

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01D 71/34 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710063466.6

[45] 授权公告日 2010年2月3日

[11] 授权公告号 CN 100586541C

[22] 申请日 2007.2.1

[21] 申请号 200710063466.6

[73] 专利权人 中国科学院化学研究所
地址 100080 北京市海淀区中关村北一街
2号

[72] 发明人 张强 施艳莽 陈观文
审查员 秦士魁

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 关畅

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称

一种制备聚偏氟乙烯微孔滤膜的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种制备聚偏氟乙烯微孔滤膜的方法，包括如下步骤：1) 将聚合物均相溶液均匀铺展于模具上浇注成型，冷却使聚偏氟乙烯结晶固化成膜；所述聚合物均相溶液含有聚偏氟乙烯和稀释剂；2) 萃取膜中的稀释剂，经洗涤、干燥，得到聚偏氟乙烯微孔滤膜；其中，稀释剂为乙二醇乙醚乙酸酯或/和二乙酸甘油酯。本发明制备的聚偏氟乙烯膜，孔径分布均匀、孔形结构多样，贯穿性好，避免了膜中的松散孔结构的形成；且孔隙率高，表面无明显致密化皮层，纯水通量高，可以广泛应用于化工、环保、生化制药、医疗卫生及工业水净化处理等方面。

- 1、一种制备聚偏氟乙烯微孔滤膜的方法，包括如下步骤：
 - 1) 将聚合物均相溶液均匀铺展于模具上浇注成型，冷却使聚偏氟乙烯结晶固化成膜；所述聚合物均相溶液含有聚偏氟乙烯和稀释剂；
 - 2) 萃取膜中的稀释剂，经洗涤、干燥，得到聚偏氟乙烯微孔滤膜；
其特征在于：稀释剂为乙二醇乙醚乙酸酯或 / 和二乙酸甘油酯。
- 2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于：所述稀释剂为乙二醇乙醚乙酸酯和二乙酸甘油酯时，二乙酸甘油酯与乙二醇乙醚乙酸酯的质量比为1:9~9:1。
- 3、根据权利要求2所述的方法，其特征在于：所述二乙酸甘油酯与乙二醇乙醚乙酸酯的质量比为3:7~7:3。
- 4、根据权利要求1所述的方法，其特征在于：所述聚合物均相溶液中聚偏氟乙烯树脂的重量百分含量为10—60%。
- 5、根据权利要求4所述的方法，其特征在于：所述聚合物均相溶液中聚偏氟乙烯树脂的重量百分含量为20—40%。
- 6、根据权利要求1所述的方法，其特征在于：所述聚合物均相溶液中还加有致孔剂，所述致孔剂用量为聚偏氟乙烯重量的1—10%。
- 7、根据权利要求6所述的方法，其特征在于：所述致孔剂用量为聚偏氟乙烯重量的3—6%。
- 8、根据权利要求6或7所述的方法，其特征在于：所述致孔剂选自聚乙二醇、十二烷基磺酸钠、氯化铵和氯化锂中的一种或几种。
- 9、根据权利要求1—7任一所述的方法，其特征在于：步骤2) 萃取膜中的稀释剂使用的萃取剂为水。
- 10、根据权利要求8所述的方法，其特征在于：步骤2) 萃取膜中的稀释剂使用的萃取剂为水。
- 11、根据权利要求1—7任一所述的方法，其特征在于：步骤2) 洗涤使用的洗涤剂为乙醇。
- 12、根据权利要求8所述的方法，其特征在于：步骤2) 洗涤使用的洗涤剂为乙醇。

