和独立地表示通过引用并入。任何出版物的引用是为了其在申请日之前的公开内容,以及不应当解释为承认本发明依靠在先发明没有资格先于上述出版物。

[0443] 虽然前述发明为了清楚理解已经借助于说明和实例略为详细地进行了描述,但是在本发明的教导下,对本领域技术人员容易明白的是,在不脱离所附权利要求的精神或范围的情况下,可以作出某些改变和改进。

[0444] 必须注意的是用在本说明书和所附权利要求中时,单数形式“a”、“an”和“the”包括复数含义,除非上下文另作明确规定。除了另作限定以外,本文所用的全部技术和科学术语都具有与本发明所属的技术中普通技术人员通常所理解的不同含义。

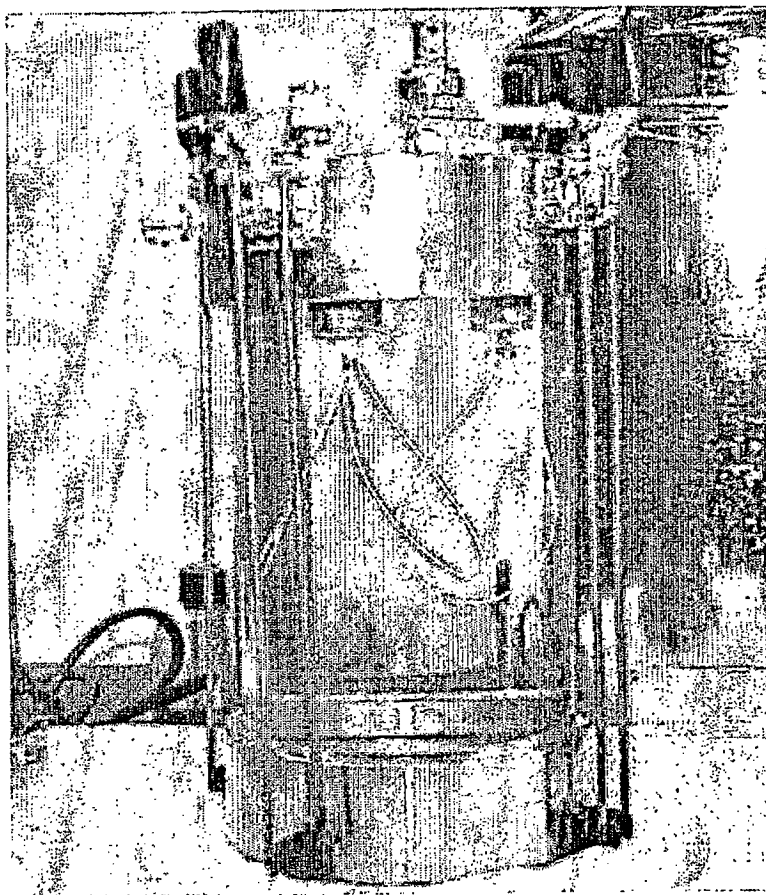


图 1



图 2

