

[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 200410047286.5

[51] Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)

C08L 81/06 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1314736C

[22] 申请日 2004.5.28

[21] 申请号 200410047286.5

[30] 优先权

[32] 2003.5.28 [33] JP [31] 150858/03

[73] 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 藤冈宏树 石塚浩敏 佐佐木贵俊

[56] 参考文献

CN1047317 A 1990.11.28

JP2000204214 A 2000.7.25

审查员 张海成

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称

亲水化多孔膜及其制备方法

[57] 摘要

一种亲水化多孔膜能够通过简单的方法亲水化得到，该方法没有损害排斥能力和渗透性能并易于保持膜材料的性能，并且还提供了制备该膜的方法。所述亲水化多孔膜包含有疏水性聚合物和分散于其中用亲水性化合物有机化的有机化粘土，是通过这样一种方法得到的，该方法包括将亲水性化合物有机化的粘土分散于疏水性聚合物溶液的步骤，和对该溶液进行相分离的步骤以获得亲水化多孔膜。

1.一种亲水化多孔膜，包含疏水性聚合物和分散于其中用亲水性化合物有机化的有机化粘土，所述有机化粘土以基于有机化粘土和疏水性聚合物总重 1-60%的重量存在，所述有机化粘土具有 0.01-0.5 μ m 的平均粒径。

2.权利要求 1 所述的亲水化多孔膜，其中，所述有机化粘土是通过用烯烃氧化物有机化无机的页硅酸盐得到的。

3.权利要求 1 所述的亲水化多孔膜，其中，所述疏水性聚合物是聚偏二氟乙烯，聚砷，聚醚砷，聚苯基砷，聚丙烯和聚乙烯。

4.一种制备亲水化多孔膜的方法，包括将亲水性化合物有机化的粘土分散于疏水性聚合物溶液的步骤，和对该溶液进行相分离的步骤以获得亲水化多孔膜，所述有机化粘土以基于有机化粘土和疏水性聚合物总重 1-60%的重量存在，所述有机化粘土具有 0.01-0.5 μ m 的平均粒径。

5.权利要求 4 所述的方法，其中，所述有机化粘土通过用烯烃氧化物有机化无机的页硅酸盐得到。

亲水化多孔膜及其制备方法

发明领域

本发明涉及一种包含有疏水性聚合物和分散于其中的亲水性物质的亲水化多孔膜以及制备这种多孔膜的方法。

背景技术

凝结沉淀和沙过滤迄今为止作为常用的固/液分离技术用于河水或湖水等的净化，然而，这些技术存在各种各样的问题，如：近来的降低生水质量，需要大规模设备和场地征用。另一方面，采用分离薄膜(separation membrane)的处理被认为是重要的单元操作用于多种目的，如分离，纯化，浓缩和物质的分馏等。一个由薄膜过滤构成的单操作可以替代之前应用的由凝结，沉淀和沙过滤构成的固/液分离操作。

目前，超滤(UF)薄膜和微滤(MF)薄膜已被用于河水和湖水的净化。存在着供水问题的国家，主要是中国和中东对这些过滤薄膜的需求和市场不断增加或增大。然而，分离薄膜现在具有的问题，与 UF 薄膜和 MF 薄膜为了长期操作而进行反压清洗(back-pressure cleaning)和化学清洗的耐久性有关，此外，也被指出具有与不结垢性能有关的问题，即，薄膜表面不易吸附或吸收结垢物质的性能。这对具有这些性能的薄膜材料提出了期望。

另一方面，工程塑料通常具有优异的性能如优异的化学耐受性和高的物理强度。为了利用这些性能，已经使用了聚合物，如 PVDF(聚偏二氟乙烯)，PSF(聚砜)，PES(聚醚砜)，和 PPES(聚苯基砜)，来制备在回压清洗和化学清洗中具有高耐久性的多孔分离薄膜，以及用这些分离薄膜来进行水处理。然而，这些疏水性聚合物的亲水能力比其他塑料低，使用这些聚合物作为分离薄膜具有的问题是，生水中的固体物，如细小颗粒和蛋白质，倾向于粘附在薄膜表面，这些粘附后的结垢物质难以除去。