一种制备聚偏氟乙烯微孔滤膜的方法

技术领域

本发明涉及聚偏氟乙烯微孔滤膜的制备方法,特别是涉及一种应用热致相分离法制备聚偏氟乙烯微孔滤膜的方法。

背景技术

近十多年来,微孔滤膜的分离技术已经广泛应用于化工、环保、生化制药、医疗卫生及工业水净化处理等领域。目前微孔滤膜的制作方法有核径迹刻蚀法、熔融拉伸法、非溶剂致相分离法(简称NIPS)等。核径迹刻蚀法只适用于制作小面积的平均孔径大于 $0.2\mu\text{m}$ 的平板膜;熔融拉伸法所得膜的孔径分布很宽,影响了其分离功能;非溶剂致相分离法是目前制作微孔滤膜最常用的方法,但由于铸膜液中聚合物浓度一般只能在16-18%以下,加上相分离过程中溶剂与凝固浴(液)的交换,使得这种方法所得膜的强度不高。此外,这些制作方法得到的微滤膜的孔隙率一般在50%以下,膜的水通量一般小于 $200-300\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot 0.1\text{MPa}$,存在水通量较低的问题。

热致相分离法(TIPS)可以解决上述问题,它是一种利用温度改变而致使高分子溶液发生液-液分相的原理制作微孔膜的方法。TIPS法在上世纪六、七十年代就引起了人们的注意,但是直到1981年Akzona公司的Castro才申请了第一个具有潜在应用价值的专利[US4247498(1981)]。TIPS法克服了NIPS法成孔差、膜强度低的缺点,但TIPS制作微孔滤膜时,因为从高温冷却易在膜表面形成致密皮层,并且孔结构,尤其是表面孔结构较难控制,成为TIPS法制作微孔滤膜的关键所在。

聚偏氟乙烯(PVDF)是由偏氟乙烯单体均聚或共聚得到的线性聚合物,其分子链易于结晶,实用温度范围为 $-40\sim 150^\circ\text{C}$ 。作为一种新型含氟高分子膜材料,机械性能优良,具有良好的耐冲击性、耐磨性、耐温耐气候性和化学稳定性。在室温下,PVDF不被酸、碱、强氧化剂和卤素所腐蚀,对脂肪烃、芳香烃、醇和醛等有机溶剂很稳定,在盐酸、硝酸、硫酸和稀、浓(40wt%)碱液中以及高达 100°C 温度下,其性能基本不变,而且耐 γ 射线、紫外线辐射,具有优异的耐老化性能。因此,近年来在分离膜领域倍受关注。

目前,聚偏氟乙烯多孔膜的制备方法主要采用非溶剂致相(NIPS)法,但由于TIPS法有NIPS无法比拟的优点,故近年来TIPS法受到越来越多的关注。热致相分离法制备微孔滤膜的主要步骤包括:

1) 将聚偏氟乙烯、稀释剂(必要时需加入某些添加剂)混合,并加热搅拌形成聚合物均相溶液;

2) 将聚合物均相溶液均匀铺展于模具上浇注成型,以一定的冷却速率冷却使聚偏氟乙烯溶液分相、结晶固化成膜;

3) 萃取膜中的稀释剂,洗涤、干燥,得到聚偏氟乙烯微孔滤膜。

上述制备过程中,通常所使用的稀释剂是邻苯二甲酸酯类,如邻苯二甲酸二丁酯,或者环己酮、 γ -丁内酯等化合物。但是,用上述稀释剂制作的膜,膜内孔结构不均匀,呈现球晶的松散堆积状,不具备理想的分离膜结构。此外,膜的使用性能和力学强度都不是很高,并且邻苯二甲酸酯类、环己酮和 γ -丁内酯都有一定的毒性,膜中起致孔作用的稀释剂还需用有机溶剂萃取,对环境 and 人都有一定危害。

发明内容

本发明的目的是提供一种制备偏氟乙烯微孔滤膜的方法。

本发明所提供的制备聚偏氟乙烯微孔滤膜的方法,包括如下步骤:

1) 将聚合物均相溶液均匀铺展于模具上浇注成型,冷却使聚偏氟乙烯结晶固化成膜;所述聚合物均相溶液含有聚偏氟乙烯和稀释剂;

2) 萃取膜中的稀释剂,经洗涤、干燥,得到聚偏氟乙烯微孔滤膜;

