



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104877342 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201410858524.4

(22)申请日 2014.12.31

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104877342 A

(43)申请公布日 2015.09.02

(30)优先权数据
14/193,843 2014.02.28 US

(73)专利权人 帕尔公司
地址 美国纽约

(72)发明人 A·辛格 Y·大卫 S·哈通

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 柳冀

(51)Int.Cl.

C08L 81/06(2006.01)

C08J 9/26(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

B01D 71/68(2006.01)

B01D 71/34(2006.01)

B01D 71/42(2006.01)

B01D 67/00(2006.01)

(56)对比文件

US 2010155325 A1,2010.06.24,

CN 1328868 A,2002.01.02,

JP 2012107144 A,2012.06.07,

审查员 杨欣

权利要求书2页 说明书14页 附图2页

(54)发明名称

具有高孔隙体积的带电多孔聚合物薄膜

(57)摘要

本发明公开了薄膜,包含具有第一微孔表面;第二微孔表面;以及,介于第一微孔表面和第二微孔表面之间的多孔本体的单一层,其中本体包含具有外边缘的第一组孔,其通过移除引入的溶解性二氧化硅纳米颗粒制备,第一组孔具有第一控制的孔径,以及连接第一组孔的外边缘的第二组孔,第二组孔具有第二控制的孔径,以及支撑第一组孔的聚合物基质,其中第一控制的孔径大于第二控制的孔径,以及其中第一和/或第二微孔表面包含带中性电荷的、带负电荷的或带正电荷的表面;包括薄膜的过滤器,以及制备和使用薄膜的方法。

1. 一种微孔薄膜, 包含单一层, 具有

(a) 第一微孔表面;

(b) 第二微孔表面;

(c) 包含第一多孔本体和第一微孔表面的第一区域, 和包含第二多孔本体和第二微孔表面的第二区域,

其中第一多孔本体包含通过移除引入的溶解性二氧化硅纳米颗粒来制备的具有外边缘的第一组孔, 第一组孔具有第一控制的孔径, 以及连接第一组孔的外边缘的第二组孔, 第二组孔具有第二控制的孔径, 以及支撑第一组孔的聚合物基质, 其中第一控制的孔径大于第二控制的孔径,

并且第二多孔本体包含通过移除引入的溶解性二氧化硅纳米颗粒制备的具有外边缘的第三组孔, 第三组孔具有第三控制的孔径, 以及连接第三组孔的外边缘的第四组孔, 第四组孔具有第四控制的孔径, 以及支撑第三组孔的第二聚合物基质, 其中第三控制的孔径大于第四控制的孔径,

其中第一区域贯穿第一多孔本体包含负电荷, 并且第一微孔表面包含带负电荷的微孔表面, 并且第二区域贯穿第二多孔本体包含正电荷, 并且第二微孔表面包含带正电荷的微孔表面。

2. 根据权利要求1的微孔薄膜, 其中, 第一组孔的控制的孔径在50nm至1000nm的范围内。

3. 根据权利要求1或2的微孔薄膜, 其中, 第一组孔和第三组孔具有基本上相同的控制孔径。

4. 根据权利要求1或2的微孔薄膜, 进一步包含至少第三多孔本体, 其包含通过移除引入的溶解性二氧化硅纳米颗粒制备的具有外边缘的第五组孔, 第五组孔具有第五控制的孔径, 以及连接第五组孔的外边缘的第六组孔, 第六组孔具有第六控制的孔径, 以及支撑第五组孔的第三聚合物基质, 其中第五控制的孔径大于第六控制的孔径, 第三多孔本体包含与第一多孔本体或第二多孔本体不同的电荷。

5. 根据权利要求1或2的微孔薄膜, 进一步包含一个附加层, 所述附加层具有

(i) 附加层的第一多孔表面;

(ii) 附加层的第二多孔表面; 以及

(iii) 介于附加层的第一多孔表面和附加层的第二多孔表面之间的附加层的多孔本体, 其中附加层的多孔本体包含纤维基质;

或者

(iv) 附加层的第一微孔表面;

(v) 附加层的第二微孔表面; 以及

(vi) 介于附加层的第一微孔表面和附加层的第二微孔表面之间的附加层的多孔本体, 其中附加层的多孔本体包含:

(a) 通过移除引入的溶解性二氧化硅纳米颗粒制备的具有外边缘的第一组孔, 第一组孔具有第一控制的孔径, 以及连接第一组孔的外边缘的第二组孔, 第二组孔具有第二控制的孔径, 以及支撑第一组孔的聚合物基质, 其中第一控制的孔径大于第二控制的孔径;

(b) 通过相转化制备的一组孔, 该组孔具有控制的孔径; 或者

(c)纤维基质;或者

(d)通过拉伸或径迹蚀刻或电子束制备的一组孔,该组孔具有控制的孔径。

6.一种制备微孔薄膜的方法,该方法包括:

(a)向基底上流延包括含有溶解性二氧化硅纳米颗粒的包含带负电的聚合物的聚合物溶液的第一溶液;

(b)向包括含有溶解性二氧化硅纳米颗粒的包含带负电的聚合物的聚合物溶液的第一溶液上流延包括含有溶解性二氧化硅纳米颗粒的包含带正电的聚合物的聚合物溶液的第二溶液,

(c)第一和第二含有溶解性二氧化硅纳米颗粒的聚合物溶液进行相转化,从而提供薄膜;

(d)溶解纳米颗粒并且得到如下的贫纳米颗粒的薄膜,其包含:包含第一多孔本体和第一微孔表面的第一区域,和包含第二多孔本体和第二微孔表面的第二区域,其中第一区域贯穿第一多孔本体包含负电荷,并且第一微孔表面包含带负电荷的微孔表面,并且第二区域贯穿第二多孔本体包含正电荷,并且第二微孔表面包含带正电荷的微孔表面;以及

(d)洗涤所述贫纳米颗粒的薄膜。

7.根据权利要求6的方法,其中,(a)包括含有溶解性二氧化硅纳米颗粒的包含带负电的聚合物的聚合物溶液的第一溶液流延到使用预调理剂或脱模剂预处理的基底上。

8.根据权利要求7的方法,其中,在将包含含有溶解性二氧化硅纳米颗粒的包含带负电的聚合物的聚合物溶液的第一溶液流延到预处理的基底上之前,预调理剂或脱模剂在基底上干燥。

9.一种过滤流体的方法,该方法包括使流体通过权利要求1或2的微孔薄膜。

具有高孔隙体积的带电多孔聚合物薄膜

[0001] 发明背景

[0002] 聚合物薄膜用于过滤多种流体。然而,存在着对于提供高通量性能的薄膜的需求。

[0003] 本发明提供对至少一些现有技术缺陷的改善。从下面列出的说明书来看,本发明的这些和其它优点将会是显而易见的。

[0004] 发明简介

[0005] 本发明的一个实施方式提供了薄膜,包含具有第一微孔表面;第二微孔表面;以及介于第一微孔表面和第二微孔表面之间的多孔本体的单一层,其中本体包含通过移除引入的溶解性二氧化硅纳米颗粒制备的具有外边缘的第一组孔,第一组孔具有第一控制的孔径;以及连接第一组孔的外边缘的第二组孔,第二组孔具有第二控制的孔径;以及支撑第一组孔的聚合物基质,其中第一控制的孔径大于第二控制的孔径,其中第一和/或第二微孔表面包含带中性电荷的、带负电荷的或带正电荷的微孔表面。

[0006] 在一个薄膜的实施方式中,多孔本体包含带中性电荷的本体、带负电荷的本体和/或带正电荷的本体。在一些实施方式中,薄膜包含至少一个包含多孔本体的区域,其中该区域包含中性电荷、负电荷或正电荷。

[0007] 在一些实施方式中,薄膜具有至少一个附加的多孔本体,其中该附加的本体包含通过移除引入的溶解性二氧化硅纳米颗粒制备具有外边缘的第三组孔,第三组孔具有第三控制的孔径,以及连接第三组孔的外边缘的第四组孔,第四组孔具有第四控制的孔径,以及支撑第三组孔的聚合物基质,其中第三控制的孔径大于第四控制的孔径。该至少一个附加的本体可以包含带中性电荷的区域、带负电荷的区域和/或带正电荷的区域。

[0008] 可替代地,或者此外,薄膜可以进一步包含至少一个附加层,其中该附加层可以包含带中性电荷的、带负电荷的或带正电荷的微孔表面(或多孔表面),在一些实施方式中,还包含带中性电荷的、带负电荷的或带正电荷的本体。

