



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106604773 A

(43)申请公布日 2017. 04. 26

(21)申请号 201580037001.6

(22)申请日 2015.07.01

(30)优先权数据

62/021264 2014.07.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.01.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/038765 2015.07.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/007345 EN 2016.01.14

(71)申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72)发明人 S. 弗里斯克

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 王伦伟 周齐宏

(51)Int.Cl.

B01D 67/00(2006.01)

B01D 69/02(2006.01)

B01D 69/12(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页 附图4页

(54)发明名称

包含在纳米纤维片材上的浇铸薄膜的复合过滤膜

(57)摘要

本发明提供了由浇铸聚合物薄膜构成的多孔膜,所述浇铸聚合物薄膜具有位于邻近纳米纤维基底织物的表面的至少一部分的面。所述膜不通过层合两个独立层形成,一个层是所述薄膜并且另一个层是所述基底织物。

1. 包含浇铸多孔聚合物薄膜的多孔膜,所述浇铸多孔聚合物薄膜具有位于邻近纳米纤维基底织物的表面的至少一部分并与其接触的面,其中所述基底具有厚度,并且所述膜通过包括将所述薄膜直接浇铸到所述基底织物上的步骤的方法来制备。

2. 根据权利要求1所述的膜,其中所述薄膜互穿所述基底织物至少部分地到所述基层的厚度中。

3. 根据权利要求2所述的膜,其中所述薄膜互穿所述基底织物到至少1微米的深度。

4. 根据权利要求2所述的膜,其中所述薄膜至少在一个点处互穿所述基底织物到所述基层厚度的至少10%的深度。

5. 根据权利要求2所述的膜,其中所述薄膜至少在一个点处互穿所述基底织物到所述基层的至少2层纳米纤维的深度。

6. 根据权利要求1所述的膜,其中所述聚合物多孔薄膜具有200微米或更小的总厚度,其中所述总厚度不包括互穿所述基层的所述薄膜的任何部分。

7. 根据权利要求1所述的膜,其中所述薄膜的孔径小于所述纳米纤维基底的孔径。

8. 根据权利要求1所述的膜,其中所述纳米纤维基底织物包括由聚合物纺成的纳米纤维,所述聚合物还包括聚醚砜、聚砜、聚酰亚胺、聚偏二氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、聚乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺、芳族聚酰胺或前述的任何组合。

9. 根据权利要求1所述的膜,其中所述纳米纤维基底织物包括纤维,所述纤维通过选自静电纺丝、电吹、熔体纺丝和熔体原纤化的方法来制备。

10. 根据权利要求1所述的膜,其中所述纳米纤维基底织物是非织造织物。

11. 根据权利要求1所述的膜,其中所述薄膜由溶液浇铸而成,所述溶液包含以下中的至少一种:聚酰胺、聚醚、聚醚-脲、聚酯、聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈或前述中任一种的共聚物或混合物。

12. 根据权利要求1所述的膜,其具有25 μm 至500 μm ,100 μm 至300 μm ,或25 μm 至100 μm 的平均厚度。

13. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜具有在0.1微米至10微米、5纳米至100纳米、0.1微米至1微米、或1微米至10微米范围内的平均孔径。

14. 根据权利要求1所述的膜,其中所述纳米纤维基底是可溶于一组溶剂中的聚合物,并且所述多孔薄膜由包含来自同一组的至少一种溶剂的浇铸溶液浇铸而成。

15. 根据权利要求14所述的膜,其中所述纳米纤维基底包含聚醚砜,并且所述浇铸薄膜包含聚醚砜、聚砜、或聚偏二氟乙烯。

16. 制备根据权利要求1所述的膜的方法,其中所述纳米纤维基底是可溶于一组溶剂中的聚合物,并且所述多孔薄膜由包含来自同一组的至少一种溶剂的浇铸溶液浇铸而成。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述纳米纤维基底是聚醚砜或聚偏二氟乙烯,并且所述多孔薄膜由包含酰胺或吡咯烷酮溶剂的浇铸溶液浇铸而成。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中所述酰胺溶剂是二甲基乙酰胺或二甲基甲酰胺或N-甲基-2-吡咯烷酮。

19. 根据权利要求1所述的膜,还包含界面聚合的薄膜层,其具有位于邻近所述浇铸聚合物薄膜的面。

20. 用于分离的方法,所述方法包括形成穿过包含浇铸聚合物薄膜的多孔膜的液体通

量的步骤,所述浇铸聚合物薄膜位于邻近纳米纤维基底织物的表面的至少一部分,其中所述基底具有厚度,并且所述膜通过包括将所述薄膜直接浇铸到所述基底织物上的步骤的方法来制备。

21.根据权利要求20所述的方法,其中通过液压地形成穿过所述膜的流体压差来形成穿过所述膜的流体通量。

22.根据权利要求20所述的方法,其中通过渗透效应形成穿过所述膜的流体压差来形成穿过所述膜的流体通量。

包含在纳米纤维片材上的浇铸薄膜的复合过滤膜

技术领域

[0001] 本发明涉及用于液体过滤用途的膜。

背景技术

[0002] 过滤膜是用于亚微米级分离任务的高效介质。由于它们的易碎性，它们常常需要物理基底以更好的抓握或承受终端用途的操作条件，尤其是当用于错流体系时。非织造织物用作微量过滤、超滤、纳米过滤、和反渗透膜的浇铸基底。它们通常由短纤维通过干法成网或湿法成网技术制成。受控的热粘结和压延工艺用于提供高度的均匀性和纤维粘结（机械完整性）。这些非织造织物可具有不同的重量、渗透性、和纤维聚合物类型（例如聚酯或聚丙烯/聚乙烯）。非织造基底的选择是为了适用于浇铸工艺中的个别制造和运行条件。

[0003] 膜基底（或支撑织物）需要高度的一致性、均匀性、和用于涂覆的无缺陷表面。该表面必须是格外平坦且非常光滑的，无松散或直立的纤维。直立的纤维可能是膜制造商单个最头痛的问题。

[0004] 当单根纤维或多根纤维松散的或直立在基底平面上时，聚合物不可能在浇铸过程中形成连续的无缺陷表面。这些表面缺陷通常导致膜内缺陷，例如针孔或较大的孔。

[0005] 当纤维从水平的织物涂层表面平面上竖直突出或向上无规突出时，问题出现了。除非通过另外的方法将这些纤维在幅材上抚平，否则它们导致液体聚合物流向四周或者从纤维处向外迁移。针孔和缺陷在浇铸过程中当聚合物开始固化时形成。

[0006] 当前基底的固有特性因此对膜形成过程带来限制，并且因此最终限制其性能。需要一种新型基底给膜制造工艺以及更重要地给其性能（例如较高的通量）带来改善。此外，较薄的膜将在给定的装置几何形状（即，体积）中引起附加的有效区域，从而减少本领域系统的尺寸和占有面积，同时获得等同的性能。