有各种方法将含有疏水性聚合物的多孔膜亲水化，例如包括用亲水性物质粘附在表面以覆盖它的方法，和用等离子手段将亲水基团引入聚合物中的方法等。特别地，一种已知的亲水化多孔 PVDF 膜的方法包括，用溶剂将

多孔 PVDF 膜润湿,接着把润湿膜与含聚乙烯吡咯烷酮和阻聚剂的溶液接触,加热使聚乙烯吡咯烷酮交联(见,例如,JP-A-11-302438)。

然而,JP-A-11-302438 中描述的方法和之前使用的其他方法具有如下缺点:用亲水性物质均匀地覆盖包括内部微孔壁在内的多孔膜是困难的,因而,会出现损害多孔膜的渗透性(permeability)和排斥能力(rejection performance)的情况,此外,倾向于出现亲水性物质分离的麻烦,并且用亲水性物质覆盖倾向于降低多孔膜的化学耐受性和耐反压清洗性。亲水性物质交联化或聚合物化的方法更具有包括使步骤复杂化的问题因而从成本的观点出发不利。

另一方面,将填料与聚合物组合是一项很久以来就用于提高聚合物材料机械性能的技术,虽然短纤维强化材料(玻璃纤维,碳纤维等)时常与热塑性聚合物材料组合,但是这些填料的尺寸为几个微米,通常难以应用于多孔膜。

有一种技术能将树脂(该树脂膜含有分散于其中的有机化粘土)膜拉伸造成层间分离从而使膜多孔化,然而,由于用于有机化的化合物是疏水性的,所以得不到亲水性的多孔膜,而且,因为该技术中孔是由膜拉伸导致的层间分离而形成的,所以孔直径的调节通常难以达到且倾向于出现孔化不充分。

因此,本发明的一个目标是提供亲水化的多孔膜,它通过简单的方法进行亲水化而得到,同时不损害排斥能力和渗透性,并且倾向于保持膜材料的性能。

本发明的另一个目标是提供制备所述多孔膜的方法。

为实现以上目标,发明人对疏水性聚合物的亲水化处理进行了深入细致的研究。结果,他们发现:通过把亲水性化合物有机化的粘土纳米级分散于疏水性聚合物中以形成多孔膜,就能够实现这些目标。本发明基于此发现而完成。

如本发明所述的亲水化多孔膜,包含有疏水性聚合物和分散于其中的亲水性化合物有机化的有机化粘土。根据所述亲水化多孔膜,因为亲水性化合物有机化的粘土分散在疏水性聚合物中,所以该多孔膜可以用简单的方法亲水化得到而不会损害排斥能力和渗透性,这将在下文描述的实施例结果中显示。此外,由于有机化粘土用粘土中的层间分离分散,所以该粘土达到了很好的分散状态(finely dispersed state),因此,膜材料的性能变得容易保持。

有机化粘土优选用烯烃氧化物(alkylene oxide)有机化无机的页硅酸盐(phyllosilicate)而得到,所用的这种无机页硅酸盐具有层间阳离子,这些阳离

子能够容易地被,例如,带有烯烃氧化物基团的鎧盐(onium salt)取代。由于该无机页硅酸盐能这样容易地被有机化,所以它适用于本发明中的亲水化处理。

如本发明所述的制备亲水化多孔膜的方法,包括把亲水性化合物有机化的粘土分散于疏水性聚合物溶液中的步骤,和把此溶液相分离从而得到亲水化多孔膜的步骤。如本方法所述,由于有机化粘土被分散于成膜溶液中,然后对成膜溶液进行相分离处理而得到多孔膜,所以所制备的膜能够在不损害排斥能力和渗透性的情况下亲水化,这样,能够得到倾向于保持膜材料性能的亲水化多孔膜。

