



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106255543 B

(45)授权公告日 2019.03.08

(21)申请号 201580022504.6

(22)申请日 2015.04.30

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106255543 A

(43)申请公布日 2016.12.21

(30)优先权数据  
61/987,141 2014.05.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.10.27

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2015/028492 2015.04.30

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/168392 EN 2015.11.05

(73)专利权人 沙特基础工业全球技术有限公司  
地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市

(72)发明人 阿尔宾·彼得·伯津尼斯  
雷切尔·伊丽莎白·哈尔布芬格  
马蒂亚斯·比凯尔 普贾·巴贾杰

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
责任公司 11240  
代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.  
*B01D 67/00*(2006.01)  
*B01D 69/02*(2006.01)  
*B01D 71/52*(2006.01)  
*B01D 71/76*(2006.01)

(56)对比文件  
WO 2008/103599 A2,2008.08.28,  
US 5795920 A,1998.08.18,  
US 4944775 ,1990.07.31,

审查员 张潇

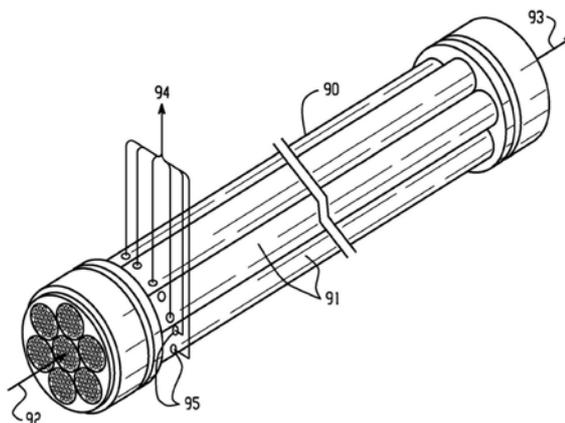
权利要求书3页 说明书20页 附图7页

## (54)发明名称

覆层的不对称聚(亚苯基醚)共聚物膜、气体分离单元及其制备方法

## (57)摘要

一种具有基本上无孔的表层的不对称膜,通过包括以下的方法制成:将聚(亚苯基醚)共聚物溶解在包含第一溶剂和第二溶剂的溶剂混合物中以提供成膜组合物;以及将成膜组合物在第一非溶剂中相转化以形成包含基本上无孔的表层的膜。第一溶剂为水溶性极性非质子溶剂,并且第二溶剂为具有二至八个碳原子的极性溶剂。



1. 一种具有基本上无孔表层的不对称膜,所述不对称膜通过包括以下的方法制备:

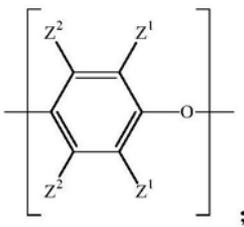
将具有在25°C下在氯仿中测量的0.7至1.5分升/克的特性粘度以及通过凝胶渗透色谱法针对聚苯乙烯标准品所测量的100,000至500,000道尔顿的重均分子量的聚(亚苯基醚)共聚物溶解在包含第一溶剂和第二溶剂的溶剂混合物中以提供成膜组合物;

将所述成膜组合物在第一非溶剂中相转化以形成具有基本上无孔表层的膜,

其中,所述第一溶剂为水溶性极性非质子溶剂,并且所述第二溶剂为具有二至八个碳原子的极性溶剂。

2. 根据权利要求1所述的不对称膜,其中,所述方法进一步包括在第二非溶剂中清洗所述膜并干燥所述膜。

3. 根据权利要求1所述的不对称膜,其中,所述聚(亚苯基醚)共聚物包含具有以下结构的第一和第二重复单元:



其中,每次出现的 $Z^1$ 独立地为卤素、未取代的或取代的 $C_1-C_{12}$ 烷基,条件是烷基基团不是叔烷基, $C_1-C_{12}$ 烷基硫基、 $C_1-C_{12}$ 烷基氧基或 $C_2-C_{12}$ 卤代烷基氧基,其中至少两个碳原子将卤素和氧原子分隔;

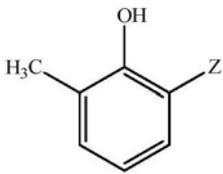
其中,每次出现的 $Z^2$ 独立地为氢、卤素、未取代的或取代的 $C_1-C_{12}$ 烷基,条件是烷基基团不是叔烷基, $C_1-C_{12}$ 烷基硫基、 $C_1-C_{12}$ 烷基氧基或 $C_2-C_{12}$ 卤代烷基氧基,其中至少两个碳原子将卤素和氧原子分隔;并且

其中,所述第一和第二重复单元是不同的。

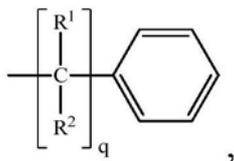
4. 根据权利要求1所述的不对称膜,其中,所述聚(亚苯基醚)共聚物包含、基本由以下组成或由以下组成:

80至20摩尔百分比的源自2,6-二甲基苯酚的重复单元;和

20至80摩尔百分比的源自具有以下结构的第一一元酚的重复单元



其中Z是 $C_1-C_{12}$ 烷基或环烷基,或具有以下结构的一价基团



其中q是0或1,并且 $R^1$ 和 $R^2$ 独立地为氢或 $C_1-C_6$ 烷基;

其中,所述聚(亚苯基醚)共聚物具有在25°C下在氯仿中测量的0.7至1.5分升/克的特性粘度。

5. 根据权利要求1所述的不对称膜,其中不存在亲水性聚合物。
6. 根据权利要求5所述的不对称膜,其中,所述亲水性聚合物是聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(噁唑啉)、聚(乙二醇)、聚(丙二醇)、聚(乙二醇)单醚或单酯、聚(丙二醇)单醚或单酯、聚(乙二醇)和聚(丙二醇)的嵌段共聚物,或包括上述中的至少一种的组合。
7. 根据权利要求4所述的不对称膜,其中,所述第一一元酚是2-甲基-6-苯基苯酚。
8. 根据权利要求1所述的不对称膜,其中,基于所述聚(亚苯基醚)共聚物和溶剂的组合重量,所述聚(亚苯基醚)共聚物在所述水溶性极性非质子溶剂中在25℃下的溶解度为50至400克/千克。
9. 根据权利要求1所述的不对称膜,进一步包含聚(亚苯基醚)均聚物、聚醚砜、聚砜、聚苯砜,或包括上述中的至少一种的组合。
10. 根据权利要求1所述的不对称膜,其中所述特性粘度是0.8至1.5分升/克。
11. 一种包括根据权利要求1-10中任一项所述的不对称膜的气体分离组件。
12. 根据权利要求11所述的气体分离组件,其中,所述不对称膜包含不对称中空纤维。
13. 根据权利要求12所述的气体分离组件,包括10至10,000条的不对称中空纤维的束。
14. 根据权利要求13所述的气体分离组件,包括多个所述束。
15. 根据权利要求13所述的气体分离组件,其中,所述气体分离组件包括:  
配置为含有所述束的外壳,所述外壳具有适合于提取渗透液的出口;  
第一壳体,包含热固性或热塑性聚合材料并且位于所述束的第一末端,布置为使得中空纤维膜嵌入所述第一壳体且通过所述第一壳体连通并且在所述第一壳体的外表面开口;  
第二壳体,包含热固性或热塑性聚合材料并且位于与所述束的第一末端相对的所述束的第二末端,布置为使得中空纤维膜嵌入所述第二壳体且通过所述第二壳体连通并且在所述第二壳体外表面开口;  
第一端盖,布置并且适合于在所述第一壳体处或所述第一壳体附近连接并密封所述束或外壳的第一末端;  
第二端盖,布置并且适合于在所述第二壳体处或所述第二壳体附近连接并密封所述束或外壳的第二末端;  
入口,用于将待分离的流体混合物引入所述第一壳体处的所述中空纤维膜的空心部中;以及  
出口,用于从所述第二壳体处的所述中空纤维膜的空心部中提取保留物流体。
16. 根据权利要求11所述的气体分离组件,其中,所述不对称膜为片材形式。
17. 根据权利要求11所述的气体分离组件,其中,所述不对称膜为螺旋形式。
18. 根据权利要求16所述的气体分离组件,其中,所述气体分离组件包括:  
包括穿孔的中空芯;  
缠绕在所述芯周围的所述不对称膜;以及  
与所述不对称膜邻近布置的隔离片。
19. 一种形成具有无孔表层的不对称膜的方法,包括:  
将具有在25℃下在氯仿中测量的0.7至1.5分升/克的特性粘度以及通过凝胶渗透色谱法针对聚苯乙烯标准品所测量的100,000至500,000道尔顿的重均分子量的聚(亚苯基醚)共聚物溶解在包含第一溶剂和第二溶剂的溶剂混合物中以制备成膜组合物,其中,所述第

一溶剂为水溶性极性非质子溶剂,并且所述第二溶剂为具有二至八个碳原子的极性溶剂;  
以及

将所述成膜组合物在第一非溶剂中相转化以形成膜。

20. 根据权利要求19所述的方法,进一步包括在第二非溶剂中清洗所述不对称膜。

21. 根据权利要求19或20所述的方法,进一步包括干燥所述不对称膜。

## 覆层的不对称聚(亚苯基醚)共聚物膜、气体分离单元及其制备方法

### 背景技术

[0001] 不对称聚合物膜可以用于气体分离,例如,用于生产富氧空气、生产用于覆盖燃料和石油化学品的富氮流、由天然气中的甲烷分离二氧化碳或硫化氢、从氨工厂吹洗气流中回收氢气,以及从空气或氮气中除去有机蒸气。可以通过相转化法和溶剂交换法形成半渗透的不对称“覆层”气体分离膜。由于它们包含薄的、致密的、选择性的半渗透表面“薄层”和较不致密的含空隙的、非选择性的载体区,因此这类膜表征为“不对称的”。在载体区中,孔隙尺寸的范围从载体区中的较大到非常小,接近于无孔且选择性的半渗透“薄层”。

[0002] 可商用的气体分离膜结合了对所需气体的高选择性、高渗透流量或通量和长使用寿命。渗透流量是通过膜的气流体积的量度。渗透流量越高,则处理给定气体体积所需的膜面积越小。分离系数是膜对待分离的气体对的选择性的量度。其是单独的气体穿过膜的流量的比率。例如,对于氧气/氮气的分离,分离系数是氧气流量与氮气流量的比率。由于选择性可以与流量成反比,因此期望提高选择性而不会不利地影响流量。选择性与薄层厚度成正比,但流量与薄层厚度成反比。因此,期望提高选择性而不增加薄层厚度。还期望在恶劣条件(例如,高温和暴露于腐蚀性气体)下具有长使用寿命的气体分离膜,从而最小化替换成本。已研究了大量材料在气体分离膜中的使用。期望开发将改善选择性而不增加薄层厚度和渗透流量的新材料。还期望开发在恶劣条件下具有长使用寿命的气体分离膜。

[0003] 可以通过相分离溶剂混合物中的聚合物的溶液来形成气体分离膜。可以通过共溶剂的选择部分控制薄层的厚度、渗透性和渗透流量。为此目的,溶剂混合物可以包含含有2至8个碳原子的极性溶剂。期望使用除2-乙基己醇以外的共溶剂。共溶剂应更易于通过蒸发除去,并且应提供具有高选择性和高流量的有利薄层性能的气体分离膜。

### 发明内容

[0004] 通过包括以下的方法制备具有基本上无孔的表层的不对称膜:将具有在25°C下在氯仿中测量的0.7至1.5分升/克的特性粘度的聚(亚苯基醚)共聚物溶解在包含第一溶剂和第二溶剂的溶剂混合物中以提供成膜组合物;将成膜组合物在第一非溶剂中相转化以形成基本上无孔的表层的膜;其中第一溶剂是水溶性极性非质子溶剂,并且第二溶剂是具有二至八个碳原子的极性溶剂。组件一种包含不对称膜的气体分离组件。

[0005] 一种形成具有无孔表层的不对称膜的方法,包括:将聚(亚苯基醚)共聚物溶解在包含第一溶剂和第二溶剂的溶剂混合物中以制备成膜组合物;其中聚(亚苯基醚)共聚物具有在25°C下在氯仿中测量的0.7至1.5分升/克的特性粘度;其中第一溶剂是水溶性极性非质子溶剂,并且第二溶剂是具有二至八个碳原子的极性溶剂;以及将成膜组合物在第一非溶剂中相转化以形成膜。

### 附图说明

[0006] 以下附图是非限制性的。

[0007] 图1显示了比较实施例1和2的不对称膜的表面和截面的扫描电子显微 (SEM) 图像。该图像从左上角开始顺时针方向为比较实施例1的表面、比较实施例2的表面、比较实施例2的截面和比较实施例1的截面。

