



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108633260 A

(43)申请公布日 2018.10.09

(21)申请号 201680067248.7

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

(22)申请日 2016.11.21

代理人 顾小曼

(30)优先权数据

1520466.2 2015.11.20 GB

(51)Int.Cl.

B01D 67/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B01D 71/52(2006.01)

2018.05.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/078338 2016.11.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/085322 EN 2017.05.26

(71)申请人 应用仿生学有限公司

地址 丹麦,诺堡

(72)发明人 M·P·格热拉科夫斯基 Y·张

权利要求书3页 说明书15页 附图10页

(54)发明名称

制备膜的方法

(57)摘要

一种制备膜的方法,其包括以下步骤:a)将成膜聚合物、水溶性聚醚胺、和溶剂混合在一起,所述混合物不包含将与聚醚胺在化学上反应的组分;和b)浇铸所述混合物以使聚合物形成为固体膜。通过这种工艺制备的膜具有有利的性能,并认为它是新颖的。

1. 一种制备膜的方法,其包括以下步骤:

a) 将成膜聚合物、水溶性聚醚胺、和溶剂混合在一起,所述混合物不包含将与所述聚醚胺发生化学反应的组分;和

b) 浇铸所述混合物以使聚合物形成为固体膜。

2. 如权利要求1所述的方法,其中在21℃所述聚醚胺的水溶解度为至少0.1%w/v。

3. 如权利要求2所述的方法,其中在21℃所述聚醚胺的水溶解度为至少0.2%w/v。

4. 如权利要求3所述的方法,其中在21℃所述聚醚胺与水混溶。

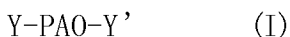
5. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述聚醚胺具有至多2,500的分子量。

6. 如权利要求5所述的方法,其中所述聚醚胺具有至多1,000的分子量。

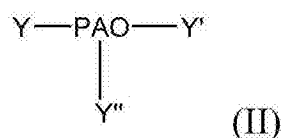
7. 如权利要求6所述的方法,其中所述聚醚胺具有150-1,000范围内的分子量。

8. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述聚醚胺含有两个或多个环氧乙烷和/或环氧丙烷单体单元和至少一个伯胺或仲胺单元-NHX,其中X是氢原子或C₁₋₄烷基。

9. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述聚醚胺是具有以下示意式的一元胺或二元胺:

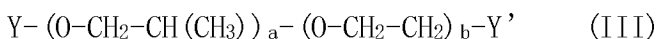


或具有以下示意式的一元胺、二元胺或三元胺:

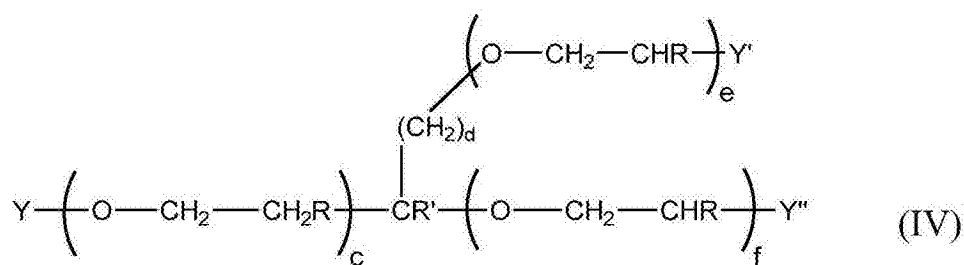


其中Y、Y'和Y''各自独立地表示至少一个包含伯胺基或仲胺基的端基,并且PAO表示由至少两个环氧乙烷和/或环氧丙烷单体单元组成的聚环氧烷基链。

10. 如权利要求9所述的方法,其中所述聚醚胺具有以下的示意式:

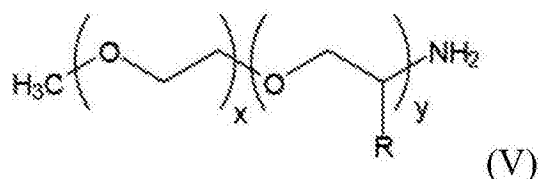


其中a表示存在的环氧丙烷单体单元的数目,并且b表示存在的环氧乙烷单体单元的数目;或以下通式:

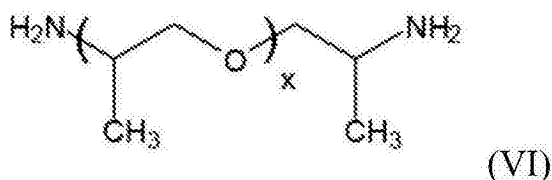


其中R表示氢原子或甲基,R'表示氢原子、甲基或乙基,d为0或1,c、e和f为存在的环氧丙烷和/或环氧乙烷单体单元的数目。

11. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述聚醚胺具有以下的式之一:



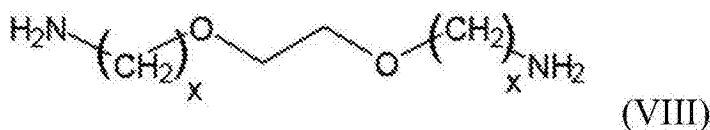
其中R是H或CH₃,并且x和y是聚醚链中环氧丙烷和/或环氧乙烷单体单元的数目;



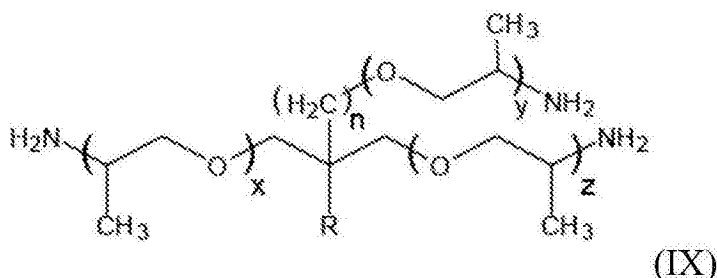
其中x是聚醚链中环氧丙烷单体单元数目；



其中x和z是聚合物链中两个嵌段中环氧丙烷单体单元的数目，并且y是聚醚链中EO单体单元的数目；



其中x为2或3；



其中x、y和z一起表示存在于支链聚合物中的环氧丙烷单体单元的总数目，n为0或1，并且R为氢、甲基或乙基；

或者上式(V)至(IX)之一的化合物，其中一个或多个NH₂端基已转化为仲胺基团。

12. 如权利要求11所述的方法，其中所述聚醚胺具有式(IX)，其中聚环氧乙烷的摩尔数在5和6之间；或其中所述聚醚胺具有式(VI)，其中式(VI)中的x平均为6至7。

13. 如前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述成膜聚合物选自醋酸纤维素/三醋酸纤维素；聚酰胺；聚吡嗪；聚苯并咪唑啉；聚砜；多元醇；聚丙烯腈；聚醚砜；聚砜；聚(二氮杂萘酮醚砜酮)；聚(乙烯缩丁醛)；聚偏二氟乙烯；聚(四氟乙烯)；聚丙烯；聚乙烯；和聚醚醚酮。

14. 如前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述成膜聚合物选自聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、或聚乙烯。

15. 如前述权利要求中任一项所述的方法，其中步骤(a)中使用的所述溶剂是或包含DMF、NMP、二甲基乙酰胺、丙酮、DMSO、或THF。

16. 如前述权利要求中任一项所述的方法，其中步骤(b)包括将步骤(a)中制备的所述混合物浸入聚合物不溶于其中的介质中。

17. 如前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述介质是水性介质。

18. 如前述权利要求中任一项所述的方法，其中后续对步骤(b)所获得的所述膜提供涂层。

19. 一种由前述权利要求中任一项所述的方法制备的膜。

20. 如权利要求19所述的膜,其是纳滤膜或反渗透膜。

制备膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备膜的方法。所形成的膜具有有利的性能并被认为是新颖的。

背景技术

[0002] 通常用于膜形成的合成或天然聚合物包括聚砜(PS)、聚醚砜(PES)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)和聚乙烯(PE)等。这些聚合物通过各种浇铸技术形成膜。在工业、实验室或家庭环境中操作的常规超滤聚合物膜的特征通常在于表面孔径在2微米至50纳米的宽范围内,并递送大范围的通量。如果膜表层的表面孔是膜中最小的孔,则表面孔尺寸决定了膜的分子截留(本领域技术人员通常理解为由分离膜保留90%给定分子量的溶质)。膜孔径和分子截留之间的关系并不标准化,但工业界已经建立了孔径、分子截留和溶质保留的范围和指南。例如,Millipore已发布了标题为“Protein Concentration and Diafiltration by Tangential Flow Filtration”的指南,该指南使用可互换的孔径和分子截留来对过滤工艺进行分类。孔尺寸和通过膜的液体通量之间的关系特征在于随着膜的孔尺寸的减小,流量急剧减小。

[0003] 通常以50nm/100kDa的截留范围为特征的超滤膜除去一些病毒和细菌。然而,尽管报道了微滤(MF)和超滤(UF)膜的病毒清除,但市场上没有任何膜得到批准用于微生物不安全饲料的饮用水净化。这可能是由于以下事实:一些细菌的尺寸小于1-2微米(500nm),并且可以观察到小至17nm的病毒(例如猪圆环病毒、单链DNA病毒(II类))以及认为比乙型肝炎病毒(HBV-30-42nm)大的最小的DNA细菌噬菌体Phi-X174噬菌体(4kb)。

[0004] UF工艺中的保留是由接种(seeding)和电荷截留两者所驱动的。因此,只有当膜的孔径小于要除去的最小粒子时,才能成功应用于除去细菌和病毒(以及其它小溶质)。

[0005] 已知许多不同的制备膜的方法。在浇铸过程中,本身不溶于水的成膜聚合物溶于可溶于水的溶剂中。将所得溶液浇铸到含有水的淬火槽中,于是溶剂溶解在水中,并且聚合物沉淀出来成为固相。膜的最终形式取决于工艺条件和所浇铸溶液的组分,并且成品膜通常具有与膜的主体特征相当不同的表面层。膜的重要性能参数是通过膜的液体的潜在通量和分子量截留点,即能够通过膜的分子中的最大分子量。除此之外,在确定这些性能参数时,膜的表面层和膜体两者的孔隙率、密度和均匀性是重要的,并且防止形成将损害膜性能的缺陷、特别是大孔隙是特别重要的。

[0006] 已知使用成孔添加剂,例如LiCl和高分子量有机添加剂如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或聚乙二醇(PEG,也称为聚环氧乙烷,PEO)来帮助控制孔的形成。例如,WO 2011/069050提到(但没有证明)使用可选自聚亚烷基二醇、聚亚烷基氧化物、聚氧亚烷基、丙烯酰胺、儿茶酚胺和聚醚胺的聚合物添加剂。在实践中,这些添加剂中许多不起作用,并且定制膜的性能仍然是一项艰巨的任务。Lalia等,Desalination,326(2013)77-95是讨论各种工艺的综述文章,并且总结说:“尽管事实上存在大量关于如何通过选择合适的制造方法“定制”膜孔结构包括其表面性能和截面形态的知识,但制备具有防污性、耐化学品性、具有高通量和高选择性的高机械强度的可靠的膜仍然是一个挑战。”

[0007] 已知在预形成的膜的后处理中使用聚醚胺,参见例如WO 2007/078880和CN 104587840,并且已知在浇铸工艺中在聚醚胺与浇铸混合物、或掺杂剂(dope)的组分在化学上反应的条件下使用聚醚胺。因此,例如US 4,787,976公开了一种制备膜的方法,其涉及使用与聚醚胺反应的预聚物。在该工艺中,形成一种浇铸溶液,其包含与凝结液接触时可聚合的预聚物和不会与预聚物容易反应并基本上不溶于凝结液的聚合物。凝结液可以是含有聚胺的水。加入凝结液时,聚胺与预聚物反应,并且固体聚合物在加入聚胺的同时沉淀。Lim等,J.Sol-Gel.Sci.Techn. (2007) 43,35-40描述了使3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷(IPTS)与含有聚醚链段的二胺反应,随后形成复合膜。Jalal等,Reactive&Functional Polymers (2014),85,1-10描述了通过添加与加入的二元胺反应的环氧改性的聚倍半硅氧烷而改性的聚(醚酰亚胺)膜。Gassara等,J.Mem.Sci.,2013,436,36-46描述了使用氨基低聚物进行化学后处理来处理聚(醚酰亚胺)膜。Phomduma等人,Ad.Mat.Res.,2014,931-932,pp 63-67描述了用聚醚二胺-PEO的水溶液对聚(醚酰亚胺)膜的后形成(post-formation)处理。Siddique等,J.Mem.Sci.465 (2014) 描述了使用聚醚胺Jeffamine 400对聚醚酰亚胺膜的后形成交联。在非浇铸工艺中使用聚醚胺也是已知的,参见例如WO 2002/046298、WO 2002/046299和JP 2004/224989。

[0008] 现在我们已经发现,改进的膜可以通过将特定种类的聚醚胺包含在不与聚醚胺反应的组分的浇铸混合物中而形成。得到的膜具有致密、均匀的表面层,均匀、高度渗透性的主体,并且缺陷的发生率低。

发明内容

[0009] 第一方面,本发明提供一种制备膜的方法,其包括以下步骤:

[0010] a) 将成膜聚合物、水溶性聚醚胺、和溶剂混合在一起,所述混合物不包含将与聚醚胺发生化学反应的组分;和

[0011] b) 浇铸所述混合物以使聚合物形成为固体膜。

[0012] 第二方面,本发明提供一种制备膜的方法,其包括以下步骤:

[0013] a) 将成膜聚合物、分子量为至多2,500的聚醚胺、和溶剂混合在一起,所述混合物不含将与聚醚胺在化学上反应的组分;和

[0014] b) 浇铸所述混合物以使聚合物形成为固体膜。

[0015] 据信由本发明的工艺制备的膜是新颖的,因此本发明也提供这些膜本身。

具体实施方式

[0016] 本发明基于令人惊讶的观察结果,即使当浇铸溶液不含有与聚醚胺反应的组分时,当浇铸膜时在浇铸溶液中包含特定的聚醚胺,产生具有改善性能的膜。当使用替代聚醚胺时未观察到这种效果。

[0017] 聚醚胺

[0018] 聚醚胺是具有至少一个伯胺基或仲胺基的聚醚,这些基团通常在聚合物链的末端连接到聚醚骨架上。本文中的“聚合物”应理解为包括二聚体、三聚体和低聚体。聚醚胺包括单-、二-、三-或多-官能的伯胺和仲胺。聚醚通常含有环氧乙烷和/或环氧丙烷单体单元。许多是市售的,例如由Huntsman制造名称为JEFFAMINE®的产品,或BASF D-T 200-5000

(或 Baxxodur[®])。

[0019] 一些聚醚胺是水溶性的,并且这些用于本发明的第一方面,并且优选用于本发明的第二方面中。优选地,在21℃下聚醚胺的溶解度为至少0.1%w/v,尤其是至少0.2%w/v。最优选地,在21℃下聚醚胺与水可混溶。

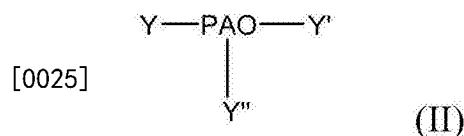
[0020] 聚醚胺在水中的溶解度可以使用动态光散射的标准方法测量,并且下面描述了合适的方案。当聚醚胺和水混合时,DLS检测并监测存在的任何粒子的尺寸和数目。聚醚胺可以缓慢溶解在水中,但是一旦溶液已经形成,可溶的那些溶液在静置时不会随时间而相分离。

[0021] 合适用于本发明的聚醚胺包括那些含有两个或多个环氧乙烷和/或环氧丙烷单体单元以及至少一个(例如1、2或3个)伯胺或仲胺单元-NHX的,其中X是氢原子或C₁₋₄烷基,例如甲基、乙基、正丙基或异丙基。当然,聚醚胺的分子量将取决于存在的单体单元的数目而变化。在本发明的第二方面中,并且优选在本发明的第一方面中,聚醚胺的分子量为至多2,500,例如至多2,000、或至多1,500、或至多1,000。例如它可以在130-2,500、例如130-2,000、例如150-1,000、例如150-600的范围内。通常,聚醚胺的水溶性和分子量之间存在相关性:分子量将影响聚醚胺的亲水性,并且具有较高含量的环氧乙烷或较低含量的环氧丙烷单体单元的聚醚胺通常将更具亲水性,因此是水溶性的。

[0022] 聚醚胺可以是例如具有以下示意式的单胺或二胺:

[0023] $Y-PAO-Y'$ (I)

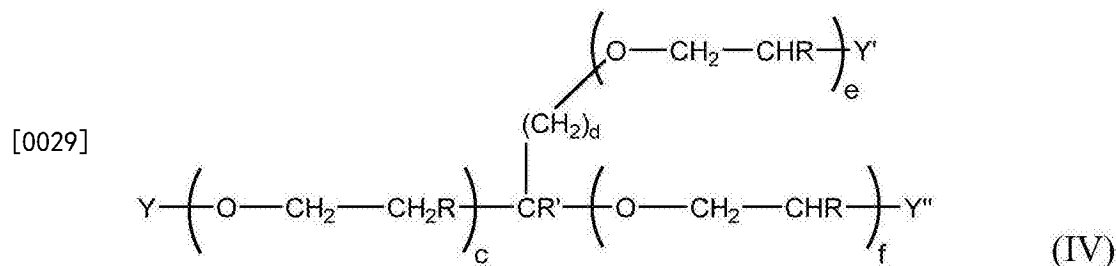
[0024] 或具有以下示意式的单胺、二胺或三胺:



[0026] 其中Y、Y'和Y''各自独立地表示至少一个包含伯胺基或仲胺基的端基,并且PAO表示由至少两个环氧乙烷和/或环氧丙烷单体单元组成的聚环氧烷基链。合适的含胺端基包括(i) -NHX基团,其中X表示C₁₋₄烷基,例如甲基,或者尤其是氢原子,和(ii)可以由-NHX基团取代或由-NH-基团中断的C₁₋₄烷基。如果端基不包含氨基,则其可以是例如氢原子、C₁₋₄烷基、-OH基团、或-OC₁₋₄烷基。PAO链可以是直链,在这种情况下,聚醚胺可以具有以下示意式:

[0027] $Y-(O-CH_2-CH(CH_3))_a-(O-CH_2-CH_2)_b-Y'$ (III)

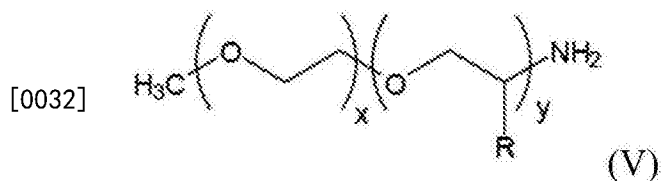
[0028] 其中a表示存在的环氧丙烷(PO)单体单元的数目,并且b表示存在的环氧乙烷(EO)单体单元的数目,应理解a或b可以为零,并且如果PO和EO单体单元都存在时,这些单元可以以随机、交替或嵌段顺序排列。或者,PAO链可以是分支的,在这种情况下,聚醚胺可以具有以下通式:



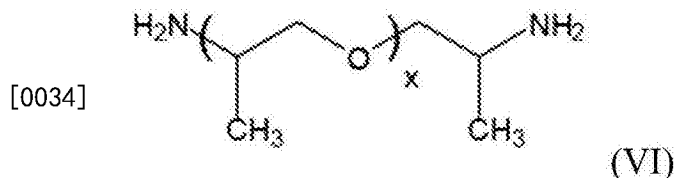
[0030] 其中R表示氢原子或甲基,R'表示氢原子、甲基或乙基,d为0或1,c、e和f为存在的

P0和/或E0单体单元的数目。

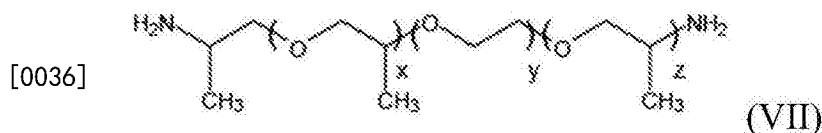
[0031] 市售聚醚胺包括下式的化合物：



[0033] 其中R是H或CH₃，并且x和y是聚醚链中E0/P0单体单元的数目。Huntsman的JEFFAMINE[®]M系列聚醚胺属于这种类型；



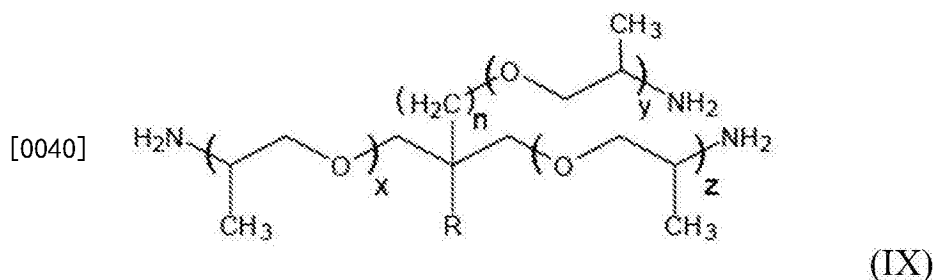
[0035] 其中x是聚醚链中P0单体单元的数目。Huntsman的JEFFAMINE[®]D系列聚醚胺属于这种类型；



[0037] 其中x和z是聚合物链中两个嵌段中P0单体单元的数目，并且y是聚醚链中E0单体单元的数目。Huntsman的JEFFAMINE[®]ED系列聚醚胺属于这种类型；

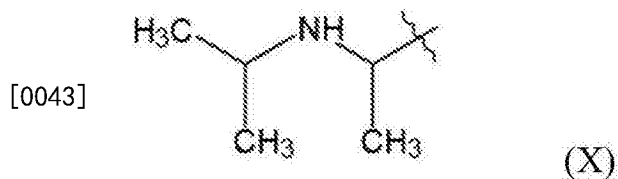


[0039] 其中x为2或3。Huntsman的JEFFAMINE[®]EDR系列聚醚胺属于这种类型；



[0041] 其中x、y和z一起表示存在于支链聚合物中的P0单体单元的总数目，n为0或1，并且R为氢、甲基或乙基。Huntsman的JEFFAMINE[®]T系列聚醚胺属于这种类型。

[0042] 在上述产品中，一个或多个NH₂端基可以转化为仲胺基团，例如：



[0044] Huntsman的JEFFAMINE[®]SD和ST系列聚醚胺属于这种类型。

[0045] 在JEFFAMINE商标下市售的上述类型的具体化合物包括以下：

[0046] 一元胺：M-600 (XTJ-505)、M-1000 (XTJ-506)、M-2070。

[0047] 二元胺：D-230、HK-511、D-400、XTJ-582、D-2000、XTJ-578。

[0048] 二元胺 (基于EO)：ED-600 (XTJ-500)、ED-900 (XTJ-501)、ED-2003 (XTJ-502)。

[0049] 二元胺 (基于PTMEG)：XTJ-542、XTJ-548、XTJ-559。

[0050] 二元胺 (高反应性)：EDR-148 (XTJ-504)、EDR-176 (XTJ-590)。

[0051] 三元胺：T-403。

[0052] 仲胺：SD-231 (XTJ-584)、SD-401 (XTJ-585)、SD-2001 (XTJ-576)、ST-404 (XTJ-586)。

[0053] 实验性胺：XTJ-435、XTJ-436、XTJ-566、XTJ-568。

[0054] 在一个实施方式中，优选使用上述式 (IX) 的聚醚胺。这种类型的一个优选化合物是P0的摩尔数在5和6之间的化合物，提供分子量约为440。该化合物可作为Jeffamine™ T403市售。在另一个实施方式中，优选使用式 (VI) 的聚醚胺。这种类型的一个优选化合物是式 (VI) 中的x平均为6至7的化合物，提供分子量约为430。该化合物可作为Jeffamine™ D400市售。可用于本发明工艺的其它具体Jeffamine™聚醚胺包括M600、M1000、ED600和ED2003。

[0055] 聚合物

[0056] 通常用于制备膜的任何聚合物都可用于本发明，只要其不与聚醚胺反应即可。常用于制备膜的聚酰亚胺 (PI) 和聚醚酰亚胺 (PEI) 聚合物与聚醚胺反应，因此不适用于本发明。合适的聚合物包括例如：

[0057] ●醋酸纤维素/三醋酸纤维素

[0058] ●聚酰胺，包括芳香族聚酰胺

[0059] ●聚哌嗪

[0060] ●聚苯并咪唑啉

[0061] ●多元醇，包括多元酚

[0062] ●聚丙烯腈 (PAN)

[0063] ●聚醚砜 (PES)

[0064] ●聚砜 (PS)

[0065] ●聚 (二氮杂萘酮醚砜酮) (PPESK)

[0066] ●聚 (乙烯缩丁醛)

[0067] ●聚偏二氟乙烯 (PVDF)

[0068] ●聚 (四氟乙烯) (PTFE)

[0069] ●聚丙烯 (PP)

[0070] ●聚乙烯 (PE)

[0071] ●聚醚醚酮 (PEEK)

[0072] 特别优选的聚合物是PS、PES、PVDF、PAN和PE，其中PS、PES和PVDF是特别优选的。

[0073] 溶剂

[0074] 当然，所使用的溶剂或溶剂混合物取决于聚合物和存在的任何添加剂的性质。通常，溶剂应该溶解聚合物和添加剂，并且应该与用于淬火浴的非溶剂 (例如水或醇) 混溶。可以使用已知用于膜浇铸工艺的任何溶剂。合适的溶剂包括例如DMF、NMP、二甲基乙酰胺、丙

酮、DMSO和THF。可以使用溶剂的混合物。此外，浇铸混合物可以包含非溶剂，尽管可以使用其它非溶剂，例如醇，例如C₁₋₄烷醇，或者乙二醇醚，例如甲氧基乙醇、乙氧基乙醇或丙氧基乙醇，特别是甲氧基乙醇，但其中水是最常见的例子。通常包含这种非溶剂作为粘度调节剂起作用，因为粘度在浇铸构型中可能是重要的，并且可能影响沉淀速度。

[0075] 其它浇铸添加剂

[0076] 除聚醚胺添加剂之外，浇铸混合物可以包含本领域已知的任何其它添加剂。通常将所谓的“成孔”添加剂加入至膜浇铸掺杂剂以增加孔隙率并引发某些膜形态。可以使用无机添加剂如LiCl。或者，可以加入疏水聚合物或嵌段共聚物，例如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚乙二醇(PEG)。例如，已知向使用PS、PES或PVDF作为成膜聚合物的配方中添加至多10%的PVP增加了孔径并允许实现更高的跨膜通量。除聚醚胺之外，任何这样的添加剂都可以用于本发明中。