由于如上所述同样的原因,有机化粘土优选地是用烯烃氧化物有机化无机的页硅酸盐而得到。

附图简述

该图是解释有机化粘土分散机理的说明图。

发明详述

本发明将详细描述如下。

本发明中有机化粘土分散机理的描述参照附图,该图是解释有机化粘土分散机理的说明图。

在复合材料中强化分子分散的地方,如果强化能力(reinforcement)是以分子大小(在纳米级)的形式分散从而提高界面相互作用,则预期材料的机械性能会有明显的提高或者赋予材料预想不到的新性能。迄今已报道的聚合物纳米复合物具备的特征已知有:虽然比重几乎与原聚合物相等,但复合材料的机械性能和热性能却获得提高,以及进一步具有功能性能如阻燃性,气体阻隔性或透明性,而且,这种纳米复合物的优势在于能够只从现存的物质中相对容易地制备。

本发明人发现以上所述问题能够用这种技术克服,特别地,他们发现:通过用烯烃氧化物改性无机的页硅酸盐而得到有机化粘土,以及在纳米水平上将该粘土分散于具有高的上述功能性能的疏水性聚合物中,能够提高多孔膜的亲水性同时保持材料的各种性能。

通常,甚至在试图将超细颗粒仅通过搅拌/捏和分散入基质时,由于界

面能增加所导致的颗粒间相互作用会使颗粒团聚,因而难以纳米级分散该颗粒。获得复合材料同时避免超细颗粒团聚的典型技术实例包括:

- 1) 插入法(intercalation process),
- 2) 原地法(in-situ process), 和
- 3) 直接超细颗粒分散法(direct ultrafine-particle dispersion process)。

这些方法里,插入法是最主要使用的方法。包括蒙脱石(montmorillonite)蒙皂石基(smectite-group)粘土矿物是薄层状化合物(lamellar compounds),在这种矿物中,各层呈带负电荷的状态而阳离子作为补偿存在于层间。通过用镧盐如季铵盐取代这些阳离子,无机的薄层状的化合物能够被改性从而具有有机性质。插入法的实例包括:一种方法,在该方法中有机化粘土与单体混和以及单体聚合成聚合物,同时促成该粘土发生层间分离及分散于聚合物中(单体聚合前插入方法);一种方法,在该方法中有机化粘土与聚合物在熔化状态下或者在两者的溶剂中混合,促成该粘土发生层间分离及分散于聚合物中(聚合物插入方法)。前一种方法已知为最先在世界上进入实用的尼龙-粘土混杂物(nylon-clay hybrid, NCH)制备方法,后一种方法虽然更简单,但通常被认为难以获得粘土发生完全层间分离的纳米复合物。然而,近年来已有报道获得基于聚合物的纳米复合物,基于聚合物的纳米复合物的实例包括:Toyota Central R&D 实验室的含氟聚合物纳米复合物(JP-A-2000-204214)和Sekisui Chemical 的热塑性复合材料(JP-A-2001-26724)。

通过把有机化粘土和用作分离薄膜材料的聚合物分散于两者的溶剂中,加热搅拌该分散物,然后从中用相分离形成多孔膜等,本发明人成功地获得纳米复合物亲水化多孔膜。

本发明中,使用到亲水性化合物有机化的粘土,该有机化粘土可以为商品化的产品,或者例如,能够通过图中所示离子交换法所获得。特别地,亲水性化合物有机化的粘土能够通过把粘土如钠-蒙脱石搅拌分散于温水中,并在所得分散物中加入亲水性化合物(例如,含镧离子的化合物)得到,该亲水性化合物是通过含亲水基团的胺类化合物与例如,盐酸反应得到。

粘土(粘土矿物)是,例如,具有薄层结构的硅酸盐矿物和具有包含有许多重叠薄片的薄层结构物质(一些薄片是硅酸构成的四面体薄片,而其他是含有铝或镁的八面体薄片)。包含有这些薄片的薄层结构、构成这些薄片的各种元素等依赖于粘土的种类。

