



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109862959 A

(43)申请公布日 2019.06.07

(21)申请号 201780067769.7

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22)申请日 2017.10.20

代理人 李连涛 周齐宏

(30)优先权数据

62/416340 2016.11.02 US

(51)Int.Cl.

B01D 69/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.04.30

B01D 69/12(2006.01)

B01D 71/68(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/057517 2017.10.20

C08F 220/18(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/085057 EN 2018.05.11

(71)申请人 塔夫茨大学信托人

地址 美国麻萨诸塞州

(72)发明人 P.本加尼-卢茨 A.阿萨特金

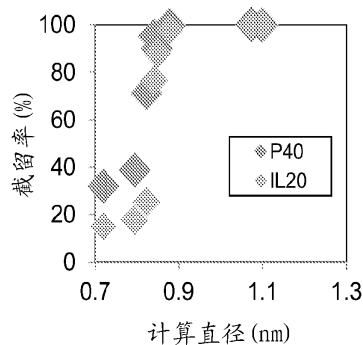
权利要求书3页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

过滤膜的制备

(57)摘要

本发明公开了制备过滤膜的方法。所述方法包括通过将统计共聚物溶解在助溶剂和第一有机溶剂的混合物中来提供共聚物溶液,将所述共聚物溶液涂覆于多孔支撑层上,以在其上形成聚合物层,使所述聚合物层在所述支撑层的顶部凝固,以形成薄膜复合膜,并将所述薄膜复合膜浸入水浴中,以获得过滤膜。本发明还公开了通过所述方法制备的过滤膜和使用如此制备的过滤膜过滤液体的方法。



1. 制备过滤膜的方法,所述方法包括:

通过将统计共聚物溶解在助溶剂和第一有机溶剂的混合物中来提供共聚物溶液,将所述共聚物溶液涂覆于多孔支撑层上,以在其上形成聚合物层,使所述聚合物层在所述多孔支撑层的顶部凝固,以得到薄膜复合膜,以及将所述薄膜复合膜浸入水浴中,以获得过滤膜,

其中:

所述共聚物溶液含有1-99w/v%的统计共聚物、1-99v/v%的助溶剂和1-99v/v%的第一有机溶剂;

所述统计共聚物含有两性离子重复单元和疏水性重复单元,其中所述两性离子重复单元占所述统计共聚物的15-75重量%,所述疏水性重复单元占所述统计共聚物的25-85重量%,并且所述疏水性重复单元能够形成具有0°C或更高的玻璃化转变温度的均聚物;并且所述助溶剂可与水和所述第一有机溶剂混溶。

2. 权利要求1的方法,其中所述助溶剂是离子液体、表面活性剂分子或第二有机溶剂。

3. 权利要求2的方法,其中所述助溶剂在100°C或更低下为液体形式。

4. 权利要求3的方法,其中所述助溶剂在室温或更低下为液体形式。

5. 权利要求2的方法,其中所述助溶剂是离子液体。

6. 权利要求5的方法,其中所述离子液体含有选自铵、咪唑鎓、哌啶鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、磷、铈、胍鎓、二乙醇铵、烷基铵、烷基咪唑鎓、烷基哌啶鎓、烷基吡啶鎓、烷基吡咯烷鎓、烷基磷、烷基铈、烷基胍鎓和烷基二乙醇铵的一种或多种阳离子;和选自硝酸根、磺酸根、甲磺酸根、烷基磺酸根、氟烷基磺酸根、硫酸根、甲基硫酸根、烷基硫酸根、氟烷基硫酸根、磷酸根、甲基磷酸根、烷基磷酸根、氟烷基磷酸根、次磷酸根、甲基次磷酸根、烷基次磷酸根、氟烷基次磷酸根、卤离子、三氟甲磺酸根、磷酸二氢根、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、烷基酰亚胺、烷基酰胺、四氟硼酸根、六氟磷酸根、甲酸根、乙酸根、三氟乙酸根、二氰胺、癸酸根、烷基甲基化物和烷基硼酸根的一种或多种阴离子。

7. 权利要求6的方法,其中所述离子液体选自硝酸乙基铵、1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓甲磺酸盐、1-丁基吡啶鎓溴化物和2-羟乙基-二甲基铵甲磺酸盐。

8. 权利要求2的方法,其中所述助溶剂改变所述统计共聚物在所述共聚物溶液中的自组装。

9. 权利要求2的方法,其中所述助溶剂是表面活性剂分子。

10. 权利要求9的方法,其中所述表面活性剂分子含有选自伯胺、仲胺、叔胺、季铵、咪唑鎓、哌啶鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓或磷的阳离子基团;和选自硫酸根、磺酸根、磷酸根、羧酸根、硝酸根和磺基琥珀酸根的阴离子基团。

11. 权利要求10的方法,其中所述表面活性剂分子选自直链烷基苯磺酸盐、木质素磺酸盐、脂肪醇乙氧基化物、烷基苯基乙氧基化物、磷脂、磷脂酰丝氨酸、磷脂酰乙醇胺、磷脂酰胆碱和鞘磷脂。

12. 权利要求1的方法,其中所述共聚物溶液含有1-50w/v%的统计共聚物、1-80v/v%的助溶剂和20-99v/v%的第一有机溶剂。

13. 权利要求12的方法,其中所述共聚物溶液含有3-30w/v%的统计共聚物、5-49v/v%

的助溶剂和51-95v/v%的第一有机溶剂。

14. 权利要求1的方法,其中所述两性离子重复单元占所述统计共聚物的20-70重量%,所述疏水性重复单元占所述统计共聚物的30-80重量%,并且所述疏水性重复单元能够形成具有室温或更高的玻璃化转变温度的均聚物。

15. 权利要求14的方法,其中所述两性离子重复单元占所述统计共聚物的30-50重量%,并且所述疏水性重复单元占所述统计共聚物的50-70重量%。

16. 权利要求1的方法,其中所述两性离子重复单元各自独立地含有磺基甜菜碱、羧基甜菜碱、磷酸胆碱或吡啶鎓烷基磺酸盐;并且所述疏水性重复单元各自独立地由苯乙烯、氟化苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈或甲基丙烯酸三氟乙酯形成。

17. 权利要求16的方法,其中所述两性离子重复单元各自独立地由磺基甜菜碱丙烯酸酯、磺基甜菜碱丙烯酰胺、磷酸胆碱丙烯酸酯、磷酸胆碱丙烯酰胺、磷酸胆碱甲基丙烯酸酯、羧基甜菜碱丙烯酸酯、羧基甜菜碱甲基丙烯酸酯、羧基甜菜碱丙烯酰胺、3-(2-乙基吡啶鎓-1-基)丙-1-磺酸酯、3-(2-乙基吡啶鎓-1-基)丁-1-磺酸酯、3-(4-乙基吡啶鎓-1-基)丙-1-磺酸酯或磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯形成;并且所述疏水性重复单元各自独立地由甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈或甲基丙烯酸三氟乙酯形成。