[0008] 图2是实验室规模的干-湿浸没沉淀纺丝装置的图。

[0009] 图3显示了实验室规模的中空纤维膜分离组件。

[0010] 图4显示了中空纤维气体分离组件的实施方式；

[0011] 图5显示了气体分离组件的另一个实施方式。

[0012] 图6显示了螺旋卷式气体分离组件的实施方式。

[0013] 图7显示了碟式气体分离组件的实施方式。

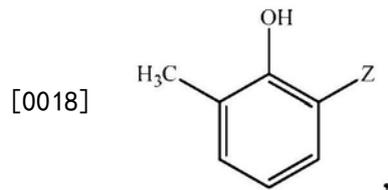
[0014] 图8显示了板框式气体分离组件的实施方式。

### 具体实施方式

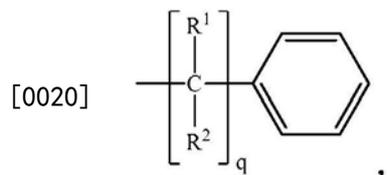
[0015] 聚(亚苯基醚)是已知为优异的耐水性、尺寸稳定性、介电性能和固有耐火性的一类塑料。本发明人已制备了用于制造具有无孔表层的不对称膜,或覆盖存在于膜中的孔隙的薄层使用的具有高特性粘度的聚(亚苯基醚)共聚物。该膜对于气体分离是特别有用的。

[0016] 如本文所使用的,“基本上无孔的表层”是指膜表面的至少80%、至少85%、优选地至少90%并且最优选地95%至100%是连续的,即实心且没有直径大于1纳米的开口,并且更优选地没有直径大于0.5纳米的开口。在另一个实施方式中,“基本上无孔的表层”是指在膜中存在的孔隙,至少80%、至少85%、至少90%并且优选地95%至100%的孔隙被表面薄层的存在所封闭。表面薄层的厚度(即,覆盖孔隙的薄层的厚度)可以取决于如下描述的形成膜的方法而变化。在一些实施方式中,通过扫描电子显微(SEM)确定的薄层的表观厚度可以为0.1至10微米,具体地0.2至5微米,或更具体地0.5至2微米。在其它实施方式中,薄层可以具有相对于膜的总厚度的1至50%,5至40%或10至30%的厚度。

[0017] 用于形成膜的聚(亚苯基醚)共聚物包含80至20摩尔百分比的源自2,6-二甲基苯酚的重复单元;和20至80摩尔百分比的源自具有以下结构的第一一元酚的重复单元



[0019] 其中Z是C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基或环烷基,或具有以下结构的一价基团



[0021] 其中q是0或1,并且R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地为氢或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基。第一一元酚可以包括,例如2-甲基-6-苯基苯酚。在一些实施方式中,第一一元酚是2-甲基-6-苯基苯酚。

[0022] 疏水性聚合物可以是当在25℃下在氯仿中测量时具有大于或等于0.7、0.8、0.9、1.0或1.1分升/克并且小于或等于1.5、1.4或1.3分升/克的特性粘度的聚(亚苯基醚)共聚物。在一些实施方式中,特性粘度为1.1至1.3分升/克。

[0023] 在一些实施方式中,聚(亚苯基醚)共聚物具有如通过凝胶渗透色谱法针对聚苯乙烯标准品所测量的100,000至500,000道尔顿(Da)的重均分子量。在该范围内,重均分子量可以大于或等于150,000或200,000Da并且小于或等于400,000、350,000或300,000Da。在一些实施方式中,重均分子量是100,000至400,000Da,具体地200,000至300,000Da。聚(亚苯基醚)共聚物可以具有3至12的多分散性(重均分子量与数均分子量的比率)。在该范围内,多分散性可以大于或等于4或5并且小于或等于10、9或8。

[0024] 可以通过包括以下的方法形成具有基本上无孔的表层的不对称膜:将聚(亚苯基醚)共聚物溶解在包含第一溶剂和第二溶剂的溶剂混合物中以制备成膜组合物;将成膜组合物在第一非溶剂中相转化以形成膜;可选地,在第二非溶剂中清洗该膜;和干燥该膜。

[0025] 第一溶剂是水溶性极性非质子溶剂。第一溶剂可以是,例如N,N-二甲基甲酰胺(DMF);N,N-二甲基乙酰胺(DMAC);N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP);二甲基亚砜(DMSO);二甲砜、环丁砜;和包括上述至少一种的组合。在一些实施方式中,第一溶剂是N-甲基-2-吡咯烷酮。基于聚(亚苯基醚)共聚物和溶剂的总重量,聚(亚苯基醚)共聚物在水溶性极性非质子溶剂中的溶解度在25°C下可以为50至400克/千克。在该范围内,溶解度在25°C下可以大于或等于100、120、140或160克/千克,并且小于或等于300、250、200或180克/千克。有利地,50至400克/千克的聚(亚苯基醚)共聚物溶解度提供了有助于形成具有无孔表层的膜的成膜组合物。

[0026] 第二溶剂可以是水、具有二至八个碳原子的极性溶剂或者包括上述至少一种的组合。第二溶剂可以是,例如水、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>醇、C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>醚、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>酮、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>酯、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烷基氰或包括上述至少一种的组合。具体的溶剂包括甲醇、乙醇、异丙醇、1-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、乙二醇、二甘醇、2-甲氧基乙醇、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二氧戊环、二噁烷、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、乙腈或包括上述至少一种的组合。第二溶剂可以是,例如四氢呋喃(THF)。

[0027] 有利地,第二溶剂提供了在相转化温度下接近于其胶凝点的成膜组合物。尽管在不对称膜本身中不存在,但是第二溶剂在成膜组合物中的使用提供了对气体选择性半渗透的,基本上无孔的表层。在不存在第二溶剂的情况下,不形成基本上无孔的表层。例如,成膜组合物可以包含第一溶剂,NMP,但不含如本文所定义的第二溶剂。图1显示了比较实施例1和2的不对称膜的表面和截面的扫描电子显微(SEM)图像。该图像从左上角开始顺时针方向为比较实施例1的表面、比较实施例2的表面、比较实施例2的截面和比较实施例1的截面。这些膜均是在不存在第二溶剂的情况下形成的。由SEM图可以看出,两种膜均是多孔的,并且两种膜都不具有基本上无孔的表层。

[0028] 第一非溶剂用作成膜组合物的凝集或相转化的浴。通过将模形成组合物与第一非溶剂接触来形成膜。接近成膜组合物中其胶凝点的聚(亚苯基醚)共聚物凝集或沉淀为膜或中空纤维。第二非溶剂用于可选地从膜中漂洗残余的第一和第二溶剂以及亲水聚合物(如果存在)。第一和第二非溶剂是相同或不同的,并且包含水或或者水和水溶性极性非质子溶剂的混合物。水溶性极性非质子溶剂可以与成膜组合物的第一溶剂相同。在一些实施方式中,第一和第二非溶剂独立地选自水,以及水/N-甲基吡咯烷酮混合物。在一些实施方式中,第一和第二非溶剂均为水。水可以是去离子的。

[0029] 在一些实施方式中,基于第一非溶剂组合物的总重量,第一非溶剂包含10至100重

量百分比的水和0至90重量百分比的N-甲基-2-吡咯烷酮。在该范围内,第一非溶剂组合物可以包含40至100重量百分比,具体地40至80重量百分比的水和0至60重量百分比,具体地20至60重量百分比的N-甲基-2-吡咯烷酮。在一些实施方式中,第一非溶剂组合物包含约70重量百分比的水和约30重量百分比的N-甲基-2-吡咯烷酮。

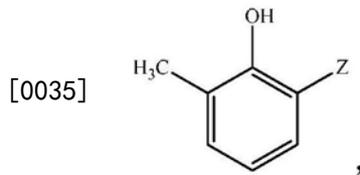
[0030] 不对称膜可以进一步包含其它疏水性聚合物,具体地聚(亚苯基醚)均聚物、聚醚砜、聚砜、聚苯砜或包括上述至少一种的组合。可以使用的聚(亚苯基醚)均聚物的实例为可获得自SABIC Innovative Plastics的PP0<sup>TM</sup>6130。可以使用的聚醚砜、聚砜和聚苯砜的实例分别为可获得自BASFPlastics的ULTRASON<sup>TM</sup> E、ULTRASON<sup>TM</sup> S和ULTRASON<sup>TM</sup> P。基于膜的总重量,另外的疏水性聚合物可以以1至50重量百分比,具体地2至25重量百分比的量存在。

[0031] 在一些实施方式中,不存在亲水聚合物。不存在的亲水聚合物可以是,例如聚丙烯酰胺、聚(N,N-二甲基丙烯酰胺)、聚(乙烯醇)、聚(乙烯基醚)、聚(乙烯基酯),如聚(乙酸乙烯酯)或聚(丙酸乙烯酯)、聚(乙烯基醛),如聚(乙烯醇缩甲醛)或聚(乙烯醇缩丁醛)、聚(乙烯基胺),如聚(乙烯基吡啶)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(乙烯基咪唑)、聚(4-丙烯酰吗啉)、聚(噁唑啉)、聚(乙烯胺)、聚(乙二醇)、聚(丙二醇)、聚(乙二醇)单醚、聚(乙二醇)和聚(丙二醇)的嵌段共聚物、聚(烷氧基封端的聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯)或包括上述至少一种的组合。

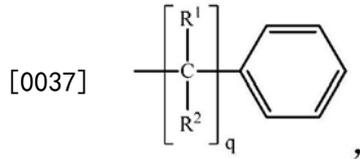
[0032] 优选地,不存在的亲水聚合物为聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(噁唑啉)、聚(乙二醇)、聚(丙二醇)、聚(乙二醇)单醚或单酯、聚(丙二醇)单醚或单酯、聚(乙二醇)和聚(丙二醇)的嵌段共聚物或包括上述至少一种的组合。在一些实施方式中,不存在的亲水共聚物为聚(乙烯基吡咯烷酮)。可以在成膜组合物中使用亲水共聚物以赋予成膜组合物有助于形成具有对气体选择性半渗透性的基本上无孔的表层的不对称膜的粘度。有利地,当由如上描述的聚(亚苯基醚)共聚物形成膜时,在不存在亲水共聚物或任何其它粘度调节剂的情况下,获得了具有对气体选择性半渗透性的基本上无孔的表层的不对称膜。

[0033] 可以使用用于膜形成的相转化步骤的几种技术中的任一种。例如,相转化步骤可以是干式相分离法,其中通过蒸发足够量的溶剂混合物使溶解的聚(亚苯基醚)共聚物沉淀以形成膜。相转化步骤还可以是湿式相分离法,其中通过在第一非溶剂中浸没使溶解的聚(亚苯基醚)共聚物沉淀以形成膜。相转化步骤可以是干-湿相分离法,其是干式相和湿式相方法的组合。相转化步骤可以是热诱导的分离法,其中通过受控冷却使溶解的聚(亚苯基醚)共聚物沉淀或凝集以形成膜。一旦形成膜,在其最终使用之前,可以经受膜调整或预处理。调整或预处理可以是热退火,以在类似于最终使用应用的气体进料的气体混合物中解除应力或预平衡。以上对不对称膜的描述还适用于形成不对称膜的方法。例如,在该方法中,第一一元酚可以包含2-甲基-6-苯基苯酚。

[0034] 具有基本上无孔的表层的不对称膜可以用于制备气体分离组件。因此,气体分离组件包括具有无孔表层的不对称膜,并且通过包括以下的方法制成:将聚(亚苯基醚)共聚物溶解在包含第一溶剂和第二溶剂的溶剂混合物中以制备成膜组合物,其中聚(亚苯基醚)共聚物包含80至20摩尔百分比的源自2,6-二甲基苯酚的重复单元;和20至80摩尔百分比的源自具有以下结构的第一一元酚的重复单元



[0036] 其中Z是C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基或环烷基,或具有以下结构的一价基团



[0038] 其中q为0或1,并且R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地为氢或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基;其中聚(亚苯基醚)共聚物具有在25℃下在氯仿中测量的0.7至1.5分升/克的特性粘度;并且其中第一溶剂为水溶性极性非质子溶剂,并且第二溶剂为水、具有二至八个碳原子的极性溶剂,或包括上述至少一种的组合;将成膜组合物在第一非溶剂中相转化以形成膜;可选地,在第二非溶剂中清洗该膜;并干燥该膜。膜具有基本上无孔的表层。

[0039] 不对称膜在聚(亚苯基醚)共聚物的玻璃化转变温度以下对气体分离是有效的。不受理论束缚,气体分离可以通过溶解/扩散机制发生。在聚(亚苯基醚)共聚物的玻璃化转变温度以上,气体小分子可以溶于聚(亚苯基醚)共聚物,并借此扩散通过表层。扩散速率取决于具体的聚(亚苯基醚)共聚物和共聚物形态、具体的气体、气体分子大小和温度。由于它们通过不对称膜的扩散速率不同,因此可以分离不同的气体。

