

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680022006.2

[51] Int. Cl.

C08J 9/36 (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01)
B01D 71/32 (2006.01)
B01D 71/34 (2006.01)
B01D 71/38 (2006.01)
B01D 71/40 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 6 月 18 日

[11] 公开号 CN 101203554A

[51] Int. Cl. (续)

B01D 71/42 (2006.01)
B01D 71/62 (2006.01)
B01D 71/64 (2006.01)
B01D 71/68 (2006.01)
B01D 71/82 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01)

[22] 申请日 2006.6.20

[21] 申请号 200680022006.2

[30] 优先权

[32] 2005.6.20 [33] AU [31] 2005903237

[86] 国际申请 PCT/AU2006/000864 2006.6.20

[87] 国际公布 WO2006/135966 英 2006.12.28

[85] 进入国家阶段日期 2007.12.19

[71] 申请人 西门子水技术公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 海因茨-约阿希姆·穆勒 王东亮
阿什文·库马尔

[74] 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司
代理人 徐江华 王珍仙

权利要求书 4 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

聚合物膜的交联处理

[57] 摘要

本发明涉及一种形成亲水多孔聚合物膜的方法，其包括：由典型地含有不可交联的疏水成分(如 PVdF)和可交联成分(如 PVP)的共混聚合物制备多孔聚合物膜，在交联条件下处理所述多孔聚合物膜来制备透水性和亲水稳定性被极大改善的改性膜。交联条件包括化学的(如过硫酸盐类)、热的或辐射的和/或其组合的条件。如果需要的话，浸出未交联的材料。

- 1、一种形成亲水多孔聚合物膜的方法，其包括
 - i) 由含有可交联成分的共混聚合物制备多孔聚合物膜；和
 - ii) 处理所述多孔聚合物膜以使所述可交联成分交联。
- 2、根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述可交联成分是亲水的。
- 3、根据权利要求1或2所述的方法，其中所述共混聚合物包括可交联成分，以及疏水和/或不可交联的成分。
- 4、根据权利要求3所述的方法，其中所述疏水和/或不可交联的成分选自由含氟聚合物、聚砜类聚合物、聚醚砜亚胺、聚砜亚胺、聚丙烯腈、聚乙烯和聚丙烯等所组成的组中。
- 5、根据权利要求4所述的方法，其中所述含氟聚合物为聚偏二氟乙烯(PVdF)和PVdF共聚物。
- 6、根据权利要求4所述的方法，其中所述聚砜类聚合物为聚砜、聚醚砜和聚苯砜。
- 7、根据前述权利要求中的任一项所述的方法，其中所述可交联成分选自聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和PVP共聚物、聚乙二醇。
- 8、根据权利要求7所述的方法，其中所述PVP共聚物选自聚(乙烯吡咯烷酮/醋酸乙烯酯)共聚物、聚(乙烯吡咯烷酮/丙烯酸)共聚物、聚(乙烯吡咯烷酮/烷基氨基甲基丙烯酸酯)共聚物、聚(乙烯吡咯烷酮/烷基氨基甲基丙烯酰胺)共聚物、聚(乙烯吡咯烷酮/甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵)共聚物、聚乙二醇、聚丙二醇、聚电解质、聚乙烯醇、聚丙烯酸或其混合物。
- 9、根据权利要求7或8所述的方法，其中所述聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和PVP共聚物可溶于水。
- 10、根据权利要求1或3~9中任一项所述的方法，其中所述可交联的成分为不溶于水的亲水聚合物。
- 11、根据权利要求10所述的方法，其中所述不溶于水的聚合物为醋酸纤维

素或磺化聚合物。

12、根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述多孔聚合物膜为微滤膜或超滤膜。

13、根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述交联处理是化学法。

14、根据权利要求13所述的方法，其中所述交联处理是化学溶液法。

15、根据权利要求14所述的方法，其中所述膜与含有交联剂的溶液接触，以使膜中所述亲水聚合物交联。

16、根据权利要求15所述的方法，其中所述化学交联通过在50~100℃的温度范围内加热所述含有可交联成分的膜来进行。

17、根据权利要求13~16中任一项所述的方法，其中所述交联剂为过硫酸盐类。

18、根据权利要求17所述的方法，其中所述过硫酸盐类被提供为过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾或其混合物。