18. 权利要求17的方法,其中所述统计共聚物是聚((甲基丙烯酸三氟乙酯)- $r$ -(磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯))、聚((甲基丙烯酸甲酯)- $r$ -(磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯))、聚((甲基丙烯酸三氟乙酯)- $r$ -(3-(2-乙基吡啶鎓-1-基)丙-1-磺酸酯))、聚((甲基丙烯酸三氟乙酯)- $r$ -(磷酸胆碱甲基丙烯酸酯)或聚((甲基丙烯酸三氟乙酯)- $r$ -(3-(2-乙基吡啶鎓-1-基)丁-1-磺酸酯))。

19. 权利要求1的方法,其中所述第一有机溶剂选自三氟乙醇、二甲亚砜、甲酰胺、二甲基甲酰胺、六氟异丙醇、 $N$ -甲基-2-吡咯烷酮、吡啶、二氧杂环己烷、甲苯、氯仿、苯、四氯化碳、氯苯、1,1,2-三氯乙烷、二氯甲烷、二氯乙烷、二甲苯、四氢呋喃、甲醇和乙醇。

20. 权利要求2的方法,其中所述助溶剂是选自三氟乙醇、六氟异丙醇、二氧杂环己烷、氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、四氢呋喃、乙腈、2-丁醇、2-丁酮、甲醇和乙醇的第二有机溶剂。

21. 权利要求1的方法,其中所述两性离子重复单元占所述统计共聚物的30-50重量%,所述疏水性重复单元占所述统计共聚物的50-70重量%,所述统计共聚物是聚((甲基丙烯酸三氟乙酯)- $r$ -(磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯)),所述助溶剂是硝酸乙基铵,并且所述第一有机溶剂是三氟乙醇。

22. 权利要求1的方法,其中所述凝固步骤通过将所述聚合物层空气干燥60分钟或更短时间或者将所述聚合物层与所述多孔支撑层一起浸入非溶剂浴中60分钟或更短时间来

进行。

23. 权利要求22的方法,其中所述凝固步骤通过将所述聚合物层空气干燥60分钟或更短时间来

进行。

24. 权利要求22的方法,其中所述凝固步骤通过将所述聚合物层与所述多孔支撑层一起浸入非溶剂浴中60分钟或更短时间来

进行。

25. 权利要求24的方法,其中所述非溶剂是甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、丙酮、水或其组合。

26. 权利要求1的方法,其中所述多孔支撑层具有大于所述聚合物层的有效孔径,并且

由聚醚砜、聚亚苯基砜、聚苯硫砜、聚丙烯腈、纤维素酯、聚苯醚、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚氯乙烯、聚芳基砜、聚亚苯基砜、聚醚醚酮、聚砜、聚酰胺、聚酰亚胺或其组合形成。

27. 权利要求26的方法,其中所述多孔支撑层是平板膜或中空纤维膜。

28. 权利要求1的方法,其还包括在浸渍步骤之后的热处理步骤,其中将由此获得的过滤膜在50℃或更高的水浴中热处理。

29. 通过权利要求1的方法制备的过滤膜,其中所述膜具有0.5-5nm的有效孔径和 $10\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ 或更高的水渗透率。

30. 过滤液体的方法,所述方法包括:

提供权利要求29的具有支撑层和聚合物选择层的过滤膜;

将液体引导通过所述过滤膜,首先通过所述聚合物选择层,然后通过所述支撑层;以及收集渗透通过所述过滤膜的液体。

## 过滤膜的制备

### [0001] 背景

过滤膜因其在食品、乳制品、饮料和制药行业中的纯化和分离中的广泛应用而持续受到极大关注。

[0002] 具有高通量(即,高渗透量(permeability))和高选择性的膜对于节能膜分离是期望的。用于改善膜通量的现有方法包括接枝和共混。这些方法要么需要冗长的制造或后处理步骤,导致选择性丧失,要么仅提供某些膜类型(例如,多孔超滤膜和多孔微滤膜),由此限制了它们在制造具有致密选择层的过滤膜中的用途。

[0003] 需要制备高渗透性和选择性过滤膜的新方法。

### [0004] 概述

为了满足这种需要,本文公开了制备过滤膜的方法。

[0005] 所述方法包括以下步骤:(i)通过将统计共聚物溶解在助溶剂和第一有机溶剂的混合物中来提供共聚物溶液;(ii)将所述共聚物溶液涂覆于多孔支撑层上,以在其上形成聚合物层;(iii)使所述聚合物层在所述支撑层的顶部凝固,以形成薄膜复合膜,和(iv)将所述薄膜复合膜浸入水浴中,以获得过滤膜。

[0006] 所述共聚物溶液含有1-99w/v% (例如,1-50w/v%和3-30w/v%)的统计共聚物、1-99v/v% (例如,1-80v/v%和5-49v/v%)的助溶剂和1-99v/v% (例如,20-99v/v%和51-95v/v%)的第一有机溶剂。

[0007] 所述统计共聚物含有两性离子重复单元和疏水性重复单元,其中所述两性离子重复单元占所述统计共聚物的15-75重量% (例如,20-70重量和30-50重量%),所述疏水性重复单元占所述统计共聚物的25-85重量% (例如,30-80重量%和50-70重量%),并且所述疏水性重复单元能够形成具有0°C或更高(例如,室温或更高)的玻璃化转变温度的均聚物。

[0008] 所述助溶剂可以是离子液体、表面活性剂分子或第二有机溶剂。重要的是,所述助溶剂可与水和所述第一有机溶剂混溶。

[0009] 所述第一有机溶剂的实例包括但不限于三氟乙醇、二甲亚砜、甲酰胺、二甲基甲酰胺、六氟异丙醇、N-甲基-2-吡咯烷酮、吡啶、二氧杂环己烷、甲苯、氯仿、苯、四氯化碳、氯苯、1,1,2-三氯乙烷、二氯甲烷、二氯乙烷、二甲苯、四氢呋喃、甲醇和乙醇。所述第二有机溶剂的实例包括但不限于三氟乙醇、六氟异丙醇、二氧杂环己烷、氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、四氢呋喃、乙腈、2-丁醇、2-丁酮、甲醇和乙醇。

[0010] 凝固步骤,即步骤(iii),通常通过将(在将共聚物溶液喷涂于多孔支撑物上之后形成的)聚合物层空气干燥60分钟或更短时间(例如10分钟-20秒)来进行。它也可以通过将在涂覆步骤、即步骤(ii)中形成的聚合物选择层与多孔支撑层一起浸入非溶剂浴中60分钟或更短时间(例如20分钟-10分钟)来进行。通常,所述非溶剂是甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、丙酮、水或其组合。

[0011] 上述方法可以进一步包括在浸渍步骤之后的热处理步骤,即步骤(iv),其中将由此获得的过滤膜在50°C或更高(例如70°C-90°C)的水浴中热处理。

[0012] 通过上述方法制备的过滤膜也在本发明的范围内。所述膜具有0.5-5nm(例如,

0.6-3nm和0.8-2nm)的有效孔径和 $10\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ 或更高(例如, $20\text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ 或更高和 $30\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ 或更高)的水渗透率(permeance)。

