(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113226525 A
(43)申请公布日 2021.08.06

(21)申请号 201980086102.0
(22)申请日 2019.12.23
(30)优先权数据
62/785,612 2018.12.27 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.06.24
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2019/061299 2019.12.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/136560 EN 2020.07.02
(71)申请人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
(72)发明人 林官颖 詹姆斯·C·德罗齐尔
马克·麦考密克
奥萝尔·Y·J·默塞尔拉特
周金盛
(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112
代理人 孙微 孙进华
(51)Int.Cl.
B01D 69/08(2006.01)
B01D 71/26(2006.01)
B01D 61/00(2006.01)
B01D 67/00(2006.01)
B01D 19/00(2006.01)
B01D 53/22(2006.01)
B41J 2/19(2006.01)

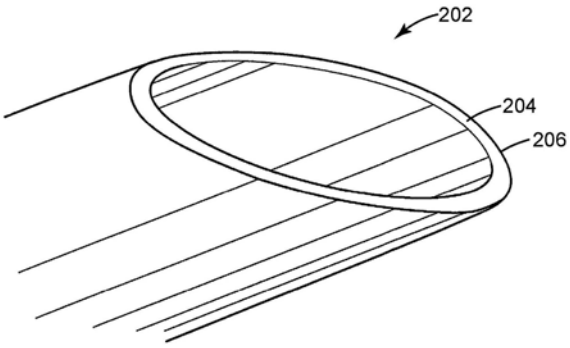
权利要求书2页 说明书22页 附图3页

(54)发明名称

非对称中空纤维膜及其制备和使用方法

(57)摘要

本发明提供了非对称中空纤维膜、膜接触器以及相关的生产和使用方法。该非对称中空纤维膜包括具有多个孔的多孔基底，该多孔基底包含至少第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物，该第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至多3重量%的直链或支链α烯烃单体与至少97重量%的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生。该非对称中空纤维膜还包括覆在多孔基底上的表层，该表层包含第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物，该第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至少2重量%的直链或支链α烯烃单体与至多98重量%的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生。表层的多孔性小于多孔基底并且形成非对称中空纤维膜的外表面，而多孔基底形成该中空纤维膜的内表面。表层优选为无孔的。



CN 113226525 A

1.一种非对称中空纤维膜,所述非对称中空纤维膜包括:

具有多个孔的多孔基底,其中所述多孔基底包含第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物,所述第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至多3重量%的直链或支链α烯烃单体与至少97重量%的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生;以及

覆在所述多孔基底上的表层,其中所述表层包含第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物,所述第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至少2重量%的直链或支链α烯烃单体与至多98重量%的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生,任选地其中所述直链或支链α烯烃单体选自由以下项组成的组:乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、异丁烯、乙烯基环己烷、3-乙基-1-戊烯、1,3-甲基-1-戊烯、环丁烯、环戊烷、2-降冰片烯、3-甲基-2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯、甲基四环十二碳烯、二甲基四环十二碳烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯或它们的组合。

2.根据权利要求1所述的非对称中空纤维膜,其中所述多个孔包括多个微孔,任选地其中所述多个微孔的直径为0.01微米至1.0微米。

3.根据前述权利要求中任一项所述的非对称中空纤维膜,其中所述非对称中空纤维膜表现出5%至80%的孔隙率。

4.根据前述权利要求中任一项所述的非对称中空纤维膜,其中所述表层的多孔性小于所述多孔基底并且包括所述非对称中空纤维膜的外皮表面,任选地其中所述多孔基底包括所述非对称中空纤维膜的内腔表面。

5.根据权利要求4所述的非对称中空纤维膜,其中所述表层为无孔的。

6.根据前述权利要求中任一项所述的非对称中空纤维膜,其中所述多孔基底还包含有效实现成核作用的量的成核剂。

7.根据前述权利要求中任一项所述的非对称中空纤维膜,其中所述表层的厚度小于20微米。

8.根据前述权利要求中任一项所述的非对称中空纤维膜,其中所述多孔基底的厚度为5微米至200微米。

9.根据前述权利要求中任一项所述的非对称中空纤维膜,其中所述非对称中空纤维膜为非均质非对称中空纤维膜。

10.根据前述权利要求中任一项所述的非对称中空纤维膜,其中所述表层完全覆盖所述多孔基底。

11.一种分离制品,所述分离制品包括多个根据前述权利要求中任一项所述的非对称中空纤维膜。

12.根据权利要求11所述的分离制品,其中所述多个非对称中空纤维膜被布置成阵列,任选地其中所述阵列被打褶、折叠或卷成圆筒或盒。

13.根据权利要求11或12所述的分离制品,其中所述分离制品能够选择性渗透CO_2而不是N_2或CH_4。

14.根据权利要求13所述的分离制品,其中所述分离制品表现出至少8的CO_2/N_2或CO_2/CH_4选择率。

15.根据权利要求11或12所述的分离制品,其中所述分离制品能够选择性渗透O_2而不是

N_2。

16.一种制备非对称中空纤维膜的方法,所述方法包括:

提供基底树脂和表层树脂,

所述基底树脂包含第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物,所述第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至多3重量%的直链或支链α烯烃单体与至少97重量%的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生;并且

所述表层树脂包含第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物,所述第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至少2重量%的直链或支链α烯烃单体与至多98重量%的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生;

共挤出所述基底树脂和所述表层树脂以形成非对称中空纤维膜前体;以及

拉伸所述非对称中空纤维膜前体以形成非对称中空纤维膜,所述非对称中空纤维膜具有覆在多孔基底上的表层,所述表层由所述表层树脂构成,所述多孔基底由所述基底树脂构成并包括多个孔,

任选地其中所述直链或支链α烯烃单体选自由以下项组成的组:乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、异丁烯、乙烯基环己烷、3-乙基-1-戊烯、1,3-甲基-1-戊烯、环丁烯、环戊烷、2-降冰片烯、3-甲基-2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯、甲基四环十二碳烯、二甲基四环十二碳烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯或它们的组合。

17.根据权利要求16所述的方法,其中所述表层树脂基本上不含任何有效导致孔形成的量的成孔材料。

18.根据权利要求16或17所述的方法,其中共挤出所述基底树脂和所述表层树脂以形成非对称中空纤维膜前体包括通过环形共挤出模头共挤出所述基底树脂和所述表层树脂以形成所述非对称中空纤维前体。

19.根据权利要求16至21中任一项所述的方法,所述方法还包括使所述非对称中空纤维前体退火。

20.根据权利要求19所述的方法,其中使所述非对称中空纤维前体退火包括在拉伸所述非对称中空纤维前体之前使所述非对称中空纤维前体退火。

非对称中空纤维膜及其制备和使用方法

技术领域

[0001] 本公开涉及非对称中空纤维膜和使用此类中空纤维膜制成的气体分离制品，以及制备和使用此类中空纤维膜和气体分离制品的方法。

背景技术

[0002] 微孔中空纤维可用于根据尺寸、相、电荷等从流体流中分离组分。微孔中空纤维经常采用具有一定孔隙率和几微米数量级孔径的材料，并且可具有多种用途，包括例如分离、过滤、扩散和阻隔应用。举例来说，这些广泛的应用已被实际应用于医疗设备、电化学设备、化学处理设备、制药设备和水净化。

发明内容

[0003] 微孔中空纤维膜的功能性通常是特定最终用途应用、中空纤维的结构(例如，中空纤维直径、壁厚、孔隙率、孔径和孔弯曲度)和非对称中空纤维膜表面的组成或化学性质的复杂函数。通常，必须根据特定的最终用途应用来调整中空纤维的这些和其它变量。例如，具有气体可渗透分离层的膜可用于提供选择性的气体/气体和/或气体/液体通道。

[0004] 允许溶解气体选择性通过并阻塞液态水或其它水性液体的非对称微孔中空纤维膜可有利地用于膜接触器中，以在某些应用中实现气/液分离，诸如印刷期间水性印刷油墨的脱气，或溶解气体诸如二氧化碳或甲烷与用于提高石油开采率的水性盐水的分离。

[0005] 可用于气/液分离应用的膜接触器可有利地使用疏水性非对称微孔中空纤维膜来制造。由于膜是疏水性的并且具有非常小的孔，因此液体将不容易穿过孔并且被保留在中空纤维膜的内部或外部膜表面处。疏水性中空纤维膜表面用于在没有分散的情况下从液相中分离气相。此类膜接触器可有利地用于从水性液体(诸如水或盐水)中选择性地分离气体(诸如空气、二氧化碳或甲烷)。

[0006] 已发现，在某些特定的气/液分离应用中，在某些操作条件下，至少某些已知的微孔中空纤维膜不太完全令人满意。因此，存在对改进的中空纤维膜接触器的需要，该改进的中空纤维膜接触器与设计用于特定最终用途应用的已知膜接触器相比具有改进的设计或操作特性。

[0007] 例如，考虑到环境问题、分离组分的需要、保护设备的需要和/或提高工艺效率的努力，通常需要或期望例如从流出物料流中去除一种或多种组分或污染物，以便该组分或污染物不会污染环境、不利地影响设备或以便其可再循环。现有的工业工艺经常必须升级以减少环境排放和/或提高效率。因此，经常需要可经济地对现有的工厂进行改进以减少排放、保护设备、再循环或提高效率的方法和系统。

[0008] 因此，还需要改进的微孔中空纤维膜材料，使得它们可用于更广泛的应用中，在某些操作条件下可更好地执行特定目的等。还需要一种改进的膜接触器，该改进的膜接触器具有优于已知膜接触器的改进的设计或特性以用于某些应用中的气/液分离，诸如印刷期间水性印刷油墨的脱气，或溶解气体诸如二氧化碳或甲烷与用于提高石油开采率的水性盐

水的分离等。本公开的至少某些示例性实施方案涉及提供满足这些或其它需要的非对称微孔中空纤维膜装置。

[0009] 简而言之，在一个方面，本公开描述了一种非对称中空纤维膜，该非对称中空纤维膜包括具有多个孔的多孔基底和覆在该多孔基底上的表层。多孔基底包含第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物，该第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至多3重量％的直链或支链α烯烃单体与至少97重量％的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生。表层包含第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物，该第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至少2重量％的直链或支链α烯烃单体与至多98重量％的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生。优选地，第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物中所用的4-甲基-1-戊烯单体的量与第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物中所用的4-甲基-1-戊烯单体的量相差至少0.5重量％。

[0010] 在一些示例性实施方案中，直链或支链α烯烃单体选自由以下项组成的组：乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、乙烯基环己烷、3-乙基-1-戊烯、1,3-甲基-1-戊烯、环丁烯、环戊烷、2-降冰片烯、3-甲基-2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯、甲基四环十二碳烯、二甲基四环十二碳烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯或它们的组合。

[0011] 在某些目前优选的实施方案中，该多个孔包括微孔。在一些示例性实施方案中，微孔的直径为0.01微米至1.0微米。在其它实施方案中，微孔的直径为0.02微米至0.5微米。在另外的示例性实施方案中，非对称中空纤维膜表现出5％至80％的孔隙率。在其它实施方案中，非对称中空纤维膜表现出10％至50％的孔隙率。