19、根据权利要求18所述的方法，其中所述交联通过过硫酸盐浓度在大约0.1~10wt%之间的含过硫酸盐的水溶液来进行。

20、根据权利要求19所述的方法，其中所述交联通过过硫酸盐浓度在大约1~8wt%之间的含过硫酸盐的水溶液来进行。

21、根据权利要求20所述的方法，其中所述交联通过过硫酸盐浓度在大约2~6wt%之间的含过硫酸盐的水溶液来进行。

22、根据权利要求13~21中任一项所述的方法，其中所述交联通过进一步含有添加剂的溶液来进行。

23、根据权利要求22所述的方法，其中所述添加剂为无机酸、有机酸和/或醇类及其他功能性单体。

24、根据权利要求22或23所述的方法，其中所述添加剂的浓度在0.1~10wt%的范围内变化。

25、根据权利要求23所述的方法，其中所述添加剂的浓度在0.5~5wt%的范围内变化。

26、根据权利要求 13 所述的方法，其中所述膜先吸收所述含有交联剂的溶液，然后在所需温度下加热所得的负载有交联剂的膜。

27、根据权利要求 1~12 中任一项所述的方法，其中所述交联处理方法为辐射法。

28、根据权利要求 27 所述的方法，其中所述交联方法是将所述膜暴露于 γ 辐射、UV 辐射或电子辐射下以引起亲水聚合物的交联的辐射法。

29、根据权利要求 28 所述的方法，其中辐射处理用 γ 辐射或 UV 辐射完成。

30、根据权利要求 28 所述的方法，其中所述辐射为剂量在 1~100KGY 之间的 γ 辐射。

31、根据权利要求 28 所述的方法，其中所述辐射为剂量在 10~50KGY 之间的 γ 辐射。

32、根据权利要求 1~12 中任一项所述的方法，其中所述交联处理方法为热法。

33、根据权利要求 32 所述的方法，其中所述热法通过在 40~150℃之间的温度下加热所述膜来进行。

34、根据权利要求 32 或 33 所述的方法，其中所述热法通过在 50~100℃之间的温度下加热所述膜来进行。

35、根据前述权利要求中的任一项所述的方法，其中所述交联处理方法为化学法、辐射法和热法中的两种或更多种方法的组合。

36、根据权利要求 35 所述的方法，其中使用化学法和 γ 辐射的组合。

37、根据权利要求 36 所述的方法，其中依次或同时使用所述化学法和 γ 辐射。

38、根据前述权利要求中的任一项所述的方法，其中所述可交联成分在浇铸前加入聚合物原液中而加入膜中。

39、根据权利要求 1~37 中任一项所述的方法，其中所述可交联成分作为涂层/腔或在膜形成过程中冷却而加入。

40、根据前述权利要求中的任一项所述的方法，其中，所述方法进一步包

括在交联之后浸出未结合的剩余共聚物的步骤。

41、根据进一步的方面，本发明还提供一种功能化聚合物微滤或超滤膜的方法，其包括：

- i) 制备含有可交联成分的多孔聚合物微滤或超滤膜；
- ii) 用交联剂处理所述聚合物微滤或超滤膜以使所述可交联成分交联；和
- iii) 浸出可能存在的未交联的可交联成分。

42、一种多孔聚合物微滤或超滤膜，其包括交联的亲水聚合物或共聚物。

43、根据权利要求 42 所述的多孔聚合物微滤或超滤膜，其中所述交联的亲水聚合物或共聚物被整合到未交联和/或疏水成分的基质中。

44、根据权利要求 42 或 43 所述的多孔聚合物微滤或超滤膜，其形式为中空纤维膜、管状膜或平片膜。

45、根据权利要求 42 ~ 44 中任一项所述的多孔聚合物膜，其为 PVdF/PVP 或 PVdF/PVP 共聚物共混膜。

46、根据权利要求 45 所述的多孔聚合物膜，通过扩散诱导的相分离方法形成。

47、根据权利要求 42 或 43 所述的多孔聚合物微滤或超滤膜，其形式为湿膜。

48、根据权利要求 42 或 43 所述的多孔聚合物微滤或超滤膜，其形式为干膜。

聚合物膜的交联处理

技术领域

本发明涉及在超滤和微滤应用中具有增强性能的聚合物材料的制备方法，以及用这些方法制备的聚合物材料。本发明特别涉及一种处理疏水/亲水膜以极大改进透水性和亲水稳定性的交联方法。本发明还涉及用这些方法制备的疏水/亲水共混聚合物膜。

背景技术

下面的讨论不应解释为承认其为公知技术。

合成的聚合物膜用于多种应用中，包括脱盐、气体分离、过滤和透析。膜的性能取决于：例如包括诸如对称性、孔形状和孔大小的性质的膜形态学的因素；用于形成膜的聚合物材料的化学性质；和膜的任何形成后的处理。

在膜的这些性能性质的基础上，可以选择膜用于特定分离任务，包括微滤、超滤和反渗透。微滤和超滤是压力驱动的过程，通过所述膜能够保留或通过的粒子或分子的大小来区分。微滤可以除去微米级和亚微米级的非常细小的胶质颗粒。一般来讲，微滤能够过滤小到 $0.05\mu\text{m}$ 的粒子，而超滤能够留住 $0.01\mu\text{m}$ 或更小的粒子。反渗透在更小的尺度上进行。多微孔的相转化膜特别适用于除去病毒和细菌。

要适应大的滤液流，需要大的膜表面积。最小化用来容纳所述膜的设备体积的一个技术是将膜形成中空多孔纤维的形状。大量这种中空纤维（多到几千根）排列到一起，扎成束并容纳于模件中。这些纤维平行过滤溶液以将其纯化，所述溶液通常是水，其接触所述模件中的所有纤维的外表面而流过。加压后，水被压入每个纤维的中心通道或腔中，而微小的污染物被留在所述纤维外面的空间。滤过的水收集于纤维内部，并由末端放出。

所述纤维模件构造是非常理想的,因为它使所述模件获得了每单位体积非常高的表面积。

不管模件中的纤维的确切排列如何,对于聚合物纤维本身来说也需具有合适的微结构以进行微滤。

理想地,超滤和微滤膜的微结构是不对称的,也就是说,横跨膜的孔径梯度不是恒定的,而是随着膜内横截面距离而变化。中空纤维膜优选为不对称膜,其在一个或两个外表面具有紧密聚集的小孔和向所述膜壁内侧的较大的更开放的孔。

已经发现这种不对称的微结构的优点是在机械强度和过滤效率之间提供良好平衡。

与微结构一样,膜的化学性质也很重要。膜的亲水/疏水平衡就是这种重要性质之一。

疏水表面被解释为“憎水的”,而亲水表面为“好水的”。许多用来浇铸多孔膜的聚合物是疏水聚合物。使用足够的压力可以压迫水通过疏水膜,但是需要的压力很高(150 ~ 300 psi),并且在这样的压力下膜可能会被破坏,并且通常不会均匀润湿。

