

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01820552.6

[51] Int. Cl.

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 71/26 (2006.01)

B01D 71/32 (2006.01)

B01D 71/34 (2006.01)

B01D 71/36 (2006.01)

B01D 71/82 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100518911C

[22] 申请日 2001.11.9 [21] 申请号 01820552.6

[30] 优先权

[32] 2000.11.13 [33] AU [31] PR1434

[86] 国际申请 PCT/AU2001/001450 2001.11.9

[87] 国际公布 WO2002/038256 英 2002.5.16

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.13

[73] 专利权人 西门子水技术公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 H - J · 穆勒

[56] 参考文献

US4707266A 1987.11.17

EP0463627A 1991.6.28

US5531900A 1996.7.2

JP63 -97634A 1988.4.28

WO9959707A 1999.11.25

CN1151713A 1997.6.11

US6024872A 2000.2.15

US4353802A 1982.10.12

EP0911073A 1998.10.5

审查员 马彩霞

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 陈季壮

权利要求书 5 页 说明书 20 页 附图 1 页

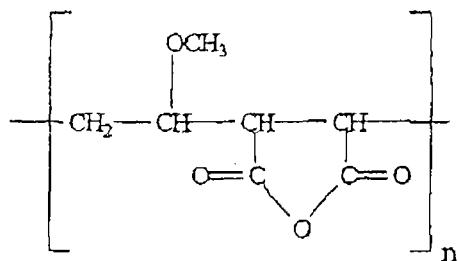
[54] 发明名称

改性膜

[57] 摘要

一种多孔聚合物膜，它是由聚合物膜形成材料如 PVDF 或聚砜，和聚合物反应性改性剂的共混物形成的，所述聚合物反应性改性剂适合于改性多孔聚合物膜的表面活性。反应性改性剂优选直链聚合物酸酐如聚(烷基乙烯基醚/马来酸酐)。表面化学改性包括膜的亲水/疏水平衡改性或通过水解，接着与多胺反应，形成交联的聚酰胺层。这种改性膜可用作反相渗透膜。

1. 一种多孔聚合物膜，它是由聚合物膜形成材料和作为反应性改性剂的酸酐的共混物形成的，所述作为反应性改性剂的酸酐能与多孔聚合物膜形成材料互溶并且在反应性改性剂结构中具有反应性酸酐位置，从而使由反应性改性剂改性的多孔聚合物膜具有反应性表面酸或酸酐位置。
2. 权利要求 1 的多孔聚合物膜，其中聚合物膜形成材料是 PVDF。
3. 权利要求 1 的多孔聚合物膜，其中聚合物膜形成材料是聚砜。
4. 权利要求 3 的多孔聚合物膜，其中聚合物膜形成材料选自聚醚砜、聚芳基砜、聚烷基砜和聚芳烷基砜。
5. 权利要求 3 的多孔聚合物膜，其中聚砜是聚苯砜。
6. 权利要求 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂改良膜表面与化学物质间的反应性。
7. 权利要求 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂改良膜的亲水/疏水平衡。
8. 权利要求 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂改良膜的表面电荷。
9. 权利要求 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂是直链聚合物酸酐。
10. 权利要求 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂是马来酸酐共聚物。
11. 权利要求 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂是聚(烷基乙烯基醚/马来酸酐)。
12. 权利要求 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂是：



13. 权利要求 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂是分子量为  $5 \times 10^4 - 5 \times 10^7$  的聚(甲基乙烯基醚/马来酸酐)。

14. 权利要求 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂是分子量为  $8.72 \times 10^5 - 1.25 \times 10^6$  的聚(甲基乙烯基醚/马来酸酐)。

15. 权利要求 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂是分子量为  $2.13 \times 10^5 - 1.89 \times 10^6$  的聚(甲基乙烯基醚/马来酸酐)。