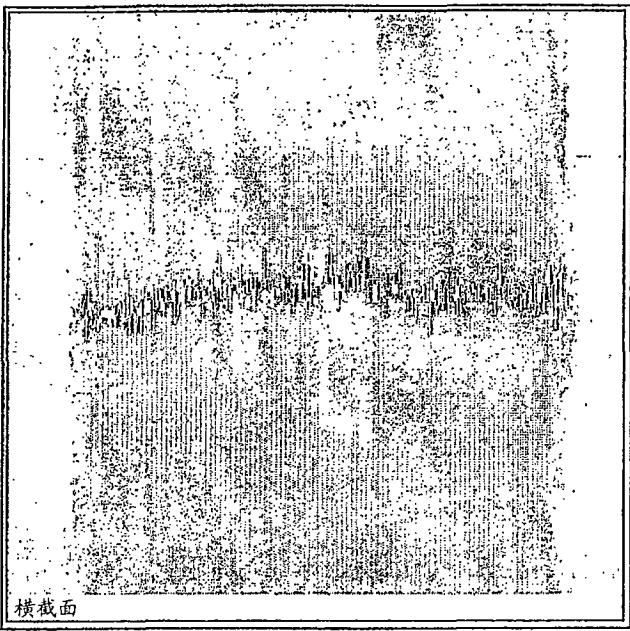


图 3

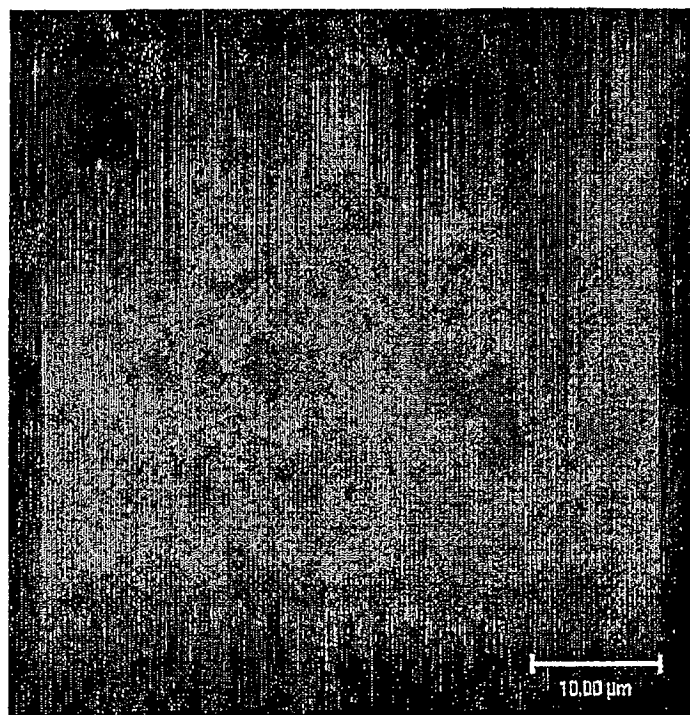


图 4

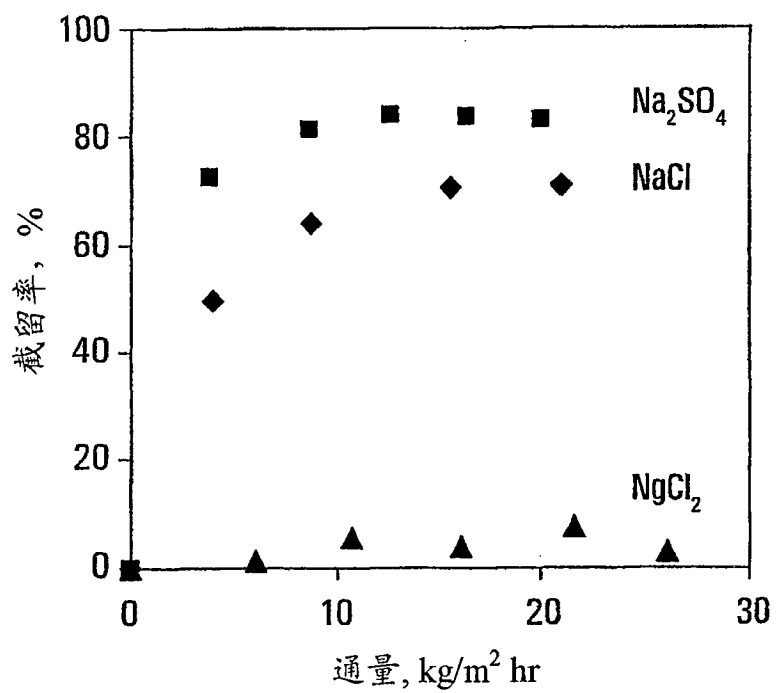


图 5

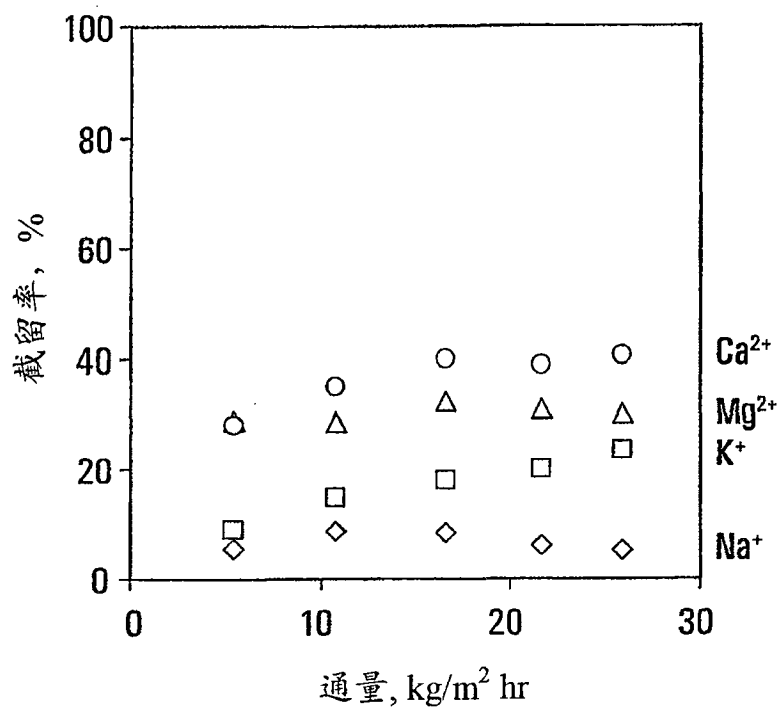


