



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113195082 A

(43) 申请公布日 2021.07.30

(21) 申请号 201980084473.5

(22) 申请日 2019.12.18

(30) 优先权数据

18214560.7 2018.12.20 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.06.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/085902 2019.12.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/127454 EN 2020.06.25

(71) 申请人 索尔维特殊聚合物美国有限责任公司

地址 美国乔治亚州

(72) 发明人 E·迪尼科洛

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

代理人 邵红 邵长准

(51) Int.Cl.

*B01D 67/00* (2006.01)

*B01D 69/02* (2006.01)

*B01D 69/08* (2006.01)

*C08L 65/02* (2006.01)

*B01D 61/02* (2006.01)

*B01D 69/12* (2006.01)

*B01D 71/72* (2006.01)

权利要求书3页 说明书17页

(54) 发明名称

用于高压过滤的多孔膜

(57) 摘要

本发明涉及一种适用于高压过滤方法的多孔膜。

1. 一种用于净化含有至少一种污染物的流体的方法,所述方法包括以下步骤:

(i) 提供含有至少一种污染物的流体;

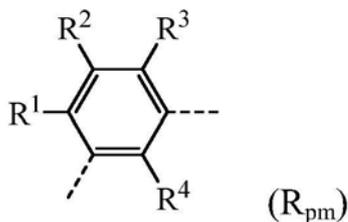
(ii) 提供膜[膜(PP)],所述膜包括至少一个多孔层[层(PP)],所述多孔层包含至少一种聚苯聚合物[聚合物(PP)];

(iii) 通过向所述含有至少一种污染物的流体施加高于1巴的压力,使所述流体与所述膜(PP)接触;以及

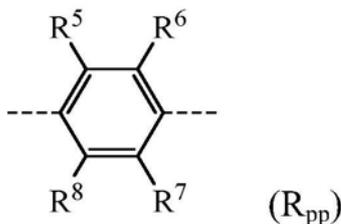
(iv) 回收不含所述至少一种污染物的流体。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述膜(PP)包括所述层(PP)作为唯一层或所述膜(PP)是多层膜。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述聚合物(PP)包含至少约10摩尔百分比(每100摩尔的聚合物(PP))的由下式表示的重复单元( $R_{pm}$ ):



以及至少约10摩尔百分比的由下式表示的重复单元( $R_{pp}$ ):



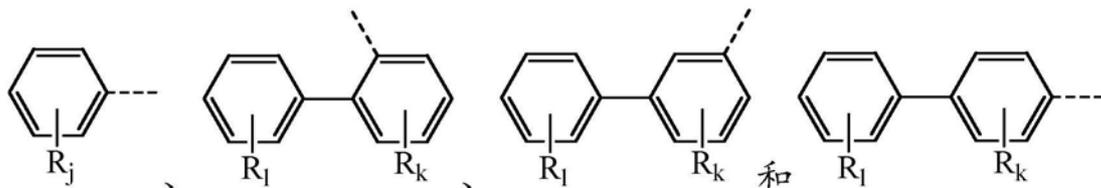
其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 各自独立地选自下组,该组由以下各项组成:氢、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷基酮、芳基酮、氟烷基、氟芳基、溴烷基、溴芳基、氯烷基、氯芳基、烷基砜、芳基砜、烷基酰胺、芳基酰胺、烷基酯、芳基酯、氟、氯以及溴。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的一个或多个独立地由式Ar-T表示:

其中

Ar由选自以下式的组的式表示:



其中

$R_j$ 、 $R_k$ 和 $R_l$ 各自独立地选自下组,该组由以下各项组成:氢、卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵,

其中j和l,彼此相同或不同,独立地是0、1、2、3、4或5,并且,

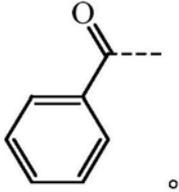
k,与j或l相同或不同,独立地是0、1、2、3或4;

T选自下组,该组由以下各项组成: $-\text{CH}_2-$ ;  $-\text{O}-$ ;  $-\text{SO}_2-$ ;  $-\text{S}-$ ;  $-\text{C}(\text{O})-$ ;  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ;  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ;  $-\text{C}(=\text{CCl}_2)-$ ;  $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})-$ ;  $-\text{N}=\text{N}-$ ;  $-\text{R}^a\text{C}=\text{CR}^b-$ ,

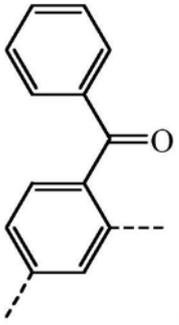
其中

$\text{R}^a$ 和 $\text{R}^b$ 各自彼此独立地是氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -烷氧基、或 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ -芳基;  $-(\text{CH}_2)_n-$ 和 $-(\text{CF}_2)_n-$ ,其中n是从1至6的整数;具有从1至6个碳原子的直链或支链的脂肪族二价基团。

5.根据权利要求4所述的方法,其中, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 中的一个或多个由下式表示:



6.根据权利要求3所述的方法,其中,所述重复单元( $\text{R}_{\text{pm}}$ )由下式表示:

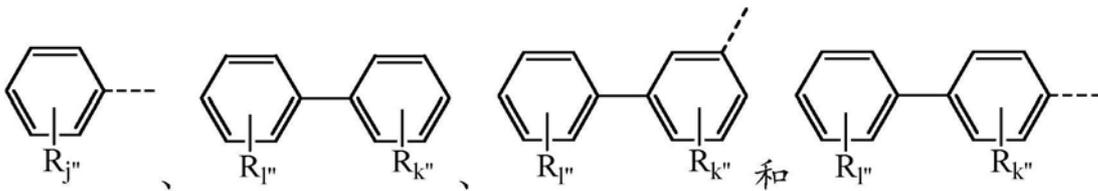


7.根据权利要求3至6中任一项所述的方法,其中,所述聚合物(PP)包含至少约30摩尔百分比、优选地至少约40摩尔百分比的重复单元( $\text{R}_{\text{pm}}$ )。

8.根据权利要求3所述的方法,其中, $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^8$ 中的一个或多个独立地由式 $\text{Ar}''-\text{T}''$ 表示:

其中

$\text{Ar}''$ 由选自以下式的组的式表示:



其中

$\text{R}_j''$ 、 $\text{R}_k''$ 和 $\text{R}_l''$ 各自独立地选自下组,该组由以下各项组成:氢、卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵;

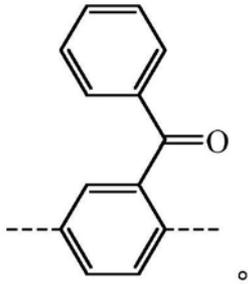
$j''$ 和 $l''$ ,彼此相同或不同,独立地是0、1、2、3、4或5,并且,

$k''$ ,与 $j''$ 或 $l''$ 相同或不同,独立地是0、1、2、3或4;

$\text{T}''$ 选自下组,该组由以下各项组成: $-\text{CH}_2-$ ;  $-\text{O}-$ ;  $-\text{SO}_2-$ ;  $-\text{S}-$ ;  $-\text{C}(\text{O})-$ ;  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ;  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ;  $-\text{C}(=\text{CCl}_2)-$ ;  $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})-$ ;  $-\text{N}=\text{N}-$ ;  $-\text{R}^a\text{C}=\text{CR}^b-$ ,