[0077] 浇铸混合物不应含有与聚醚胺反应的组分。具体而言，它不应含有将与聚醚胺交联或以其它方式与聚醚胺反应的反应性单体或预聚物。

[0078] 浇铸工艺

[0079] 本发明工艺的步骤(a)涉及将聚合物、聚醚胺、溶剂和任何另外的组分混合在一起，以形成浇铸溶液或掺杂剂。掺杂剂可以是清澈的溶液，或者它可以是乳液或悬浮液。聚醚胺与聚合物的重量比是决定成品膜的孔结构的重要参数。它可以例如在1:0.1至1:200w/w的范围内，尽管优选地聚合物以至少等于聚醚胺的重量存在。重量比可以例如是1:1至1:100w/w，例如1:2至1:50w/w，尤其是1:5至1:40w/w。

[0080] 聚合物在溶剂中的浓度适当地在1-80%w/w，例如4-60%w/w，例如8-35%w/w，尤其是12-21%w/w的范围内。

[0081] 聚醚胺在溶剂中的浓度适当地在1-90%w/w，例如1-5%w/w，特别是0.01-3%w/w的范围内。

[0082] 步骤(a)可以与步骤(b)同时进行，但是在一个优选实施方式中，步骤(a)作为第一步骤进行，并且一旦完成，则步骤(b)作为随后的步骤进行。

[0083] 步骤(b)涉及对步骤(a)的混合物进行浇铸以形成膜，并且可以涉及任何已知的浇铸技术。浇铸是从聚合物和添加剂在溶剂中的混合物中沉淀成膜聚合物。相转化可以由以下驱动：

[0084] ■浸入式沉淀-其中将聚合物和添加剂溶解在溶剂中，然后浸入非溶剂介质中，从而形成膜。最常用的非溶剂介质是水，但也可以使用其它液体，例如醇。

[0085] ■热沉淀-其中聚合物在给定温度下溶解在溶剂中，浇铸并允许冷却以形成沉淀膜。

[0086] ■蒸发诱导沉淀-其中将聚合物和添加剂溶解在溶剂中，并且在将溶液浇铸到载体或运行带上后允许挥发性物质蒸发。

[0087] ■静电纺丝法。

[0088] ■拉伸法(Stretching)。

[0089] ■径迹蚀刻法。

[0090] ■界面聚合法。

[0091] 优选地，步骤(b)包括将步骤(a)中制备的混合物浸入聚合物不溶于其中的介质

中,特别是水性介质。

[0092] 可将膜浇铸到背衬(backing)或载体上,例如织物,通常为无纺聚酯或聚丙烯,尽管可以使用任何形式的背衬。可以实现浇铸以形成各种构造的膜,例如平片膜,其使用刮刀或模涂机(diecoater)制造,包括通过挤出刀挤出聚合物溶液;中空纤维膜,其中粘性掺杂剂通过挤出喷嘴推入纤维外部和内部的淬火溶液/溶液中;管状膜;或Fibreplate™-型膜。

[0093] 作为浇铸工艺的一部分,通常将溶剂除去。

[0094] 在膜形成之后,可以进行任何期望的后成形步骤。例如,膜的表面可以以任何期望的方式官能化,并且如果需要可以应用各种涂层。该膜可用于广泛的应用中,例如用于饮用水的超滤(细菌和病毒去除)、反渗透预处理、废水、食品加工应用和蛋白质过滤。在一个优选的实施方式中,提供的根据本发明的膜有助于纳滤或反渗透膜的常规涂层,因此充当这种膜的载体。纳滤和反渗透膜用于高压条件下,当使用常规膜时,可以导致明显的压实并因此减少流动。

[0095] 本发明的工艺产生具有改进的截留能力的膜,尤其是在给定分子截留时格外高的透水性,以及膜表面污垢的减少。本发明允许精确控制孔的尺寸、数量和结构,从而允许为特定应用而设计膜。因此本发明可用于制备低能量、小孔、高孔隙度、防污/易清洁和高渗透性的超滤膜。

[0096] 本发明的第一方面是权利要求的主题。本发明的第二方面可以由以下条款来表征。

[0097] 1.一种制备膜的方法,其包括以下步骤:

[0098] a) 将成膜聚合物、分子量至多为2,500的聚醚胺、和溶剂混合在一起,所述混合物不含将与聚醚胺在化学上反应的组分;和

[0099] b) 浇铸所述混合物以使聚合物形成为固体膜。

[0100] 2.如条款1所限定的方法,其中聚醚胺具有至多2,000的分子量。

[0101] 3.如条款2所限定的方法,其中聚醚胺具有至多1,000的分子量。

[0102] 4.如条款3所限定的方法,其中聚醚胺具有150-1,000范围内的分子量。

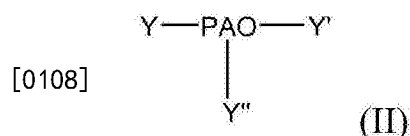
[0103] 5.如前述条款中任一项所限定的方法,其中聚醚胺是水溶性的,尤其是与水混溶。

[0104] 6.如前述条款中任一项所限定的方法,其中聚醚胺含有两个或多个环氧乙烷和/或环氧丙烷单体单元和至少一个伯胺或仲胺单元-NHX,其中X是氢原子或C₁₋₄烷基。

[0105] 7.如前述条款中任一项所限定的方法,其中聚醚胺是具有以下示意式的一元胺或二元胺:

[0106] Y-PAO-Y' (I)

[0107] 或具有以下示意式的一元胺、二元胺或三元胺:

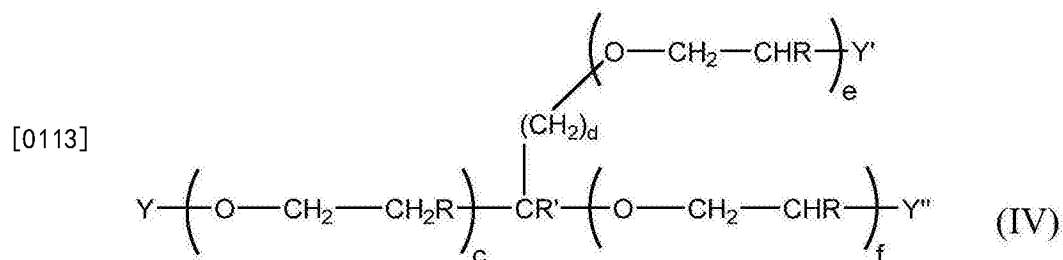


[0109] 其中Y、Y'和Y''各自独立地表示至少一个包含伯胺基或仲胺基的端基,并且PAO表示由至少两个环氧乙烷和/或环氧丙烷单体单元组成的聚环氧烷基链。

[0110] 8.如条款7所限定的方法,其中聚醚胺具有以下的示意式:

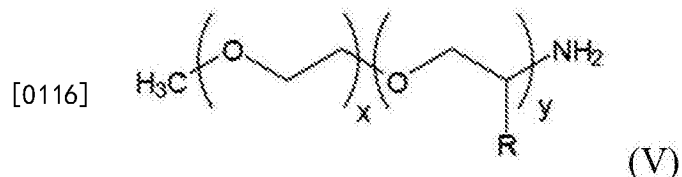
[0111] Y-(O-CH₂-CH(CH₃))_a-(O-CH₂-CH₂)_b-Y' (III)

[0112] 其中a表示存在的环氧丙烷单体单元的数目,并且b表示存在的环氧乙烷单体单元的数目;或以下通式:

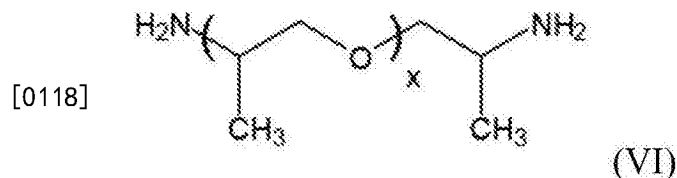


[0114] 其中R表示氢原子或甲基,R'表示氢原子、甲基或乙基,d为0或1,c、e和f为存在的环氧丙烷和/或环氧乙烷单体单元的数目。

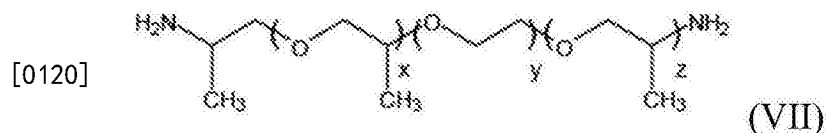
[0115] 9.如前述条款中任一项所限定的方法,其中聚醚胺具有以下的式之一:



[0117] 其中R是H或CH₃,并且x和y是聚醚链中环氧丙烷和/或环氧乙烷单体单元的数目;



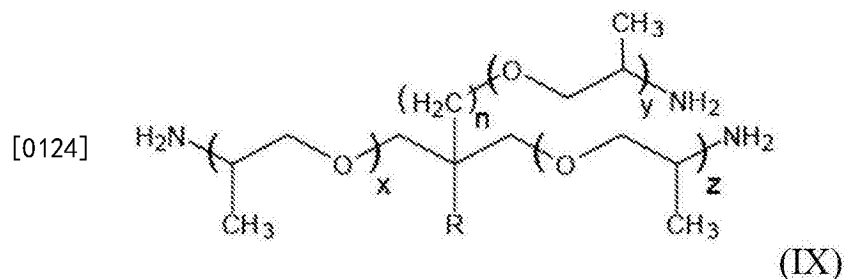
[0119] 其中x是聚醚链中环氧丙烷单体单元的数目;



[0121] 其中x和z是聚合物链中两个嵌段中环氧丙烷单体单元的数目,并且y是聚醚链中EO单体单元的数目;



[0123] 其中x为2或3;



[0125] 其中x、y和z一起表示存在于支链聚合物中的环氧丙烷单体单元的总数目,n为0或1,并且R为氢、甲基或乙基;

[0126] 或者上式(V)至(IX)之一的化合物,其中一个或多个NH₂端基已转化为仲胺基团。

[0127] 10.如条款9所限定的方法,其中聚醚胺具有式(IX),其中聚环氧乙烷的摩尔数在5和6之间;或其中聚醚胺具有式(VI),其中式(VI)中的x平均为6至7。

[0128] 11.如前述条款中任一项所限定的方法,其中成膜聚合物选自醋酸纤维素/三醋酸纤维素;聚酰胺;聚哌嗪;聚苯并咪唑啉;聚砜;多元醇;聚丙烯腈;聚醚砜;聚砜;聚(二氮杂萘酮醚砜酮);聚(乙烯缩丁醛);聚偏二氟乙烯;聚(四氟乙烯);聚丙烯;聚乙烯;和聚醚醚酮。

[0129] 12.如前述条款中任一项所限定的方法,其中成膜聚合物选自聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、或聚乙烯。

[0130] 13.如前述条款中任一项所限定的方法,其中步骤(a)中使用的溶剂是或包含DMF、NMP、二甲基乙酰胺、丙酮、DMSO、或THF。

[0131] 14.如前述条款中任一项所限定的方法,其中步骤(a)中制备的混合物还包含非溶剂。

[0132] 15.如条款14所限定的方法,其中非溶剂是水或醇。

[0133] 16.如前述条款中任一项所限定的方法,其中步骤(a)中制备的混合物还包含一种或多种已知的成孔添加剂。

[0134] 17.如前述条款中任一项所限定的方法,其中步骤(b)包括将步骤(a)中制备的混合物浸入聚合物不溶于其中的介质中。

[0135] 18.如前述条款中任一项所限定的方法,其中后续对步骤(b)所获得的膜提供涂层。

[0136] 19.一种由如前述条款中任一项所限定的工艺制备的膜。

[0137] 20.如条款19所限定的膜,其是纳滤膜或反渗透膜。

[0138] 附图的简要说明。

[0139] 图1至16和18至26示出实施例中描述的测试结果。

[0140] 图1示出市售膜与实施例1至5的膜相比通量率和分子量截留的比较。

[0141] 图2示出实施例1和对比例6和7的膜的通量率和分子量截留的比较。

[0142] 图3示出实施例1、8和9的膜中添加不同量的聚醚胺的效果。

[0143] 图4示出在BSA试验中对比的GE Osmonice UF膜的通量下降。

[0144] 图5示出在BSA试验中实施例1的膜的通量下降。

[0145] 图6示出实施例1的膜的BSA截留。

[0146] 图7示出实施例1的膜的SEM显微照片,左侧表面和右侧横截面。

[0147] 图8示出实施例2的膜的SEM显微照片,左侧表面和右侧横截面。

[0148] 图9示出实施例3的膜的SEM显微照片,左侧表面和右侧横截面。

[0149] 图10示出实施例4的膜的SEM显微照片,左侧表面和右侧横截面。

[0150] 图11示出实施例5的膜的SEM显微照片,左侧表面和右侧横截面。

[0151] 图12示出孔径10-20nm的市售膜Millipore Biomax 30kDa的SEM显微照片,左侧表面和右侧横截面。

[0152] 图13示出市售膜Sterlitech PVDF的SEM显微照片,左侧表面和右侧横截面。

[0153] 图14示出Sterlitech PES00325100 0.03微米膜的表面的SEM。

[0154] 图15示出实施例8的膜的表面的SEM。

[0155] 图16示出实施例9的膜的表面的SEM。

[0156] 图17示出用于制备实施例中描述的膜的定制中试浇铸生产线的示意图。

[0157] 图18至24分别示出实施例15至21的膜的SEM显微照片,左侧表面和右侧横截面。

[0158] 图25和26示出实施例22的分别使用PEO和丙烯酰胺作为添加剂制备的对比膜的SEM显微照片,左侧表面和右侧横截面。

[0159] 以下实施例说明了本发明。

[0160] 在实施例中,使用各种聚醚胺。在每种情况下,使用DLS和以下方案测量它们的水溶性。使用Malvern ZetaSizer Nano-S光散射(DLS)设备以观察在水中给定浓度的聚醚胺的颗粒的形成。使用计数率和衰减器监测的组合来测定随着聚醚胺浓度增加颗粒数量的增加,以确定溶解度。使用聚苯乙烯胶乳作为参照材料(RI:1.590;吸收:在633nm下为0.010),并且水作为分散剂(粘度:0.9781cP;RI:1.330)。在21℃下在Science Brand一次性微量试管中进行测量,样品体积为100μL。每个样品测量5次,每次测量是11次运行的平均值。在聚醚胺和水不完全混溶的情况下,继续进行DLS测量,直至观察到可见的相分离。