16. 权利要求 1 的多孔聚合物膜，其中所述表面酸酐以反应的形式存在。

17. 权利要求 16 的多孔聚合物膜，其中所述表面酸酐与胺反应，形成酰胺键。

18. 权利要求 17 的多孔聚合物膜，其中所述表面酸酐与多胺反应，形成交联的聚酰胺层。

19. 权利要求 18 的多孔聚合物膜，其中所述胺选自四亚乙基五胺或三(羟甲基)胺基甲烷。

20. 权利要求 16 的多孔聚合物膜，其中所述表面活性酸酐与醇反应，形成酯键。

21. 权利要求 20 的多孔聚合物膜，其中所述表面活性酸酐与丁醇反应。

22. 权利要求 16 的多孔聚合物膜，其中所述表面活性酸酐与多元醇反应，形成交联的聚酯层。

23. 权利要求 22 的多孔聚合物膜，其中所述多元醇是聚乙二醇。

24. 权利要求 16 的多孔聚合物膜，其中所述表面活性酸酐与硫酸

反应。

25. 权利要求 16 的多孔聚合物膜，其中所述表面活性酸酐与碳酸钙反应。

26. 权利要求 1 的多孔聚合物膜，其中在膜的表面上带有负电荷。

27. 权利要求 1 的多孔聚合物膜，其中膜是中空纤维。

28. 权利要求 1 的多孔聚合物膜，其中膜是平片膜。

29. 一种制备权利要求 1 的多孔聚合物膜的方法，其中作为反应性改性剂的酸酐通过掺入到聚合物膜形成材料内而掺混在表面活性的多孔聚合物膜中。

30. 权利要求 29 的方法，其中在膜形成之前或之中，使聚合物膜形成材料与反应性改性剂掺混。

31. 权利要求 29 或 30 的方法，其中在膜流延之前将反应性改性剂加入到聚合物膜形成材料中。

32. 权利要求 29 或 30 的方法，其中以未反应的形式加入反应性改性剂。

33. 权利要求 29 或 30 的方法，其中以反应的形式加入反应性改性剂。

34. 权利要求 29 或 30 的方法，其中掺入到聚合物多孔膜内的反应性改性剂在掺入到膜内之后紧跟着进行化学改性。

35. 权利要求 34 的方法，其中化学改性是水解，使得膜亲水。

36. 权利要求 34 的方法，其中化学改性是交联。

37. 权利要求 34 的方法，其中化学改性是用一种或更多种四亚乙基五胺、三(羟甲基)氨基甲烷、硫酸、聚乙二醇、碳酸钙处理。

38. 权利要求 34 的方法，其中化学改性是用交联胺处理，形成酰胺键。

39. 权利要求 38 的方法，其中选择适于反相渗透用的掺入程度和交联程度，来构造膜。

40. 权利要求 29 或 30 的方法，其中在膜形成之前或之中，将反应性改性剂掺入到聚合物膜形成材料内，其用量使得表面活性的多孔

聚合物膜的结合前体是单相混合物。

41. 权利要求 29 或 30 的方法，其中多孔聚合物膜形成中空的纤维膜。

42. 权利要求 29 或 30 的方法，其中多孔聚合物膜形成平片膜。

43. 权利要求 29 或 30 的方法，其中多孔聚合物膜由包括下述重量的纺丝液形成：PVDF 17%；LiCl 3.5%；聚乙烯基吡咯烷酮/醋酸乙烯酯共聚物 2.7%；聚(甲基乙烯基醚/马来酸酐) 3.1% 和 N-甲基吡咯烷酮 73.7%。

44. 权利要求 29 或 30 的方法，其中多孔聚合物膜由包括下述的纺丝液形成：PVDF 16.8%；聚(甲基乙烯基醚/马来酸酐) 3.4%；LiCl 3.8% 和 N-甲基吡咯烷酮 76%。

45. 权利要求 29 或 30 的方法，其中使纺丝液在约 50℃ 下混合过夜。

46. 权利要求 29 或 30 的方法，其中通过 DIPS 方法，在由 PEG-200 45%；水 45% 和 NMP10% 组成的沉淀浴中形成纺丝液。

47. 权利要求 29 或 30 的方法，其中通过 DIPS 方法，在由水组成的沉淀浴中形成纺丝液。

48. 一种使多孔聚合物膜的表面改性的方法，其包括：

- i) 使作为反应性改性剂的酸酐与聚合物膜形成材料掺混和
- ii) 形成权利要求 1 改性的多孔聚合物膜。

49. 权利要求 48 的方法，其中包括使至少一种反应性改性剂的表面部分水解的步骤。

50. 权利要求 48 或 49 的方法，其中包括在钠缓冲液存在下，使至少一种反应性改性剂的表面部分水解的步骤。

51. 权利要求 50 的方法，其中仅仅部分水解反应性改性剂的表面部分。

52. 权利要求 48 的方法，其中包括首先使至少一种反应性改性剂的表面部分至少部分水解，接着随后使所得水解基团与多官能胺反应的步骤。

---

53. 权利要求 52 的方法，其中多官能胺反应，使所得水解基团交联。

## 改性膜

### 技术领域

本发明涉及通过加入化学改性剂而赋予改性物理性能的多孔膜。

### 背景技术

合成膜用于包括脱盐、气体分离、过滤和渗析在内的各种领域。

膜的性能随膜的形态即诸如对称、孔的形状和孔的尺寸之类的性能和形成膜所使用的聚合物材料的变化而变化。

不同的膜可用于包括微滤、超滤和反相渗透在内的具体分离工艺。微滤和超滤是压力驱动法和因膜能保留或透过的颗粒或分子的大小相区分。微滤可除去微米和亚微米范围内的非常细的胶态颗粒。作为通用规则，微滤可过滤细到 0.1 微米的颗粒，而超滤可使小至 0.01 微米的颗粒透过。反相渗透在甚至更小的标度上操作。

随着待分离的颗粒大小增加，进行分离所要求的压力和膜的密度也要求增加。

当要求大的通量时，需要大的表面积。一种使过滤装置更致密的已知技术是形成中空的多孔纤维形状的膜。可制造具有极大表面积/单位体积的这种纤维的模块。

微孔合成膜尤其适于在中空纤维中使用，和它们是通过转相而产生的。在该方法中，将聚合物溶解在适当的溶剂中和得到合适的溶液粘度。然后将聚合物溶液流延成薄膜或中空纤维，接着浸渍在沉淀浴如水中。这引起均相的聚合物溶液分离成固体聚合物和液体溶剂相。沉淀的聚合物形成多孔结构体，该结构体含有均匀孔径的网络。影响膜结构和性能的生产参数包括聚合物浓度、沉淀介质和温度以及聚合物溶液中的溶剂和非-溶剂量。可变化这些参数，以便产生具有大范围孔径大小(从小于 0.1 到 20 微米)的微孔膜，以及改变化学、热和机械性能。

微孔转相膜尤其非常适于除去病毒和细菌的应用上。在所有类型的膜当中，中空纤维含有最大的膜面积/单位体积。

可使用不同技术以诱发相分离和制备聚合物膜。溶解在溶剂中的聚合物在冷却时可固化，这称为液-固相分离。可通过或者温度变化或者通过溶液浓度的变化诱发相分离。这两种方法称为热诱发的相分离(TIPS)和扩散诱发的相分离(DIPS)。需要固定通过相分离诱发的形态并进而需要实现聚合物相的固化。在 TIPS 方法中，这通常通过将温度降低到低于聚合物的玻璃化转变温度或熔点而实现。DIPS 方法使用通过溶剂和非-溶剂的扩散引起的浓度变化，来诱发相分离。关于这一技术，使用间歇法生产中空的纤维膜。DIPS 方法具有的优点是可容易地形成不对称膜。另外，可在室温下进行中空纤维的纺丝，而另一方法 - 热诱发的相分离(TIPS)要求高得多的温度。由于 DIPS 使用非-溶剂和溶剂的扩散，因此通过变化非-溶剂浴和聚合物溶液的浓度，可相对容易控制发生膜形成时的速率。然而，其缺点是在膜内可产生手指状突出(intrusion)形式的大孔隙。它们降低膜的机械强度，但通过选择溶液的适当组成可避免这些缺点。

按照下述方式制备平片膜。使由聚合物和溶剂组成的聚合物溶液与非-溶剂接触。溶剂向外扩散到凝固浴内和非-溶剂扩散到流延薄膜内。在给定的时间段之后，进行非-溶剂和溶剂的交换，使得溶液在热力学上变得不稳定和发生分层。最后获得具有不对称或对称结构的平片。

疏水表面定义为“憎水”和亲水表面定义为“亲水”。制造多孔膜的许多聚合物是疏水的。通过采用足够的压力，可使水受力通过疏水膜，但所需的压力很高(150-300psi)，和在这一压力下可能会损坏膜和通常变得不可均匀润湿膜。