其中 $R^a$ 和 $R^b$ 各自彼此独立地是氢、 $C_1-C_{12}$ -烷基、 $C_1-C_{12}$ -烷氧基、或 $C_6-C_{18}$ -芳基； $-(CH_2)_n-$ 和 $-(CF_2)_n-$ ，其中 $n$ 是从1至6的整数；具有从1至6个碳原子的直链或支链的脂肪族二价基团。

9. 根据权利要求3所述的方法，其中，所述重复单元( $R_{pp}$ )由下式表示：



10. 根据权利要求3至9中任一项所述的方法，其中，所述聚合物(PP)包含至少约40摩尔百分比的重复单元( $R_{pp}$ )。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中，所述方法用于净化非饮用水，所述流体是咸水或半咸水，所述污染物是溶解到所述流体中的盐内含物，并且所述膜(PP)是多层膜，其包括(I)基材层、(II)由芳香族聚酰胺组成的外层以及(III)如权利要求1所定义层(PP)，所述层(PP)插在所述基材层与所述外层之间。

12. 根据权利要求1至10中任一项所述的方法，其中，所述含有至少一种污染物的流体是液相或气相。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中，所述膜(PP)由液体组合物[组合物( $C^L$ )]或固体组合物[组合物( $C^S$ )]获得，所述液体组合物包含基于所述组合物( $C^L$ )的总重量从7至小于60wt.%的量的所述聚合物(PP)，所述固体组合物包含基于所述组合物( $C^S$ )的总重量从1至85wt.%的量的所述聚合物(PP)。

14. 一种膜[膜(PP\*)]，所述膜包括至少一个多孔层[层(PP\*)]，所述多孔层由组合物[组合物( $C^*$ )]获得，所述组合物包含至少一种聚苯聚合物[聚合物(PP)]和至少一种溶剂[介质(L)]，

其中所述聚合物(PP)的量为基于所述组合物( $C^*$ )的重量从7wt.%至小于60wt.%、更优选地从8至55wt.%、并且甚至更优选地从10至50wt.%。

15. 根据权利要求14所述的膜，所述膜的特征在于至少201MPa的拉伸模量(根据ASTM D638类型V测量的)；和/或至少0.55的重量孔隙率(根据Appendix of Desalination[脱盐附录], 72, 1989, 249-262中所述的程序在异丙醇中测量的)。

## 用于高压过滤的多孔膜

### 相关申请的交叉引用

[0001] 本申请要求于2018年12月20日提交的欧洲专利申请号18214560.7的优先权,出于所有目的将此申请的全部内容通过援引方式并入本文。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种适用于高压过滤方法的多孔膜。

### 背景技术

[0003] 多孔膜是离散的、薄的界面,该界面减缓了与它们接触的化学物质的渗透。多孔膜的关键特性是其控制化学物质穿过膜本身的渗透速率的能力。这种特征被利用在许多不同应用像分离应用(水和气体)或药物递送应用中。

[0004] 芳香族聚合物(如聚砜和聚醚砜)、部分氟化的聚合物(诸如聚偏二氟乙烯)和聚酰胺由于其良好的机械强度和热稳定性被广泛用于微滤膜和超滤膜的制备中。

[0005] 适合用作微滤和超滤的聚合物膜典型地在“筛”机制下控制渗透,因为液体或气体的通过主要受对流通量的支配。这类聚合物膜主要通过相转化法制得,这些方法可以产生具有非常大分数的空隙(孔隙率)的物品。

[0006] 将含有聚合物、合适的溶剂和/或共溶剂以及任选地一种或多种添加剂的均匀聚合物溶液(又称为“原液溶液”)典型地通过流延加工成薄膜,并且然后通过所谓的非溶剂诱导相分离(NIPS)方法通过使其与非溶剂介质接触而使其沉淀。非溶剂介质通常是水或水和表面活性剂、醇和/或溶剂本身的混合物。

[0007] 还可以通过所谓的热诱导相分离(TIPS)方法通过降低聚合物溶液的温度来获得沉淀。

[0008] 可替代地,沉淀可以通过所谓的蒸气诱导相分离(VIPS)方法通过使经由流延加工的薄膜与非常高的水蒸气含量的空气接触来诱导。

[0009] 尽管如此,沉淀可以通过所谓的蒸发诱导相分离(EIPS)方法通过从经由流延加工的薄膜蒸发溶剂来诱导。典型地,在该方法中以与水(所谓的“非溶剂”)混合使用具有低沸点的有机溶剂(诸如THF、丙酮、MEK等)。首先将聚合物溶液挤出并且然后由于挥发溶剂的蒸发和非溶剂的富集而沉淀。

[0010] 以上方法可以组合和/或按顺序使用以提供具有特定形态和性能的膜。例如,可以将EIPS方法与VIPS方法和NIPS方法组合以便完成凝固过程。

[0011] 当使用聚氨酯聚合物来制造多孔膜时,EIPS方法被称为“热凝固方法”。在这种情况下,用预聚物来制备原液溶液,并且随着膜形成,用热后处理将其稳定化以便固定多孔结构并且交联预聚物。

[0012] 另外,在加热下拉伸(在凝固方法期间或之后)是本领域已知的增加孔隙率和孔尺寸的方式。

[0013] 多孔膜(尤其是呈薄膜复合材料(TFC)形式的多孔膜)用于分离反渗透或超滤方法

中的液体或气体的用途是众所周知的。

[0014] 反渗透已经在咸水净化领域引起了相当大的关注。在该方法中,可以将高压咸水置于与半透膜(典型地由聚酰胺层制得)接触,该半透膜是水可渗透的但是盐相对不可渗透的。因而使浓盐水与相对纯净的水分离;然后可以将相对纯净的水用于个人使用,诸如饮用、烹饪等,而盐水可以被丢弃。

[0015] 另外,TFC膜还可以用于不同气体的分离。利用膜来分离气体混合物是通过使气体进料流穿过膜的表面实现的。因为相对于流出物流,进料流在升高的压力下,混合物的渗透性较高的组分比渗透性较低的组分以更快的速率穿过膜。因此,穿过膜的渗透物流富含渗透性较高的组分,而相反地,残余物流富含进料的渗透性较低的组分。

[0016] 反渗透方法的效率在很大程度上取决于膜的性质以及由若干种聚合物制成的许多类型的膜,并且现有技术中已经描述了这些膜的制备方法,例如在US 4039440(美国内政部)、US 8177978(NANO H20公司)和US 5250185(德士古公司(TEXACO INC.))中。

[0017] 然而,本申请人注意到,当经受高的操作压力时,本领域已知的膜倾向于经受压实,然后这在一段时间后会致渗透物生产率降低。膜的压实是由于在压力下相对脆弱的多孔结构的坍塌。此外,不可避免的外表面污染使得增大了所需的进料压力。外部污染和多孔结构的坍塌通过减少空隙体积并且增大水阻力不可避免地导致膜的大孔隙结构的改变。

[0018] 可以制造反渗透膜,其包括在多孔支撑膜中的纳米颗粒以释放可溶金属离子用于界面聚合方法和/或也许通过在反渗透期间抵抗支撑膜的压实来改善通量流量下降。对用于制造反渗透膜的纳米复合材料技术进行了评估和讨论,例如由PENDERGAST, Mary Theresa M.等人Using nanocomposite materials technology to understand and control reverse osmosis membrane compaction[利用纳米复合材料技术了解和控制反渗透膜的压实].Desalination[脱盐].2010,第261卷,第255-263页。