[0012] 在另一方面，本公开描述了一种分离制品，该分离制品包括多个根据上述实施方案中任一项所述的非对称中空纤维膜。在一些示例性实施方案中，该多个非对称中空纤维膜被布置成阵列，该阵列可通过针织形成。任选地，阵列被打褶、折叠或卷成圆筒或盒。

[0013] 在另外的示例性实施方案中，分离制品可选择性渗透CO_2而不是N_2或CH_4。优选地，分离制品表现出至少8的CO_2/N_2选择率。在其它示例性实施方案中，过滤制品可选择性渗透O_2而不是N_2。

[0014] 在另一方面，本公开描述了一种使用上述分离制品中的任一种分离制品的方法，其中该分离制品用于从液相中分离气相。在某些实施方案中，气相包括N_2、O_2、CO_2、CH_4或它们的组合。在一些此类实施方案中，液相包括液态水。任选地，液相为水性印刷油墨或水性盐水。

[0015] 在最后方面，本公开描述了一种制备非对称中空纤维膜的方法，该方法包括：提供基底树脂和表层树脂；共挤出基底树脂和表层树脂以形成非对称中空纤维膜前体；以及拉伸非对称中空纤维膜前体以形成非对称中空纤维膜，该非对称中空纤维膜具有覆在多孔基底上的表层，该表层由表层树脂制成，多孔基底由基底树脂制成并具有多个孔。

[0016] 基底树脂包含第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物，该第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至多3重量％的直链或支链α烯烃单体与至少97重量％的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生。该表层树脂包含第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物，该第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至少2重量％的直链或支链α烯烃单体与至多98重量％的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生。优选地，第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物中所用的4-甲基-1-戊烯单体的量与第

二半结晶热塑性聚烯烃共聚物中所用的4-甲基-1-戊烯单体的量相差至少0.5重量%。

[0017] 任选地，直链或支链α烯烃单体选自由以下项组成的组：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、异丁烯、乙烯基环己烷、3-乙基-1-戊烯、1,3-甲基-1-戊烯、环丁烯、环戊烷、2-降冰片烯、3-甲基-2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯、甲基四环十二碳烯、二甲基四环十二碳烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯或它们的组合。

[0018] 在一些示例性实施方案中，表层树脂基本上不含任何有效导致孔形成的量的成孔材料。在一些此类实施方案中，共挤出基底树脂和表层树脂以形成非对称中空纤维膜前体包括通过环形共挤出模头共挤出基底树脂和表层树脂以形成非对称中空纤维前体。

[0019] 在某些示例性实施方案中，该方法还包括使非对称中空纤维前体退火。优选地，使非对称中空纤维前体退火包括在拉伸非对称中空纤维前体之前使非对称中空纤维前体退火。

[0020] 在本发明的示例性实施方案中可获得多个意外的结果和优点。本公开的某些示例性实施方案的一个此类优点是，与其它类型的膜相比，该非对称中空纤维膜可实现非常高的气体通量和高的CO_2/N_2选择率两者。与其它类型的膜相比，非对称中空纤维膜还可表现出均匀的孔径和高孔隙率。

[0021] 示例性实施方案列表

[0022] A.一种非对称中空纤维膜，所述非对称中空纤维膜包括：

[0023] 具有多个孔的多孔基底，其中所述多孔基底包含第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物，所述第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至多3重量%的直链或支链α烯烃单体与至少97重量%的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生；以及

[0024] 覆在所述多孔基底上的表层，其中所述表层包含第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物，所述第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至少2重量%的直链或支链α烯烃单体与至多98重量%的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生，任选地其中所述直链或支链α烯烃单体选自由以下项组成的组：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、异丁烯、乙烯基环己烷、3-乙基-1-戊烯、1,3-甲基-1-戊烯、环丁烯、环戊烷、2-降冰片烯、3-甲基-2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯、甲基四环十二碳烯、二甲基四环十二碳烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯或它们的组合。

[0025] B.根据实施方案A所述的非对称中空纤维膜，其中所述多个孔包括多个微孔。

[0026] C.根据实施方案B所述的非对称中空纤维膜，其中所述多个微孔的直径为0.01微米至1.0微米。

[0027] D.根据实施方案C所述的非对称中空纤维膜，其中所述多个微孔的直径为0.02微米至0.5微米。

[0028] E.根据前述实施方案中任一个所述的非对称中空纤维膜，其中所述非对称中空纤维膜表现出5%至80%的孔隙率。

[0029] F.根据前述实施方案中任一个所述的非对称中空纤维膜，其中所述非对称中空纤维膜表现出10%至50%的孔隙率。

[0030] G.根据前述实施方案中任一个所述的非对称中空纤维膜,其中所述表层的多孔性小于所述多孔基底并且包括所述非对称中空纤维膜的外皮表面,任选地其中所述多孔基底包括所述非对称中空纤维膜的内腔表面。

[0031] H.根据实施方案G所述的非对称中空纤维膜,其中所述表层为无孔的。

[0032] I.根据前述实施方案中任一个所述的非对称中空纤维膜,其中所述第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物表现出大于所述第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物的熔融温度(T_m)的熔融温度。

[0033] J.根据前述实施方案中任一个所述的非对称中空纤维膜,其中所述第一热塑性聚烯烃共聚物的结晶度为至少40%。

[0034] K.根据前述实施方案中任一个所述的非对称中空纤维膜,其中所述第二热塑性聚烯烃共聚物的结晶度小于约40%。

[0035] L.根据前述实施方案中任一个所述的非对称中空纤维膜,其中所述多孔基底还包含有效实现成核作用的量的成核剂。

[0036] M.根据前述实施方案中任一个所述的非对称中空纤维膜,其中所述表层的厚度小于20微米。

[0037] N.根据实施方案M所述的非对称中空纤维膜,其中所述表层的厚度小于5微米。

[0038] O.根据前述实施方案中任一个所述的非对称中空纤维膜,其中所述多孔基底的厚度为5微米至200微米。

[0039] P.根据实施方案O所述的非对称中空纤维膜,其中所述多孔基底的厚度为10微米至100微米。

[0040] Q.根据实施方案P所述的非对称中空纤维膜,其中所述多孔基底的厚度为20微米至50微米。

[0041] R.根据实施方案Q所述的非对称中空纤维膜,其中所述多孔基底的厚度为5微米至10微米。

[0042] S.根据前述实施方案中任一个所述的非对称中空纤维膜,其中所述非对称中空纤维膜为非均质非对称中空纤维膜。

[0043] T.根据前述实施方案中任一个所述的非对称中空纤维膜,其中所述表层完全覆盖所述多孔基底。

[0044] U.一种分离制品,所述分离制品包括多个根据前述实施方案中任一个所述的非对称中空纤维膜。

[0045] V.根据实施方案U所述的分离制品,其中所述多个非对称中空纤维膜被布置成阵列(通过例如针织),任选地其中所述阵列被打褶、折叠或卷成圆筒或盒。

[0046] W.根据实施方案U或V所述的分离制品,其中所述分离制品能够选择性渗透CO_2而不是N_2或CH_4。

[0047] X.根据实施方案W所述的分离制品,其中所述分离制品表现出至少8的CO_2/N_2选择率。

[0048] Y.根据实施方案U或V所述的分离制品,其中所述过滤制品能够选择性渗透O_2而不是N2。

[0049] Z.一种使用根据实施方案U、V、W、X或Y中任一个所述的分离制品的方法,其中所述

分离制品用于从液相中分离气相。

[0050] AA.根据实施方案Z所述的使用方法，其中所述气相包括N_2、O_2、CO_2、CH_4或它们的组合。

[0051] BB.根据实施方案Z或AA所述的方法，其中所述液相包括水，任选地其中所述液相为水性印刷油墨或水性盐水。

[0052] CC.一种制备非对称中空纤维膜的方法，所述方法包括：

[0053] 提供基底树脂和表层树脂，所述基底树脂包含第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物，所述第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至多2重量％的直链或支链α烯烃单体与至少97重量％的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生；并且所述表层树脂包含第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物，所述第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至少2.3重量％的直链或支链α烯烃单体与至多98重量％的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生；共挤出所述基底树脂和所述表层树脂以形成非对称中空纤维膜前体；以及拉伸所述非对称中空纤维膜前体以形成非对称中空纤维膜，所述非对称中空纤维膜具有覆在多孔基底上的表层，所述表层由所述表层树脂构成，所述多孔基底由所述基底树脂构成并包括多个孔，任选地其中所述直链或支链α烯烃单体选自由以下项组成的组：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、异丁烯、乙烯基环己烷、3-乙基-1-戊烯、1,3-甲基-1-戊烯、环丁烯、环戊烷、2-降冰片烯、3-甲基-2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯、甲基四环十二碳烯、二甲基四环十二碳烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯或它们的组合。

[0054] DD.根据实施方案CC所述的方法，其中所述表层树脂基本上不含任何有效导致孔形成的量的成孔材料。

[0055] EE.根据实施方案CC或DD所述的方法，其中共挤出所述基底树脂和所述表层树脂以形成非对称中空纤维膜前体包括通过环形共挤出模头共挤出所述基底树脂和所述表层树脂以形成所述非对称中空纤维前体。

[0056] FF.根据实施方案CC、DD或EE中任一个所述的方法，其中所述多个孔包括微孔。

[0057] GG.根据实施方案FF所述的方法，其中所述多个微孔的直径为0.01微米至1.0微米。

[0058] HH.根据实施方案GG所述的方法，其中所述多个微孔的直径为0.02微米至0.5微米。

[0059] II.根据实施方案CC、DD、EE、FF、GG或HH中任一个所述的方法，

[0060] 其中所述非对称中空纤维膜表现出5％至80％的孔隙率。

[0061] JJ.根据实施方案II所述的方法，其中所述非对称中空纤维膜表现出10％至50％的孔隙率。

[0062] KK.根据实施方案CC、DD、EE、FF、GG、HH、II或JJ中任一个所述的方法，其中所述表层的多孔性小于所述多孔基底并且包括所述非对称中空纤维膜的外表面，任选地其中所述多孔基底包括所述非对称中空纤维膜的内表面。

[0063] LL.根据实施方案KK所述的方法，其中所述表层为无孔的。

[0064] MM.根据实施方案CC、DD、EE、FF、GG、HH、II、JJ、KK或LL中任一个所述的方法，其中所述第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物表现出大于所述第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物的

熔融温度(T_m)的熔融温度。

[0065] NN.根据实施方案CC、DD、EE、FF、GG、HH、II、JJ、KK、LL或MM中任一个所述的方法，其中所述第一热塑性聚烯烃共聚物的结晶度为至少40重量％。

[0066] OO.根据实施方案CC、DD、EE、FF、GG、HH、II、JJ、KK、LL、MM或NN中任一个所述的方法，其中所述第二热塑性聚烯烃共聚物的结晶度小于40重量％。

[0067] PP根据实施方案CC、DD、EE、FF、GG、HH、II、JJ、KK、LL、MM、NN或OO中任一个所述的方法，其中所述多孔基底还包含有效实现成核作用的量的成核剂，任选地其中所述表层不含有效实现成核作用的量的成核剂。

[0068] QQ.根据实施方案CC、DD、EE、FF、GG、HH、II、JJ、KK、LL、MM、NN、OO或PP中任一个所述的方法，其中所述表层的厚度小于20微米。