[0009] 在根据本发明的其它实施方式中,提供了包含薄膜的过滤器和过滤装置,以及制备和使用薄膜的方法。

附图说明

[0010] 图1是示出根据本发明的薄膜的实施方式的表面视图的扫描电子显微镜图片(SEM),显示出具有连接的外边缘的第一组孔(一个孔用虚线标注),以及位于第一组孔的连接的外边缘之内的第二组孔(一个孔用实线标注)。

[0011] 图2阐释了在根据本发明的实施方式的薄膜中的第一组孔(通过溶解颗粒形成)的六方堆,其中六方堆是74体积百分数。图2还阐释出支撑第一组孔的基质(“聚合物形成的间质”),以及连接第一组孔的外边缘的第二组孔。

[0012] 图3是根据本发明的实施方式的薄膜实施方式的图形化表示,包括包含第一多孔本体的第一区域,以及包含第二多孔本体的第二区域,其中该第一区域包含负电荷,并且该第二区域包含正电荷。

[0013] 图4是示出根据本发明的一个实施方式的薄膜的放大的部分横截面视图的SEM,显

示出包含第一多孔本体的第一区域以及包含第二多孔本体的第二区域,其中该第一区域包含负电荷,并且该第二区域包含正电荷。

[0014] 发明详述

[0015] 根据本发明的一个实施方式,提供了薄膜,该薄膜包含具有第一微孔表面;第二微孔表面;以及介于第一微孔表面和第二微孔表面之间的多孔本体的单一层,其中本体包含通过移除引入的溶解性二氧化硅纳米颗粒制备的具有外边缘的第一组孔,第一组孔具有第一控制的孔径,以及连接第一组孔的外边缘的第二组孔,第二组孔具有第二控制的孔径,以及支撑第一组孔的聚合物基质,其中第一控制的孔径大于第二控制的孔径,其中第一和/或第二微孔表面包含带中性电荷的表面、带负电荷的表面或带正电荷的表面。

[0016] 在一个薄膜的实施方式中,多孔本体包含带中性电荷的本体、带负电荷的本体和/或带正电荷的本体。在一些实施方式中,薄膜包含至少一个包含多孔本体的区域,其中该区域包含中性电荷、负电荷和/或正电荷。

[0017] 在一些实施方式中,薄膜具有至少一个附加的多孔本体(例如,作为薄膜附加层的一部分或者区域的一部分),其中该附加本体包含具有外边缘的第三组孔,其通过移除引入的溶解性二氧化硅纳米颗粒制备,第三组孔具有第三控制的孔径,以及连接第三组孔的外边缘的第四组孔,第四组孔具有第四控制的孔径,以及支撑第三组孔的聚合物基质,其中第三控制的孔径大于第四控制的孔径。该至少一个附加的本体可以包含至少一个带中性电荷的区域,带负电荷的区域,和/或一个带正电荷的区域和/或一个带中性电荷的区域。

[0018] 可替代地,或者此外,在一些实施方式中,薄膜进一步包含至少一个附加层,该层具有(i)第一多孔表面;(ii)第二多孔表面;以及(iii)介于附加层的第一多孔表面和第二多孔表面之间的多孔本体,其中多孔本体包含纤维基质;或者(iv)第一微孔表面;(v)第二微孔表面;以及(vi)介于附加层的第一微孔表面和第二微孔表面之间的多孔本体,其中第二多孔本体包含:(a)具有外边缘的第一组孔,其通过移除引入的溶解性二氧化硅纳米颗粒制备,第一组孔具有第一控制的孔径,以及连接第一组孔的外边缘的第二组孔,第二组孔具有第二控制的孔径,以及支撑第一组孔的聚合物基质,其中第一控制的孔径大于第二控制的孔径;(b)通过相转化制备的一组孔,该组孔具有控制的粒径;或者(c)纤维基质;或者(d)通过拉伸或径迹蚀刻或电子束制备的一组孔,该组孔具有控制的孔径。在一个实施方式中,附加层包含至少一个带中性电荷的区域、带负电荷的区域和/或带正电荷的区域,在一些实施方式中,还包括至少一个带中性电荷的区域、带负电荷的区域和/或带正电荷的区域。

[0019] 在一些实施方式中,根据本发明的薄膜是整体的(即层、区域和/或范围结合在一起,使得薄膜表现为在正常使用条件不分层或者不分离的单个结构)。例如,当制备薄膜时,每个层、区域和/或范围的各部分可以相互渗透和混合。

[0020] 根据一个实施方式,第一组孔的控制的孔径(和/或通过移除引入的二氧化硅纳米颗粒制备的另一组孔的控制的孔径)在约50nm至约1000nm的范围内,例如约160nm至约630nm。因此,例如,第一组孔的孔径是约160nm、约180nm、约200nm、约220nm、约240nm、约260nm、约280nm、约300nm、约320nm、约340nm、约360nm、约380nm、约400nm、约420nm、约440nm、约460nm、约480nm、约500nm、约520nm、约540nm、约560nm、约580nm、约600nm或约620nm。

[0021] 在一个实施方式中,多孔本体中的第二控制的孔径(或者就连接具有外边缘的孔

的孔而言,任何其它本体中的控制的孔径)与第一控制的孔径(或者相对具有外边缘的孔而言,控制的孔径)的比率在约0.2至约0.4倍范围内。

[0022] 在一些实施方式中,一个多孔本体中的具有外边缘的孔的控制的孔径大于另一本体或层中的孔的控制的孔径,例如,其中另一本体或层中的孔的控制的孔径包含复合薄膜的截留部分。在一些其它实施方式中,本体中具有外边缘的孔的控制的孔径小于另一本体或层中的孔的控制的孔径,例如,其中包含具有外边缘的孔的本体包含复合薄膜的截留部分。

[0023] 在一个实施方式中,薄膜通过下列方法制备,将溶解性二氧化硅纳米颗粒引入到包含一种或多种形成薄膜的聚合物和带电聚合物(通常,形成薄膜的聚合物和带电聚合物溶解于溶剂或溶剂混合物)的溶液中,流延含有纳米颗粒的聚合物溶液(优选地,将含有纳米颗粒的聚合物溶液流延到基底上,其中基底已使用预调理剂或脱模剂进行预处理;更优选地,其中在溶液流延到其上之前,试剂在基底上已经干燥),含有纳米颗粒的聚合物溶液进行相转化,从而提供包含带中性电荷的、带负电荷的或带正电荷的表面的薄膜,随后溶解纳米颗粒,并且洗涤所得薄膜。

[0024] 带电聚合物是提供正或负电荷的聚合物。带正电荷的聚合物可以是携带正电荷或者当暴露于流体时可以变成正电荷的任何聚合物。因此,例如,在主链、悬垂基团和/或在链末端中带有氨基、亚氨基、铵或磷基团的聚合物是合适的。具有正电荷的聚合物的实例包括聚乙烯亚胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚乙烯胺、胺封端的聚氧化乙烯或聚乙二醇、聚(2-乙基吡啶)、聚(4-乙基吡啶)以及聚(1-乙基吡咯烷酮-共聚-2-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯)。

[0025] 带负电荷的聚合物可以是携带负电荷或者当暴露于流体时可以变成带负电荷的任何聚合物。因此,例如,在主链、悬垂基团和/或在链末端中带有羧基、磺酸或磷酸基团的聚合物是合适的。具有负电荷的聚合物的实例包括马来酸:甲基乙基醚共聚物、聚苯乙烯磺酸、磺酸化的聚砜、磺酸化的聚醚砜、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸,以及聚乙基苯酚。

[0026] 有利地,根据本发明的薄膜可以使用预成型聚合物例如聚醚砜(PES)、聚偏氟乙烯(PVDF)以及聚丙烯腈(PAN)制备,这些聚合物通常用于商业薄膜中。此外,纳米颗粒可以在不使用氢氟酸的情况下溶解,例如,纳米颗粒可以更安全、更加环境友好的溶剂进行溶解。

[0027] 在其它实施方式中,提供了过滤器和过滤装置,过滤器和过滤装置包含至少一个薄膜。

[0028] 根据本发明的另一个实施方式,还提供了过滤流体的方法,该方法包含使流体穿过至少一个薄膜,或者包含至少一个如前所述的薄膜的过滤器。

[0029] 根据本发明,带电区域(以下有时称为“带电连续区域”)是指位于薄膜厚度的通常预定部分,通常平行于薄膜的主表面(上游和下游表面)的电荷。相比之下,镶嵌薄膜遍及薄膜具有多个独立(非连续)的阴离子交换区域、阳离子交换区域以及中性区域。