[0040] 在一些实施方式中,膜为不对称中空纤维。中空纤维的直径可以是30至100纳米。在该范围内,该直径可以小于或等于80、60、40或35纳米。在一些实施方式中,基本上无孔的表层可以在中空纤维之外。中空纤维组件可以包含不对称中空纤维的束。纤维束可以包含10至10,000条不对称性中空纤维。不对称中空纤维可以纵向成束,两端封装在可固化树脂中,并装在压力容器中。中空纤维组件可以垂直或水平安装。

[0041] 穿过膜的流量由穿过膜的压力差驱动。压力差可以由例如鼓风机或压缩机提供。穿过膜的压力差可以是1千帕(kPa)至500kPa,具体地2kPa至300kPa,更具体地4kPa至50kPa。

[0042] 图4中公开了包括一束或多束不对称膜的中空纤维的气体分离组件90的实施方式。每个纤维束可以包含在外壳91内,该外壳对待分离的气体是基本不可透过的,以防止气体在相邻纤维束之间通过。可以在组件的任一端装入中空纤维并通过壳体96连通。例如,壳层可以包含热固性塑料,如环氧树脂、聚酯、三聚氰胺、聚硅氧烷或聚氨脂;或者可以包含热塑性塑料,如聚乙烯、聚丙烯、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(1,4-对苯二甲酸丁二醇酯)。进料流92在组件的一端进入到纤维的空心部中,并且保留物(retentate)流93在相对端离开。可以将壳体布置在束的末端用于连接和密封束。可以从布置在外壳一侧的孔95中回收透过气体94,可替代地,可以从壳体中的孔回收透过气体。

[0043] 纤维束不必是圆柱形的。例如,图5显示了气体分离组件100的实施方式,其中纤维束由不可透过的隔板101分隔。在气体分离组件100中,进料流102在束104的一端进入中空纤维的空心部中并且保留物气流103在对端离开。渗透液105可以通过组件一侧的开口106离开组件。

[0044] 气体分离组件可以具有螺旋卷设计,如图6所示。螺旋卷式气体分离组件111可以包括缠绕在具有穿孔114的中空芯部件113上的不对称膜112的片。可替代地,中空芯部件113可以包含多孔材料。可选地,提供了另外的层,如加强层115、内部隔离片116和外部隔离片117。透过的气体穿过中空芯部件113中的穿孔114并且可以通过中空芯部件113的出口118移除。保留物气体穿过外部隔离片117并通过残余物出口119离开。

[0045] 气体分离组件可以具有碟式设计,如图7所示。碟式气体分离组件121可以包含过滤器122,过滤器122包含布置在管123内的不对称膜。管可以包含任何适合的材料,如对流液体不渗透的材料。可以可选地提供载体(未示出)。流体124可以在足以导致渗透物穿过碟的选择的压力下接触碟。在另一个实施方式中,可以使用例如多个碟,以提供预过滤器125。预过滤器125可以与过滤器122相同或不同。例如,预过滤器125可以具有比过滤器122更大的孔隙,或者预过滤器125可以进一步包含功能化的表面,例如,具有布置在其上的催化剂的表面。在另一个实施方式中,预过滤器125包含不对称膜并且过滤器12包含不同的材料。

[0046] 气体分离组件可以具有板框式设计,如图8的展开图所示。气体分离组件的滤板可以包括基体131、不对称膜133和框135,其中框135包括入口132和出口134。不对称膜安装在基体的一侧或两侧并通过与不对称膜面对面接触安装的框固定就位以形成滤板。过滤器可以具有任何适合的形状,并且可以是正方形、圆形、长方形或多边形。入口和出口使得输入气流进入和透过物流离开。板框式设计的优势在于当需要时,可以更换在制备滤板组件中使用的过滤介质。框135和基体可以包含任何适合的材料,如金属,如钢或铝,或聚合物,如聚丙烯或聚乙烯。可以通过模制或铸造方法制造框135,然后加工成期望的尺寸。由于框135的固体性质,它可以将不对称膜133紧紧地固定在基体131上并提供期望的密封效果。

[0047] 组件对多种不同的气体分离应用是有用的,包括但不限于为可燃流体、易腐食物和金属处理过程的惰惰性提供富氮气流,为医疗或工业用途、发酵过程、增强的燃烧过程提供富氧气流,从轻烃中回收二氧化碳,处理烟道气以除去氮氧化物和/或硫氧化物,从空气、脱水空气和天然气除去有机物蒸气等。另外,组件对于使用膜剥离或膜蒸馏的膜分离方法从液体混合物或者液体和气体混合物分离气体和/或蒸汽是有用的。在膜剥离中,将渗透通过或穿过膜的材料作为气体或蒸汽从组件除去。在膜蒸馏中,使用膜并且将渗透通过或穿过膜的材料凝结并作为液体从装置中除去。

[0048] 例如,进料气流可以是气体混合物,例如氢、氦、氧、氮、一氧化碳、二氧化碳、硫化氢、氨、水蒸汽、氮氧化物、硫氧化物、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烃、天然气、有机物蒸气、碳氟化合物或制冷剂气体的混合物。透过物流可以是,例如富氧气体或富氮气体。

[0049] 组件可以以任何适合的配置或组合运行,包括但不限于并联、串联、再循环或级联运行。组件可以结合其它分离过程或单元操作运行,包括但不限于结晶、分馏、过滤、反应、热交换、压缩、膨胀、泵送和变压吸附。

[0050] 气体富集装置可以包括该组件。气体富集组件和系统可以用于富集或排除进料气体,例如,富集或排除具有氧、二氧化碳、氮、氢、硫化氢的空气、天然气、沼气池气(digester gas)或烟道气,或者它们的组合。

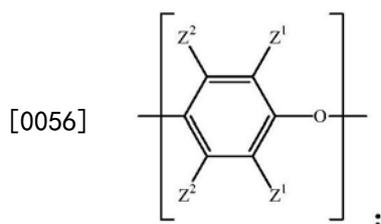
[0051] 例如,在实施方式中公开了气体富集组件和气体富集系统以提供富氮气体。对于惰惰性系统,例如,对于惰惰性燃料罐,富氮气体是期望的。可替代地,可以提供排除氮气的气体。

[0052] 本发明包括至少以下实施方式。

[0053] 实施方式1.一种通过包括以下的方法制成的具有基本上无孔的表层的不对称膜：将具有在25℃下在氯仿中测量的0.7至1.5分升/克的特性粘度的聚(亚苯基醚)共聚物溶解在包含第一溶剂和第二溶剂的溶剂混合物中以提供成膜组合物；将成膜组合物在第一非溶剂中相转化以形成包含基本上无孔的表层的膜；其中第一溶剂是水溶性极性非质子溶剂，并且第二溶剂是具有二至八个碳原子的极性溶剂。

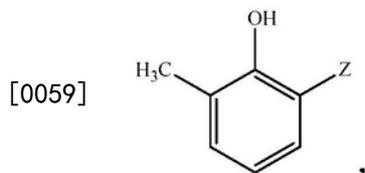
[0054] 实施方式2.实施方式1的不对称膜，其中该方法进一步包括在第二非溶剂中清洗该膜并干燥该膜。

[0055] 实施方式3.实施方式1或2的不对称膜，其中聚(亚苯基醚)共聚物包含具有以下结构的第一和第二重复单元：

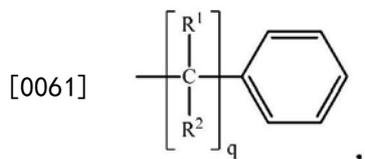


[0057] 其中每次出现的Z<sup>1</sup>独立地为卤素、未取代的或取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基，条件是烷基基团不是叔烷基，C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷氧基或C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>卤代烷氧基，其中至少两个碳原子将卤素和氧原子分隔；其中每次出现的Z<sup>2</sup>独立地是氢、卤素、未取代的或取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基，条件是烷基基团不是叔烷基，C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷氧基或C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>卤代烷氧基，其中至少两个碳原子将卤素和氧原子分隔；并且其中第一和第二重复单元是不同的。

[0058] 实施方式4.实施方式1-3中任一项的不对称膜，其中聚(亚苯基醚)共聚物包含以下，基本由以下组成，或由以下组成：80至20摩尔百分比的源自2,6-二甲基苯酚的重复单元；和20到80摩尔百分比的源自具有以下结构的第一一元酚的重复单元



[0060] 其中Z是C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基或环烷基，或具有以下结构的一价基团



[0062] 其中q为0或1，并且R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地为氢或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；其中聚(亚苯基醚)共聚物具有在25℃下在氯仿中测量的0.7至1.5分升/克的特性粘度。

[0063] 实施方式5.实施方式1-4中任一项的不对称膜，其中不存在亲水聚合物。

[0064] 实施方式6.实施方式5的不对称膜，其中亲水聚合物是聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(噁唑啉)、聚(乙二醇)、聚(丙二醇)、聚(乙二醇)单醚或单酯、聚(丙二醇)单醚或者单酯、聚(乙二醇)和聚(丙二醇)的嵌段共聚物，或包括上述至少一种的组合。

[0065] 实施方式7.实施方式4的不对称膜，其中第一一元酚是2-甲基-6-苯基苯酚。

[0066] 实施方式8.实施方式1-7中任一项的不对称膜,其中,基于聚(亚苯基醚)共聚物和溶剂的总重量,聚(亚苯基醚)共聚物在水溶性极性非质子溶剂中的溶解度在25℃下可以为50至400克/千克。

[0067] 实施方式9.实施方式1-8中任一项的不对称膜,进一步包含聚(亚苯基醚)均聚物、聚醚砜、聚砜、聚苯砜或包括上述至少一种的组合。

[0068] 实施方式10.一种包括实施方式1-9中任一项的不对称膜的气体分离组件。

[0069] 实施方式11.实施方式10的气体分离组件,其中不对称膜包含不对称中空纤维。

[0070] 实施方式12.实施方式11的气体分离组件,包含10至10,000条不对称中空纤维的束。

[0071] 实施方式13.实施方式12的气体分离组件,包含多个束。

[0072] 实施方式14.实施方式12的气体分离组件,其中该气体分离组件包括:配置为含有束的外壳,该外壳具有适合于提取渗透液的出口;第一壳体,其包含热固性或热塑性聚合材料并且位于束的第一末端,布置为使得中空纤维膜嵌入第一壳体中并且通过第一壳层连通并且在第一壳体的外表面开口;第二壳体,其包含热固性或热塑性聚合材料并且位于相对于束的第一末端的束的第二末端,布置为使得中空纤维膜嵌入第二壳体并且通过第二壳层连通并且在第二壳体的外表面开口;第一端盖,其布置并且适合于在第一壳体上或附近连接并密封束或外壳的第一末端;第二端盖,其布置并且适合于在第二壳体上或附近连接并密封束或外壳的第二末端;入口,用于将待分离的流体混合物引入到位于第一壳体的中空纤维膜的空心部中;以及出口,用于从位于第二壳体的中空纤维膜的空心部中提取保留物流体。

[0073] 实施方式15.实施方式10的气体分离组件,其中不对称膜是片材形式。

[0074] 实施方式16.实施方式10的气体分离组件,其中不对称膜为螺旋形式。

[0075] 实施方式17.实施方式15的气体分离组件,其中气体分离组件包括:包含穿孔的中空芯;缠绕在芯周围的不对称膜;和与不对称膜相邻布置的隔离片。

[0076] 实施方式18.一种形成具有无孔表层的不对称膜的方法,包括:将具有在25℃下在氯仿中测量的0.7至1.5分升/克的特性粘度的聚(亚苯基醚)共聚物溶解在包含第一溶剂和第二溶剂的溶剂混合物中以制备成膜组合物,其中第一溶剂为水溶性极性非质子溶剂,并且第二溶剂为具有二至八个碳原子的极性溶剂;以及将成膜组合物在第一非溶剂中相转化以形成膜。

[0077] 实施方式19.实施方式18的方法,进一步包括在第二非溶剂中清洗不对称膜。

[0078] 实施方式20.实施方式18或19的方法,进一步包括干燥不对称膜。

[0079] 实施方式21.实施方式18-20中任一项的方法,其中成膜组合物中不存在亲水聚合物。

[0080] 实施方式23.实施方式21的方法,其中亲水聚合物为聚乙烯基吡咯烷酮、聚噁唑啉、聚乙二醇、聚丙二醇、聚二醇单酯、聚乙二醇与聚丙二醇的共聚物、水溶性纤维素衍生物、聚山梨醇酯、聚乙烯-聚氧化丙烯共聚物、聚乙烯亚胺或包括上述至少一种的组合。

