



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103140278 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 10

(21) 申请号 201180047473. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 09. 30

B01D 69/10(2006. 01)

(30) 优先权数据

B01D 69/12(2006. 01)

61/404, 302 2010. 09. 30 US

B01D 61/02(2006. 01)

61/465, 871 2011. 03. 25 US

B01D 71/34(2006. 01)

审查员 董占祥

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 03. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/001701 2011. 09. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/047282 EN 2012. 04. 12

(73) 专利权人 海绵股份有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 R·列瓦努 鲁一峻 J·E·克拉尔

A·诺伊 O·巴卡金

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 项丹

权利要求书1页 说明书10页 附图7页

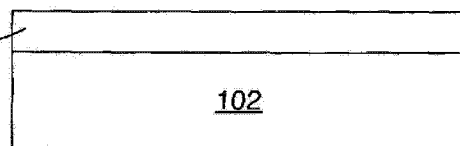
(54) 发明名称

用于正向渗透的薄膜复合膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及在薄膜复合膜中具有亲水支承层和聚酰胺排斥层的正向渗透膜。优选的支承层材料包括芳族聚酰胺聚合物和 PVDF。可以在支承层中包含机织网或非机织网以改善膜的加工特性。可以是平片构型和中空纤维构型。提供了耐污染技术。可以通过界面聚合在亲水支承层上形成聚酰胺层。应用包括正向渗透和压力延缓渗透应用，例如工业产品和 / 或废水浓缩、水化袋、产能 / 产压以及化学品的受控递送(例如药学应用)。

104



1. 一种正向渗透膜,其包括:包含一种或多种芳族聚酰胺聚合物的亲水多孔支承层;
嵌入到所述支承层中的机织或非机织网;以及
第一聚酰胺排斥层,其中所述支承层和排斥层包含在薄膜复合膜中,并且在该薄膜复合膜中是相邻层。
2. 如权利要求 1 所述的正向渗透膜,其特征在于,所述支承层包含一种或多种丙烯酸酯改性的聚(偏二氟乙烯)聚合物。
3. 如权利要求 1 所述的正向渗透膜,该正向渗透膜在薄膜复合膜中还包含第二聚酰胺排斥层,其中所述支承层夹在所述第一排斥层和第二排斥层之间。
4. 如权利要求 1 所述的正向渗透膜,其特征在于,所述膜的构型为平片。
5. 如权利要求 1 所述的正向渗透膜,其特征在于,所述膜的构型为中空纤维。
6. 如权利要求 5 所述的正向渗透膜,其特征在于,所述第一聚酰胺排斥层位于所述中空纤维的外表面。
7. 如权利要求 5 所述的正向渗透膜,其特征在于,所述第一聚酰胺排斥层位于所述中空纤维的内表面。
8. 如权利要求 1 所述的正向渗透膜,该正向渗透膜还包含设置在支承层中的多个碳纳米管。
9. 如权利要求 1 所述的正向渗透膜,该正向渗透膜还包含至少一层设置在薄膜复合膜上的耐污染层。
10. 如权利要求 1 所述的正向渗透膜,其特征在于,用所述正向渗透膜密封水化袋。
11. 一种制造正向渗透膜的方法,该方法包括以下步骤:提供包含一种或多种芳族聚酰胺聚合物的亲水支承层;将机织或非机织网嵌入到所述支承层中;以及通过界面聚合法在所述支承层上形成聚酰胺排斥层,以形成薄膜复合膜。
12. 如权利要求 11 所述的方法,其特征在于,所述支承层包含一种或多种丙烯酸酯改性的聚(偏二氟乙烯)聚合物。

用于正向渗透的薄膜复合膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于正向渗透的膜。

背景技术

[0002] 正向渗透是使水从较高水浓度的溶液(进料溶液)流到具有较低水浓度的溶液(驱动溶液)的过程。用于正向渗透以及用于压力延缓渗透的相关过程的膜已经研究了许多年。但是,对于提供高水通量与其他所需膜特性(例如,低溶质通量、耐污染性、良好的机械加工特性等)的组合仍然是一个问题。因此,提供用于正向渗透和压力延缓渗透的改进膜对于本领域会是一个进步。

发明内容

[0003] 薄膜复合膜用于提供改进的正向渗透(FO)和压力延缓渗透(PRO)的性能。这些膜包括亲水支承层,其优选是多孔的。在支承层的表面上形成至少一层聚酰胺排斥层,从而形成薄膜复合膜。本文所用术语“薄膜复合膜”指的是这样一种膜,其具有结合在一起形成单个膜的多层不同材料。该层状结构允许使用材料组合优化膜的性能和耐久性。本文所用术语“聚酰胺”定义为具有 $R1 - C(=O) - NH - R2$ 连接单元的任意聚合物,它是通过一种或多种二官能胺或者多官能胺与一种或多种二官能酰氯或者多官能酰氯之间的聚合形成的。所述聚合优选为界面聚合,如下文详述。所述二官能胺或者多官能胺可以是芳族和/或脂族的。所述二官能酰氯或者多官能酰氯可以是芳族和/或脂族的。

[0004] 支承层材料的优选选项包括芳族聚酰胺聚合物,例如间位芳族聚酰胺以及间位芳族聚酰胺(例如Nomex®)与对位芳族聚酰胺(例如Kevlar®)的混合物。支承层材料的其他优选选项包括丙烯酸酯改性的聚(偏二氟乙烯)聚合物。

[0005] 可以在支承层中包含非机织网或机织网以改善膜的加工特性。但是在一些情况下,支承层优选不包含网。

[0006] 在一些情况下,支承层夹在两层聚酰胺排斥层当中。本发明的实践不是特别依赖于薄膜复合膜的整体形状。平板和中空纤维构型是所述两种可能的整体形状。对于平板膜,聚酰胺排斥层可以位于支承层的顶表面上、底表面上,或者位于支承层的这两个表面上。对于中空纤维膜,聚酰胺排斥层可以位于支承层的内表面上、支承层的外表面上,或者位于支承层的内外表面上。可以在支承层中分散有碳纳米管(CNT)。

[0007] 优选通过界面聚合过程在亲水支承层上形成聚酰胺排斥层,聚酰胺是通过多官能酰卤(例如均苯三甲酰氯)与二胺试剂(例如间苯二胺)的缩合产生的,所述缩合进行的方式涉及将两种反应物置于两个不混溶的相中,并且仅在两个不混溶的相的界面处发生聚合反应。

[0008] 可以在薄膜复合膜的一个或两个表面上沉积耐污染层。优选地,通过使薄膜复合膜与多巴胺和耐污染聚合物的混合物接触,在薄膜复合膜上形成耐污染层。

[0009] 本发明的一些例子是包含如上所述的FO膜的膜元件。本文所用术语“膜元件”定

义为一种组件,该组件包含位于外壳中并设置成预定构型的单个膜或者多个膜,所述外壳使应用中能够进行流体或气体处理。示例性的构型可包含壳型、板框型、螺旋缠绕型以及中空纤维束型。