[0019] 然而,所述纳米颗粒的使用并不理想,因为一方面,它们通过改变原液溶液的粘度干扰相转化方法和凝固方法,使得凝固后,膜没有示出均匀的颗粒分布。另外,另一方面,存在浸出的风险,这从毒理学特征方面的监管角度引起了深切关注。

[0020] 本领域已经广泛披露了由包含芳香族聚合物的组合物来制造膜和过滤器。例如,EP 1858977 B(索尔维先进聚合物公司(SOLVAY ADVANCED POLYMERS LLC))广泛披露了一种包含聚苯和/或聚(芳醚砜)的共混物组合物,该共混物组合物用于制备制品,尤其诸如膜和过滤器。

[0021] 本领域已经披露了包含亚苯基重复单元的聚合物用于制造离子交换膜(其实际上是无孔薄膜)的用途。例如,US 7868124(原子能委员会(COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE))披露了包含亚苯基单元(其中至少一个带有被全氟基团或链取代的亚苯基侧基,该全氟基团或链本身带有-SO<sub>3</sub>H、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>或-COOH基团)的聚合物及其制造燃料电池膜的用途。此外,US 7888397(桑迪亚公司(SANDIA CORPORATION))披露了基于聚苯的阴离子交换膜。US 7906608(日本合成橡胶公司(JSR CORPORATION))披露了含氮的芳香族化合物,该化合物能够制造具有质子传导性的聚合物。所述聚合物可用于制造质子传导薄膜。

[0022] 然而,根据本申请人的知识,本领域从未披露过使用由聚苯聚合物制得的膜用于高压过滤。

[0023] WO 2008/116837(索尔维先进聚合物公司)披露了用选自不同芳香族聚合物的聚

合物材料制得的纤维。优选的用于制造纤维的方法是其中起始聚合物处于熔融状态的那些。然后将所述纤维并入织物中,诸如用于纺织工业和航空航天、汽车、医疗、军事、安全、化学、制药和冶金工业。可以将织物并入过滤器组件中,其可用于工厂,诸如发电厂和水泥厂。此专利申请并未提供如上所述的纤维或织物的实例。此外,此专利申请描述了过滤器而非膜,已知它们具有不同的物理特性,尤其是在孔尺寸大小方面。

[0024] WO 2018/065526 (美国索尔维特种聚合物有限责任公司(Solvay Specialty Polymers USA, LLC))披露了一种用于制备多孔制品、尤其是微孔膜或中空纤维的聚合物组合物,以及一种方法,该方法是由至少一种半晶质或无定形聚合物与添加剂的共混物。

[0025] Q. Shi等人在“Poly(p-phenylene terephthalamide) embedded in a polysulfone as the substrate for improving compaction resistance and adhesion of a thin film composite polyamide membrane [在聚砜中嵌入聚(对苯二甲酰对苯二胺)作为基材用于改善薄膜复合材料聚酰胺膜的抗压实性和附着力]”J. Mater. Chem. A [材料化学杂志A], 2017, 5, 13610-13624中披露了一种用于改善薄膜复合材料(TFC)膜的抗压实性和聚酰胺表层对基材的附着力的方法,该方法基于经由相转化阶段在膜流延之前对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)在聚砜(PSf)溶液中的原位聚合,从而形成嵌入了PPTA的PSf基材。简而言之,此文章披露了用于将PPTA键合到PSf的反应,而非两种组分的物理共混。

## 发明内容

[0026] 因此,本申请人面临的问题是提供一种膜,该膜当在高压过滤方法中使用不会经受压实。

[0027] 本申请人还面临的问题是提供一种具有出色的机械特性的膜,使得能够制造具有薄厚度的膜。

[0028] 此外,本申请人面临的问题是在起始原液组合物中不使用矿物填料或其他添加剂的情况下,提供一种示出以上提及的特性的膜。

[0029] 出人意料地,本申请人发现包括至少一个多孔层的膜适用于高压过滤方法,该多孔层由包含至少一种聚苯聚合物的组合物获得。

[0030] 本申请人出人意料地发现,根据本发明的膜能够抗高压,而不示出压实或通量下降。

[0031] 因此,在第一方面,本发明涉及一种用于净化含有至少一种污染物的流体的方法,所述方法包括以下步骤:

(i) 提供含有至少一种污染物的流体;

(ii) 提供膜[膜(PP)],所述膜包括至少一个多孔层[层(PP)],所述多孔层包含至少一种聚苯聚合物[聚合物(PP)];

(iii) 通过向所述含有至少一种污染物的流体施加高于1巴的压力,使所述流体与所述膜(PP)接触;以及

(iv) 回收不含所述至少一种污染物的流体。

[0032] 此外,本申请人发现,即使在制造厚度为约10微米的膜时,根据本发明的膜(PP)具有出色的机械特性。

[0033] 此外,本申请人发现,根据本发明的膜(PP)对强碱环境具有出色的耐受性,并且因

此提供优于由包含氟化聚合物(诸如聚偏二氟乙烯(PVDF))的组合物制成的膜(当被用于强碱环境时,该膜的聚合结构改变直至其断裂)的优势。

[0034] 有利地,所述膜是由包含至少一种聚合物(PP)以及至少一种溶剂[介质(L)]的组合物[组合物(C)]制备的。

[0035] 因此,在另一方面,本发明涉及一种膜[膜(PP\*)],所述膜包括至少一个多孔层[层(PP\*)],所述多孔层包含至少一种聚苯聚合物[聚合物(PP)]。

[0036] 有利地,所述聚合物(PP)是唯一的聚合物,即其被单独使用,而不添加另外的聚合物。

[0037] 有利地,所述膜(PP\*)是由包含至少一种聚苯聚合物[聚合物(PP)]以及至少一种溶剂[介质(L)]的组合物[组合物(C\*)]制备的,

其中所述聚合物(PP)的量为基于所述组合物(C\*)的重量从7wt.%至小于60wt.%、更优选地从8至55wt.%、并且甚至更优选地从10至50wt.%。

[0038] 实际上,本申请人发现,当所述组合物(C\*)包含基于所述组合物(C\*)的重量低于7wt.%的量的所述聚合物(PP)时,所获得的多孔层太脆而无法进行后续操作,并且因此由其获得的膜不具有足够的机械强度以至于技术人员无法处理,并且更不用说承受高压。

[0039] 此外,本申请人发现,当所述组合物(C\*)包含基于所述组合物(C\*)的重量60wt.%或更多的量的所述聚合物(PP)时,聚合物(PP)不溶解并且因此不可能制造出膜。

[0040] 另外,根据本发明的膜(PP\*)的特征在于至少201MPa、更优选地从201至400MPa的拉伸模量(根据ASTM D638类型V测量的);和/或至少0.55、更优选地至少0.65并且优选地最高达0.83的重量孔隙率(根据Appendix of Desalination[脱盐附录],72,1989,249-262中所述的程序在异丙醇中测量的)。根据优选实施例,膜(PP\*)具有至少201MPa的拉伸模量以及大于0.65的重量孔隙率。

[0041] 另外,本申请人发现,为了承受高于1巴的工作压力,根据本发明的膜(PP\*)必须具有机械特性的组合,用以下来表示:如以上定义的拉伸模量与重量孔隙率(如以上定义)之间的比值为至少243MPa并且优选地最高达365MPa。