[0081] 实施方式24.实施方式18-23中任一项的方法,其中第一一元酚包含2-甲基-6-苯基苯酚。

[0082] 实施方式25.实施方式18-24中任一项的方法,其中膜进一步包含聚合物,其选自

聚(亚苯基醚)均聚物、聚醚砜、聚砜、聚苯砜或包括上述至少一种的组合。

[0083] 实施方式26.实施方式18-25中任一项的方法,其中膜为中空纤维膜,并且该方法进一步包括将成膜组合物通过环形模口的外同心环挤出到第一非溶剂中,同时将第一非溶剂泵送通过环形模口的内同心空心部。

[0084] 实施方式27.实施方式18-26中任一项的方法,其中膜是不对称的平面膜,并且该方法进一步包括将的成膜组合物片材或膜在基底上的连续铸造。

[0085] 实施方式28.实施方式10-17中任一项的气体分离组件,其中组件配置用于死端分离、错流分离、内至外分离或外至内分离。

[0086] 实施方式29.实施方式10-17或28中任一项的气体分离组件,其中膜的构型选自片、碟、螺旋卷、板框、中空纤维、毛细管或管。

[0087] 实施方式30.一种成膜组合物,包含:具有在25℃下在氯仿中测量的0.7至1.5分升/克的特性粘度的聚(亚苯基醚)共聚物;以及包含第一溶剂和第二溶剂的溶剂混合物,其中第一溶剂是水溶性极性非质子溶剂,并且第二溶剂是具有二至八个碳原子的极性溶剂;其中将聚(亚苯基醚)共聚物溶于溶剂混合物。

[0088] 实施方式31.一种气体分离的方法,该方法包括:将实施方式1-9中任一项的不对称膜的第一表面与进料流接触;以及收集保留物流和透过物流中的至少一种以分离气体。

[0089] 实施方式32.一种气体分离的方法,该方法包括:将进料流通入实施方式1-9中任一项的气体分离组件;以及从气体分离组件收集保留物流和透过物流中的至少一种以分离气体。

[0090] 实施方式33.实施方式31或32的方法,其中该方法包括对流分布。

[0091] 实施方式34.实施方式31-33中任一项的方法,其中进料流包括空气、烟道气、沼气池气、发酵气、污水气、天然气、煤气、合成气或它们的组合。

[0092] 实施方式35.实施方式31-34中任一项的方法,其中进料流包含氢、二氧化碳、一氧化碳、二氧化硫、氨、硫化氢、氮、氧、氩、硫化氢、三氧化二氮(nitronic oxide)、一氧化二氮、一氧化氮、氮、一至五个碳原子的烃类、氯化氢或它们的组合。

[0093] 实施方式36.实施方式31-34中任一项的方法,其中进料流包含空气、空气与甲烷、空气与二氧化碳、空气与一氧化碳、甲烷与二氧化碳、甲烷与H<sub>2</sub>S、甲烷与一氧化碳、氢与一氧化碳或它们的组合。

[0094] 实施方式37.实施方式31-34中任一项的方法,其中保留物流和透过物流中的至少一种包含富氮空气、富氧空气、富二氧化碳空气、去氮空气、去氧空气、去二氧化碳空气、去硫化氢甲烷、富氢合成气或它们的组合。

[0095] 实施方式38.一种用于提供富氧空气的系统,该系统包括:实施方式10-17和28-29中任一项的气体分离组件;向气体分离组件的入口提供进料流的方式;和从气体分离组件中回收保留物流和透过物流中的至少一种并提供富氧空气的方式。

[0096] 实施方式39.实施方式38的系统,其中向气体分离组件的入口提供进料流的方式包括压缩机,其将空气导入气体分离组件,并且其中从气体分离组件中回收保留物流和透过物流中至少一种的方式适宜将富氧空气递送至期望富氧空气的人。

[0097] 实施方式40.实施方式38或39的系统,进一步包括过滤器、雾化器、安全通气孔、流量指示器或它们的组合。

[0098] 实施方式41.实施方式38-40中任一项的系统,其中向气体分离组件的入口提供进料流的方式和从气体分离组件中回收保留物流和透过物流中的至少一种的方式包括:与气体分离组件流体连通的低能量风扇,其配置为引入然后吹出正常大气空气穿过膜的外侧,气体分离组件内部的两个真空室,其配置为将真空等同地施加于膜内部的中空芯的每一端,真空泵以向气体分离组件提供真空,氧传感器以测量由气体分离组件生产的富氧空气中的氧浓度,以及调节阀以通过使正常大气空气进入富氧空气来调节富氧空气中氧气的浓度。

[0099] 实施方式42.一种用于提供富氧空气的多单元系统,包括并联连接的两个或更多个实施方式38-40中任一项的系统,该组件包括中空纤维膜。

[0100] 实施方式43.一种用于生成富氧空气的系统,该系统包括根据实施方式10-17或28-29中任一项的气体分离组件。

[0101] 实施方式44.实施方式43的系统,进一步包括压缩机、缓冲槽(surgetank)、雾化器或它们的组合。

[0102] 实施方式45.一种用于处理烟道气的系统,包括实施方式10-17和28-29中任一项的气体分离组件。

[0103] 实施方式46.一种用于从烟道气中捕获CO<sub>2</sub>的系统,该系统包括:实施方式10-17或28-29中任一项的气体分离组件;向气体分离组件的入口提供烟道气的方式;和从气体分离组件中回收保留物流和透过物流中的至少一种以从烟道气捕获CO<sub>2</sub>的方式。

[0104] 实施方式47.实施方式46的系统,进一步包括:将部分的烟道气再循环至生成烟道气的发电机入口的方式;用于捕获CO<sub>2</sub>的方式;和可选地,将去除CO<sub>2</sub>的烟道气再循环到烟道气中的方式。

[0105] 实施方式48.实施方式46或47的系统,其中烟道气是烃的燃烧的产物。

[0106] 实施方式49.实施方式47的系统,其中发电机是燃气轮机。

[0107] 实施方式50.一种用于气体脱硫的系统,该系统包括:实施方式10-17或28-29中任一项的气体分离组件;向气体分离组件的入口提供包含含硫气体的进料气体的方式;和从气体分离组件回收保留物流和透过物流中的至少一种以提供脱硫气体的方式。

[0108] 实施方式51.实施方式50的系统,其中进料气体是天然气并且其中含硫气体为硫化氢、一氧化碳、二氧化碳或它们的组合。

[0109] 实施方式52.一种用于控制除湿用于引入干燥气体系统中的气体的露点的系统,该系统包括:根据实施方式10-17或28-29中任一项的气体分离组件,该气体分离组件具有用于接受待除湿气体的入口,用于将除湿的气体从气体分离组件中排出的第一出口和用于将水蒸汽从气体分离组件中排出的第二出口;用于将待除湿气体引入到气体分离组件的入口的方式;以及根据露点和气体分离组件的流速之间的预定关系,通过调节气体通过气体分离组件的流速,来控制从气体分离组件中排出的脱水气体的露点的方式。

[0110] 实施方式53.一种用于控制气体的露点的系统,该系统包括实施方式7-10或28-29中任一项的气体分离组件,该气体分离组件包括:用于将进料气体导入到中空纤维膜的空心部中的第一入口,用于从中空纤维膜的空心部中回收露点受控的气体的出口,和用于将加湿气体导入到中空纤维膜的外表面的第二入口。

[0111] 实施方式54.实施方式53的系统,进一步包括提供穿过中空纤维膜的压力差以导

致来自加湿气体的水穿过中空纤维膜并加湿进料气体以提供露点受控的气体的方式。

[0112] 实施方式55.一种用于加湿气体的系统,该系统包括实施方式10-17或28-29中任一项的气体分离组件,该气体分离组件包括:用于将加湿的气体导入中空纤维膜的空心部中的方式;用于将中空纤维膜的外表面与进料气体接触以提供露点受控的气体的方式。

[0113] 实施方式56.实施方式55的系统,进一步包括提供穿过中空纤维膜的压力差以导致来自加湿气体的水穿过中空纤维膜并加湿进料气体以提供露点受控的气体的方式。

[0114] 通过以下非限制性实施例进一步说明了本发明。

[0115] 制备实施例:MPP-DMP共聚物的合成

[0116] 在配备有搅拌器、温度控制系统、氮气填充(nitrogen padding)、氧气鼓泡管和计算机化控制系统的鼓泡聚合反应器中进行共聚合。还存在用于将反应物定量加入到反应器中的进料罐和泵。

[0117] 表1.材料

[0118]

缩写	化学名称
DMP	2,6-二甲基苯酚
MPP	2-甲基-6-苯基苯酚
DBA	二正丁胺
DBEDA	N,N'-二叔丁基乙二胺
DMBA	N,N-二甲基丁胺
QUAT	二癸基二甲基氯化铵
NTA	次氨基三乙酸
CAT	Cu <sub>2</sub> O 在浓 HBr 中的溶液, 6.5wt% Cu
NMP	N-甲基-2-吡咯烷酮, 获得自 ThermoFisher。
6020P	聚醚砜(PES), 作为 ULTRASON™ E 6020P 可获得自 BASF。
PES	聚醚砜。
PVP K30	具有 26-35 的 K 值的聚(乙烯基吡咯烷酮), 通过 Finkentscher 公式对 1%水溶液计算; 并且可获得自 Aldrich。
PVP K90	具有 90-100 的 K 值的聚(乙烯基吡咯烷酮), 通过 Finkentscher 公式对 1%水溶液计算; 并且可获得自 Aldrich。

[0119] 制备实施例1:1.8升反应器中具有50摩尔百分比MPP的MPP-DMP共聚物的制备

[0120] 将甲苯(622.88克)、DBA(8.1097克)、DMBA(30.71克)和5.44克的由30重量百分比(wt.%)的DBEDA、7.5重量百分比的QUAT和余量的甲苯的二胺混合物充入鼓泡聚合反应器中并在25℃下,在氮气氛下搅拌。加入6.27克HBr和0.5215克Cu<sub>2</sub>O的混合物。在加入单体混合物4分钟之后开始流向容器的氧气流。在18分钟内将反应器温度斜升至40℃,在40℃下保持57分钟,在11分钟内斜升至45℃,在45℃下保持33分钟,在10分钟内斜升至60℃。在35分钟内加入403.67克的单体溶液(20.3wt.%DMP、30.6wt.%MPP和49.1wt.%甲苯)。将氧气流维持115分钟,此时停止氧气流,将反应混合物立即转移到含有11.07克NTA盐和17.65克DI(去离子)水的容器中。将所得混合物在60℃下搅拌2小时,然后使层分离。将倒出的轻质相

在甲醇中沉淀,过滤,在甲醇中再成浆,并再次过滤。在110℃下在氮气覆盖下,在真空烘箱中干燥后,获得作为干燥粉末的共聚物。

[0121] 制备实施例2-4:具有~1分升/克的特性粘度的,具有20、50和80摩尔%MPP的MPP-DMP共聚物的制备

[0122] 将制备实施例1的方法放大至一加仑的钢制鼓泡反应器,并以如上所述的类似方式进行共聚合。分批反应器加料和连续单体进料溶液的成分如表2所示。在反应器加料后,在开始甲苯中的单体的连续进料和随后的氧进料之前,表示搅拌使内容物达到25℃。在45分钟内将单体/甲苯混合物进料,并维持氧气进料直至130分钟。在90分钟将反应器温度斜升至45℃,然后在130分钟斜升至60℃。然后,将反应内容物转移到单独的容器中以用于加入NTA来螯合铜,随后在离心机中从水相中分离甲苯溶液,如上以上描述的使共聚物溶液在甲醇中沉淀。

[0123] 表2. 制备实施例2-4的材料的质量

原材料 (g)	实施例 2	实施例 3	实施例 4
MPP/DMP (摩尔比)	20/80	50/50	80/20
CAT	17.3	21.6	17.3
DBEDA	5.3	6.7	5.3
DBA	9.9	9.9	9.9
DMBA	34.3	33.3	32.5
QUAT	1.6	2.0	1.6
[0124] DMP/TOLUENE 50/50	29.5	18.5	5.5
甲苯	2961.0	2961.0	2961.0
MPP	5.6	14.0	16.0
连续进料溶液			
DMP/TOLUENE 50/50	364.5	228	64
MPP	69.4	172	197
总计	3498.36	3466.925	3310.08