疏水多孔膜的特征在于其优良的耐化学性、生物相容性、机械强度和分离性能。因此，在水过滤的应用中，需要使这种疏水膜亲水化，以便水可渗透通过膜。许多亲水材料不适于要求机械强度和热稳定性的 MF 和 UF 膜，因为水分子起增塑剂作用。

目前，聚(四氟乙烯)(PTFE)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚偏 1,1-二氟乙烯(PVDF)是最通用的和可获得的疏水膜材料。聚偏 1,1-二氟乙烯(PVDF)是含有结晶相和无定形相的半晶聚合物。结晶相提供良好的热稳定性，而无定形相具有朝向膜的柔软度。PVDF 显示出膜领域用的许多所需特征，其中包括耐热性、耐化学性(对许多腐蚀化学品，其中包括氯)和耐候性(UV)。

聚合物表面的改性可潜在地保持聚合物所需的膨胀性，但可提供新的不同界面性能。由亲水聚合物制造的膜通常比疏水膜不易结垢。在一些情况下，更耐化学性的聚合物的表面改性使得它们不易结垢。存在许多聚合物表面改性用的技术。这一化学的最常见实例是引入单一类型的官能团或官能团的混合物的反应。

一般地，聚合物表面亲水化的所有技术牵涉极性基团的表面量的增加。从微观角度考虑，表面亲水化的基础是使水合作用和氢键相互作用最大化。所有种类的含氧、氮或硫的有机官能团可与水更有效地相互反应，与常见的碳基重复单元相比。存在各种方法使膜暂时地润湿。使多孔疏水膜亲水化的一种方法是使醇通过膜的孔径，然后用水替代醇。也已使用表面活性剂和采用用甘油涂布的后处理。这是解决该问题的合适方案，只要水保留在孔径内。然而，若水全部或部分地从孔径中除去，和用空气填充它们，则使得亲水化的膜再次疏水，和若不经历高压，则水不可能流过孔径。

本发明的目的是克服或改善现有技术的至少一个缺点，或提供有用的替代方案。

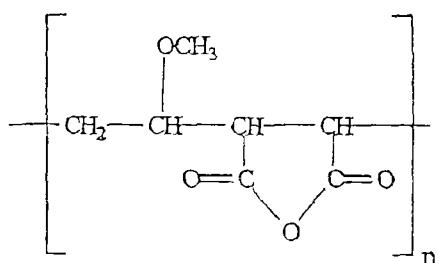
#### 发明说明

1. 一种多孔聚合物膜，它是由聚合物膜形成材料和作为反应性改性剂的酸酐的共混物形成的，所述作为反应性改性剂的酸酐能与多孔聚合物膜形成材料互溶并且在其结构中具有反应性酸酐位置，从而使由其改性的多孔聚合物膜具有反应性表面酸或酸酐位置。

2. 上款 1 的多孔聚合物膜，其中聚合物膜形成材料是 PVDF。
3. 上款 1 或 2 的多孔聚合物膜，其中聚合物膜形成材料是疏水

PVDF。

4. 上款 1 的多孔聚合物膜，其中聚合物膜形成材料是聚砜。
5. 上款 4 的多孔聚合物膜，其中聚合物膜形成材料选自聚砜、聚醚砜、聚芳基砜、聚烷基砜和聚芳烷基砜。
6. 上款 4 或 5 的多孔聚合物膜，其中聚砜是聚苯砜。
7. 上款 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂改良膜表面与化学物质间的反应性。
8. 上款 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂改良膜的亲水/疏水平衡。
9. 上款 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂改良膜的表面电荷。
10. 上款 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂是直链聚合物酸酐。
11. 上款 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂是马来酸酐共聚物。
12. 上款 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂是聚(烷基乙烯基醚/马来酸酐)。
13. 上款 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂是：



14. 上款 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂是分子量为  $5 \times 10^4 - 5 \times 10^7$  的聚(甲基乙烯基醚/马来酸酐)。
15. 上款 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂是分子量为  $8.72 \times 10^5 - 1.25 \times 10^6$  的聚(甲基乙烯基醚/马来酸酐)。
16. 上款 1 的多孔聚合物膜，其中反应性改性剂是分子量为 2.13