其中,稀释剂为乙二醇乙醚乙酸酯或/和二乙酸甘油酯。

其中,当稀释剂为乙二醇乙醚乙酸酯和二乙酸甘油酯时,二乙酸甘油酯与乙二醇乙醚乙酸酯的质量比为1:9~9:1,优选3:7~7:3;聚合物均相溶液中聚偏氟乙烯树脂的重量百分含量为10~60wt%;优选为20~40wt%。并且,为了改善膜表面的致密化程度,聚合物均相溶液中还加有致孔剂,致孔剂用量为聚偏氟乙烯重量的1~10%;优选为3~6%;常用的致孔剂选自聚乙二醇、十二烷基磺酸钠、氯化铵和氯化锂中的一种或几种。

由于本发明所用的稀释剂以及致孔剂均为水溶性化合物,步骤2)萃取膜中的稀释剂使用的萃取剂为水;洗涤使用的洗涤剂为乙醇。

本发明采用两种合适的稀释剂——乙二醇乙醚乙酸酯或/和二乙酸甘油酯,通过热致相分离法制备出高性能、低成本的聚偏氟乙烯微孔滤膜。本发明选取的稀释剂乙二醇乙醚乙酸酯或/和二乙酸甘油酯,均为低毒或无毒有机溶剂,能与水互溶,可以大大减少有机萃取剂的使用,降低了对环境和人体的危害;本发明制备的聚偏氟乙烯

膜，孔径分布均匀、孔形结构多样，贯穿性好，避免了膜中的松散孔结构的形成；且孔隙率高，表面无明显致密化皮层，纯水通量高，可以广泛应用于化工、环保、生化制药、医疗卫生及工业水净化处理等方面。

附图说明

图 1、图 2 分别是本发明实施例 1 膜的断面和表面结构的电镜照片；
图 3、图 4 分别是本发明实施例 2 膜的断面和表面结构的电镜照片；
图 5 是本发明实施例 3 膜的断面结构的电镜照片；
图 6 是本发明实施例 4 膜的断面结构的电镜照片；
图 7 是本发明实施例 5 膜的断面结构的电镜照片；
图 8 是本发明实施例 6 膜的断面结构的电镜照片；
图 9、图 10 分别是本发明实施例 7 膜的表面和断面结构的电镜照片。

具体实施方式

本发明聚偏氟乙烯微孔滤膜的制备方法按照如下步骤进行：

(1) 将聚偏氟乙烯树脂与稀释剂相混合，混合物中聚偏氟乙烯树脂的含量为 10~60wt%，优选为 20~40wt%；将上述的混合物密封于充满氮气的搅拌容器中，升温至 140~220℃（低于稀释剂的沸点），机械搅拌或用双螺杆剪切搅拌使之形成聚合物均相溶液；

(2) 将上述得到的聚合物均相溶液均匀铺展于模具上浇铸成型（必要时辅以刮刀刮平），空气中自然降温或者放入某种介质中直接淬冷，使制膜液发生相分离，聚偏氟乙烯结晶固化；

(4) 用水作为萃取剂来萃取上述所得膜中的稀释剂，之后，用乙醇浸泡数小时后，经干燥，即得到聚偏氟乙烯微孔滤膜。

为了解决膜皮层致密化的问题，在制备聚合物均相溶液时，还可以添加辅助致孔剂的方法，适于本发明的辅助致孔剂有：聚乙二醇、十二烷基磺酸钠、氯化铵、氯化锂等；添加剂的用量为 1~10 wt%，优选为 3-6 wt%。由于这些致孔剂都是水溶性的化合物，因此在萃取的过程中都可以从成膜中提取出来。膜制备结束后，可以对含有稀释剂的萃取剂精馏分离并回收，以重复使用。

本发明制备的聚偏氟乙烯微孔滤膜，孔形结构多样，贯穿性好，且孔隙率高，表面无明显致密化皮层。

微孔滤膜的分离特性通常用纯水通量和截留粒子的尺寸来表征,本发明采用上述两个指标来表征本发明的聚偏氟乙烯微孔滤膜。微孔滤膜的孔径大小和形态可以通过扫描电子显微镜观测,并以此确定截留粒子的尺度范围;水通量的测试在常规微滤膜水通量测试系统中进行。料液侧压力维持在 0.1MPa,透过液的体积用量筒量取,并由此计算出单位时间内透过单位膜面积的水量。