[0069] RR.根据实施方案QQ所述的方法，其中所述表层的厚度小于5微米。

[0070] SS.根据实施方案CC、DD、EE、FF、GG、HH、II、JJ、KK、LL、MM、NN、OO、PP、QQ或RR中任一个所述的方法，其中所述多孔基底的厚度为5微米至200微米。

[0071] TT.根据实施方案SS所述的方法，其中所述多孔基底的厚度为10微米至100微米。

[0072] UU.根据实施方案TT所述的方法，其中所述多孔基底的厚度为20微米至50微米。

[0073] VV.根据实施方案UU所述的方法，其中所述多孔基底的厚度为5微米至10微米。

[0074] WW.根据实施方案CC、DD、EE、FF、GG、HH、II、JJ、KK、LL、MM、NN、OO、PP、QQ、RR、SS、TT、UU或VV任一个所述的方法，其中所述非对称中空纤维膜为非均质非对称中空纤维膜。

[0075] XX.根据实施方案CC、DD、EE、FF、GG、HH、II、JJ、KK、LL、MM、NN、OO、PP、QQ、RR、SS、TT、UU、VV或WW中任一个所述的方法，其中所述表层完全覆盖所述多孔基底。

[0076] YY.根据实施方案CC、DD、EE、FF、GG、HH、II、JJ、KK、LL、MM、NN、OO、PP、QQ、RR、SS、TT、UU、VV、WW或XX中任一个所述的方法，所述方法还包括使所述非对称中空纤维前体退火。

[0077] ZZ.根据实施方案YY所述的方法，其中使所述非对称中空纤维前体退火包括在拉伸所述非对称中空纤维前体之前使所述非对称中空纤维前体退火。

[0078] AAA.根据实施方案CC、DD、EE、FF、GG、HH、II、JJ、KK、LL、MM、NN、OO、PP、QQ、RR、SS、TT、UU、VV、WW、XX、YY或ZZ中任一个所述的方法，其中所述表层包括所述非对称中空纤维膜的外层、内层、或外层和内层两者。

[0079] 已总结本公开的示例性实施方案的各种方面和优点。上面的发明内容并非旨在描述本公开的当前某些示例性实施方案的每个例示的实施方案或每种实施方式。

[0080] 下面的附图和具体实施方式更具体地举例说明了使用本文所公开的原理的某些优选实施方案。

附图说明

[0081] 结合附图考虑到以下对本公开的各种实施方案的详细说明可以更全面地理解本公开，其中：

[0082] 图1为根据本公开的某些实施方案的可用于制备多孔膜接触器的示例性中空纤维膜阵列的放大表面视图。

[0083] 图2为根据本公开的某些实施方案的示例性中空纤维膜的端部的放大透视图。

[0084] 图3为根据本公开的某些实施方案的多孔基底层的一部分的放大表面视图，该部

分形成图3的中空纤维的内部。

[0085] 图4a为根据本公开的某些实施方案的示例性中空纤维膜的无孔表层的使用扫描电子显微镜获得的显微图。

[0086] 图4b为根据本公开的某些实施方案的示例性中空纤维膜的多孔基底的使用扫描电子显微镜获得的显微图。

[0087] 在附图中，相似的附图标号指示相似的元件。虽然可能未按比例绘制的上述附图示出了本公开的各种实施方案，但还可以设想其它实施方案，如在具体实施方式中所指出。本具体实施方式描述了代表性的示例性和当前优选的实施方案。应当理解，本领域的技术人员可想出许多其它修改和实施方案，这些修改和实施方案落在本公开和权利要求书的范围和实质内。

具体实施方式

[0088] 对于以下定义术语的术语表，除非在权利要求书或说明书中的别处提供不同的定义，否则整个申请应以这些定义为准。

[0089] 术语表

[0090] 在整个说明书和权利要求书中使用某些术语，虽然大部分为人们所熟知，但仍可需要作出一些解释。因此，应当理解：

[0091] 术语“一种(共)聚合物”或“多种(共)聚合物”包括均聚物和共聚物，以及(如通过共挤出或通过包括例如酯交换反应在内的反应)可在可混溶的共混物中形成的均聚物和共聚物。术语“共聚物”包括无规共聚物、嵌段共聚物和星形(例如，树枝状)共聚物。

[0092] 关于(共)聚合物的术语“半结晶”意指(共)聚合物表现出如使用差示扫描量热法所测定的结晶熔融温度，并且旨在指部分结晶和完全结晶的(共)聚合物两者。

[0093] 术语“中空纤维膜”是指长度不定的开口管状长丝形式的人造半透阻隔件。

[0094] 关于中空纤维膜的术语“非对称的”意指该膜具有组成上和/或结构上和/或功能上不同的两个主表面，即内腔表面和外皮表面。

[0095] 术语“均质的”意指当在宏观尺度下观察时仅表现出单相物质。

[0096] 关于中空纤维膜的术语“微孔的”意指该膜由固体基质形成，该固体基质具有形成于其中的限定的、大致圆形的开口或孔穴(孔)，其中该孔的直径通常为至少10nm且小于1mm。

[0097] 术语“无孔的”是指致密膜，渗透物在一定浓度、压力或电势梯度的驱动力下借助扩散而输送通过该膜。

[0098] 术语“成核剂”是指在熔融加工中促进半结晶聚合物结晶(成核作用)的物质。

[0099] 关于特定层的术语“邻接”意指在某一位置与另一层接合或附接到另一层，在该位置处，两个层彼此紧挨(即，相邻)并直接接触，或彼此邻接但不直接接触(即，在两个层之间插入一个或多个附加层)。

[0100] 通过对所公开的涂覆制品中的各种元件的位置使用取向术语诸如“在...顶上”、“在...上”、“在...之上”“覆盖”、“最上方”、“覆在...上”、“在...下面”等，我们指元件相对于水平设置的、面向上方的基底的相对位置。然而，除非另外指明，否则本发明并非旨在基底或制品在制造期间或在制造后应具有任何特定的空间取向。

[0101] 通过使用术语“外覆”来描述层相对于本公开的制品的基底或其它元件的位置，我们将该层称为在基底或其它元件的顶上，但未必与基底或其它元件邻接。

[0102] 通过使用术语“由……分离”来描述层相对于其它层的位置，我们将该层称为被定位在两个其它层之间，但未必与任一层邻接或相邻。

[0103] 关于数值或形状的术语“约”或“大约”意指该数值或特性或特征的+/-5％，但明确地包括确切的数值。例如，“约”1Pa-sec的粘度是指从0.95Pa-sec至1.05Pa-sec的粘度，但也明确地包括刚好1Pa-sec的粘度。类似地，“基本上正方形”的周边旨在描述具有四条侧棱的几何形状，其中每条侧棱的长度为任何其它侧棱的长度的95％至105％，但也包括其中每条侧棱刚好具有相同长度的几何形状。

[0104] 关于特性或特征的术语“基本上”是指该特性或特征表现出的程度大于该特性或特征的相背对面表现出的程度。例如，“基本上”透明的基底是指与不透射(例如，吸收和反射)相比透射更多辐射(例如，可见光)的基底。因此，透射入射在其表面上的可见光多于50％的基底是基本上透明的，但透射入射在其表面上的可见光的50％或更少的基底不是基本上透明的。

[0105] 如本说明书和所附实施方案中所用，除非内容清楚指示其它含义，否则单数形式“一个”、“一种”和“该/所述”包括多个指代物。因此，例如，提及包含“一种化合物”的细纤维包括两种或更多种化合物的混合物。如本说明书和所附实施方案中所用的，除非所述内容明确地另有规定，否则术语“或”通常以其包括“和/或”的含义使用。

[0106] 如本说明书中所用的，通过端点表述的数值范围包括该范围内所包括的所有数值(例如，1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.8、4和5)。

[0107] 除非另外指明，否则本说明书和实施方案中所使用的表达量或成分、特性测量等的所有数字在所有情况下均应理解成由术语“约”来修饰。因此，除非有相反的说明，否则在上述说明书和所附实施方案列表中示出的数值参数可根据本领域的技术人员使用本公开的教导内容寻求获得的期望特性而变化。最低程度上说，并且在不试图将等同原则的应用限制到受权利要求书保护的实施方案的范围内的情况下，每个数值参数应至少根据所报告的有效位数并通过应用惯常的四舍五入法来解释。

[0108] 现在将具体参考附图对本公开的各种示例性实施方案进行描述。在不脱离本公开实质和范围的情况下，可对本公开的示例性实施方案进行各种修改和更改。因此，应当理解，本公开的实施方案并不限于以下所述的示例性实施方案，而应受权利要求书及其任何等同物中示出的限制因素的控制。

[0109] 非对称中空纤维膜

[0110] 现在参见图2，在一个实施方案中，本公开描述了非对称中空纤维膜202，该非对称中空纤维膜包括具有多个孔的多孔基底204和覆在多孔基底204上的表层206。

[0111] 如图3所示，多孔基底的表面310具有多个孔308。在某些目前优选的实施方案中，该多个孔包括微孔。在一些此类实施方案中，微孔的直径为0.01微米至1.0微米。在其它实施方案中，微孔的直径为0.02微米至0.5微米。在另外的示例性实施方案中，非对称中空纤维膜表现出5％至80％的孔隙率。在其它实施方案中，非对称中空纤维膜表现出10％至50％的孔隙率。

[0112] 在某些目前优选的实施方案中，表层完全覆盖多孔基底。在一些示例性实施方案

中，表层的多孔性小于多孔基底，并且包括非对称中空纤维膜的外表面。在一些此类实施方案中，多孔基底包括内腔表面，并且表层包括非对称中空纤维膜的外皮表面。在某些目前优选的实施方案中，表层为无孔的。

[0113] 在一些示例性实施方案中，表层的厚度小于20微米或甚至小于5微米。在某些此类示例性实施方案中，多孔基底的厚度为5微米至200微米、10微米至100微米、20微米至50微米、或甚至5微米至10微米。

[0114] 在另外的示例性实施方案中，非对称中空纤维膜为非均质非对称中空纤维膜。在某些此类实施方案中，表层为无孔的或表现出小直径孔，并且多孔基底表现出大直径孔。在一些此类实施方案中，膜形态在径向方向上为各向同性的。

[0115] 在某些示例性实施方案中，非对称微孔中空纤维膜表现出以下特性：22GPU-36GPU (1GPU＝10^{-6}scc/cm^2-sec-cm Hg)的CO_2气体渗透速率；在13与14之间(例如，13.85)的CO_2/N_2选择率、1.5μm-2.5μm的表层厚度、约40％的总体非对称微孔非对称中空纤维的孔隙率；约300μm的纤维外径(OD)；20μm-40μm的纤维壁厚；以及在多孔基底上的表层的总覆盖率(即，100％)。

[0116] 用于制备非对称中空纤维膜的材料

[0117] 非对称中空纤维膜可使用多种材料来构造，这些材料包括但不限于热塑性(共)聚合物，诸如聚烯烃共聚物。在当前优选的具体实施中，微孔非对称中空纤维包括表层206，该表层由定位在多孔基底204上的第一直链或支链半结晶热塑性聚烯烃共聚物构成，该多孔基底由第二(即，不同的)直链或支链半结晶热塑性聚烯烃共聚物构成。