$\times 10^5 - 1.89 \times 10^6$  的聚(甲基乙烯基醚/马来酸酐)。

17. 上款 1 的多孔聚合物膜，其包括反应性表面酸酐位置。

18. 上款 17 的多孔聚合物膜，其中所述表面酸酐以反应的形式存在。

19. 上款 18 的多孔聚合物膜，其中所述表面酸酐与胺反应，形成酰胺键。

20. 上款 19 的多孔聚合物膜，其中所述表面酸酐与多胺反应，形成交联的聚酰胺层。

21. 上款 20 的多孔聚合物膜，其中所述胺选自四亚乙基五胺或三(羟甲基)胺基甲烷。

22. 上款 18 的多孔聚合物膜，其中所述表面活性酸酐与醇反应，形成酯键。

23. 上款 22 的多孔聚合物膜，其中所述表面活性酸酐与丁醇反应。

24. 上款 18 的多孔聚合物膜，其中所述表面活性酸酐与多元醇反应，形成交联的酯键。

25. 上款 24 的多孔聚合物膜，其中所述多元醇是聚乙二醇。

26. 上款 18 的多孔聚合物膜，其中所述表面活性酸酐与硫酸反应。

27. 上款 18 的多孔聚合物膜，其中所述表面活性酸酐与碳酸钙反应。

28. 上款 1 的多孔聚合物膜，其中在膜的表面上带有负电荷。

29. 上款 1 的多孔聚合物膜，其中膜是中空纤维。

30. 上款 1 的多孔聚合物膜，其中膜是平片膜。

31. 一种制备上款 1 的多孔聚合物膜的方法，其中作为反应性改性剂的酸酐通过掺入到聚合物膜形成材料内而掺混在表面活性的多孔聚合物膜中。

32. 上款 31 的方法，其中在膜形成之前或之中，使聚合物膜形成材料与反应性改性剂掺混。

33. 上款 31 或 32 的方法，其中在膜流延之前将反应性改性剂加入到聚合物膜形成材料中。

34. 上款 31 或 32 的方法，其中以未反应的形式加入反应性改性剂。
35. 上款 31 或 32 的方法，其中以反应的形式加入反应性改性剂。
36. 上款 31 或 32 的方法，其中掺入到聚合物多孔膜内的反应性改性剂在掺入到膜内之后紧跟着进行化学改性。
37. 上款 36 的方法，其中化学改性是水解，使得膜亲水。
38. 上款 36 的方法，其中化学改性是交联。
39. 上款 36 的方法，其中化学改性是用一种或更多种四亚乙基五胺、三(羟甲基)氨基甲烷、硫酸、聚乙二醇、碳酸钙处理。
40. 上款 36 的方法，其中化学改性是用交联胺处理，形成酰胺键。
41. 上款 40 的方法，其中选择适于反相渗透用的掺入程度和交联程度，来构造膜。
42. 上款 31 或 32 的方法，其中在膜形成之前或之中，将反应性改性剂掺入到聚合物膜形成材料内，其用量使得表面活性的多孔聚合物膜的结合前体是单相混合物。
43. 上款 31 或 32 的方法，其中多孔聚合物膜形成中空的纤维膜。
44. 上款 31 或 32 的方法，其中多孔聚合物膜形成平片膜。
45. 上款 31 或 32 的方法，其中多孔聚合物膜由包括下述重量的纺丝液形成：PVDF 17%；LiCl 3.5%；聚乙烯基吡咯烷酮/醋酸乙烯酯共聚物 2.7%；聚(甲基乙酰基醚/马来酸酐) 3.1% 和 N-甲基吡咯烷酮 73.7%。
46. 上款 31 或 32 的方法，其中多孔聚合物膜由包括下述的纺丝液形成：PVDF 16.8%；聚(甲基乙酰基醚/马来酸酐) 3.4%；LiCl 3.8% 和 N-甲基吡咯烷酮 76%。
47. 上款 31 或 32 的方法，其中选择组分，使得熔体在热力学上稳定和在熔体中不发生分层过程。
48. 上款 31 或 32 的方法，其中选择组分和反应条件，使得在膜流延过程中不发生胶凝。
49. 上款 31 或 32 的方法，其中使纺丝液在约 50℃ 下混合过夜。

50. 上款 31 或 32 的方法，其中通过 DIPS 方法，在由 PEG-200 45 %；水 45 % 和 NMP10 % 组成的沉淀浴中形成纺丝液。

51. 上款 31 或 32 的方法，其中通过 DIPS 方法，在由水组成的沉淀浴中形成纺丝液。

52. 一种使多孔聚合物膜的表面改性的方法，其包括：

- i) 使作为反应性改性剂的酸酐与聚合物膜形成材料掺混和
- ii) 形成改性膜。

53. 上款 52 的方法，其中包括使至少一种反应性改性剂的表面部分水解的步骤。

54. 上款 52 或 53 的方法，其中包括在钠缓冲液存在下，使至少一种反应性改性剂的表面部分水解的步骤。

55. 上款 54 的方法，其中仅仅部分水解反应性改性剂的表面部分。

56. 上款 52 的方法，其中包括首先使至少一种反应性改性剂的表面部分至少部分水解，接着随后使所得水解基团与多官能团胺反应的步骤。

57. 上款 54 的方法，其中多官能团胺反应，使所得水解基团交联。

本发明第一方面提供一种多孔聚合物膜，它是由聚合物膜形成材料和聚合物反应性改性剂的共混物形成的，所述聚合物反应性改性剂适合于改性多孔聚合物膜的表面活性，相对于由单独的聚合物膜形成材料形成的多孔聚合物膜。

此处所使用的术语“共混物”是指聚合物膜形成材料和聚合物反应性改性剂的紧密混合物或合金，它要求两组分彼此相容，即互溶。

优选地，聚合物膜形成材料相对于反应性改性剂，其反应性低。在一些情况下，聚合物膜形成材料所需地是惰性的。

优选地，聚合物膜形成材料是 PVDF，特别是疏水 PVDF。

在可供选择的优选实施方案中，聚合物膜形成材料是聚砜。此处所使用的术语聚砜是本领域技术人员所理解的广义含义，和拟包括聚砜本身以及聚醚砜、聚芳基砜(特别地，聚苯砜)、聚烷基砜、聚芳烷基砜和类似物。

根据第二方面，本发明提供一种制备多孔聚合物膜的方法，其中作为反应性改性剂的酸酐通过掺入到本体材料内而掺混在表面活性的多孔聚合物膜中。

反应性改性剂应理解为包括，但不限于膜和/或膜表面对化学物质的综合行为。除了反应性之外，可改良膜的其它性能。例如，特别优选的待改性的反应性是膜的亲水度/疏水度和/或表面电荷。

优选地，聚合物反应性改性剂是聚合物反应性改性剂，特别是直链聚合物酸酐。聚合物反应性改性剂最优先 Gantrez<sup>TM</sup>。

在第一个实施方案中，在膜形成之前或之中，反应性改性剂通过掺入到本体材料内，例如通过与聚合物膜形成材料结合而包括在表面活性的多孔聚合物膜中。特别地，在膜流延之前，将反应性改性剂加入到聚合物纺丝液(dope)的混合物中。

反应性改性剂可以以反应或未反应形式掺入到膜内。掺入到聚合物多孔膜内的反应性改性剂在掺入到膜内之后紧跟着可进行化学改性。一种优选的化学改性是水解，使得膜亲水。另一优选的化学改性包括交联。在本发明高度优选的形式中，在膜形成过程中，将 Gantrez<sup>TM</sup> 包括在膜内，然后使所得 Gantrez<sup>TM</sup> 改性膜进行交联或改良反应性的额外处理，例如用一种或更多种四亚乙基五胺(TEP)、三(羟甲基)氨基甲烷(TRIS)、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、聚乙二醇(PEG)、碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)处理。

含反应性表面基团如酸或酸酐基团(其来源于 Gantrez 的掺入)的膜可用交联胺交联，形成酰胺键。可使用适于反相渗透操作用的掺入程度和交联程度，来构造膜。按照这一方式，聚合物反应性改性剂如

Gantrez 可形成充当反相渗透膜用基质的多孔聚合物微滤或超滤膜。

当在膜形成之前或之中，将聚合物反应性改性剂掺入到聚合物膜形成材料内时，其用量优选适于与膜形成材料结合，以便表面活性的多孔聚合物膜的结合前体起单相混合物的作用。然后通过本领域已知的方法制备膜。最优先形成中空纤维膜或平片膜。