[0013] 本发明还涉及使用如此制备的过滤膜过滤液体的方法。

[0014] 所述方法包括以下步骤:提供通过上述方法制备的过滤膜,所述膜具有支撑层和聚合物选择层;将液体引导通过所述过滤膜,首先通过所述聚合物选择层,然后通过所述支撑层;最后,收集渗透通过所述过滤膜的液体。

[0015] 在下面的描述中阐述了本发明的细节。本发明的其他特征、目的和优点将通过以下附图和若干实施方案的详细描述以及所附权利要求而清晰可见。

[0016] 附图简述

图1是膜的横截面SEM图像的示意图。从左到右:未涂覆的PVDF 400R基膜(样品2-5)和三种使用不同量的离子液体助溶剂制备的改性的P40膜:IL2(样品2-1)、IL5(样品2-2)和IL20(样品2-3)的横截面SEM图像。所有样品均显示致密涂层。具有2%的离子液体助溶剂的样品2-1显示约 $1\mu\text{m}$ 的致密涂层。具有5%的离子液体助溶剂的样品2-2显示约 $0.7\mu\text{m}$ 的致密涂层。具有20%的离子液体助溶剂的样品2-3显示约 $2.5\mu\text{m}$ 的致密涂层。

[0017] 图2是显示致密共聚物涂层的IL20膜(样品2-3)的横截面FESEM图像的示意图。

[0018] 图3是纯P40膜和改性的P40膜IL20对具有不同计算分子直径的带电分子和中性分子的截留率的示意图。两种膜都表现出对约 $0.8-1\text{nm}$ 的截留尺寸的选择性。

[0019] 图4是在膜形成期间使用不同溶剂蒸发时间制备的IL20膜的SEM图像的示意图。从左到右:IL20\_b,干燥20秒的膜(样品3-1);IL20\_c,干燥2分钟的膜(样品3-2);IL20\_d,干燥10分钟的膜(样品3-3);和IL20\_e,干燥20分钟的膜(样品3-4)。所有样品均显示厚度为 $1-6\mu\text{m}$ 的致密涂层。

[0020] 图5是经空气干燥的纯P40膜(样品2-4,顶部)和IL20膜(样品2-3,底部)的样品的FTIR光谱的示意图。没有观察到膜结构或形态的显著变化。光谱显示IL20膜的共聚物层是完好无损的。

[0021] 详细说明

本文首先详细公开了制备具有高通量和选择性的过滤膜的方法。

[0022] 嵌段共聚物(BCP)的研究表明,通过某些方法对共聚物浇铸溶液进行调谐(tuning),包括改变共聚物组成(例如,单体结构和单体之比)、使用添加剂(例如均聚物和金属盐)以及混合溶剂(例如甲醇和异丙醇),可以改变共聚物的行为和改善膜的性能。

[0023] BCP自组装通常限于 $10-100\text{nm}$ 的域尺寸。参见Park等人,Polymer,2003,44,6725-6760。迄今为止所报道的最小域尺寸为约 $3\text{nm}$ ,其仍然显著地大于具有低于 $5000\text{g/mol}$ 的截留分子量(MWCO)的膜所需的域尺寸。参见Park等人,Science,2009,323,1030-1033。

[0024] 据报道,无规共聚物(即统计共聚物)可用作具有约 $1\text{nm}$ 的孔径的膜的选择层。参见Bengani等人,Journal of Membrane Science,2015,493,755-765。具有约 $1\text{nm}$ 的孔径的膜对于生物技术、生物化学、食品、饮料和废水工业中的小分子的分离和纯化是非常有用的。

[0025] 尚未报道关于在无规共聚物的膜形成期间在浇铸溶液中使用助溶剂(例如离子液体)以及它们如何影响膜性能的研究。

[0026] 如上所述,制备本发明所涵盖的过滤膜的方法包括以下步骤:

(i) 通过将统计共聚物溶解在助溶剂和第一有机溶剂的混合物中来提供共聚物溶液;

- (ii) 将所述共聚物溶液涂覆于多孔支撑层上,以在其上形成聚合物层;
- (iii) 使所述聚合物层在支撑层的顶部凝固,以形成薄膜复合膜,以及
- (iv) 将所述薄膜复合膜浸入水浴中,以获得过滤膜。

[0027] 用于制备共聚物溶液的助溶剂可与水和第一有机溶剂混溶。通常,所述助溶剂在100℃或更低(例如,50℃或更低和室温或更低)下为液体形式。它可以改变统计共聚物在共聚物溶液中的自组装。

[0028] 在所述方法的一个实施方案中,所述助溶剂是离子液体。所述离子液体通常含有铵、咪唑鎓、哌啶鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、磷、铈、胍鎓、二乙醇铵、烷基铵、烷基咪唑鎓、烷基哌啶鎓、烷基吡啶鎓、烷基吡咯烷鎓、烷基磷、烷基铈、烷基胍鎓和烷基二乙醇铵的一种或多种阳离子;和硝酸根、磺酸根、甲磺酸根、烷基磺酸根、氟烷基磺酸根、硫酸根、甲基硫酸根、烷基硫酸根、氟烷基硫酸根、磷酸根、甲基磷酸根、烷基磷酸根、氟烷基磷酸根、次磷酸根、甲基次磷酸根、烷基次磷酸根、氟烷基次磷酸根、卤离子、三氟甲磺酸根、磷酸二氢根、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、烷基酰亚胺、烷基酰胺、四氟硼酸根、六氟磷酸根、甲酸根、乙酸根、三氟乙酸根、二氰胺、癸酸根、烷基甲基化物和烷基硼酸根的一种或多种阴离子。离子液体的实例包括但不限于硝酸乙基铵、1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓甲磺酸盐、1-丁基吡啶鎓溴化物和2-羟乙基-二甲基铵甲磺酸盐。

[0029] 在所述方法的另一个实施方案中,所述助溶剂是表面活性剂分子。所述表面活性剂分子通常含有硫酸根、磺酸根、磷酸根、羧酸根、硝酸根或磺基琥珀酸根的阴离子基团和由伯胺、仲胺、叔胺、季铵、咪唑鎓、哌啶鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓或磷形成的阳离子基团。所述表面活性剂分子的实例包括但不限于直链烷基苯磺酸盐、木质素磺酸盐、脂肪醇乙氧基化物、烷基苯基乙氧基化物、磷脂、磷脂酰丝氨酸、磷脂酰乙醇胺、磷脂酰胆碱和鞘磷脂。