下面结合实施例对本发明的技术方案做进一步说明,但是所述的实施方式举例不构成对本发明的限制。本发明中稀释剂和致孔剂是最关键的物质,在实际制膜操作中,还可以根据应用需要,添加一定量的成核剂、润湿剂或者其它成膜添加剂。

实施例 1、聚偏氟乙烯与乙二醇乙醚乙酸酯体系制备微孔滤膜

将质量百分含量为 20%的聚偏氟乙烯树脂(重均分子量 22.6 万)和质量百分含量为 80%的乙二醇乙醚乙酸酯混合,再加入聚偏氟乙烯质量 3%的聚乙二醇(分子量 400)到上述混合物中;然后,将混合物密封于充满氮气的搅拌容器中,升温至 140℃,充分溶解至呈均相溶液;6 小时后,恒温静置、脱泡,将得到的聚合物均相溶液均匀铺展在处于同样温度的模具上成型。自然冷却至 25℃,冷却后,将模具放入水中,萃取出乙二醇乙醚乙酸酯和聚乙二醇。每 12 小时更换一次水,共更换 3~4 次。之后,将成型的膜片从模具中取出,放入无水乙醇中浸泡 2~4 小时,空气中晾干,得到所需的聚偏氟乙烯微孔滤膜。电镜观察断面和表面结构,其电镜图分别如图 1 和图 2 所示;并测定滤膜的纯水通量。

结果表明,制得的膜厚度为 200 μm ,平均孔径为 0.25 μm ,纯水通量为 1350L/ $\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot 0.1\text{MPa}$ 。扫描电子显微镜观测表明,膜断面为均匀的网络连通的球状结构,微孔滤膜表面没有出现致密皮层,表面平均孔径为 0.13 μm 。

实施例 2、聚偏氟乙烯与乙二醇乙醚乙酸酯体系制备微孔滤膜

将质量百分含量为 30%的聚偏氟乙烯(重均分子量 22.6 万)和质量百分含量为 70%的乙二醇乙醚乙酸酯混合,再加入聚偏氟乙烯质量 3%的聚乙二醇(分子量为 400)到上述混合物中;然后,将混合物密封于充满氮气的搅拌容器中,升温至 140℃,充分溶解至呈均相溶液。6 小时后,恒温静置、脱泡,将得到的聚合物均相溶液均匀铺展在处于同样温度的模具上成型。水中淬冷至 25℃固化成型,并萃取出乙二醇乙醚乙酸酯和聚乙二醇。每 12 小时更换一次水,共更换 3~4 次。之后,将成型的膜片从模具中取出,放入无水乙醇中浸泡 2~4 小时,得到所需要的聚偏氟乙烯微孔滤膜。电镜观察膜的断面和表面结构,分别如图 3 和图 4 所示;并测定滤膜的纯水通量。

结果表明，制得的膜厚度为 230 μm ，平均孔径约为 0.15 μm ，纯水通量为 1100L/ $\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot 0.1\text{MPa}$ 。扫描电子显微镜观测表明，膜断面为均匀的枝条状结构，膜表面没有出现致密皮层，表面平均孔径约为 0.09 μm 。

实施例 3、聚偏氟乙烯与二乙酸甘油酯体系制备微孔滤膜

将质量百分含量为 30%的聚偏氟乙烯（重均分子量 22.6 万）和质量百分含量为 70%的二乙酸甘油酯混合，再加入聚偏氟乙烯质量 5%的聚乙二醇（分子量 600）到上述混合物中；然后，将混合物密封于充满氮气的搅拌容器中，升温至 210 $^{\circ}\text{C}$ ，充分溶解至均相溶液。6 小时后，恒温静置、脱泡，将得到的聚合物均相溶液均匀铺展在处于同样温度的模具上成型。水中淬冷至 25 $^{\circ}\text{C}$ 固化成型，并萃取二乙酸甘油酯和聚乙二醇。每 12 小时更换一次水，共更换 3~4 次。之后，将成型的膜片从模具中取出，放入无水乙醇中浸泡 2~4 小时。然后放置空气中晾干，得到所需要的聚偏氟乙烯微孔滤膜。电镜观察膜的断面和表面结构；并测定滤膜的纯水通量。其断面结构的电镜照片如图 5 所示。