[0030] 根据本发明的薄膜的实施方式包括多种带电基团,并且用来为薄膜提供带电基团的合适的化学是现有技术中已知的。

[0031] 如果需要,存在多种方法确定表面、区域和/或范围中期望电荷的存在。例如,可以使用带电染料,例如带正电荷染料例如亚甲基蓝或者甲苯胺蓝,或者带负电荷染料例如间苯胺黄或者丽春红(Ponceau S红)进行染料筛查测试。可替代地,或者此外,例如通过在在

种pH下测定流动电位,可以测定zeta电位。

[0032] 根据本发明的一个实施方式,制备薄膜的方法包括(a)向基底上流延包含含有溶解性二氧化硅纳米颗粒的不带电的聚合物或带电的聚合物的溶液;(b)含有纳米颗粒的聚合物溶液进行相转化,以提供薄膜;(c)溶解纳米颗粒并且得到包含带中性电荷的、带负电荷的或带正电荷的贫纳米颗粒的薄膜;以及(d)洗涤贫纳米颗粒的薄膜。

[0033] 优选地,(a)包含将溶液流延到使用预调理剂或脱模剂预处理的基底上。在该方法的一些实施方式中,在将溶液流延到预处理的基底上之前,预调理剂或脱模剂在基底上干燥。

[0034] 在一些实施方式中,方法包括将含有纳米颗粒的聚合物溶液暴露于范围在约40°C至约80°C的温度下持续范围约1分钟至约2小时的时间。可替代地,或者此外,在一些实施方式中,方法包括形成膜,并且将膜浸没在液体中,得到薄膜。

[0035] 正如下面将要详细描述的那样,颗粒溶解形成薄膜中的第一组孔,第一组孔具有外边缘,并且第二组孔位于其外边缘内。如图1所示,虚线标注出第一组的孔的外边缘,并且实线标注出第二组的孔。第二组孔可实现从一个外边缘内的孔隙向另一个外边缘的孔隙内的连通(例如,流体流动)。

[0036] 多种溶解性二氧化硅纳米颗粒适合用于制备根据本发明的薄膜。优选地,溶解性颗粒不是纯的二氧化硅。典型地,颗粒包含直径范围在约50nm至约1000nm内的二氧化硅纳米颗粒。在一个实施方式中,颗粒包含直径范围在约50nm至约1000nm内的二氧化硅纳米颗粒,密度为 $1.96\text{g}/\text{cm}^3$ 或更低。在一些实施方式中,二氧化硅纳米颗粒的颗粒密度为约 $1.93\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.96\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0037] 二氧化硅纳米颗粒可具有小于1000nm的粒径,例如直径,特别是从约160nm至约630nm的粒径。因此,例如,纳米颗粒的粒径是约160nm、约180nm、约200nm、约220nm、约240nm、约260nm、约280nm、约300nm、约320nm、约340nm、约360nm、约380nm、约400nm、约420nm、约440nm、约460nm、约480nm、约500nm、约520nm、约540nm、约560nm、约580nm、约600nm或约620nm。

[0038] 二氧化硅纳米颗粒可以通过包含如下过程制备:(a)在Ia主族或IIa主族金属盐的存在下,或者在类金属化合物的存在下,可选地与氢氧化铵一起使用,使正硅酸酯与醇或醇的混合物在水性介质中反应;(b)分离所得纳米颗粒;以及(c)使用酸处理来自(b)的纳米颗粒。

[0039] 在一个实施方式中,纳米颗粒可以包括在酸处理(c)之前的涂覆组合物中。

[0040] 在一个实施方式中,用于制备纳米颗粒的正硅酸酯是四烷基正硅酸酯。四烷基正硅酸酯的实例是四甲基正硅酸酯、四乙基正硅酸酯、四丙基正硅酸酯、四丁基正硅酸酯,以及四戊基正硅酸酯。

[0041] 任意合适的醇或醇的混合物可以用于制备纳米颗粒,例如,醇或醇的混合物选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇,及其混合物。

[0042] 用于制备纳米颗粒的金属盐可选自锂、钠、钾、铯、镁和钙的盐。在一个实施方式中,金属盐选自醋酸锂、醋酸钠、偏硅酸钠、甲酸钠、醋酸钾、醋酸铯、醋酸镁,以及醋酸钙。在另一实施方式中,类金属化合物是硼的化合物,例如硼酸或硼酸酯,例如烷基硼酸酯。烷基硼酸酯可以是三烷基硼酸酯例如硼酸三甲酯或硼酸三乙酯。

[0043] 用于上述方法(c)中的酸可以是无机酸或有机酸。无机酸的实例包括盐酸、硫酸和硝酸,优选盐酸或硫酸。有机酸的实例包括醋酸、甲酸、三氟醋酸、三氯醋酸和对甲苯磺酸,优选甲酸。(b)中分离到的纳米颗粒可以使用1N或2N酸进行处理,例如1N HCl,或者10-50%重量%的水中的有机酸,例如50%甲酸水溶液,持续约0.5hr至约3hr的时间,优选约1hr至约2hr。例如,纳米颗粒可以在酸浴中超声上述时间。在酸处理后,纳米颗粒从酸中分离出来,并且使用去离子水洗涤并在真空下干燥,得到二氧化硅纳米颗粒。

[0044] 示例性地,二氧化硅纳米颗粒可以如下制备:在保持在25°C的6L夹套烧瓶中,使用具有PTFE搅拌桨的顶置式混合器,将4.8g醋酸锂二水合物(LiOAc·2H₂O)、2480mL去离子水(DI-H₂O)、2.9L无水乙醇(EtOH)以及120mL 28%w/w水中NH₃在200rpm搅拌30min。将在干燥条件(相对湿度<10%)下制备的,300mL EtOH和200mL四乙基正硅酸酯(TEOS)的溶液快速倒入6L烧瓶中,并且混合增加到400rpm,并且使用干燥空气吹扫(相对湿度<1%)5min。混合降低到200rpm,移除干燥空气吹扫,密封烧瓶,并且反应持续进行总共1h。通过离心和在EtOH中再悬浮三次而纯化颗粒。

[0045] 包含溶解性纳米颗粒,优选纯化的溶解性纳米颗粒的典型储备溶液包含分散的纳米颗粒,浓度如下:范围在约30wt%至约65wt%的二甲基甲酰胺(DMF),以及范围在约0.001%至约0.1%的三乙醇胺(TEA)。

[0046] 多种方法适用于溶解颗粒。如上所述,方法应当避免使用氢氟酸;相反,纳米颗粒可以,并且应当使用更安全、更加环境友好的溶剂进行溶解。例如,含有纳米颗粒的薄膜可置于浓度范围为约0.1至约2摩尔/L的无机酸(例如HCl或H₂SO₄)中持续范围约1分钟至约1小时的时间,随后浸没在浓度范围为约0.1至约4摩尔/L的碱溶液(例如KOH或NaOH)中持续范围约30分钟至约24小时的时间,随后在水(DI水)中洗涤持续范围约30分钟至约4小时的时间。如果需要,薄膜可以随后进行干燥,例如在温度范围为约40°C至约80°C的烘箱中持续范围约30分钟至约2小时的时间。

[0047] 典型地,用于从含有纳米颗粒的聚合物溶液中生产薄膜的相转化过程涉及将聚合物溶液在基底上流延或挤出成薄膜,并且通过一种或多种下列手段沉积聚合物:(a)蒸发溶剂和非溶剂,(b)暴露于非溶剂蒸气中,例如水蒸汽,其在暴露表面上吸收,(c)在非溶剂液体(例如含有水和/或另一种非溶剂或溶剂的相浸没浴)中淬冷,以及(d)热方式淬冷热膜,从而使聚合物的溶解度大大降低。相转化可以通过湿法(浸没沉积),蒸气诱导的相分离(VIPS),热方式诱导的相分离(TIPS),淬冷,干-湿流延,以及溶剂蒸发(干式流延)诱导。干式相转化与湿法或干-湿方法的区别在于不存在浸没凝结。在这些技术中,由于不同的外部效应,最初均匀的聚合物溶液变成热动力学不稳定的,并且诱导相分离,形成贫聚合物相和富聚合物相。富聚合物相形成薄膜的基质,以及具有增加水平的溶剂和非溶剂的贫聚合物相形成孔。