有机化粘土的实例包括蒙皂石粘土矿物如蒙脱石, 皂石(saponite), 锂蒙脱石(hectorite), 贝得石(bidellite), 斯皂石(stevensite), 或绿脱石(nontronite), 蛭石(vermiculite), 多水高岭石(halloysite)和膨胀云母类(swelling micas), 这些粘土可以是自然材料或合成材料。这些粘土中, 优选使用作为蒙皂石粘土矿的无机页硅酸盐, 如蒙脱石, 皂石, 锂蒙脱石, 贝得石, 斯皂石或绿脱石。

能够使用亲水性化合物对所述粘土有机化, 亲水性化合物优选为通过离子键键合粘土的化合物(与粘土发生离子交换), 特别地, 优选具有亲水性基团的有机鎘离子化合物, 如铵离子或磷离子。优选的亲水性基团例子包括氧化烯基团(包括聚氧化烯基团)如氧化亚甲基基团, 氧化乙烯基基团或氧化丙烯基基团。

亲水性化合物特别地为烯烃氧化物, 其例子包括具有氧化乙烯基骨架的化合物, 以 $(C_2H_5)_3N^+(CH_2CH_2-O)_n-H$ 为代表, 和具有丙烯基骨架的化合物, $(C_2H_5)_3N^+(CH_2CH(O-))_n-H$ 。
以 $\begin{array}{c} | \\ CH \end{array}$ 为代表。

还没有被赋予亲水性基团的有机鎘离子的具体例子包括己基铵离子, 辛基铵离子, 十二烷基铵离子, 月桂基铵离子, 2-乙基己基铵离子和具有相同烷基基团的烷基铊离子。优选的有机鎘离子是这样的化合物: 具有一个或多个氧化烯基基团, 具体而言, 具有两个或多个氧化烯基基团。

根据通过 SEM 或 TEM 测量所得的平均颗粒直径, 有机化粘土的颗粒尺寸优选为 0.01-0.5 μm , 更加优选为 0.05-0.1 μm 。小于 0.01 μm 的有机化粘土趋向于出现在聚合物中的分散性下降, 而使用大于 0.5 μm 的有机化粘土层趋向于导致颗粒脱落, 降低膜的强度和难以获得良好的孔。

本发明中亲水化多孔膜含有疏水性聚合物和分散于其中的用亲水性化合物有机化的粘土。其中所使用的“疏水性聚合物”术语是指在分离薄膜领域中能够亲水化的聚合物, 所述聚合物的例子包括 PVDF(聚偏二氟乙烯), PSF(聚砜), PES(聚醚砜), PPES(聚苯基砜), 聚丙烯和聚乙烯。

疏水性聚合物中所含有的有机化粘土量优选为基于有机化粘土和疏水性聚合物总重 1-60% 的重量, 更加优选为 10-30% 的重量。有机化粘土的量小于 1% 重量趋向于使亲水化处理不完全, 它的量超过 60% 的重量趋向于导致聚合物中孔的形成不充分和成本上的不利。