[0161] 实施例1.PS

[0162] 膜(20-30nm孔径)

[0163] 实施例1中的膜如下制备:在70℃下将567g聚砜(BASF ULTRASON®S6010)、265g 2-甲氧基乙醇(Sigma-Aldrich 284467)和63g聚醚胺(Huntsman JT403,MW 440,在水中混溶)在机械搅拌下溶解于2422g N,N-二甲基甲酰胺(Sigma-Aldrich D158550),持续8小时。在冷却至室温后,将掺杂剂脱气并以30fpm(英尺/分钟)使用刮刀(间隙0.25微米)在无纤聚酯背衬织物(Hirose 05TH100)上浇铸。该膜在淬火槽中形成,其中将溶解的聚合物掺杂剂浸入水(非溶剂)中。浇铸工艺使用加拿大Cut Membranes定制的中试浇铸生产线进行,其示意图在图17中示出。在图17中,1是含水淬火槽;2是一卷背衬织物3,其通过花岗石载体4。在6处,使用刮刀5添加掺杂剂。另外的辊8通过淬火槽将掺杂剂运送到织物上,并且成品膜由电动机驱动的辊7带起。

[0164] 实施例2.PS

[0165] 膜(12nm孔径)

[0166] 实施例2中的膜如下制备:在70℃下将696.78g聚砜(BASF ULTRASON®S6010)、265g 2-甲氧基乙醇(Sigma-Aldrich 284467)和63g聚醚胺(Huntsman JT403)在机械搅拌下溶解于2292g N,N-二甲基甲酰胺(Sigma-Aldrich D158550),持续8小时。在冷却至室温后,将掺杂剂脱气并以30fpm使用刮刀(间隙0.25微米)在无纤聚酯背衬织物(Hirose 05TH100)上浇铸。该膜在淬火槽中形成,其中将溶解的聚合物掺杂剂浸入水中。浇铸工艺使用上述的中试浇铸生产线进行。

[0167] 实施例3.PES

[0168] 膜(20-30nm孔径)

[0169] 实施例3中的膜使用方法如下制备:在70℃下将630g聚醚砜(BASF ULTRASON®S6020p)、331g异丙醇(Sigma-Aldrich 278475)和33.18g聚醚胺(Huntsman JD400,MW 430,在水中混溶)在机械搅拌下溶解于2321g N,N-二甲基甲酰胺(Sigma-Aldrich D158550),持续8小时。在冷却至室温后,将掺杂剂脱气并以30fpm使用刮刀(间隙0.25微米)在无纤聚酯背衬织物(Hirose 05TH100)上浇铸。该膜在淬火槽中形成,其中将溶解的聚合物掺杂剂浸

入水中。浇铸工艺使用上述的中试浇铸生产线进行。

[0170] 实施例4.PVDF

[0171] 膜 (50-100nm孔径)

[0172] 实施例4中的膜如下制备:在70℃下将464g聚偏二氟乙烯 (Solvay Solef® 1015/1001)、用于防止PVDF在碱性条件下交联的18.2g甲酸 (Sigma-Aldrich F0507)、和54g聚醚胺 (Huntsman JT403) 在机械搅拌下溶解于2778g N,N-二甲基甲酰胺 (Sigma-Aldrich D158550),持续8小时。在冷却至室温后,将掺杂剂脱气并以30fpm使用刮刀 (间隙0.25微米) 在无纤聚酯背衬织物 (Hirose 05TH100) 上浇铸。该膜在淬火槽中形成,其中将溶解的聚合物掺杂剂浸入水中。浇铸工艺使用上述的中试浇铸生产线进行。

[0173] 实施例5.PS

[0174] 膜 (20-40nm孔径)

[0175] 实施例5中的膜如下制备:在70℃下将567g聚砜 (BASF ULTRASON® S6010)、265g 2-甲氧基乙醇 (Sigma-Aldrich 284467) 和63.04g聚醚胺 (Huntsman JM600,MW 600,在水中混溶) 在机械搅拌下溶解于2420g N,N-二甲基甲酰胺 (Sigma-Aldrich D158550),持续8小时。在冷却至室温后,将涂料脱气并以30fpm使用刮刀 (间隙0.25微米) 在无纤聚酯背衬织物 (Hirose 05TH100) 上浇铸。该膜在淬火槽中形成,其中将溶解的聚合物涂料浸入水中。浇铸工艺使用上述的中试浇铸生产线进行。

[0176] 实施例6 (比较).PS聚乙烯亚胺0.8kDa

[0177] 膜 (20-50nm孔径)

[0178] 实施例6中的膜使用如下方法制备:在70℃下将630g聚砜 (BASF ULTRASON® S6010)、265g 2-甲氧基乙醇 (Sigma-Aldrich 284467) 和8.29g PEI 0.8kDa (Sigma-Aldrich 408719) 在机械搅拌下溶解于2412g N,N-二甲基甲酰胺 (Sigma-Aldrich D158550),持续8小时。在冷却至室温后,将涂料脱气并以30fpm使用刮刀 (间隙0.25微米) 在无纤聚酯背衬织物 (Hirose 05TH100) 上浇铸。该膜在淬火槽中形成,其中将溶解的聚合物涂料浸入水中。浇铸工艺使用上述的中试浇铸生产线进行。

[0179] 实施例7 (比较).PS聚丙烯酰胺65kDa

[0180] 膜

[0181] 实施例7中的膜使用如下方法制备:在70℃下将630g聚砜 (BASF ULTRASON® S6010)、265g 2-甲氧基乙醇 (Sigma-Aldrich 284467) 和33.18g聚丙烯酰胺65kDa (Sigma-Aldrich 479144) 在机械搅拌下溶解于2387g N,N-二甲基甲酰胺 (Sigma-Aldrich D158550),持续8小时。在冷却至室温后,将涂料脱气并以30fpm使用刮刀 (间隙0.25微米) 在无纤聚酯背衬织物 (Hirose 05TH100) 上浇铸。该膜在淬火槽中形成,其中将溶解的聚合物涂料浸入水中。浇铸工艺使用上述的中试浇铸生产线进行。

[0182] 实施例8 (20-30nm孔径)

[0183] 实施例8中的膜使用如下方法制备:在70℃下将567g聚砜 (BASF ULTRASON® S6010)、265g 2-甲氧基乙醇 (Sigma-Aldrich 284467) 和33.15g聚醚胺 (Huntsman JT403) 在机械搅拌下溶解于2450g N,N-二甲基甲酰胺 (Sigma-Aldrich D158550),持续8小时。在冷却至室温后,将涂料脱气并以30fpm使用刮刀 (间隙0.30微米) 在无纤聚酯背衬织物 (Hirose 05TH100) 上浇铸。该膜在淬火槽中形成,其中将溶解的聚合物涂料浸入水中。浇铸

工艺使用上述的中试浇铸生产线进行。

[0184] 实施例9 (20-30nm孔径)

[0185] 实施例9中的膜使用如下方法制备：在70℃下将567g聚砜 (BASF ULTRASON® S6010)、265g 2-甲氧基乙醇 (Sigma-Aldrich 284467) 和16.6g聚醚胺 (Huntsman JT403) 在机械搅拌下溶解于2467g N,N-二甲基甲酰胺 (Sigma-Aldrich D158550), 持续8小时。在冷却至室温后, 将涂料脱气并以30fpm使用刮刀 (间隙0.28微米) 在无纤聚酯背衬织物 (Hirose 05TH100) 上浇铸。该膜在淬火槽中形成, 其中将溶解的聚合物涂料浸入水中。浇铸工艺使用上述的中试浇铸生产线进行。

[0186] 实施例10 (20-30nm孔径)

[0187] 完全采用实施例1的方法, 不同之处在于使用由Awa提供的无纤聚酯背衬织物 (AW A#2) 代替由Hirose提供的背衬织物。

[0188] 实施例11至14: 膜的表征和测试

[0189] 实施例11: 纯水通量和分子量截留

[0190] 纯水通量试验使用Amicon (EMD Millipore, 5124 | Stirred Cell Model 8400, 400mL) 搅拌单元进行。将膜装入单元中, 并将单元充满去离子水并用0-5巴压力的压缩空气加压。收集渗透液12秒, 并基于已知表面积和压力计算渗透性GFD/PSI。

[0191] 膜的分子量截留和截留性质使用葡聚糖作为溶质进行测试。另外牛血清白蛋白 (BSA) 和胃蛋白酶的截留用于截留和结垢试验。

[0192] 分子截留测试使用在pH 7.5的PB缓冲液中分子量不同 (1kDa-10000kDa) 的葡聚糖的混合物 (America Polymer Standards Corporation) 进行。将试验膜置于Amicon搅拌单元 (EMD Millipore, 5121, 型号8010, 10mL) 中。将5ml含有浓度为0.5g/升的葡聚糖混合物的进料溶液用蠕动泵 (Cole-Palmer Masterflex L/S型号4551-10) 以0.094ml/min流过膜, 最初0.5ml弃去, 随后收集0.5ml渗透液用于色谱分析并与进料比较。低流速结合搅拌允许不受浓度极化影响的测量。渗透液和进料使用HPLC Agilent Technologies 1260 Infinity、使用具有三柱设置的RID检测器 (分别为PL Aquagel-OH 1000-60,000; 20,000-200,000; 和200,000-1,000,000) 评估分子量分布。在给定的洗脱体积下将进料的分布与渗透液的分布进行比较, 按照下式得出截留率:

[0193] $R = \text{RID (进料)} / \text{RID (渗透液)}$ 错误!未找到引用源。

[0194] 特定膜的分子截留定义为观察到90%截留的溶质的分子量。

[0195] 图1示出各种市售膜 (包括市场领先的Millipore BioMax 30kD PES膜) 与其中将聚醚胺添加到不同成膜聚合物配方中的膜的膜性能数据比较。清楚地看到, 分子量截留可使用各种聚醚胺容易地控制, 并且所得膜的特征为在相应的分子量截留时相对于竞争者的膜具有改善的渗透性。市售的超滤膜设计成在更高的压力 (30PSI+) 下操作, 而根据本发明的膜可以在1-100+PSI范围内成功操作。

[0196] 图2示出根据其中聚醚胺用作涂料添加剂的实施例1制备的膜与比较例6和7的使用其它含聚胺添加剂制备的膜的膜性能数据比较。清楚的是, 聚醚胺用作涂料添加剂的膜的特征在于与使用含聚胺的添加剂制备的膜相比具有改善的渗透性。

[0197] 图3示出在实施例1、8和9中制备的膜中添加不同量的聚醚胺的效果。

[0198] 实施例12: BSA截留和结垢试验

[0199] BSA(牛血清白蛋白)截留和结垢研究使用GE Osmonics高压RO Cell (Sterlitech 1230060)在回流模式下切向流动进行。系统的压力调整到膜的渗透性,以使横向流量保持在0.15GPM的稳定值,总共使用4升溶液。

[0200] 进料:在去离子水中的1g/升BSA (Fitzgerald 30-AB70)、50mM NaCl (Sigma-Aldrich S9888)

[0201] 用于使用BSA测试截留和结垢的膜在特定压力下以切向流动构型测试。以30分钟的间隔同时采样渗透液和进料,并使用Quick Start™ Bradford蛋白测定 (BIORAD) 测量截留。

[0202] 通量通过使用已知表面积以标准化单位时间收集渗透液来测量,以计算GFD/PSI值。对用实施例1的膜和GE Osmonics聚砜30kDa (Sterlitech™)膜制备的膜进行比较通量下降研究(用BSA结垢)。通量下降在固定体积的渗透水(升/m²)下监测。

[0203] 试验1:GE Osmonics 30KDa膜

[0204] 32psi下的初始流量=0.067GFD

[0205] 测试条件=50mM NaCl+1g/L BSA进料溶液,操作压力=32psi。进料总量为4L,并且将进料结垢的回收模式应用于系统。结果在图4中示出。