## 具体实施方式

[0042] 为了本说明书的目的:

-在标识化合物、化学式或式的部分的符号或数字之前和之后的圆括号的使用具有仅仅使那些符号或数字与文本的其余部分更好区别目的,并且因此所述圆括号还可以被省略;

-术语“膜”旨在表示离散的、通常薄的界面,该界面减缓了与它接触的化学物质的渗透,所述膜含有有限大小的孔;

-术语“重量孔隙率”旨在表示空隙相对于多孔膜的总体积的分数;

-术语“溶剂”在此是以其通常的含义使用的,即,它表示能够溶解另一种物质(溶质)以形成在分子水平上均匀分散的混合物的物质。在聚合物溶质的情况下,惯例是指在所得的混合物是透明的并且在该体系中没有可见的相分离时聚合物在溶剂中的溶液。发生相分离的点,通常称为“浊点”,被认为是由于形成聚合物聚集体溶液变得浑浊或混浊的那个点。

[0043] 含有遍及其厚度均匀分布的孔的膜通常被称为对称(或各向同性)膜;含有遍及其厚度非均匀分布的孔的膜通常被称为不对称(或各向异性)膜。

[0044] 所述膜(PP)可以是对称膜或不对称膜。

[0045] 不对称多孔膜(PP)典型地包括含有孔的外层,这些孔的平均孔径比一个或多个内层中的孔的平均孔径小。

[0046] 膜(PP)优选地具有至少 $0.001\mu\text{m}$ 、更优选地至少 $0.005\mu\text{m}$ 、并且甚至更优选地至少 $0.01\mu\text{m}$ 的平均孔径。膜(PP)优选地具有至多 $50\mu\text{m}$ 、更优选地至多 $20\mu\text{m}$ 、并且甚至更优选地至多 $15\mu\text{m}$ 的平均孔径。

[0047] 用于测定本发明的多孔膜中平均孔径的适合的技术描述于例如由PORTER, Mark C.编辑的Handbook of Industrial Membrane Technology[工业膜技术手册].Noyes出版社,1990,第70-78页。平均孔径优选地通过扫描电子显微镜(SEM)测定。

[0048] 膜(PP)典型地具有基于该膜的总体积按体积计包括在5%与90%之间、优选地在10%与85%之间、更优选地在30%与90%之间的重量孔隙率。

[0049] 用于测定膜(PP)中的重量孔隙率的适合的技术描述于例如SMOLDERS, K., 等人的Terminology for membrane distillation[膜蒸馏术语].Desalination[脱盐].1989,第72卷,第249-262页。

[0050] 膜(PP)可以是包括所述层(PP)作为唯一层的自支撑多孔膜或是多层膜,优选地包括支撑在基材上的所述层(PP)。

[0051] 所述层(PP)可以部分或完全贯穿所述基材层。

[0052] 多层膜典型地是通过用所述层(PP)涂覆所述基材或者通过用如以上定义的所述组合物(C)浸渍或浸泡所述基材而获得的。

[0053] 基材的性质是不受特别限制的。基材总体上由对多孔膜的选择性具有最小影响的材料组成。基材层优选地由非织造材料、玻璃纤维和/或聚合物材料(例如像聚丙烯、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯)组成。

[0054] 除基材之外,膜(PP)可以包括附加层,该附加层优选地是具有芳香族聚酰胺的涂层。

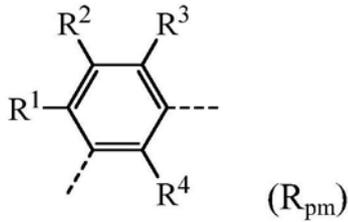
[0055] 取决于膜的最终预期用途,当要求平坦膜时,膜(PP)可以是平坦的,或者当要求管状的或中空纤维膜时,其在形状上是管状的。

[0056] 在要求高通量时,平坦膜通常是优选的,而在其中要求具有高表面积紧凑型模块的应用中,中空纤维膜是特别有利的。

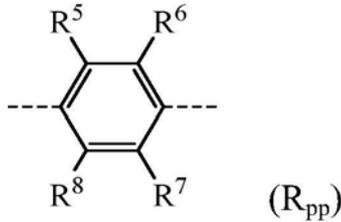
[0057] 平坦膜优选地具有包括在 $10\mu\text{m}$ 与 $200\mu\text{m}$ 之间、更优选地在 $15\mu\text{m}$ 与 $150\mu\text{m}$ 之间的厚度。

[0058] 管状膜典型地具有大于 $3\text{mm}$ 的外径。具有包括在 $0.5\text{mm}$ 与 $3\text{mm}$ 之间的外径的管状膜典型地被称为中空纤维膜。具有小于 $0.5\text{mm}$ 的直径的管状膜典型地被称为毛细管膜。

[0059] 聚合物(PP)优选地包含至少约10摩尔百分比(每100摩尔的聚合物(PP))、更优选地至少12摩尔百分比并且甚至更优选地至少15摩尔百分比的由下式表示的重复单元( $R_{\text{pm}}$ ):



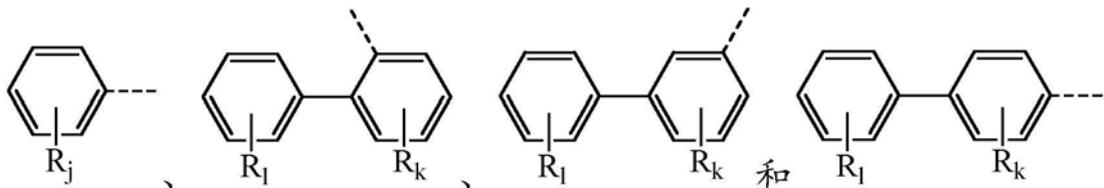
以及至少约10摩尔百分比的由下式表示的重复单元 (R<sub>pp</sub>) :



其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>和R<sup>8</sup>各自独立地选自下组,该组由以下各项组成:氢、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷基酮、芳基酮、氟烷基、氟芳基、溴烷基、溴芳基、氯烷基、氯芳基、烷基砜、芳基砜、烷基酰胺、芳基酰胺、烷基酯、芳基酯、氟、氯以及溴。

[0060] 优选地, R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>中的一个或多个独立地由式Ar-T-表示,其中Ar由选自以下式的组的式表示:



其中

R<sub>j</sub>、R<sub>k</sub>和R<sub>l</sub>各自独立地选自下组,该组由以下各项组成:氢、卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵,

其中j和l,彼此相同或不同,独立地是0、1、2、3、4或5,并且,

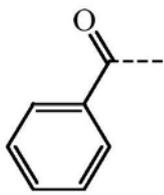
k,与j或l相同或不同,独立地是0、1、2、3或4;

T选自下组,该组由以下各项组成: -CH<sub>2</sub>-; -O-; -SO<sub>2</sub>-; -S-; -C(O)-; -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-; -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-; -C(=CCl<sub>2</sub>)-; -C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)-; -N=N-; -R<sup>a</sup>C=CR<sup>b</sup>-,

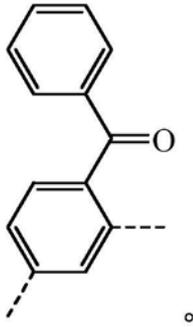
其中

R<sup>a</sup>和R<sup>b</sup>各自彼此独立地是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基、或C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-芳基; -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-和-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-,其中n是从1至6的整数;具有从1至6个碳原子的直链或支链的脂肪族二价基团。