[0048] 通过将聚合物溶解于溶剂或溶剂混合物中而制备形成薄膜的聚合物溶液。多种聚合物溶液适用于本发明,并且是现有技术中已知的。合适的聚合物溶液可以包括,聚合物,例如,聚芳族化合物、砜类(例如聚砜,包括芳香族聚砜,例如聚醚砜(PES)、聚醚醚砜、双酚A聚砜、聚芳砜,以及聚苯砜)、聚酰胺、聚酰亚胺、聚偏卤乙烯(包括聚偏氟乙烯(PVDF))、聚烯烃,例如聚丙烯和聚甲基戊烯、聚酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯腈((PAN)包括聚烷基丙烯腈)、纤维素聚合物(例如纤维素醋酸酯和纤维素硝酸酯)、氟化聚合物,以及聚醚醚酮

(PEEK)。聚合物溶液可以包括聚合物的混合物,例如疏水聚合物(例如砒聚合物)和亲水聚合物(例如聚乙烯吡咯烷酮(PVP))。

[0049] 除了一种或多种聚合物,典型的聚合物溶液包含至少一种溶剂,并且可进一步包含至少一种非溶剂。合适的溶剂包括,例如二甲基甲酰胺(DMF);N,N-二甲基乙酰胺(DMAC);N-甲基吡咯烷酮(NMP);二甲基亚砒(DMSO);甲基亚砒;四甲基脲;二氧六环;二乙基琥珀酸酯;氯仿;以及四氯乙烷;及其混合物。合适的非溶剂包括,例如水;各种聚乙二醇(PEG;例如PEG-200、PEG-300、PEG-400、PEG-1000);各种聚丙二醇;各种醇类,例如甲醇、乙醇、异丙醇(IPA)、戊醇、己醇、庚醇和辛醇;烷烃类,例如己烷、丙烷、硝基丙烷、庚烷和辛烷;以及酮,醚类和酯类例如丙酮、丁醚、乙酸乙酯、乙酸戊酯;酸类,例如醋酸、柠檬酸和乳酸;以及各种盐类,例如氯化钙、氯化镁和氯化锂;及其混合物。

[0050] 如果需要,包含聚合物的溶液可进一步包含例如,一种或多种聚合引发剂(例如任意一种或多种过氧化物、过硫酸铵、脂肪族偶氮化合物(例如2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐(V50)),及其组合),和/或次要组分例如表面活性剂和/或脱模剂。

[0051] 典型的包括聚合物的储备溶液(在与包含溶解性纳米颗粒的溶液混合之前),包含范围在约10wt%至约35wt%的树脂(例如,PES、PVDF或PAN),范围在约0wt%至约10wt%的PVP,范围在约0wt%至约10wt%的PEG,范围在约0wt%至约90wt%的NMP,范围在约0wt%至约90wt%的DMF,以及范围在约0wt%至约90wt%的DMAC。当储备溶液包括带电聚合物时,带电聚合物可以以仅相对于总树脂的至多约5wt%的含量存在(例如 ≤ 5 PHR)。

[0052] 合适的溶液成分是现有技术中已知的。示例性的包含聚合物,以及示例性的溶剂和非溶剂的溶液包括,例如公开于U.S.专利4,340,579;4,629,563;4,900,449;4,964,990;5,444,097;5,846,422;5,906,742;5,928,774;6,045,899;6,146,747;6,780,327;6,783,937;7,208,200和7,189,322的那些。

[0053] 尽管多种聚合物薄膜可以根据本发明制备,在优选的实施方式中,薄膜是砒薄膜(更优选地,聚醚砒薄膜和/或聚芳基砒薄膜),丙烯酸类薄膜(例如(PAN,包括聚烷基丙烯腈),或者半结晶性薄膜(例如,PVDF薄膜和/或聚酰胺薄膜)。

[0054] 所述膜可以手工流延(例如,通过手工倾倒、流延或铺展在基底上)或自动流延(例如,倾倒或以其他方式流延到其上具有基底的移动床上)。

[0055] 多种流延技术,包括多重流延技术是本领域已知的且合适的。多种本领域已知的设备可用于流延。合适的设备包括,例如,机械涂铺机,其包含涂铺刀,刮刀或喷雾/加压系统。涂铺装置的一个实例是挤出模具或狭缝式涂布机,其包含流延室,可向流延室中引入流延配制剂(包含聚合物的溶液)并在压力下迫使流延配制剂通过窄狭缝。说明性地,包含聚合物的溶液可借助具有如下刀隙的刮刀流延,所述刀隙范围为约100 μ m至约500 μ m,更通常地,范围为约120 μ m至约400 μ m。

[0056] 多种流延速度是合适的,如现有技术中所知。典型地,流延速度至少为约3英尺每分钟(fpm),更典型地,范围在约3至约40fpm,在一些实施方式中,至少约5fpm。

[0057] 多种基底适用于制备根据本发明的实施方式的薄膜。优选地,基底是非纸质基底。合适的基底包括,例如玻璃、聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)(例如,作为MYLAR商购得到);聚丙烯;聚乙烯(包括聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN);聚对苯二甲酸乙二醇酯(PETG));聚酰亚胺;聚苯醚;尼龙;以及丙烯酸类。

[0058] 此外,本文所述的多种介质(用作第二层、第三层或附加层)可以用来制备根据本发明的实施方式的复合薄膜。

[0059] 在一些实施方式中,基底已经用预调理剂或脱模剂进行预处理,优选地,其中试剂在含有颗粒的聚合物溶液流延在预处理的基底上之前干燥。不局限于任何特定机理,据信,关于一些基底和/或聚合物,在溶解颗粒之前,预调理剂或脱模剂的使用改善含有溶解性颗粒的薄膜与基底分离的效率。

[0060] 优选地,预调理剂或脱模剂不溶于流延配制剂中所用的溶剂中,与薄膜处理温度相容,在热处理过程中充分粘附到流延膜上,其不分层,并且易溶于不溶解薄膜树脂的溶剂(使得薄膜可以从基底剥脱)中。合适的预调理剂或脱模剂包括聚乙烯醇(PVOH)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚(丙烯酸),以及聚(甲基丙烯酸)。

[0061] 示例性地,PVOH储备溶液可以使用在去离子水中约5wt%至约15wt%的PVOH制备,并且使用间隙范围在约1至约10密耳的流延棒流延到基底上,并且在温度范围为约40°C至约80°C的烘箱中干燥持续范围约1分钟至2小时的时间。

[0062] 薄膜可以具有任意合适的孔结构,例如孔径(例如,由泡点证实,或者如例如U.S. 专利4,340,479中所述的 K_L 证实,或通过毛细冷凝流孔径测定仪证实)、平均流动孔(MFP)尺寸(例如,当使用孔径测定仪表征时,例如,Porvair孔径测定仪(Porvair plc,Norfolk,英国),或以商标POROLUX(Porometer.com;比利时)可得的孔径测定仪)、孔等级(pore rating)、孔径(例如,当使用如在,例如美国专利4925572中描述的改进的OSU F2测试表征时)或去除率评级介质。所使用的孔结构取决于待使用的颗粒的尺寸、待处理的流体的组成和所述处理过的流体的期望的流出物水平。

[0063] 此外,薄膜具有期望的由薄膜本体中的第一组孔产生的六方结构。如图2中所示(显示出由引入的颗粒溶解产生的第一组孔和代表最大孔隙体积的孔隙分数的六方结构),最大孔隙分数是74体积百分数,并且根据本发明的薄膜具有范围在约66%至约73%的孔隙分数。

[0064] 薄膜的微孔表面可以具有任意合适的平均孔径,例如,通过由SEM在5,000X或20,000X放大倍数计算平均表面孔径来测定。

[0065] 典型地,根据本发明的实施方式的薄膜厚度在约0.5密耳至约6.5密耳的范围内,优选在1密耳至约3密耳的范围内。

[0066] 在具有包含纤维基质,例如包含纤维多孔介质(例如,织物网例如织造网或非织造网;或者湿法成网介质)或者包含不使用溶解性颗粒制备的多孔薄膜的第二、第三和/或附加层的那些实施方式中,介质可以由任何合适材料制备;优选地,纤维介质或者包含聚合物介质的薄膜。多种聚合物是合适的,并且合适的纤维多孔介质和不具有溶解性颗粒的多孔薄膜可以通过本领域的普通技术人员已知的方法制备。