[0206] 试验2:实施例1 25kDa的聚醚胺膜

[0207] 4.5psi下的初始流量=8.4GFD

[0208] 测试条件:50mM NaCl+1g/L BSA进料溶液,操作压力=4.5psi。进料总量为4L,并且将进料结垢的回收模式应用于系统。

[0209] 从结果中可以明显看出,由于膜的高渗透性,两种膜的压力需求不同,驱动渗透通过GE Osmonics 30kDa PS膜需要32PSI,而通过实施例1中的膜需要4PSI。两种膜的特征在于超过90%的BSA截留,实施例1的膜显示98+%的BSA截留。实施例1的膜的结果在图6中示出。实施例1的膜的初始渗透率比GE Osmonics膜高89倍,两膜都显示出通量下降超过100升/m²。实施例1的膜显示出GE Osmonics膜3倍的稳态通量值。

[0210] 实施例13:SEM

[0211] 扫描电子显微镜检查使用FEI XL30环境扫描电子显微镜和SEM Pin Stubs (Ted Pella, Inc. 16111) 进行。将膜样品切割并使用碳带 (Ted Pella, Inc. 16085-1) 安装到桩 (stub) 上。样品用金薄层涂覆以避免在SEM室中充电。金在VG/Polaron SC 7620上溅射30秒。收集每个膜样品的表面和横截面图像。

[0212] 在所研究的膜中,使用聚醚胺的益处通过上述实施例10和11中给出的性能数字来说明,并且在示出膜的表面孔隙率和横截面的显微照片中得到形象化。将根据实施例1-5制备的膜进一步与商业竞争产品进行比较。分别在图7-11中给出了根据实施例1-5制备的膜的SEM图像。这些图中的每一个都显示了左侧的表面以及右侧的横截面。与图12所示的孔径10-20nm的Millipore Biomax 30kDa、和图13的Sterlitech PVDF膜的市售膜相比,图7-11中呈现的图像显示孔尺寸和孔径分布改善或有竞争力。在图7-11的横截面图中可以观察到,根据实施例1-5制备的超滤膜的另外的有益特性,即缺少微观和宏观空缺。这对于在较高压力下(通常观察到压实)的膜稳定性很重要。当使用膜作为用于涂覆NF和RO膜的支撑材料时,这尤其重要,其中较高的压力导致明显的压实和流动减少。

[0213] 聚醚胺对膜结构的有益影响在将图10所示的用聚醚胺制备的实施例4的PVDF基膜

的横截面图像和图13所示的购自Sterlitech的PVDF膜的横截面显微照片进行比较时尤其形象。

[0214] 图14示出来自Sterlitech的市售PES基0.03微米膜(PES00325100)。据称该膜的特征在于孔径为30nm,但这不受图14中所示的表面孔隙率的支持。相比之下,图9、15和16分别示出实施例3、8和9的膜,清楚地显示出优越的表面特性

[0215] 实施例14:细菌清除研究:使用实施例1和10的膜去除大肠杆菌BL21 (DE3)

[0216] 大肠杆菌悬液如下制备。制备500ml LB肉汤(在500ml纳米纯水中,5g胰蛋白胨,2.5g NaCl和2.5g酵母)。将样品分装到两个1L培养瓶中(每个瓶中250ml)并高压灭菌,使培养瓶冷却直至开始过夜培养,过夜培养物通过使用无菌技术将250ul灭菌的卡那霉素和10ul Canadian培养基种液加入到每个瓶中,培养物在37℃、225rpm下培养16小时。OD₆₀₀测定为2.14。过夜培养物分装到无菌离心瓶中,以5000rpm离心10分钟。倒出上清液。将剩余的细胞团块使用原始体积的培养基分散在灭菌的PBS中,并以5000rpm再离心10分钟。处理掉上清液后,将细胞团块分散到PBS中。摇动细胞以使细胞均匀分布并用PBS将体积调至500ml。此时OD₆₀₀为2.257。以PBS缓冲液中的悬浮液为进料,OD₆₀₀=2.14,估计细胞数量约为10⁹CFU/ml。

[0217] 膜测试程序:

[0218] 1.实施例1的76mm膜在Amicon单元(型号8400)中进行冲压和组装。实施例1的膜的纯水通量在5psi下测试

[0219] 2.在5psi下将50ml PBS缓冲液冲洗通过实施例1的膜,测量流量数据30秒。收集PBS用于光密度(OD)测量并且作为细胞计数阴性对照

[0220] 3.使用200ml的大肠杆菌作为进料。该试验在5psi下以300rpm搅拌进行,在起始点记录流量数据,然后收集1-2ml渗透液用于铺板以测定细菌去除百分比。根据制造商的说明书制备琼脂平板。在不同的时间收集用于OD测量的样品。

[0221] 4.进行试验,直至大肠杆菌进料耗尽,用去离子水彻底冲洗膜,然后在5psi下重新测试纯水通量,以将其与测试之前的通量进行比较。

[0222] 获得了以下结果:

[0223] 进料:CFU/ml=21x10⁷/0.2ml=1.05x10⁹

[0224] 渗透液:CFU/ml=20.5/0.2ml=1.025x10²

[0225] 这对应于细菌截留%为1-1.025x10²/1.05x10⁹,或0.9999999。

[0226] 使用实施例10的膜进行相同的程序。在这种情况下,获得了完全的细菌截留。

[0227] 实施例15-21:不同聚醚胺的比较

[0228] 使用Huntsman制造的下列每种聚醚胺重复实施例1的工艺。对于每个实验,如实施例13中所述进行所得膜的扫描电子显微镜检查,并且所得显微照片(左侧膜表面和右侧横截面)在图18-22中示出。

[0229] 实施例15:Jeffamine™ M1000,MW 1,000,在水中混溶(图18)

[0230] 实施例16:Jeffamine™ D400,MW 430,在水中混溶(图19)

[0231] 实施例17:Jeffamine™ ED600,MW 600,在水中混溶(图20)

[0232] 实施例18:Jeffamine™ ED2003,MW 2,000,在水中混溶(图21)

[0233] 实施例19(比较):Jeffamine™ T3000,MW 3,000,水中的溶解度为0.050%w/v(图

22)

[0234] 实施例20 (比较): Jeffamine™ D4000, MW 4,000, 水中的溶解度为0.0025%w/v (图23)

[0235] 实施例21 (比较): Jeffamine™ T5000, MW 5,000, 水中的溶解度为0.040%w/v (图24)。

[0236] 结果清楚地表明, 当浇铸工艺期间使用根据本发明的特定聚醚胺作为添加剂时, 获得具有均匀孔径和孔径分布的高质量表面、以及缺少微观和宏观空缺。相反, 使用非根据本发明的替代的聚醚胺导致明显劣质的膜。

[0237] 实施例22 (比较)

[0238] 重复实施例1的工艺, 只是聚醚胺添加剂由相同量的不同添加剂替代。使用的添加剂为W0 2011/069050中列出的类型: 聚亚烷基氧化物、丙烯酰胺和儿茶酚胺。在所有情况下, 发现涂料溶液相分离或微相分离, 导致不稳定的涂料溶液, 导致不形成膜或形成特征为缺陷的膜。在聚亚烷基氧化物 (PEO 100,000, Sigma-Aldrich 181986) 的情况下, 涂料溶液非常混浊并且微相分离, 并且所得膜是斑状且有缺陷的, 如图25所示。在通量试验中, 膜的特征在于不可测量的分子截留 (在实验设计范围内) 和低的纯水流动特性。在其中使用丙烯酰胺 (Sigma-Aldrich A3553) 作为添加剂的膜的情况下, 所形成的膜的特征在于: 与实施例1的膜相比, 孔径增大, 因此截留分子量更高, 并且纯水通量特性更低。图26示出膜的表面和横截面的SEM。在儿茶酚胺 (多巴胺盐酸盐, Sigma-Aldrich H8502) 作为添加剂的情况下, 发现涂料在脱气阶段期间发生相分离, 使得不可能浇铸有用的膜。