发明内容

[0007] 在一个实施方案中，本发明涉及包含浇铸聚合物多孔薄膜的多孔膜，该浇铸聚合物多孔薄膜具有位于邻近纳米纤维基底织物的表面的至少一部分并与其接触的面。该基底具有厚度，并且膜通过包括将薄膜直接浇铸到基底织物上的步骤的方法来制备。

[0008] 多孔薄膜还可使基底织物至少部分地互穿到基底层的厚度中。所谓“互穿”是指制备多孔薄膜的材料厚度在至少基底织物表面的区域上延伸到基底织物的孔结构中。多孔薄膜还可与基底织物互穿到至少1微米的深度，互穿到基底层厚度的至少10%的深度，或者至少在一个点处互穿到至少2层基底层纳米纤维的深度，或者互穿穿过整个基底的厚度。

[0009] 聚合物多孔薄膜可具有200微米或更小的总厚度，其中总厚度不包括互穿基底层的任何部分。

[0010] 多孔膜的孔径可小于纳米纤维基底的孔径。

[0011] 纳米纤维基底织物可包括纤维，该纤维通过选自静电纺丝、电吹、熔体纺丝和熔体原纤化的方法来制备。

- [0012] 纳米纤维基底织物可为非织造织物。
- [0013] 膜结构可具有约25 μm 至约500 μm ,约100 μm 至约300 μm ,或约25 μm 至约100 μm 的平均厚度。
- [0014] 膜可具有在5nm至10 μm ,或5nm至100nm,或0.1 μm 至1 μm ,或1 μm 至10 μm 范围内的平均孔径。
- [0015] 膜还可包含界面聚合的薄膜层,其具有位于邻近浇铸聚合物多孔薄膜的面。
- [0016] 本发明还涉及用于分离的方法,该方法包括形成穿过包含上文任何实施方案的聚合物薄膜的多孔膜的液体通量的步骤,聚合物薄膜位于邻近纳米纤维基底织物的表面的至少一部分。
- [0017] 在另一个实施方案中,该膜通过一种方法制备,该方法包括将薄膜直接界面聚合到纳米纤维基底织物上的步骤。
- [0018] 该方法还可包括通过机械或液压(例如使用泵或液压式装置)地形成穿过膜的流体压差来形成穿过膜的流体通量的步骤。
- [0019] 该方法还可包括通过渗透效应形成穿过膜的流体压差来形成穿过膜的流体通量的步骤,其中流体压差由在膜相反两侧的两种溶液中的溶质间化学势能不同所引起。
- [0020] 本发明还涉及在上文所述的任何实施方案中制备膜的方法,其中纳米纤维基底可为聚醚砜并且多孔薄膜由包含酰胺溶剂的浇铸溶液浇铸而成。
- [0021] 酰胺溶剂可为二甲基乙酰胺或二甲基甲酰胺。

附图说明

- [0022] 图1示出本发明的膜的横截面扫描电子显微图。
- [0023] 图2另外示出本发明的膜的横截面扫描电子显微图。
- [0024] 图3另外示出本发明的膜的横截面扫描电子显微图。
- [0025] 图4示出本发明实施例的膜表面(顶部)、基底底部表面(底部)和横截面的SEM图像。

具体实施方式

[0026] 本发明申请人具体地将所有引用的参考文献的完整内容引入本公开中。此外,当量、浓度或其它值或参数以范围、优选范围或优选上限值和优选下限值的列表形式给出时,其应被理解为具体地公开由任何范围上限或优选值和任何范围下限或优选值中的任何一对所构成的所有范围,而不管这些范围是否被单独地公开。凡在本文中给出某一数值范围之处,该范围均旨在包含其端点以及在该范围内的所有整数和分数,除非另行指出。不旨在将本发明的范围限制为限定范围时所列举的具体值。

[0027] 如本说明书和所附权利要求书所用,单数形式“一个”和“所述”包括复数涵义,除非上下文中清楚地另有指明。因此,例如,提及“一种组合物,”“一根纤维,”或“一个步骤”时包括两种或更多种此类官能组合物的混合物、多根纤维、多个步骤等等。

[0028] 范围本文可表达为从“约”一个特定值,和/或至“约”另一个特定值。当表述这一范围时,另一方面包括从一个特定值和/或到另一个特定值。类似地,当采用先行词“约”将值表述为近似值时,应当理解,该具体值也构成了另一方面。还应当理解,每个范围的端值相

对于另一端值显著,并且独立于另一端值。还应当理解,存在多个本文公开的值,并且每个值本文也公开为“约”,其为除该值本身之外的具体值。例如,如果公开了值“10”,则也公开了“约10”。还应当理解,还公开了在两个特定单位之间的每个单位。例如,如果公开了10和15,则也公开了11、12、13和14。

[0029] 在本说明书和结论的权利要求书中提及组合物中特定成分或组分的重量份时,表示在组合物或制品中的成分或组分与任何其它成分或组分的重量关系,其表达为重量份。因此,在包含2重量份组分X和5重量份组分Y的化合物中,存在的X和Y的重量比为2:5,并且无论是否化合物包含附加组分,此重量比一直存在。

[0030] 除非有相反的特别说明,组分的重量百分比(重量%)是基于其中包括该组分的制剂或组合物的总重量计的。

[0031] 如本说明书和结论的权利要求书所用,化学物质的残基是指为具体反应方案或后续制剂或化学产品中化学物质的所得产物的部分,与该部分实际上是否从化学物质获得无关。因此,在聚酯中的乙二醇残基是指聚酯中的一个或多个 $-OCH_2CH_2O-$ 单元,无论是否使用乙二醇制备聚酯。相似地,在癸二酸中的乙二醇残基是指聚酯中的一个或多个 $-CO(CH_2)_8CO-$ 部分,无论是否该残基通过用于获取聚酯的癸二酸或其酯的反应来获得。

[0032] 定义

[0033] 如本文所用,术语“任选的”或“任选地”是指可能发生或可能不存在随后描述的事件或情况,并且该描述包括其中发生所述事件或情况的示例和其中不发生所述事件或情况的示例。

[0034] 如本文所用,术语“聚合物”是指相对高分子量的天然或合成有机化合物,其结构可通过重复小单元、单体(例如聚乙烯、橡胶、纤维素)表示。合成聚合物通常通过单体加成或单体缩聚来形成。均聚物(即,单个重复单元)和共聚物(即,多于一个重复单元)是两类聚合物。

[0035] 如本文所用,术语“均聚物”是指由单一类型的重复单元(单体残基)形成的聚合物。

[0036] 如本文所用,术语“共聚物”是指由两个或更多个不同重复单元(单体残基)形成的聚合物。以举例的方式且非限制地,共聚物可为交替共聚物、无规共聚物、嵌段共聚物、或接枝共聚物。在某些方面,也预期嵌段共聚物的不同嵌段片段可自身包含共聚物。

[0037] 如本文所用,术语“低聚物”是指相对低分子量的聚合物,其中重复单元的数目介于两个和十个之间,例如两个至八个,两个至六个,或者两个至四个。在一个方面,一系列低聚物可具有约两个至约十个的重复单元平均数,例如,约两个至约八个,约两个至约六个,或者约两个至约四个。