[0030] 所述共聚物溶液由含有两性离子重复单元和疏水性重复单元的统计共聚物形成。

[0031] 所述两性离子重复单元各自可独立地含有磺基甜菜碱、羧基甜菜碱、磷酰胆碱或吡啶鎓烷基磺酸盐;并且所述疏水性重复单元各自可独立地由苯乙烯、氟化苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈或甲基丙烯酸三氟乙酯形成。在一个实施方案中,所述两性离子重复单元各自独立地由磺基甜菜碱丙烯酸酯、磺基甜菜碱丙烯酰胺、磷酰胆碱丙烯酸酯、磷酰胆碱丙烯酰胺、磷酰胆碱甲基丙烯酸酯、羧基甜菜碱丙烯酸酯、羧基甜菜碱甲基丙烯酸酯、羧基甜菜碱丙烯酰胺、3-(2-乙基吡啶鎓-1-基)丙-1-磺酸酯、3-(2-乙基吡啶鎓-1-基)丁-1-磺酸酯、3-(4-乙基吡啶鎓-1-基)丙-1-磺酸酯或磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯形成;并且所述疏水性重复单元各自独立地由甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈或甲基丙烯酸三氟乙酯形成。

[0032] 由上述两性离子重复单元和疏水性重复单元形成的统计共聚物的实例包括但不限于聚((甲基丙烯酸三氟乙酯) $-r-$ (磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯))、聚((甲基丙烯酸甲酯) $-r-$ (磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯))、聚((甲基丙烯酸三氟乙酯) $-r-$ (3-(2-乙基吡啶鎓-1-基)丙-1-磺酸酯))、聚((甲基丙烯酸三氟乙酯) $-r-$ (磷酰胆碱甲基丙烯酸酯))和聚((甲基丙烯酸三氟乙酯) $-r-$ (3-(2-乙基吡啶鎓-1-基)丁-1-磺酸酯))。

[0033] 在所述方法的一个实施方案中,所述两性离子重复单元占所述统计共聚物的30-50重量%,所述疏水性重复单元占所述统计共聚物的50-70重量%,所述统计共聚物是聚((甲基丙烯酸三氟乙酯) $-r-$ (磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯)),所述助溶剂是硝酸乙基铵,并且

所述第一有机溶剂是三氟乙醇。

[0034] 可以通过使用本领域已知的任何方法(例如刮刀涂覆、喷涂和浸涂)将由此形成的共聚物溶液涂覆于多孔支撑层上。

[0035] 通常,凝固步骤通过将聚合物层空气干燥60分钟或更短时间(例如20分钟、10分钟、2分钟和20秒)来进行。它也可以通过将聚合物层浸入非溶剂浴中60分钟或更短时间(例如40分钟、30分钟、20分钟和10分钟)来进行。

[0036] 通过采用相同的聚合物材料改变膜制造步骤,上文所公开的方法在不牺牲选择性并且不增加任何新步骤的情况下有效地改善了膜的通量和渗透量。

[0037] 本文还详细公开了通过上述方法制备的过滤膜。

[0038] 通过上述方法制备的膜出乎意料地显示出 $30\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ 或更高的渗透率,其比不使用助溶剂制备的膜的渗透率高出一个数量级。此外,如此制备的膜还表现出窄的孔径分布,同时保持对1-2nm的有效孔径或1000-5000Da的MWC0的选择性,如通过过滤带负电染料和中性染料所测定的那样。此外,这些膜表现出低的盐截留率,例如硫酸镁( $\text{MgSO}_4$ )截留率在0-20%的范围内。这些膜的性能取决于共聚物组成、助溶剂(例如离子液体)的类型和量以及膜制造条件(例如,非溶剂和干燥时间)。

[0039] 使用如此制备的过滤膜过滤液体的方法也在本发明的范围内。

[0040] 如上文所指出的,所述方法包括三个步骤:

(i) 提供通过上述方法制备的过滤膜,所述膜具有支撑层和聚合物选择层;(ii) 引导液体通过所述过滤膜,首先通过所述聚合物选择层,然后通过所述支撑层;以及(iii) 收集渗透通过所述过滤膜的液体。

[0041] 应用本发明方法的实例包括但不限于分离两种具有相似电荷但不同尺寸的染料或溶质的混合物,分离两种具有不同尺寸的水溶性有机分子,分离溶解在水中的单体和低聚物的混合物,分离肽、营养制剂、抗氧化剂和其他溶解在水中的小分子的混合物,处理废水,处理天然水源(例如地表水和地下水),以及从水中除去离子。

[0042] 无需进一步详细说明,相信本领域技术人员基于以上描述可以最大程度地使用本发明。因此,以下具体实施例仅被解释为说明性的,并且不以任何方式限制本公开内容的其余部分。本文所引用的出版物通过引用的方式整体并入。

[0043] **实施例1:制备统计共聚物聚(甲基丙烯酸三氟乙酯-无规-磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯)(PTFEMA-r-SBMA或P40)**

在该实施例中,通过按照Bengani等人,Journal of Membrane Science,2015,493,755-765中所报道的方案合成统计共聚物。

[0044] 更具体地,使甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯(TFEMA,Sigma Aldrich)通过碱性活化的氧化铝(VWR)柱以除去抑制剂。将磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯(SBMA; 5g,17.9mmol)在圆底烧瓶中溶解在二甲亚砜(DMSO,100ml)中,同时以350rpm搅拌。将TFEMA(5g,29.7mmol)和热引发剂偶氮二异丁腈(AIBN,0.01g,Sigma Aldrich)加入该烧瓶中。用橡胶隔膜密封该烧瓶,并将氮气鼓泡通过该烧瓶的内容物,持续20分钟以吹扫任何溶解的氧气。然后将该烧瓶置于70°C的油浴中,同时以350rpm搅拌。在至少16小时后,加入0.5g的4-甲氧基苯酚(MEHQ)来终止反应。将反应混合物在乙醇和己烷的50:50混合物中沉淀。将产物真空过滤,并通过将聚合物在两份新鲜的甲醇中搅拌若干个小时提取剩余的溶剂和单体,然后在真空烘箱中



在50°C下干燥过夜,以获得共聚物PTFEMA-r-SBMA。使用总主链质子(0.5-2ppm)与SBMA质子(2-3.5ppm)之比,由<sup>1</sup>H-NMR谱计算该白色共聚物的组成。确定由此获得的共聚物含有36wt%的SBMA。

[0045] 实施例2:使用不同量的离子液体制备改性的P40共聚物膜

在该实施例中,在存在或不存在离子液体的情况下,使用实施例1中所述的共聚物如下制备若干种膜。

[0046] 更具体地,将离子液体硝酸乙基铵(EAN,Iolitec)溶解在三氟乙醇中。将共聚物(1g)溶解在9mL的总溶剂含量(离子液体和三氟乙醇)中,从而使共聚物浓度保持恒定在10%(w/v),以形成共聚物溶液。通过将0mL、0.2mL、0.5mL和2mL的离子液体分别在9mL、8.8mL、8.5mL和7mL的三氟乙醇中混合、并将1g的共聚物溶解在每一种混合物中来制备P40溶液、IL2溶液、IL5溶液和IL20溶液。将共聚物溶液在约50°C下搅拌至少2小时,以制备10%(w/v)共聚物浇铸溶液。使每种共聚物浇铸溶液通过0.45μm注射器过滤器(Whatman)并在真空烘箱中脱气至少2小时。通过使用25μm的刮刀间隙在商业超滤(UF)膜上涂覆共聚物浇铸溶液的薄层来制备膜。将购自Nanostone Water(Eden Prairie,MN)的聚偏二氟乙烯(PVDF)400R超滤膜用作基膜。在涂覆之后,将膜浸入异丙醇(即极性非溶剂浴)中20分钟,然后在水浴中浸渍至少过夜。由于离子液体是水溶性的,因此在水浴中有效地除去离子液体,并将膜移至另一个水浴中进行储存。