本发明中亲水化多孔膜可以用任何方法制备, 如湿相分离法, 干相分离

法或拉伸法，然而，从容易使孔的直径调节的观点出发，多孔膜优选使用相分离法制备。如本发明所述的使用相分离法的制备方法将在下面举例说明。

所述方法包括一亲水性化合物有机化的粘土分散于疏水性聚合物溶液的步骤，该溶液在成膜中用作成膜溶液(涂布物)。

N-甲基-2-吡咯烷酮，二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺等优选用作聚合物的溶剂。优选使用的非溶剂(non-solvent)为，例如，脂肪族多羟基醇如二甘醇，聚乙二醇或甘油；低级的脂肪族醇如甲醇，乙醇或异丙醇；或低级的脂肪族酮如甲基乙基酮。当溶剂与非溶剂混合制成混合溶剂时，只要该所得混合溶剂是均相的，那么对非溶剂在混合溶剂中的含量没有具体的限制，然而，非溶剂的含量通常为混合溶剂重量的 5-50%重量，优选为 20-45%重量。成膜溶液中聚合物的浓度通常优选为 10-30%重量，如果溶液中聚合物的浓度超过 30%重量，则所得到的多孔分离薄膜会具有不实用的水渗透性，另一方面，如果该浓度低于 10%重量，则所得到的多孔分离薄膜将不仅具有差的机械强度以不能获得充分的反压强度，还将实际上不具有充分的排斥能力。

任何方法都可以用于把有机化粘土分散于溶液中，例如，能用一种方法，其中包括在溶剂中加入有机化粘土，对其施加超声搅拌该混合物，在此加入聚合物和添加剂，然后在超声和加热下搅拌所得混合物以获得成膜溶液。

成膜溶液中有有机化粘土的含量优选为整个成膜溶液重量 1-10%的重量，溶解过程中加热温度优选为 40-80 °C，其他条件可以与通常相分离法的成膜条件一致。

如本发明所述的方法中进一步包括将上述溶液进行相分离以获得亲水化多孔膜的步骤，所述相分离能够通过以下完成，例如，将该成膜溶液以给定厚度涂布，以及将该溶液置于非溶剂或温度的变化中，或者两者都用。相分离中通常使用的非溶剂是：水，水和一种或多种成分的混合物等，所述非溶剂具有从膜中除去溶剂的作用，将溶剂从其中被充分除去的多孔膜干燥以除去水分。

本发明特别有效来亲水化多孔膜，该多孔膜具有表面孔直径平均为 0.1nm 到 10 μm 和 30-80%的孔隙率。

本发明中亲水化多孔膜在食品工业中适用于除菌，净化，和在酒精饮料、水果饮品等的生产中除去蛋白质等，以及在半导体生产工业中用于生产高纯水和在医药工业中用于制备无菌水。该多孔膜也适用于净化各种各样的工业

废水, 建筑物废水等, 以及下水道污物, 和处理河水, 咸水(brackish water), 或作为海水反渗透除盐处理的预处理。能够提供用作微滤薄膜或超滤薄膜的多孔分离薄膜, 该多孔分离薄膜能有效分离/除去微生物, 细小颗粒, 高分子物质以及具有优异的机械强度。

具体实施方式

参照以下实施例本发明被更具体地描述, 但是应当明白本发明不能按照此处的限制所解释。

实施例和对比实施例中性能的测定按照以下方式进行:

润湿时间:

只有一滴水(约为 0.01 g)滴在膜的表面, 测量全部水渗进膜里所需的时间, 用两处的平均作为评价。

接触角:

只有一滴水(约为 0.01 g)滴在膜的表面, 在此后 60 秒, 测量水滴底部和水滴表面之间的夹角作为评价。

水渗透性:

膜被置入有效膜面积为 35 cm^2 的单元(cell)中, 纯水在 0.2 MPa 的压力差下从中穿过以计算水渗透性(单位为: $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$)。

乳胶排斥性:

膜被置入有效膜面积为 15 cm^2 的单元中, 在 0.1 MPa 的压力差下, 50 ml 含有胶乳颗粒直径为 $0.055\text{ }\mu\text{m}$ (浓度为: 1,000 ppm)的水性分散物穿过。用分光光度计测量通过膜后液体中的乳胶浓度以测定乳胶排斥性。