疏水多微孔膜的显著特征在于其优异的耐化学品性、生物相容性、低溶胀性和良好的分离性能。然而,当用于水过滤时,疏水膜需要被亲水化或“浸湿”来允许水透过。这可以包括将所述孔载以诸如甘油的试剂。一些亲水材料不适用于需要机械强度和热稳定性的微滤和超滤膜,因为水分子能行使增塑剂的作用。

目前,聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚偏二氟乙烯(PVdF)是应用最广泛的疏水膜材料。然而,对膜材料的研究仍在继续,研究那些既具有更好的化学稳定性和性能,又能保持成膜所需的和以合适方式工作所需的理想的物理性能的材料。具体来说,希望使膜更加亲水以得到更好的过滤性能。

多微孔合成膜特别适用于中空纤维,用相转化方法制备。在该方法

(DIPS, 或称为扩散诱导的相分离)的一种形式中, 至少一种聚合物溶于合适的溶剂中, 并且所述溶液得到合适的粘度。将该聚合物溶液浇铸为薄膜或中空纤维, 然后浸入到非溶剂的沉淀浴中。这使均匀的聚合物溶液分离成固态聚合物相和液态溶剂相。该沉淀的聚合物形成含有均匀的孔的网络的多孔结构。影响膜结构和性质的生产参数包括聚合物浓度、沉淀介质和温度, 以及使用的溶剂和非溶剂的量。可以改变这些因素, 从而制备具有大范围的孔径(从小于 $0.1\mu\text{m}$ 到 $20\mu\text{m}$), 具有各种化学、热和机械性质的多微孔膜。

与如上所述的 DIPS 法一样, 中空纤维超滤和微滤膜也可以用热致相分离(TIPS)法形成。

在 PCT AU94/00198 (WO 94/17204) AU 653528 中更详细地记述了所述 TIPS 法, 通过引用将其内容在此合并。

形成多微孔系统的 TIPS 过程涉及两成分混合物的热沉淀, 其中将热塑性聚合物溶于溶剂中来制备溶液, 所述溶剂在高温下可溶解所述聚合物, 但在低温下则不能溶解。这样的溶剂通常称作聚合物的潜溶剂。冷却所述溶液, 并在取决于冷却速率的特定温度下发生相分离, 并使富聚合物相从溶剂中分离。

众所周知, 亲水膜通常比疏水膜吸附更少的污垢。然而, 疏水膜通常具有更好的化学稳定性、热稳定性和生物稳定性。在水滤膜领域, 非常理想的是将亲水聚合物膜的低污垢性与疏水聚合物膜的稳定性结合到一起。

在本文中, 发明人试图找到一种方法使由一般的疏水聚合物例如 PVdF 制备的膜亲水化, 以增加其应用范围, 同时保持所述材料内在的耐化学、物理和机械降解的良好性能。

由于 PVdF 具有对包括氯和臭氧的氧化剂的良好耐性, 因而被广泛应用。它还能耐受大部分矿物酸和有机酸、脂族烃和芳族烃、醇类和卤代物溶剂的侵蚀。与聚偏二氟乙烯(PVdF)一样, 聚砜(PS)、聚醚砜(PES)和聚丙烯腈(PAN)是用相转化法制备微滤/超滤膜的主要材料。然而, 用这些聚合物制备的膜是疏水的, 并且在水处理应用中有严重的污垢问题。

对用于水和/或废水处理的 PVdF 多孔膜的亲水化尝试中,使用了多种方法。这些方法包括用强碱如 NaOH 或 KOH 处理所述 PVdF 膜,制备还原的 PVdF 膜,然后用氧化剂处理以向所述膜中引入极性基团。以这种方式, PVdF 膜可用 NaOH/Na₂S₂O₄、KOH/葡萄糖胺或 KOH/H₂O₂ 处理而被亲水化。

化学改性的另一个方法包括用煅烧的氧化铝从 PVdF 骨架中消除 HF 而产生双键。然后与部分水解的聚醋酸乙烯酯反应形成亲水膜。

如上所述的化学改性的优点在于,其通常导致共价键的形成,向 PVdF 膜中永久地引入亲水基团。其缺点通常包括产率低、重现性差和难以规模化以用于商业生产。并且,化学改性的 PVdF 膜通常会丧失其机械强度和化学稳定性。

另一个提高疏水膜的亲水性的简单技术是将亲水聚合物与疏水聚合物共混。已经用加入了亲水共聚物的 PVdF (聚偏二氟乙烯)制备了多微孔的超滤和微孔过滤聚合物膜,以使所述膜亲水。其他疏水聚合物包括醋酸纤维素、磺化聚合物、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和 PVP 的共聚物等。由于 PVP 的相容性,其广泛用于制备亲水的 PVdF、PSf(聚砜)和 PES(聚醚砜)多孔膜。虽然加入这样的共聚物使得本身为疏水性的膜获得一定程度的亲水性,但是有时候所述亲水性成分会随着时间而逐渐从膜中浸出。例如,水溶性亲水成分如 PVP 会在水过滤过程中从膜中慢慢浸出。

可以用过硫酸盐(peroxodisulphate)/PVP 水溶液处理聚砜/PVP 和 PES/PVP 膜来改进其亲水性。在此方法中, PSf/PVP 膜被浸入到 PVP、PVP 共聚物和一种或多种疏水单体和过硫酸盐的混合物中,然后加热到 70 ~ 150℃。得到的处理后的 PSf/PVP 膜是水可润湿的。