[0010] 本发明实施方式的膜和 / 或膜元件具有各种应用。通常,此类应用包括使用包含本文所述的一种或多种 FO 膜的正向渗透设备对工业产品和 / 或工业废弃物进行浓缩。诸如食品和饮料行业、生物燃料生产行业以及油气行业之类的行业是需要此类应用的。例如,水化袋可包含上文所述的薄膜复合膜。其他应用涉及压力延缓渗透(PRO),其中使用包含本文所述的一种或多种 FO 膜的 PRO 设备产生压力和 / 或能量。其他应用包括使用包含本文所述的一种或多种 FO 膜的受控释放设备进行化学品的受控释放。此类受控释放应用是药物递送以及其他药学应用所感兴趣的。

[0011] 附图简要说明

[0012] 图 1a-d 显示了本发明的数个平板实施方式。

[0013] 图 2a-b 显示了本发明的包含耐污染层的示例性实施方式。

[0014] 图 3a-c 显示了本发明的数个中空纤维实施方式。

[0015] 图 4a-b 显示了本发明的正向渗透(FO)和压力延缓渗透(PRO)实施方式的操作。

[0016] 图 5 显示了根据本发明的一个实施方式的示例性膜元件。

[0017] 图 6 显示了根据本发明的一个实施方式的水化袋。

[0018] 图 7 显示了涉及本发明实施方式的对比结果。

具体实施方式

[0019] 以下描述为本发明的实施方式提供了详细细节。目录如下:

[0020] A 部分为本发明方法的一般原理以及特定平板方法提供了更详细的细节和例子。

[0021] B 部分涉及中空纤维方法。

[0022] C 部分描述了本发明方法的各种应用。

[0023] 实施例 1 涉及根据本发明方法制造平板膜以及这些膜与市售 FO 膜的性能比较。

[0024] 实施例 2 涉及支承层中结合的碳纳米管的构型。

[0025] 实施例 3 涉及丙烯酸酯改性的聚(偏二氟乙烯)聚合物支承层(其他实施例涉及间芳族聚酰胺支承层)。

[0026] 实施例 4 涉及根据本发明的方法制备中空纤维 FO 膜。

[0027] 实施例 5 涉及可在优选实施方式中实施的耐污染措施。

[0028] 实施例 6 提供涉及在水化袋中使用本发明实施方式的进一步细节。

[0029] A 部分:用于正向渗透膜和正向渗透平板膜的一般方法

[0030] 图 1a 所示的示例性膜结构在亲水支承层 102 (例如多孔 **Nomex**® (聚间苯二甲酰间苯二胺 (poly-meta-phenylene isophthalamide))) 的顶部上包含聚酰胺阻隔层 104, 所述亲水支承层 102 的厚度优选为 30-150 μm , 所述聚酰胺阻隔层的厚度优选为 50-500nm。更具体地, 所述聚酰胺阻隔层 104 的材料是具有 $\text{R1}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R2}$ 连接单元的聚合物, 它是通过一种或多种二官能胺或者多官能胺与一种或多种二官能酰氯或者多官能酰氯之间的聚合形成的。所述聚合优选为界面聚合, 如下文详述。所述二官能胺或者多官能胺可以是芳族和 / 或脂族的。所述二官能酰氯或者多官能酰氯可以是芳族和 / 或脂族的。支承层

102 优选的材料选项包括芳族聚酰胺聚合物,例如间位芳族聚酰胺以及间位芳族聚酰胺(例如 **Nomex®**)与对位芳族聚酰胺(例如 **Kevlar®**)的混合物。支承层材料的其他优选选项包括丙烯酸酯改性的聚(偏二氟乙烯)聚合物。

[0031] 图 1b 显示了聚酰胺层 104 和 106 夹住了亲水支承层 102 的三明治结构。此类结构为正向渗透应用提供了增强的性能。所述增强的性能源于高度可渗透的亲水性支承层与高度排斥性聚酰胺薄层的组合,所述高度可渗透的亲水性支承层通过相转化方法形成,所述高度排斥性聚酰胺薄层通过界面聚合形成。

[0032] 这些正向渗透膜具有薄膜复合(TFC)结构,其包含结合了间芳族聚酰胺(例如 **Nomex®**)或者其他亲水性聚合物的亲水支承层,该亲水支承层覆盖有增强膜的排斥性能的聚酰胺薄层。相比于现有技术材料(例如聚砜),间芳族聚酰胺或者类似的亲水膜支承材料具有以下几点优势:例如(1)优异的膜成形能力和挠性,(2)增强的耐化学性,(3)增强的结构稳定性,(4)亲水性,这可以提升耐污染性质并在数种类型的应用(例如正向渗透)中提升膜通量。间芳族聚酰胺聚合物层还可包含官能化或者非官能化的碳纳米管以提升膜性能。

[0033] 虽然该结构的复合膜显示增强了通量和排斥性质,但是其机械强度可能无法适用于所有应用。本发明通过在支承层中结合强化网结构解决了这一问题。一个例子如图 1c 所示,其中在支承层 102 中结合了网 108。所述网(其可以是机织或者非机织的)为膜提供了机械稳定性和加工能力,而不会显著影响膜的分离性能。不同于用于制备反向渗透膜的传统非机织支撑结构,F0 膜中的非机织支承物是嵌入到聚合膜中的。用于制造 TFC F0 膜的非机织支承物的密度约为 $5\text{--}60\text{g/m}^2$,优选约为 $10\text{--}40\text{g/m}^2$ 。非机织支承物的厚度约为 $20\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$,优选为 $30\text{--}70\text{ }\mu\text{m}$ 。对于机织支承物,优选的网目数为 $70\text{--}170$ 个/cm,厚度为 $30\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0034] 在一个实施方式中,由于具有间芳族聚酰胺支承层和聚酰胺排斥层的 F0 膜对于高 pH 流体和低 pH 流体的高耐受性,所以其在许多应用中是有优势的。

[0035] 在本文中,我们还描述了一种使用界面聚合法在强化的亲水聚合物支承物(间芳族聚酰胺(例如 **Nomex®**))上结合聚酰胺超薄层的方法。在研究和贸易行业报告中所述的此类方法的常规应用仅考虑了在疏水聚合物支承物(例如聚砜)上制造聚酰胺层的过程。由于相分离和溶胀性质的不匹配,在亲水支承物上制造相同的层是一个巨大的挑战。我们的实施例通过使用这样的聚合物支承物避开了该挑战,所述聚合物支承物提供了与聚酰胺相似的化学表面,或者提供了亲水粗糙表面,或者提供了其组合,用以锚定界面聚合层。亲水支承层可结合或者未结合官能化或非官能化的碳纳米管以增强可渗透性。图 1d 显示支承层 102 中结合的碳纳米管 110 的一个例子。