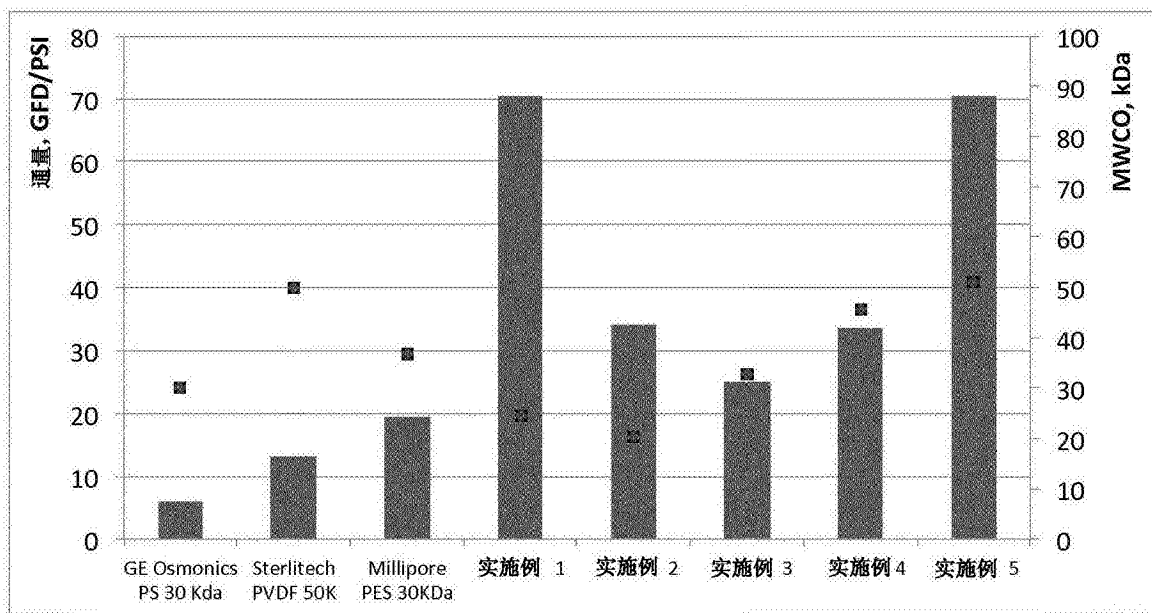


图1

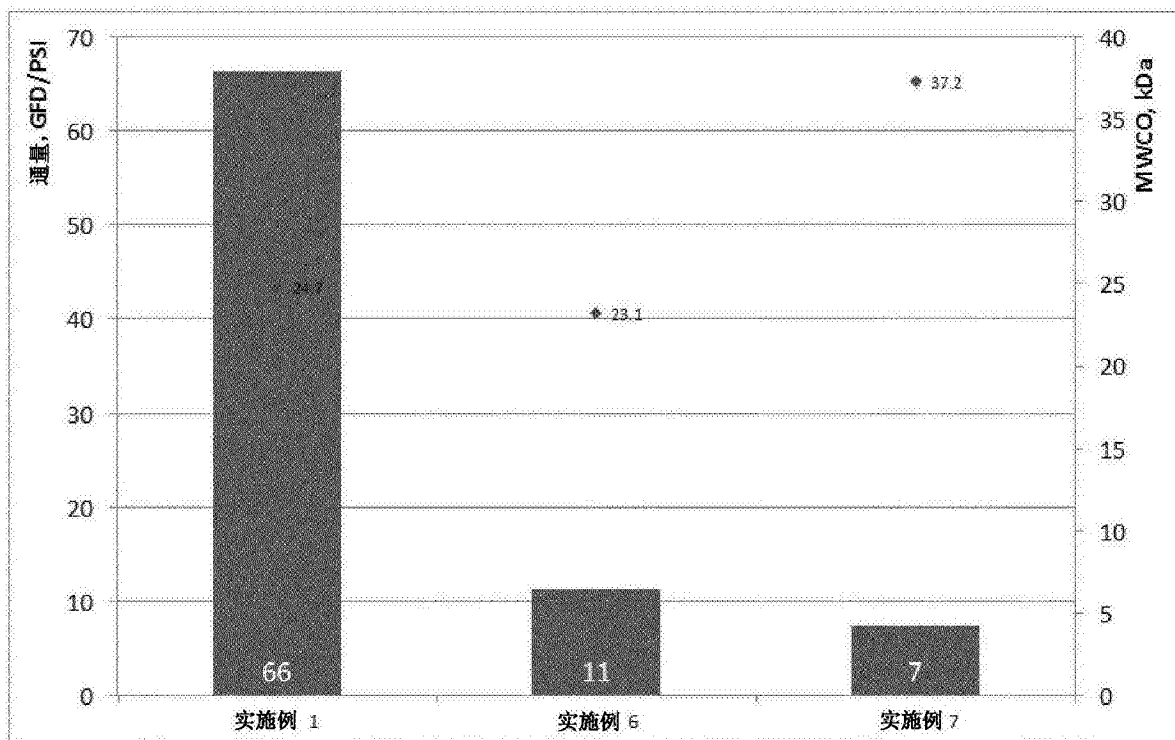


图2

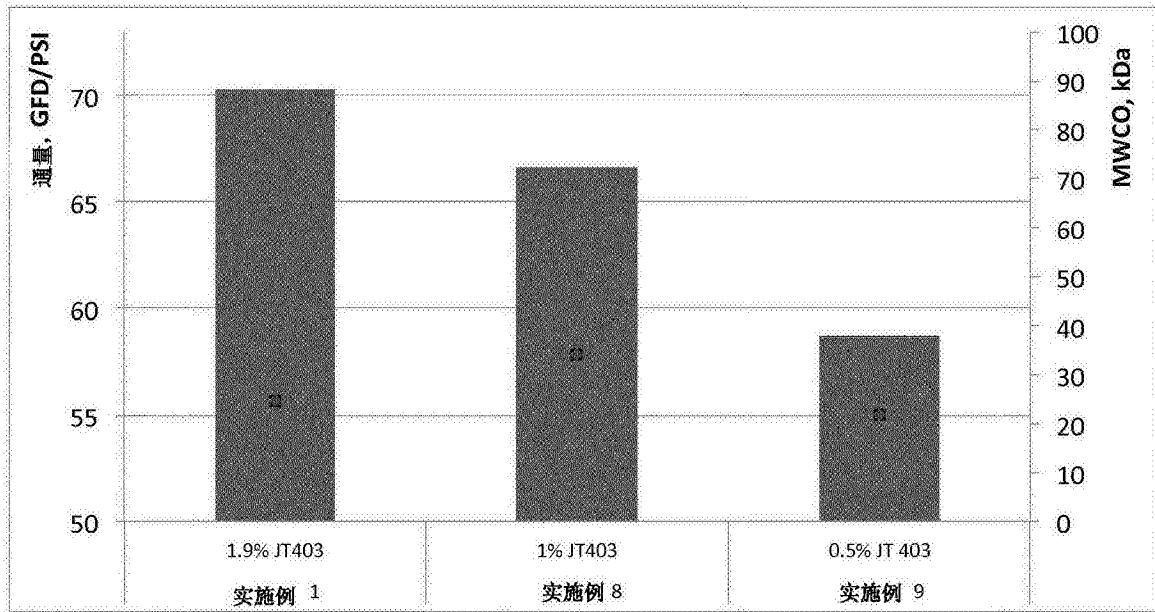


图3

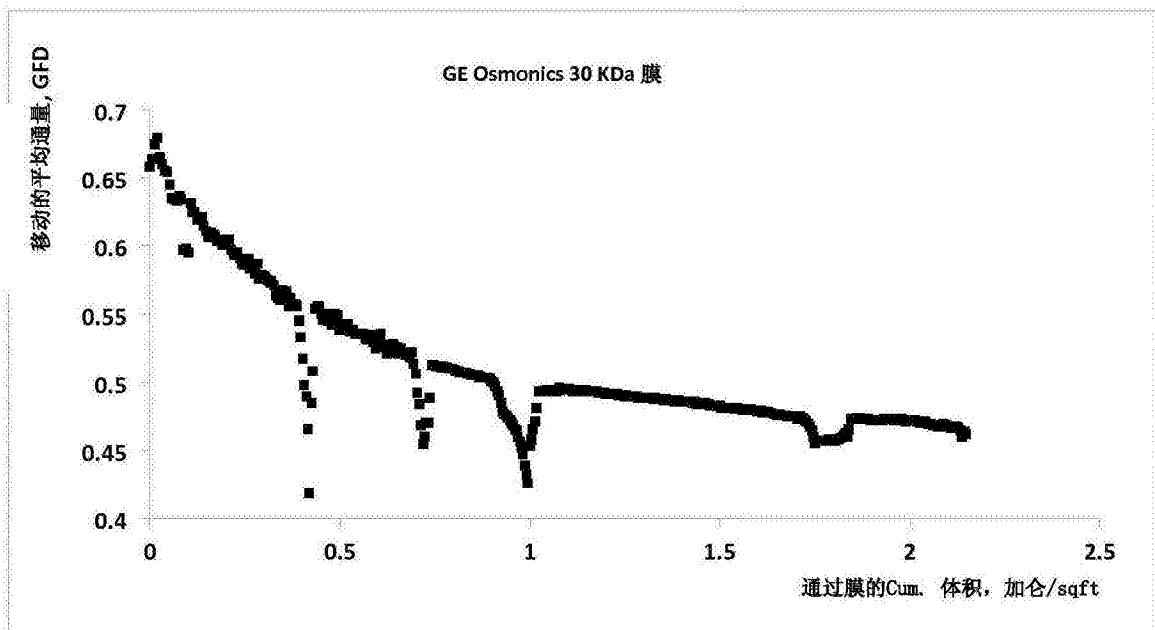


图4

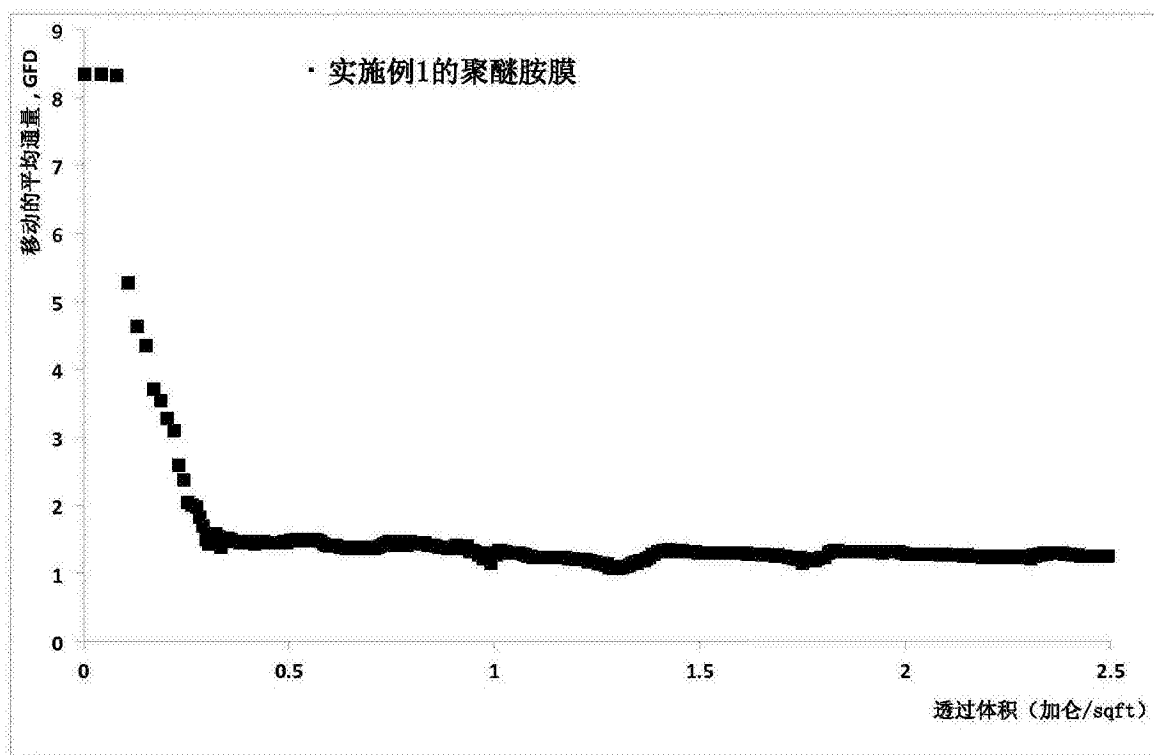


图5

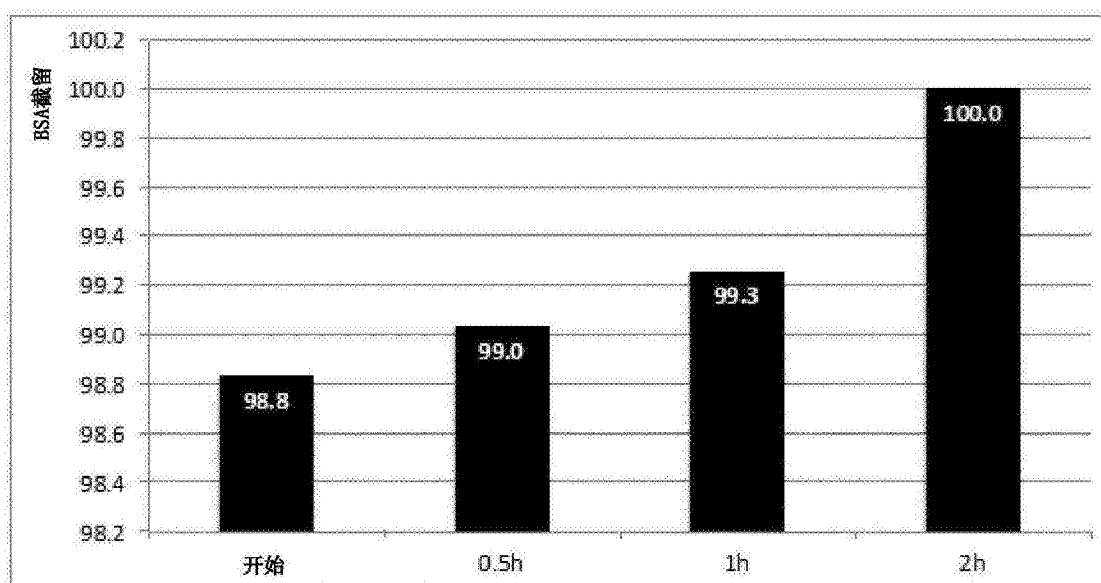


图6

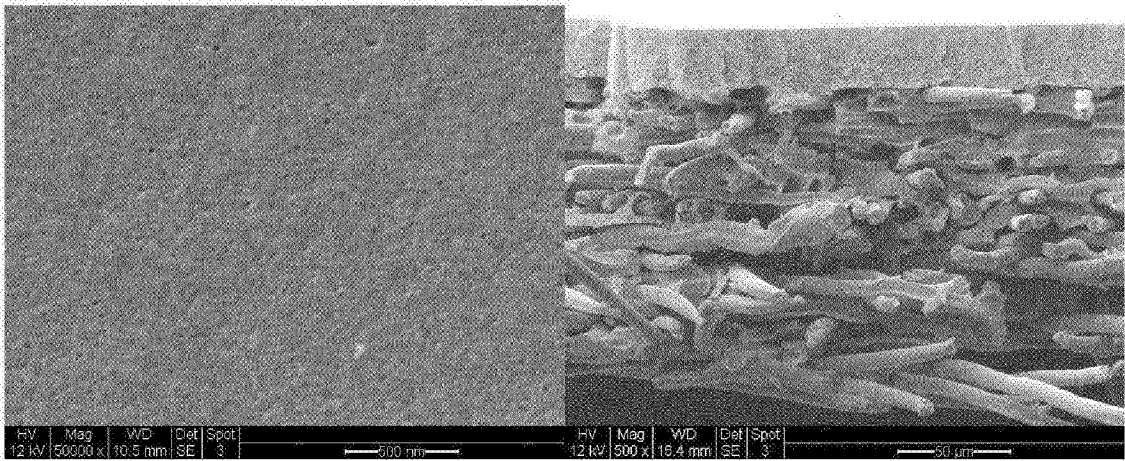


图7

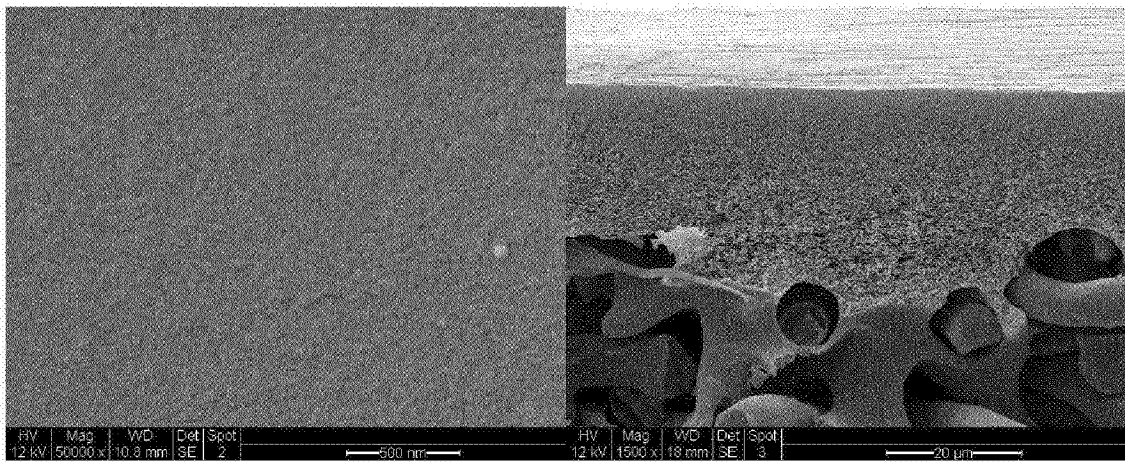


图8

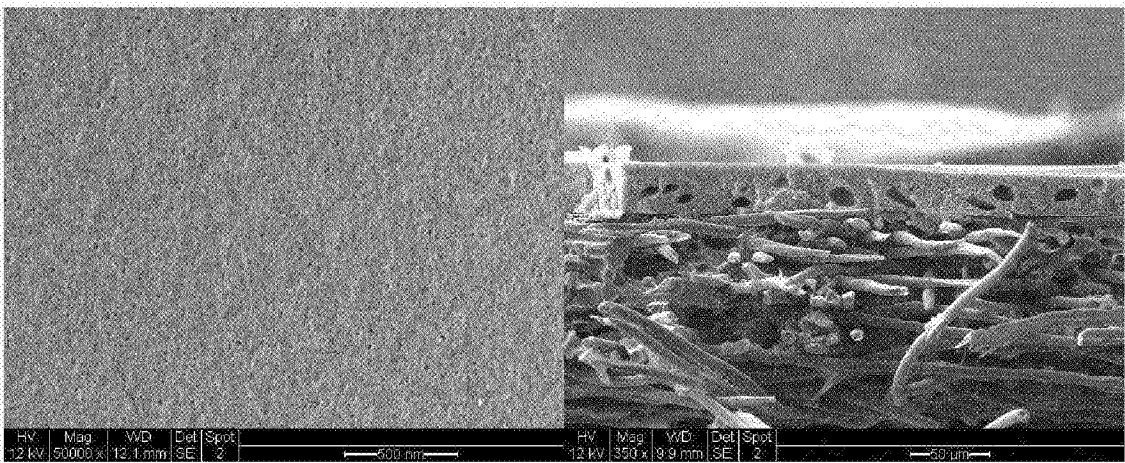