[0118] 在一些示例性实施方案中，第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物表现出大于第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物的熔融温度(T_m)的熔融温度。在其它示例性实施方案中，第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物具有比第二热塑性聚烯烃共聚物更高的结晶度。在某些此类示例性实施方案中，第一热塑性聚烯烃共聚物的结晶度为至少40重量％。在一些此类示例性实施方案中，第二热塑性聚烯烃共聚物的结晶度小于约40重量％。在另外的示例性实施方案中，第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物具有比第二热塑性聚烯烃共聚物更高的模量。

[0119] 多孔基底树脂

[0120] 多孔基底204由第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物构成，该第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至多3重量％的直链或支链α烯烃单体与至少97重量％的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生。

[0121] 直链或支链半结晶热塑性α烯烃单体可选自由以下项组成的组：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、异丁烯、乙烯基环己烷、3-乙基-1-戊烯、1,3-甲基-1-戊烯、环丁烯、环戊烷、2-降冰片烯、3-甲基-2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯、甲基四环十二碳烯、二甲基四环十二碳烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯或它们的组合。

[0122] 可用作多孔基底树脂的具有低含量直链或支链α烯烃共聚单体的合适等级的PMP共聚物树脂可以一般商品名TPX购自日本东京港区的三井化学公司(Mitsui Chemical (Minato-Ku,Tokyo,Japan))，例如树脂等级DX470、DX820和DX845。

[0123] 表层树脂

[0124] 表层206由第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物构成，该第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至少2重量％的直链或支链α烯烃单体与至多98重量％的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生。

[0125] 直链或支链半结晶热塑性α烯烃单体可选自由以下项组成的组：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、异丁烯、乙烯基环己烷、3-乙基-1-戊烯、1,3-甲基-1-戊烯、环丁烯、环戊烷、2-降冰片烯、3-甲基-2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯、甲基四环十二碳烯、二甲基四环十二碳烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯或它们的组合。

[0126] 可用作多孔基底树脂的具有高含量直链或支链α烯烃共聚单体的合适等级的PMP共聚物树脂可以一般商品名TPX购自日本东京港区的三井化学公司，例如树脂等级MX002、MX004、MX002O、DX310和DX560M可用作表层树脂。

[0127] 优选地，第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物中所用的4-甲基-1-戊烯单体的量与第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物中所用的4-甲基-1-戊烯单体的量相差至少0.5重量％、至少0.75重量％、至少1重量％、或甚至至少1.5重量％。

[0128] 在一些实施方案中，基底树脂可有利地包括一种或多种(甲基)戊烯(PMP)树脂(其具有与PMP表层树脂不同的结晶度)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)或它们的组合。

[0129] 在包括多层微孔膜的各种具体实施中，PMP表皮可被定位成多层非对称中空纤维的任何层；例如，PMP表皮可构成包括多个层(例如三个或更多个层)的多层非对称中空纤维的一个或多个外层和/或内层。另外，对于中空纤维非对称中空纤维，PMP表皮可以被定位在这种中空纤维非对称中空纤维的壳侧或腔侧上。

[0130] 非对称中空纤维可具有根据一个或多个物理特性不同于基底的PMP表层。例如，表皮和基底各自都可以由PMP树脂形成，但是表皮和基底各自的结晶度不同，导致了非均质非对称中空纤维。在示例性具体实施中，表皮的PMP树脂具有约40％或小于40％的结晶度，而基底的PMP树脂具有约40％或更高的结晶度，例如约60％或更高的结晶度。PMP的结晶度影响材料的孔隙率，其中更高的结晶度与更低的结晶度相比，可以产生更多孔的非对称中空纤维。相应地，材料的孔隙率可影响非对称中空纤维相对于固体材料、液体材料和气体材料的渗透性。

[0131] 在一些示例性具体实施中，PMP表皮和基底的物理特性可基于用以形成表皮和基底的共聚物组成而不同。例如，在表皮由具有较多α-烯烃共聚单体的PMP形成的情况下，基底可由较少α-烯烃共聚单体形成。PMP表皮的气体渗透性可以是本文所述的膜的一个益处或优点。仅以举例的方式，在一些具体实施中，PMP表皮可以有效地给液体充气和/或脱气，即使该表皮不能渗透液体。

[0132] 另外，本文所述的膜的温度稳定性可以相对于其它已知的膜得到改善，因为PMP表皮树脂的熔点可以给非对称中空纤维增加温度稳定性。

[0133] 另外，由于微孔基底的高孔隙率，由PMP表层和PE或PP微孔基底层形成的非对称中空纤维可提供比其它膜具有更高气体渗透性的益处。在本文所述的各种具体实施中，可以使用具有大于20％、或大于25％、或大于35％、或大于40％的孔隙率的微孔基底。

[0134] PMP表皮可以是无孔表皮，诸如定位在微孔基底上的没有孔的固体表皮(或对液体

没有渗透性但对气体有渗透性的表皮)。图4A和图4B提供了示例性无孔表皮的图像。图4A提供了多孔基底上的示例性无孔表皮的第一图像。图4B提供了多孔上的示例性无孔表皮的第二图像。可以看出,PMP表皮是基本上没有缺陷的。PMP表皮的精度可以归因于生产速溶微孔膜的干法拉伸工艺(或CELGARD® 工艺),如本文进一步描述。

[0135] PMP表皮和基底的厚度可取决于采用微孔非对称中空纤维的特定应用。在示例性具体实施中,PMP表皮的厚度可为20微米(μm)或更小、或者5μm或更小、或者3μm或更小,或者大约2μm厚。在各种具体实施中,减小PMP表皮的厚度导致更有效的非对称微孔非对称中空纤维。

[0136] 在各种具体实施中,基底的厚度可在5μm-200μm、10μm-100μm、15μm-75μm、20μm-50μm或25μm-35μm的范围内。在一些具体实施中,基底可具有甚至更低的厚度(例如,在各种膜和/或平片具体实施中,小于5μm)。

[0137] 基于核磁共振(NMR)分析,已在聚(甲基)戊烯共聚物中鉴定出直链或支链α-烯烃共聚单体。我们已发现,使用具有小于2.3重量%的量的直链或支链α-烯烃作为共聚单体的聚(甲基)戊烯可导致有缺陷的表层。另一方面,具有足够的直链或支链α-烯烃共聚单体(≥2.3重量%)的聚(甲基)戊烯可形成无孔表层。典型的可商购获得的聚(甲基)戊烯中的最高直链或支链α-烯烃共聚单体浓度为约6.7重量%。

[0138] 然而,因为用于制备这种层的材料的高α烯烃共聚单体,在本文所述的各种具体实施中在PMP表层没有诱发孔隙率。在形成非对称中空纤维的CELGARD® 工艺中没有使用溶剂或相转化。制备微孔非对称中空纤维的示例性方法包括以下步骤:提供聚(甲基)戊烯(PMP)树脂和基底树脂;共挤出PMP树脂和基底树脂以形成非对称中空纤维前体;以及拉伸非对称中空纤维前体以形成在基底上具有PMP表皮的非对称中空纤维。

[0139] 任选的成核剂

[0140] 在某些示例性实施方案中,多孔基底树脂还可有利地包含有效实现成核作用的量的成核剂。合适的成核剂是本领域技术人员已知的,并且包括α成核剂和β成核剂。

[0141] α成核剂可为熔融性成核剂或不溶性成核剂。熔融性成核剂是在熔融共混物共混期间熔化但在聚合物与混合物分离并结晶之前重结晶的成核剂。示例性熔融性成核剂包括(但不限于)芳基链烷酸化合物、苯甲酸化合物、二羧酸化合物、和山梨醇缩醛化合物。

[0142] 示例性熔融性成核剂包括但不限于二亚苄基山梨醇、己二酸、苯甲酸和山梨醇缩醛化合物。示例性可商购获得的熔融性成核剂包括但不限于购自南卡罗来纳州斯帕坦堡的美利肯化工集团(Milliken Chemical(Spartanburg,SC))的MILLAD® 3988和MILLAD® NX8000;或购自新泽西州哈斯布鲁克高地的爱凡化学公司(Amfine Chemical Corporation(Hasbrouck Heights,NJ))的NA-806A。

[0143] 不溶性α成核剂是在熔融共混物的共混期间不熔化的成核剂。通常,如果一种材料可作为离散颗粒均匀地分散在熔融共混物中,从而能够充当聚合物组分的非均相成核位点,则该材料可用作不溶性成核剂。

[0144] 示例性不溶性成核剂包括但不限于无机颗粒材料和颜料。示例性无机颗粒材料包括但不限于双环[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸二钠盐(可以商品名HYPERFORM® HPN-20E从南卡罗来纳州斯帕坦堡的美利肯公司(Milliken&Company(Spartanburg,SC))商购获

得)、TiO_2、滑石、细金属颗粒或聚合物材料(诸如聚四氟乙烯)的细颗粒。

[0145] 示例性颜料包括但不限于例如酞菁铜蓝或绿色颜料和D&C红6(二钠盐)。所使用的特定成核剂可基于一个或多个准则来选择,诸如用于多孔基底中的聚烯烃(共)聚合物、多孔膜特定区域中的期望孔径等。

[0146] α成核剂仅有助于α晶体(单斜晶体构型)的形成。还存在有效生成β晶体(六方晶胞晶体构型)的可用β成核剂。示例性β成核剂包括但不限于喹吖啶酮染料;6-喹唑啉磺酸的铝盐;邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸的二钠盐;以及N,N'-二环己基-2,6-萘二甲酰亚胺化合物。示例性可商购获得的β成核剂包括但不限于可从佐治亚州苏瓦尼的Mayzo公司(Mayzo,Inc.(Suwanee,GA))商购获得的MPM 2000。

[0147] 用于聚乙烯(PE)多孔基底树脂的合适的成核剂包括但不限于无机纳米级(即,具有小于一微米的颗粒尺寸或直径)填料,如碳酸钙、二氧化钛、硫酸钡、二氧化硅、石墨、碳纳米管、蒙脱石粘土、滑石、多水高岭土;或有机填料,如超高分子量PE、聚合物纤维、葱、邻苯二甲酸氢钾、苯甲酸类化合物、苯甲酸钠类化合物和单甘油锌。其它合适的熔融性成核剂列于《聚合物工程与科学》,第5卷,(2016),第541页(Polymer Engineering&Science,Vol.5,(2016),page 541)中。

[0148] 在一些示例性实施方案中,可单独使用熔融性成核剂。在其它示例性实施方案中,可单独使用不溶性成核剂。在一些特定的实施方案中,熔融性成核剂可有利地与不溶性成核剂结合使用。

[0149] 成核剂在熔融共混物中的用量足以在纤维形成期间引发聚合物在成核位点处的结晶。所需成核剂的量至少部分地取决于所用的特定(共)聚合物、期望的孔隙率和孔径、所用的特定成核剂等中的一者或多者。在一些示例性实施方案中,基于熔融共混物的总重量,熔融共混物可有利地包含不超过5重量的成核剂。在其它示例性实施方案中,基于熔融共混物的总重量,熔融共混物可包含约100份每一百万份(ppm)至小于5重量%的成核剂。在另外的示例性实施方案中,基于熔融共混物的总重量,熔融共混物可包含不超过2重量%的成核剂。在其它示例性实施方案中,基于熔融共混物的总重量,熔融共混物可包含约200ppm至小于2重量%的成核剂。