结果表明，制得的膜厚度为 250 μm ，平均孔径约为 0.96 μm ，纯水通量为 1250L/ $\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot 0.1\text{MPa}$ 。扫描电子显微镜观测表明，膜断面为均匀的枝条状结构，膜表面没有出现致密皮层，表面平均孔径约为 0.7 μm 。

实施例 4、聚偏氟乙烯与二乙酸甘油酯体系制备微孔滤膜

将质量百分含量为 40%的聚偏氟乙烯（重均分子量 22.6 万）和质量百分含量为 60%的二乙酸甘油酯混合，再加入聚偏氟乙烯质量 4%的氯化铵到上述混合物中；然后，将混合物密封于充满氮气的搅拌容器中，升温至 220 $^{\circ}\text{C}$ ，充分溶解至呈均相溶液。6 小时后，恒温静置、脱泡，将得到的聚合物均相溶液均匀铺展在处于同样温度的模具上成型。水中淬冷至 25 $^{\circ}\text{C}$ 固化成型，并萃取出二乙酸甘油酯和氯化铵。每 12 小时更换一次水，共更换 3~4 次。之后将成型的膜片从模具中取出，放入无水乙醇中浸泡 2~4 小时，空气中晾干，得到所需的聚偏氟乙烯微孔滤膜。电镜观察膜断面和表面结构，并测定其纯水通量。滤膜的断面结构的电镜照片如图 6 所示。

结果表明，制得的膜厚度为 240 μm ，平均孔径为 1.1 μm ，纯水通量为 1370L/ $\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot 0.1\text{MPa}$ 。扫描电子显微镜观测表明，膜断面为均匀的枝条状结构，表面没有出现致密皮层，表面平均孔径为 0.8 μm 。

实施例 5、不加致孔剂的聚偏氟乙烯与稀释剂制备微孔滤膜

将质量百分含量为 30% 的聚偏氟乙烯（重均分子量 22.6 万）和质量百分含量为 70% 的乙二醇乙醚乙酸酯混合；然后，将混合物密封于充满氮气的搅拌容器中，升温至 140℃，充分溶解至均相溶液。6 小时后，恒温静置、脱泡，将得到的聚合物均相溶液均匀铺展在处于同样温度的模具上成型。水中淬冷至 25℃ 固化成型，并萃取乙二醇乙醚乙酸酯。每 12 小时更换一次水，共更换 3~4 次。之后，将成型的膜片从模具中取出，放入无水乙醇中浸泡 2~4 小时。然后放置空气中晾干，得到所需要的聚偏氟乙烯微孔滤膜。电镜观察膜的断面和表面结构；并测定滤膜的纯水通量。其断面结构的电镜照片如图 7 所示。

结果表明，制得的膜厚度为 260μm，平均孔径约为 0.65μm，纯水通量为 750L/m²·hr·0.1MPa。扫描电子显微镜观测表明，膜断面为均匀的网络连通的球状结构，膜表面局部区域出现了致密皮层。

实施例 6、聚偏氟乙烯与二乙酸甘油酯体系制备微孔滤膜

将质量百分含量为 30% 的聚偏氟乙烯（重均分子量 22.6 万）和二乙酸甘油酯混合，再加入聚偏氟乙烯质量 5% 的十二烷基磺酸钠和氯化锂（各占 50%）到上述混合物中；然后，将混合物密封于充满氮气的搅拌容器中，升温至 220℃，充分溶解至呈均相溶液。6 小时后，恒温静置、脱泡，将得到的聚合物均相溶液均匀铺展在处于同样温度的模具上成型。水中淬冷至 25℃ 固化成型，并萃取出二乙酸甘油酯和十二烷基磺酸钠。每 12 小时更换一次水，共更换 3~4 次。之后将成型的膜片从模具中取出，放入无水乙醇中浸泡 2~4 小时，空气中晾干，得到所需的聚偏氟乙烯微孔滤膜。电镜观察膜断面和表面结构，并测定其纯水通量。滤膜的断面结构的电镜照片如图 6 所示。