[0047] 通过使用扫描电子显微镜(SEM)检查膜的冷冻断裂横截面来确定膜的厚度和形态。参见所附图1。

[0048] 在该附图中从左到右显示了未涂覆的PVDF 400R基膜和三种使用离子液体制备的改性的P40膜IL2、IL5和IL20的SEM图像,所有这些图像都是在相同的放大倍数下。与PVDF 400R基膜的SEM图像相比,IL2、IL5和IL20的SEM图像显示使用25μm的刮刀间隙形成的厚度为约0.5-3μm的致密涂层(即,没有大孔或大孔隙)。涂层厚度在0.5-3μm之间变化,取决于对于给定的刮刀间隙尺寸而言,共聚物浇铸溶液中的离子液体的量。

[0049] 通过使用场发射扫描电子显微镜(FESEM)检查膜的冷冻断裂横截面来进一步表征IL20膜(样品2-3)的膜形态。参见所附图2。IL20的FESEM显示形成致密的涂层。

[0050] 实施例3:使用不同量的离子液体制备的改性的P40共聚物膜的水渗透量

在该实施例中,如下测量通过实施例2中描述的膜的纯水通量。

[0051] 该研究使用具有10mL的槽体积和4.1cm<sup>2</sup>的有效膜过滤面积的Amicon 8010搅拌的死端过滤槽(Millipore)进行。将该槽连续搅拌,并在10psi(0.7巴)下进行测试。在至少一小时的稳定期后,定期收集渗透物样品。通过连接到戴尔笔记本电脑的Scout Pro SP401天平来测量渗透物重量,该笔记本电脑使用TWedge 2.4软件(TEC-IT,奥地利)每30秒自动进行测量。通过将渗透物体积除以过滤面积和实验时间来计算通量。通过压力使通量值归一化来获得纯水渗透率(参见下表1)。

[0052] 下表1中显示了纯P40膜和在膜形成期间使用不同量的离子液体制备的改性的P40共聚物膜的水渗透率和水渗透量。该研究在纯P40膜(样品2-4)和三种改性的P40膜(即IL2(样品2-1)、IL5(样品2-2)和IL20(样品2-3))上进行。

[0053] 发现纯P40膜的渗透率为6.1±1L/m<sup>2</sup>h.bar,而出乎意料地发现改性的P40膜IL20的渗透率高于50±2L/m<sup>2</sup>h.bar,即与纯P40膜相比,高出一个数量级。发现纯P40膜的渗透量

为 $6.4 \pm 1 \text{ L} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \text{h} \cdot \text{bar}$ , 而IL20膜的渗透量高于 $125 \pm 5 \text{ L} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \text{h} \cdot \text{bar}$ , 即尽管IL20膜的涂层较厚, 但与纯P40膜相比, 其渗透量高出两个数量级。尽管涂层较厚, 但IL20膜的渗透量远高于商业纳滤(NF)膜。测试的IL20膜具有厚度总是 $>2.5 \mu\text{m}$ 的涂层。相比之下, 商业NF膜具有薄至 $<0.1 \mu\text{m}$ 的选择层。PVDF400R基膜的渗透率为 $200+20 \text{ L} / \text{m}^2 \text{h} \cdot \text{bar}$ 。

[0054] 发现IL2膜和IL5膜的渗透率分别为 $0.7 \pm 0.2 \text{ L} / \text{m}^2 \text{h} \cdot \text{bar}$ 和 $1.7 \pm 0.7 \text{ L} / \text{m}^2 \text{h} \cdot \text{bar}$ , 即略低于在没有任何助溶剂下制备的纯P40膜的渗透率, 尽管IL5膜的涂层厚度相似或甚至略低。这表明, 对于实施例2中描述的特定膜而言, 太低的离子液体含量( $\leq 5\%$ )导致通过共聚物层的水渗透量没有增加或降低。采用具有50%离子液体含量的浇铸溶液制备的涂层导致涂层在水中的完整性差。这表明对于给定的共聚物组成(即共聚物中的两性离子重复单元和疏水性重复单元之比)而言, 在特定范围的离子液体浓度(即浇铸溶液中的离子液体的体积)下出现了膜渗透量的增加。

[0055] 表1. 纯P40共聚物膜和在膜形成期间使用不同量的离子液体助溶剂制备的改性的P40共聚物膜的水渗透率和水渗透量

膜	共聚物 (w/v%)	离子液体含量 (v/v%)	渗透率 ( $\text{L} / \text{m}^2 \text{h} \cdot \text{bar}$ )	渗透量 ( $\text{L} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \text{h} \cdot \text{bar}$ )
纯P40	10	0	$6.1 \pm 1$	$6.4 \pm 1$
IL2	10	2	$0.7 \pm 0.2$	$0.8 \pm 0.2$
IL5	10	5	$1.7 \pm 0.7$	$1.2 \pm 0.2$
IL20	10	20	$50 \pm 2$	$125 \pm 2$

[0056] 实施例4: P40膜和改性的P40共聚物膜IL20的染料截留率

在该实施例中, 使用带负电溶质和中性溶质(染料和维生素)来鉴定如实施例2中所述制备的膜的有效孔径或截留尺寸。

[0057] 使用这些溶质是因为它们是刚性的, 并且通过UV-Vis光谱法可以容易且准确地测量它们的浓度。溶质截留率实验在具有10mL的槽体积和 $4.1 \text{ cm}^2$ 的有效过滤面积的Amicon 8010搅拌的死端过滤槽(Millipore)上进行。为了解释P40膜和改性的P40膜IL20的膜渗透率的差异, 通过调节进料压力, 在 $6.1 \text{ Lm}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$ 的恒定初始水通量(相当于P40膜的初始通量)下进行研究。即使在引入溶质时膜通量下降, 该压力在整个实验中也保持恒定。连续搅拌该槽以使浓差极化效应最小化。在将纯水通过所述膜至少1小时后, 将该槽倒空, 并填充100mg/L的试探(probe)溶质水溶液。在弃去第一个1ml后, 收集下一个1ml样品用于通过UV-可见分光光度计进行分析。采用去离子水冲洗该槽若干次。将去离子水过滤通过所述膜, 直至渗透物澄清, 然后切换至新的试探溶质。所附图3显示了实施例2和实施例3中提到的纯P40膜(样品2-4)和IL20膜(样品2-3)对各种带负电溶质和中性溶质的截留率。