用过硫酸钠和氢氧化钠的水溶液对 PSf/PVP 或 PES/PVP 膜的处理能够极大地减少从膜中提出的 PVP 的量。

已通过 PVP 和金属(Fe³⁺)间形成配合物来尝试提高 PVdF 膜中的 PVP 的稳定性。相信所述配合物在所述膜基质中形成与 PVdF 网络相互错综的网络。

PES/PVP、PSf/PVP、PAN/PVP 或 PVdF/PVP 共混膜用次氯酸盐的处理能够大大增强其透水性，这被认为是从所述膜中浸出 PVP 的结果。

本发明的一个目的是克服或改善现有技术的至少一个缺点，或提供一种有用的替代。

发明内容

本发明主要提供一种形成亲水聚合物的方法，包括：

- i) 制备含有可交联的亲水成分的共混聚合物；和
- ii) 处理所述共混聚合物使所述可交联的成分交联并形成亲水聚合物。

根据一个方面，本发明提供一种形成亲水多孔聚合物膜的方法，包括：

- i) 用含有可交联成分的共混聚合物制备多孔聚合物膜；和
- ii) 处理所述多孔聚合物膜使所述可交联成分交联。

术语“亲水的”是相对的，在上下文中指这样的化合物：当在基本膜成分中加入所述化合物时，与膜中不含有所述化合物相比可使整个膜更加亲水。

优选地，所述可交联成分是亲水的。优选所述聚合物或多孔聚合物膜也包含疏水的和/或不能交联的成分。

在特别优选的实施方式中，本发明提供一种用于大大增加透水性和亲水稳定性的处理疏水/亲水共混多孔膜的交联处理方法。

优选地，所述多孔膜为微滤膜，或者为超滤膜。

本发明的方法涉及疏水/亲水共混聚合物膜的形成后处理。在一个优选的实施方式中，所述交联处理为化学处理，更优选为化学溶液处理。在一个替代的优选实施方式中，所述交联处理方法为辐射法。在又一个可替代的优选的实施方式中，所述交联处理方法为热法。所述处理方法可以为单独的处理方法，或是两种或三种方法的组合。优选使用两种或三种方法得到具有高透水性、良好的机械强度和良好亲水性的高性能膜。

本发明的方法可用于处理干膜、湿膜和再湿润的膜。

所述方法可用于处理任何形式的膜——单个的、成束的或在模件中的。

如果所述交联方法为化学方法,优选将所述膜与含有交联剂的溶液接触以在膜中使所述亲水聚合物交联。在可替代的化学方法中,所述膜与含有交联剂的溶液接触,交联过程在溶液中进行。优选地,所述膜先载以含交联剂的溶液,然后加热进行交联。或者,先将所述膜载以含交联剂的溶液,然后用辐射,优选用 γ 辐射处理来进行交联。

优选地,通过将膜浸入含交联剂的溶液中使所述膜与含交联剂的溶液接触。可以使用一种或多种交联剂的混合物和/或一种或多种可交联的聚合物。优选地,充分进行所述交联至完全交联。

在化学溶液处理方法中,所述化学溶液含有交联引发剂,例如,过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾或其混合物,以及可含有或不含有添加剂。所述添加剂可以是无机酸、有机酸和/或醇类,以及其他功能性单体。交联剂的浓度范围为 1wt%~20wt%,更优选为 1wt%~10wt%。添加剂的浓度可以在 0.1wt%~10wt%的范围内变化。更优选的浓度为 0.5%~5wt%。

在根据本发明方法的优选实施方式中,通过加热载以可交联成分的膜进行化学交联,优选在 50~100℃的温度范围内。最优选地,在加热过程中,所述膜与溶液中的交联剂保持接触。

在根据本发明方法的优选实施方式中,所述膜先吸收含交联剂的溶液,然后在所需温度下加热所得的载有交联剂的膜。在此过程中,在湿态下加热所述载有交联剂的膜。

根据处理温度不同,所述处理时间为 0.5~5 个小时。一般来讲,处理时间随着处理温度的升高而下降。

所述处理也可以包括浸泡、过滤或再循环,以使所述可交联的化合物与聚合物基质相交联。也可以用气体或固体处理来进行交联。

在另一个优选的实施方式中,所述交联方法为辐射法,其中所述膜暴露于 γ 辐射、UV 辐射或电子辐射下以引起亲水聚合物的交联。辐射处理可以用 γ 辐射或 UV 辐射来完成。

如果借助辐射法进行交联,所述辐射优选选自 γ 辐射、UV 辐射和电子

束辐射。如果所述辐射为 γ 辐射，其剂量为 1 KGY ~ 100 KGY 之间，更优选为 10 KGY ~ 50 KGY 之间。

在 γ 辐射处理法中，湿膜、干膜、膜束或膜模件在室温下用剂量为 1 ~ 100 KGY 的 γ 辐射处理。

如果借助热法进行交联，所述热法优选在 40 ~ 150°C 之间，较优选 40 ~ 120°C 之间，更优选 50 ~ 100°C 之间的温度下加热所述膜。

在根据本发明方法的优选实施方式中，使用化学溶液和热法的组合方法。在此方法中，化学溶液处理在 50 ~ 100°C 的温度下进行。

在根据本发明方法的优选实施方式中，使用化学法和 γ 辐射法的组合方法。这两种交联模式可以依次进行或同时进行。

所述交联处理方法更优选为化学溶液法和热法的组合。这两种交联模式可以依次进行或同时进行。

或者，所述交联处理方法为化学溶液法和辐射法的组合。这两种交联模式可以依次进行或同时进行。

可以使用所有三种交联方法（化学、热、辐射）的组合，以依次或同时模式的任意组合进行。

所述疏水和/或不可交联的聚合物可以是含氟聚合物、聚砜类聚合物、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚丙烯腈、聚乙烯和聚丙烯等。优选的含氟聚合物为聚偏二氟乙烯（PVdF）和 PVdF 共聚物。优选的聚砜类聚合物为聚砜、聚醚砜和聚苯砜。