[0038] 如本文所用,术语“链段聚合物”是指具有两个或更多个化学性质不同的聚合物主链片段的聚合物,这些片段提供单独且不同的特性。这两个片段可能有或者可能没有相分离。“晶态”材料是在不施加机械力的情况下具有有序结构域(即,在密集堆积矩阵中对齐的分子)的材料,如差示扫描量热法(Differential Scanning calorimetry)所证实的那样。“非晶态”材料是在环境温度下无定形的材料。“结晶”材料是在不施加机械力的情况下形成有序结构域的材料。“非结晶”材料是在环境温度下,在聚合物中形成非晶态结构域和/或玻璃态结构域的材料。

[0039] 适用于本发明的纳米纤维基层的聚合物包括聚醚砜、聚砜、聚酰亚胺、聚偏二氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚丙烯、聚乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺、和芳族聚酰胺。

[0040] 适用于本发明的浇铸薄膜的聚合物包括聚酰胺、聚醚、聚醚-脲、聚酯、聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈或前述中任一种的共聚物或混合物。

[0041] 如本文所用,术语“纳米纤维”是指具有小于约1000纳米、甚至小于约800纳米、甚至介于约50纳米和500纳米之间、并且甚至介于约100纳米和400纳米之间的数均直径或横截面的纤维。如本文所用,术语直径包括非圆形形状的最大横截面。

[0042] 如本文所用,术语“纳米纤维基层”是指由大比例纳米纤维构成的非织造或有序(例如织造)纤维网。大比例是指纤维网中大于25%、甚至大于50%的纤维为纳米纤维,其中如本文所用,术语“纳米纤维”是指数均直径小于1000纳米,甚至小于800纳米,甚至在约50纳米和500纳米之间,并且甚至在约100纳米和400纳米之间的纤维15。就非圆形横截面的纳米纤维而言,如本文所用的术语“直径”是指最大的横截面尺寸。本发明的纳米纤维网还可具有大于20%,70%,或90%,或甚至可包含100%的纳米纤维。

[0043] 所谓“纳米纤维层”是指单独成网的纤维形成层,其中不同层的纤维不是高度且均匀缠结的,如果它们是被织造到一起,它们将是高度且均匀缠结的。每一层可近似于单根纤维直径的厚度。

[0044] 非织造纤维网材料的孔隙率等于 $100 \times (1.0 - \text{实心度})$ 并且表示为非织造纤维网材料结构中自由体积的百分比,其中实心度表示为固体材料占非织造纤维网材料结构的分数。

[0045] “平均孔径”根据ASTM Designation E 1294-89,“Standard Test Method for Pore Size Characteristics of Membrane Filters Using Automated Liquid Porosimeter”(使用自动液体孔隙率计的膜过滤器孔径特征标准测试方法)将不同尺寸(8mm、20mm或30mm直径)的各个样品用低表面张力流体(1,1,2,3,3,3-六氟丙烯或“Galwick”,具有16dyne/cm的表面张力)润湿并置于夹持器中,施加空气压差并将流体从样品除去。润湿流量等于干燥流量(无润湿溶剂下的流量)的二分之一处的压差用于利用提供的软件来计算平均孔径。

[0046] 术语“非织造物”是指包括多个无规分布的纤维的纤维网。纤维通常可以彼此结合,或者可不结合。纤维可为短纤维或连续纤维。纤维可包含单一材料或多种材料,也可以不同纤维的组合,或者是分别包含不同材料的类似纤维的组合。“纳米纤维网”是包含纳米纤维的非织造纤维网。

[0047] “压延”是将纤维网通过两个辊之间的辊隙的方法。辊可彼此接触,或者可在辊表面之间存在固定的或可变的间隙。“无图案的”辊是指在制造它们的过程中具有平滑表面的辊。当纤维网穿过辊隙时,不存在点或图案使得可在纤维网上有意生成图案,这不同于点粘结辊。

[0048] 传统的静电纺丝法是在全文并入本文中的美国专利4,127,706中所述的技术,其中向聚合物溶液施加高电压以生成丛丝和非织造垫。然而,静电纺丝方法中的总生产能力太低,因此无法商业化生产基重较重的纤维网。

[0049] “电吹”公开于世界专利公布WO 03/080905中,其全文以引用方式并入本文。将包

含聚合物和溶剂的聚合物溶液流从储罐送至喷丝头内的一系列纺丝喷嘴中,向喷丝头施加高电压并且聚合物溶液经喷丝头排出。同时,任选地被加热的压缩空气由空气喷嘴排出,该空气喷嘴设置在纺丝喷嘴的侧面或周边。通常向下引导空气以形成吹气物流,吹气流包裹住新排出的聚合物溶液并使其向前并且有助于形成纤维网,该纤维网被收集在真空室上方的接地多孔收集带上。

[0050] 如本文所用,术语“熔喷纤维”是指通过以下方法形成的纤维:使熔融热塑性材料以熔融线或长丝的形式通过许多细小的、通常为圆形的模具毛细管进入聚集的高速气体(例如空气)物流中,这使得熔融热塑性材料的长丝变细以减小它们的直径,该直径可为微纤维直径。之后,熔喷纤维由高速气流携带并沉积在收集表面上以形成无规分散的熔喷纤维的纤维网。此种方法公开在例如授予Butin的美国专利3,849,241中。熔喷纤维是微纤维,它们的直径一般小于10微米。本文使用的术语熔吹涵盖熔喷工艺。

[0051] 所谓熔体原纤化是指制备亚微米纤维的方法,该方法通过纵向分裂可为固体或熔融形式的纤维或片材进行制备。熔薄膜管由熔体制备,并且随后使用流体形成来自熔薄膜管的纳米纤维。这种方法的两个示例包括Torobin的美国专利6,315,806;5,183,670;和4,536,361;以及Reneker的美国专利6,382,526和6,520,425,它们转让给阿克伦大学(University of Akron)。虽然这些方法在首先形成熔薄膜管、随后产生纳米纤维方面是相似的,但它们使用不同的温度、流速、压力和设备。

[0052] 薄膜原纤化是制备纳米纤维的另一种方法,但是不设计用于制备在非织造纤维网中使用的聚合纳米纤维。美国专利6,110,588授予Perez等人,转让给3M,该专利描述了将流体能量施加到高度定向、高度结晶、熔融处理的聚合物薄膜的表面以形成纳米纤维的方法。薄膜和纤维用于高强度应用,例如强化纤维,其用于聚合物或浇筑建筑材料如混凝土。

[0053] 制备纳米纤维的两步方法也是已知的。两步方法定义为形成纤维的方法,其中第二步骤发生在整个纤维的平均温度显著低于包含在纤维中的聚合物的熔点温度之后。通常,纤维将硬化或大部分硬化。第一步骤是将较大直径的多组分纤维织成海岛型、橘瓣型、或其它构型。较大直径的多组分纤维随后分裂或者海溶解使得纳米纤维在第二步骤中产生。例如,美国专利5,290,626授予Nishio等人,转让给Chisso,并且美国专利5,935,883授予Pike等人,转让给Kimberly-Clark,这些专利分别描述了海岛型和橘瓣型方法。这些方法涉及两个顺序步骤,制备纤维和分开纤维。