图 6A

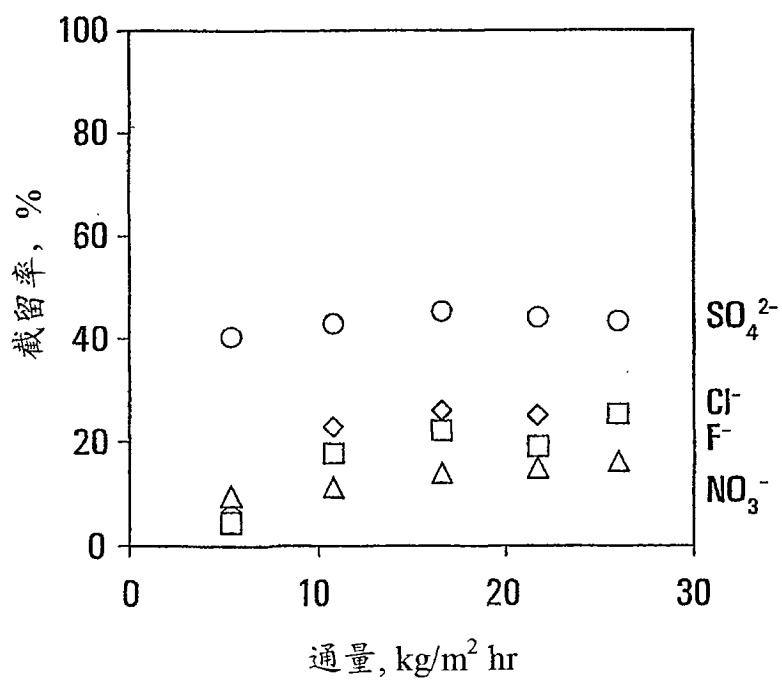


图 6B

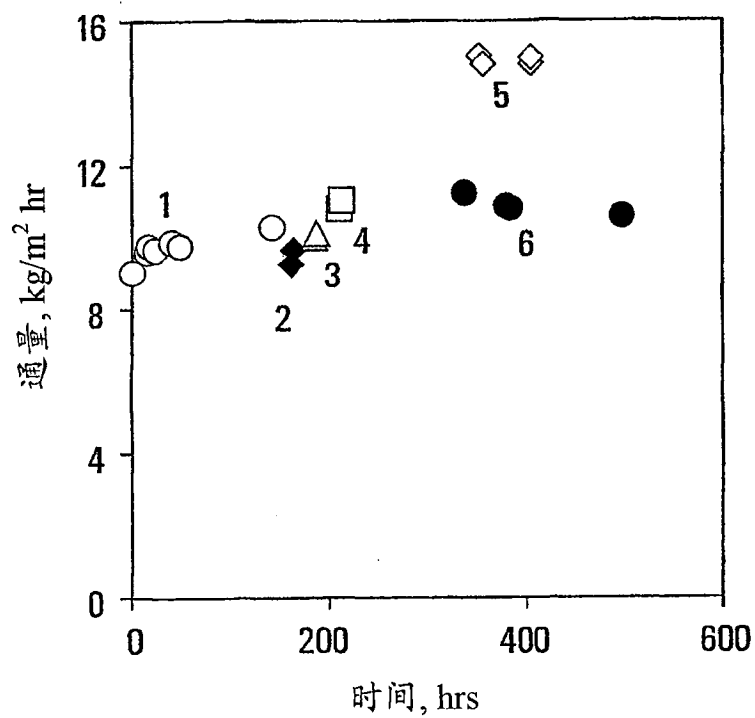


图 7

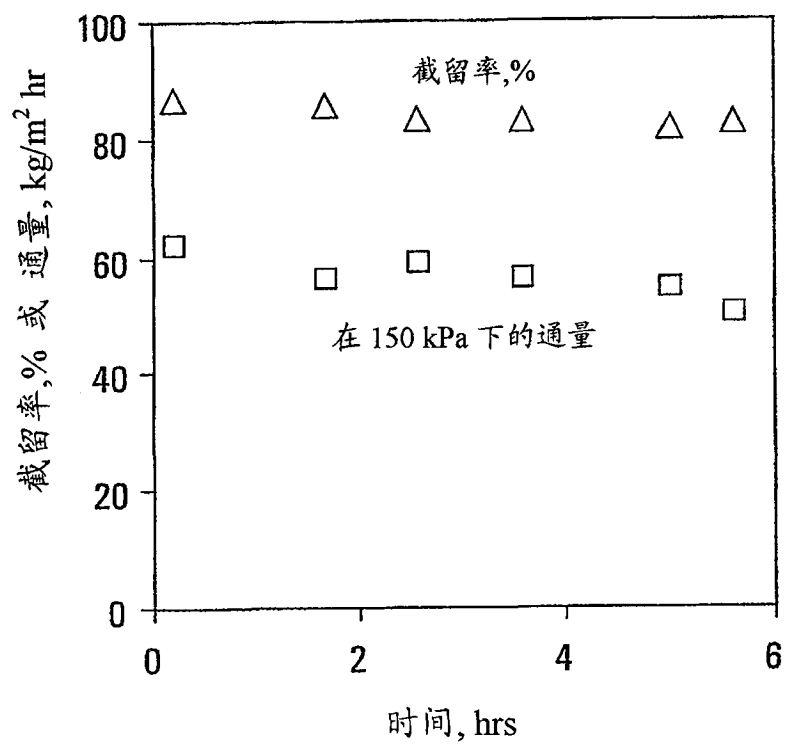


图 8

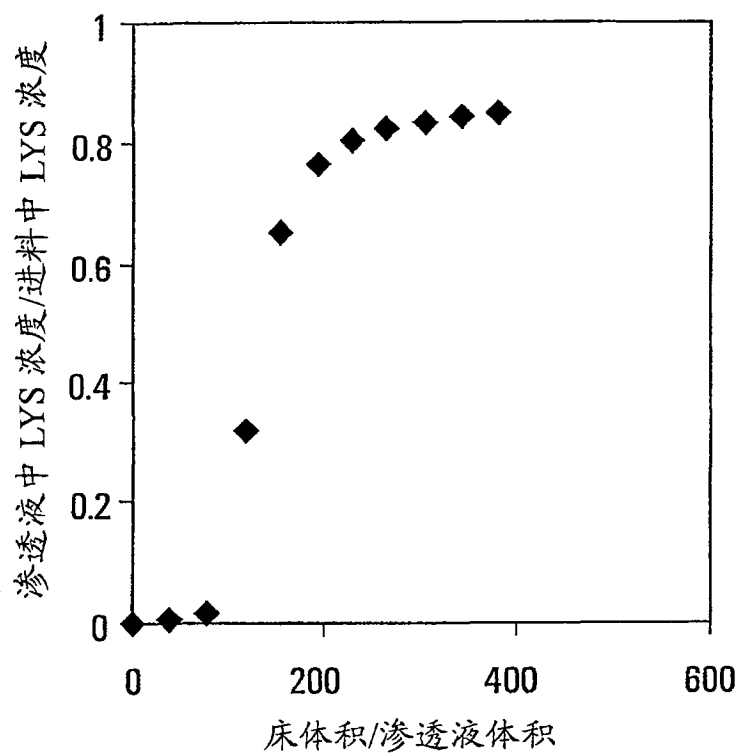