所述亲水聚合物可以是水溶性聚合物，或者水不溶性聚合物。

所述亲水聚合物为能够用化学、热和/或辐射法交联的功能性聚合物。水溶性的亲水可交联聚合物的例子包括聚(乙烯吡咯烷酮) (PVP) 和 PVP 共聚物，例如聚(乙烯吡咯烷酮/醋酸乙烯酯)共聚物、聚(乙烯吡咯烷酮/丙烯酸)共聚物、聚(乙烯吡咯烷酮/烷基氨基甲基丙烯酸酯)共聚物、聚(乙烯吡咯烷酮/烷基氨基甲基丙烯酰胺 (alkylaminomethacrylamide)) 共聚物、聚(乙烯吡咯烷酮/甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵)共聚物、聚乙二醇、聚丙二醇、

聚电解质、聚乙烯醇、聚丙烯酸或其混合物。

本发明的优选亲水聚合物为水溶性聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和 PVP 共聚物。所产生的产品为嵌入不可交联的疏水膜聚合物中的交联的不可溶的 PVP。

不溶于水的亲水聚合物的例子包括醋酸纤维素或磺化聚合物。

所述亲水交联聚合物的含量是交联后可产生所希望的性质的任何含量。优选地，它们的含量为基于膜聚合物总重量的 1~50%。更优选地，它们的含量为基于膜聚合物总重量的 5~20%。最优选它们的含量为基于膜聚合物总重量的大约 10%。

如果需要化学交联，所述交联剂优选为过硫酸盐类，例如过硫酸铵、过硫酸钠或过硫酸钾。更优选地，所述化学交联借助于过硫酸盐浓度在大约 0.1~10wt%之间，更优选大约 1~8wt%之间，最优选在大约 2~6wt%之间的含过硫酸盐的水溶液来进行。

可交联成分（优选亲水聚合物和/或单体）可以在制备所述聚合物的不同阶段加入，但是通常在浇铸前通过加到聚合物原液中而加入膜中。或者，可交联成分可以作为涂层/腔或在成膜过程中冷却（as a coating/lumen or quench during membrane formation）而加入。可交联化合物加入量可以是从构成整个聚合物的量到产生亲水性/疏水性平衡的最小限度的量的任何量。

优选地，交联之后，所述方法还包括浸去未结合或未交联的剩余亲水聚合物的步骤。剩余的未结合的共聚物可以用水或任何其他溶剂冲洗预定的时间或直至达到预定的浸出水平。有可能一些交联的材料也被洗掉，即一些没有完全嵌入不可交联的和/或疏水的聚合物基质中的寡聚的或低聚的材料。

根据进一步的方面，本发明还提供一种使聚合物微滤或超滤膜功能化的方法，包括：

- i) 制备含有可交联成分的多孔聚合物微滤或超滤膜；
- ii) 用交联剂处理所述聚合物微滤或超滤膜以使所述可交联成分交联；和
- iii) 浸去可能存在的未交联的可交联成分。

优选所述可交联成分为亲水的。

如上所述,本发明可以在任何聚合物微滤或超滤膜上进行,所述膜含有能够交联形成亲水膜的可交联的部分、单体、寡聚体、聚合物和共聚物。

本发明所述的膜具有亲水膜的预期性质。包括对于任何类型的过滤或者对用于膜生物反应器的增加的渗透性和减小的压力损失,其中所述过滤特别是对于水的过滤,例如地表水、地下水、二次废水等。

根据进一步的方面,本发明提供一种多孔聚合物微滤或超滤膜,其包括交联的亲水聚合物或共聚物。

优选地,所述交联的亲水聚合物或共聚物被整合到还包括不可交联和/或疏水成分的多孔微滤或超滤膜的基质中。

优选地,本发明的所述膜为不对称的膜,具有大孔面和小孔面,以及横跨膜的横截面的孔径梯度。所述膜可以是平片的,或者更优选为中空纤维膜。

在另一方面,本发明提供一种根据本发明制备的用于水和废水的微滤和超滤的亲水膜。

在另一方面,本发明提供一种根据本发明制备的用作亲和膜的亲水膜。

在另一方面,本发明提供一种根据本发明制备的用作蛋白质吸附的亲水膜。

在另一方面,本发明提供一种根据本发明制备的用于需要生物相容性的功能化膜的方法中的亲水膜。

在另一方面,本发明提供一种根据本发明制备的用于透析的亲水膜。

本发明的膜可以是中空纤维膜、管状膜或平片膜。所述膜可以是干膜、湿膜或再湿润膜。所述膜可以是成束的形式或模件的形式。所述模件可以是诸如中空纤维模件、螺旋缠绕模件等的任何类型的模件。

根据本发明优选的实施方式,疏水/亲水共混膜,特别是 PVdF/PVP 或 PVdF/PVP 共聚物共混膜,通过相转化方法形成,尤其是扩散诱导的相分离法,其中将 PVdF、PVP、PVP 共聚物、溶剂和可选择的添加剂混合以制备原液。将该原液浇铸成平片膜或挤出形成中空纤维。在冷却槽中用非溶剂置