[0054] 所谓“浇筑”是指通过沉积聚合物溶液并随后使其经受诱导薄膜中空隙的工艺制备多孔薄膜或微孔薄膜的方法。从制备薄膜的过程中移除溶剂。

[0055] 微孔薄膜制造技术包括但不限于相转化、膜拉伸、和辐射。这些方法中相转化是最常见的。在这个方法中当两相形成时形成膜。一个相具有高浓度的选择聚合物和低浓度的溶剂并形成固体。其它相仍为液体并具有较低浓度的聚合物和较高浓度的溶剂并形成膜孔。富含聚合物的相可利用溶剂蒸发、聚合物冷却、和从气相中吸收非溶剂(例如水)来沉积,并且沉积在液相中的非溶剂中。

[0056] 几乎所有的超滤膜、微量过滤膜、和多种气体分离膜以及在反渗透膜与纳米过滤膜中的支撑层通过相转化形成。

[0057] 溶剂蒸发是膜形成的可供选择的方法。聚合物溶解在由挥发性溶剂(即,丙酮、己烷)和非溶剂(即,水或醇)组成的混合物中。膜铺展在固体表面如玻璃上。当挥发性溶剂蒸

发时,聚合物当达到其与非溶剂的溶解度极限时沉积。不挥发性的非溶剂保留在聚合物中并形成孔。可通过蒸发速率和蒸发终点控制孔结构和尺寸-孔的形成可通过将膜浸入水或一些其它非溶剂中来终止。

[0058] 在气相沉积中,由聚合物、挥发性溶剂并且有时由非挥发性溶剂组成的聚合物混合物薄薄地铺展或浇铸在表面上。将膜置于被挥发性溶剂饱和并包含非溶剂(例如水蒸汽)的大气中。非溶剂渗入聚合物混合物并引起聚合物沉积。溶剂不能挥发到溶剂饱和的大气中。

[0059] 在聚合物冷却方法中,浇铸热的聚合物溶液,而不使用非溶剂。当聚合物冷却时,它相分离成带孔的多孔膜,所述孔由溶剂的分散小滴形成。冷却速率决定孔径,快速冷却产生小孔。总孔体积由聚合物混合物中的溶剂量决定。聚合物冷却可用于制备平片和中空纤维。

[0060] 在非溶剂中的沉积是一种相转化方法,其涉及将聚合物混合物直接沉积到非溶剂——通常为水中。可包含非溶剂以促进孔形成的聚合物混合物在接触包含一种或多种非溶剂的非溶剂体相时立即沉积。将膜溶液浇铸到常常连同基底层一起的移动转筒上。膜厚度通过浇铸刀片限定并控制。膜表面的沉积物形成相对致密的表面。膜的内部沉积较慢,允许较大的孔形成。将沉积膜送入第二罐中,其中洗去剩余的溶剂以终止孔形成过程。

[0061] 所谓“界面聚合”是指通过原位(此处基底或支撑层表面上)缩聚反应获得的层。例如,对于反渗透膜,这种层常常通过多官能胺单体和多官能卤酰单体(也称为多官能酰卤)之间的界面缩聚反应获得,如例如美国专利4,277,344所述。纳米过滤膜的聚酰胺区别层通常通过哌嗪或胺取代的哌啶或环己烷与多官能卤酰之间的界面聚合获得,如美国专利4,769,148和4,859,384所述。获得适于纳米过滤的聚酰胺区别层的另一种方法是经由例如美国专利4,765,897;4,812,270;和4,824,574所述的方法。这些专利描述了将反渗透膜变为纳米过滤膜,例如美国专利4,277,344所述的那些。

[0062] 薄膜复合聚酰胺膜通常通过用包含多官能卤酰单体的薄膜涂覆多孔支撑体来制备,最常见地用水溶液涂覆。虽然水是一种优选的溶剂,但可利用非水溶剂,例如乙酰基腈和二甲基甲酰胺(DMF)。将多官能卤酰单体(也称为酰卤)随后涂覆在支撑体上,通常用有机溶液涂覆。虽然不一定需要特定的添加次序,胺溶液通常首先涂覆在多孔支撑体上,随后涂覆酰卤溶液。虽然可将多官能胺和酰卤中的一者或两者从溶液施用于多孔支撑体,它们可另选地通过其它方法如气相沉积或加热施用。多孔支撑体通常由粗非织造基底形成,在其上浇铸微孔薄膜。

[0063] 本发明的实施方案

[0064] 在一个实施方案中,本发明涉及包含浇铸聚合物多孔薄膜的多孔膜,该浇铸聚合物多孔薄膜具有位于邻近纳米纤维基底织物的表面的至少一部分并与其接触的面。该基底具有厚度,并且膜通过包括将薄膜直接浇铸到基底织物上的步骤的方法来制备。

[0065] 多孔薄膜还可使基底织物至少部分地互穿到基底层的厚度中。“互穿”是指制备多孔薄膜的材料厚度在基底织物表面的至少一个区域上延伸到基底织物的孔结构中。多孔薄膜还可与基底织物互穿到至少1微米的深度,互穿到基底层厚度的至少10%的深度,或者至少在一个点处互穿到至少2层基底层纳米纤维的深度,或者互穿穿过整个基底厚度。

[0066] 聚合物多孔薄膜可具有200微米或更小的总厚度,其中总厚度不包括互穿基底层

的多孔薄膜的任何部分。

[0067] 多孔薄膜的孔径可小于纳米纤维基底的孔径。

[0068] 纳米纤维基底织物可包括纤维,该纤维通过选自静电纺丝、电吹、熔体纺丝和熔体原纤化的方法来制备。

[0069] 纳米纤维基底织物可为非织造织物。

[0070] 膜结构可具有约25 μm 至约500 μm ,约100 μm 至约300 μm ,或约25 μm 至约100 μm 的平均厚度。

[0071] 膜可具有在5nm至10 μm ,或5nm至100nm,或0.1 μm 至1 μm ,或1 μm 至10 μm 范围内的平均孔径。

[0072] 膜还可包含界面聚合的薄膜层,其具有位于邻近浇铸聚合物多孔薄膜的面。

[0073] 本发明还涉及用于分离的方法,该方法包括形成穿过包含上文任何实施方案的聚合物薄膜的多孔膜的液体通量的步骤,聚合物薄膜位于邻近纳米纤维基底织物的表面的至少一部分。