[0058] 下表2中显示了用于测试有效的膜截留尺寸的溶质的分子尺寸和电荷数以及纯P40膜和IL20膜对其的截留率。

[0059] 表2. 用于测试有效的膜截留尺寸的溶质的分子尺寸和电荷数以及实施例4中所述的膜对其的截留率

溶质名称	计算的分子直径(nm)	净电荷数	溶质截留率 (%)	
			P40	IL20
维生素 B12	1.3	0	96	95
亮蓝 R	1.108	-1	100	99.9
直接红 80	1.073	-6	100	99
芝加哥天蓝 6B	0.879	-4	99	96
核黄素	0.849	0	90	88
酸性蓝 45	0.841	-2	95	82
乙基橙	0.823	-1	71	25
甲基橙	0.794	-1	39	18
吡多醇	0.719	0	32	15

[0060] 上表2中所示的溶质直径是基于通过ChemSW的Molecular Modeling Pro软件获得的分子体积值、使用计算的分子体积并将具有匹配体积的球拟合到该值来计算。基于这些阴离子和中性溶质的过滤,发现使用离子液体助溶剂制备的膜的截留尺寸为0.8nm-1nm,并且这些溶质的截留率与溶质的分子尺寸而不是其电荷数直接相关,如表2所示。

[0061] 在纯P40膜和改性的P40膜IL20之间基本上没有观察到可测量的孔径的变化。观察到IL20膜出乎意料地表现出窄的孔径分布,这在该孔径范围内的膜中尤其难以实现。更重要的是,使用离子液体作为共聚物浇铸溶液中的助溶剂,通量出乎意料地提高了十倍,同时保持了选择性。因此,这种膜制造方法是非常有价值的,因为已知很少有方法能在不牺牲孔径的情况下改善膜通量。

[0062] 在通过不同量的离子液体助溶剂制备的膜中,IL20膜具有最高的选择层渗透量,这导致与纯P40膜相比的渗透率增加了10倍,同时保持了选择性。在筛选的这个阶段,选择IL20膜作为进一步测试的首选。

[0063] 实施例5:使用不同量的离子液体助溶剂制备的改性的P40共聚物膜的盐截留率

在该实施例中,将如实施例2中所述制备的膜用于截留率研究以如下确定它们的盐截留性质。

[0064] 截留率研究在具有10mL的槽体积和4.1cm<sup>2</sup>的有效过滤面积的Amicon 8010搅拌的死端过滤槽(Millipore;具有特定容量的过滤装置)上进行。由于P40膜和改性的P40膜IL20的膜渗透率不同,因此在恒定的初始通量条件下进行测试。连续搅拌该槽以使浓差极化效应最小化。在将纯水通过所述膜至少1小时后,将该槽倒空,并填充200mg/L的硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>,Aldrich)溶液。在初始平衡期后,收集滤液用于通过标准电导率探针进行分析。将该槽用水冲洗若干次,并将纯水通过所述膜,然后切换到另一种进料溶液。

[0065] 发现通过使用纯P40膜的MgSO<sub>4</sub>盐截留率为17.4%,并且通过使用改性的P40膜(IL2、IL5和IL20)的MgSO<sub>4</sub>盐截留率出乎意料地小于10%。

[0066] 实施例6:在膜形成期间使用不同的溶剂蒸发时间形成改性的P40共聚物(IL20)膜

在该实施例中,使用IL20浇铸溶液如下制备若干种膜。

[0067] 通过将2ml离子液体(硝酸乙基铵)在7ml三氟乙醇中混合并在其中溶解1g的P40共聚物来制备IL20溶液。将共聚物溶液在约50℃下搅拌至少2小时,以制备10% (w/v) 共聚物

浇铸溶液。使共聚物浇铸溶液通过0.45微米注射器过滤器(Whatman)并在真空烘箱中脱气至少2小时。通过使用25 $\mu\text{m}$ 刮刀间隙在商业超滤(UF)膜上涂覆共聚物浇铸溶液的薄层来制备膜。将购自Nanostone Water (Eden Prairie, MN)的PVDF 400R超滤膜用作基膜。在涂覆后,将膜空气干燥不同的时间段,然后浸入水浴中至少过夜。选定的干燥时间范围从几秒到20分钟。通过20秒、2分钟、10分钟和20分钟的溶剂蒸发时间分别制备IL20\_b、IL20\_c、IL20\_d、IL20\_e薄膜复合膜。由于离子液体添加剂是水溶性的,因此在水浴中有效地除去离子液体添加剂,并将膜移至另一个水浴中进行储存。

[0068] 通过使用扫描电子显微镜(SEM)检查膜的冷冻断裂横截面来确定膜的厚度和形态。参见所附图4。

[0069] 对在膜形成期间使用不同的干燥时间,由IL20共聚物溶液形成的四种膜IL20\_b、IL20\_c、IL20\_d、IL20\_e获得SEM图像,所有在相同的放大倍数下。在所附图4中从左到右显示IL20\_b,干燥20秒的膜(样品3-1);IL20\_c,干燥2分钟的膜(样品3-2);IL20\_d,干燥10分钟的膜(样品3-3);和IL20\_e,干燥20分钟的膜(样品3-4)。所有四种膜的SEM图像显示致密涂层(即没有大孔或大孔隙)。涂层厚度在1 $\mu\text{m}$ 和6 $\mu\text{m}$ 之间变化,取决于对于给定刮刀间隙尺寸而言,在膜形成期间的干燥时间。

[0070] 实施例7:在膜形成期间使用不同的溶剂蒸发时间制备的改性的P40共聚物膜IL20的水渗透量

在该实施例中,使用具有10mL的槽体积和4.1 $\text{cm}^2$ 的有效膜过滤面积的Amicon 8010搅拌的死端过滤槽(Millipore)如下测量通过实施例2和实施例6中所述的膜的纯水通量。

[0071] 将该槽连续搅拌,并在10psi(0.7巴)下进行测试。在至少一小时的稳定期后,定期收集渗透物样品。通过连接到戴尔笔记本电脑的Scout Pro SP401天平来测量渗透物重量,该笔记本电脑使用TWedge 2.4软件(TEC-IT,奥地利)每30秒自动进行测量。通过将渗透物体积除以过滤面积和实验时间来计算通量。通过压力使通量值归一化来获得纯水渗透率(参见下表3)。

[0072] 下表3中显示了使用不同膜制造方法采用IL20共聚物浇铸溶液制备的膜的水渗透率和水渗透量。该研究在膜形成期间使用不同的干燥时间制备的IL20膜(样品3-1、样品3-2、样品3-3和样品3-4)以及不经干燥但通过直接浸入非溶剂浴中制备的IL20膜(样品2-3)上进行。

[0073] 发现在膜形成期间使用至少2分钟的不同干燥时间制备的IL20\_c膜、IL20\_d膜、IL20\_e膜(样品3-2、样品3-3和样品3-4;表3)的渗透率远低于IL20的渗透率。在膜形成期间以20秒的短干燥时间制备的IL20\_b膜(样品3-1,表3)的渗透率出乎意料地显示出比纯P40膜高一个数量级的渗透率,并且类似于通过非溶剂浸渍制备的IL20膜(样品2-3,表3)。这表明在膜形成期间快速干燥时间(20秒)或异丙醇浸渍意外地产生尽管涂层较厚但仍具有远高于商业纳滤(NF)膜的高渗透率的膜。测试的IL20膜具有厚度总是>1 $\mu\text{m}$ 的涂层。相比之下,商业NF膜具有薄至<0.1 $\mu\text{m}$ 的选择层。实际上,通过使用上述涂覆方法,可以用这些膜获得更高的通量。