图 9

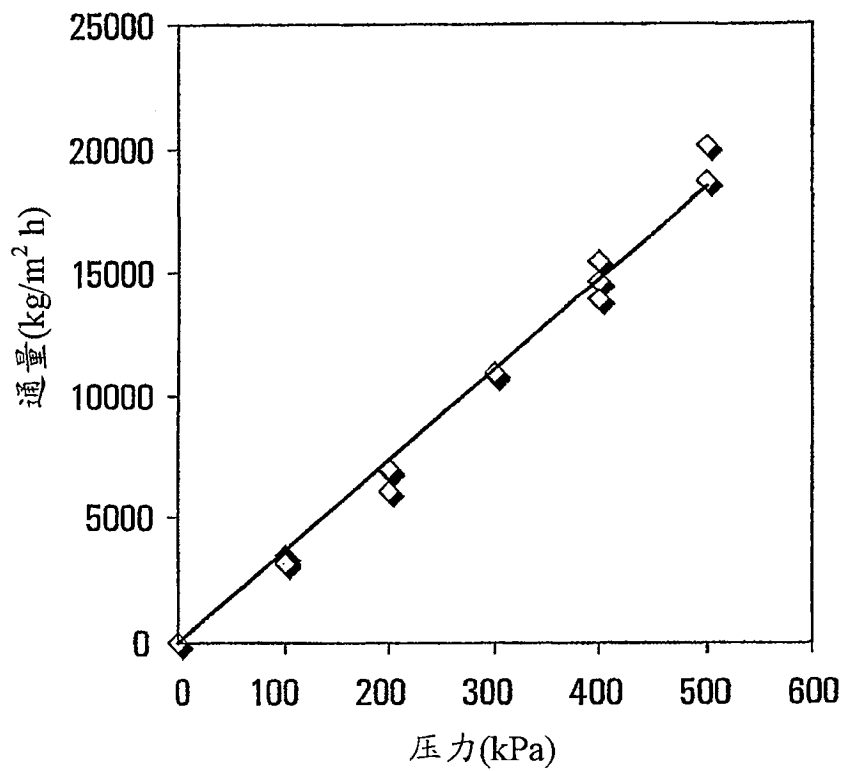


图 10

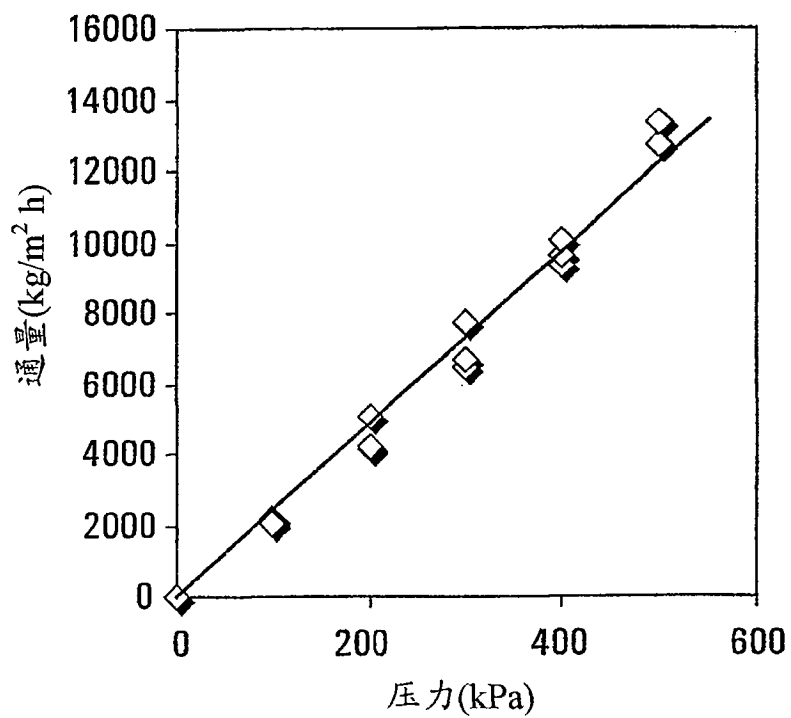


图 11

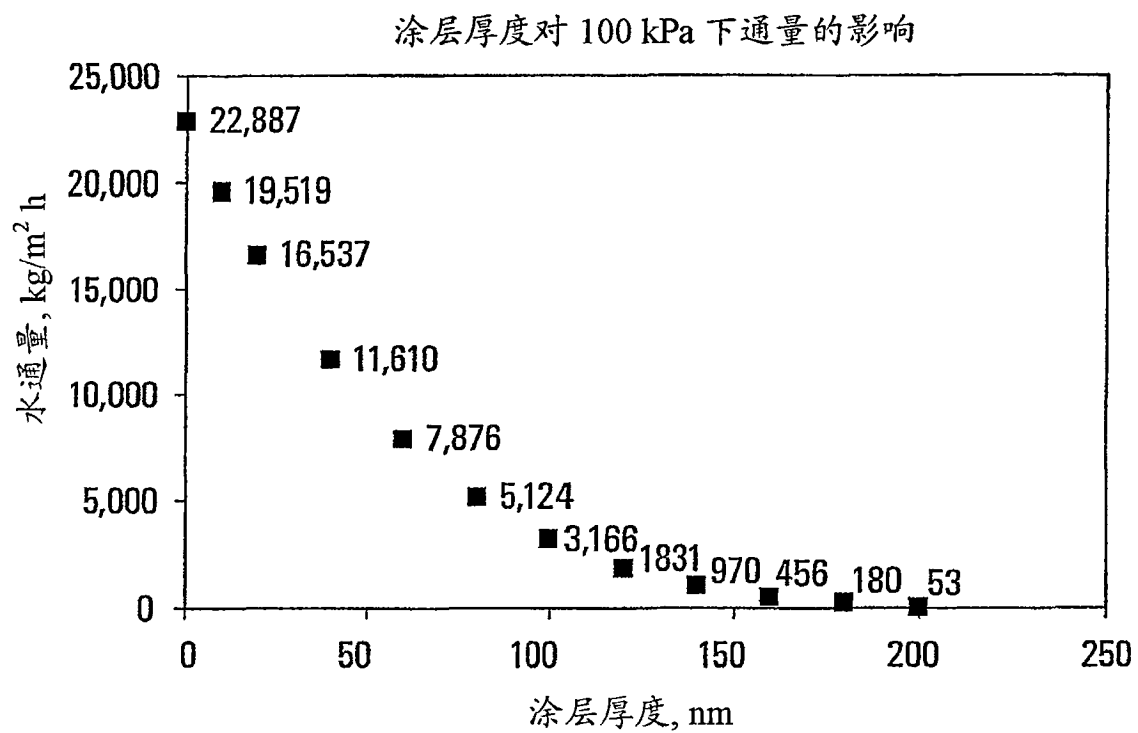


图 12