换后,在洗涤槽中洗涤,形成初期湿膜。经洗涤但不经干燥而形成的湿膜被称作初期湿膜。

用两种方法制备干膜。一个方法中,所述湿膜不用任何填孔剂处理而直接干燥。在另一个方法中,先用诸如甘油的填孔剂处理湿膜,然后干燥。

已经干燥然后用水或其他液体再次润湿的膜,称作再润湿膜。

膜模件可以用干膜或湿膜来制备。

发现用本发明的方法处理的膜具有大大增加的透水性,其透水性高至未处理膜的2~10倍。

还发现用本发明的方法处理的膜具有极大增加的亲水稳定性。已认识到膜的亲水性对于最小化水过滤过程中的污垢至关重要。PVP或PVP共聚物为水溶性的,并且以膜的形式与疏水聚合物简单共混的PVP或PVP共聚物会从膜中缓慢浸出。如果PVP或PVP共聚物通过交联而成为不溶于水的,相信PVP或PVP共聚物会在膜中保留更长时间。在现有技术中,已知PSf/PVP、PES/PVP、PAN/PVP和PVdF/PVP共混膜用诸如 Cl_2 、NaOCl和 H_2O_2 等的氧化剂处理后能够提高透水性。然而, Cl_2 、NaOCl和 H_2O_2 不能交联PVP或PVP共聚物。任何未交联的共混膜的渗透性的提高一般是从膜中浸出亲水聚合物的结果。结果使得处理后的膜的亲水性下降。与现有技术的后处理过程相反,在本发明中水溶性的PVP/共聚物或PVP在交联处理后变得不溶于水。

不希望局限于理论,相信交联后,所述亲水性聚合物是可收缩的,并且渗透性的提高主要由亲水性聚合物的收缩导致小孔打开而引起的。并且,出人意料地发现交联处理并不影响膜的泡点。

发现本发明的方法轻微降低了断裂伸长率,也就是说,伸长时所述膜更易于断裂。在交联处理后,PVdF/PVP/VA共混膜的断裂伸长率降低了约5%~10%,然而,考虑到未处理的PVdF膜普遍具有优异的伸长率(150%~300%),在一般的应用条件下,伸长率的轻微降低不会影响PVdF膜的机械强度。

重要的是,发现本发明的膜即使干燥后也能保持高渗透性。不经润湿剂处理,用本发明的方法制备的膜在室温干燥时仍然显示出高渗透性。

因此,本发明涉及处理疏水/亲水共混聚合物膜来提高它们的透水性和亲水稳定性的后处理方法。

更具体地,本发明涉及一种通过交联处理亲水/疏水共混多孔聚合物膜来提高其渗透性和亲水稳定性的方法,其包括:

- i) 用含有可交联成分的共混聚合物制备多孔聚合物膜; 和
- ii) 处理所述多孔聚合物膜以使所述可交联成分交联。

在本发明的方法中,共混膜中的亲水聚合物被交联,从而在一些情况下比相应的未处理膜的透水性提高了2~10倍。本发明所述的后处理方法还使水溶性的亲水聚合物不溶于水,从而由于亲水聚合物的交联而大大增加了所述膜的亲水稳定性。

并且,即使在膜湿润时不用诸如甘油的填孔剂处理,根据本发明处理的膜甚至在干燥时,仍然显示出高透水性。重要的是,本发明的所述交联处理不会影响膜的泡点,并且对膜的伸长率仅仅有很小的影响。所述处理方法有效、简单并且廉价。

虽然已参考具体实施方式对本发明进行了描述,但是本领域技术人员应理解,此处公开的发明理念并不仅限于这些公开的特定实施方式。

具体实施方式

实验

膜样品的透水性的测量

使用小检测池来测定中空纤维的透水性。每个池中含有两个长度为10~15cm的中空纤维。在温度为 $25\pm 1^{\circ}\text{C}$,压力差为100kPa的条件下,RO(反渗透)水从壳侧渗透至腔侧。基于所述中空纤维的外径,根据所述水流计算透水性。

膜模件透水性的测量

膜模件通常含有 7000~10000 个有效长度为 1.1m 的纤维。测量在温度为 $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ ，压力差为 100kPa 的条件下由壳侧到腔侧的自来水流。基于所述中空纤维的外径，根据所述水流计算透水性。

乙醇泡点的测量

将检测池中的中空纤维置于乙醇（95+%）中 0.5~1 分钟，升高气压直至观察到小气泡出现。进行该步骤的目的在于从中空纤维的内腔或大孔中去除水或甘油。然后压力下降至零并保持约 0.5~1 分钟，直至所述纤维完全润湿。再此缓慢升高压力，直至重新出现气泡。通常该过程重复 2~3 次，直至得到恒定的泡点压力。

实施例：

PVP/VA 共聚物的交联和 PVP 水溶液

实施例 1

制备含有 10wt%PVP/VA(醋酸乙烯酯)、3wt% FeCl_3 和 1.5wt% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的水溶液。在 100°C 加热所述溶液 10 小时。没有不溶凝胶形成。

实施例 2

制备在 1000ppm 次氯酸钠 (NaOCl) 中含有 10wt%PVP K-90 的水溶液。5 天后没有不溶凝胶形成。

实施例 3

制备在 5wt%过硫酸铵和 1000ppm NaOCl 中含有 10wt%PVP K-90 的水溶液。 90°C 加热 2 小时，没有产生不溶凝胶。

实施例 4

制备含有 10wt%PVP/VA 共聚物和 1000ppm NaOCl 的水溶液。5 天后没有不溶凝胶形成。

实施例 2~4 说明 NaOCl 不能引起 PVP 或 PVP 共聚物交联。次氯酸盐的存在抑制了 PVP 通过过硫酸盐的交联。所以次氯酸盐处理后的疏水聚合

物/PVP 共混膜的渗透性的增加不是由 PVP 的交联引起的。一个可能原因是阻断一些较小的孔的 PVP 被次氯酸盐，一种强氧化剂所浸出。或者，次氯酸盐分解了易于在洗涤过程中洗掉的 PVP。