结果表明，制得的膜厚度为 220μm，平均孔径为 0.6μm，纯水通量为 1450L/m²·hr·0.1MPa。扫描电子显微镜观测表明，膜断面为均匀的枝条状结构，表面没有出现致密皮层，表面平均孔径为 0.35μm。

实施例 7、聚偏氟乙烯与混合稀释剂体系制备微孔滤膜

将质量百分含量为 30% 的聚偏氟乙烯（重均分子量 22.6 万）和质量百分含量为 70% 的二乙酸甘油酯和乙二醇乙醚乙酸酯混合（两者比例为 5:5）；然后，将混合物密封于充满氮气的搅拌容器中，升温至 140℃，充分溶解至均相溶液。6 小时后，恒温静置、脱泡，将得到的聚合物均相溶液均匀铺展在处于同样温度的模具上成型。水中淬冷至 25℃ 固化成型，并萃取二乙酸甘油酯和乙二醇乙醚乙酸酯。每 12 小时更换

一次水，共更换 3~4 次。之后，将成型的膜片从模具中取出，放入无水乙醇中浸泡 2~4 小时。然后放置空气中晾干，得到所需要的聚偏氟乙烯微孔滤膜。电镜观察膜的断面和表面结构；并测定滤膜的纯水通量。其断面结构的电镜照片如图 7 所示。

结果表明，制得的膜厚度为 250 μm ，平均孔径约为 0.45 μm ，纯水通量为 1300L/ $\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot 0.1\text{MPa}$ 。扫描电子显微镜观测表明，膜断面为均匀的枝条球状结构，膜表面没有出现致密皮层，为片状结构，表面平均孔径约为 0.3 μm 。