[0067] 薄膜可以具有任意期望的临界润湿表面张力(CWST,例如,按照U.S. 专利4,925,572中所定义)。选择CWST,如在现有技术中已知,例如,还在U.S. 专利5,152,905、5,443,743、5,472,621和6,074,869公开。典型地,薄膜的CWST大于约70达因/cm(约 70×10^{-5} N/cm),更典型地大于约73达因/cm(约 73×10^{-5} N/cm),以及CWST可以为约78达因/cm(约 78×10^{-5} N/cm)或更高。在一些实施方式中,薄膜的CWST为约82达因/cm(约 82×10^{-5} N/cm)或更大。

[0068] 薄膜的表面特性可以通过湿法或干法氧化,通过在表面上涂覆或沉积聚合物,或

通过接枝反应进行改性(例如,用于影响CWST,用于包括表面电荷,例如正或负电荷,和/或用于改变表面的极性和亲水性)。改性包括例如,辐射,极性带电单体,使用带电聚合物涂覆和/或固化表面,以及进行化学改性以在表面上连接官能基团。通过暴露于能量源例如气体等离子体,蒸气等离子体,电晕放电,加热,范德格拉夫发生器,紫外光,电子束,或者各种其它辐射形式,或者使用等离子体处理通过表面刻蚀或沉积,可以激活接枝反应。

[0069] 多种流体可以根据本发明的实施方式进行过滤。根据本发明的实施方式的薄膜可以用于多种应用,包括,例如诊断应用(包括,例如样品制备和/或诊断侧流装置),喷墨打印应用,用于制药工业过滤流体,用于医疗应用过滤流体(包括用于家用和/或用于患者使用,例如静脉注射应用,还包括,例如过滤生物流体例如血液(例如去除白细胞)),用于电子工业过滤流体(例如,在微电子工业中过滤光阻流体),用于食品和饮料工业过滤流体,净化,过滤含有抗体和/或蛋白的流体,过滤含核酸的流体,细胞检测(包括原位),细胞收集,和/或过滤细胞培养流体。可替代地,或者此外,根据本发明的实施方式的薄膜可用于过滤空气和/或气体和/或用于通风应用(例如,允许空气和/或气体但不是液体通过其中)。根据本发明的实施方式的薄膜可用于多种装置,包括外科装置和产品,例如,眼外科产品。

[0070] 在用于过滤流体时,复合薄膜中的薄膜区域、范围和/或层取决于应用可以是任何顺序。例如,第一层、区域或范围,或者任何其它层、区域或范围可以是“上游”层、区域或范围,即该层、区域或范围首先被流体接触。可替代地,第一层、区域或范围,或者任何其它层、区域或范围可以是“下游”层、区域或范围,即该层、区域或范围最后被流体接触。在又一个替代方案中,在那些具有至少三个层、区域或范围的实施方式中,任何层、区域或范围可以是“上游”、“下游”或者中间层、区域或范围。

[0071] 在一个实施方式中,其中薄膜的上游部分包含带正电荷的区域并且薄膜的下游区域包含带负电荷的区域,处理流体的方法包括使包含比来自薄膜的上游表面的阳离子浓度更高的阴离子的流体通过下游表面。不局限于任何特定机理,据信,阴离子被捕集和/或结合在带正电荷区域中,阴离子可以排斥一些额外的阴离子,提供预过滤功能,并且允许更多的带正电荷区域能够用于进一步吸附至容量。

[0072] 类似地,在一个实施方式中,其中薄膜的上游部分包含带负电荷的区域并且薄膜的下游区域包含带正电荷的区域,处理流体的方法包括使包含比来自薄膜的上游表面的阴离子浓度更高的阳离子的流体通过下游表面。不希望局限于任何特定机理,据信,阴离子被捕集和/或结合在带负电荷区域中,阳离子可以排斥一些另外的阳离子,提供了预过滤功能,并且允许更多的带负电荷区域能够用于进一步吸附至容量。

[0073] 根据本发明的实施方式,薄膜可以具有多种构造,包括平面的、褶皱的和/或中空圆柱形。

[0074] 根据本发明的实施方式的薄膜典型地放置于包含至少一个入口和至少一个出口以及在入口和出口之间限定至少一个流体通路的外壳中,其中,至少一个本发明的薄膜或包括至少一个本发明的薄膜的过滤器横跨流体通路,从而提供过滤装置或过滤模块。在一个实施方式中,提供了包含入口和第一出口以及在入口和第一出口之间限定第一流体通路的外壳;以及至少一个本发明的薄膜或包括至少一个本发明的薄膜的过滤器的过滤装置,本发明的薄膜或包括至少一个本发明的薄膜的过滤器放置在外壳中横跨第一流体通路。

[0075] 优选地,对于交叉流动应用,至少一个本发明的薄膜或包括至少一个本发明的薄

膜的过滤器放置在包含至少一个入口和至少两个出口以及在入口和第一出口之间限定至少第一流体通路;以及在入口和第二出口之间限定第二流体通路的外壳中,其中,本发明的薄膜或包括至少一个本发明的薄膜的过滤器横跨第一流体通路,从而提供过滤装置或过滤模块。在示例性的实施方式中,过滤装置包含交叉流动过滤模块,外壳包含入口,包含浓缩物出口的第一出口,以及包含渗透物出口的第二出口,以及在入口和第一出口之间限定第一流体通路;以及在入口和第二出口之间限定第二流体通路,其中至少一个本发明的薄膜或包括至少一个本发明的薄膜的过滤器横跨第一流体通路放置。

[0076] 过滤装置或模块可以是可灭菌的。可以使用具有合适形状并且提供入口以及一个或多个出口的任意外壳。

[0077] 外壳可以由任意合适的刚性不可渗透材料制造,包括任意不可渗透的热塑性材料,其与处理的流体相容。例如,外壳可以由金属,例如不锈钢制造,或者由聚合物,例如透明或半透明的聚合物,例如丙烯酸类,聚丙烯,聚苯乙烯,或聚碳酸酯化树脂制备。

[0078] 下列实施例进一步阐释本发明,当然,不应理解为以任何方式限制其范围。

[0079] 在下列实施例中,在储备溶液中制备溶解性颗粒,并且制备PVOH储备溶液,如下所述。

[0080] 具有直径约为570nm的纳米颗粒的储备溶液按照下列方法制备:溶解性颗粒以储备溶液如下制备:在保持在25°C的夹套烧瓶中,制备由1mol/L氨(NH₃),8.24mol/L乙醇(ETOH),1mol/L甲醇(MeOH),23.7mol/L去离子(DI)水,0.15mol/L四乙氧基硅烷(TEOS)以及0.0078mol/L偏硅酸钠(Na₂SiO₃)组成的溶液,并且在200rpm下搅拌1hr。动态光散射和SEM显示出颗粒直径约为570nm。将颗粒离心,倾析,并且再悬浮于ETOH两次。随后,将颗粒离心,倾析,并且再悬浮于DMF以及0.1%三乙醇胺(TEA)中三次。储备溶液具有最终浓度为63%(w/w)的颗粒。

[0081] 具有直径约为310nm的纳米颗粒的储备溶液如下制备:在保持在25°C的夹套烧瓶中,制备由0.9mol/L NH₃,9.16mol/L ETOH,23.07mol/L DI水,0.15mol/L TEOS以及0.0078mol/L醋酸锂(CH₃COOLi)组成的溶液,并且在200rpm下搅拌1hr。动态光散射和SEM显示出颗粒直径约为310nm。将颗粒离心,倾析,并且再悬浮于ETOH两次。随后,将颗粒离心,倾析,并且再悬浮于DMF以及0.1%TEA三次。储备溶液具有最终浓度为55%(w/w)的颗粒。

[0082] 聚乙烯醇(PVOH)储备溶液如下制备:在保持90°C的夹套烧瓶中,通过混合10%w/w的PVOH(96%水解的,Scientific Polymer Products)与90%的DI水并且在200rpm下搅拌16hr制备溶液。

[0083] 通常,在测定薄膜是否具有正电荷时,将薄膜浸没在带负电荷的染料溶液(Ponceau S(红)染料,DI水中0.05%)中30分钟。将薄膜在0.1%的氢氧化铵溶液中沥滤,随后使用DI水沥滤并且干燥。数码显微照片显示出红色染料存在于表面处以及在具有正电荷的薄膜本体中,然而,如果薄膜具有负电荷,或者中性电荷,则不显示出红色。