根据第三方面，本发明也提供一种改性多孔聚合物膜表面的方法，其中包括：

- i)使作为反应性改性剂的酸酐与聚合物膜形成材料掺混和
- ii)形成改性膜。

根据前述方面，本发明也提供形成改性膜用的试剂。

本发明第四方面提供一种膜形成聚合物和相容的第二聚合物的共混物，在膜形成之后所述第二聚合物能化学改性。

相容的第二聚合物优选与 PVDF 或聚砜相容或更优选与这二者相容。

商业共聚物 Gantrez<sup>TM</sup> 或聚(甲基乙烯基醚/马来酸酐)是直链聚合物酸酐，它能以数种分子量范围获得。

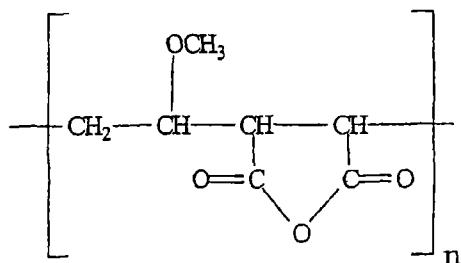
由于在 Gantrez<sup>TM</sup> 结构中的反应性酸酐位置和与此相关的广延化学，所以 Gantrez<sup>TM</sup> 不仅可提供聚合物纤维适当的亲水性，而且可提供使纤维适于具体应用的许多可能性，取决于所牵涉的化学。

在本发明的一个实施方案中，将 Gantrez<sup>TM</sup> 加入到聚合物纺丝液的混合物中，和由这形成平片膜和中空纤维膜。在平片膜上进行的主要试验构成了起始的实验，和包括量化在膜后处理之后所吸收的染料。

测试所生产的中空纤维膜的拉伸强度、渗透性、微观结构和改性膜的玻璃化转变温度的变化。

Gantrez<sup>TM</sup> 是商业成分。其性能和在水解和非-水解两种形式上的多样性是已知的。Gantrez<sup>TM</sup> 使得可能制造具有过量酸酐位置的膜，和例如通过加入各种胺和碱，可保护膜的主要机械性能，且可改进亲水性(并进而流过多孔膜)和与其它材料的反应。结果也可降低膜的结垢，因为据说例如纤维略带负电，所以更多颗粒将在溶液中保持悬浮。

Gantrez<sup>TM</sup> 或聚(甲基乙烯基醚/马来酸酐)是具有下述结构的水溶性共聚物：



Gantrez<sup>TM</sup> 是直链聚合物酸酐，它是甲基乙烯基醚和马来酸酐的共聚体。Gantrez<sup>TM</sup> 由 International Specialty Products(ISP)制造和能以多种分子量获得。以下列出了一些优选形式的 Gantrez<sup>TM</sup> 的物理和化学性能：

外观：白色，松散的粉末

软化点范围； 200 – 225°C

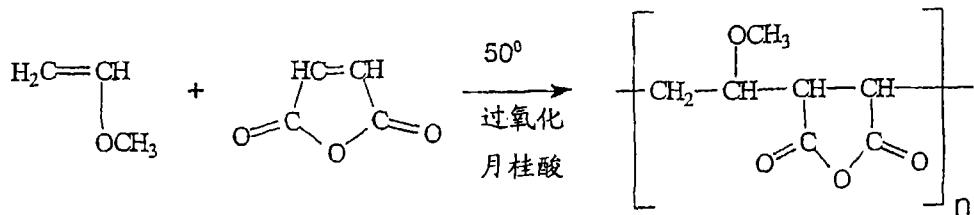
分子量，比粘度和玻璃化转变温度：

	$M_w$	$M_N$	粘度	$T_g$ (°C)
Cantrez <sup>TM</sup> AN 119	$2.13 \times 10^5$	$6.19 \times 10^4$	0.1-0.5	152
Cantrez <sup>TM</sup> AN 139	$8.72 \times 10^5$	$2.21 \times 10^5$	1.0-1.5	151
Cantrez <sup>TM</sup> AN 149	$1.25 \times 10^6$	$3.53 \times 10^5$	1.5-2.5	153
Cantrez <sup>TM</sup> AN 169	$1.89 \times 10^6$	$5.78 \times 10^5$	2.6-3.5	154

也可使用分子量在  $5 \times 10^4 - 5 \times 10^7$  范围内的聚(甲基乙烯基醚/马来酸酐)。通过尺寸排阻色谱测定分子量，在毛细管粘度计内，在 25 °C 下，在 1% MEK 溶液中进行比粘度的测量。

在 Gantrez<sup>TM</sup> 中的两类单体独立地提供性能，以便使共聚物在许多领域中成为高价值的材料。聚(甲基乙烯基醚)是软质的成膜剂，而马来酸酐是提供键接强度的硬质极性单体。

马来酸酐与甲基乙烯基醚的反应如下：



Gantrez<sup>TM</sup> 在水和一些有机溶剂(其中包括醇、酚、吡啶、醛、酮、内酰胺和低级脂族酯)中可溶。它不溶于脂族烃、芳族烃或卤代烃、乙醚和硝基链烷烃。

当共聚物溶解在水或醇中时，酸酐连接键解离，结果形成极性的聚合物游离酸或相应部分的酯。

Gantrez<sup>TM</sup> 的含水溶液和有机溶剂溶液二者形成不发粘的薄膜，和拥有高的拉伸强度和粘结强度。然而，这些薄膜拥有固有的脆性，因此，当将 Gantrez<sup>TM</sup> 掺入到膜内时，必须仔细地监控这一性能。

尽管 Gantrez<sup>TM</sup> 粉末吸湿和在潮湿环境下缓慢水解，但在不影响粉末的流动性情况下，它可吸收最多 30wt% 的水。温热(100°C 1-2 小时)可除去未键合的水。

在使用小分子添加剂制造不对称膜，以改进膜特征方面，已进行了一些研究。这种特征包括高的渗透性、良好的宏观完整性如圆形内腔、均匀的壁厚和机械强度。根据文献，已知 PVDF 具有小的临界表面张力(约 25dynes/cm)，凝固速率和纤维固化缓慢，这是由于促凝剂(水或溶剂)和聚合物之间弱相互作用的结果。因此，当在没有添加剂情况下制备多孔的不对称 PVDF 中空纤维膜时出现难度。