[0074] 在另一个实施方案中,该膜通过一种方法制备,该方法包括将薄膜直接界面聚合到纳米纤维基底织物上的步骤。

[0075] 该方法还可包括通过机械或液压(例如使用泵或液压式装置)地形成穿过膜的流体压差来形成穿过膜的流体通量的步骤。

[0076] 该方法还可包括通过渗透效应形成穿过膜的流体压差来形成穿过膜的流体通量的步骤,其中流体压差由在膜相反两侧的两种溶液中的溶质间化学势能不同引起。

[0077] 本发明还涉及在上文所述的任何实施方案中制备膜的方法,其中纳米纤维基底可为聚醚砜并且多孔薄膜由包含酰胺溶剂的浇铸溶液浇铸而成。

[0078] 酰胺溶剂可为二甲基乙酰胺或二甲基甲酰胺。

[0079] 实施例

[0080] 测试方法

[0081] 平均流孔径根据ASTM Designation E 1294-89,“Standard Test Method for Pore Size Characteristics of Membrane Filters Using Automated Liquid Porosimeter(使用自动液体孔度计的膜过滤器的孔径特征标准测试方法)”进行测量。将不同尺寸(8mm、20mm或30mm直径)的各个样品用低表面张力流体(1,1,2,3,3,3-六氟丙烯或“Galwick”,具有16dyne/cm的表面张力)润湿并置于夹持器中,施加空气压差并将流体从样品中除去。湿流量等于干流量(无润湿溶剂下的流量)的二分之一处的压差被用于利用提供的软件计算平均流孔径。

[0082] 受权利要求书保护的膜结构的平均流孔径涉及上文用薄膜加基底的复合结构进行的测量。

[0083] 根据ASTM D-3776测定基重(Bw),并以 g/m^2 (gsm)为单位予以记录,该方法以引用方式并入本文。

[0084] 表2中报告的总膜厚度(薄膜+基底)以密耳(千分之一英寸)进行测量,并且使用0.0010英寸分辨率的手持式表盘式厚度计量器进行测定。通过乘以25.4将密耳值转换成微米用于此处报告。

[0085] 其它薄膜和总膜的厚度以微米为单位报告,它们使用自动精密厚度计量器

(Hanatek FT3-V) 按照以引用方式并入本文的ASTM D-645 (或ISO 534) 进行测定,施加的负载为10kPa。

[0086] 样品的水渗透性通过两种方式测定。在第一方案中,将1.5"×3.5"的样品(已经润湿)置于定制的平片测试仪中。使膜表面经受25℃的去离子水的加压流动。在初始设置压力峰值为160psi后,将压力设置为40psi。在1分钟后,收集流经膜的水15秒。水通量通过用收集的水量除以收集时间(例如克每秒)进行计算。随后通过对样品表面积和施加的水压归一化通量来计算水通量渗透常数(A-值),并且报告为克每平方厘米每秒每大气水压。第二方案包括一个实验室级平片错流过滤单元(Sterlitech CF042, Sterlitech Corporation, Kent, WA)。利用这个单元,去离子水在给定流速(2升/分钟)和压力(45psi)下再循环穿过膜表面一定时间。在一个选定的时刻(在实验开始后90分钟),测定经给定时间流经膜的水体积(例如克/分钟),将其定义为净水通量(CWF)。CWF随后可通过对膜表面积(42cm²)、穿过膜施加的水压(45psi)进行归一化,并报告为升/平方米/小时/巴(LMH/bar)。

[0087] 膜的分离性能通过过滤宽分子量分布的淀粉分子水溶液进行测定。淀粉溶液获取自发酵玉米,随后通过微量过滤步骤(0.1μm膜)去除固体。期望进料中的淀粉浓度为100克/千克至200克/千克溶液。淀粉溶液用作上述CF042级错流过滤单元的进料。溶液以与上述相同的工艺条件再循环。在70分钟再循环后收集滤液1分钟。通过红外光谱分析进料溶液和滤液。在1050cm⁻¹吸收带处的强度差异用于测定进料溶液和滤液之间的总淀粉浓度差异。

[0088] 基底材料

[0089] 纳米纤维基的非织造产品具有不同的结构特性和聚合物类型,它们用于制备各种实施例(表1)。所有纳米纤维网通过根据专利申请公布WO 03/080905中所述的电吹制备。所有纳米纤维网还通过根据美国专利8,697,587中所述的压延方法进行强化,但不用于纳米纤维网PI-1

[0090] 表1:

[0091]

基底	聚合物	基重	厚度	孔隙率	平均孔径
		g/m ²	μm	%	μm
PI-1	聚酰亚胺	41	264	89	2.6
PI-2	聚酰亚胺	40	75	62	1.6
PI-3	聚酰亚胺	21	47	69	1.6
PES-1	聚醚砜	40	49	39	0.6
PES-2	聚醚砜	40	51	59	0.8
PES-3	聚醚砜	31	58	61	2.1

[0092] 一种82g/m²且75μm厚的商业PET湿法成网基底非织造织物(Crane414, Neenah Technical Materials, Pittsfield, MA)用作比较例的基底。

[0093] 实施例1-3

[0094] 实施例1、2和3通过相转化,使用下述方法将聚砜在二甲基乙酰胺(DMAc)中的溶液浇铸到纳米纤维基的非织造基底上进行制备。

[0095] 将一卷纳米纤维基的非织造基底悬挂在典型的涂布机上。随着基底以限定的速度运动,将聚合物溶液施涂于在微米可调薄膜涂覆器(Micrometer Adjustable Film

Applicator, MTI corp., Richmond, CA) (即, 刀) 之前的基底上, 该涂覆器通过预先调节的间隙设置分散并控制施涂于基底的溶液厚度。在基底上的湿薄膜随后凝胶化并沉淀在包含去离子水的胶凝和提取浴中。最后, 将完整的膜卷起来。

[0096] 浇铸溶液的特性和浇铸工艺参数在表2中汇总。水浴温度保持恒定在21℃的标称值。总厚度是指膜的总厚度(薄膜加基底), 不包括任何与基底互穿的薄膜的厚度。

[0097] 表2:

[0098]

实施例	基底	聚合物浓度 重量%	溶剂浓度 重量%	总厚度 (微米)	A-值 $\times 10^{-5}$ (g/cm ² /s/atm)
1	PI-1	21	79	280	939
2	PI-2	21	79	102	918
3	PES-1	26	74	127	67

[0099] 图1至图3分别示出三个实施例的横截面SEM图像, 并且示出具有不同的多孔薄膜穿透纳米纤维基的非织造基底水平的膜。实施例1具有中等穿透水平。实施例2具有深穿透水平, 并且实施例3具有低穿透水平。

[0100] 实施例4和5

[0101] 实施例4和5、以及比较例1和比较例2通过利用上述方法, 将18.5重量%的聚砜和1重量%的LiBr(一种孔形成物)在80.5重量%的DMF溶剂中的溶液浇铸在基底上进行制备。浇铸条件和所得特性在表3中汇总。

[0102] 表3:

实施例	基底	总厚度 (μm)	A-值 $\times 10^{-5}$ (g/cm ² /s/atm)
4	PI-3	70	3279
比较例 1	PET	124	1651
5	PI-3	73	3815
比较例 2	PET	118	3262