[0125] 通过凝胶渗透色谱法 (GPC),使用CHCl<sub>3</sub>作为溶剂并参考聚苯乙烯标准品,表征干燥的共聚物的分子量分布。使用乌氏粘度计 (Ubbelohde viscometer) 在25℃下在CHCl<sub>3</sub>溶液中测量特性粘度 (IV),并以分升/克 (dL/g) 的单位表示。使用差示扫描量热法 (DSC) 测量玻璃化转变温度T<sub>g</sub>并以℃表示。表3总结了实施例1-4的结果。“M<sub>n</sub>”是指数均分子量,“M<sub>w</sub>”是指重均分子量,“D”是指多分散性并且“g”是指克。

[0126] 表3. 制备实施例1-4的MPP-DMP共聚物的表征

[0127]

实施 例号	规模	MPP/DMP (摩尔/摩 尔)	GPC Mn (g/摩 尔)	GPC Mw (g/摩尔)	GPC D (Mw/M n)	CHCl <sub>3</sub> 中 的 IV (dL/g)	Tg °C
PE 1	1.8 升	50/50	20,213	219,130	10.8	0.83	185
PE 2	1 加仑	20/80	50,310	172,100	3.4	1.04	210
PE 3	1 加仑	50/50	39,820	194,900	4.9	0.97	187
PE 4	1 加仑	80/20	22,620	241,000	10.7	0.96	177

[0128] 用于铸塑不对称膜的一般实验室步骤

[0129] 通过将聚合物以约16wt%的浓度溶解在NMP中形成粘稠的铸塑溶液；将铸塑溶液倒在玻璃板上；并通过铸塑刀(casting knife)横跨该板拉出约150-250微米厚的薄膜，来在实验室中铸塑具有基本上无孔的表层的不对称膜(或覆层的不对称膜)。将带有铸塑溶液的薄膜的玻璃板浸没在由NMP和水的混合物组成的第一凝集浴中。聚合物在10-15分钟内沉淀并凝集。当凝集基本完成时，凝集的聚合物膜浮动离开玻璃板。将聚合物膜转移到水的第二浴中，并用水漂洗以除去残余的NMP。通过连续相转化铸塑或中空纤维纺丝法来形成不对称平板片和中空纤维膜。提高铸塑溶液中聚合物的浓度以提供适合的粘度，优选地，必要时，浓度接近于溶液的凝胶点。

[0130] 比较实施例1和2：由50/50MPP-DMP共聚物和由PES/PVP铸塑的多孔不对称膜

[0131] 将具有高分子量并且具有通常用于铸塑用于血液透析的中空纤维膜的等级的聚醚砜(PES, ULTRASON™ E 6020P)样品以16wt.%结合8wt.%的聚乙烯吡咯烷酮(PVP K30)溶于NMP。在比较实施例1中，按照如上描述的步骤，在实验室中将该溶液铸塑成膜。在比较实施例2中，制备制备实施例1的50/50MPP-DMP共聚物以16wt%在NMP中的溶液，并按照用于制备比较实施例2的相同的步骤铸塑成膜。图1显示了这两种膜的SEM图像，并在表4中总结了这些膜的数据。在表4中，“cP”是指厘泊，“nm”是指纳米，“hr”是指小时，并且“atm”是指大气(压力)。

[0132] 表4. 比较实施例1和2的膜性能

[0133]

实施 例	粘稠溶液		膜性能				
	聚合物 (wt% )	粘度 (20°C 下的 cP)	表面 孔径 分布 (nm)	平均截 面厚度 ( $\mu\text{m}$ )	截面中 大孔形 成的程 度	膜水流量 (g/hr-atm)	接触 角, 水
CE1	16% PES +8% PVP	3,065	7.3 $\pm$ 1.9	128	高	25	70
CE2	16% 实施例 1	3,533	9.3 $\pm$ 3.2	40	低	39	82

[0134] 成膜组合物具有第一溶剂, NMP, 但无具有二至八个碳原子的第二溶剂。当成膜组合物中不存在第二溶剂时, 不形成基本上无孔的表层。图1显示了比较实施例1和2的不对称膜的表面和截面的扫描电子显微 (SEM) 图像。该图像从左上角开始顺时针方向是比较实施例1的表面、比较实施例2的表面、比较实施例2的截面和比较实施例1的截面。从SEM图像可以看出, 两种膜均是多孔的, 并且任一种膜都不具有无孔表层。

[0135] 比较实施例2的膜的表面外观与比较实施例1相比非常好, 数字图象分析确认比较实施例2在没有成孔剂的PVP存在的情况下实现了非常类似的孔径分布。

[0136] 比较实施例2的截面形态显示在很大程度上, 即使在不存在PVP添加剂的情况下, 形成了期望的互连通或“海绵”形态。比较实施例2的溶液粘度与依赖于加入PVP以产生适合粘度的铸塑黏胶的比较实施例1相比也较好。

[0137] 水流量数据表明通过SEM在比较实施例2的表面上可见的孔的确在整个样品中连通, 使得水以至少与比较实施例1相当的方式通过, 这在不存在PVP添加剂的情况下是相当显著的。这些结果表明具有足够高IV的MPP-DMP共聚物能够通过相转化铸塑用溶剂 (如NMP) 形成良好结构的膜而不需要使用易挥发的成孔添加剂, 如PVP。即使没有PVP, 比较实施例2的接触角仍比比实施例1的更高。

[0138] 制备实施例11-13: 具有20、50和80摩尔百分比的MPP的MPP-DMP共聚物的制备

[0139] 使用与制备实施例2-4中相同的方法, 在1加仑反应器中制备具有20、50和80摩尔百分比的MPP的MPP-DMP共聚物。如以上对制备实施例2-4描述的, 表征干燥的共聚物的分子量分布。表7中总结了制备实施例11-13的结果。“Mn”是指数均分子量, “Mw”是指重均分子量, “D”是指多分散性并且“g”是指克。

[0140] 表7. 制备实施例11-13的MPP-DMP共聚物的表征

实施例号	MPP/DMP (摩尔/摩尔)	GPC Mn (g/摩尔)	GPC Mw (g/摩尔)	GPC D (Mw/Mn)	CHCl <sub>3</sub> 中的 IV (dL/g)
[0141] 11	20/80	63,010	210,800	3.3	1.14
11a	20/80	49,940	199,700	4.0	1.08
12	50/50	42,460	216,200	5.1	0.98
13	80/20	36,490	310,700	8.5	1.08

[0142] 实施例18-20和比较实施例3:多孔不对称中空纤维

[0143] 使用国际专利申请公开WO 2013/131848中公开的方法,由实施例18-20(分别含有实施例11-13的MPP-DMP共聚物)和比较实施例3(含有ULTRASON™ E 6020P和PVP)的成膜混合物(粘稠溶液)纺丝出多孔不对称中空纤维。图2提供了使用的实验室规模的干-湿浸没沉淀纺丝装置图。将膜形成聚合物以表10第1行中所列的浓度溶于NMP。在混合前,将ULTRASON™6020P(BASF)在真空下维持24小时以除去所有水分。将聚合物和NMP混合,直至达到均质溶液。在将粘稠溶液加入到纺丝装置前,将混合物过滤通过25μm金属网以除去任何残余未溶解的颗粒。在纺丝前,将粘稠溶液脱气24小时。每个实施例的空心部流体为30wt%的NMP和70wt%的去离子水,使用前对其脱气24小时。

[0144] 将粘稠溶液和空心部流体同时泵送通过双孔口纺丝头。在通过空气间隙之后,将纤维浸没在凝集浴中。通过拉丝轮控制收线速度,其还使得可以拉伸纤维。使用与用于制备比较实施例3相同的装置和相同的条件,将按重量计18%的根据实施例12的MPP-DMP共聚物在NMP中的溶液成功纺丝为中空纤维以生产实施例18。

[0145] 表10显示了干燥的中空纤维的纺丝条件、纺丝头几何形状和测量的尺寸的总结。凝集浴温度为22℃。对于比较实施例3,根据'848申请中的实施例,漂洗浴保持在65℃下,这应理解为旨在从中空纤维膜的表面漂洗掉过量的PVP。对于分别由20/80、50/50和80/20的MPP-PPE共聚物制备的实施例18-20,为了处理纤维的安全并且由于没有要冲洗掉的PVP,因此将漂洗浴保持在30℃下。调节收线速度使得两种中空纤维样品的壁厚度在40-60微米的范围内。产生的中空纤维的后处理方法是如'848申请中所描述的。将纤维在70℃纯净水中清洗3小时。在1.5h后换水。然后将纤维在水中在水龙头温度下漂洗另外的24小时。在漂洗步骤之后,将纤维挂在实验室中以在环境温度下在空气中干燥。将所得中空纤维制成实验室规模的中空纤维分离组件,其照片在图3中提供。

[0146] 基于NMP中的膜形成聚合物溶液的粘度对共聚物中的共聚单体MPP的量非常敏感地发现,调节每种聚合物的浓度,从而获得恰好超过3,000cP的基本恒定的溶液粘度。因此,共聚物中共聚单体MPP的水平和每单位长度的纤维的PPE的质量之间存在直接的关联,其中实施例19提供了在相同的纺丝条件下对聚合物最有效的使用。实施例19中还较大程度地维持了纤维壁厚度,表明用进一步优化纤维纺丝条件以降低壁厚度,可以实现更大的每单位长度的质量的减少。

[0147] 表10.中空纤维纺丝的处理条件和纤维性能的总结

[0148]

实施例	比较实施例 3	实施例 18	实施例 19	实施例 20
NMP 中聚合物的浓度 (wt%)	14% 6020P/ 5% PVP K30/ 2% PVP K90/ 3% H <sub>2</sub> O	18% 实施例 12 (50/50 MPP-DMP)	14% 实施例 11 (20/80 MPP-DMP)	20% 实施 例 13 (80/20 MPP-DMP)
粘度 (35°C 下的 cP)		3270	3091	3137
黏胶温度[°C]	35	35	35	35
模具温度[°C]	-	-	-	-
轴温度[°C]	~22	~30	~30	~22
轴湿度[%]	50	60	60-65	60
室内湿度[%]	35	40	40	40
第 1 浴温度[°C]	30	30	30	30
第 2 浴温度[°C]	65	30	30	30
空气间隙[cm]	100	100	100	100

[0149]

黏胶挤出速率 [mL/min]	1.56	1.56	1.56	1.56
空心部挤出速率 [mL/min]	3.1	3.1	3.1	3.1
收线速度[m/min]	9.12	7.04	7.07	7.00
纺丝头尺寸				
内径[mm]	0.4	0.4	0.4	0.4
外径[mm]	1.12	1.12	1.12	1.12
通过 SEM 的干燥 中空纤维尺寸				
内径[μm]	445	605	510	605
壁厚度[μm]	59	41	47	23
每千米的质量 (g)	25.9	40.2	31.1	43.3

[0150] 表10中的数据显示相对于由具有50摩尔百分比或更多的MPP重复单元的共聚物(实施例12和13)制备的中空纤维(实施例18和20),具有远小于50摩尔百分比的MPP重复单元(例如,如实施例11中的20摩尔百分比的MPP重复单元)的MPP-DMP共聚物提供了具有每单位纤维长度的树脂质量的有利减少的中空纤维(实施例19)。实施例18-20还示出了具有相当宽的分子量分布的MPP-DMP共聚物,具有大于或等于3并且小于或等于9的D值,提供了高

质量的中空纤维膜。

[0151] 制备实施例21-23:具有20、50和80摩尔%的MPP的MPP-DMP共聚物的重复制备

[0152] 使用与制备实施例2-4和6-8相同的方法,在1加仑反应器中制备具有20、50和80摩尔%的MPP的MPP-DMP共聚物。如以上所描述的表征干燥的聚合物的分子量分布。表11中总结了结果。

[0153] 表11. 制备实施例21-23的MPP-DMP共聚物的表征

[0154]

实施例号	MPP/DMP (摩尔/摩尔)	GPC Mn (g/摩尔)	GPC Mw (g/摩尔)	GPC D (Mw/Mn)	CHCl <sub>3</sub> 中的 IV (dL/g)
PE 21	20/80	63,010	210,800	3.3	1.14
PE 22	50/50	42,460	216,200	5.1	0.98
PE 23	80/20	36,490	310,700	8.5	1.08

[0155] 实施例24-26. 致密覆层的不对称中空纤维膜

[0156] 除了将第二溶剂(THF)加入NMP粘稠溶液中并且将聚合物浓度提高至接近所选相转化温度下的胶凝点之外,根据实施例18-20和比较实施例3中描述的方法,将制备实施例11-13的MPP-DMP共聚物纺丝成中空纤维膜。例如,可以由20wt%的制备实施例6的20/80MPP-DMP共聚物、5wt%的THF和75wt%的NMP制备粘稠溶液,并且空心部流体可以是80wt%的NMP和20wt%的水的混合物。通过将30根中空纤维的束切成25cm长度并使用两部分的聚氨脂热固性树脂将它们在每个末端密封至长度较短的不锈钢管中,来制备中空纤维膜测试组件。在聚氨脂固化后,用细齿锯切掉聚氨脂塞的末端以暴露出中空纤维的末端,并且将连接纤维的两个钢管端盖夹在管状不锈钢套管中以形成测试组件。钢制套管配有有连接件,以使得5-10巴的压力下的一种或多种组分的气体流进料到组件的外壳侧,并且在组件末端收集透过气体流。可选地,在组装为测试组件之前,使用聚二甲基硅氧烷(PDMS)溶液浸涂中空纤维以密封表面缺陷。