[0036] 本发明还包括用多巴胺和耐污染聚合物的混合物涂覆 TFC-F0 膜来增强其耐污染性的方法。难以在膜上单独使用耐污染聚合物,因为它们与 IP 层的附着较差。向反应混合物中加入多巴胺能够形成更稳定的涂层。现有技术使用多巴胺来促进耐污染聚合物的附着,但是在这些研究中,是在两个连续步骤中涂覆膜(首先涂覆多巴胺粘合层,然后涂覆耐污染聚合物接枝物)。本发明方法是在一个步骤中完成膜的涂覆,并保留了 F0 膜的透明特性。

[0037] 图 2a-b 显示了该方法的例子。在这些例子中,在包含亲水支承层 102 和聚酰胺排斥层 104 的薄膜复合膜的两个表面上沉积了耐污染层 202 和 204。图 2a 涉及平板构型,图

2b 涉及如下所述的中空纤维构型。耐污染层的加入并不特别依赖于薄膜复合膜的细节,例如可以在图 1a-b 以及图 3a-c 的任意例子的一个或两个表面上沉积耐污染层。

[0038] B 部分 :中空纤维膜

[0039] 本发明的另一个实施方式是中空纤维复合膜。所述膜具有复合结构,其包括支承层表面上的阻隔薄层。可以通过相转化方法用亲水聚合物,如含有或者不含碳纳米管的间芳族聚酰胺(例如**Nomex®**)来制造支承膜层。可以通过界面聚合在支承膜的一个表面(例如内表面或者外表面)上或者这两个表面上合成阻隔薄层。图 3a 显示聚酰胺排斥层 104 位于支承层 102 外表面上的一个例子。图 3b 显示聚酰胺排斥层 106 位于支承层 102 内表面上的一个例子。图 3c 显示聚酰胺排斥层 104 和 106 位于支承层 102 的两个表面上的一个例子。由于分层和溶胀特性的不匹配,在亲水中空纤维支承物上制造稳定的聚酰胺层是一个巨大的挑战。我们的实施例通过使用这样的聚合物支承物避开了该挑战,所述聚合物支承物提供了与聚酰胺相似的化学表面,或者提供了微孔粗糙表面结构,或者提供了其组合,用以锚定界面聚合层。可以任选地在支承层的聚合物中结合碳纳米管,以改变膜的流动特性。

[0040] C 部分 :应用

[0041] 通常,本发明实施方式的膜适用于任意正向渗透(FO)应用或者任意压力延缓渗透(PRO)应用。图 4a 显示正向渗透的一个例子。在该例子中,通过 FO 膜 406 (例如本文所述类型的膜)分开驱动溶液 404 (例如高浓度盐水)与进料溶液 402 (例如,淡水或者低浓度废水)。由于水可透过膜 406,并且进料溶液 402 中的水浓度高于驱动溶液 404 中的水浓度,所以两种溶液之间的渗透压差驱动水正向渗透流过膜 406。

[0042] 图 4b 显示压力延缓渗透的一个例子。该例子类似于图 4a 的例子,不同之处在于在驱动溶液侧放置了活塞 408,向活塞施加推压渗透流的压力 P_{rev} 。但是该压力不足以使水停止流过膜 406 或者使水反向流过膜 406。如图所示,作为替代,活塞 408 以与 P_{rev} 相反的方向移动,从而可以通过该设置进行机械做功。同样地,可以通过使用 PRO 设备中建立的压力来产生能量。

[0043] 通常,需要适当地安装 FO 膜,以在应用中提供足够的流体流动和机械支承。出于方便,将 FO 膜与此类装置的组合称作“膜元件”。图 5 显示膜元件的一个一般性例子。在该例子中,通过 FO 膜 406 使进料侧 502 与驱动侧 504 分开。在进料侧,进口 506 和出口 508 控制了进料溶液的流动。类似地,在驱动侧,进口 510 和出口 512 控制了驱动溶液的流动。本发明的实施不特别依赖于膜元件的细节。各种膜安装方法是本领域已知的,并且适用于本文所述的薄膜复合膜。

[0044] 上述膜具有许多具体的应用。例如,图 6 显示了水化袋的例子。此处,袋子 602 具有包含在合适的膜元件 604 中的 FO 膜 406,其用于水化袋应用。在一个实施方式中,用胶或者热焊或超声焊使膜 406 与塑料片或者另一块膜片密封,并将一定剂量的高浓度驱动溶液放入袋子 602 中。在一个例子中,驱动溶液是一开始就放在袋子 602 内的浓缩营养饮料混合物。然后将袋子放在未经处理的水源中,水源和袋中溶液之间的渗透梯度用于驱动水进入袋中,产生即食的营养饮料。另一个实施方式是在合格水源或者干净水源无法获得或者成本太高的地方,在制造或者销售时使用密封在筒中的膜来稀释供给的浓缩溶液(营养饮料或其他浓缩物)以生产合适的经过稀释的饮料。在大规模应用时,饮料装瓶厂可以使用该

应用来处理废水和 / 或生产瓶装饮料产品。可以通过使用饮料糖浆作为驱动溶液然后对饮料进行分配的方式来处理水,从而产生饮料自动售货机。

[0045] 食品行业中的应用可以在食品制造过程中使用此类膜来去除或者回收水。它们可用于生产果汁浓缩物,或者给高水分含量食物脱水,例如土豆或番茄。

[0046] 另一个实施方式使用加入了电解质驱动溶液的预制袋来生产用于野外医疗应用的无菌盐水袋。

[0047] 其他应用包括废水处理应用、使用压力延缓渗透产生能量、使用可以通过加热或者使用磁场或其他场去除的驱动溶液来直接脱盐、水循环以及生产水的应用。例如,膜和膜模块可与驱动溶液联用,使用渗透梯度作为驱动力来推动废水通过膜。渗透物可循环使用,作为制造工艺或者系统工艺的一部分,有效地降低了总体需水量。

[0048] 这些膜和膜筒还可用作反向渗透应用的预处理系统的一部分,提供高度耐污染的分选介质,并在经加工和生产的水之间形成双重紧密的膜阻隔,这可以降低难去除污染物(例如硼)的浓度。

[0049] 实施例 1:复合 FO 膜的制备和性能

[0050] 该实施例描述了根据本发明方法及其各种变形来制备膜,所述方法及其变形允许对膜的渗透性和反向盐通量特性进行调节。还显示了所述膜与数种市售 FO 膜的性能对比。所考虑的三种市售膜是购自生产商 HTI (水化技术创新公司 (Hydration Technology Innovations)) 的型号为 HTI-NW、HTI-ES 以及 HTI-HydroWell 的膜。本实施例中所考虑的根据本发明方法的三种膜命名为 Porifera-IP-1、Porifera-IP-2 以及 Porifera-IP-3。