[0084] 通常,在测定薄膜是否具有负电荷时,将薄膜浸没在正电荷的染料溶液(甲苯胺蓝染料,DI水中0.05%)中30分钟。将薄膜使用DI水沥滤,随后干燥。数码显微照片显示出蓝色染料存在于表面处以及在具有负电荷的薄膜本体中,然而,如果薄膜具有正电荷,或者中性电荷,则不显示出蓝色。

[0085] 在下列实施例中,SEM分析和气孔测量法用于测定位于第一组孔的外边缘之间的

连接内的第二组孔的第二控制的孔径。

[0086] 实施例1

[0087] 该实施例阐释了制备根据本发明的一个实施方式的薄膜,该膜包含具有第一和第二微孔表面,介于表面之间的多孔本体的单一层,其中本体包含具有外边缘的第一组孔,其通过移除引入的溶解性二氧化硅纳米颗粒制备,第一组孔具有约570nm的第一控制的孔径,以及连接第一组孔的外边缘第二组孔,第二组孔具有约171nm的第二控制的孔径,以及支撑第一组孔的聚合物基质,并且表面和本体具有中性电荷。

[0088] 具有直径约为570nm的溶解性颗粒的储备溶液按照上述制备。

[0089] 聚合物(树脂)储备溶液如下制备:在使用循环浴保持在25℃下的夹套烧瓶中,使用顶置式混合器,在800rpm下混合30%(w/w)的PES树脂(BASF,Ultrason E6020P),15%(w/w)的NMP以及55%(w/w)的DMF,持续4hr。将溶液置于200毫巴的真空下30分钟以将溶液除气。

[0090] 流延溶液如下制备:树脂储备溶液和颗粒储备溶液在烧瓶中混合,并且在30,000rpm下混合2min,得到最终浓度为40%(w/w)的颗粒,11%的PES,6%的NMP,以及43%的DMF,随后在200毫巴下除气30min。

[0091] 使用间隙达到5密耳的流延棒,将PVOH储备溶液流延到玻璃板上并且放置于80℃的烘箱中2hr以形成膜。随后,使用3密耳间隙的流延棒,将流延溶液流延到PVOH膜上,并且放置于烘箱中在60℃下15min,随后浸没在80℃的水中1hr,从涂覆基底上剥脱薄膜。将薄膜浸泡在1mol/L的HCl中30min,然后在2mol/L的KOH中18hr。随后使用水25℃洗涤薄膜2hr并且在70℃下干燥30分钟。

[0092] 在将薄膜的两个单独部分分别暴露于Ponceau S(红)染料和甲苯胺蓝染料后,未显示出突出的红或蓝色,因此显示薄膜在表面处和贯穿本体具有中性电荷。

[0093] 实施例2

[0094] 该实施例阐释了制备根据本发明的另一个实施方式的薄膜,包含具有第一和第二微孔表面,介于表面之间的多孔本体的单一层,其中本体包含具有外边缘的第一组孔,其通过移除引入的溶解性二氧化硅纳米颗粒制备,第一组孔具有约570纳米的第一控制的孔径,以及连接第一组孔的外边缘第二组孔,第二组孔具有约171纳米的第二控制的孔径,以及支撑第一组孔的聚合物基质,并且表面和本体包含负电荷。

[0095] 具有直径约为570nm的纳米颗粒的储备溶液按照上述制备。

[0096] 聚合物(树脂)储备溶液按照如下制备:在使用循环浴保持在25℃的夹套烧瓶中,使用顶置式混合器,在800rpm下混合20%(w/w)的PES树脂(BASF,Ultrason E6020P),20%(w/w)的NMP,59%(w/w)的DMF,<1%的PEG-1000以及<1%的1:1的马来酸:甲基乙烯基醚共聚物(Scientific Polymer Products)持续4hr。将溶液置于200毫巴的真空下30分钟以将溶液除气。

[0097] 流延溶液按照如下制备:树脂储备溶液和颗粒储备溶液在烧瓶中混合,并且在30,000rpm下混合2min,得到最终浓度为29%(w/w)的颗粒,11%的PES,11%的NMP,49%的DMF,<1%的PEG-1000以及<1%的1:1的马来酸:甲基乙烯基醚共聚物,随后在200毫巴下除气30min。

[0098] 使用间隙达到5密耳的流延棒,将PVOH储备溶液流延到玻璃板上并且放置于80℃

的烘箱中2hr以形成膜。随后,使用3密耳间隙的流延棒,将流延溶液流延到PVOH膜上,并且放置于烘箱中在60℃下15min,随后浸没在80℃的水中1hr,以从涂覆基底上剥脱薄膜。将薄膜浸泡在1mol/L的HCl中30min,然后在2mol/L的KOH中18hr。随后使用水25℃洗涤薄膜2hr并且在70℃下干燥30分钟。

[0099] 在将薄膜暴露于甲苯胺蓝染料后,显示出突出的蓝色,因此显示薄膜在表面处和贯穿本体具有负电荷。

[0100] 实施例3

[0101] 该实施例阐释了制备根据本发明的另一个实施方式的薄膜,包含具有第一和第二微孔表面,介于表面之间的多孔本体的单一层,其中本体包含具有外边缘的第一组孔,其通过移除引入的溶解性二氧化硅纳米颗粒制备,第一组孔具有约570纳米的第一控制的孔径,以及连接第一组孔的外边缘第二组孔,第二组孔具有约171纳米的第二控制的孔径,以及支撑第一组孔的聚合物基质,并且表面和本体包含正电荷。

[0102] 具有直径约为570nm的纳米颗粒的储备溶液按照上述制备。

[0103] 聚合物(树脂)储备溶液按照如下制备:在使用循环浴保持在25℃的夹套烧瓶中,使用顶置式混合器,在800rpm下混合20%(w/w)的PES树脂(BASF,Ultrason E6020P),20%(w/w)的NMP,59%(w/w)的DMF,<1%的PEG-1000以及<1%的支化聚乙烯亚胺(Sigma-Aldrich)持续4hr。将溶液置于200毫巴的真空下30分钟以将溶液除气。

[0104] 流延溶液按照如下制备:树脂储备溶液和颗粒储备溶液在烧瓶中混合,并且在30,000rpm下混合2min,得到最终浓度为29%(w/w)的颗粒,11%的PES,11%的NMP,49%的DMF,<1%的PEG-1000以及<1%的支化聚乙烯亚胺,随后在200毫巴下除气30min。

[0105] 使用间隙达到5密耳的流延棒,将PVOH储备溶液流延到玻璃板上并且放置于80℃的烘箱中2hr以形成膜。随后,使用3密耳间隙的流延棒,将流延溶液流延到PVOH膜上,并且放置于烘箱中在60℃下15min,随后浸没在80℃的水中1hr,以从涂覆基底上剥脱薄膜。将薄膜浸泡在1mol/L的HCl中30min,然后在2mol/L的KOH中18hr。随后使用水25℃洗涤薄膜2hr并且在70℃下干燥30分钟。

[0106] 在将薄膜暴露于Ponceau S(红)染料后,显示出突出的红色,因此显示薄膜在表面处和贯穿本体具有正电荷。

[0107] 实施例4

[0108] 该实施例阐释了制备根据本发明的另一个实施方式的薄膜,该薄膜包含具有第一和第二微孔表面,介于表面之间的分别包含第一和第二多孔本体的第一和第二区域的单一层,其中各本体包含具有外边缘的第一组孔,其通过移除引入的溶解性二氧化硅纳米颗粒制备,第一组孔具有约570纳米的第一控制的孔径,以及连接第一组孔的外边缘第二组孔,第二组孔具有约171纳米的第二控制的孔径,以及支撑第一组孔的聚合物基质,以及其中一个区域包含带正电荷区域并且另一个区域包含单独的带负电荷区域。

[0109] 具有直径约为570nm的溶解性颗粒的两种储备溶液按照上述制备。

[0110] 第一聚合物(树脂)储备溶液按照如下制备:在使用循环浴保持在25℃的夹套烧瓶中,使用顶置式混合器,在800rpm下混合20%(w/w)的PES树脂(BASF,Ultrason E6020P),20%(w/w)的NMP,59%(w/w)的DMF,<1%的PEG-1000以及<1%的1:1的马来酸:甲基乙烯基醚共聚物(Scientific Polymer Products)持续4hr。将溶液置于200毫巴的真空下30分