[0150] 制备非对称中空纤维膜的方法

[0151] 在另一个实施方案中,本公开描述了一种制备非对称中空纤维膜的方法,该方法包括:提供基底树脂和表层树脂;共挤出基底树脂和表层树脂以形成非对称中空纤维膜前体;以及拉伸非对称中空纤维膜前体以形成非对称中空纤维膜,该非对称中空纤维膜具有覆在多孔基底上的表层,该表层由表层树脂制成,该多孔基底由基底树脂制成并具有多个孔。

[0152] 基底树脂包含第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物,该第一半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至多3重量%的直链或支链α烯烃单体与至少97重量%的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生。表层树脂包含第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物,该第二半结晶热塑性聚烯烃共聚物通过使至少2重量%的直链或支链α烯烃单体与至多98重量%的4-甲基-1-戊烯单体聚合而衍生。

[0153] 任选地,直链或支链α烯烃单体选自由以下项组成的组:乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、异丁烯、乙烯基环己烷、3-乙基-1-戊烯、1,3-甲基-1-戊烯、环丁烯、环

戊烷、2-降冰片烯、3-甲基-2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯、甲基四环十二碳烯、二甲基四环十二碳烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯或它们的组合。

[0154] 在一些示例性实施方案中，表层树脂基本上不含任何有效导致孔形成的量的成孔材料。在一些此类实施方案中，共挤出基底树脂和表层树脂以形成非对称中空纤维膜前体包括通过环形共挤出模头共挤出基底树脂和表层树脂以形成非对称中空纤维前体。

[0155] 在某些示例性实施方案中，该方法还包括使非对称中空纤维前体退火。优选地，使非对称中空纤维前体退火包括在拉伸非对称中空纤维前体之前使非对称中空纤维前体退火。

[0156] 本文所述的微孔膜可根据期望的非对称中空纤维结构和期望的非对称中空纤维组成由各种生产方法制造。微孔膜可根据各种生产技术诸如湿法工艺、干法拉伸工艺(也称为CELGARD工艺)和颗粒拉伸工艺来制造。

[0157] 一般来讲，在湿法工艺(也称为相转化工艺、萃取工艺或TIPS工艺)中，将聚合物原料与油、加工油、溶剂和/或另一种材料混合，挤出混合物，然后当去除此类油、加工油、溶剂和/或其它材料时形成孔。可以在油、溶剂和/或其它材料去除之前或之后对这些膜进行拉伸。

[0158] 一般来讲，微孔膜优选地经由CELGARD工艺(也称为“挤出、退火、拉伸”或“干法拉伸”工艺)形成，由此挤出半结晶的聚合物以提供非对称中空纤维前体，并通过拉伸挤出的前体在微孔基底中诱发孔隙率。

[0159] 一般来讲，在颗粒拉伸工艺中，将聚合物原料与颗粒物混合，挤出混合物，并且在拉伸过程中，当聚合物和颗粒物之间的界面由于拉伸力断裂时，形成孔。干法工艺与湿法工艺和颗粒拉伸工艺的不同之处在于，通常不添加加工油、油、溶剂、增塑剂和/或类似物、或颗粒材料来生产多孔非对称中空纤维。一般来讲，干法拉伸工艺是指通过拉伸无孔前体形成孔的工艺。

[0160] 虽然由干法拉伸工艺制成的膜已经实现了巨大的商业成功，但仍然需要改进它们的物理属性，以便它们可用于更广泛的应用中。因此，描述了一种非对称中空纤维，其包括定位在多孔基底上的聚(甲基)戊烯(PMP)表皮，以提供可适合于例如作为电池隔板(可用于消费电子产品应用和电动车或混合电动车应用)、血液氧化应用、血液过滤应用、各种需要对液体脱气的应用以及使油墨脱泡或脱气的喷墨印刷应用的功能性，并且可非常适合用于中空纤维非对称中空纤维接触器或模块。

[0161] 该方法还可有利地包括在拉伸步骤之前使非对称中空纤维前体退火的步骤。在示例性具体实施中，退火步骤可包括在约150℃的温度处加热非对称中空纤维前体约10分钟。

[0162] 共挤出PMP树脂和基底树脂以形成非对称中空纤维前体的步骤可以包括通过共挤出模头来挤出PMP树脂和基底树脂以在基底层上形成PMP表层。共挤出模头可以基于PMP表层和基底层所需的厚度配置，其中，在示例性具体实施中，基底层比PMP表层厚。

[0163] 制备如本文所述的具有PMP表皮和多孔聚合物基底的非对称中空纤维的另一种示例性方法可包括以下步骤：提供表层树脂和基底树脂；共挤出表层树脂和基底树脂以形成非对称中空纤维前体；以及拉伸非对称中空纤维前体以形成在多孔基底上具有表层的非对

称微孔非对称中空纤维。该方法还可包括在拉伸步骤之前使非对称中空纤维前体退火的步骤。

[0164] 制备如上所述的具有PMP表皮和多孔聚合物基底的非对称中空纤维的另外的示例性方法可包括以下步骤:提供聚(甲基)戊烯(PMP)树脂和基底树脂;共挤出PMP树脂和基底树脂以形成中空纤维非对称中空纤维前体;拉伸中空纤维非对称中空纤维前体以形成在基底上包含PMP表皮的中空纤维非对称中空纤维。基底树脂可以包括具有与PMP表层不同的结晶度的PMP、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)或它们的组合中的一种或多种。该方法还可包括在拉伸步骤之前使中空纤维非对称中空纤维前体退火的步骤。

[0165] 拉伸可有利地使用单级或多级冷拉伸进行,任选地随后是单级或多级热拉伸。优选地,冷拉伸温度被选择为在20℃与90℃之间、更优选地在30℃-70℃之间。优选地,将热拉伸温度选择为介于100℃和200℃之间,更优选地介于120℃至170℃之间。

[0166] 中空纤维可有利地通过单轴或双轴延伸拉伸至少5%且至多500%、更优选地至少10%且至多300%而形成开口多孔结构。

[0167] 拉伸后的中空纤维可有利地暴露于热定形步骤以减小纤维内部的应力。热定形温度通常被选择为比热拉伸温度高至少5℃、至少10℃或甚至至少15℃。热定形持续时间通常被选择为至少30秒、至少一分钟。

[0168] 另选地,通过允许纤维长度收缩至至少2%或甚至至少5%的某种程度,拉伸后的中空纤维可有利地暴露于弛豫步骤。热定形和弛豫可单独使用或组合使用。

[0169] 中空纤维膜接触器

[0170] 再次参见附图,图1示出了示例性中空纤维膜接触器部件100,其中多个非对称中空纤维膜102以阵列图案基本上平行地布置,并且在这种情况下,通过使用细线、细丝、纱线等104将单独的中空纤维膜102针织或系在一起而紧固在一起。因此,在另外的示例性实施方案中,本公开描述了一种分离制品,该分离制品包括多个根据上述实施方案中任一者所述的非对称中空纤维膜。

[0171] 在一些示例性实施方案中,该多个非对称中空纤维膜被布置成阵列。在某些此类实施方案中,阵列被打褶、折叠或卷成圆筒或盒。

[0172] 在一些示例性实施方案中,分离制品可选择性渗透CO_2而不是N_2或CH_4。优选地,分离制品表现出至少8的CO_2/N_2选择率。在其它示例性实施方案中,过滤制品可选择性渗透O_2而不是N2。

[0173] 中空纤维膜接触器通常包括非对称中空纤维的圆柱形束或垫以及包封纤维束的刚性圆柱形壳体或外壳。壳体可设置有多个端口,例如四个流体端口:用于引入第一流体的入口、用于排出第一流体的出口、用于引入第二流体的入口和用于排出第二流体的出口。中空纤维可在外壳内的两端被封装,以形成聚合物管片材,其中纤维孔在每个端部通向壳体的共同第一端盖部分和第二端盖部分。

[0174] 中空纤维阵列或织物的缠绕或层的数量决定面板的深度。最终结果为具有X高度、Y宽度和Z深度的中空纤维阵列。中空纤维阵列可直接灌封到形状类似于HVAC空气过滤器的正方形或矩形框架中。在至少一个实施方案中,待处理的气体将以错流模式穿过壳侧(中空纤维的外部)上的接触器阵列,其中液体(热、冷、加湿或吸收液体)穿过接触器阵列的腔侧(中空纤维的内部)。

[0175] 在至少某些实施方案中，本公开涉及生产或制造非对称中空纤维膜接触器的方法。在至少一个实施方案中，中空纤维面板接触器通过包括围绕桨叶缠绕中空纤维膜阵列以形成正方形或矩形格式的纤维束的方法来产生。缠绕或层的数量决定面板的深度或厚度。最终结果为具有X高度、Y宽度和Z深度的纤维阵列。然后，将缠绕阵列从桨叶移除，并且直接灌封到尺寸和形状类似于暖通空调(HVAC)空气过滤器的正方形或矩形框架中。

[0176] 如果需要，中空纤维的端部是开放的，并且在每个端部处形成或增加腔侧流体顶部空间。此类面板接触器适于使空气以错流模式穿过壳侧(中空纤维的外部)上的阵列，其中液体(热、冷、加湿和/或吸收液体)穿过或被真空施加到接触器阵列的腔侧(中空纤维的内部)。

[0177] 在至少一个其它实施方案中，面板接触器通过包括使中空纤维膜阵列打褶或折叠(例如，z形折叠、手风琴式折叠或打褶，并且随后任选地缠绕)以形成正方形或矩形格式纤维束的方法来产生。折叠或层的数量可决定面板的深度。最终结果为具有X高度、Y宽度和Z深度的纤维阵列。然后，将折叠或打褶的阵列直接灌封到形状类似于HVAC空气过滤器的正方形或矩形框架中。

[0178] 如果需要，中空纤维的端部是开放的，并且在每个端部处形成或增加腔侧流体顶部空间。此类面板接触器适于使空气以错流模式穿过壳侧(中空纤维的外部)上的阵列，其中液体(热、冷、加湿和/或吸收液体)穿过或被真空施加到接触器阵列的腔侧(中空纤维的内部)。

[0179] 在至少某些实施方案中，本公开涉及使用平板中空纤维阵列接触器的方法或平板中空纤维阵列接触器的用途。在至少一个实施方案中，面板接触器通过一种方法使用，该方法包括：使待处理的空气以错流模式穿过壳侧(中空纤维的外部)上的接触器阵列，同时使液体(热、冷、加湿和或吸收液体)穿过接触器阵列的腔侧(中空纤维的内部)。因此，接触器为腔侧液体接触器。

[0180] 在至少一个其它实施方案中，面板接触器通过以下方法使用或用于以下方法中，该方法包括使待处理的液体以错流模式通过壳侧(中空纤维的外部)上的接触器阵列，同时使第二液体或气体通过接触器阵列的腔侧(中空纤维的内部)。因此，接触器为壳侧液体接触器。