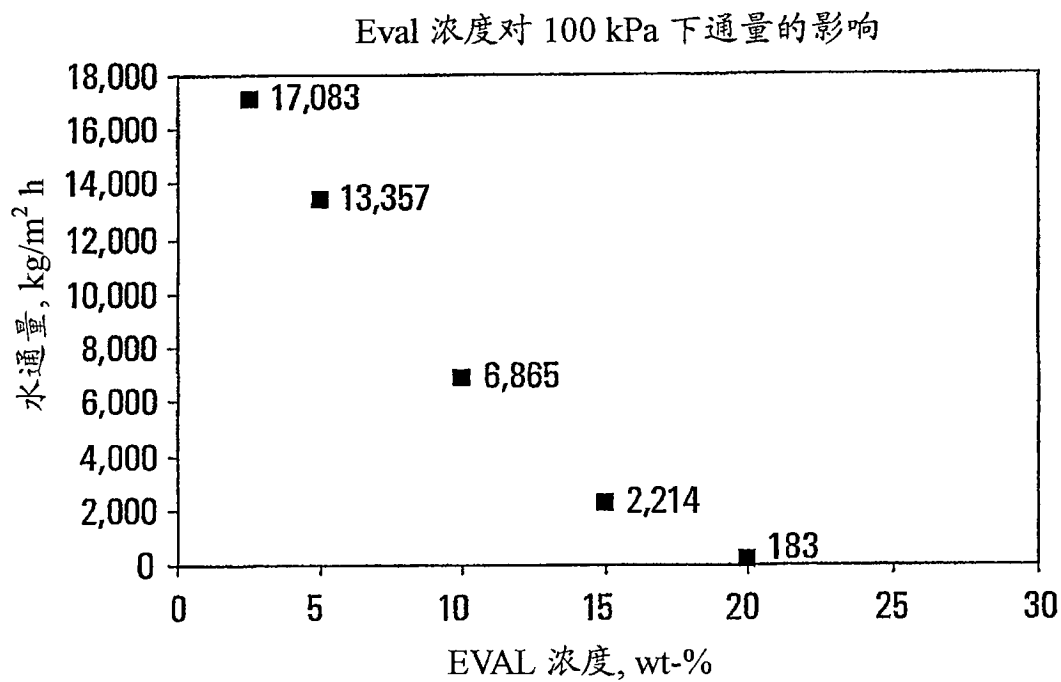


图 13

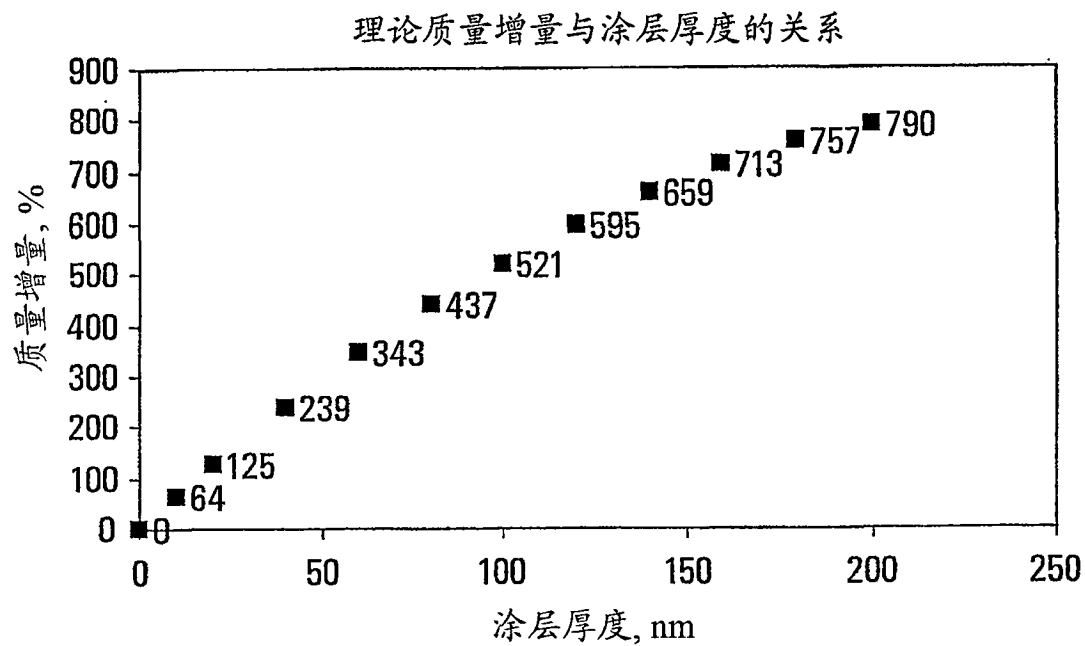


图 14

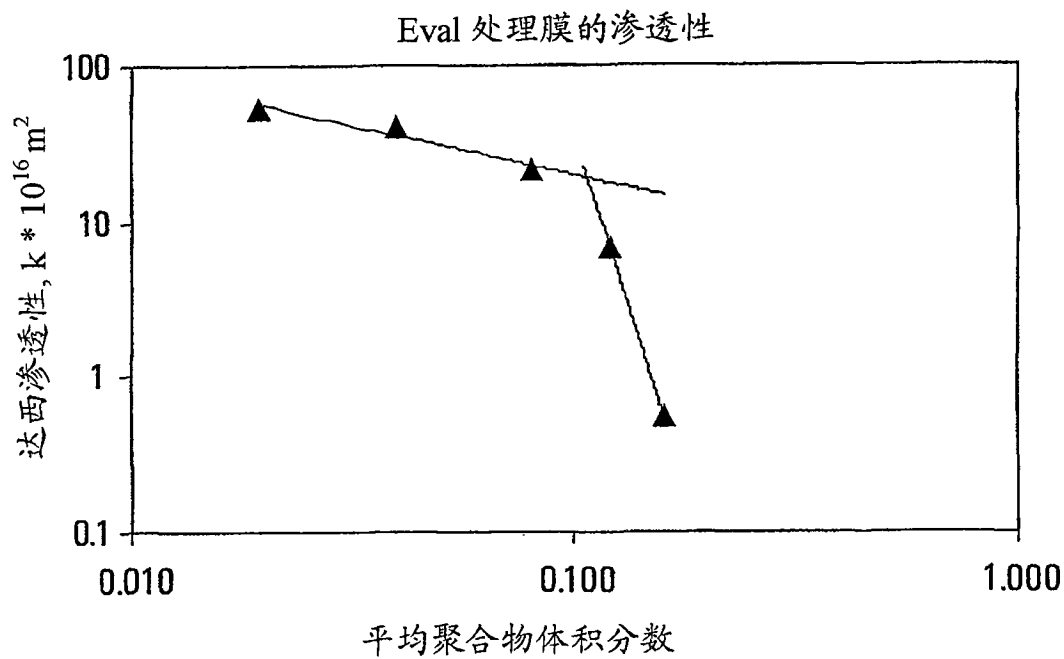


图 15

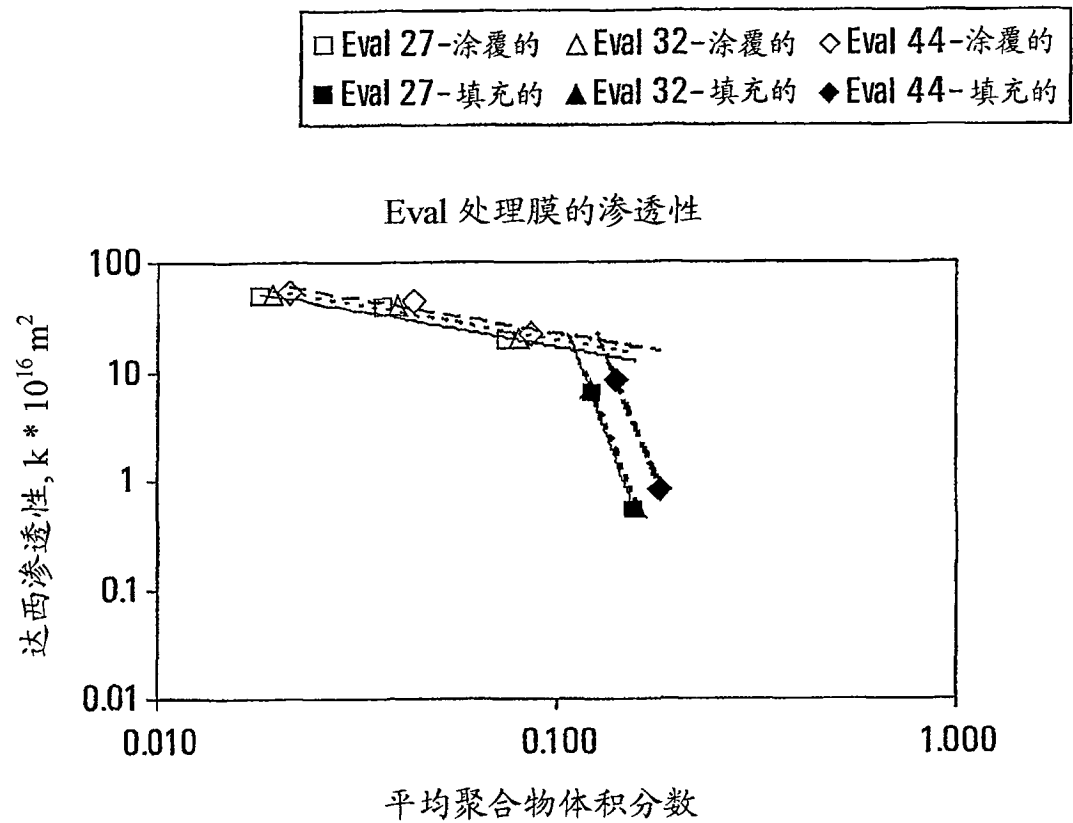