实施例 1

5 份重量的有机化粘土(SEN-C3000s, Corp Chemical 制造)加入到 68.5 份重量的二甲基乙酰胺中, 该有机化粘土通过用烯烃氧化物有机化无机的页硅酸盐而得到。该混合物用转速为 3,000 rpm 的搅拌器在室温下搅拌 4 小时同时在此施加超声, 14 份重量的聚偏二氟乙烯(KFW-#1100, Kureha Chemical Industry 制造), 10 份重量的聚乙烯吡咯烷酮和 2.5 份重量的水加入到该混合物中。所得混合物用转速为 300 rpm 的搅拌器在温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 3 小时同时在此施加超声以溶解聚合物, 从而获得均相的成膜溶液, 该溶液用涂布器涂布在玻璃板上, 然后浸入 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作为非溶剂的水中以进行相分离和除去

溶剂，干燥所得多孔膜，这样，获得了厚度为 50 μm 的粘土/PVDF 纳米复合物多孔膜。

实施例 2

2.5 份重量的有机化粘土(SEN-C59, Corp Chemical 制造)，14 份重量的聚偏二氟乙烯(KFW-#1100, Kureha Chemical Industry 制造)，71 份重量的二甲基乙酰胺，10 份重量的聚乙烯吡咯烷酮和 2.5 份重量的水按照与实施例 1 一致的方式加热溶解以制成均相的成膜溶液，该溶液用涂布器涂布在玻璃板上，然后浸入 45 $^{\circ}\text{C}$ 作为非溶剂的水中以进行相分离和除去溶剂，干燥所得多孔膜，这样，获得了厚度为 50 μm 的粘土/PVDF 纳米复合物多孔膜。

实施例 3

5 份重量的有机化粘土(SEN-C59, Corp Chemical 制造)，14 份重量的聚偏二氟乙烯(Solef 6020, Solvay 制造)，68.5 份重量的二甲基乙酰胺，10 份重量的聚乙烯吡咯烷酮和 2.5 份重量的水按照与实施例 1 一致的方式加热溶解以制成均相的成膜溶液，该溶液用涂布器涂布在玻璃板上，然后浸入 45 $^{\circ}\text{C}$ 作为非溶剂的水中以进行相分离和除去溶剂，干燥所得多孔膜，这样，获得了厚度为 50 μm 的粘土/PVDF 纳米复合物多孔膜。

实施例 4

5 份重量的有机化粘土(SEN-C59, Corp Chemical 制造)，15 份重量的聚砒(UDELP-3500, NT-11; Solvey 制造)，68.5 份重量的二甲基乙酰胺，10 份重量的聚乙烯吡咯烷酮和 1.5 份重量的水按照与实施例 1 一致的方式加热溶解以制成均相的成膜溶液，该溶液用涂布器涂布在玻璃板上，然后浸入 45 $^{\circ}\text{C}$ 作为非溶剂的水中以进行相分离和除去溶剂，干燥所得多孔膜，这样，获得了厚度为 50 μm 的粘土/PSF 纳米复合物多孔膜。

对比实施例 1

没有使用有机化粘土，通过按照与实施例 1 一致的方式加热和溶解 22 份重量的聚偏二氟乙烯(KFW-#1100, Kureha Chemical Industry 制造)，75 份重量的二甲基乙酰胺和 3 份重量的甘油，获得了一种均相的成膜溶液。该溶液用涂布器涂布在玻璃板上，然后浸入 45 $^{\circ}\text{C}$ 作为非溶剂的水中以进行相分离和除去溶剂，干燥所得多孔膜，这样，获得了厚度为 50 μm 的多孔 PVDF 膜。

对比实施例 2

没有使用有机化粘土, 通过按照与实施例 1 一致的方式加热和溶解 18 份重量的聚砜 (UDELP-3500, NT-11; Solvey 制造), 82 份重量 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone, N-甲基-2-吡咯烷酮), 获得了一种均相的成膜溶液。该溶液用涂布器涂布在玻璃板上, 然后浸入 45 °C 作为非溶剂的水中以进行相分离和除去溶剂, 干燥所得多孔膜, 这样, 获得了厚度为 50 μm 的多孔 PSF 膜。