图 1

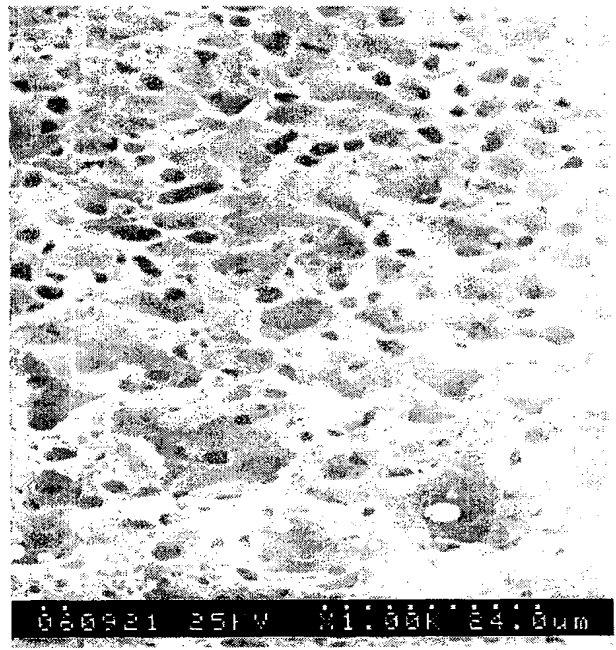


图 2



图 3

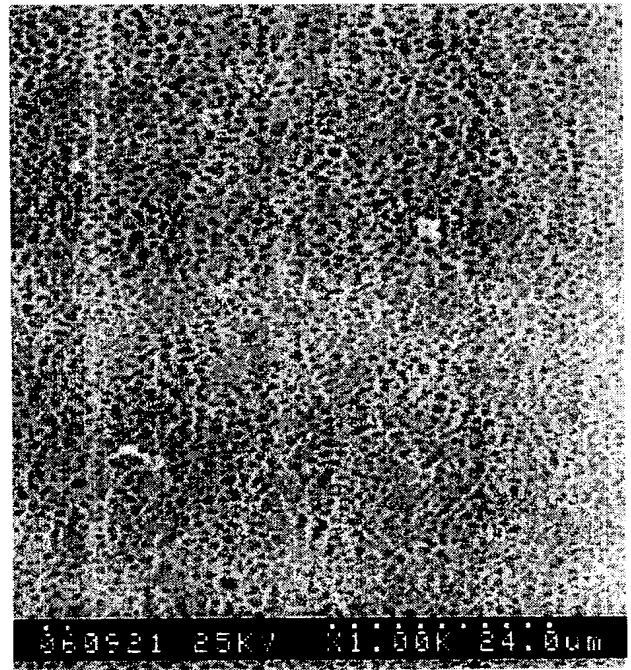


图 4

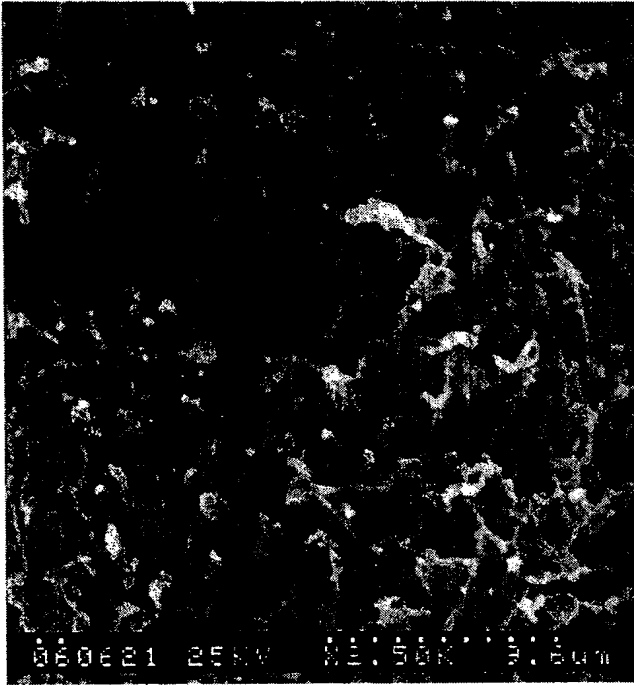


图 5