图 16

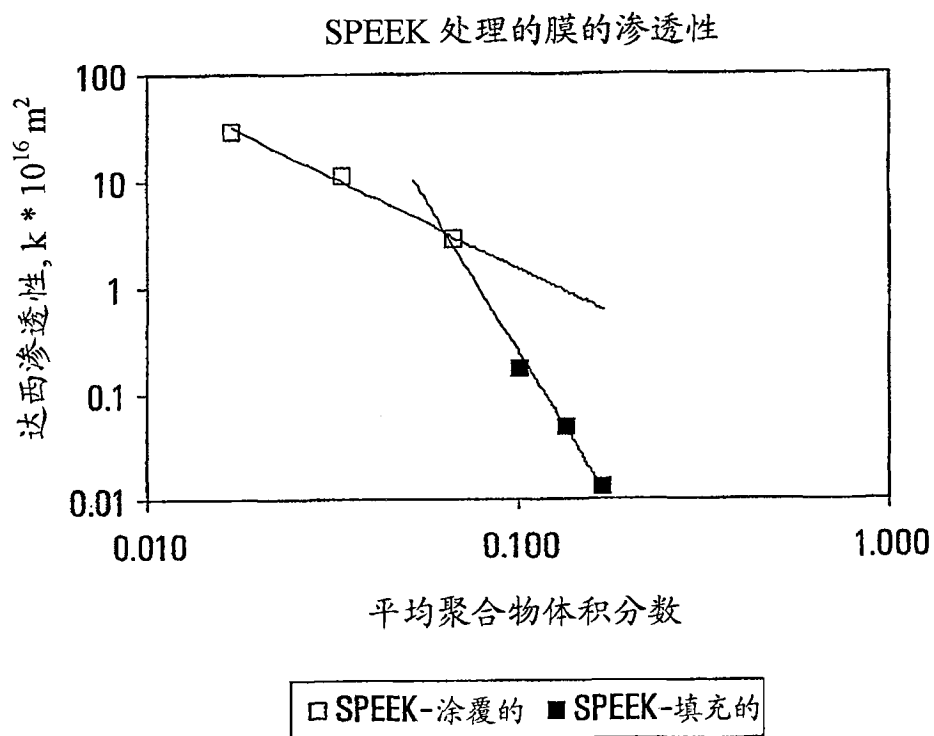


图 17

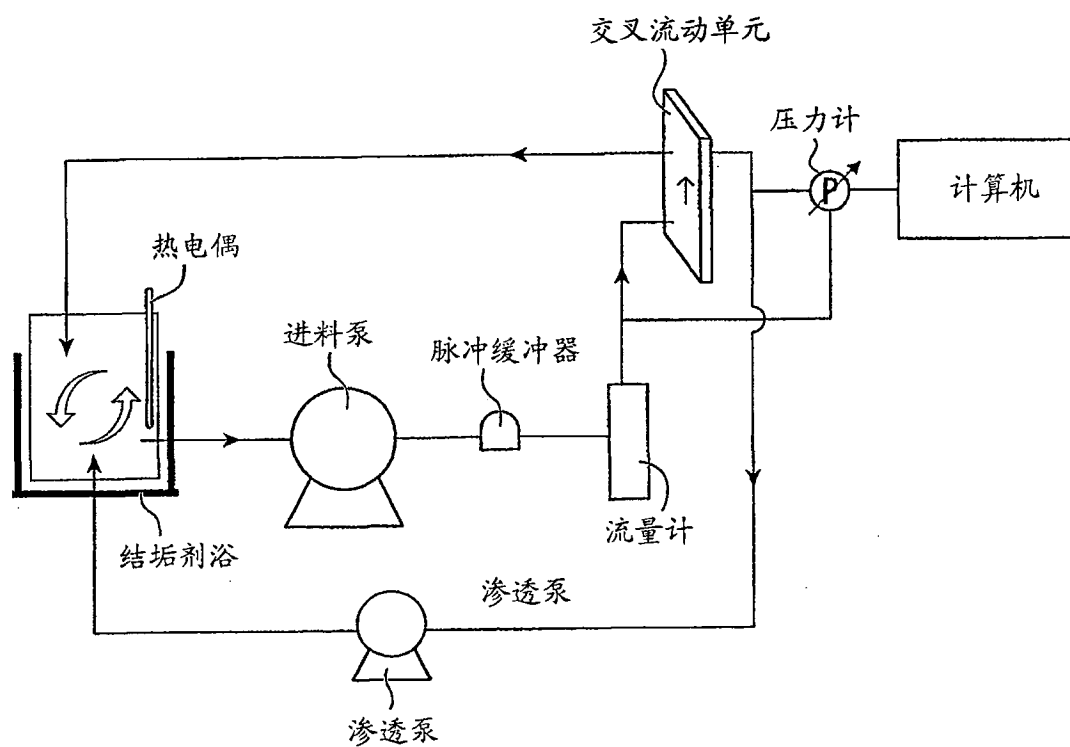


图 18

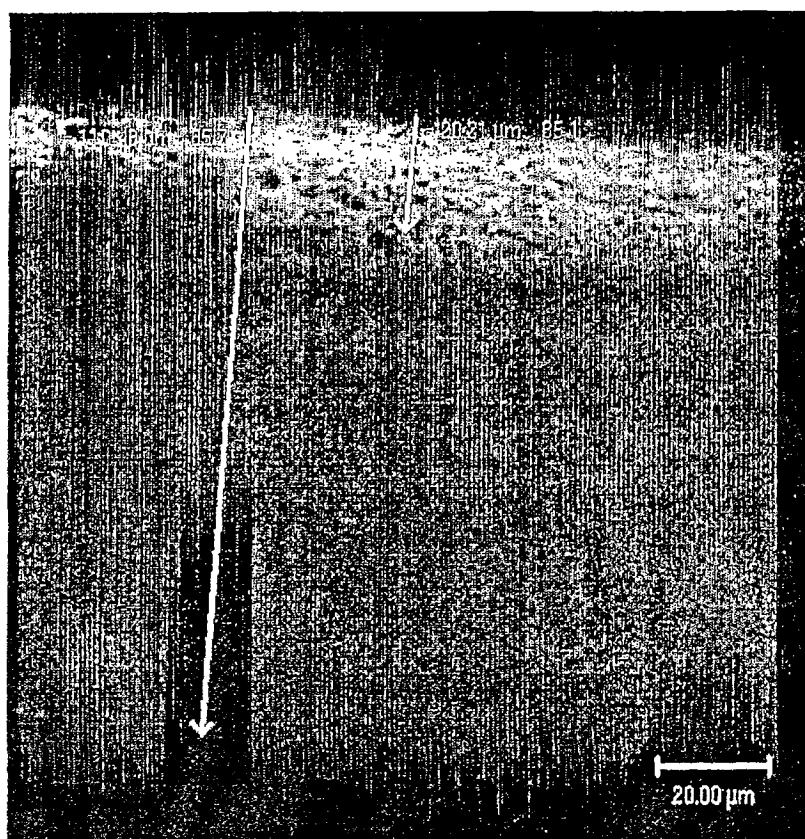


图 19