[0157] 通过数字质量流量计监控进料和透过物流,并通过气相色谱法分析实时组成以计算中空纤维的气体流量和分离系数。可选地,将测试组件置于强制通风干燥箱以使得在升高的温度下测试。在使用感兴趣的气体(如氧气、氮气、甲烷、二氧化碳,可选地,作为二元混合物)进行测量之前,将气体(如氢气或氦气)用于设置气体流量的基准。

[0158] 实施例24-26和比较实施例4-6:气体渗透性测量和MPP-DMP共聚物的透过选择性评价

[0159] 将MPP-DMP共聚物在120°C下在真空下干燥过夜。在20mL小瓶中,将干燥的聚合物加入至8g氯仿中以产生2.5wt%的聚合物溶液并搅拌4小时以完全溶解聚合物。准备具有饱和氯仿气氛的手套带和水平玻璃板用于铸塑。在手套带中,将每种溶液倒入玻璃环中。15小时后,将样品转移到烘箱中并在60°C下在真空下干燥过夜以除去残余的溶剂。

[0160] 使用定容系统完成气体渗透性测试,其中基于比例“dp/dt”计算渗透性。下游压力于真空开始,并且不存在残气(sweep gas)。为了精确比较,在相同条件:35°C和2atm下测试

每个样品用于。按照下列顺序： $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$ 和 $CO_2$ 测量四种气体的传输性质。由于以单一气体模式进行测量，因此仅对具有较大商业兴趣的气体对 $O_2/N_2$ 和 $CO_2/CH_4$ 测量理想选择性比率。

[0161] 为了更精确的读数，使用ImageJ软件测量膜面积，因为面积对流量计算是非常关键的参数。在本研究中，平均面积为 $0.70\text{cm}^2$ 且平均厚度为 $78\mu\text{m}$ 。

[0162] 为了减少系统误差，在每次测量前进行渗漏测试。另外，使用延长的排气时间（16-24小时）以确保在下一次测量前除去所有残余气体。对每次测量，对来自控制软件的三个读数取平均值以确认渗透性确实处于稳定态。表14和15分别总结了渗透性和理想选择性的结果。

[0163] 表14. 膜(屏障)中所选气体的相对渗透性

[0164]

实施例	聚合物	MPP/D MP (摩尔/ 摩尔)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	压力 (atm)	$N_2$	$CH_4$	$CO_2$	$O_2$
CE4	PES <sup>a,b</sup>	n/a	25, 35	1, 10	0.0974	0.1	2.8	0.63
CE5	PSU <sup>c</sup>	n/a	30	1	0.2	0.21	4.9	1.2
CE6	PPE <sup>c,d</sup>	0/100	30	1	3.5	4.1	65.5	14.6
E24	PE 21	20/80	35	2	3.6	4.83	77.37	16.7
E 25	PE 22	50/50	35	2	2.4	3.16	53.54	12.1
E 26	PE 23	80/20	35	2	1.54	2.13	40.44	8.29

[0165] (a) 聚醚砜, Haraya, JMS, 71 (1992), p. 13.

[0166] (b) 聚砜, Paul, JAPS, 33 (1987), p. 1823.

[0167] (c) Robeson, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 4 (1999), p. 549.

[0168] (d) 聚(2,6-二甲基-4-亚苯基醚)

[0169] 表15. 所选气体的理想选择性

实施例	聚合物	MPP/DM P (摩尔/ 摩尔)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	压力 (atm)	$O_2/N_2$	$CO_2/C$ $H_4$
CE4	PES <sup>a,b</sup>	n/a	25, 35	1, 10	6.5	28.0
CE5	PSU <sup>c</sup>	n/a	30	1	6.0	23.3
CE6	PPE <sup>c,d</sup>	0/100	30	1	4.2	16.0
E24	PE 21	20/80	35	2	4.6	16.0
E25	PE 22	50/50	35	2	5.0	16.9
E26	PE 23	80/20	35	2	5.4	19.0

[0171] (a) 聚醚砜, Haraya, JMS, 71 (1992), p. 13.

[0172] (b) 聚砜, Paul, JAPS, 33 (1987), p. 1823.

[0173] (c) Robeson, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 4 (1999), p. 549.

[0174] (d) 聚(2,6-二甲基-4-亚苯基醚)

[0175] 比较实施例4-6中提供了商用气体分离膜中使用的PES、PSU和聚(2,6-二甲基-4-亚苯基醚)的气体渗透性和理想选择性的公开文献值。聚(2,6-二甲基-4-亚苯基醚)的公开的渗透性值比对聚砜聚合物PES和PSU报道的值高至少一个数量级,而这些聚合物对具有商业利益的对(如O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)的理想气体选择性是类似的。这些数据显示在实施例24-26的MPP-DMP共聚物中未牺牲聚(2,6-二甲基-4-亚苯基醚)的高渗透性和选择性的有利组合。MPP-DMP共聚物具有在水溶性极性非质子溶剂如NMP中可溶的额外益处,这对于纤维纺丝是优选的。具体地,实施例24的组合物提供了比聚(2,6-二甲基-4-亚苯基醚)更高的渗透性以及O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>对相同或更好的理想气体选择性的组合。

[0176] 实施例27-32.NMP/THF混合物中的MPP-DMP共聚物的溶液粘度

[0177] 表14总结了实施例21的20/80MPP-DMP共聚物和实施例22的50/50MPP-DMP在NMP和NMP/THF混合物中的溶液粘度。数据证实在存在挥发性助溶剂(如THF)的情况下具有低浓度MPP共聚单体(例如,如实施例21中的50摩尔百分比和如实施例22中的20摩尔百分比)的MPP-DMP共聚物仍提供了足够高的溶液粘度。有利地,MPP-DMP共聚物相比于聚(2,6-二甲基-4-亚苯基醚)均聚物展现出增强的溶解度。这些数据显示MPP-DMP共聚物在相对低浓度下也提供了用于制备膜的足够的溶液粘度。

[0178] 表14.含有作为助溶剂的THF的聚合物溶液的粘度。

实施例	聚合物	THF/NMP 重量比	粘度 (20°C 下的 cP)
[0179] 27	16wt% 实施例 21	0/100	8,552
28	16wt% 实施例 21	5/95	8,023
29	16wt% 实施例 21	10/90	6,699
30	16wt% 实施例 22	0/100	2,797
31	16wt% 实施例 22	5/95	2,532
32	16wt% 实施例 22	10/90	2,112

[0180] 除非本文中另外说明或明显与上下文相矛盾,否则在描述本发明的上下文中(具体地,在以下权利要求的上下文中),术语“一个”和“一种”和“该”以及类似所指对象的使用将视为包括单数和复数两者。“或”表示“和/或”。针对相同组分或性能的所有范围的端点包括在内并且是独立地可合并的。在更宽的范围之外公开较窄的范围或更具体的组不是对更宽的范围或更大的组的放弃。本文所公开的所有范围包括端点,并且端点是彼此独立地可合并的。如本文所使用的术语“第一”和“第二”等不表示任何顺序、数量或重要性,而仅用于区分一种元素与另一种元素。如本文所使用的“包含”包括“基本由所列元素组成”或“由所列元素组成”的实施方式。

[0181] 除非另外定义,本文中所使用的技术和科学名词的含义与本发明所属领域的技术人员通常理解的含义相同。“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。

[0182] 如本文所使用的,术语“烃”广泛地表示具有开放化合价,包含碳和氢,可选地具有1-3个杂原子,例如氧、氮、卤素、硅、硫或它们的组合的部分。除非另外说明,烃基团可以是未取代的或取代的,条件是取代不显著不利地影响化合物的合成、稳定性或用途。如本文所

使用的术语“取代的”是指烃基团上的至少一个氢被含有选自氮、氧、硫、卤素、硅或它们的组合的杂原子的另一个基团(取代基)替换,条件是不超过任何原子的正常化合价。例如,当取代基为氧(即“=O”)时,那么指定的原子上的两个氢被氧基替代。取代基和/或变体的组合是允许的,条件是取代不显著不利地影响化合物的合成、稳定性或用途。

[0183] 所有引用的专利、专利申请及其它参考文献通过引证其全部内容并入本文。然而,如果本发明申请中的术语与所引入的参考文献中的术语相悖或相冲突,则本发明申请的术语优先于所引入的参考文献中的矛盾术语。

[0184] 尽管出于说明的目的,已描述了典型的实施方式,但是上述说明不应视为对本文范围的限制。因此,在不背离本文的精神和范围的情况下,本领域技术人员可以想到多种改变、修改和替代。

膜表面的 SEM:

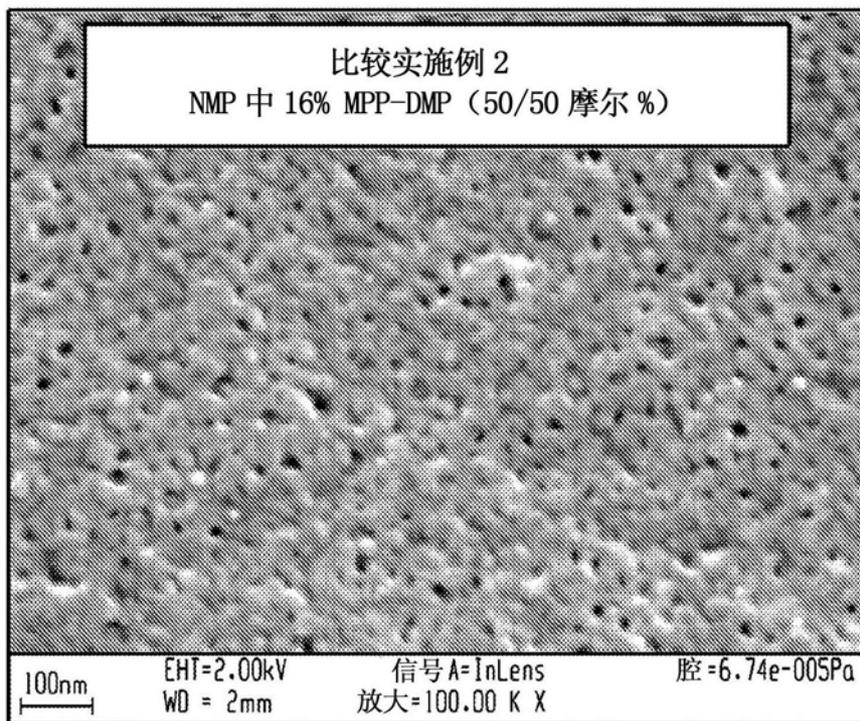
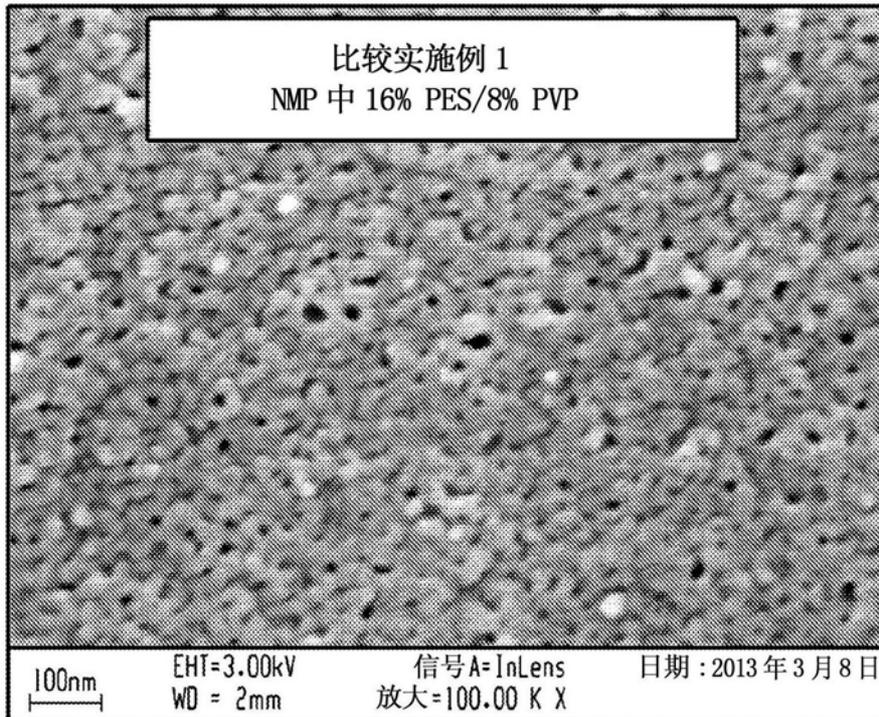