[0074] 表3. 使用不同膜制造方法采用IL20共聚物浇铸溶液制备的膜的水渗透率和水渗透量

膜	水浸渍之前的干燥时间	水浸渍之前的非溶剂	渗透率(L/m <sup>2</sup> h.bar)	渗透量(L $\mu\text{m}$ /m <sup>2</sup> h.bar)
---	------------	-----------	-----------------------------	--

IL20 (样品2-3)	N/A	异丙醇 (20分钟)	6.1±1	6.4±1
IL20_b (样品3-1)	20秒	N/A	20.4±0.8	55.08±1
IL20_c (样品3-2)	2分钟	N/A	3.3±0.2	5±0.3
IL20_d (样品3-3)	10分钟	N/A	2.9±0.6	11.8±0.8
IL20_e (样品3-4)	20分钟	N/A	1±0.5	5.7±0.6

[0075] 实施例8:纯P40和改性的P40膜 (IL20) 的傅里叶变换红外光谱法

在该实施例中,如下使用衰减全反射傅里叶变换红外 (ATR-FTIR) 光谱法分析如实施例2中所述制备的膜样品2-3上的共聚物涂层的存在。

[0076] 比较纯P40膜和改性的P40膜IL20的空气干燥样品的FTIR光谱。参见所附图5。IL2-膜的谱图显示没有额外的峰,这表明当在任何膜测试之前将膜浸入去离子水中时离子液体被完全除去。

[0077] 实施例9:纯P40和改性的P40共聚物膜 (IL20) 的泡点 (bubble point) 测量

在该实施例中,如下使用泡点试验分析如实施例2中所述制备的膜样品2-3上的共聚物涂层的完好无损性和完整性。

[0078] 作为膜表面上存在的最大孔径的指示,在PVDF 400R基膜 (样品2-5)、纯P40 (样品2-4) 和改性的P40膜 (IL20, 样品2-3) 样品上进行简单的实验室规模的泡点测量。将膜样品用水润湿并容纳在其中压力缓慢增加直至在出口处观察到第一个连续气泡的体系中。迫使水离开孔所需的最小压力是膜中的最大孔径的量度。观察到PVDF 400R的泡点为6psi,而纯P40和改性的P40膜 (IL20) 至少直至60psi (即设备的检测上限) 没有显示出任何连续的气泡形成。这表明共聚物涂层是完好无损的,并且PVDF 400R基膜的大孔或暴露区域是不存在的并且对改性的P40膜 (IL20) 中观察到的10倍高通量的增加没有帮助。

[0079] 实施例10:纯P40和改性的P40共聚物膜 (IL20) 的接触角

在该实施例中,使用测角仪测定如实施例2中所述制备的膜样品2-3的表面性质。

[0080] 作为材料亲水性的指示,在纯P40膜 (样品2-4) 和三种改性的P40膜IL2 (样品2-1)、IL5 (样品2-2) 和IL20 (样品2-3) (同时被完全浸入水中) 上进行捕获气泡接触角测量。观察到纯P40膜的接触角为约 $29.3 \pm 3^\circ$ ,而出乎意料地发现改性的P40膜IL2、IL5和IL20的接触角分别为 $26.7 \pm 3^\circ$ 、 $26.3 \pm 2^\circ$ 和 $25.9 \pm 4^\circ$ 。包括IL20在内的改性的P40样品的接触角没有明显变化,这表明在膜形成期间使用离子液体不会显著地影响共聚物涂层的亲水性。

[0081] 其他实施方案

本说明书中公开的所有特征可以任何组合方式组合。本说明书中公开的每个特征可以由用于相同、等同或类似目的的替代特征代替。因此,除非另有明确说明,否则所公开的每个特征仅是等同或类似特征类属系列的一个实例。

[0082] 此外,根据以上描述,本领域技术人员可以容易地确定本发明的基本特征,并且在不脱离其精神和范围的情况下,可以对本发明进行各种改变和修改以使其适应各种用途和条件。因此,其他实施方案也在本发明的权利要求范围内。