在聚合物化学中，表面接枝是本领域已知的方法，利用该方法，第二聚合物的侧链被引入到已有的聚合物主链上。表面接枝通常导致共价键合到基质聚合物上的第二种官能化聚合物的表层。与产生聚合物表面或界面的简单官能化反应不同，接枝产生物理性能独特的表层，其性能类似于纯接枝均聚物的性能。接枝方法基于自由基聚合。

与通过一些外部处理改性表面组成的技术相反，在本体改性中，表面组成是在聚合物体系中另一组分存在的结果。

聚合物共混物的目的是将单一组分的性能结合到一种材料中。通过将一种聚合物溶解在另一种聚合物内，使得一种聚合物穿插到另一种聚合物内。以这一方式合成的“聚合物共混物”在热力学上是不稳定的。热力学不稳定性是指在熔体中发生分层。为了增加稳定性，需要使一种或两种聚合物交联。

令人惊奇地，本申请人已发现，Gantrez<sup>TM</sup> 与极性聚合物如聚砜和 PVDF 混溶。通常几乎没有聚合物与其它聚合物混溶，例如文献披露了已知仅仅存在一种聚合物聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)，其与 PVDF 和聚砜二者均混溶(相容)。

在现有技术中，已知使用互不混溶的两种聚合物膜形成材料的混合物。这些现有技术的混合物要求通过交联而稳定，即两种不混溶的材料通过化学反应而稳定，和在这一方面，它们不是此处所定义的真正“共混物”。

胶凝在膜形成中是重要的事情。胶凝可定义为通过化学或物理交联导致三维网络结构的形成。当胶凝发生时，稀溶液或更粘稠的聚合物溶液转化成无限大粘度的体系，即凝胶。凝胶可认为是高度弹性的橡胶状固体。重要的是应注意胶凝不是相分离和也可在均相溶液(即聚合物和溶剂)中发生。必须仔细地监控实验，以便在聚合物溶液中避免胶凝，和前在(preeexisting)膜的化学改性的目的之一是在没有发生胶凝的情况下，优化聚合物溶液中的 Gantrez<sup>TM</sup> 用量。

若在聚合物共混物中存在多价组分如多元醇(各种稀释的多元醇如糖类、聚乙烯醇、聚乙二醇、乙二醇、甘油和类似物)，则掺入 Gantrez<sup>TM</sup> 的共混物可发生胶凝。通过在薄膜流延之前立即将 Gantrez 掺混到膜形成混合物(或反之亦然)内，降低 Gantrez 在溶液中与多价组分所消耗的时间，使这些胶凝反应最小。

在键接分子方面最有能力的共聚物之一是马来酸酐共聚物。以下所例举的反应正是可能发生的许多反应中的一些。

如上所述, Gantrez<sup>TM</sup> 可相当容易地进行水解。在钠缓冲液(0.5M 氯化钠 + 0.1M 硼酸钠 pH=9.3)存在下进行水解反应。水解 Gantrez<sup>TM</sup> 的问题在于当该反应发生时, 反应性酸酐位置将受到损失的事实。第二, 确实溶解 Gantrez<sup>TM</sup> 的溶剂也溶解制造膜纤维的聚合物材料。

为了克服这一问题, 在膜改性试验中, 为了使 Gantrez<sup>TM</sup> 与反应性胺基交联, 仅部分水解 Gantrez<sup>TM</sup>, 然后与多官能团胺反应。在适当的条件下, 甚至在含水介质中, 与水解相比, 可有利于胺基的反应。

可获得许多方法用于表征表面和渗透性。研究在表面上吸收或结垢的一种方法是使用靶向合适分子的放射性标记, 然而, 证明这一方法太麻烦。改性膜的表征是重要的, 因为在膜生产参数之一上的微小变化可使表面结构变化并因此对膜性能具有强烈的影响。结构膜性能如孔径和孔径分布是能够确定的, 所述孔径保留颗粒或分子且颗粒或分子通过所述孔径流过膜。

观察振动光谱主要使用的两种技术是红外(IR)和拉曼光谱。IR 光谱产生于射线吸收, 而射线来自于各种振动量子能级当中的跃迁。主要在本体改性的聚合物膜上进行红外测试。在聚合物基质内掺入或没有掺入 Gantrez<sup>TM</sup> 的情况下, 在聚合物溶液中进行 IR 测量, 和当比较时, 得到这两种结果。在 Gantrez 改性的聚合物膜的研究中感兴趣的区域是约  $1700\text{cm}^{-1}$  波长处的尖锐的酰胺峰。

在表面层的表征中, 衰减全反射(也称为内反射光谱)是非常宝贵的。这一技术依赖于样品与 IR-透明棱镜的高折射指数的表面间的紧密接触角。这一技术的基本原理是红外线以大于临界角的角度进入棱镜, 和在棱镜表面发生内反射, 但因样品接触层的吸收而衰减。

SEM 主要是检测表面的仪器, 和是一种表征和研究膜的孔结构的方便而简单的技术。简单电子显微镜的分辨率极限在 0.01 微米范围内,, 而更复杂的显微镜在 0.005 微米(5 纳米)的分辨率下操作。可获得中空纤维膜关于表面和横截面的清楚和简明图象, 也可获得孔隙率和孔径分布的估计。

许多聚合物是电的不良导体, 结果当电子束扫描经过表面时, 电

荷快速在样品表面累积。所得电场然后与入射的电子束相互作用和引起图象扭曲。可通过用导电层，通常是金涂布样品来克服这一问题。通过喷涂来涂敷金和典型的薄膜厚度为 20nm。喷涂包括产生离子、在靶子上使它们加速，形成原子或簇，然后在膜基质上沉积。

泡点法是最大孔径的反映。它是驱动液体经过孔隙所需要的外力。在此情况下所使用的液体是水，和测量气泡出现时的气体压力。可由泡点计算最大孔径。

常使用机械试验评价材料的耐老化或耐化学性。材料的拉伸性能的变化是材料降解的有用指标。测试包括将试验样品固定在两套夹头之间。固定一套夹头，和将另一套连接到移动的十字头和载荷传感器装置上。机器测量使样品拉伸和断裂需要的外力。

测量断裂力并以所得外力除以横截面面积得到的拉伸应力值形式报告：

$$\text{拉伸应力} (\text{Mpa}) = F/A$$

其中  $F$  = 使试验样片断裂所要求的外力(牛顿)，和  $A$  = 试验样片的横截面面积( $\text{mm}^2$ )。断裂力是聚合物纤维强度的反映和显然在确定膜性能方面是高度重要的。