[0104] 使用纳米纤维基底制备的实施例比使用湿法成网的PET基底的对应比较例表现更好。它们具有更高的水渗透性。此外, 它们具有较低的厚度。

[0105] 实施例6和7

[0106] 实施例6和7通过使用上述方法将两种不同的溶液浇铸到两种不同的聚醚砜纳米纤维基底上进行制备, 该方法的刀间隙分别为约13 μm 和20 μm , 并且浇铸速度为30ft/min。两种溶液均包含也是基底中使用的聚醚砜的良好溶剂的溶剂。使用按总溶液的重量计16.5%的DMF中的聚砜与按总溶液的重量计5%的添加剂(聚乙烯吡咯烷酮)的溶液制备实施例6。DMF是用于基底的PES聚合物的溶剂。图4示出膜表面(顶部)、基底底部表面(底部)和横截面的SEM图像, 图像示出高质量的膜和多孔薄膜与纳米纤维基底的少量互穿。按总溶液的重量计20%的聚偏二氟乙烯在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的溶液用于实施例7。NMP也是PES聚合物的溶剂。两个实施例具有一定水平的水渗透性, 指示基底在浇铸后仍是多孔的(表4)。

[0107] 表4:

[0108]	实施例	基底	总厚度	A-值
			(μm)	$\times 10^{-5}$ ($\text{g}/\text{cm}^2/\text{s}/\text{atm}$)
	6	PES-2	106	263
	7	PES-3	120	879

[0109] 实施例8

[0110] 以下实施例(实施例8)通过使用上述方法,浇铸16.5重量%的聚砜和1重量%的LiBr在82.5重量%的二甲基甲酰胺(DMF)中的溶液进行制备。刀间隙为 $25\mu\text{m}$ 并且浇铸线速度为 $30\text{ft}/\text{min}$ 。所得样品具有 $144\mu\text{m}$ 的总厚度。实施例8的性能与比较例3的商业聚砜超滤膜(Nadir US100H, Microdyn-Nadir, Wiesbaden, Germany)进行比较(表5)。实施例8的膜的净水通量优于比较例3的净水通量。分离性能通过使用上述方法过滤不同分子量的淀粉溶液进行测定。实施例8的滤液在 1050cm^{-1} 的红外吸收带强度与进料相比降低了11%,指示一定水平的淀粉分子分离。来自比较例3的滤液不显示任何强度降低,指示这种膜不分离进料中的任何淀粉分子。实施例8具有显著更高的水通量,同时仍具有比比较样品更严格的分离特性。

[0111] 表5:

[0112]

实施例	基底	水通量	分离
		(LMH/巴)	IR强度变化%
8	PI-2	155	11%
比较例3	—	95	0%

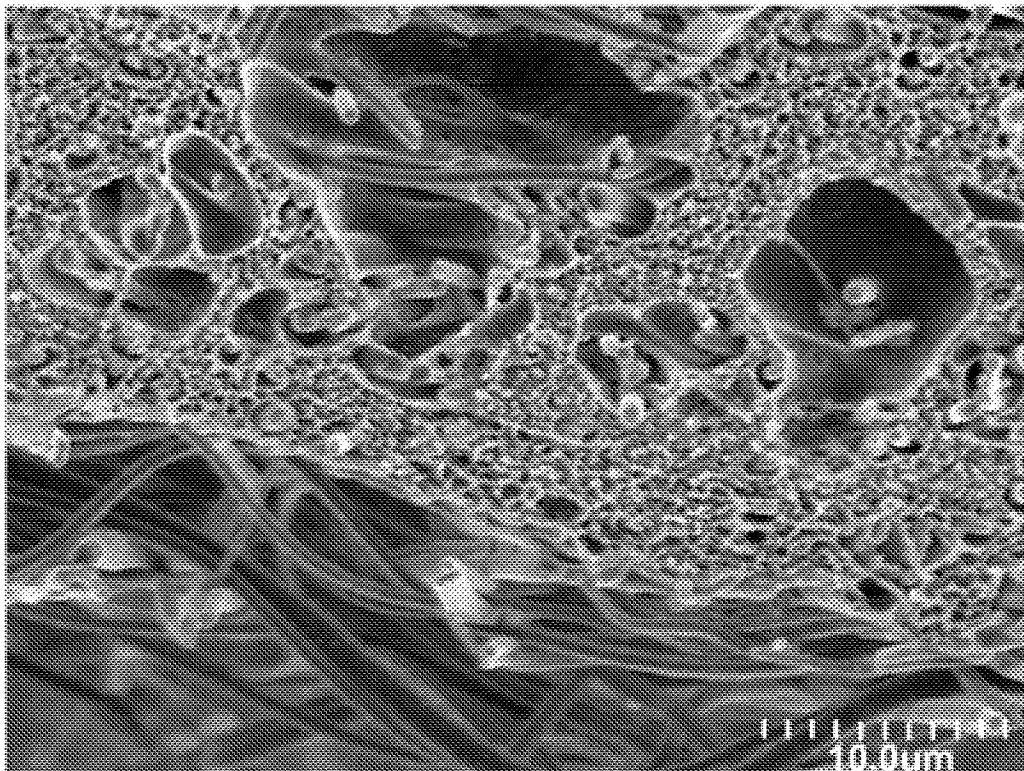
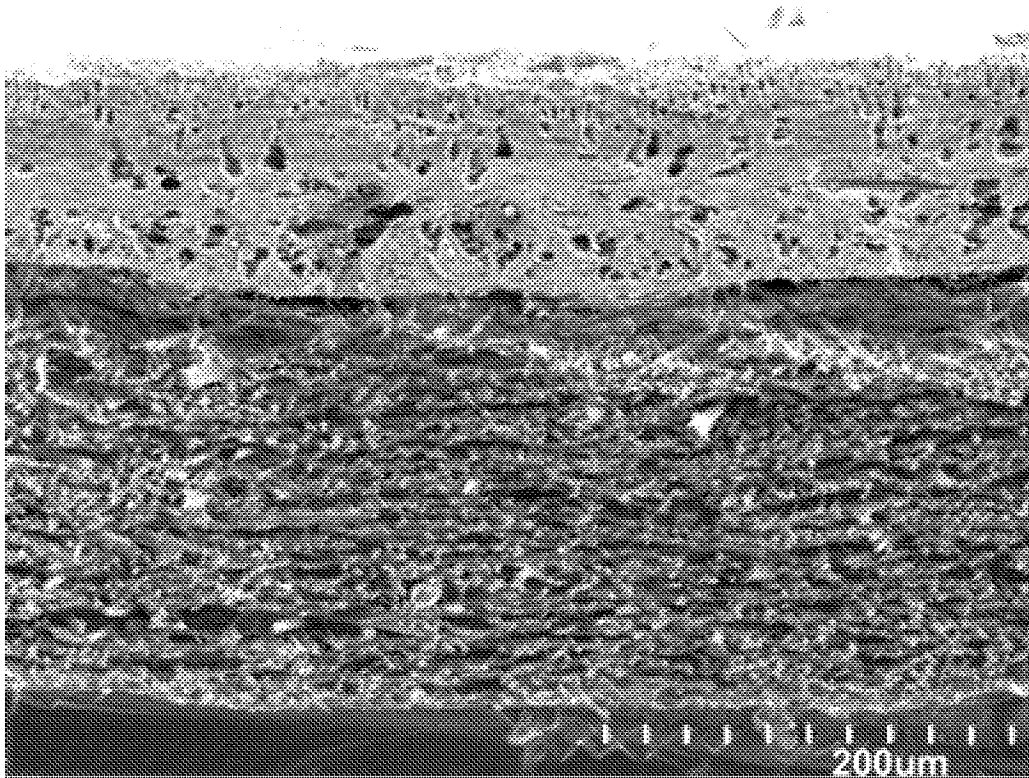