[0181] 本发明所公开的面板接触器的其它用途可包括：CO_2洗擦、温室气体洗擦、SO_x洗擦、NO_x洗擦、HCl洗擦、氨洗擦、气体加湿、气体除湿、HVAC系统中用于能量回收的水分和潜热的吸收、有毒气味(诸如在牛或猪农场)的空气排放控制、和/或通过改变湿度水平(诸如在蒸发冷却中或在浸水冷却器中)的气体温度控制。

[0182] 因此，根据本公开的至少选定的实施方案，本发明的新型或改进中空纤维膜接触器解决了现有接触器的缺点，对于一些应用是有效的，特别适用于某些条件，可具有立即的客户熟悉性和接受性，不使用金属或其它腐蚀性材料，不使用PVC，是模块化的，是可替换的，具有标准空气过滤器尺寸，适应高空气流速，具有低壳侧压降，允许商业生产等。

[0183] 在至少一个实施方案中，独立成套的中空纤维膜接触器、过滤器或筒可包括至少第一中空纤维阵列，该第一中空纤维阵列包括多个至少第一中空纤维膜、至少一个矩形框架、壳体、罩或外壳，该多个至少第一中空纤维膜各自具有均为开放的第一端部和第二端部，并且在每个端部处灌封。第一膜端和第二膜端为开放的，例如以允许液体从中穿过。可

优选的是，中空纤维为聚烯烃，框架为ABS，灌封由环氧树脂制成，并且灌封的端部被切断以在灌封之后形成开口的第一中空纤维端部和第二中空纤维端部。

[0184] 根据至少选定的实施方案，平板接触器的组合或系统包括串联或并联连接的两个或更多个中空纤维膜面板接触器。根据至少特定的可能优选的实施方案，平板接触器的组合或系统包括与邻接并彼此对齐的相邻接触器的框架串联连接的两个或更多个中空纤维膜面板接触器(任选的垫圈可放置在邻接的框架之间和/或端部框架与管道之间，以在它们之间提供气密密封)。

[0185] 根据至少选定的可能优选的实施方案，本发明的面板膜接触器(或膜筒)优选地使用数千个针织成阵列的非对称微孔中空纤维，该阵列例如缠绕在桨叶或类似形式周围、打褶、折叠和/或它们的组合。在优选的操作期间，待处理的空气流过中空纤维的壳侧(外部)，而液体干燥剂流动通过或流入中空纤维的腔侧或腔侧(内部)。由于其疏水性质，膜充当惰性载体以允许气相和液相之间的直接接触而不分散。

[0186] 根据本发明的某些实施方案，提供了用于用一种流体处理另一种流体的新型接触器、接触器系统、方法等。

[0187] 典型的应用包括从锅炉水中除氧、饮料碳酸化、氮化和油墨脱气。用于放气/脱气的系统也称为膜接触器。由于纤维疏水性和小孔径，在微孔膜的表面上形成气-液界面。中空纤维膜接触器的效率主要由膜气体转移速率决定，该转移速率取决于纤维渗透性和模块中的可用纤维表面积。

[0188] 典型的中空纤维膜接触器由数百至数千根具有至少40％孔隙率的不对称中空纤维组成。与平片膜相比，较小的纤维直径可允许较高的纤维堆积密度并提供较高的总膜表面积。

[0189] 使用中空纤维膜接触器的方法

[0190] 本公开还描述了使用任何上述分离制品的方法，其中该分离制品用于从液相中分离气相。因此，在另外的示例性实施方案中，本公开涉及使用非对称中空纤维膜接触器的方法。此类非对称中空纤维膜接触器和/或用途可解决常规中空纤维膜的上述需要或缺点中的一者或多者。

[0191] 在某些实施方案中，气相包括N_2、O_2、CO_2、CH_4或它们的组合。在一些此类实施方案中，液相包括液态水。在某些目前优选的实施方案中，液相为水性印刷油墨或水性盐水(例如，用于石油开采的水性井注盐水)。

[0192] 根据本发明的至少另一个实施方案，接触器系统包括液体源、空气源或气体源以及至少一个平板接触器，该至少一个平板接触器包括多个非对称中空纤维以及矩形框架、壳体、外壳、容器。液体源优选地与中空纤维的外皮流体连通。空气或气体优选地在纤维上方或跨过纤维并穿过接触器。

[0193] 非对称中空纤维膜接触器可用于许多目的，包括但不限于从液体中去除夹带的气体、对液体脱气、过滤液体以及向液体中添加气体。更具体地，非对称中空纤维膜接触器可有利地用于从用于印刷的油墨中去除夹带的气体。

[0194] 在放气/脱气过程中，在微孔纤维的表面上产生连续的液体/气体界面。在水溶液中，由于聚丙烯的疏水性和小孔径(50～100nm)，液体不会破坏纤维。表面孔隙率使得气体能够快速穿过纤维表面转移。然而，典型的中空纤维膜接触器仅能处理水溶液。

[0195] 对于有机溶剂或水与高比例(例如,大于50重量%、至少60重量%、70重量%、80重量%或甚至90重量%)有机溶剂的水性混合物,由于有机溶剂和聚烯烃的低表面能,聚烯烃孔壁的润湿是不可避免的。在此类工艺条件下,中空纤维膜接触器可能由于液体破坏而失效。

[0196] 一种使有机溶剂脱气的方法是使用非对称聚甲基戊烯纤维,其具有独特的薄的无孔表层和多孔基底层。薄的无孔表层防止液体破坏,同时仍保持基本的气体渗透性。

[0197] 非对称中空纤维膜接触器也可提供实现气体/气体、气体/液体和液体/液体(其可涵盖液体/溶解的固体)分离、转移或添加的手段。膜接触器通常用于使两种不混溶的流体相(例如,第一液体和第二液体、或气体和液体)彼此接触,以实现一种或多种组分从一种流体到另一种流体的分离和/或转移。

[0198] 本公开的操作将参照以下详述的实施例另外描述。提供这些实施例以另外说明各种具体和优选的实施方案和技术。然而,应当理解,可做出许多变型和修改而仍落在本公开的范围内。

[0199] 实施例

[0200] 这些实施例仅是为了例示性目的,且并非意在过度地限制所附权利要求书的范围。尽管示出本公开的广义范围的数值范围和参数为近似值,但尽可能精确地记录具体示例中示出的数值。然而,任何数值都固有地包含某些误差,其各自的测试测量中所存在的标准偏差必然会引起这种误差。最低程度上说,并且在不试图将等同原则的应用限制到权利要求书的范围内的前提下,至少应当根据所报告的有效位数并通过应用惯常的四舍五入法来解释每个数值参数。

[0201] 测试方法

[0202] 以下测试方法用于评估本公开的实施例中的一些。

[0203] 气体渗透性测试:

[0204] 气体渗透性测试用作无孔表层的完整性测试以及中空纤维膜的性能测试。

[0205] 通过用Loctite®EA608环氧树脂粘结剂将空心纤维一起密封在1/4"OD尼龙管中来制备环模块。在至少部分固化之后,通过用剃刀刀片切割密封管来暴露纤维腔。每个环模块包含10根有效长度为4"(约10.2cm)的纤维。

[0206] 使用定制设计的测试台进行气体渗透性测试。该台配有纯气体(CO_2和N_2)圆筒、压力计和内嵌式气体流量计。该测试的原理是将纯气体供应到纤维腔中,并测量气体通过纤维壁泄漏到周围环境中的速率。气体压力和气体流速均由数据采集软件监测,并且当压力和气体流量均稳定时采集数据。纤维腔中的气体压力通常设定在约30psi处。每个纤维环模块分别用CO_2和N_2进行测试。

[0207] 如下计算每个纤维膜的气体渗透速率(GPU)

[0208] $$气体渗透率\ (\mathrm{GPU}) = \frac{Q}{\Delta P * A} * 10^{6}$$

[0209] 其中:

[0210] Q为气体流率(scc/sec)

[0211] ΔP为气体压差读数(cm Hg)

[0212] A为纤维外表面积(cm^2)

[0213] 纤维的CO_2/N_2选择率由如下所示的每种气体的气体渗透速率计算。

[0214] $$选择率=\frac{CO_2(GPU)}{N_2(GPU)}$$

[0215] 纤维气体选择率已被用作表皮完整性的指标。根据文献报告(《聚合物》,1989年,第30期,第1357页(Polymer,1989,30,P1357)),PMP的选择率通常在11-13的范围内。气体选择率低于8的任何纤维被认为具有有缺陷的表皮。

[0216] 差示扫描量热法(DSC)测试

[0217] 对PMP树脂样品进行差示扫描量热法测量以确定熔融温度、结晶度和熔化热。DSC测试使用TA仪器(特拉华州纽卡斯尔(New Castle,DE)型号Q2000差示扫描量热仪进行,样品重量为约5mg。对于熔融温度测量,加热速率为10℃/min,并且扫描范围为-50℃至280℃。对于结晶温度测量,首先将样品在280℃处等温保持10分钟以消除它们的热历史,然后以10℃/min冷却至25℃。

[0218] 核磁共振(NMR)测试:

[0219] 对PMP树脂样品进行核磁共振测量以确定化学组成。用乙酰丙酮铬(III)(Cr(acac)$_4$,密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich,St.Louis,MO))将PMP树脂溶解于氘代邻二氯苯(ODCB,密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司)中。使用配备有低温冷却探针头的Bruker Avance(马萨诸塞州比勒里卡(Billerica,MA))500MHz NMR光谱仪收集每种树脂的一维(1D)^{13}C NMR数据。所有数据在保持在127℃处的样品下采集。通过信号计算4-甲基-1-戊烯和共聚单体的摩尔或质量百分比。

[0220] 扫描电子显微镜(SEM)测试

[0221] 使用扫描电子显微镜确定中空纤维膜的直径。

[0222] 材料汇总

[0223] 除非另有说明,否则实施例及本说明书其余部分中的所有份数、百分比、比等均以重量计。除非另有说明,否则所用的溶剂和其它试剂可得自威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company(Milwaukee,WI))。下列材料用于以下实施例中:

[0224] PMP-聚烯烃共聚物树脂DX310,日本东京港区的三井化学公司;

[0225] PMP-聚烯烃共聚物树脂DX470,日本东京港区的三井化学公司(Mitsui Chemical(Minato-Ku,Tokyo,Japan));

[0226] PMP-聚烯烃共聚物树脂DX820,日本东京港区的三井化学公司;

[0227] PMP-聚烯烃共聚物树脂DX845,日本东京港区的三井化学公司;

[0228] PMP-聚烯烃共聚物树脂MX002,日本东京港区的三井化学公司;

[0229] PMP-聚烯烃共聚物树脂MX004,日本东京港区的三井化学公司;

[0230] N_2,工业级氮气NI300,宾夕法尼亚州拉德诺的Airgas公司(Airgas,Inc.(Radnor,PA));

[0231] CO_2,仪器4.0级二氧化碳CDI200,宾夕法尼亚州拉德诺的Airgas公司;

[0232] 1/4″尼龙管,宾夕法尼亚州南安普顿的NewAge工业公司(NewAge Industries Company(Southampton,PA));

[0233] Loctite EA 608Hysol,康涅狄格州罗基希尔的汉高公司(Henkel Corporation

(Rocky Hill,CT))；

[0234] 氘代邻二氯苯(ODCB)，密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司；

[0235] 乙酰丙酮铬(III)，($Cr(acac)_4$)，密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司。