[0061] 在一些实施例中, R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>中的一个或多个由下式表示:



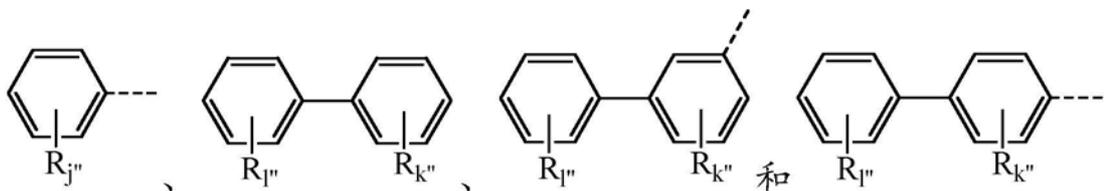
[0062] 在一些实施例中,重复单元 (R<sub>pm</sub>) 由下式表示:



[0063] 在一些实施例中, 聚合物 (PP) 包含至少约30摩尔百分比、优选地至少约40摩尔百分比的重复单元 ( $R_{pm}$ )。

[0064] 在一些实施例中,  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  中的一个或多个独立地由式  $Ar''-T''$  表示, 其中

$Ar''$  由选自以下式的组的式表示:



其中

$R_j''$ 、 $R_k''$  和  $R_l''$  各自独立地选自下组, 该组由以下各项组成: 氢、卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵;

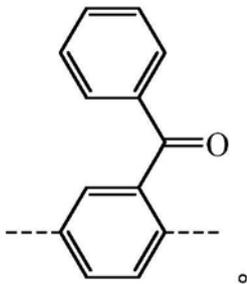
$j''$  和  $l''$ , 彼此相同或不同, 独立地是 0、1、2、3、4 或 5, 并且,

$k''$ , 与  $j''$  或  $l''$  相同或不同, 独立地是 0、1、2、3 或 4;

$T''$  选自下组, 该组由以下各项组成:  $-CH_2-$ ;  $-O-$ ;  $-SO_2-$ ;  $-S-$ ;  $-C(O)-$ ;  $-C(CH_3)_2-$ ;  $-C(CF_3)_2-$ ;  $-C(=CCl_2)-$ ;  $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$ ;  $-N=N-$ ;  $-R^aC=CR^b-$ ,

其中  $R^a$  和  $R^b$  各自彼此独立地是氢、 $C_1-C_{12}$ -烷基、 $C_1-C_{12}$ -烷氧基、或  $C_6-C_{18}$ -芳基;  $-(CH_2)_n-$  和  $-(CF_2)_n-$ , 其中  $n$  是从 1 至 6 的整数; 具有从 1 至 6 个碳原子的直链或支链的脂肪族二价基团。

[0065] 在一些实施例中, 重复单元 ( $R_{pp}$ ) 由下式表示:



[0066] 在一些实施例中, 聚合物 (PP) 包含至少约40摩尔百分比的重复单元 ( $R_{pp}$ )。

[0067] 在优选实施例中, 所述聚合物 (PP) 从索尔维特种聚合物公司 (Solvay Specialty Polymers) 以商品名 **PrimoSpire®** SRP 可商购。

[0068] 所述介质 (L) 有利地选自极性非质子溶剂。

[0069] 介质(L)优选地包含至少一种有机溶剂。有机溶剂的合适实例是:

-脂肪烃,包括,更具体地,石蜡诸如,具体地戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷或环己烷,以及萘和芳香烃并且更具体地芳香烃诸如,具体地苯、甲苯、二甲苯、异丙苯,由烷基苯的混合物构成的石油馏分;

-脂肪族或芳香族卤代烃,包括更具体地全氯代烃,诸如特别是四氯乙烯、六氯乙烷;

-部分氯代烃,诸如二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、五氯乙烷、三氯乙烯、1-氯丁烷、1,2-二氯丁烷、一氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯或不同氯苯的混合物;

-脂肪族、脂环族或芳香族醚氧化物,更具体地,二乙基氧化物、二丙基氧化物、二异丙基氧化物、二丁基氧化物、甲基叔丁基醚、二戊基氧化物、二异戊基氧化物、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚苄基氧化物;二氧六环、四氢呋喃(THF);

-二甲亚砜(DMSO);

-二醇醚,诸如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单苯醚、乙二醇单苄醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单正丁醚;

-二醇醚酯,诸如乙二醇甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯;

-醇,包括多元醇,诸如甲醇、乙醇、二丙酮醇、乙二醇;

-酮,诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮、环己酮、异佛尔酮;

-直链的或环状的酯,诸如乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酰乙酸甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、 $\gamma$ -丁内酯;

-直链的或环状的羧酰胺,诸如N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N,N-二乙基乙酰胺、二甲基甲酰胺(DMF)、二乙基甲酰胺或N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP);

-有机碳酸酯,例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸乙基甲酯、碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯;

-磷酸酯,诸如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯(TEP);

-脲,诸如四甲基脲、四乙基脲;

-甲基-5-二甲基氨基-2-甲基-5-氧代戊酸酯(以商品名Rhodiasolv **Polarclean**<sup>®</sup>可商购的)。

[0070] 优选地,所述至少一种有机溶剂选自极性非质子溶剂并且甚至更优选地在下组中选择,该组由以下各项组成:N-甲基-吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)、四氢呋喃(THF)、甲基-5-二甲基氨基-2-甲基-5-氧代戊酸酯(以商品名Rhodiasolv **Polarclean**<sup>®</sup>可商购的)以及磷酸三乙酯(TEP)。

[0071] 介质(L)优选地包含基于所述介质(L)的总重量至少40wt.%、更优选地至少50wt.%的至少一种有机溶剂。介质(L)优选地包含基于所述介质(L)的总重量至多100wt.%、更优选地至多99wt.%的至少一种有机溶剂。

[0072] 介质(L)可以进一步包含至少一种非溶剂介质[介质(NS)]。介质(NS)可以包含水。

[0073] 优选地,所述含有至少一种污染物的流体是液相或气相。

[0074] 所述污染物可以是固体污染物。根据此实施例,包含一种或多种固体污染物的液

相和气相又称为“悬浮液”，即，包含分散到连续相（或呈液体或气体形式的“分散介质”）中的至少一种固体颗粒（污染物）的均匀混合物。

[0075] 所述至少一种固体污染物优选包含微生物，这些微生物优选选自下组，该组由以下各项组成：细菌诸如金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*) 和铜绿假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*)、藻类、真菌、原生动物和病毒。

[0076] 根据另一个实施例，当咸水是液相时，所述污染物是咸水本身中的溶解的盐内含物。根据此实施例，液相是“水溶液”，即其中盐（溶质）溶于水（溶剂）的均匀混合物。

[0077] 在优选实施例中，本发明的方法是一种用于净化非饮用水的方法，其中所述流体是咸水或半咸水，所述污染物是溶解的盐内含物，并且所述膜 (PP) 包括 (I) 基材层、(II) 由芳香族聚酰胺组成的外层以及 (III) 如以上定义的层 (PP)，所述层 (PP) 插在所述基材层与所述外层之间。