断裂延伸率是根据拉伸机测量的伸长率，它是通过厚度的延伸/起始的厚度而得到的。断裂延伸率以百分数形式给出，而应变以分数形式表示。

$$\text{拉伸应变} = \text{长度的变化}/\text{起始长度} = (l_1 - l_0) / l_0$$

其中  $l_1$  = 厚度标记间的长度( $\text{mm}$ )，和  $= l_0$  起始的厚度( $\text{mm}$ )

$$\text{断裂延伸率} = (l_1 - l_0) / l_0 \times 100 \%$$

断裂延伸率是聚合物纤维弹性的量度，它也可用杨氏模量或弹性模量表达：

杨氏模量 = 在应力-应变曲线的直线部分中的应力/应变。

这是外加应力与应变之比，它在应变与应力成正比的区域内产生。这一模量主要是刚度的量度。显然，随着聚合物降解，断裂延伸率将降低，因此这两个试验是聚合物降解的优良量度。

渗透率是决定水过滤领域用的中空纤维膜的性能或效率的主要因子，它是经过膜的流量或通量。通量或渗透速率定义为每单位面积和时间内经过膜的体积流量。描述通量的等式为：

$$J=Q/A\Delta t$$

其中 Q 是渗透量，A 是膜面积，和  $\Delta t$  是取样时间。渗透率是一个重要参数，当考虑到加入 Gantrez<sup>TM</sup> 对膜性能的影响时。

#### 附图的简要说明

图 1 示出了 Gantrez<sup>TM</sup> 完全水解所要求的时间随温度的变化。

#### 实施本发明的最佳模式

##### 实验方法

##### 平片膜的生产

根据下述配方制备纺丝液：

PVDF	17.1g(17%)
LiCl	3.54g(3.5%)
PVP/VA S630	2.73g(2.7%)
Gantrez	3.09g(3.1%)
NMP	<u>74.3g(73.7%)</u>
	100.76g

PVP/VA S630 是聚乙烯基吡咯烷酮/醋酸乙烯酯共聚物

NMP 是 N-甲基吡咯烷酮

将所有成分在一起加入和在加热辊(50℃)上使纺丝液混合过夜。一旦从辊中取出，则将混合物静置半天。

使用玻璃棒，将纺丝液流延在玻璃板(它是显著亲水的)上，和通过将玻璃板浸渍到沉淀浴内流延该膜，其中沉淀浴由 45% PEG-200、45% 水、10% NMP 组成。

将膜浸渍在沉淀浴中 10 分钟(直到膜能从玻璃板上被“剥离”。

将膜分成相等的部分，和将样片浸泡在下述预处理溶液中，直到进行试验：

#### 1. 3% 四亚乙基五胺(TEP)

2. 3% 三(羟甲基)胺基甲烷(TRIS)
3. 1% 硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
4. 100% 聚乙二醇(PEG)
5. 100% 碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)
6. 100% 丁醇

在没有添加剂 PVP/VA S630 的情况下，生产第二种平片纺丝液 6 配方，来观察膜。下述溶液的组成为：

PVDF	17.04g(16.8%)
Gantrez <sup>TM</sup>	3.44g(3.4%)
LiCl	3.88g(3.8%)
NMP	<u>77.02g(76%)</u>
	101.38g

如前所述，在 PEG/水/NMP 的沉淀浴中流延膜，和将样片浸渍在如上所述的六种溶液中。如上所述进行定性和定量分析，和以下部分详细地列出了结果。

#### 平片膜的分析

在不同膜上进行定性和定量分析。所进行的定性分析包括将 1cm<sup>2</sup> 的样片浸渍在不同的彩色染料，即藏红(Saffranin)、甲基橙和品红中。在将它们浸渍在染料溶液中一天之后，通过拍摄膜的照片，肉眼检测膜的色饱和度。然后将样片放置在水中，和拍摄膜所保留的颜色和损失的颜色量的照片。以下部分列出了结果。

定量分析包括使用 Hach 分光光度计，测量所保留的颜色的色饱和度。

最初，必须使用试验和错误方法计算染料的波长。由于色彩的波长区域是已知的(例如红光为 500 至 600nm 之间)，所以可计算准确的波长。对应所得最大吸收率的波长是具体色彩的最佳波长。

然后进行色彩浓度范围的校正。用一系列浓度对所测量的吸收率作图。随后使用它来读取图上未知的浓度，或使用校正等式计算未知值。

## 中空纤维膜的生产

使用下述纺丝液生产中空纤维膜，所有重量以克为单位。

	纺丝液 1	纺丝液 2	纺丝液 3	纺丝液 4
PVDF	119.3(17%)	103.76 (17.2%)	102.49 (17%)	102.61 (17%)
Gantrez	21.44(3.1%)	18.43 (3.1%)		18.35 (3.1%)
S630	18.62(2.7%)	16.05 (2.7%)	15.93 (2.65%)	15.66 (2.6%)
LiCl	21.09 (3%)	18.02 (3.0%)	18.32 (3.05%)	18.66 (3.1%)
NMP	520.6 (74.2%)	446.49 (74.1%)	464.6 (77.3%)	446.61 (74.2%)
总计	701.05	602.75	601.34	601.89

纺丝液 1 - 3 所使用的 PVDF 的专用牌号为 Kynar461，而纺丝液 4 使用 Kynar500，Kynar500 比 Kynar461 具有更高的分子量。在纺丝液 1 的芳案中，将所有成分在加热辊上一起混合一天半。如此混合纺丝液 2 - 4，使得 S630

对于纺丝液 1 - 3，使用水沉淀浴(猝灭)。纺丝液 4 使用溶剂猝灭，它由 45% PEG-200、45% 水和 10% NMP 组成。

使用下述各组条件用于生产：

	纺丝液的泵送速度	腔(lumen)的泵送速度	收卷机的泵送速度
纺丝液 1	150	400	300
纺丝液 2	350	200	800
纺丝液 3	350	200	800
纺丝液 4	250	170	645

对于纺丝液 1 和 4，一旦纤维从猝灭中出来并缠绕到收卷机上，就将它们分到以下所列出的六种后处理溶液中并浸渍直到进行测试：

1. 3% 四亚乙基五胺(TEP)
2. 3% 三(羟甲基)胺基甲烷(TRIS)
3. 1% 硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