[0051] 膜的一般制备方法

[0052] 我们不失一般性地提供了用于制备膜 Porifera-IP-2 的过程。虽然用于所述过程中的溶液的确切组成变化会改变膜的某些性质,但是它们对于实施本发明不是关键的。

[0053] 步骤 1:支承物的制备。将 **Nomex®** 聚合物溶于二甲基乙酰胺-氯化锂(DMAc-LiCl)盐溶液中,100° C 恒定搅拌 4 小时,来制备 7-15 重量 % 的 **Nomex®** (红豹公司 (Red Seal) 或者杜邦公司 (Dupont)) 溶液。DMAc 中的盐浓度维持在 2.5-5.0 重量 %。在浇铸之前,将聚合物溶液在干燥器中储存至少 10 小时。可用于制备聚合物溶液的其他溶剂是 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砷(DMSO)以及二甲基甲酰胺(DMF)。

[0054] 将聚合物溶液浇铸到干净的玻璃板上或者浇铸到厚度约为 40 μm 的机织或非机织聚合物支承物上,浇铸厚度为 50-150 μm ,并在 70° C 干燥 0-5 分钟。在室温下,将膜立即浸没在水沉淀浴中,以引发相分离。将膜留在沉淀浴中 1 小时或者直到去除了聚合物溶液中存在的盐。润湿的膜支承物厚度约为 30-100 μm 。

[0055] 步骤 2:通过界面聚合形成阻隔层。

[0056] 支承膜部分干燥 3-8 分钟,然后安装到框支架上。在框支架上散布少量水相溶液。所述水相溶液组合物是 1.5 重量 % 的 1,3 苯二胺(MPDA)、1.5 重量 % 的 DABA (二氨基苯甲酸)、1 重量 % 的三乙胺(TEA)、1 重量 % 的十二烷基苯磺酸钠(SDBS)以及 6 重量 % 的樟脑-10-磺酸(CSA)水溶液。2-5 分钟后,排干溶液,挤压掉残留的多余溶液。接着,用过量的有机相溶液润湿膜 1-2 分钟,该有机相溶液由 10 体积 % 的 Isopar 中的 0.1 重量 / 体积的苯三羰基氯(TMC)、10 体积 % 的氯仿以及 80 体积 % 的己烷溶液组成。排出过量的有机溶液,膜在 90-135° C 的烘箱中固化 1-5 分钟。通过浸泡在水浴中去除残留化学物质。

[0057] 使用与制备支承物相同的过程和界面聚合来制备 Porifera-IP-1 膜,不同之处在于有机相溶液的溶剂组成为 10 体积 % 的 Isopar 和 90 体积 % 的己烷。所述膜具有低于 Porifera-IP-2 膜的反向盐通量和透水性。

[0058] 使用与制备支承物相同的过程和界面聚合来制备 Porifera-IP-3 膜,不同之处在于有机相溶液的溶剂组成为 5 体积 % 的 Isopar、15 体积 % 氯仿和 80 体积 % 的己烷。所述膜具有高于 Porifera-IP-2 膜的反向盐通量和透水性。

[0059] 图 7 显示相比于正向渗透测试中的商业 F0 膜, Porifera-IP-1 膜、Porifera-IP-2 膜、Porifera-IP-3 膜在同一测试中的性能。

[0060] 可以实施本实施例所述过程的其他变化形式,以提供膜性能特性的进一步的改进/变化。

[0061] 1) 可以向用于浇铸支承膜的聚合物溶液中加入 0-5 重量 % 的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)。这一加入通常导致膜的水通量提高 20-30%。在制备之后,还可以用异丙醇对支承膜处理 1 小时。该过程用于制备膜 Porifera-IP-4。

[0062] 2) 可以向用于浇铸支承膜的聚合物溶液中加入 0-5 重量 % 的丙三醇。这一加入通常导致反向盐通量下降 20-30%, 并且透水性增加 10-30%。该过程用于制备膜 Porifera-IP-5。

[0063] 下表 1 显示相比于正向渗透测试中的商业 F0 膜, Porifera-IP-1 膜、Porifera-IP-2 膜、Porifera-IP-3 膜、Porifera-IP-4 膜、Porifera-IP-5 膜在同一测试中的性能。

[0064] 表 1:正向渗透测试中的膜性能

[0065]

	膜	通量(LMH)		反向盐通量(g/L)	
		皮侧到驱动溶液	皮侧到水	皮侧到驱动溶液	皮侧到水
1	市售膜 1 (HTI-NW)	4.8	5	0.63	0.525
2	市售膜 2 (HTI-ES)	11.2	5.1	1.48	1.37
3	市售膜 3 (HTI-Hydrowell)	20.5	11.7	0.4	0.37
4	Porifera-IP-1	40.2	30.4	0.08	0.08
5	Porifera-IP-2	60.1	40	0.14	0.12
6	Porifera-IP-3	75	55	0.25	0.2
7	使用 Porifera-IP-2 过 程制备的 15 个膜 的平均值	60±2	40±1.5	0.12±0.03	0.1±0.02
8	Porifera-IP-4	80	60	0.5	0.4
9	Porifera-IP-5	55	35	0.06	0.06

[0066] 所有的 FO 测试都是用 1.5M 的 NaCl 驱动溶液和作为进料溶液的纯水完成的。在装有流动池和循环泵的实验室装置中进行测试,以引发流过膜试样的低速交叉流。

[0067] 实施例 2:在膜支承物中结合了碳纳米管的复合 FO 膜的制备。

[0068] 制备过程类似于实施例 1,不同之处在于聚合物混合物中可含有 0.1-3 重量%的碳纳米管,可用或者不用其他化合物对所述碳纳米管进行官能化,以提升纳米管的溶解性及其分散稳定性。

[0069] 实施例 3:PVDF 支承膜

[0070] 可将 8-20 重量%的亲水性聚(偏二氟乙烯)(PVDF)聚合物溶于二甲基甲酰胺(DMF)和/或二甲基乙酰胺溶剂混合物中,温度为 50-70°C,不断搅拌 2-4 小时,直至形成清澈的 PVDF 聚合物溶液。

[0071] 将清澈且不含气泡的 PVDF 溶液浇铸到厚度约为 40-100 μm 的 PET/尼龙网或非机织聚合物支承物、或者透明玻璃板上,浇铸厚度为 50-150 μm。然后将浇铸膜立即浸没到维持在室温下的水沉淀浴中,以引发相分离。将支承膜留在沉淀浴中 1-5 小时以去除溶剂。之后,将其转移到异丙醇浴中,并储存在其中。润湿的膜支承物厚度约为 30-100 μm。然后根