[0078] 在一个实施例中，可以串联使用两个或更多个膜 (PP)，用于液相和/或气相的过滤。有利地，通过以下方式进行第一过滤步骤：使包含一种或多种固体污染物的液相和/或气相与具有大于 $5\mu\text{m}$ 、更优选地从 $5$ 至 $50\mu\text{m}$ 的平均孔径的第一膜[膜 (PP1)]接触；并且在所述第一过滤步骤之后通过以下方式进行第二过滤步骤：使同一液相和/或气相与具有从 $0.001$ 至 $5\mu\text{m}$ 平均孔径的第二膜[膜 (PP2)]接触。

[0079] 可替代地，与至少一个由不同于根据本发明的组合物 (C) 的组合物获得的多孔膜串联使用至少一个膜 (PP)。

[0080] 优选地，通过施加至少2巴、优选地至少4巴的压力进行所述步骤 (iii)。优选地，通过施加最高达50巴、更优选地最高达100巴的压力进行所述步骤 (iii)。

[0081] 可以根据本领域已知的技术制造膜 (PP)，例如在液相中或在熔融相中。

[0082] 根据本发明的第一实施例，在液相中进行用于制造多孔膜的方法。

[0083] 根据该第一实施例的方法优选地包括：

(i<sup>^</sup>) 提供液体组合物[组合物 ( $C^L$ ) ]，该液体组合物包含：

-如以上定义的聚合物 (PP)，以及

-如以上定义的液体介质[介质 (L)]；

(ii<sup>^</sup>) 加工步骤 (i) 中提供的组合物 ( $C^L$ )，从而提供薄膜；以及

(iii<sup>^</sup>) 使在步骤 (ii) 中提供的薄膜沉淀，从而提供多孔膜。

[0084] 在步骤 (i<sup>^</sup>) 中，通过任何常规技术来制造组合物 ( $C^L$ )。例如，可以将介质 (L) 添加到聚合物 (PP) 中，或者优选地，可以将聚合物 (PP) 添加到介质 (L) 中，或者甚至可以将聚合物 (PP) 与介质 (L) 同时混合。

[0085] 可以使用任何适合的混合设备。优选地，选择混合设备以减少夹带在组合物 ( $C^L$ ) 中的空气的量，这种夹带可能导致最终膜中的缺陷。可以方便地在密封容器中，任选地保持在惰性气氛下进行聚合物 (PP) 与介质 (L) 的混合。已发现惰性气氛并且更确切地说是氮气特别有利于制造组合物 ( $C^L$ )。

[0086] 在步骤 (i<sup>^</sup>) 中，在搅拌过程中获得澄清均匀的组合物 ( $C^L$ ) 所需的混合时间可以根据组分的溶解速率、温度、混合装置的效率、组合物 ( $C^L$ ) 的粘度等广泛地变化。

[0087] 在步骤 (ii<sup>^</sup>) 中，典型地在液相中加工组合物 ( $C^L$ )。

[0088] 在步骤 (ii<sup>^</sup>) 中，典型地通过流延来加工组合物 ( $C^L$ )，从而提供薄膜。

[0089] 流延通常涉及溶液流延,其中,典型地使用流延刀、拉伸棒或狭缝式模具将包含适合的介质(L)的液体组合物在适合的支撑物上铺展成均匀薄膜。

[0090] 在步骤(ii<sup>^</sup>)中,通过流延来加工组合物(C<sup>L</sup>)的温度可以与在搅拌下混合组合物(C<sup>L</sup>)的温度相同或可以不同。

[0091] 取决于有待制造的膜的最终形式,使用不同的流延技术。

[0092] 当最终产品是平坦膜时,典型地借助于流延刀、拉伸棒或狭缝式模具将组合物(C<sup>L</sup>)在平坦支撑基材(典型地板、带或织物)或另一微孔支撑膜上流延成薄膜。

[0093] 根据步骤(ii<sup>^</sup>)的第一实施例,组合物(C<sup>L</sup>)通过流延到平坦支撑基材上进行加工以提供平坦薄膜。

[0094] 根据步骤(ii<sup>^</sup>)的第二实施例,加工组合物(C<sup>L</sup>)以提供管状薄膜。

[0095] 根据步骤(ii<sup>^</sup>)的该第二实施例的变体,使用喷丝头来制造管状薄膜。

[0096] 术语“喷丝头”特此应理解为意指包含至少两个同心毛细管的环形喷嘴:用于组合物(C<sup>L</sup>)通过的第一外部毛细管,以及用于支撑流体(一般称为“流(lumen)”)通过的第二内部毛细管。

[0097] 中空纤维和毛细管膜可以通过所谓的纺丝过程根据步骤(ii<sup>^</sup>)的第二实施例的此变体制造。根据本发明的第二实施例的此变体,组合物(C<sup>L</sup>)通常被泵送穿过喷丝头。流起到用于流延组合物(C<sup>L</sup>)的支撑物的作用,并且保持中空纤维或毛细管前体的洞(bore)开放。流可以是气体、或者优选地介质(NS)或介质(NS)与介质(L)的混合物。流及其温度的选择取决于最终膜的所需特性,因为它们可能对膜中孔的尺寸和分布产生显著影响。

[0098] 在喷丝头的出口处,在空气中或在受控气氛中短停留时间之后,在根据本发明的该第一实施例的用于制造多孔膜的方法的步骤(iii<sup>^</sup>)中,使中空纤维或毛细管前体沉淀,从而提供中空纤维或毛细管膜。

[0099] 支撑流体形成最终中空纤维或毛细管膜的洞。

[0100] 管状膜由于它们的直径较大,通常使用与用于生产中空纤维膜所使用的方法不同的方法来制造。

[0101] 本申请人已经发现在给定的温度下在根据本发明的方法的步骤(ii<sup>^</sup>)和(iii<sup>^</sup>)中的任一个中使用溶剂/非溶剂混合物有利地允许控制最终多孔膜的形态,包括其平均孔隙率。

[0102] 在根据本发明的第一实施例的方法的步骤(ii<sup>^</sup>)和(iii<sup>^</sup>)中的任一个中提供的薄膜与介质(NS)之间的温度梯度还可能影响最终多孔膜中的孔尺寸和/或孔分布,因为它通常影响聚合物(A)从组合物(C<sup>L</sup>)的沉淀速率。

[0103] 根据本发明的第二实施例,在熔融相中进行用于制造多孔膜的方法。

[0104] 根据本发明的第二实施例的方法优选包括以下步骤:

(i<sup>^^</sup>)提供包含至少一种如以上定义的聚合物(PP)的固体组合物[组合物(C<sup>S</sup>)];

(ii<sup>^^-A</sup>)加工在步骤(i<sup>^^</sup>)中提供的组合物(C<sup>S</sup>)从而提供薄膜,以及(iii<sup>^^-A</sup>)拉伸在步骤(ii<sup>^^-A</sup>)中提供的薄膜从而提供多孔膜;或

(ii<sup>^^-B</sup>)加工在步骤(i<sup>^^</sup>)中提供的组合物(C<sup>S</sup>)从而提供纤维,以及(iii<sup>^^-B</sup>)加工在(ii<sup>^^-B</sup>)中提供的纤维从而提供多孔膜。