图9

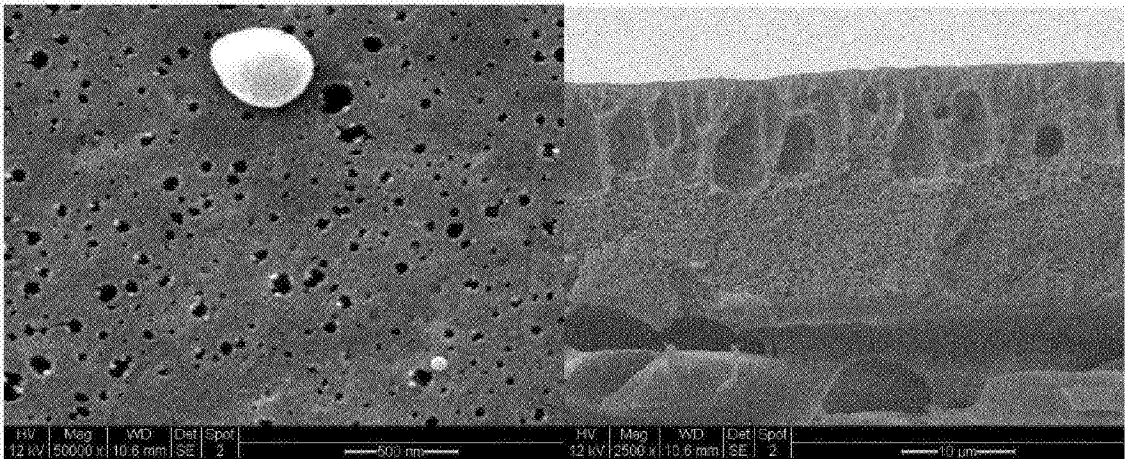


图10

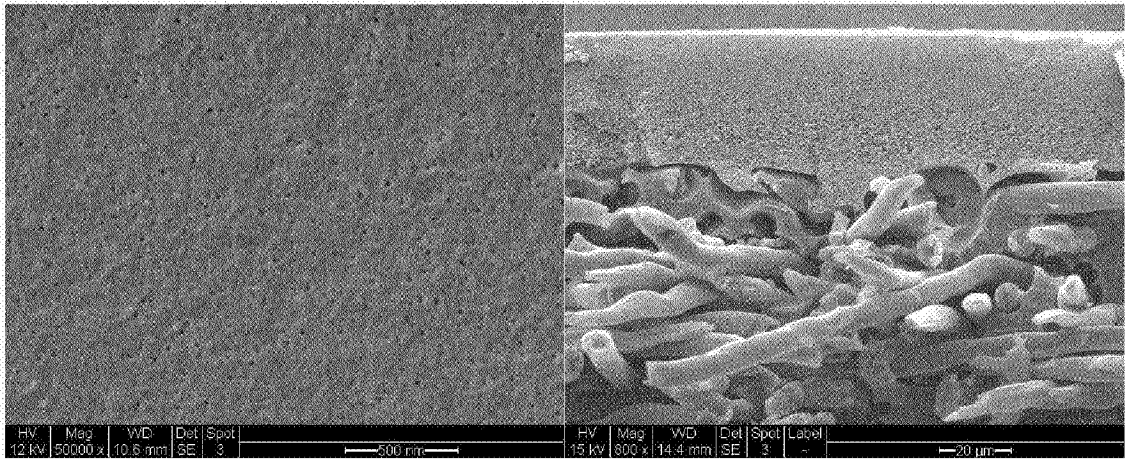


图11

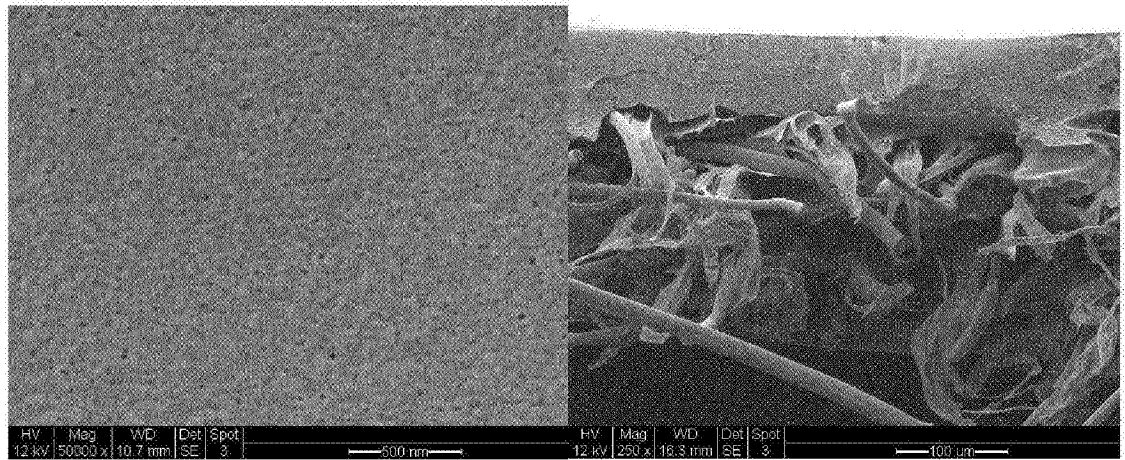


图12

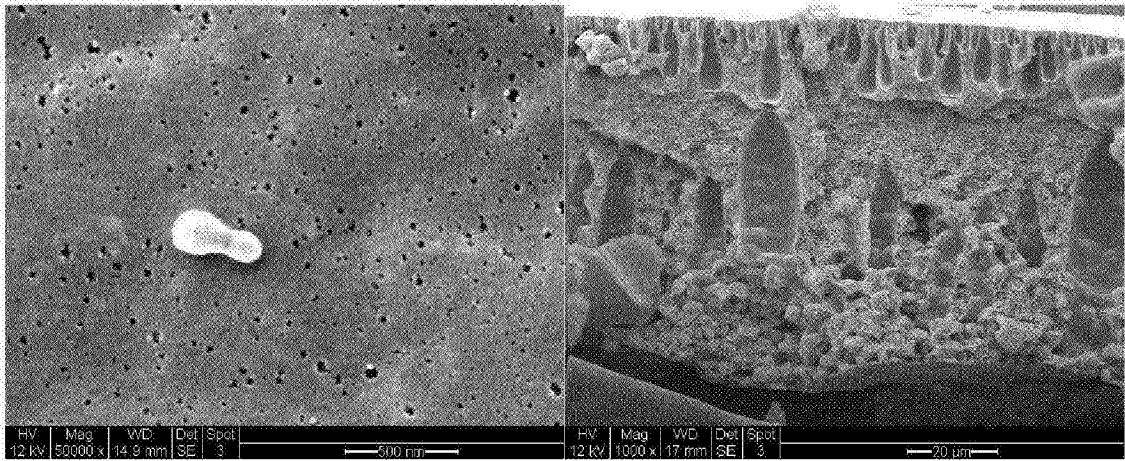


图13

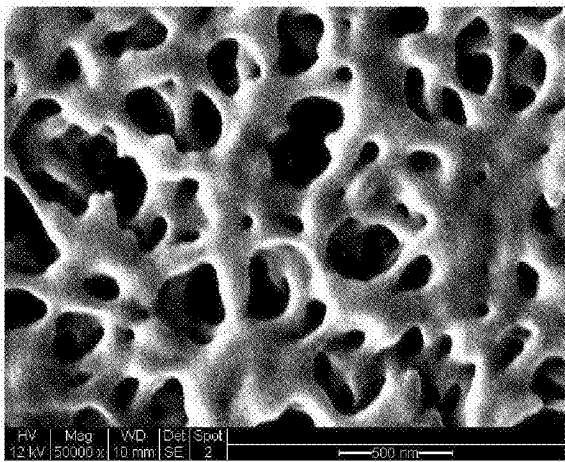


图14

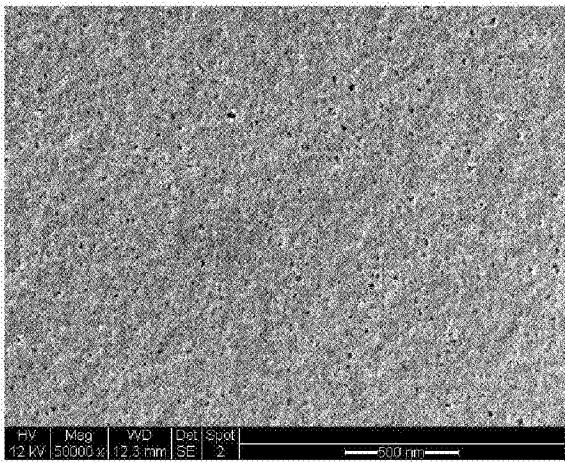


图15

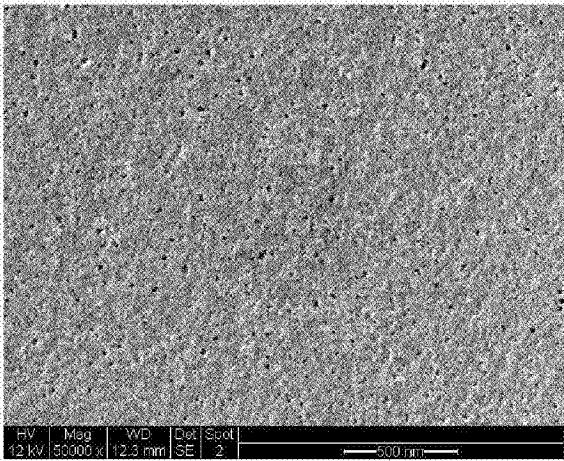


图16

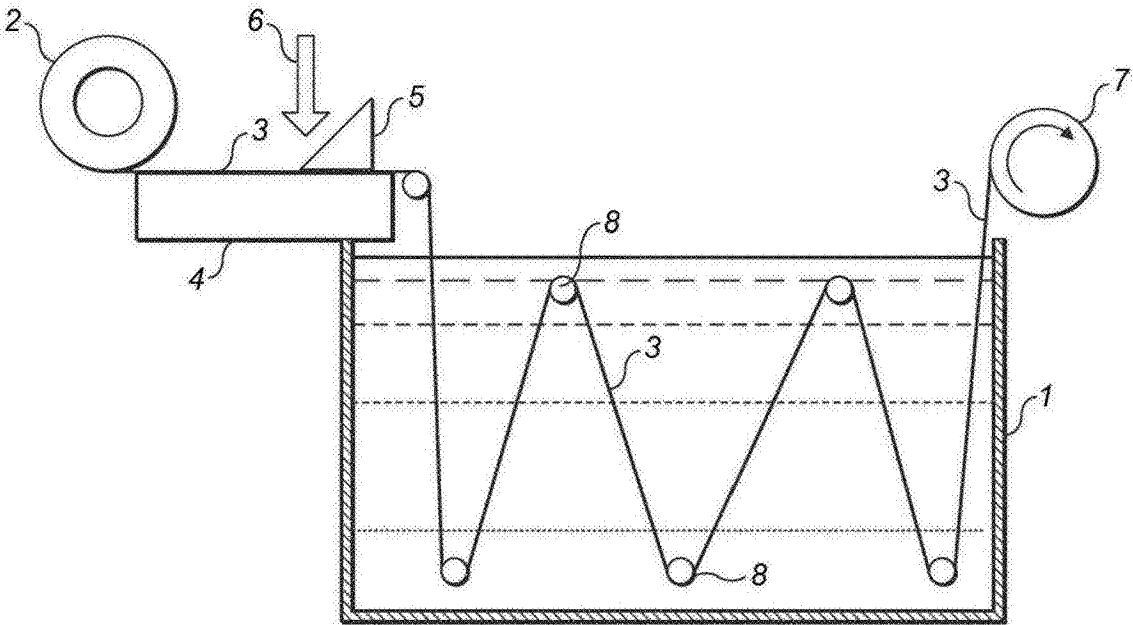


图17