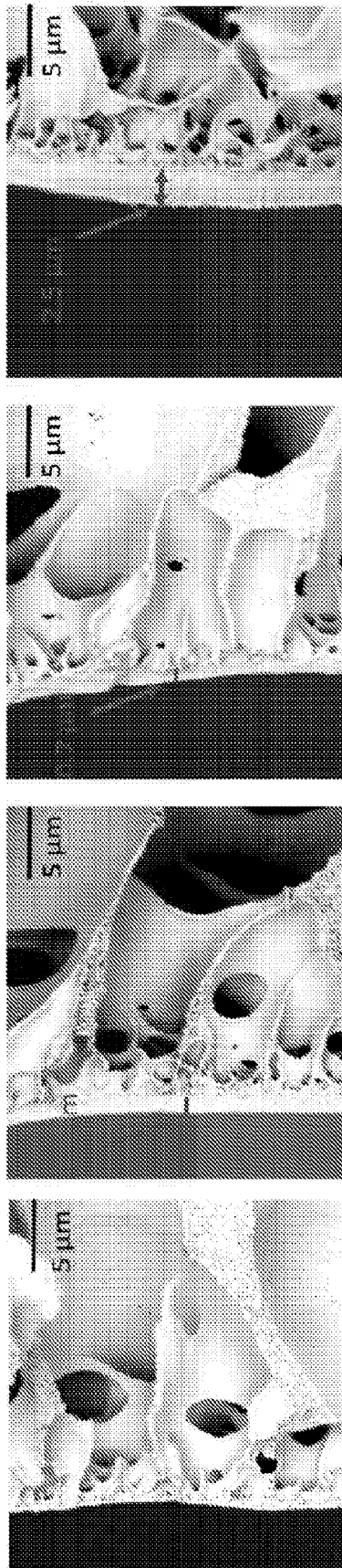


图 1

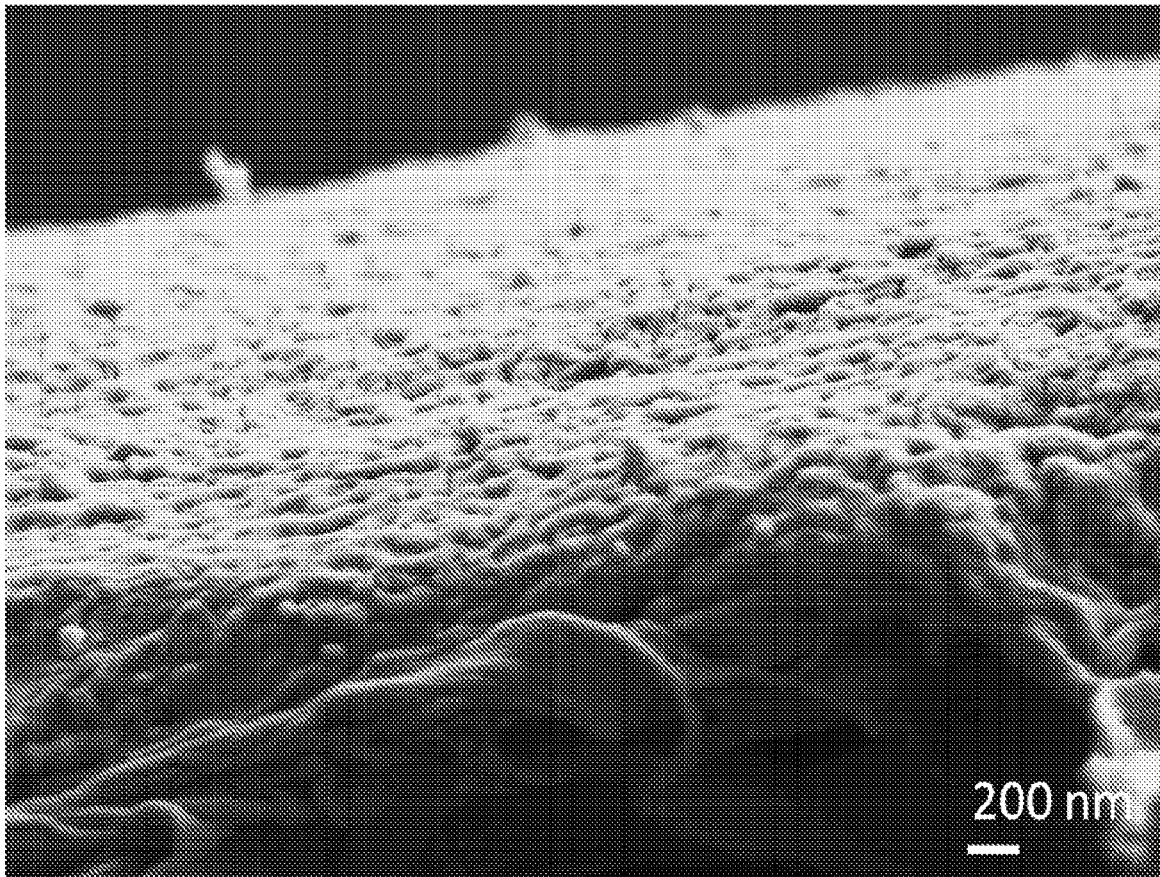


图 2

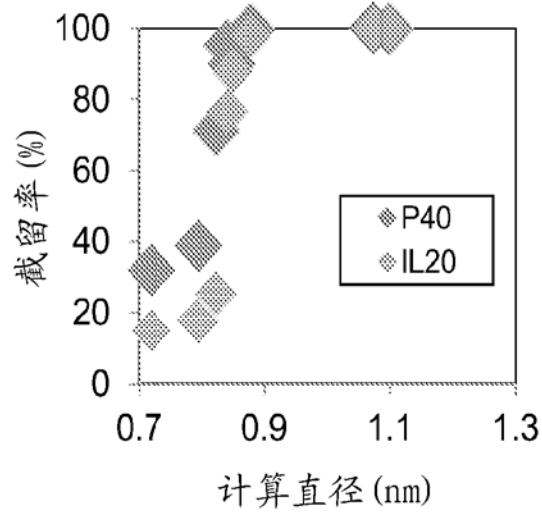


图 3

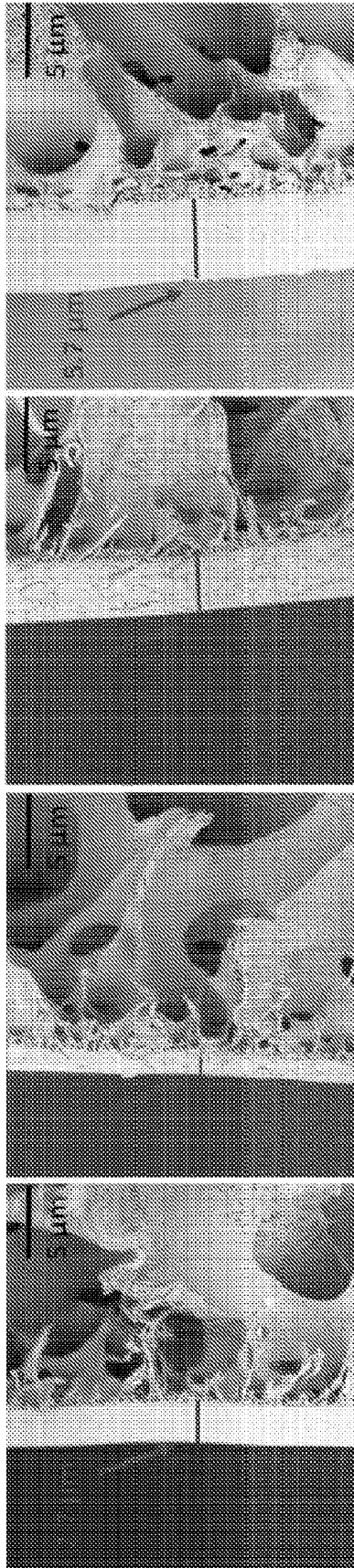


图 4



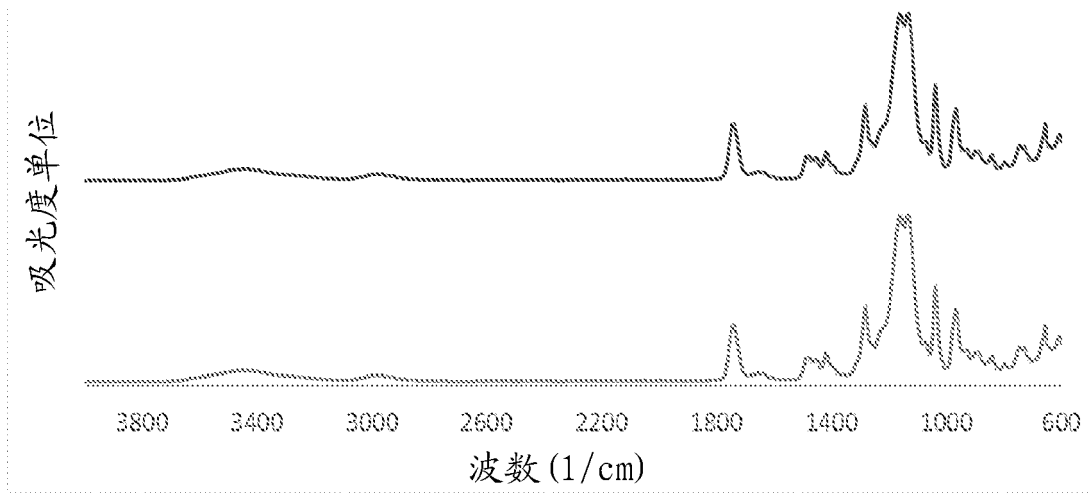


图 5