图 1

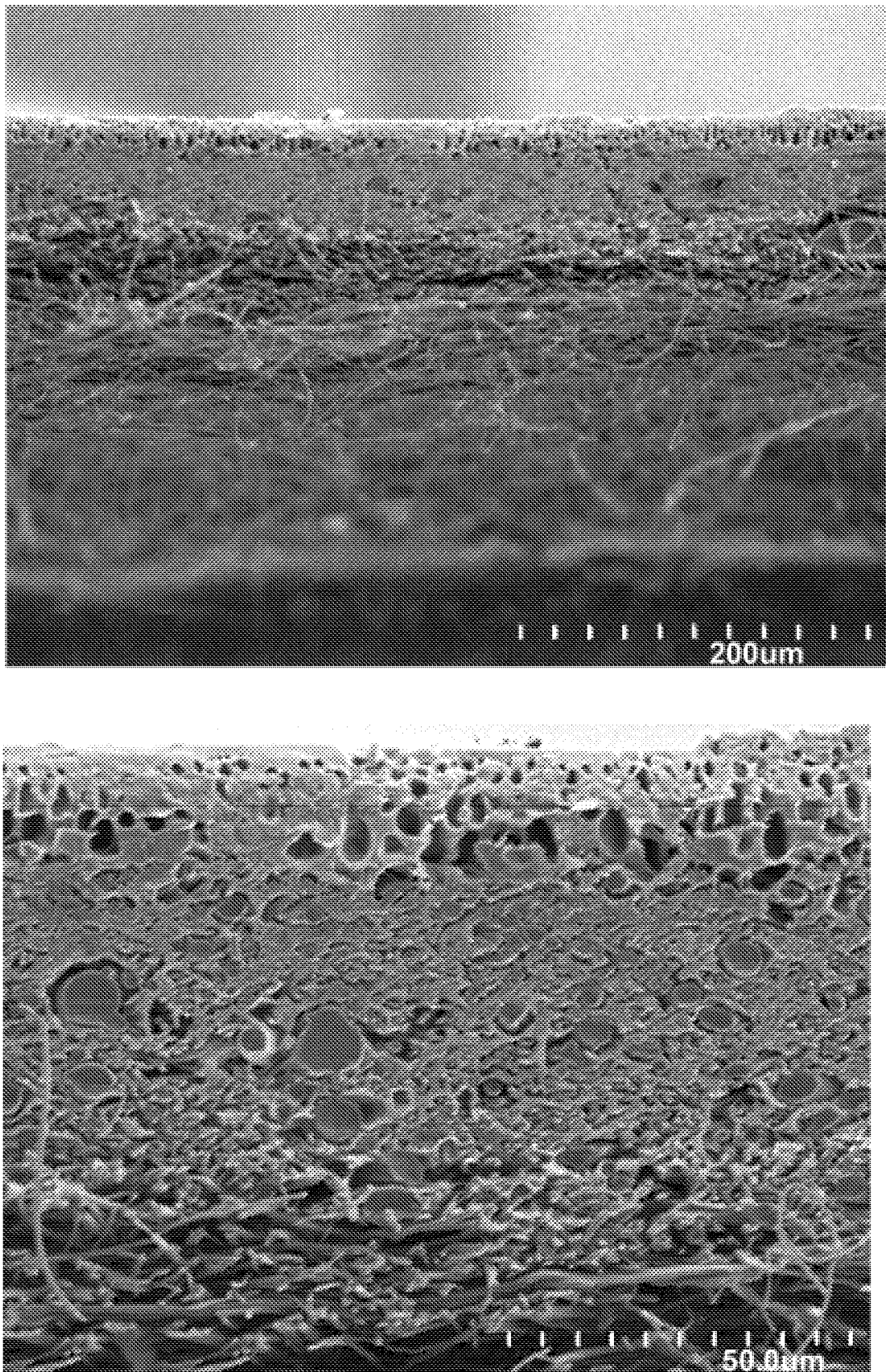


图 2

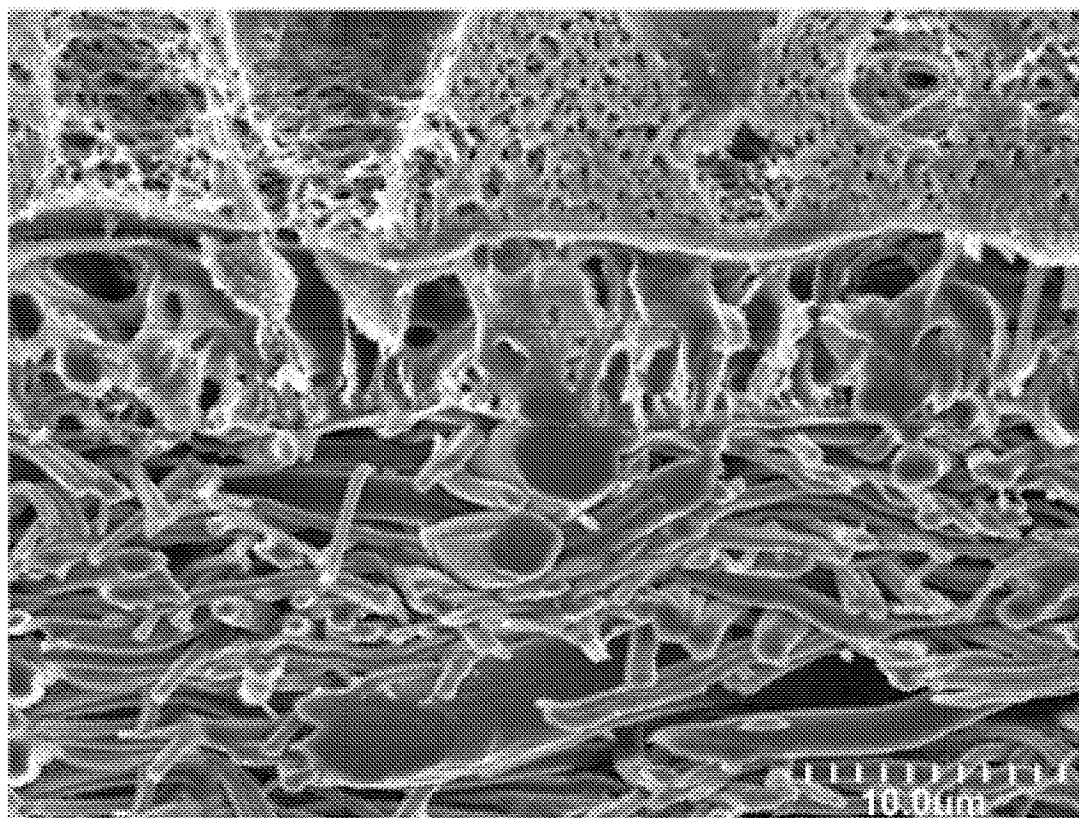