钟以将溶液除气。

[0111] 第一流延溶液按照如下制备:树脂储备溶液和颗粒储备溶液在烧瓶中混合,并且在30,000rpm下混合2min,得到最终浓度为29%(w/w)的颗粒,11%的PES,11%的NMP,49%的DMF,<1%的PEG-1000以及<1%的1:1的马来酸:甲基乙烯基醚共聚物,随后在200毫巴下除气30min。

[0112] 第二聚合物(树脂)储备溶液按照如下制备:在使用循环浴保持在25℃的夹套烧瓶中,使用顶置式混合器,在800rpm下混合20%(w/w)的PES树脂(BASF,Ultrason E6020P),20%(w/w)的NMP,59%(w/w)的DMF,<1%的PEG-1000以及<1%的支化聚乙烯亚胺(Sigma-Aldrich)持续4hr。将溶液置于200毫巴的真空下30分钟以将溶液除气。

[0113] 第二流延溶液按照如下制备:树脂储备溶液和颗粒储备溶液在烧瓶中混合,并且在30,000rpm下混合2min,得到最终浓度为29%(w/w)的颗粒,11%的PES,11%的NMP,49%的DMF,<1%的PEG-1000以及<1%的支化聚乙烯亚胺,随后在200毫巴下除气30min。

[0114] 使用间隙达到5密耳的流延棒,将PVOH储备溶液流延到玻璃板上并且放置于80℃的烘箱中2hr,以形成膜。随后,使用3密耳间隙的流延棒,将第一流延溶液流延到PVOH膜上,并且放置于烘箱中在60℃下15min。随后使用5密耳间隙的流延棒,将第二流延溶液流延到被涂覆物上,并且放置于烘箱中在60℃下15min,接着浸没在80℃的水中1hr,以从涂覆基底上剥脱薄膜。将薄膜浸泡在1mol/L的HCl中30min,然后在2mol/L的KOH中18hr。随后使用水25℃洗涤薄膜2hr并且在70℃下干燥30分钟。

[0115] 在将薄膜暴露于Ponceau S(红)染料和甲苯胺蓝染料后,对于一个区域和自由微孔表面,显示出突出的红色,以及,对于其他区域和其他自由微孔表面,显示出突出的蓝色,因此显示薄膜具有明确的带正电荷和带负电荷区域。

[0116] 图3是包括包含第一多孔本体的第一区域和包含第二多孔本体的第二区域的薄膜的图形化表示,其中第一区域包含负电荷,并且第二区域包含正电荷。

[0117] 图4是显示实施例中制备的薄膜的放大的部分横截面视图的SEM,显示第一区域包含第一多孔本体并且第二区域包含第二多孔本体,其中第一区域包含贯穿本体的负电荷,并且第二区域包含贯穿本体的正电荷,还显示出薄膜是整体的。

[0118] 实施例5

[0119] 该实施例阐释了制备根据本发明的另一个实施方式的薄膜,该薄膜包含具有第一和第二微孔表面,介于表面之间的多孔本体的单一层,其中本体包含具有外边缘的第一组孔,其通过移除引入的溶解性二氧化硅纳米颗粒制备,第一组孔具有约310纳米的第一控制的孔径,以及连接第一组孔的外边缘第二组孔,第二组孔具有约93纳米的第二控制的孔径,以及支撑第一组孔的聚合物基质,并且表面和本体包含负电荷。

[0120] 具有直径约为310nm的溶解性颗粒的储备溶液按照上述制备。

[0121] 聚合物(树脂)储备溶液按照如下制备:在使用循环浴保持在40℃的夹套烧瓶中,使用顶置式混合器,在800rpm下混合20%(w/w)的PES树脂(BASF,Ultrason E6020P),20%(w/w)的NMP,59%(w/w)的DMF,<1%的PEG-200以及<1%的1:1聚(甲基丙烯酸)(Scientific Polymer Products)持续4hr。将溶液置于200毫巴的真空下30分钟以将溶液除气。

[0122] 流延溶液按照如下制备:树脂储备溶液和颗粒储备溶液在烧瓶中混合,并且在30,

000rpm下混合2min,得到最终浓度为28%(w/w)的颗粒,10%的PES,10%的NMP,52%的DMF,<1%的PEG-200以及<1%的聚(甲基丙烯酸),随后在200毫巴下除气30min。

[0123] 使用间隙达到5密耳的流延棒,将PVOH储备溶液流延到玻璃板上并且放置于80℃的烘箱中2hr以形成膜。随后,使用7密耳间隙的流延棒,将流延溶液流延到PVOH膜上,并且放置于烘箱中在60℃下15min,随后浸没在80℃的水中1hr,以从涂覆基底上剥脱薄膜。将薄膜浸泡在0.5mol/L的HCl中30min,然后在2mol/L的KOH中4hr。随后使用水25℃洗涤薄膜2hr并且在70℃下干燥30分钟。

[0124] 在将薄膜暴露于甲苯胺蓝染料后,显示出突出的蓝色,因此显示薄膜在表面处和贯穿本体具有负电荷。

[0125] 实施例6

[0126] 该实施例阐释了制备根据本发明的另一个实施方式的薄膜,该薄膜包含具有第一和第二微孔表面,介于表面之间的多孔本体的单一层,其中本体包含具有外边缘的第一组孔,其通过移除引入的溶解性二氧化硅纳米颗粒制备,第一组孔具有约310纳米的第一控制的孔径,以及连接第一组孔的外边缘第二组孔,第二组孔具有约93纳米的第二控制的孔径,以及支撑第一组孔的聚合物基质,并且表面和本体包含正电荷。

[0127] 具有直径约为310nm的溶解性颗粒的储备溶液按照上述制备。

[0128] 聚合物(树脂)储备溶液按照如下制备:在使用循环浴保持在40℃的夹套烧瓶中,使用顶置式混合器,在800rpm下混合20%(w/w)的PES树脂(BASF,Ultrason E6020P),20%(w/w)的NMP,59%(w/w)的DMF,<1%的PEG-4000以及<1%的聚(2-乙烯基吡啶)(Scientific Polymer Products)持续4hr。将溶液置于200毫巴的真空下30分钟以将溶液除气。

[0129] 流延溶液按照如下制备:树脂储备溶液和颗粒储备溶液在烧瓶中混合,并且在30,000rpm下混合2min,得到最终浓度为28%(w/w)的颗粒,10%的PES,10%的NMP,52%的DMF,<1%的PEG-4000以及<1%的聚(2-乙烯基吡啶),随后在200毫巴下除气30min。

[0130] 使用间隙达到5密耳的流延棒,将PVOH储备溶液流延到玻璃板上并且放置于80℃的烘箱中2hr以形成膜。随后,使用7密耳间隙的流延棒,将流延溶液流延到PVOH膜上,并且放置于烘箱中在60℃下15min,随后浸没在80℃的水中1hr,以从涂覆基底上剥脱薄膜。将薄膜浸泡在0.5mol/L的HCl中30min,然后在2mol/L的KOH中4hr。随后使用水25℃洗涤薄膜2hr并且在70℃下干燥30分钟。

[0131] 在将薄膜暴露于Ponceau S(红)染料后,显示出突出的红色,因此显示薄膜在表面处和贯穿本体具有正电荷。

[0132] 将本文引用的所有参考文献,包括出版物、专利申请和专利,在此通过参考以如下程度并入本文中,如同各参考文献单独且明确地表明通过参考且以其整体并入本文中或以其整体列举。

[0133] 在描述本发明的上下文中(特别是在以下的权利要求书的上下文中)的术语“一”和“一个”和“所述(该)”和“至少一个”和相似的指示语的使用,除非本文另有说明或通过上下文明显矛盾,将被解释为涵盖单数和复数。跟随一系列一个或多个项目(例如,“A和B中的至少一个”)的术语“至少一个”的使用,除非本文另有说明或通过上下文明显矛盾,将被解释为本意是选自所列出的项目中的一项(A或B)或两个或更多个所列出的项目(A和B)的任

意组合。除非另有说明,术语“包含”、“具有”、“包括”和“含有”将被解释为开放式术语(即,意为“包括,但不限于”)。除非本文另有说明,本文数值范围的记载仅意为简记法,其独立地涉及落在该范围内的每个单独的值,且将每个单独的值如同其独立地被记载在本文而并入说明书中。除非本文另有说明或通过上下文明显矛盾,本文描述的所有方法可以以任何合适的顺序实施。除非另有要求,任何和所有实例的使用或本文提供的示例性语言(例如,“例如(如)”)仅旨在更好地说明本发明而不对本发明的范围施加限制。在说明书中没有语言应该被解释为指示任何未要求保护的要素对本发明的实施是必要的。