据实施例 1 所述的过程在支承物上形成聚酰胺阻隔层。

[0072] 实施例 4 :中空纤维 FO 膜的制备。

[0073] 复合中空纤维膜的制备过程包括以下步骤：

[0074] 1) 制备包含亲水性聚合物、无机盐和溶剂的聚合物掺杂溶液，以及用于所述聚合物的含有非溶剂或者溶剂与非溶剂的混合物的孔溶液 (bore solution)。所述聚合物掺杂溶液可包含亲水性聚合物、聚合物添加剂、盐和溶剂。亲水性聚合物的例子是线型 1,3- 芳族聚酰胺(Nomex®)、1,4- 芳族聚酰胺(Kevlar®)或者丙烯酸酯改性的聚(偏二氟乙烯)。亲水性聚合物的浓度约为 3-30 重量%，优选约为 5-25 重量%。为了调节掺杂溶液的黏度并控制多孔支承膜的微结构，可以向掺杂溶液中加入添加剂。添加剂的例子是聚乙烯基吡咯烷酮。添加剂聚合物的浓度约为 0-30 重量%，优选约为 0-20 重量%。还可以向掺杂溶液中加入约为 0-10 重量%，优选约为 1-7 重量%的无机盐(例如 LiCl)。用于制造均匀掺杂溶液的溶剂是 N- 甲基-2- 吡咯烷酮(NMP)、N- 甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砷(DMSO)以及二甲基甲酰胺(DMF)。孔溶液的组成的一个例子是用于聚合物的溶剂，以及用于聚合物的溶剂和非溶剂的混合物。所述非溶剂的例子是水、醇、丙三醇及其混合物。

[0075] 2) 使用内管孔型喷丝器，通过从外管中挤出掺杂溶液并从喷丝器管的孔中挤出孔溶液来旋转中空纤维，然后将初始中空纤维引入水浴中。

[0076] 3) 根据实施例 1 的一般过程形成阻隔聚酰胺层。可以通过压缩空气、重力流或者机械挤压从支承膜的表面去除过量的水溶液。

[0077] 实施例 5 :在膜表面上形成耐污染涂层的过程。

[0078] 在本实施例中使用以下材料来制备耐污染性涂层：

[0079] 1) 聚合物 A :聚醚胺(商品名 JEFFAMINE)(由分子量在约 1000-5000 道尔顿之间的聚乙二醇(PEG)组成的 JEFFAMINE 单胺、JEFFAMINE 二胺、JEFFAMINE 三胺，。JEFFAMINE 单胺购自美国亨斯曼公司(Huntsman Corporation, USA)。

[0080] 2) 聚合物 B :甲氧基 PEG 胺(甲氧基 PEG 胺,PEG 分子量在 500-5000 之间的 PEG 二胺购自美国键凯科技有限公司(JenKem Technology Corporation Limited, USA)。

[0081] 3) 聚合物 C :聚(环辛烯-接枝-磷酸基胆碱)，从美国马萨诸塞州阿默斯特市马萨诸塞大学聚合物科学系(Polymer Sci Dept, University of Massachusetts, Amherst, MA, USA)的托德·埃默里克(Todd Emrick)处得到。

[0082] 将 1-20mg/mL 的聚合物 A、B 或 C 溶于 10-50mM 的 Tris-HCL 缓冲溶液中(pH 范围 8-10)。向该溶液加入 1-4mg/mL 的多巴胺之后，将它倒在与框附着的 FO 膜上，并且将框摇动 5-30 分钟以实现聚合物的均匀涂覆。在该过程的一个变形中，可以在温和搅拌下，将正向渗透 TFC 膜浸泡在聚合物-多巴胺溶液中 5-30 分钟。后一过程产生了在两侧都涂覆了耐污染聚合物的 FO 膜。首先用过量的水清洗膜，然后将膜浸泡在异丙醇中 1-4 小时，由此去除过量且未反应的组分。

[0083] 为了评估 FO 膜的不可逆耐污染性，使膜与聚合物污物溶液接触 3 小时。在使用 1.5NaCl 驱动溶液和去离子水进料溶液的正向渗透测试中评估膜在该接触之前与之后的性能(表 2)。

[0084] 表 2 :耐污染涂层性能。

[0085]

膜	接触污物之前		接触污物之后		由于不可逆污染导致的通量下降
	通 量 (LMH)	反向盐通量 (g/L)	通量	反向盐通量	
聚合物 A 改性的 Porifera	32.5-35.4	0.12-0.16	31.5-28.3	0.17-0.3	3-25 %
未改性的 Porifera	33.4-38.4	0.15-0.25	13.5-9.7	0.3-0.6	>60 %
HTI	12.2-13.2	0.3-0.4	4.7-6.1	0.7-0.9	>55 %

[0086] 实施例 6 :基于 F0 膜的饮料袋和水化袋的制备。

[0087] 本实施例描述了饮料袋的制备和使用,所述饮料袋可用于在野外快速产生可携带的营养饮料。所述饮料袋含有包含电解质与营养化学品(例如糖)的密封高渗透压驱动溶液。含有由本文所述方法制备的膜所制造的窗口的此类饮料袋的一个优势是,能够实现袋子的快速填充(对于一般个人尺寸的饮料体积,其填充时间小于 30 分钟)。还可以将所述饮料袋制备并包装成模仿常规饮料或运动饮料的外形因素,从而更吸引消费者销售。

[0088] 可以通过热熔密封或胶密封或者超声焊来制备此类 F0 袋。两个 F0 膜或者具有透明塑料膜的一个 F0 膜与保护性聚酯或聚酰胺网、织品或非机织织品堆叠。使用热熔设备在该堆叠件的边缘处进行压力密封。加热设备的温度约为 300-500° C,优选为 350-420° C。加热时间约为 1-50 秒,优选约为 3-20 秒。在对最后一条边缘进行密封之前,将糖与其他营养化学品的粉末形式混合物放入袋中。所述粉末混合物可用高浓度糖浆溶液代替。

[0089] 为了制备用胶密封的袋子,将胶置于 F0 膜的三条边缘,然后将另一块 F0 膜片或者透明塑料膜放在膜的顶上。对胶区域加压以确保紧密和均匀的密封,在温度为室温至 100° C 的烘箱中固化 1-3 小时。使用与热熔密封中所述相类似的过程在最终密封前将粉末或液体形式的营养化学品放入袋中。

[0090] 还可以在袋边缘粘贴闭孔泡沫带或者其他材料带以提升其漂浮性质并将袋子维持在适当的朝向,以确保完全利用膜区域。表 3 对比了使用 Porifera F0 膜的袋子的性能与使用由水化技术创新公司(HTI)制造的市售 F0 膜的袋子的性能。

[0091] 表 3 :根据本发明实施方式的膜袋子与市售 F0 膜袋子的 F0 性能对比。

[0092]