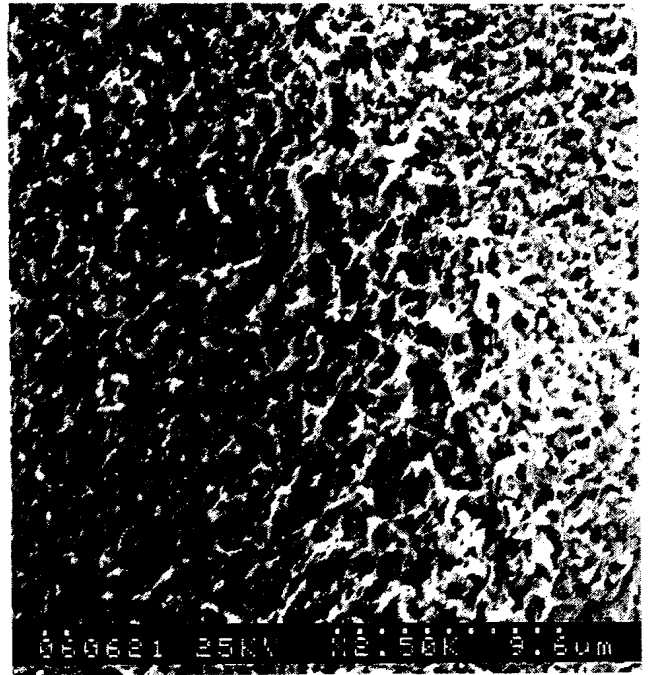


图 6

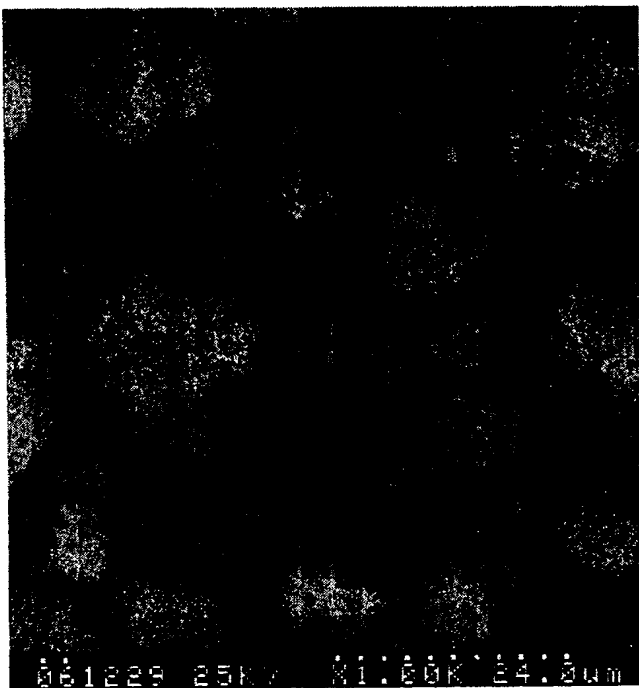


图 7

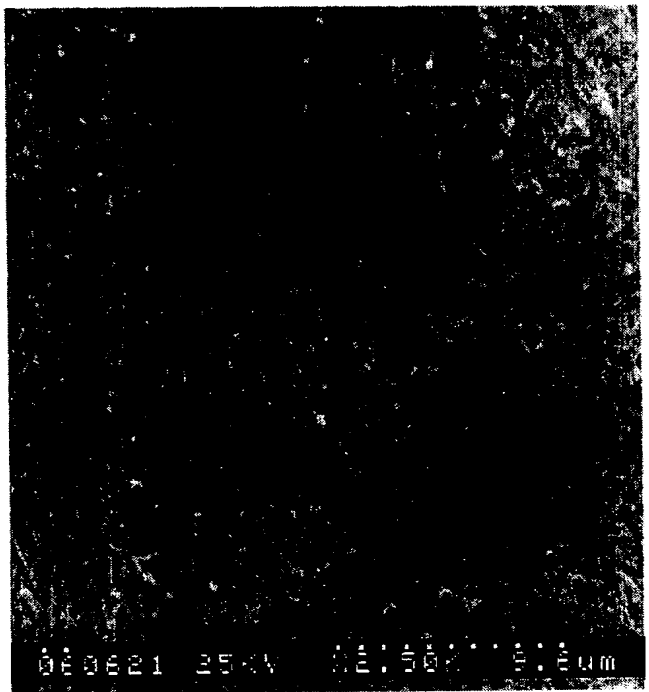


图 8



图 9

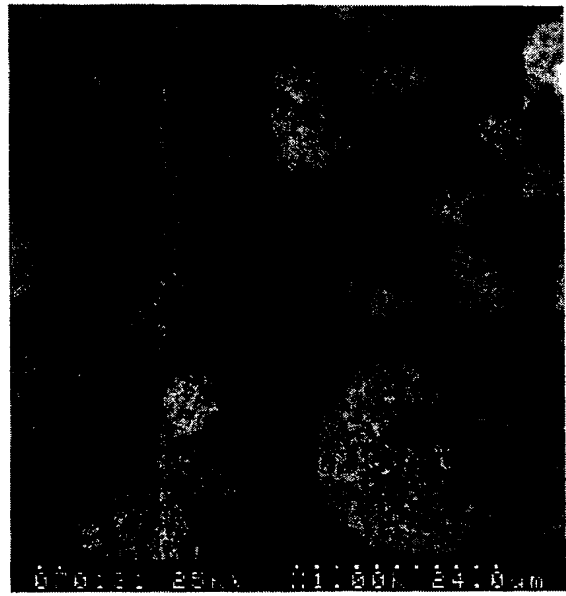


图 10