[0105] 在步骤(ii<sup>^^-A</sup>)中,优选地在熔融相中加工组合物(C<sup>S</sup>)。

[0106] 熔融成型通常被用于通过薄膜挤出(优选通过扁平流延薄膜挤出或通过吹塑薄膜挤出)制造致密薄膜。

[0107] 根据这种技术,组合物(C<sup>S</sup>)通过模口挤出以便获得熔融的带,之后将该带进行校准并且在两个方向上拉伸,直至获得所要求的厚度和宽度。熔融混配组合物(C<sup>S</sup>)以获得熔融组合物。通常,熔融混配是在挤出机中进行的。组合物(C<sup>S</sup>)典型地在通常低于250°C、优选低于200°C的温度下通过模口挤出,从而提供线料,典型地将其切割,从而提供粒料。

[0108] 双螺杆挤出机是用于实现组合物(C<sup>S</sup>)的熔融混配的优选的设备。

[0109] 然后可以通过传统薄膜挤出技术加工如此获得的粒料来制造薄膜。薄膜挤出优选通过扁平流延薄膜挤出工艺或热吹塑薄膜挤出工艺来实现。薄膜挤出更优选通过热吹塑薄膜挤出工艺来实现。

[0110] 在步骤(iii<sup>^^</sup>-A)中,在步骤(ii<sup>^^</sup>-A)中提供的薄膜可以在熔融相中或在其在冷却时被凝固后被拉伸。

[0111] 通过本发明的方法可获得的多孔膜典型地在优选地至少30°C的温度下进行干燥。

[0112] 干燥可以在空气或调节的气氛下进行,例如在惰性气体中,典型地除去水分(水汽含量小于0.001%v/v)。干燥可以可替代地在真空下进行。

[0113] 除非另外指出,否则如在本说明书中使用的,“组合物(C)”旨在包括液体组合物[组合物(C<sup>L</sup>)]和固体组合物[组合物(C<sup>S</sup>)]二者。

[0114] 根据优选的实施例,组合物(C)不含增塑剂试剂,即,没有增塑剂试剂被添加到组合物(C)中或者它们以基于所述组合物(C)的总重量小于1wt.%、更优选小于0.1wt.%的量存在。

[0115] 优选地,所述组合物(C<sup>L</sup>)包含基于所述组合物(C<sup>L</sup>)的总重量从7至小于60wt.%、更优选地从8至55wt.%、并且甚至更优选地从10至50wt.%的量的所述聚合物(PP)。

[0116] 优选地,所述组合物(C<sup>L</sup>)包含基于所述组合物(C<sup>L</sup>)的总重量40wt.%或更高、更优选地至少45wt.%、并且甚至更优选地至少50wt.%的量的所述介质(L)。优选地,所述组合物(C<sup>L</sup>)包含基于所述组合物(C<sup>L</sup>)的总重量最高达93wt.%、更优选地92wt.%、并且甚至更优选地90wt.%的量的所述介质(L)。

[0117] 优选地,所述组合物(C<sup>S</sup>)包含基于所述组合物(C<sup>S</sup>)的总重量从1至85wt.%的量的所述聚合物(PP)。

[0118] 根据本发明的膜(PP)的优选实施例是被称为膜(PP\*)的实施例。

[0119] 优选地,组合物(C\*)具有以上对于组合物(C<sup>L</sup>)所述的特征。

[0120] 如果通过援引并入本申请的任何专利、专利申请、以及公开物的披露内容与本申请的说明相冲突到了可能导致术语不清楚的程度,则本说明应该优先。

[0121] 本发明将在下文中借助于包含于以下实验部分中的实例更详细地进行说明;这些实例仅是说明性的并且决不解释为限制本发明的范围。

### 实验部分

[0122] 原料

二甲基乙酰胺(DMAC)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、异丙醇(IPA)以及聚乙烯吡咯烷酮(PVP)K10从西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich)获得。

Veradel® 3000P(聚醚砜-PESU)和Primospire® PR 250(聚苯)从索尔维特种聚

合物公司获得。

[0123] 方法

[0124] 平坦片材膜上的机械(拉伸)试验

[0125] 按照ASTM标准D638 (类型V, 夹持距离=25.4mm并且初始长度 $L_0=21.5\text{mm}$ ) 在室温(23°C)下对平坦片材多孔膜的机械特性进行评估。速度是在1与50mm/min之间。

将储存在水中的样品从容器箱中取出并且立即进行试验以测定表观模量和断裂应力。

[0126] 中空纤维膜上的机械(拉伸)试验

[0127] 挤出的纤维上的所有试验按照ASTM D3032方法用 $L_0=125\text{mm}$ 的初始长度和125mm/min的速度来进行。

将所有测试的纤维储存在水中而没有任何补充处理。在试验期间维持纤维是湿的:每次测试涉及至少四至五次对若干纤维样品的重复。

测定表观模量和断裂应力。

[0128] 孔隙率和孔尺寸的测量

[0129] 膜的重量孔隙率定义为孔的体积除以膜的总体积。根据在以下中所述的程序使用IPA(异丙醇)作为润湿流体来测量孔隙率:Appendix of Desalination[脱盐附录], 72 (1989) 249-262。

$$\varepsilon = \frac{\frac{(\text{湿} - \text{干})}{\rho_{\text{液体}}}}{\frac{(\text{湿} - \text{干})}{\rho_{\text{液体}}} - \frac{\text{干}}{\rho_{\text{聚合物}}}}$$

其中

-湿是湿膜的重量,

-干是干膜的重量,

$\rho_{\text{聚合物}}$ 是聚合物的密度(1.19g/cm<sup>3</sup>PrimoSpire®; 1.36g/cm<sup>3</sup>PESU), 并且

$\rho_{\text{液体}}$ 是IPA的密度(0.78g/cm<sup>3</sup>)。

[0130] 水渗透率的测量

根据本领域已知的技术测量纯水渗透率。在给定压力下穿过每个膜的水通量(J)定义为每单位面积和每单位时间渗透的体积。通量通过以下等式计算:

$$J = \frac{V}{A \Delta t}$$

其中V(L)是渗透物的体积,A是膜面积,并且 $\Delta t$ 是操作时间。

对平坦片材膜的水通量测量在室温下使用闭端构型在恒定氮气下进行。

[0131] 通量下降试验(“压实试验”)

进行该试验以评估所产生的物品对于压力压实的倾向。该试验仅在某些选定的平坦片材物品上进行并且包括在1-2和4巴的施加压力下,对于三个预定的连续步骤中的每一个历经延长的时间(约45分钟)测量通量(如以上定义)。将压力保持约11分钟后,在1巴下进行第一通量测量。整个试验历时135分钟。最后,可以在每一个压力步骤持续时间期间评估

通量下降并且还确定通量与施加压力之间的最终比例关系。

[0132] 原液溶液的制备

在30°C下,通过以下方式制备溶液:将在以下实例中详述的量的聚合物以及任选的添加剂添加到溶剂(如下详述的DMAC或NMP)中,并且用机械锚杆搅拌数小时直至获得每种溶液的澄清且均匀的体系。当必要时,将体系的温度升高到50°C-60°C,以便加速溶解过程。