下表显示了实施例和比较实施例中获得的每种多孔膜的评价结果。

表

	润湿时间(秒)	接触角(°)	水渗透性	排斥性(%)
实施例 1	21.2	0	41.9	36.6
实施例 2	13.0	0	54.8	49.4
实施例 3	19.3	0	38.5	52.0
实施例 4	26.2	0	43.0	35.5
对比实施例 1	>1000	90	52	35
对比实施例 2	>1000	90	70	30

从上表显示的结果很容易看到, 分散有亲水性化合物有机化的粘土的实施例能够获得赋予显著的亲水性而没有损害排斥能力和渗透性。

本领域技术人员更应该明了上述所显示和描述的本发明可以有各种形式上和细节上的变化, 这些变化应当预期包括在所附有关权利要求的精神和范围之内。

本申请基于 2003 年 5 月 28 日提出申请的日本专利申请 No.2003-150858, 其公开内容在此全部引为参考。

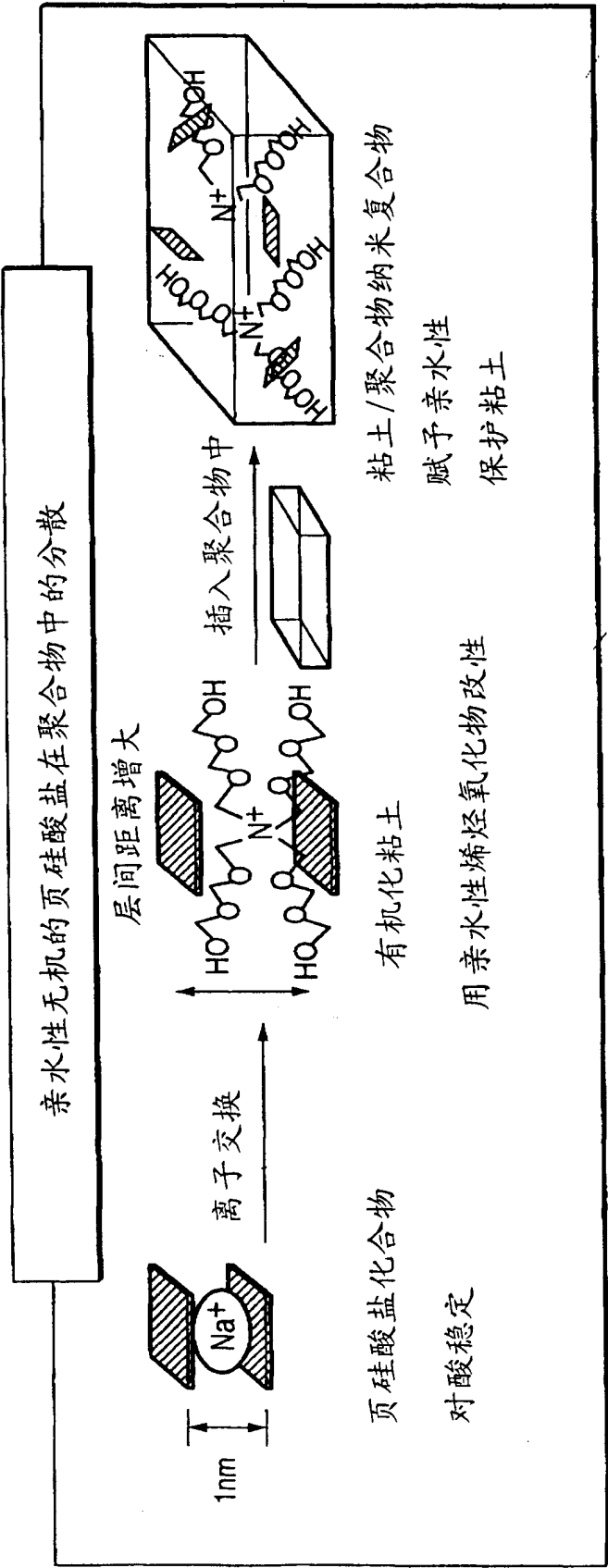


图 1