



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 103347597 B

(45)授权公告日 2016.07.20

(21)申请号 201180065656.6

(22)申请日 2011.11.22

(30)优先权数据

1059604 2010.11.22 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.07.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2011/052730 2011.11.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/069760 FR 2012.05.31

(73)专利权人 阿克马法国公司

地址 法国科隆布

专利权人 蒙彼利埃第二科学与技术大学
国家科学研究中心

(72)发明人 A·德拉塔尼 D·奎梅纳

D·鲍耶 C·波查特-波哈迪尔

李佳玲 王大铭 赖君义

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 金拟聚

(51)Int.Cl.

B01D 69/02(2006.01)

B01D 71/34(2006.01)

B01D 67/00(2006.01)

(56)对比文件

A. Gugliuzzaa等.New performance of hydrophobic fluorinated porous.

《Desalination》.2009,第240卷第14-20页.

Mao Peng等.Porous Poly(Vinylidene Fluoride) Membrane with Highly.《Journal of Applied Polymer Science》.2005,第98卷第1358-1363页.

Zhenrong Zheng等.Superhydrophobicity of polyvinylidene fluoride membrane fabricated.《Applied Surface Science》.2009,第255卷第7263-7267页.

审查员 丁德宝

(54)发明名称

具有超疏水性表面的PVDF膜

(57)摘要

本发明涉及疏水性固体表面领域,且更特别地涉及具有超疏水性表面的聚偏氟乙烯(PVDF)膜。本发明还涉及用于制备这些膜的方法以及其工业应用。根据本发明的PVDF膜包括超疏水性表面,所述超疏水性表面包括在纳米尺度上多孔的结构和微米尺寸的相互连接的结晶瘤状物。

权利要求书1页 说明书8页 附图3页

1. PVDF膜, 包括具有大于或等于 150° 的水接触角的表面, 其中所述表面包括相互连接的结晶瘤状物, 其具有5-12微米的尺寸, 和所述表面包括具有两个结构水平的有层次的结构, 即在微米尺度上的瘤状物间的孔隙和在纳米尺度上的瘤状物内的孔隙。

2. 权利要求1的膜, 其中所述瘤状物具有6-8微米的尺寸。

3. 权利要求1的膜, 其中所述瘤状物具有多孔结构, 所述多孔结构具有小于 $1\mu\text{m}$ 的瘤状物内的孔尺寸。

4. 权利要求1-3任一项的膜, 其中所述瘤状物具有小于5微米的瘤状物间的孔尺寸。

5. 权利要求1-3任一项的膜, 具有大于70%的孔体积。

6. 权利要求5的膜, 具有大于75%的孔体积。

7. 权利要求5的膜, 具有大于或等于80%的孔体积。

8. 权利要求1-3任一项的膜, 特征在于当使所述膜增强, 然后经受高达5巴的加压水时, 其保持完整。

9. 权利要求8的膜, 特征在于使所述膜在织物上增强。

10. 用于制备权利要求1-9之一的PVDF膜的方法, 所述方法包括以下步骤:

a. 在至少 60°C 的温度下, 将一定量的PVDF溶解于溶剂中, 所述溶剂添加有相对于所述溶剂的重量的3%-5%重量的水;

b. 将由此得到的PVDF溶液展开到固体支撑物上以在所述支撑物的表面上形成膜;

c. 将所述膜浸渍在含有醇的第一浴中持续大于或等于1分钟, 所述醇选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇和正丁醇; 然后

d. 将所述支撑物浸渍在水的第二浴中。

11. 权利要求10的方法, 其中将所述膜浸渍在含有醇的第一浴中持续大于或等于5分钟。

12. 权利要求10的方法, 其中所述醇是异丙醇。

13. 权利要求10的方法, 其中所述醇是甲醇。

14. 权利要求10-13之一的方法, 其中所述溶剂选自以下列表: HMPA、DMAc、NMP、DMF、DMSO、TMP、TMU。

15. 权利要求10-13之一的方法, 其中所述PVDF膜通过在环境温度下干燥所述支撑物而制备。

16. 权利要求1-9之一的膜或者能够通过权利要求10-15之一的方法获得的膜用于水的蒸馏的用途。

17. 权利要求1-9之一的膜或者能够通过权利要求10-15之一的方法获得的膜作为过滤膜的用途。

18. 权利要求1-9之一的膜或者能够通过权利要求10-15之一的方法获得的膜在锂电池中的用途。

具有超疏水性表面的PVDF膜

[0001] 本发明总体上涉及疏水性固体表面领域,和更具体地涉及具有超疏水性表面的聚偏氟乙烯(PVDF)膜。本发明还涉及用于制备这些膜的方法及涉及其工业应用。

[0002] 术语“超疏水性”理解为意味着这样的表面特征,在所述表面上水滴与所述表面形成大于或等于 150° 的接触角。超疏水性是已知的与Cassie定律(Cassie's law)相应的物理性质。根据定义,接触角是由两个邻接的界面在它们的表观交叉处形成的二面角。在这种情况下,所述表面被描述为对于水“非润湿的”。该性质通常被称为“莲花效应”。超疏水性表面具有显著的粗糙度。实际上,是表面的纳米粗糙度赋予超疏水性性质,如在Lafuma A.和Qué réd.(2003)的出版物:“Superhydrophobic States”,Nature Materials,2(457-460)中所示的。