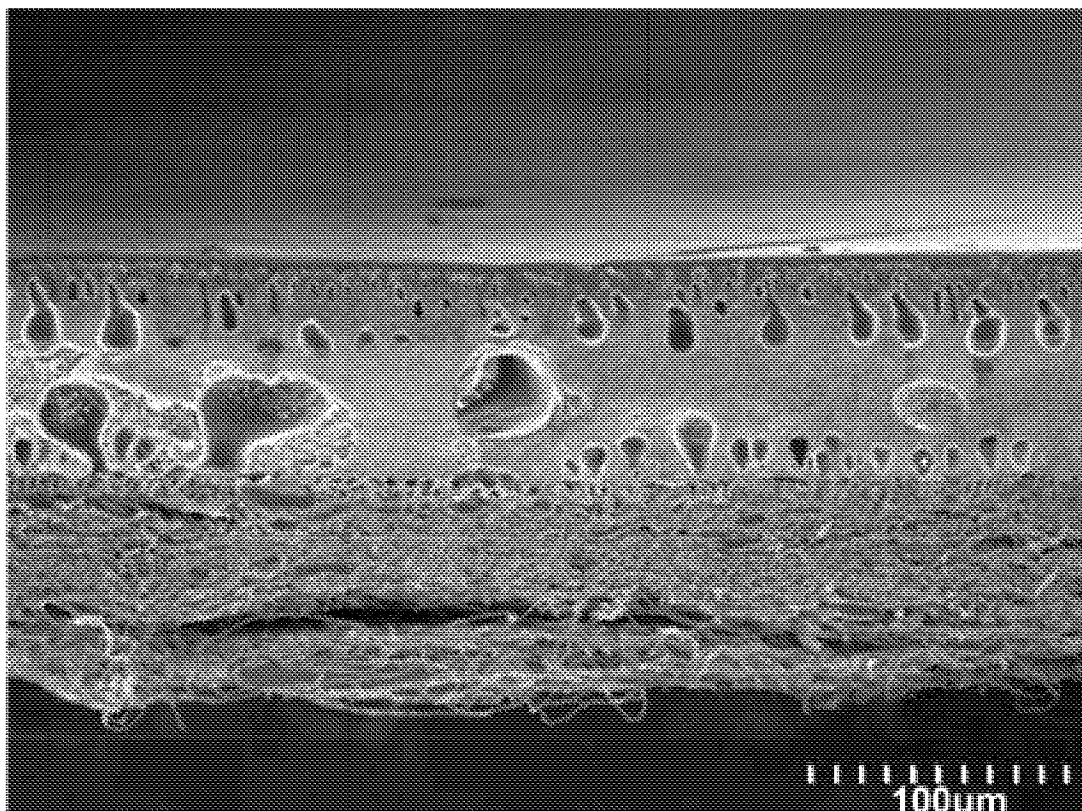


图 3

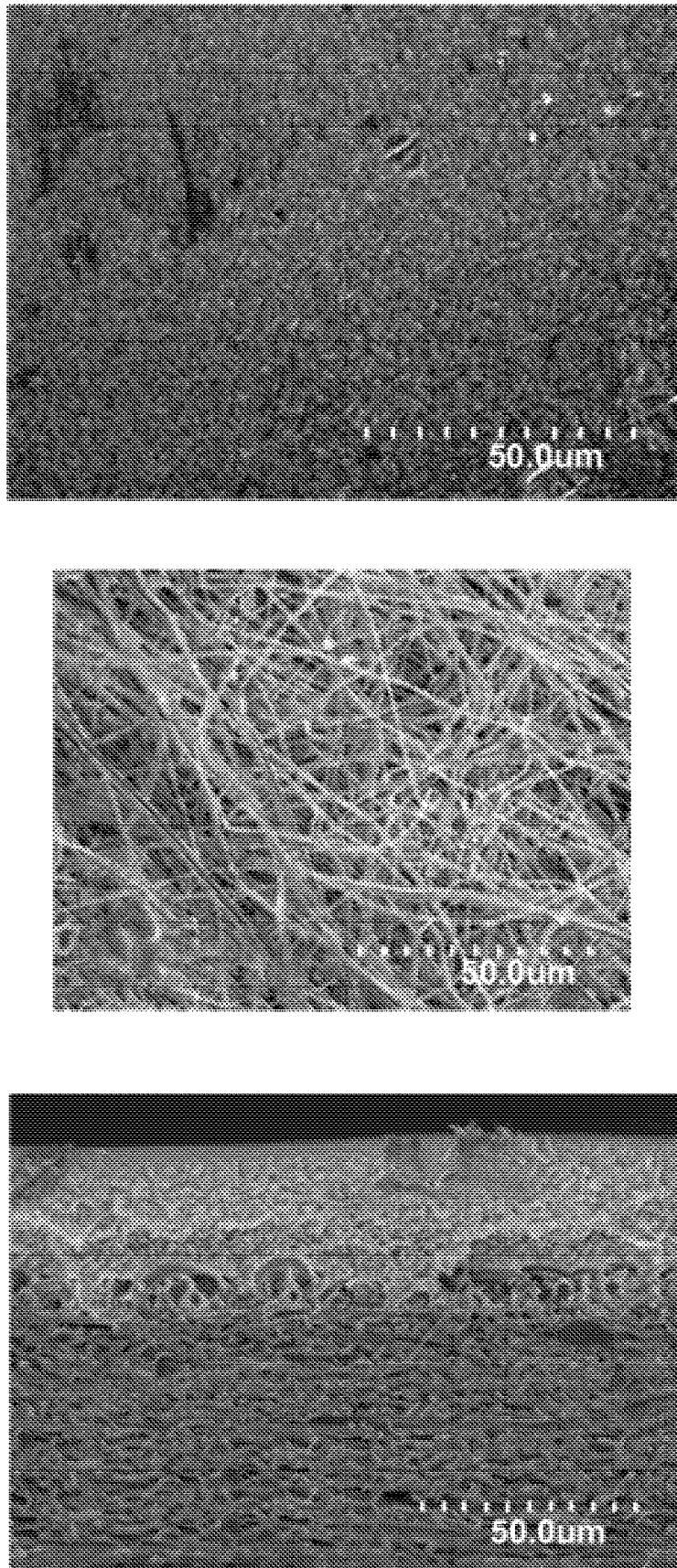


图 4