[0236] 此外，表1提供了用于以下实施例的聚烯烃共聚物树脂的缩写、特性和组成，其中“PMP”是指衍生自4-甲基-1-戊烯单体的聚烯烃共聚物链段；T_m是指使用差示扫描量热法(DSC)获得的熔融温度；并且ΔH_m为使用如上所述的差示扫描量热法(DSC)测试和核磁共振(NMR)测试获得的熔化(熔融)热。

[0237] 表1：聚烯烃共聚物(PMP)树脂的材料特性

[0238]

聚(甲基)戊烯-聚烯烃共聚物：	DX845	DX470	DX820	MX002	DX310	MX004
模量（MPa）	1900	1900	1900	900	900	1300
T_m (℃)	232	236	234	224	227	228
ΔH_m (J/g)*	32.3	42.3	40.1	21.6	13.3	19.5
T_c (℃)	213	217	214	207	206	211
熔体流动速率**(g/10min)	9	30	180	21	100	25
PMP 百分比（重量%）	97.7	98.6	98.7	93.3	93.9	96.1
α-烯烃共聚单体百分比（重量%）***	2.3	1.4	1.3	6.7	6.1	3.9

[0239] *使用差示扫描量热法(DSC)测试以10℃/min的温度斜坡测量的熔化热。

[0240] **来自三井化学公司文献的数据，在5kg_f载荷下于260℃处测量。

[0241] ***使用核磁共振(NMR)测试测量的聚烯烃共聚物中的非PMPα-烯烃共聚单体含量

[0242] 设备和方法

[0243] 用于制备共挤出中空纤维膜的设备

[0244] 使用购自纽约州格兰德岛的赛默飞世尔科技公司(ThermoFisher Scientific(Grand Island,NY))的两个Haake单螺杆挤出机，通过具有中心气孔的双孔口环形模头(购自罗得岛州西沃威的克格尔工具公司(Guill Tools,West Warwick,RI)共挤出双层中空纤维前体。基底树脂通过模头的中心芯挤出，并且表层树脂通过模头的环形圈挤出。

[0245] 离开模头后，熔融的中空纤维前体通过淬火环硬化，并通过使中空纤维前体通过马达驱动的导丝辊并缠绕在张力控制型卷绕机上来收集。

[0246] 用于制备共挤出中空纤维膜的方法

[0247] 1.中空纤维膜前体挤出

[0248] 将表层和多孔基底树脂分别进料到两个单螺杆挤出机中。使用具有24L/D的3/4″(1.91cm)挤出机挤出基底树脂，并且使用具有较小输出的1/2″(1.27cm)挤出机挤出表层树脂。3区多孔基底树脂挤出机从1区到3区被控制在215℃、240℃和260℃的温度处，而三区表层树脂挤出机对于1区到3区使用235℃至270℃的温度范围。挤出模头温度设定在260℃至275℃处。

[0249] 通过双孔口模头计量来两股熔融树脂流。两股熔融流在模头内的距离模头面小于5mm的位置处会聚。对模头中的孔口进行微调以保持良好的同心度，从而确保两层中空纤维膜的壁和层均匀度。表层树脂的挤出速率保持显著低于多孔基底树脂的挤出速率，以便减小表层的厚度。

[0250] 在环形模头的中心孔中供应低体积空气流以防止纤维塌缩或过度吹塑。熔融纤维

通过空气淬火环而硬化。中空纤维直径通过用马达驱动的导丝辊下拉来控制。牵拉速度设定为每分钟100米。使用低张力卷绕机收集所得的中空纤维膜前体。

[0251] 2.中空纤维膜退火

[0252] 制备10″(25.4cm)中空纤维前体束,其中每个端部使用高温胶带粘在一起。使该束在设定在145℃至160℃温度处的对流烘箱中退火。每个纤维前体束的退火时间为10min。

[0253] 3.中空纤维膜拉伸(冷/热)和热定形

[0254] 将一束40-45根退火纤维夹在Instron机械测试仪(型号5567,马萨诸塞州Morwood公司(Morwood,MA))的温度受控环境舱中。

[0255] 使用10英寸/分钟(25.4cm/min)的拉伸速率在23℃下将纤维冷拉伸至15-20%延伸(拉伸)比率,随后使用1英寸/分钟(2.54cm/min)的拉伸速率在150℃下将该纤维热拉伸至25%延伸(拉伸)比率。

[0256] 在从23℃至150℃的温度斜坡期间,将纤维保持在张力下。热拉伸后不允许纤维驰豫。在将舱温度冷却至40℃或更低后,将纤维从Instron机械测试仪中剥离。用于实施例和比较例中的具体工艺条件提供于表2和表3中。

[0257] 表2:中空纤维膜前体生产的工艺条件

[0258]

	基底挤出机条件			表皮挤出机条件			模头	缠绕速度
实施例	挤出机T(℃)	熔融P(kPa)	熔体泵出口流量(cc/分钟)	挤出机T(℃)	熔融P(kPa)	熔体泵出口流量(cc/分钟)	模头T(℃)	(m/min)
比较例A	215-260	1723	3.6	260-270	255	0.32	270-275	120
比较例B	215-260	1723	3.6	245-255	276	0.32	260	100
实施例1	215-260	1655	3.6	235-240	276	0.32	260	110
实施例2	215-260	1655	3.6	235-245	255	0.32	260	110
实施例3	215-260	1655	3.6	240-250	427	0.32	260	110

[0259] 表3:中空纤维膜前体退火和拉伸的工艺条件

[0260]

实施例	退火	拉伸			
	退火T(℃)	冷拉伸T(℃)	冷拉伸%	热拉伸T(℃)	热拉伸%
比较例A	160	45	20	150	25
比较例B	160	45	15	150	20
实施例1	145	40	18	150	25
实施例2	160	50	18	150	25
实施例3	160	50	15	150	20

[0261] 以下比较例和实施例展示了为表层选择适当PMP树脂的方法。表层在挤出、退火和拉伸之后保持无缺陷(无孔结构),而基底层可产生多孔结构并用作具有极小气体转移阻力的载体。

[0262] 比较例A:

[0263] PMP DX845表层/PMP DX470基底

[0264] 将DX845树脂用作表层并且将DX470树脂用于基底。DX845为具有低熔体流动指数的高模量PMP。DX470为具有低熔体流动指数的高模量PMP。

[0265] 根据气体渗透性测试对所得的共挤出非对称中空纤维膜进行测试,并且其表现出2.2的CO_2/N_2选择率和103.3GPU的CO_2渗透速率,如表4中所汇总。

[0266] 使用TIPS工艺评估DX845在生产非对称中空纤维膜中的用途。然而，当在干法拉伸工艺中拉伸时，所得的非对称中空纤维膜表现出有缺陷的多孔表层。

[0267] 比较例B：

[0268] PMP DX820表层/PMP DX470基底

[0269] 将DX820树脂用于表层并且将DX470树脂用于基底层。DX820为具有高熔体流动指数的高模量PMP。DX470为具有低熔体流动指数的高模量PMP。

[0270] 根据气体渗透性测试对所得的共挤出非对称中空纤维膜进行测试，并且其表现出2.3的CO_2/N_2选择率和61.7GPU的CO_2渗透速率，如表4中所汇总。

[0271] 使用TIPS工艺评估DX820在生产非对称中空纤维膜中的用途。然而，当在干法拉伸工艺中拉伸时，所得的非对称中空纤维膜表现出有缺陷的多孔表层。

[0272] 实施例1：

[0273] PMP MX002表层/PMP DX470基底

[0274] 将MX002树脂用于表层并且将DX470树脂用于多孔基底。MX002为具有低熔体流动指数的低模量PMP。DX470为具有低熔体流动指数的高模量PMP。

[0275] 根据气体渗透性测试对所得的共挤出非对称中空纤维膜进行测试，并且其表现出13.1的CO_2/N_2选择率和23.7GPU的CO_2渗透速率，如表4中所汇总。显然，共挤出非对称中空纤维膜可提供所需的CO_2/N_2选择率，并具有更高的CO_2气体渗透速率。共挤出中空纤维膜的目标是具有较薄PMP表层的高选择率和渗透性。

[0276] 实施例2：

[0277] PMP DX310表层/PMP DX470基底

[0278] 将DX310树脂用于表层并且将DX470树脂用于多孔基底。DX310为具有高熔体流动指数的低模量PMP。DX470为具有低熔体流动指数的高模量PMP。根据气体渗透性测试对所得的共挤出非对称中空纤维膜进行测试，并且其表现出13.8的CO_2/N_2选择率和21.2GPU的CO_2气体渗透速率，如表4中所汇总。

[0279] 图4a为使用实施例2的中空纤维膜的无孔表层的扫描电子显微镜获得的显微图。

[0280] 图4b为使用实施例2的中空纤维膜的多孔基底层或腔的扫描电子显微镜获得的显微图。

[0281] 实施例3：

[0282] PMP MX004表层/PMP DX470基底

[0283] 将MX004树脂用于表层并且将DX470树脂用于多孔基底。MX004为具有低熔体流动指数的中间模量PMP。DX470为具有低熔体流动指数的高模量PMP。

[0284] 根据气体渗透性测试对所得的共挤出非对称中空纤维膜进行测试，并且其表现出13.1的CO_2/N_2选择率和35.9GPU的CO_2渗透性，如表4中所汇总。

[0285] 表4:共挤出非对称中空纤维膜的CO_2气体通量和CO_2/N_2选择率

[0286]

实施例	表皮树脂	基底树脂	CO_2气体渗透速率(GPU)	CO_2/N_2选择率
比较例A	DX845	DX470	103.3	2.2
比较例B	DX820	DX470	61.7	2.3
实施例1	MX002	DX470	23.7	13.1
实施例2	DX310	DX470	21.2	13.8

实施例3	MX004	DX470	35.9	13.1

[0287] 本说明书中通篇提及的“一个实施方案”、“某些实施方案”、“一个或多个实施方案”或“实施方案”，无论在术语“实施方案”前是否包括术语“示例性的”都意指结合该实施方案描述的特定特征、结构、材料或特性包括在本公开的某些示例性实施方案中的至少一个实施方案中。因此，在本说明书通篇各处出现的短语诸如“在一个或多个实施方案中”、“在某些实施方案中”、“在一个实施方案中”或“在实施方案中”不一定是指本公开的某些示例性实施方案中的同一实施方案。此外，具体特征、结构、材料或特性可在一个或多个实施方案中以任何合适的方式组合。

[0288] 虽然本说明书已经详细地描述了某些示例性实施方案，但是应当理解，本领域的技术人员在理解上述内容后，可很容易地想到这些实施方案的更改、变型和等同物。因此，应当理解，本公开不应不当地受限于以上示出的例示性实施方案。特别地，如本文所用，用端值表述的数值范围旨在包括该范围内所包含的所有数值(例如，1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)。另外，本文所用的所有数字都被认为是被术语“约”修饰。

[0289] 此外，本文引用的所有出版物和专利均以引用的方式全文并入本文中，如同各个单独的出版物或专利都特别地和单独地指出以引用方式并入一般。已对各个示例性实施方案进行了描述。这些实施方案以及其它实施方案均在以下权利要求书的范围内。