		Porifera FO 膜袋子	HTI FO 膜袋子 (HydroPack™)
膜面积		10.0 X 16.5 cm ²	10.5 X 16.5 cm ²
粉末		30g 电解质和营养物粉末	30g 电解质和营养物粉末
水		自来水	自来水
水温		21 °C	21 °C
水吸收	在水中浸没 10 分钟	38.7 g	10.7 g
	在水中浸没 20 分钟	75.1 g	19.0 g

[0093]

	在水中浸没 30 分钟	110.8 g	27.1 g
	在水中浸没 40 分钟	134.7 g	33.6 g

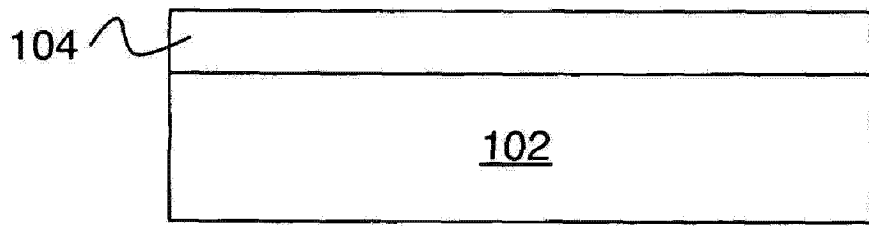


图 1a

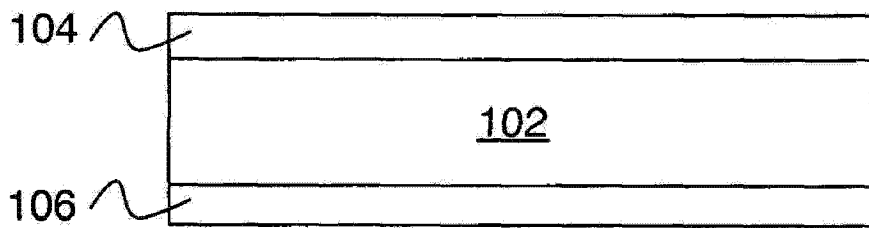


图 1b

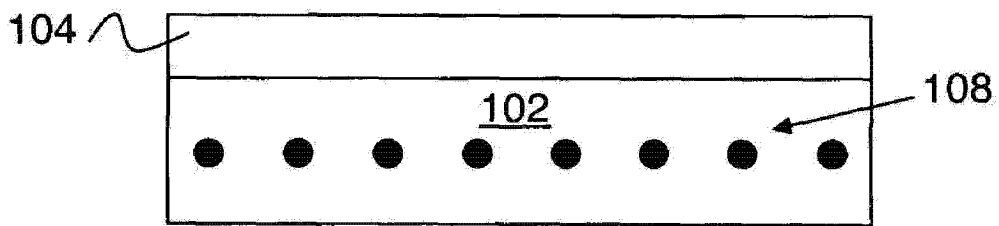


图 1c

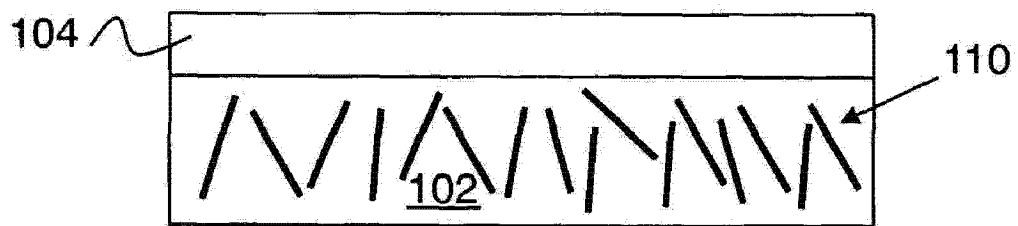


图 1d

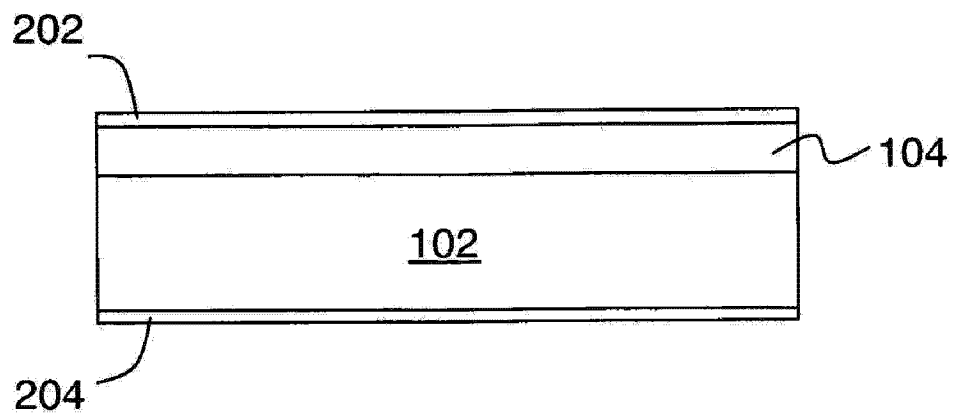


图 2a

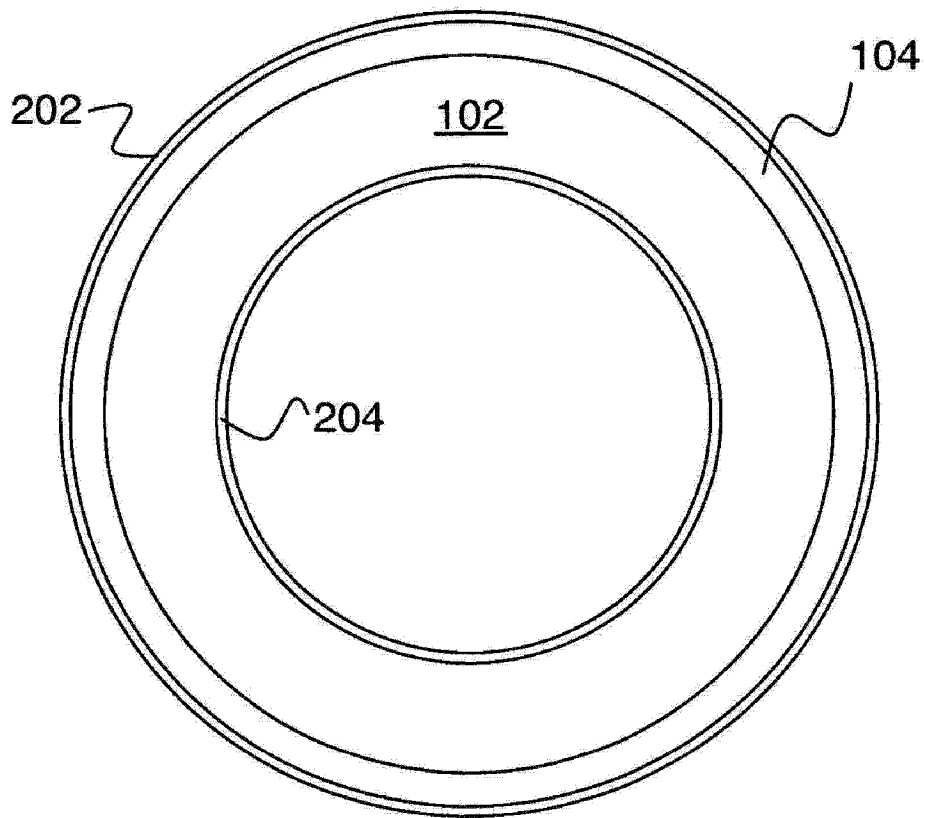


图 2b