[0133] 呈平坦片材形式的膜的制备

通过以下方式制备呈平坦片材形式的多孔膜:借助于自动化的流延刀,使如以上所述制备的原液溶液在适合的光滑玻璃支撑物上成膜。

通过将原液溶液、流延刀和支撑物保持在25°C的温度以防止聚合物的过早沉淀来进行膜流延。刀间隙被设定为250μm。

流延后,立即将聚合物薄膜浸入凝固浴(纯净的去离子水或IPA/水50:50v/v混合物中的任一种)中,以便诱导相转化。

凝固后,在随后的几天内将膜在纯水中洗涤若干次,以去除残留的痕量溶剂。

[0134] 呈中空纤维形式的膜的制备

呈中空纤维形式的多孔膜是通过将原液溶液(如以上详述制备的)通过喷丝头挤出而制备的(图1中的3)。

通过在环形物的中心共挤出水作为洞流体来防止中空纤维塌陷,水以范围从1-10ml/min的流速进料。

旋转(凝固)水浴(图1中的6)使得能够通过相转化产生凝固。装置的温度由PID系统控制。在挤出部分中使用的喷丝头几何结构具有800μm的内径(IDsp)、1600μm的外径(ODsp),以及300μm的洞直径(在下文以0.3-0.8-1.6表示)。

[0135] 实例1

使用DMAC溶剂和以下浓度的Primospire® PR-250制备呈平坦片材形式的根据本发明的多孔膜:15%、20%和25%w/w。

(a) 使新生的膜在水中凝固。

(b) 使新生的膜在50/50v/v IPA/水的共混物中凝固。

[0136] 实例1C

作为对比,使用DMAC溶剂和以下浓度的Veradel® PESU(聚醚砜)3000MP制备呈平坦片材形式的多孔膜:15%和20%w/w。

(a) 使新生的膜在水中凝固。

(b) 使新生的膜在50/50v/v IPA/水的共混物中凝固。

在下表1中示出了所获得的膜的机械特性。

表1

	实例 1		实例 1C (*)	
	(a)	(b)	(a)	(b)
	浓度 = 15% w/w			
模量 (MPa)	201	317	100	147
	实例 1		实例 1C (*)	
断裂应力 (MPa)	9.9	12.8	5.0	6.5
孔隙率	0.824	0.796	0.815	0.780
	浓度 = 20% w/w			
模量 (MPa)	380	549	141	175
断裂应力 (MPa)	12.4	17.5	7.3	8.2
孔隙率	0.764	0.727	0.780	0.731
	浓度 = 25% w/w			
模量 (MPa)	529	630	-	-
断裂应力 (MPa)	16.5	19.6	-	-
孔隙率	0.713	0.672	-	-

[0137] (\*) 对比

[0138] 表1中的结果示出,根据本发明制备的膜具有改善的机械特性。

使用根据实例1方法 (a) (浓度为15%w/w) 和实例1C (\*) 方法 (a) (浓度为15%w/w) 制备的膜进行压实试验。结果在下表2中示出。

表2

		实例 1	实例 1C (*)
施加压力 (巴)	时间 (min)	通量/ (1 巴下的初始通量)	通量/ (1 巴下的初始通量)
1	11	1.00	1.00
1	21	0.95	0.90
1	31	0.95	0.84
1	41	0.93	0.79
2	56	1.80	1.25
2	66	1.74	1.16
2	76	1.71	1.09

		实例 1	实例 1C (*)
2	86	1.67	1.06
4	101	3.34	1.59
4	111	3.17	1.51
4	121	3.05	1.44
4	131	2.95	1.38

[0139] (\*) 对比

[0140] 以上结果显示,在每一个压力步骤中并且尤其是在2巴及以上的压力下根据本发明制备的膜保持更好的通量,并且随着压力的增大,通量与压力之间的比例关系得以保持。相反,随着压力的增大,对比膜的所测量的通量受到了压力压实的强烈影响。

[0141] 实例2

使用DMAC溶剂和包含5%w/w的PVP K10和20%w/w的 **Primospire®** PR-250的共混物制备呈平坦片材形式的根据本发明的多孔膜。

(a) 使新生的膜在水中凝固。

(b) 使新生的膜在50/50v/v IPA/水的共混物中凝固。

[0142] 实例2C

作为对比,使用DMAC溶剂和包含5%w/w的PVP K10和20%w/w的 **Veradel®**PESU (聚醚砜) 3000MP的共混物制备呈平坦片材形式的多孔膜。

(a) 使新生的膜在水中凝固。

(b) 使新生的膜在50/50v/v IPA/水的共混物中凝固。

在下表3中示出了所获得的膜的机械特性。

表3

	实例 2		实例 2C (*)	
	(a)	(b)	(a)	(b)
	实例 2		实例 2C (*)	
	浓度 = 20% w/w			
模量 (MPa)	210	302	71	119
断裂应力 (MPa)	8.3	12.1	3.4	6.7
孔隙率	0.81	0.78	0.82	0.77

[0143] (\*) 对比

[0144] 表3中的结果示出,根据本发明制备的膜具有改善的机械特性。

[0145] 使用根据实例2方法 (a) 和实例2C (\*) 方法 (a) 制备的膜进行压实试验。结果在下表4中示出。

表4

		实例 2	实例 2C (*)
施加压力 (巴)	时间 (min)	通量/(1 巴下的初始 通量)	通量/(1 巴下的初始通 量)
1	11	1.00	1.00
1	21	1.00	0.97
1	31	0.97	0.94
1	41	0.96	0.93
2	56	1.94	1.71
2	66	1.89	1.69
2	76	1.86	1.65
2	86	1.83	1.61
4	101	3.56	2.25
4	111	3.47	1.96
4	121	3.39	1.79
4	131	3.34	1.66

[0146] (\*) 对比

[0147] 以上结果显示,在每一个压力步骤中并且尤其是在2巴及以上的压力下根据本发明制备的膜保持更好的通量,并且随着压力的增大,通量与压力之间的比例关系得以保持。相反,随着压力的增大,对比膜的所测量的通量受到了压力压实的强烈影响。

[0148] 实例3

[0149] 使用DMAC溶剂和25%w/w **Primospire®** PR-250制备呈中空纤维形式的根据本发明的多孔膜。

[0150] 实例3C

[0151] 作为对比,使用DMAC溶剂和25%w/w **Veradel®** PESU 3000MP (聚醚砜) 制备呈中空纤维形式的多孔膜。

[0152] 制备实例3和实例3C的膜的实验条件如下:

- 原液组成/T°C挤出:25wt. %/30°C
- 喷嘴 (mm) :0.3-0.8-1.6
- 洞流体:纯水
- 凝固浴温度:在25°C下的水
- 原液通过量 (g/min) 与洞通过量的比率 (D/B比率) :0.6-3.5
- 气隙:9cm

在下表5中示出了所获得的膜的机械特性。

表5

	实例3	实例3C (*)
模量 (MPa)	320	215

断裂应力 (MPa)	18	11
孔隙率 (%)	0.73	0.61

[0153] (\*) 对比

[0154] 表5中的结果示出,根据本发明制备的膜具有改善的机械特性。

[0155] 实例4C

[0156] 使用DMAC溶剂和**PrimoSpire®** PR250 5%w/w制备呈平坦片材形式的多孔膜。

[0157] 使膜在水中凝固。

[0158] 由此获得的膜在处理时没有显示出机械完整性,并且因此不可能测量其机械特性。

[0159] 实例5C

[0160] 制备了包含DMAC溶剂和**PrimoSpire®** PR250 60%w/w的组合物。

[0161] 由以上提及的组合物,不可能将薄膜流延成膜。事实上,使用磁力或机械搅拌器并且加热至130°C,不可能将**PrimoSpire®** PR250聚合物溶解到DMAC溶剂中。