实施例 5

制备含有 10wt%PVP/VA 和 3wt% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的水溶液。当所述溶液在 100℃加热 1 小时时形成不溶凝胶。

实施例 6

制备含有 10wt%PVP/VA、3wt%过硫酸铵和 3wt%甘油的水溶液。当所述溶液在 90℃加热 1 小时时形成褐色不溶凝胶。

实施例 7

制备含有 10wt%PVP/VA 共聚物和 5wt%过硫酸铵的水溶液。当所述溶液分别在 70℃、80℃和 90℃加热 1~2 小时时，形成不溶凝胶。

实施例 9

制备含有 10wt%PVP/VA 共聚物和 5wt%过硫酸铵的水溶液。在 60℃加热 1 小时没有导致不溶凝胶的形成。

实施例 5~9 说明 PVP/VA 共聚物可以用过硫酸盐在 70℃或 70℃以上，在短时间内交联。在加热过程中，PVP/VA 分子聚集在一起。一旦交联，产生的不溶凝胶相和水相则易于分离。

实施例 10

制备含有 10wt%PVP/VA 共聚物、5wt%过硫酸铵和 0.5wt%盐酸的水溶液。不溶凝胶分别在 60℃、70℃、80℃和 90℃下形成。

实施例 11

制备含有 10wt%PVP/VA 共聚物、5wt%过硫酸铵和 1wt%硫酸的水溶液。不溶凝胶分别在 60℃、70℃、80℃和 90℃下形成。

实施例 12

制备含有 10wt%PVP/VA 共聚物、5wt%过硫酸铵和 2wt%硫酸的水溶液。不溶凝胶分别在 60℃、70℃、80℃和 90℃下形成。

实施例 9~12 说明在作为交联剂的过硫酸铵存在下，在 60℃或 60℃以上发生交联反应。酸的加入降低了发生交联反应所需的温度。形成的不溶凝胶与实施例 5~9 中形成的凝胶相同。

实施例 13

制备含有 10wt%PVP K-90 和 5wt%过硫酸铵的水溶液。当所述溶液分别在 60℃、70℃、80℃和 90℃下加热 20~30 分钟后，所述水溶液成为凝胶。

实施例 14

制备含有 10wt%PVP K-90、5wt%过硫酸铵和 1wt%硫酸的水溶液。所述溶液分别在 60℃、70℃、80℃和 90℃下加热 20~30 分钟，所述水溶液成为凝胶。

实施例 13 和 14 说明在过硫酸铵存在下 PVP K-90 可以容易地交联。PVP K-90 形成的凝胶不同于 PVP/VA 共聚物形成的凝胶。整个的 PVP K-90 水溶液成为凝胶。

实施例 15

制备含有 10wt%PVP K-30 和 5wt%过硫酸铵的水溶液。所述溶液分别在 60℃、70℃和 80℃加热 2 小时后，没有形成不溶凝胶。在 90℃加热 2 小时后形成很弱的凝胶。

实施例 16

制备含有 10wt%PVP K-30、5wt%过硫酸铵和 1wt%硫酸的水溶液。所述溶液分别在 60℃、70℃和 80℃加热 2 小时后，形成不溶的弱凝胶。

实施例 15 和 16 说明低分子量 PVP (PVP K-30) 的交联比 PVP K-90 和 PVP/VA 共聚物的交联要困难得多。

实施例 17

制备含有 10wt%PVP K-30 的水溶液。在剂量为 35kGy 的 γ 辐射下形成不溶凝胶。

实施例 18

制备含有 10wt%PVP K-90 的水溶液。在剂量为 35kGy 的 γ 辐射下形成不溶凝胶。

实施例 19

制备含有 10wt%PVP/VA 共聚物的水溶液。在用剂量为 35kGy 的 γ 辐射处理下形成不溶凝胶。

实施例 17、18 和 19 说明 PVP K-30、PVP K-90 和 PVP/VA 共聚物可以在没有交联剂的情况下用 γ 辐射交联。暴露在 γ 辐射下之后，整个水溶液变成凝胶。

实施例 20

制备含有 10wt%PVP/VA 共聚物和 1wt%甘油或 1wt%NMP (N-甲基吡咯烷酮) 的水溶液。暴露在剂量为 35kGy 的 γ 辐射下没有不溶凝胶形成。

实施例 20 说明 PVP/VA 共聚物在小量的甘油或 NMP 存在下不能交联。

膜纤维在化学溶液中的处理

由 PVdF 与 PVP/VA 和/或 PVP K-90 的共混聚合物制备各种多孔的 PVdF/PVP/VA 和 PVdF/PVP 共混中空纤维膜。

实施例 21

湿纤维浸入多种浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中，并在 100℃ 加热不同的时间。处理后的纤维浸入到 30wt% 的甘油溶液中 2~3 小时，然后室温干燥。表 1 显示了渗透性结果 ($\text{LHM/B} = \text{L/hr}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}$ (每小时每平方米每巴的升数))。不经交联处理的相应样品的渗透性为 340 LHM/bar。

表 1.在溶液中不同条件下处理的纤维性质

样品	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (wt%)	温度 (°C)	时间 (分钟)	渗透性 (LHM/B)
1	0	100	60	581
2	4	100	60	1513
3	5	100	60	1579
4	5	100	60	2022
5	5	100	60	1488
6	3	100	60	1762

所以根据本发明的交联的中空纤维膜的渗透性是相应未交联的纤维的约 3~6 倍。过硫酸铵的浓度对渗透性没有什么影响。

实施例 22

为了评估以生产规模施行本发明的可行性,因此采用了湿热法。在该方法中,所述膜在室温下浸入含有交联剂的溶液中一定时间。从溶液中取出载有交联剂的膜并在湿态下加热。在加热过程中该膜一直保持湿润。结果示于表 4。