[0134] 在本文中描述了本发明优选的实施方案,包括本发明人已知的用于实施本发明的最佳模式。通过阅读上面的描述,这些优选的实施方案的变体对于本领域的普通技术人员可变得显而易见。本发明人预期本领域技术人员恰当时会使用这些变体,且本发明人意欲保护除了按照本文的具体描述还另外实践的本发明。因此,本发明包括所附的权利要求中记载的主题的所有被适用的法律允许的修饰和等价物。此外,除非本文另有说明或通过上下文明显矛盾,本发明涵盖了以其所有可能的变体形式的上述要素的任意组合。

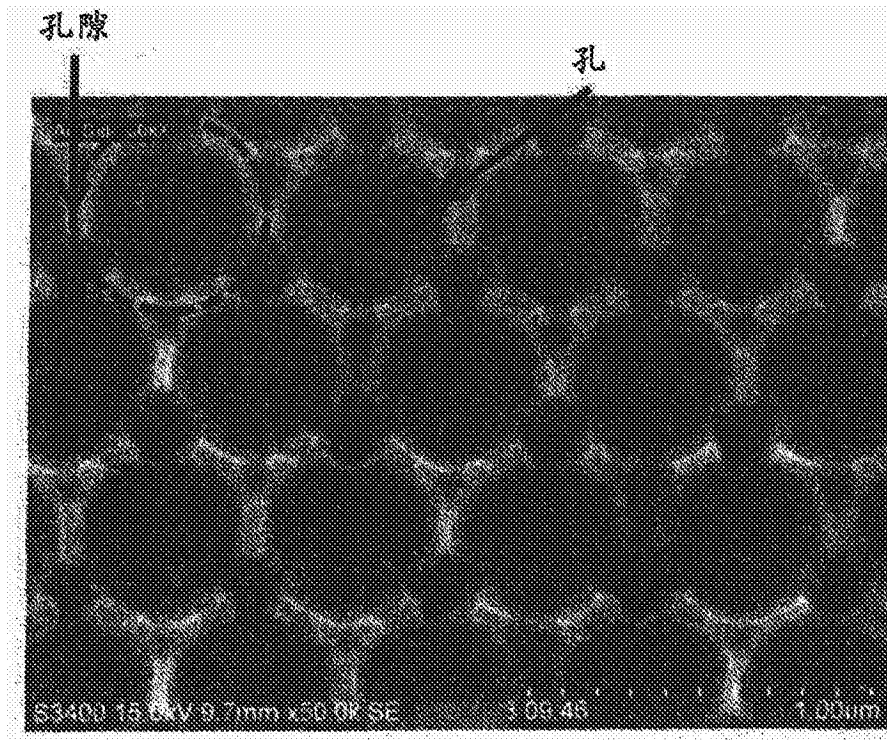


图1

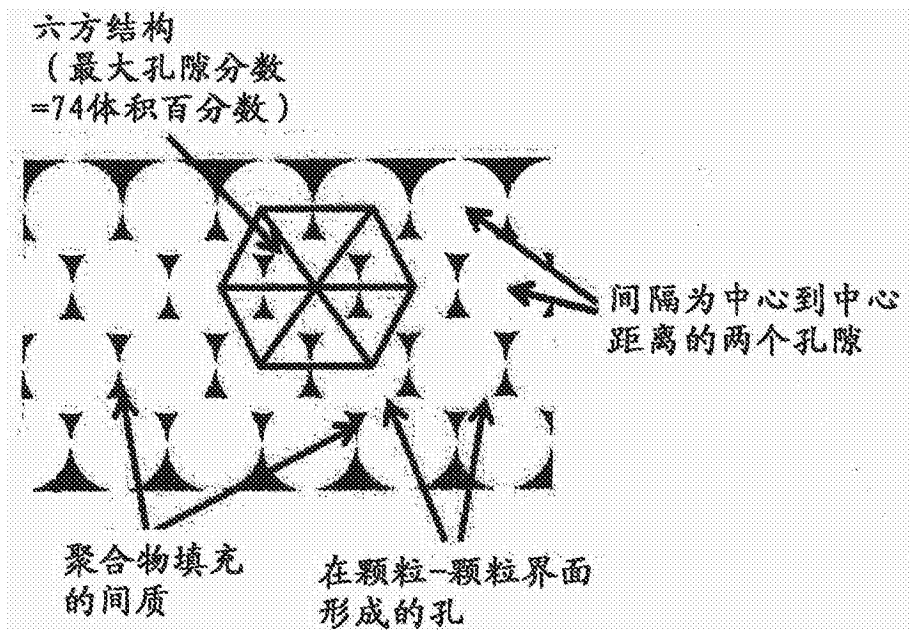


图2

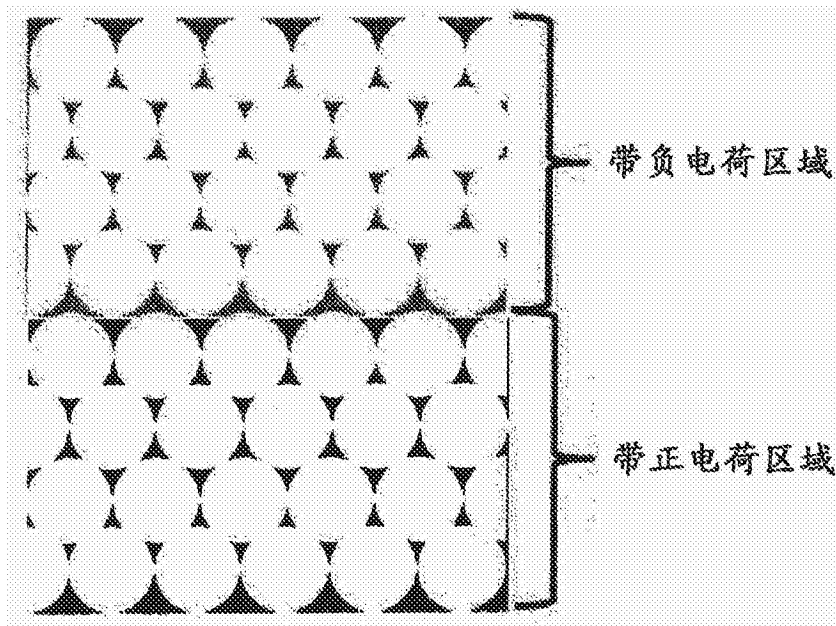


图3

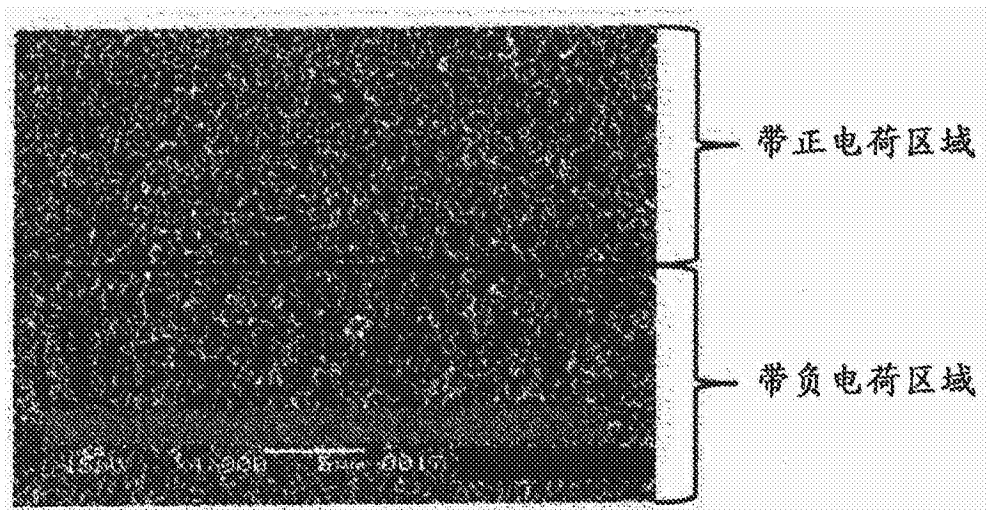


图4