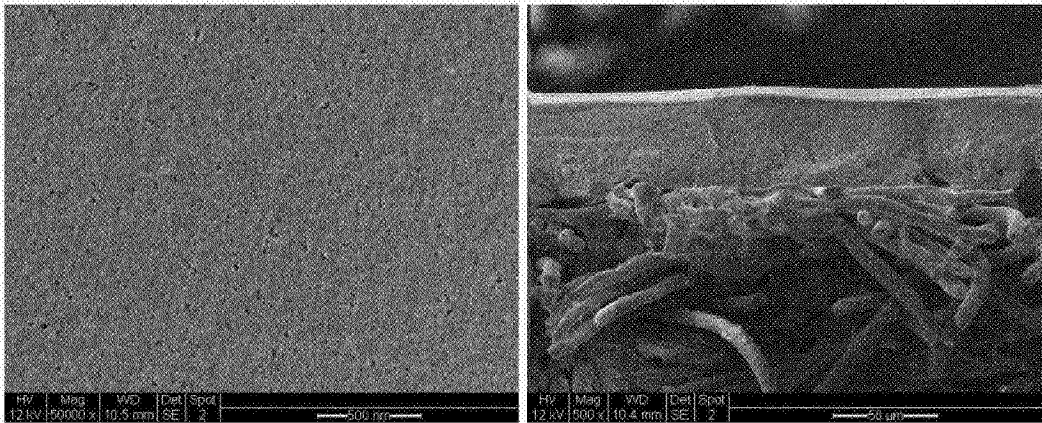


图18

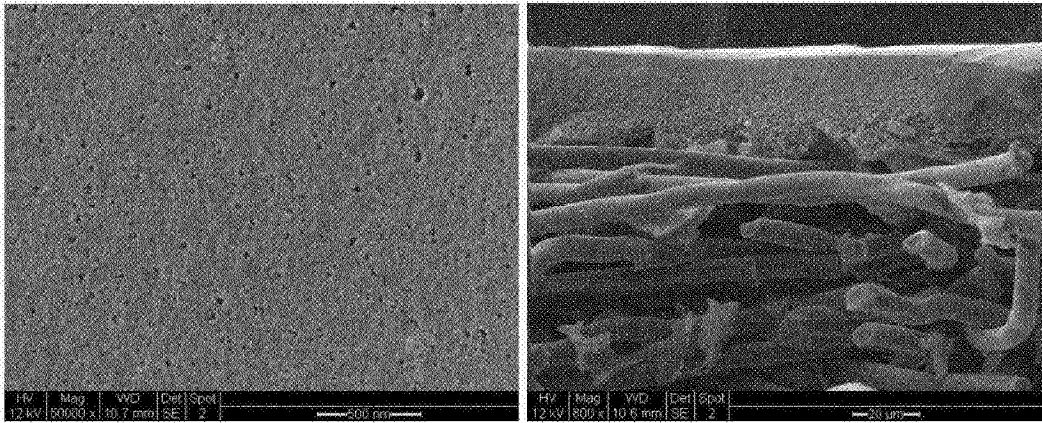


图19

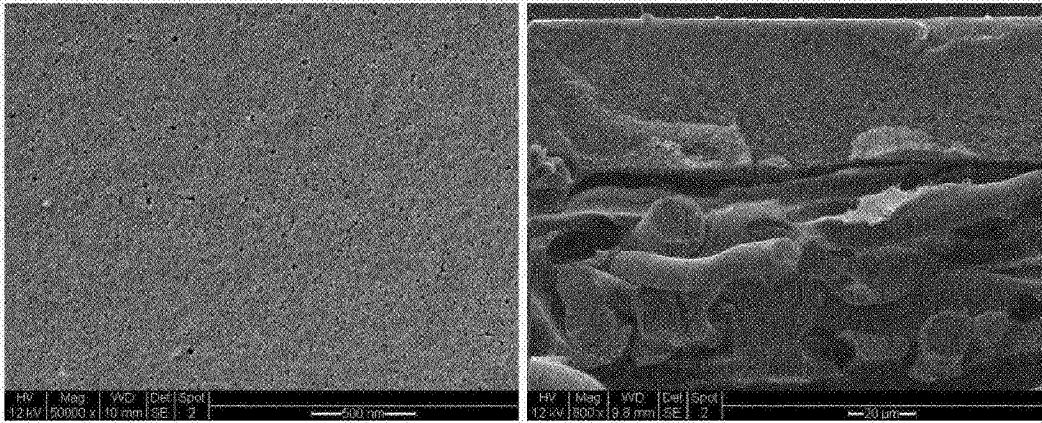


图20

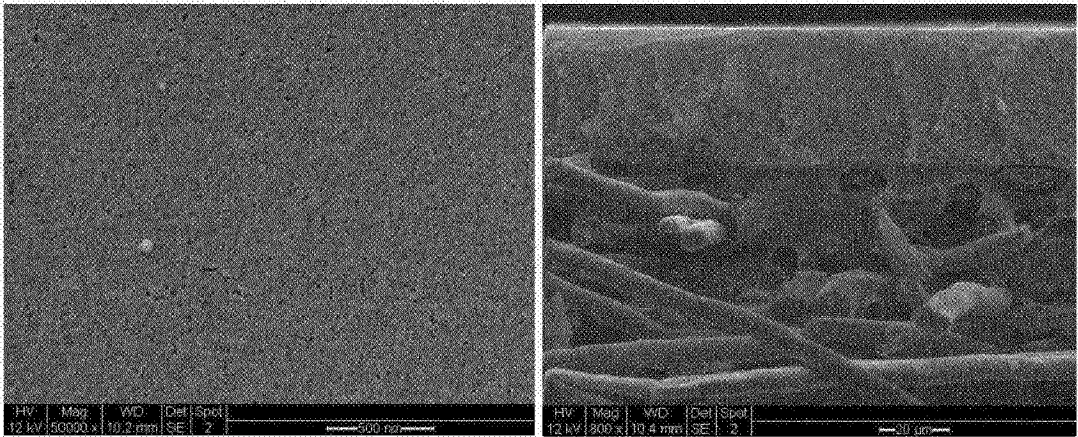


图21

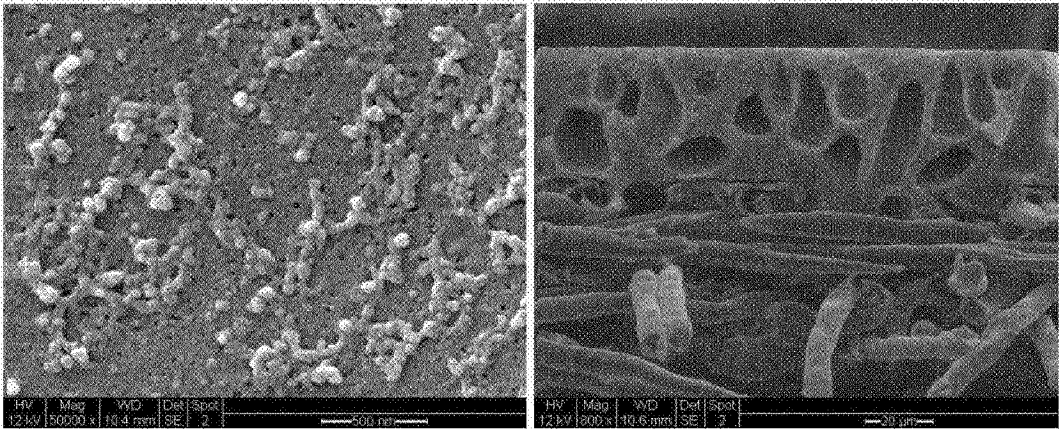


图22

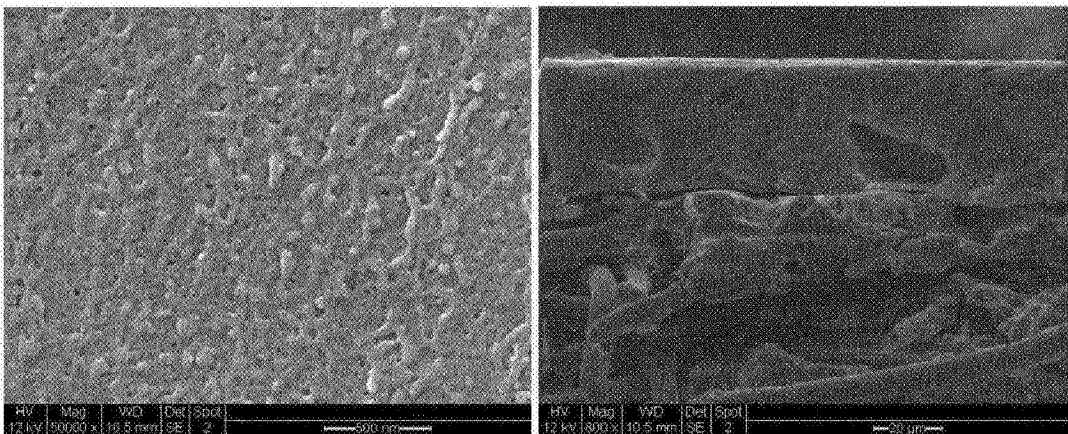


图23

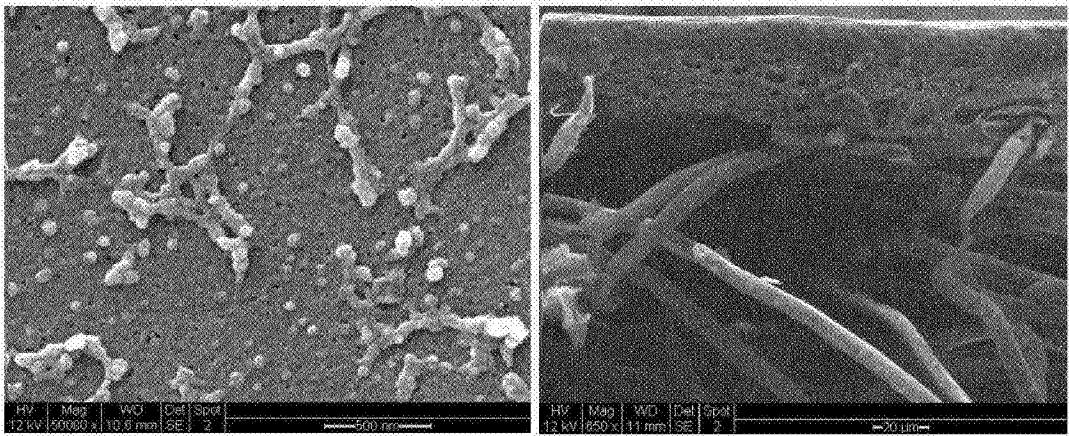


图24

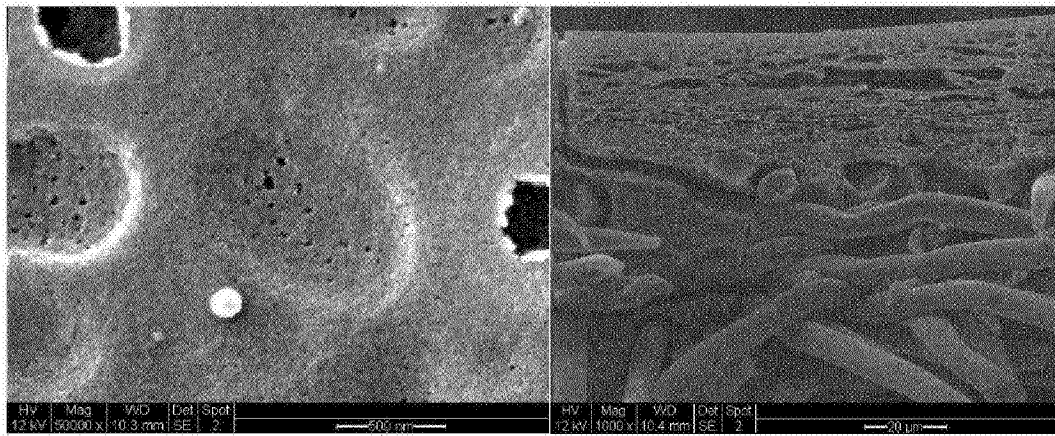


图25

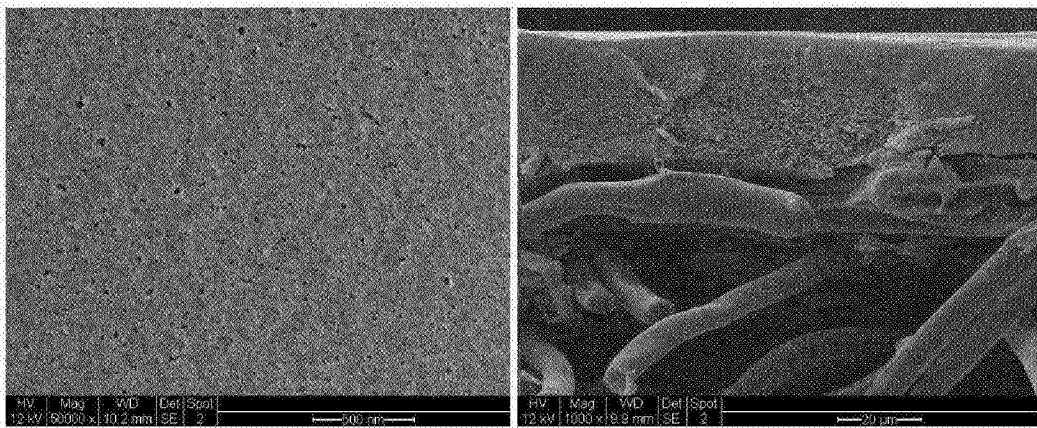


图26