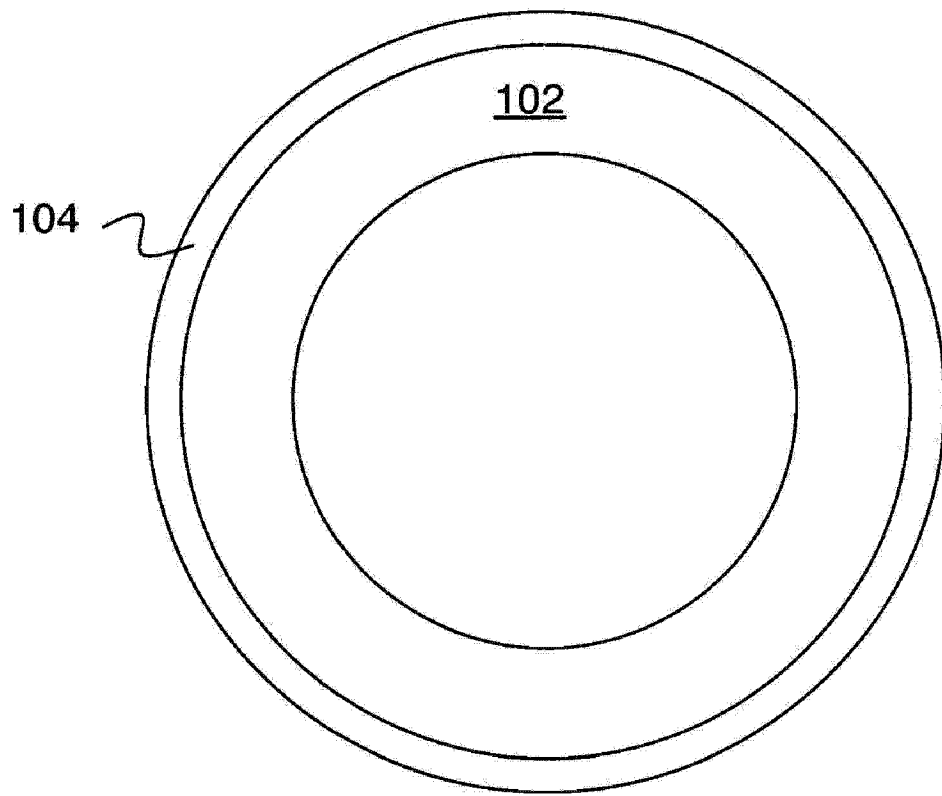


图 3a

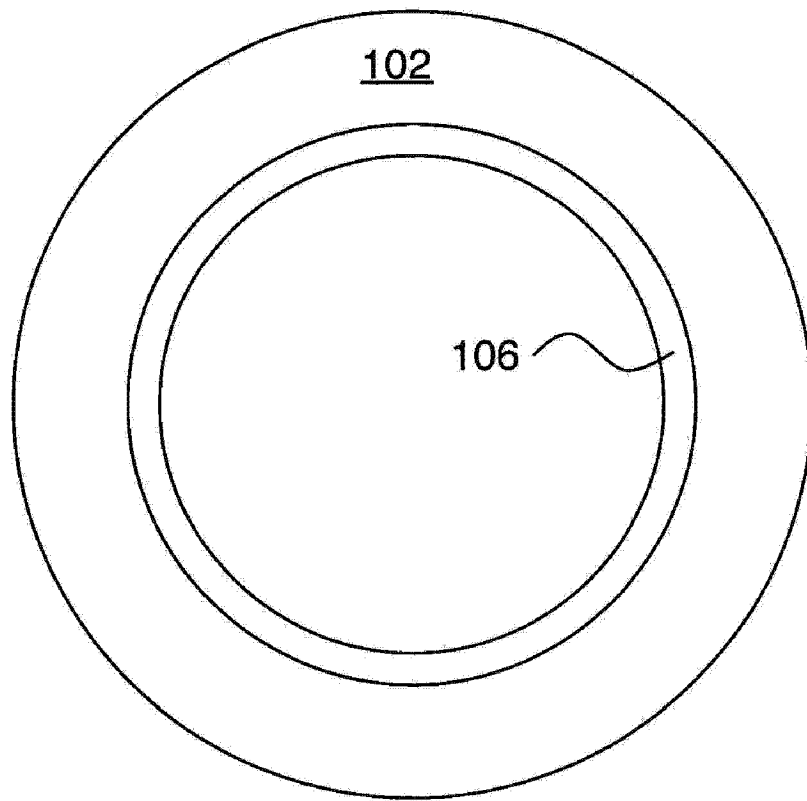


图 3b

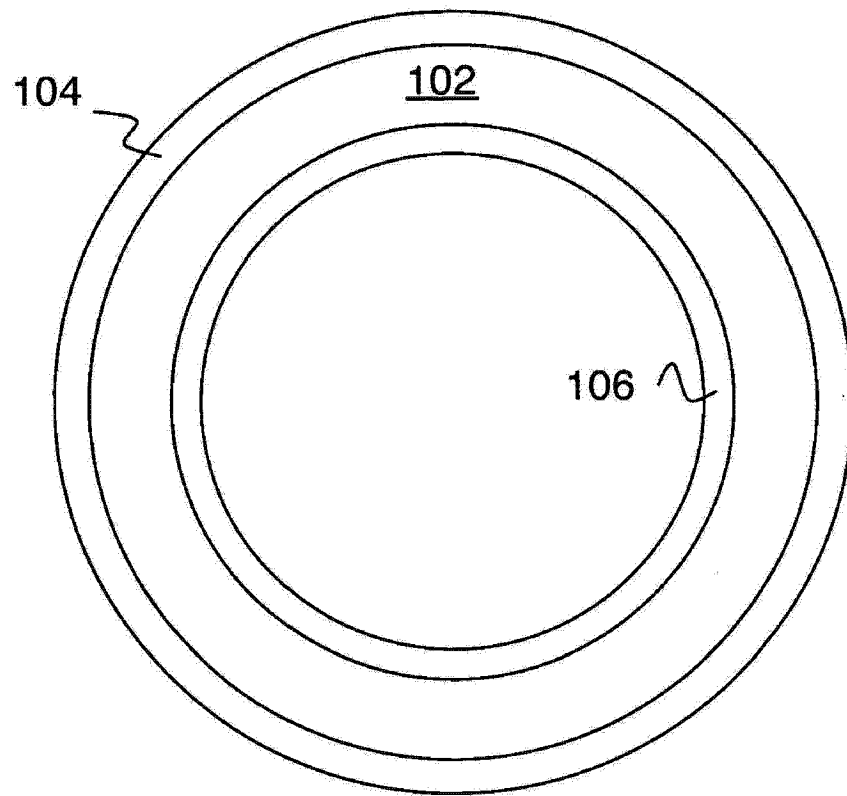


图 3c

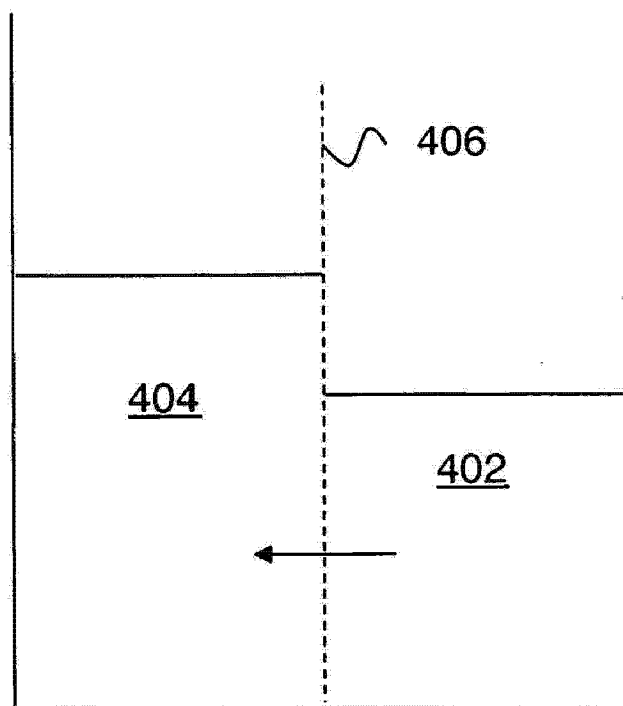


图 4a

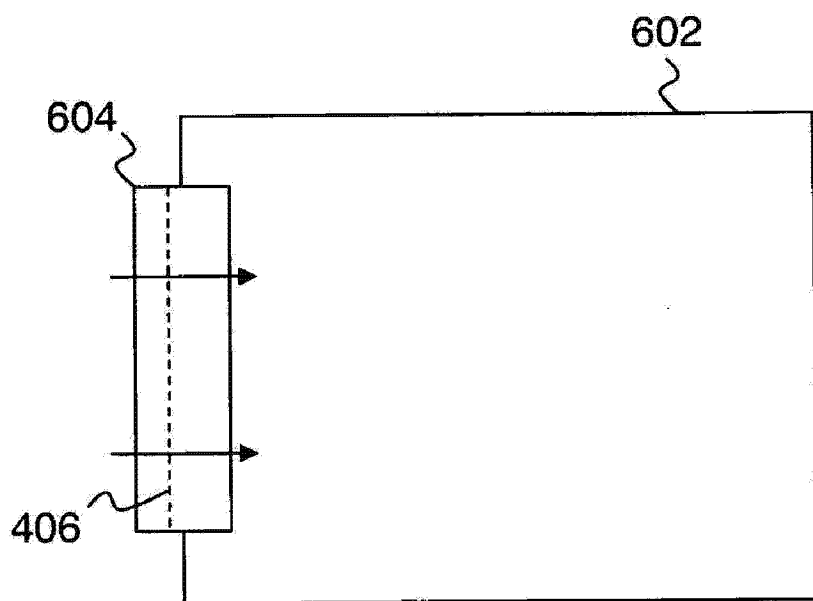


图 6

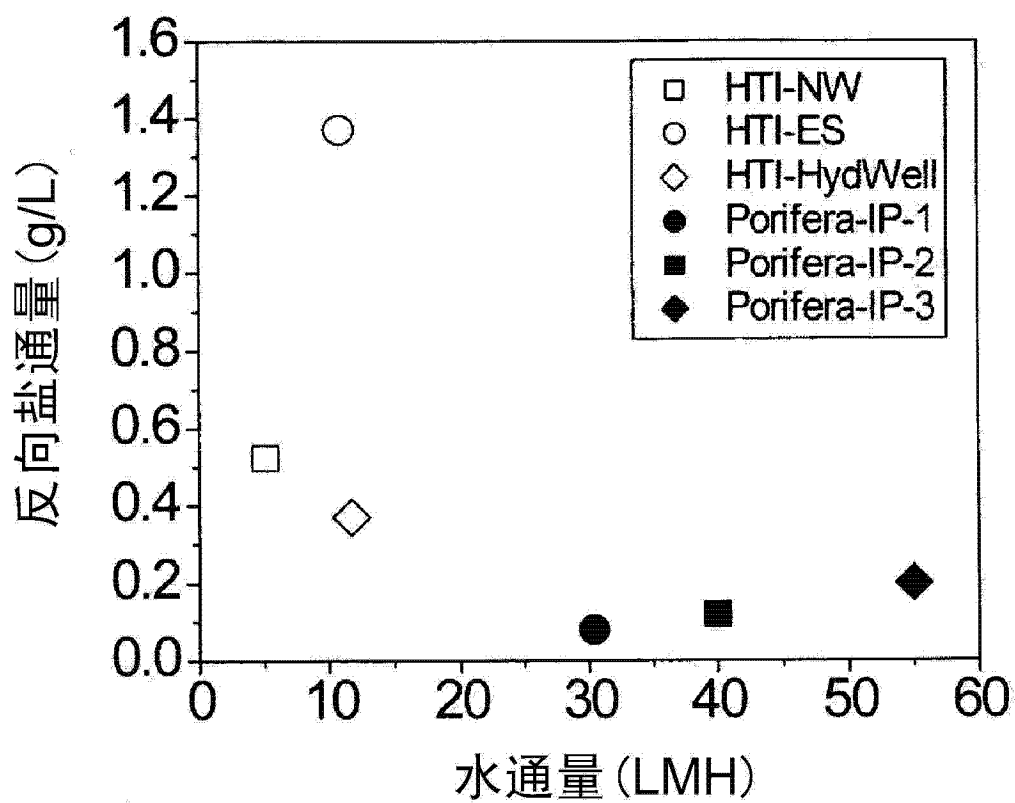


图 7