4. 100%聚乙二醇(PEG)

5. 100% 碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)

6. 100% 丁醇

对于纺丝液 2 和 3, 将纤维放置在收卷机上直到生产完成, 然后将它们分到六种不同的后处理剂中和另一个放置在水中作为参照。

不成功的纺丝液配方

	纺丝液 3	纺丝液 4	纺丝液 5
PVDF	122.14 (20.3%)	121.49 (20.1%)	100.56 (20%)
Gantrez	18.14 (3%)		15.24 (3%)
S630	15.94 (2.6%)	15.78 (2.6%)	
糖			
LiCl	18.65 (3.1%)	19.61 (3.2%)	15.62 (3.1%)
NMP	428.29 (71%)	449.02 (74.1%)	371.2 (73.9%)
水			
总计	603.16	605.9	502.62

表##: 胶凝的纺丝液配方。

将纺丝液 3、4 和 5 的成分全部一起在通用辊上混合过周末。

在平片膜上的定量结果

使用 HACH 分光光度计, 采用纺丝液 2, 得到以下结果:

	样品在甲基橙 中之前	样品在甲基橙 中之后	样品在藏红中 之前	样品在藏红中 之后
TEP	4.5	3.294	3.354	3.159
TRIS	4.5	3.178	3.243	3.131
PEG-200	3.466	3.193	3.243	3.289
CaCO <sub>3</sub>	4.5	3.275	3.216	2.582
丁醇	3.876	3.178	3.203	3.132
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.165	3.224	3.392	2.943

使用纺丝液 3 的配方，获得下述结果：

	样品在甲基橙中 之前	膜在染料中 之后	膜在带有 pH7 的缓冲片剂 的染料中之后
TEP	0.423	0.219	0.185
TRIS	0.429	0.411	0.367
PEG-200	0.411	0.390	0.350
丁醇	0.429	0.394	0.373
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.440	0.139	0.402
CaCO <sub>3</sub>	0.427	0.369	0.362

### 在中空纤维膜上的断裂延伸率

下述结果来源于纺丝液 1 的配方。所有结果用长度的断裂延伸率表达。

	湿态	干态
TEP	32.32±7.65	47.20±4.78
TRIS	34.05±7.12	50.13±9.51
PEG	60.51±8.69	33.62±5.55
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	22.57±2.53	21.63±1.56
CaCO <sub>3</sub>	24.19±8.11	26.30±5.11
丁醇		30.80±6.57

	无 Gantrez 的纺丝液	无 Gantrez 的纺丝液	Kynar500 纺丝液
TEP	49.46±9.54	23.64±5.13	58.8±6.13
TRIS	54.46±10.32	17.18±2.308	77.75±10.78
PEG	90.25±11.60	52.75±4.158	123.0±9.1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	48.28±7.44	6.008±0.868	47.18±13.13
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40.55±13.93	18.30±2.41	67.74±9.25
丁醇	60.86±6.60	8.338±3.415	31.48±3.77
水	44.85±8.79	7.385±2.973	

### 在中空纤维膜上的渗透率结果

	在@100kPa 下的流出时间	在@400kPa 下的流出时间	# 纤维	长度 (m)	OD (mm)	在@100kPa 下的 LMH	在@400kPa 下的 LMH
TRIS	39.3	15.0	4	0.6	0.85	143.005	374.672
PEG	36.5	10.4	4	0.6	0.85	153.975	540.393
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	128.2	33.6	4	0.5	0.85	52.606	200.717
丁醇	116.4	34.3	4	0.4	0.85	72.424	245.776
CaCO <sub>3</sub>	53.4	14.6	4	0.55	0.85	114.813	419.931

### LMH-L/m<sup>2</sup> · 小时

	w/o Gantrez	w Gantrez	# 纤维	长 度 (m)	OD (μm)	没 有 Gantrez 的 LMH	含 有 Gantrez 的 LMH
TRIS	127.4	379.3	6	0.45	1000	33.330	11.195
PEG	38.1	965.8	6	0.5	1100	91.187	3.597
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95.3	3534.1	6	0.5	1000	40.101	1.081
丁醇	70.7		6	0.5	1000	54.055	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	84.7		6	0.55	1000	41.018	
TEP	123.9		6	0.55	1000	28.041	
水	275.7		6	0.5	1000	13.862	

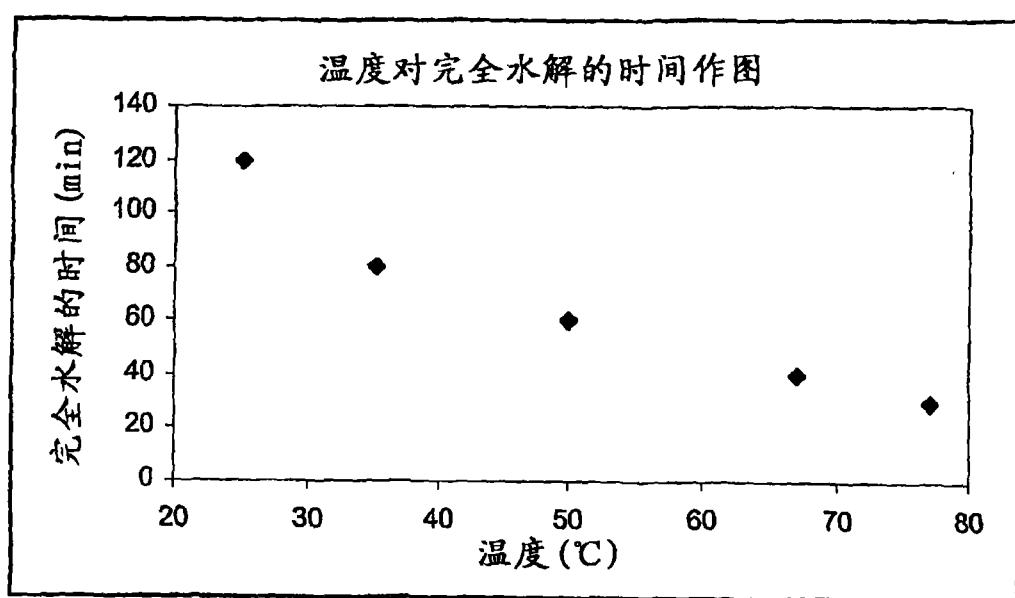


图 1