图1A

膜截面的 SEM:

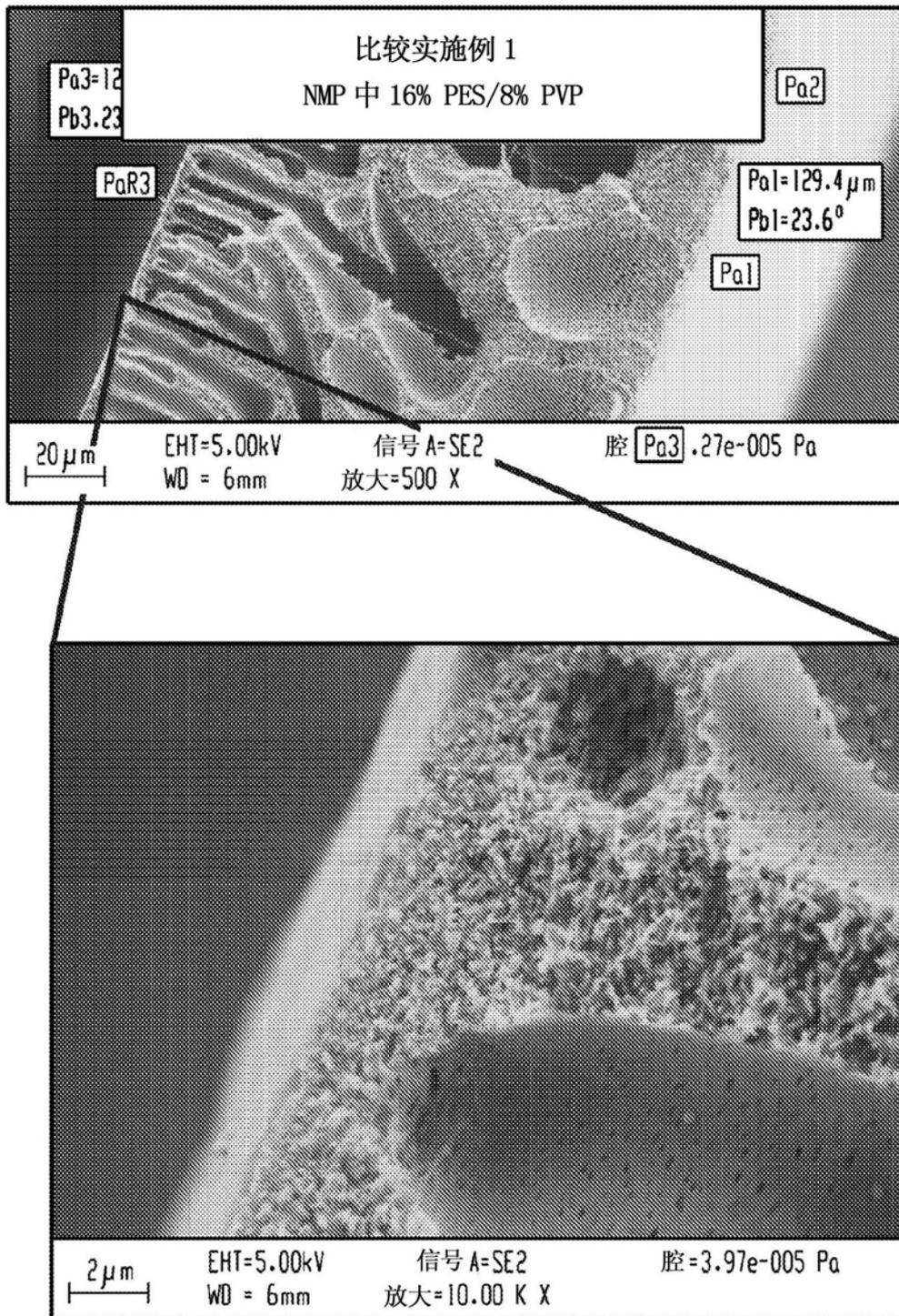


图1B

膜截面的 SEM:

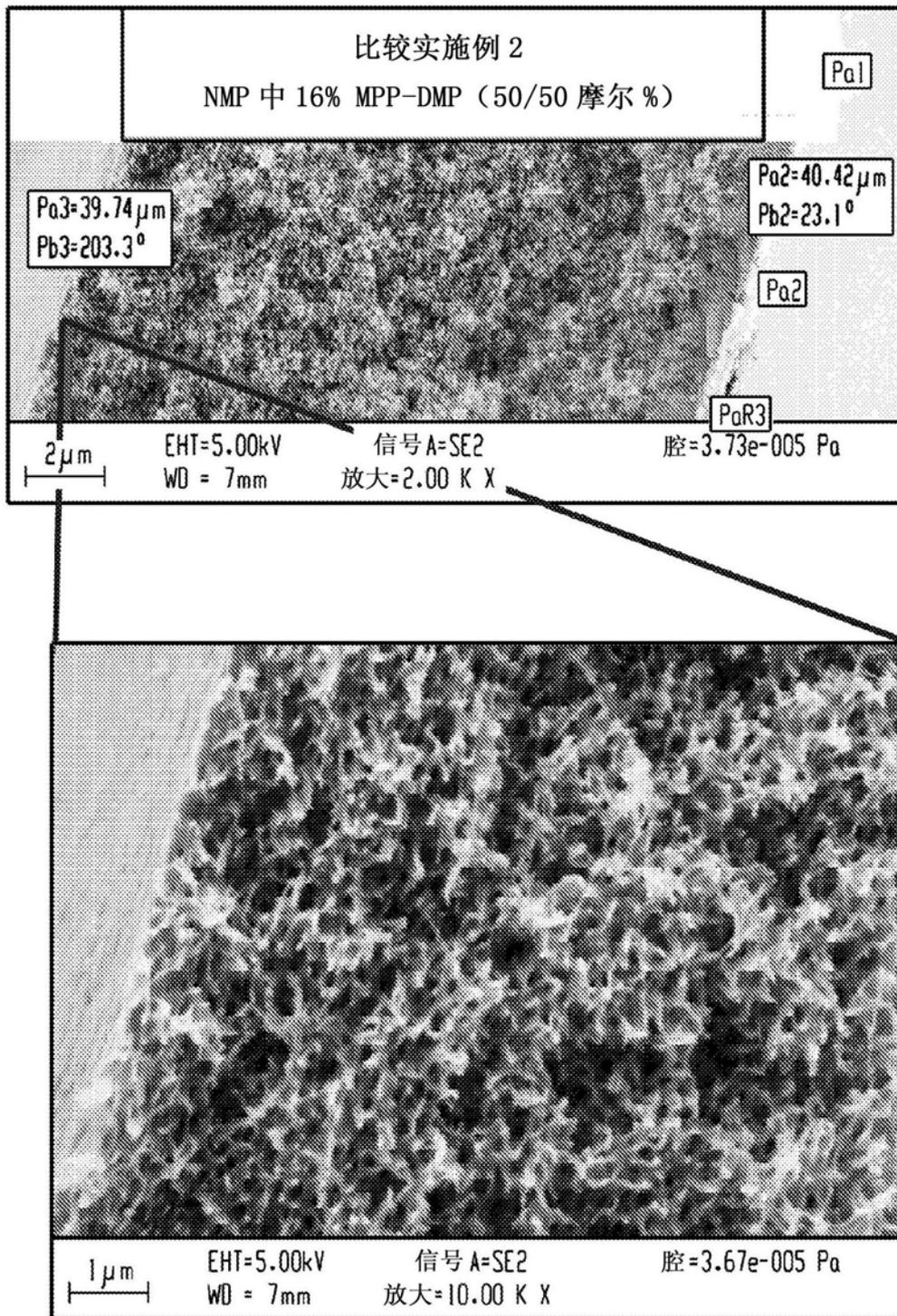


图1C

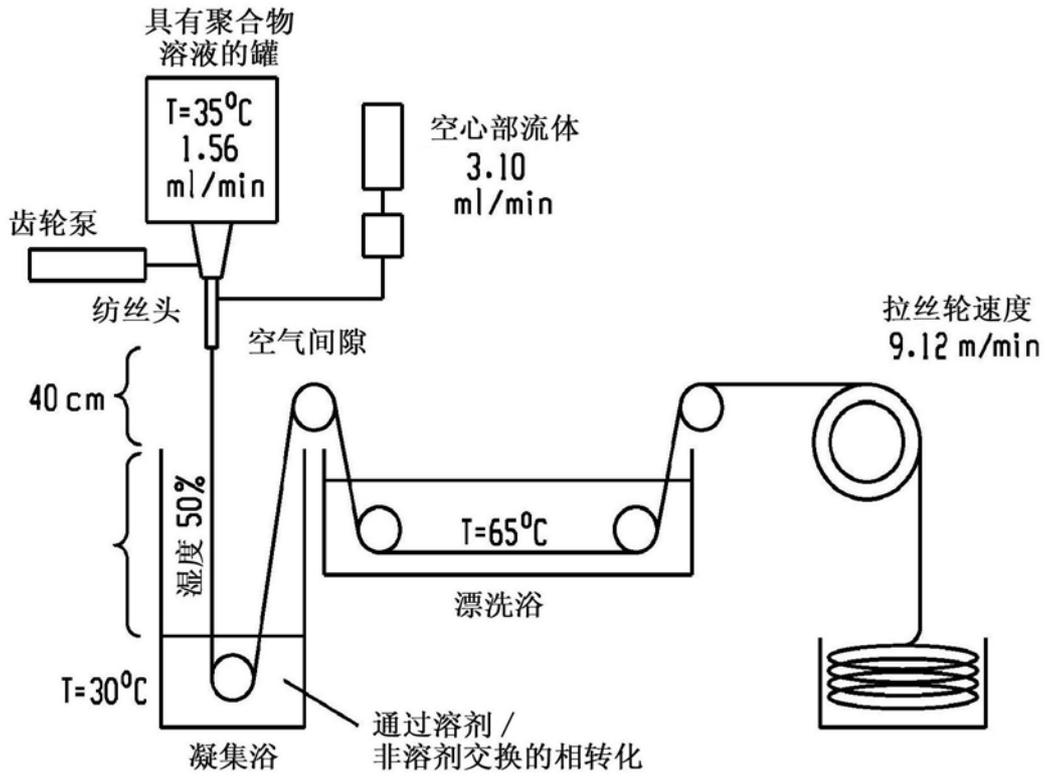


图2

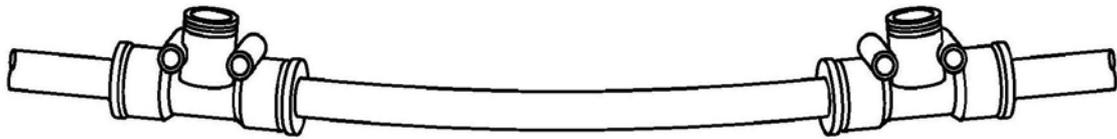


图3

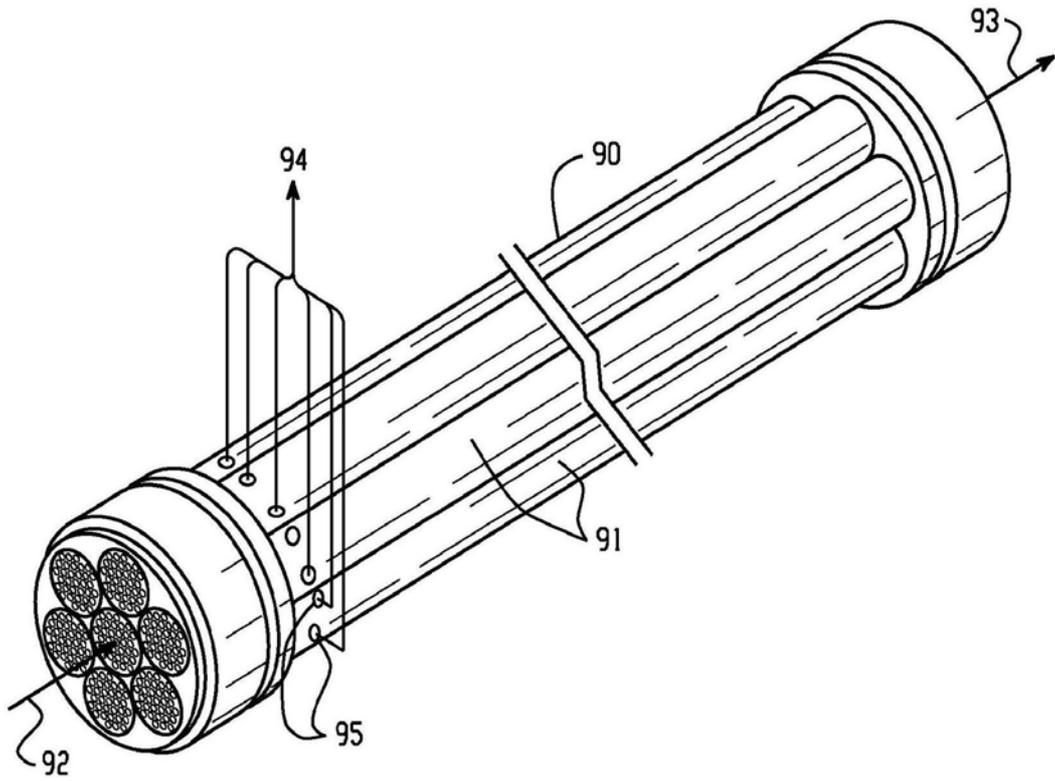


图4

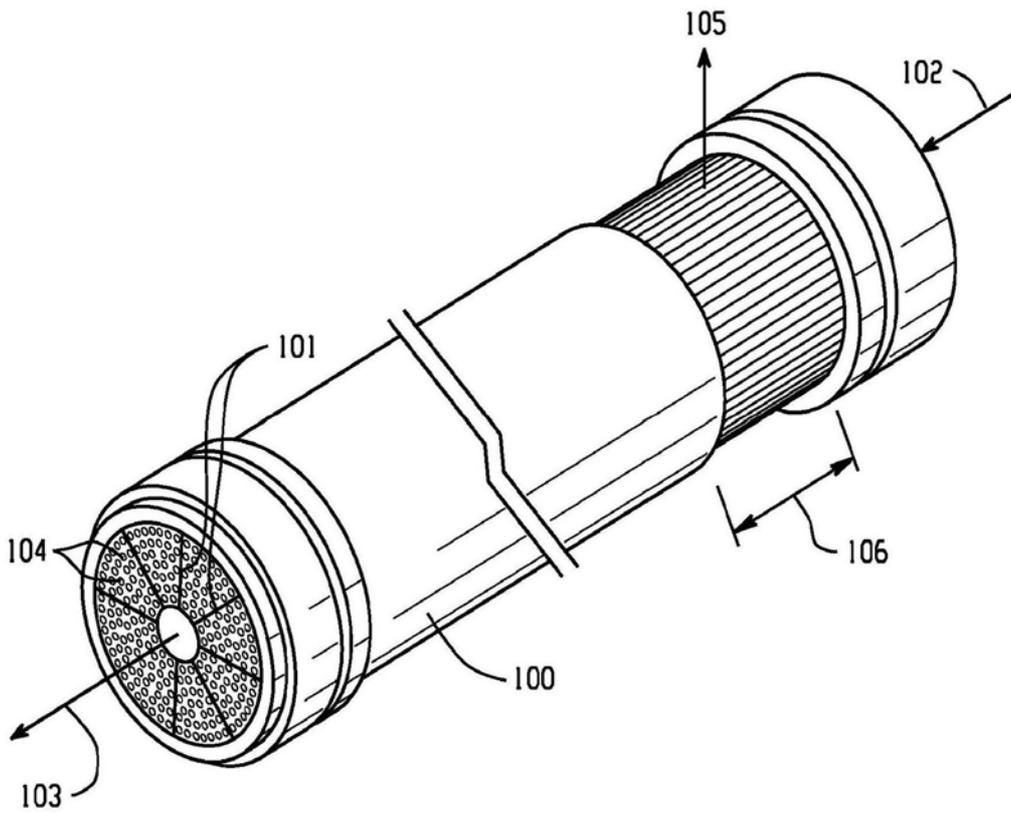


图5

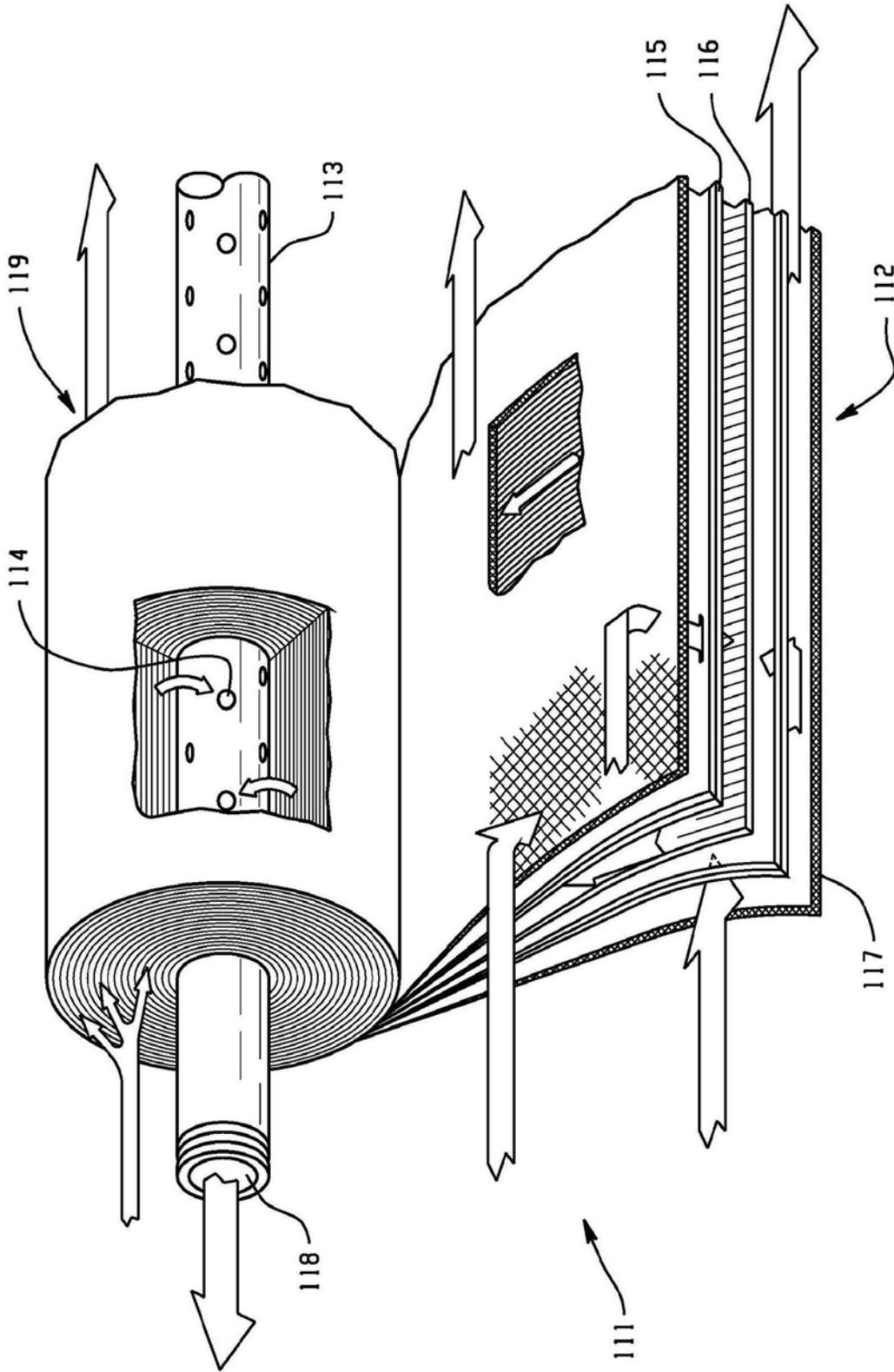


图6

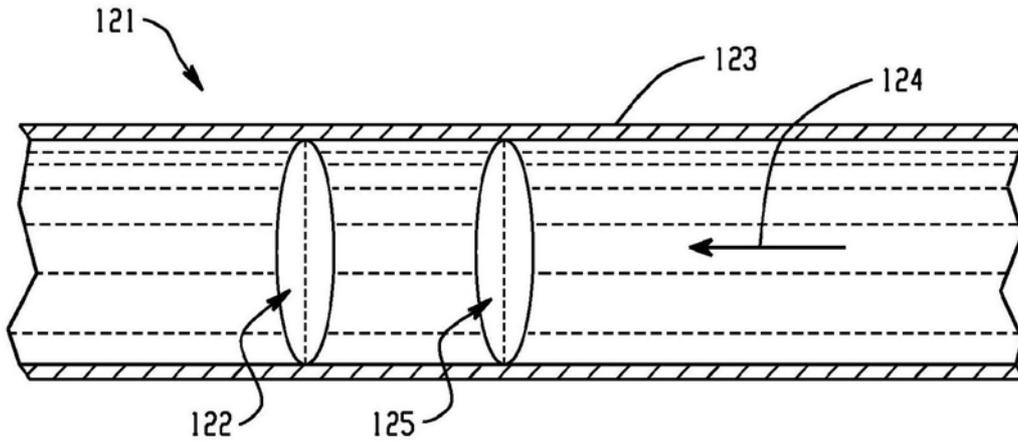


图7

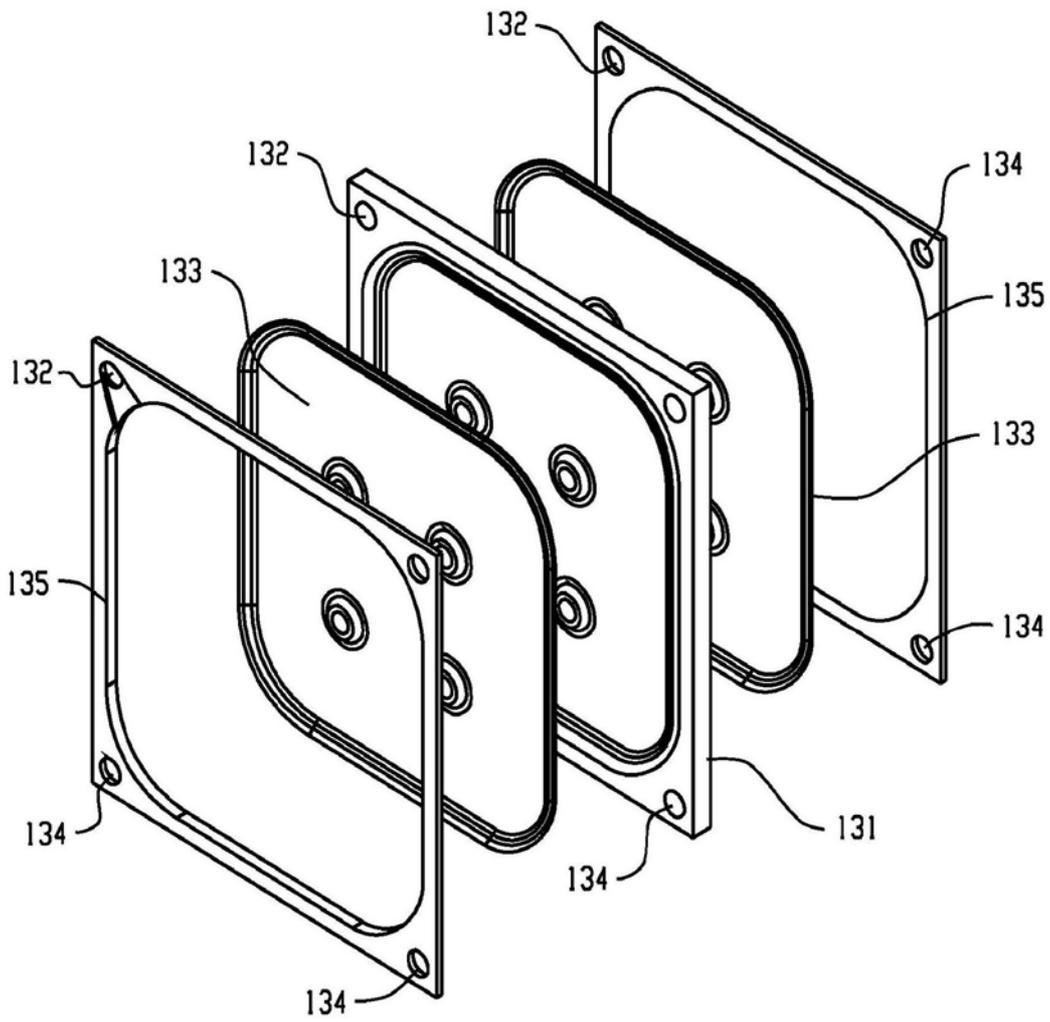


图8