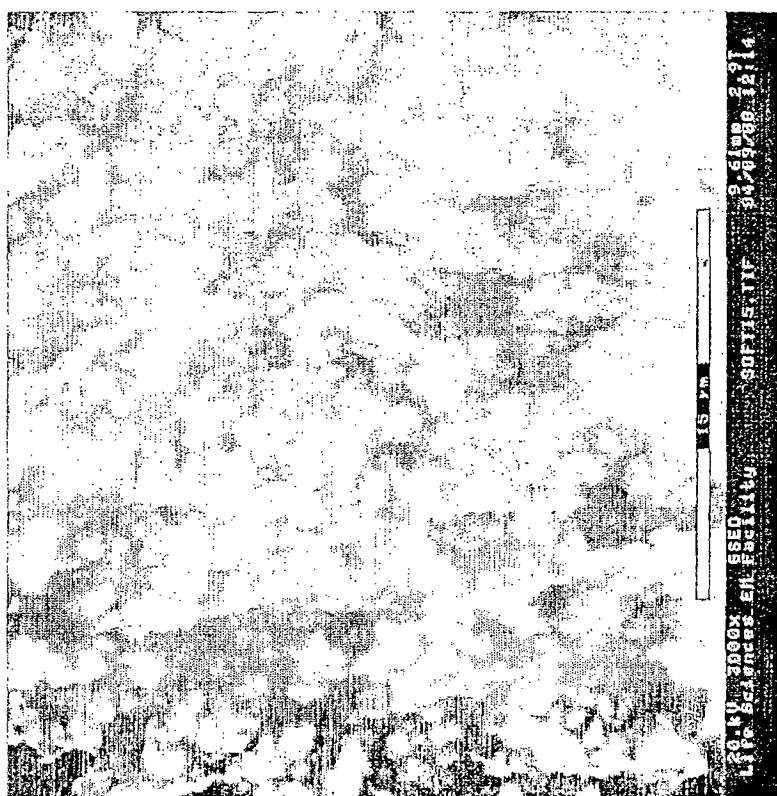


图 20A

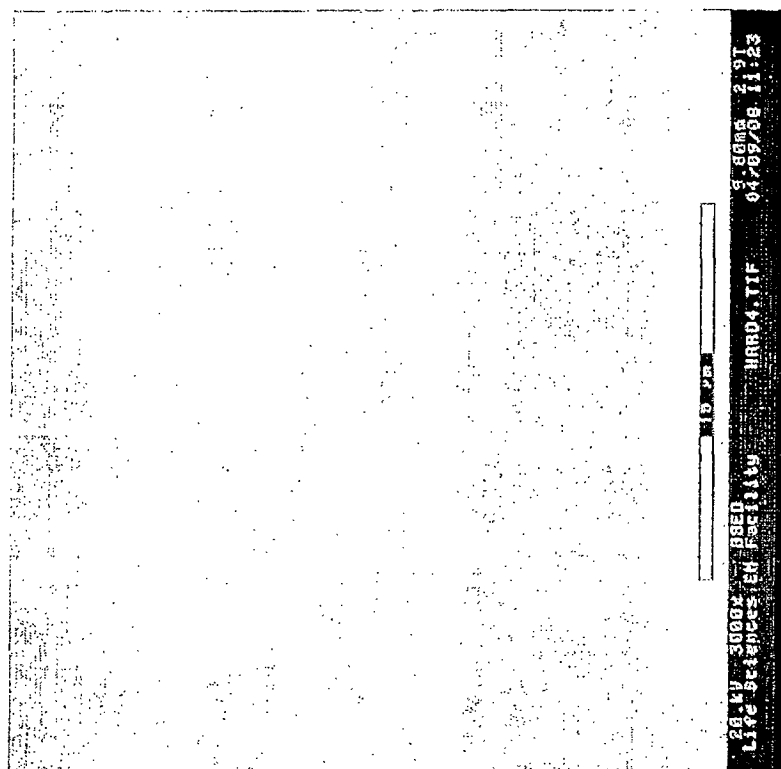


图 20B

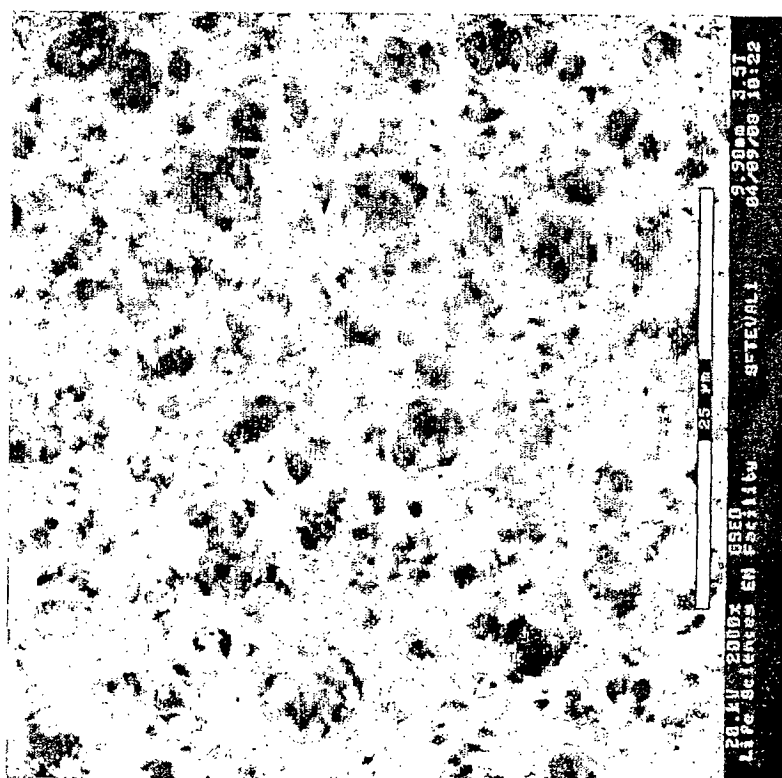


图 21A

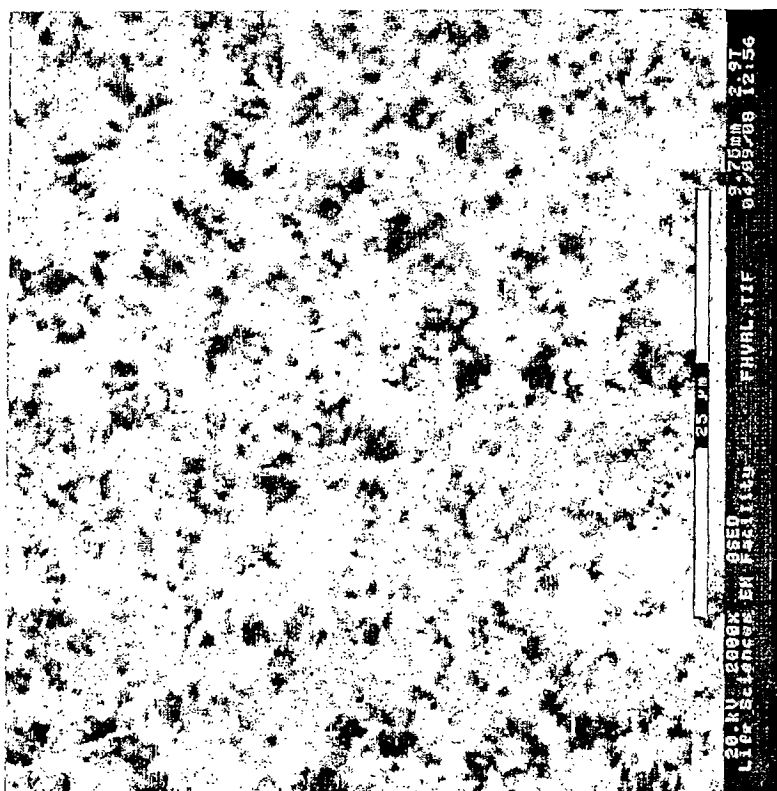


图 21B