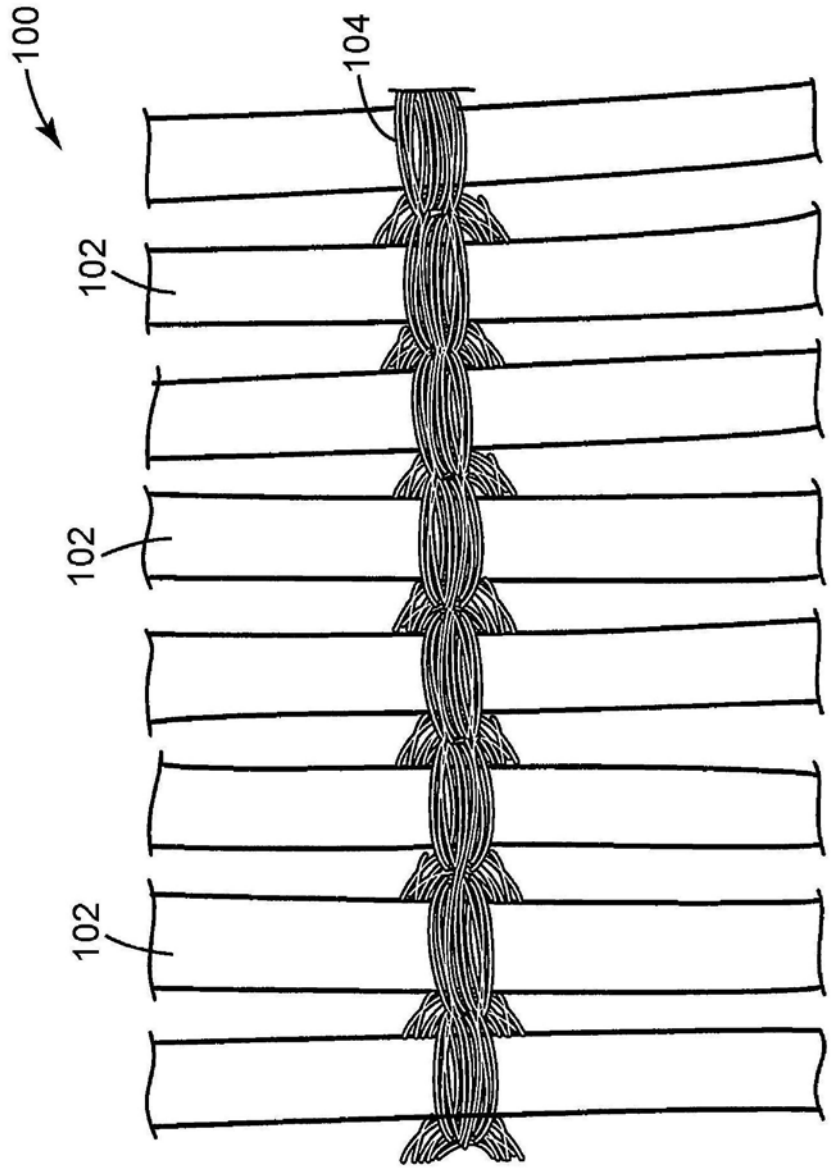


图1

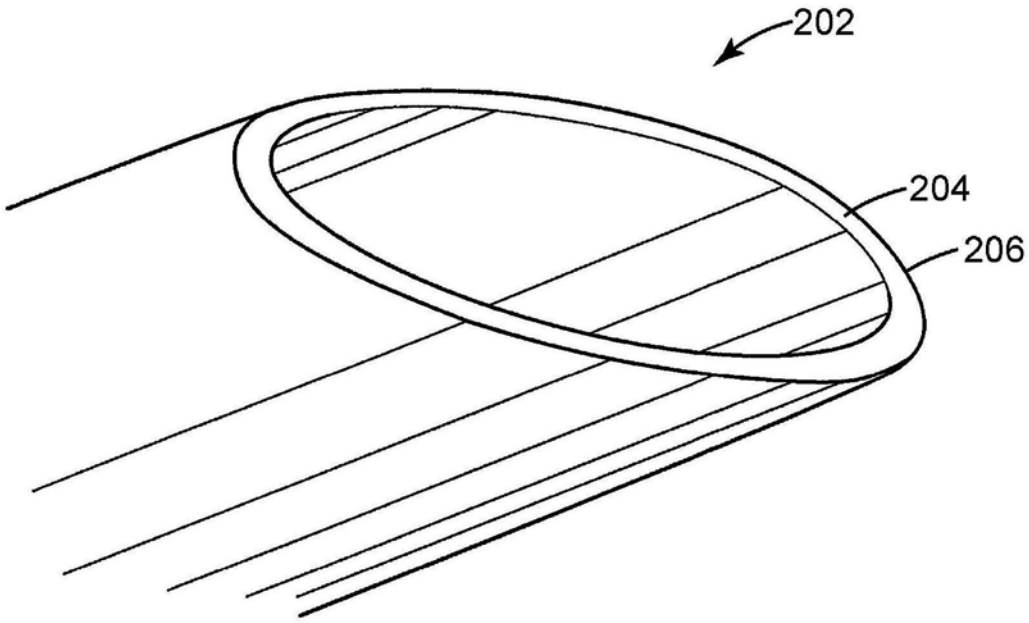


图2

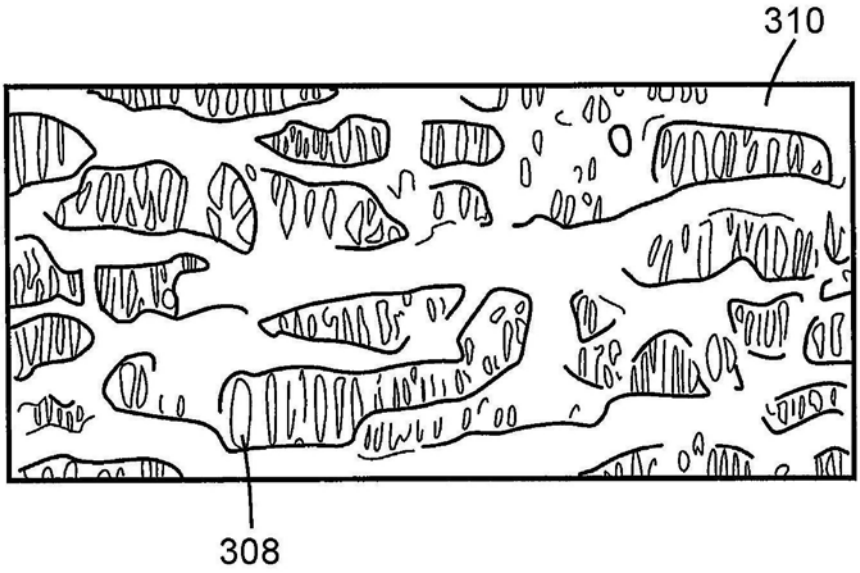


图3

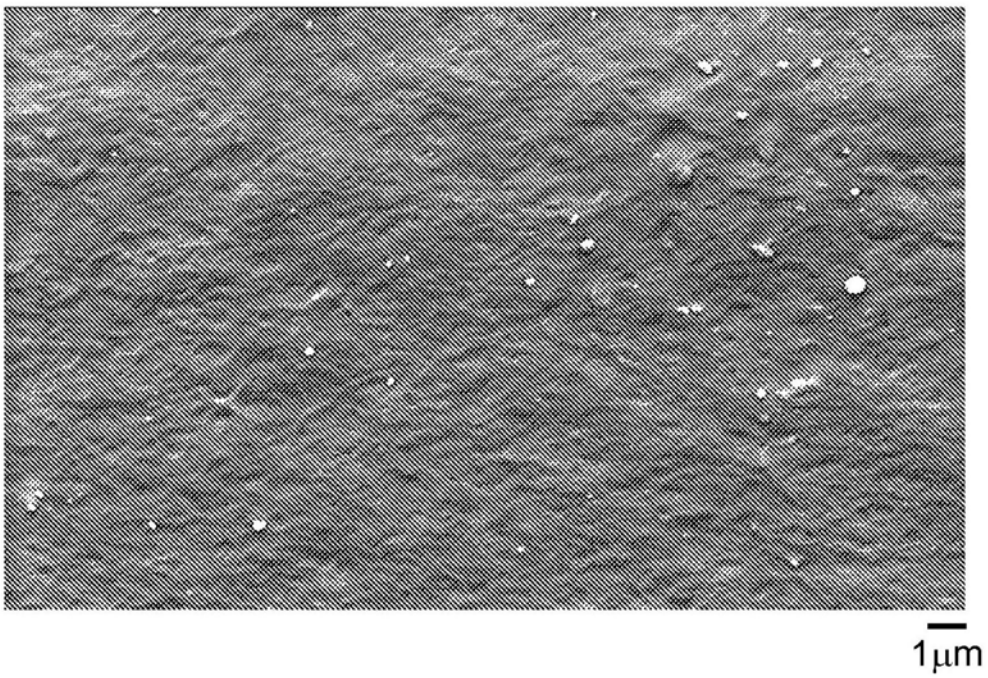


图4a

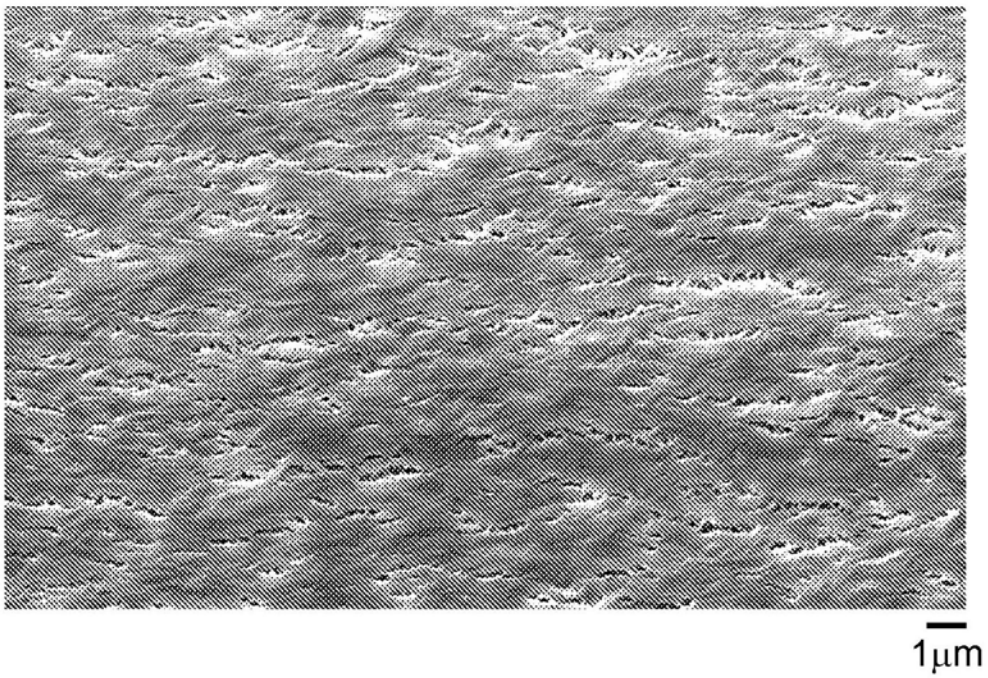


图4b