表 4. 在不同条件下用湿热法处理的纤维的性质

样品	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (wt%)	温度 (°C)	时间 (分钟)	渗透性 (LHM/B)	BP (乙醇) (kPa)
1	0	100	30	234	250
2	5	100	30	1558	250
3	5	100	30	1607	250

湿热处理和溶液处理之间几乎没有区别。湿热法中,未交联纤维的渗透性在加热后下降。处理和未处理纤维的泡点的比较说明交联处理不改变纤维的泡点。这意味着渗透性的升高主要由 PVP/VA 共聚物的收缩而导致的小孔的开放引起。

实施例 23

当制备水滤膜时,通常用甘油进行后处理,来浸湿所述膜的孔,并防止孔在干燥后塌陷。出人意料地发现,交联处理的 PVdF/PVP/VA 共混中空纤维即使不经随后的甘油处理而直接干燥也表现出良好的渗透性。表 5 显示了

不经甘油处理的纤维的结果。所有的样品都浸入交联化学品溶液中 30 分钟，并在 90℃加热 30 分钟。然后室温下干燥这些样品。

表 5. 干燥前不经甘油处理的纤维的性质

样品	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (wt%)	Na ₂ S ₂ O ₈ (wt%)	方法	渗透性 (LHM/B)	BP (乙醇) (kPa)
1	0	0	无	150	250
2	0	0	湿热法	289	250
3	5	0	湿热法	1558	250
4	5	0	湿热法	1607	300
5	0	5	湿热法	843	250
6	0	5	湿热法	820	250
7	0	5	湿热法	582	250
8	5	0	溶液法	1579	250

由上述结果可知，甘油处理对于交联的纤维的性质没有什么影响，但是对于未交联的纤维的渗透性有严重的负面影响。令人惊奇地发现，作为交联剂(NH₄)₂S₂O₈大大优于 Na₂S₂O₈。

实施例 24

将湿纤维浸入 10wt%过硫酸铵水溶液中不同的时间。然后取出所述湿纤维并在 100℃加热半小时。结果示于表 6。

表 6

纤维号	浸入时间 (秒)	渗透性 (LHM/B)
1	1	171
2	5	343
3	10	621
4	15	980

结果说明足够的浸入时间对于得到好结果是必需的。

实施例 25

将湿中空纤维浸入 10wt%甘油水溶液中 20 小时，并在室温下完全干燥。将干燥的样品浸入含有 5wt%过硫酸铵和不同浓度的酸的溶液中 1 小时。取出样品并在不同温度加热不同时间。结果示于表 7。

表 7

样品	H ₂ SO ₄ (wt%)	HCl(wt%)	加热温度 (℃)	加热时间 (小时)	渗透性 (LHM/B)
1	0.5		95	0.5	1200
2	1		95	0.5	1142
3		0.5	95	0.5	1352
4		1	95	0.5	952

表 7 表明干燥膜的后处理也会大大提高透水性。

实施例 26

纤维束的处理。一束 160 厘米长的 9600 PVdF 中空纤维浸入 5wt%过硫酸铵溶液中 1 小时。取出该纤维束并于 100℃加热 1 小时。在加热过程中，所述纤维束保持湿润。然后干燥所述纤维。纤维的透水性为 800LHM/bar。

实施例 27

模件的处理。将含有有效长度约 110 厘米的 8000-9600 纤维的几个模件浸入含有 5wt%过硫酸铵和 1wt%硫酸的溶液中 1 小时。所述模件在 90℃加热 3.5 小时。结果示于表 8。

表 8

模件号	处理前渗透性 (LHM/B) *	处理后渗透性 (LHM/B) *
CMF-S-1	160	400
CMF-S-2	165	320
CMF	210	450

*该渗透性为用河水测量的模件渗透性。

CMF-S: 一侧开口

CMF: 两侧开口

实施例 28

制备聚醚砜/PVP-VA 共混中空纤维膜，并用 5wt%过硫酸铵处理。结果示于表 9。

表 9

样品号	处理前渗透性 (LHM/B) *	处理后渗透性 (LHM/B) *
1	43	277
2	41	168
3	38	146

实施例 29

用剂量为 35kGy 的 γ 辐射处理所述 PVdF/PVP/VA 湿润中空纤维。结果示于表 10。

表 10

样品号	处理前渗透性 (LHM/B)	γ 处理后渗透性 (LHM/B)
1	348	680
2	227	537

实施例 30

将 PVdF/PVP/VA 湿润中空纤维载以 5wt%过硫酸铵和 1wt%硫酸，并用剂量为 35kGy 的 γ 辐射处理。结果示于表 11。

表 11

样品号	处理前渗透性 (LHM/B)	γ 处理后渗透性 (LHM/B)
1	348	876

实施例 29 和 30 说明用 γ 辐射处理过的膜的渗透性的升高大大低于用过硫酸盐溶液处理的膜。不希望受理论的束缚，相信其主要原因为 γ 辐射不能引起存在于小孔中的 PVP/VA 共聚物的收缩。

实施例 31

PVdF/PVP/VA 中空纤维浸入 5wt%过硫酸铵溶液中 30 分钟，并在 80℃ 加热 1 小时，然后用 40KGy 剂量的 γ 辐射处理。结果示于表 12。

表 12

样品号	化学溶液处理后的渗透性 (LHM/B)	γ 辐射处理后的渗透性 (LHM/B)
1	1111	1278
2	1181	1455