[0003] 聚合物膜通常通过相转化方法制造。在聚合物溶液中引入非溶剂导致富聚合物相和贫聚合物非连续相之间的分离,所述富聚合物相构成材料的连续基体,所述贫聚合物不连续相是孔的起源。

[0004] 使用多种方法如溶胶-凝胶技术、等离子体处理、流延方法、蒸汽诱导的或通过从溶液沉淀诱导的相转化方法制造高度疏水性表面是已知的。

[0005] 在所述蒸汽诱导的相转化(VIPS)方法中,在潮湿气氛中的蒸发步骤先于在凝胶浴(凝固浴)中的浸渍。在该方法中,潮湿空气在高度疏水性的层次结构的形成中起到关键作用。这种类型的结构使得可捕获空气并防止水与所述表面的紧密接触。

[0006] 通过N.Zhao等,Macromol.Rapid Commun.,2005,26,1075-1080使用上述VIPS方法获得这样的结构。这些作者证明,可通过在潮湿气氛中干燥而形成具有超疏水性表面的聚碳酸酯(半结晶聚合物)的膜。所得到的形态显示在表面处具有花状结构的瘤状物的形成。

[0007] 然而,该技术不能制造机械上稳定的超疏水性PVDF膜。

[0008] 高度疏水性PVDF膜早已被描述。

[0009] T.H.Young等,Polymer:40(1999)5315-5333从PVDF的溶液获得以下两种形态:

[0010] -通过从PVDF/DMF在水中的溶液沉淀,非溶剂的迅速加入意味着混合物在液-液分层的区域中非常迅速地结束;在这种情况下,所述形态是由支撑在具有或多或少的大孔的海绵状结构上的致密表层制成的常规的非对称膜的形态。

[0011] -通过从PVDF/DMF在辛醇中的溶液沉淀,非溶剂的缓慢加入意味着该混合物在固-液分层的区域(结晶区域)中保持足够长的时间,其提供致密的、非相互连接的瘤状物的形态。

[0012] Mao Peng等,J.Appl.Polym.Sci.:98(2005)1358-1363采用三种方法从在DMAc中的包含20重量%的PVDF的溶液制备PVDF膜:

[0013] -第一种方法,通过在由水组成的凝结浴中沉淀(常规的相分离,已在T.H.Young的工作中描述,采用DMF作为溶剂),其提供具有平滑的过滤表面层的非对称膜,其具有 $85.2^{\circ} \pm 3.2^{\circ}$ 的水接触角;

[0014] -第二种方法,通过向凝结浴中加入DMAc,其提供对称膜,当DMAc的比例在65%和75%之间时该膜的表面具有约 $140^{\circ} \pm 5^{\circ}$ 的水接触角(参见来自该文献的表1的数据)。通过

该方法获得的膜是高度溶胀的、不是非常机械上稳定的,且它们的表面不是均质的(如1362页右栏第1段所示的)。此外,该方法具有耗费大量溶剂的缺陷;

[0015] -第三种方法,通过经由在潮湿空气中VIPS的沉淀,其提供对称膜,该对称膜由在尺寸上几百纳米的致密球的附聚产生的4微米的结晶瘤状物构成且其表面具有通常在 144° 和 149° 之间(例如在 $150.6^{\circ} \pm 0.4^{\circ}$)的水接触角。

[0016] C.Y.Kuo等,Desalination:233(2008)40-47研究了PVDF/NMP在轻质醇中的溶液的沉淀,所述轻质醇例如甲醇、乙醇、正丙醇和正丁醇。证明使用单一醇浴的沉淀产生具有 144° (对甲醇)直至 148° (对正丙醇)的水接触角的高度疏水性膜。所得到的形态是双连续的。使用借助于双浴(首先在醇中(2秒)然后在水中)的沉淀提供具有双连续形态但具有较小的接触角(对正丙醇为 136°)的膜。

[0017] Q.Li等,Polym.Adv.Technol.DOI:10.1002/pat.1549(2009)自身描述了用于制备高度疏水性(最大水接触角 136.6°)的PVDF膜的三种其它路线:

[0018] -从PVDF在TEP/DMAc混合物中的溶液,在60%的相对湿度中施加60分钟的蒸发步骤,随后进行在水中沉淀。得到具有弱的相互连接的frisée生菜叶型的形态。

[0019] -通过在乙醇中沉淀,在膜的大部分(本体,bulk)中获得相同形态,但是在表面处得到粗糙且致密的层。

[0020] -在双浴(由或大或小比例的溶剂组成的第一浴,随后是水的第二浴)中沉淀使得可增加表面孔隙率,而不丧失机械强度。然而,形态保持为具有 136.6° 的最大水接触角的“frisée生菜”的形态。

[0021] 本发明的目的是制备超疏水性PVDF膜。这些膜是多孔的,且具有有层次的表面形态。所述膜的多孔性,与在微米尺度上和纳米尺度上的两重结构水平组合,能够捕捉空气和使得可产生超疏水性表面性质(也以莲花效应的名义已知)。这是由在莲花叶和尺(water measurer)(水尺蟥,Hydrometra stagnorum)的足上天然遇到的结构赋予灵感的途径(生物模仿性)。通过采用上述VIPS方法,尚不能制备机械上稳定并适于工业应用的PVDF膜。具体地,在这种情况下,结晶瘤状物不是相互连接的。因此,期望制备具有结晶性瘤状物的层次结构的PVDF膜,其表面具有在纳米尺度(100-600nm)上的多孔结构和其瘤状物是相互连接的(也称为“纳米结构形态”的结构)。

[0022] 为此,且根据第一方面,本发明的一个主题是包含超疏水性表面的PVDF膜,所述表面包括在纳米尺度上的多孔结构以及微米尺寸的相互连接的结晶瘤状物。特征上,所述超疏水性表面具有大于或等于 150° 的水接触角。所述接触角通过环境温度($21 \pm 3^{\circ}\text{C}$)和压力条件下沉积(放置,deposit)8 μL 水滴测量。所示的值是至少4个独立测量的平均值。

[0023] 根据第二方面,本发明涉及用于制备根据本发明的超疏水性PVDF膜的方法,包括从醇-水双浴系统的沉淀操作。

[0024] 根据如下的详细描述和附图,将更好地理解本发明及其提供的优点,其中:

[0025] -图1示出实施例1中制备的膜;

[0026] -图2示出实施例2中制备的膜;

[0027] -图3示出实施例3中制备的膜;

[0028] -图4示出实施例4中制备的膜;

[0029] -图5示出实施例5中制备的膜;

[0030] 图6是通过在异丙醇-水双浴中PVDF的沉淀获得的根据本发明的超疏水性膜的通过扫描电子显微镜法(SEM)得到的图。

[0031] 图7示出采用SEM观察的若干膜的结构,所述膜是通过VIPS方法以及分别在以下的双浴中PVDF的沉淀制备的:甲醇-水、乙醇-水、正丙醇-水、异丙醇-水、1-丁醇-水、1-辛醇-水和1-癸醇-水。

[0032] 疏水性PVDF膜由于它们的以下多种品质而被大规模使用:疏水性、耐热性、耐化学性、耐UV辐射性等。PVDF是含有结晶相和非晶相的半结晶聚合物。所述晶相赋予良好的热稳定性,而所述非晶相向由该聚合物制备的膜赋予柔性。期望具有其一些性质已进一步改善的PVDF膜。近年来开发的一种路线目的在于增加PVDF膜的疏水性性质,同时保留良好的机械性质,这将使它们更适于一些工业应用如膜蒸馏、过滤和锂离子电池等。

[0033] 以前用于制备具有高疏水性的PVDF膜的技术是基于例如通过电纺丝、通过蒸汽或通过凝结诱导的相分离。后者方法在于通过向PVDF溶液加入非溶剂使相分离。上述的已知方法使得可制造高度疏水性PVDF膜,但是没有达到定义为具有大于或等于 150° 的水接触角的超疏水性表面的超疏水性格格。

[0034] 因此,本发明打算提供超疏水性PVDF膜、及用于制造这些膜的方法。

[0035] 根据本发明的PVDF膜包括超疏水性表面,该表面包括具有两个结构水平(即在微米尺度上的瘤状物间的孔隙和在纳米尺度上的瘤状物内的孔隙)的有层次的结构和相互连接的结晶瘤状物。所述超疏水性表面具有大于或等于 150° 的水接触角。扫描电子显微镜法图像显示,所述瘤状物具有5-12微米、优选6-8微米的尺寸。这些瘤状物具有小于5微米的瘤状物间的孔隙,而瘤状物内的孔具有(几百纳米的)亚微米尺寸,这提供类似海绵的形态。所述图像还显示,所述瘤状物是连接在一起的,这向整个集合赋予机械强度。此外,根据本发明的PVDF膜具有大于70%、优选大于75%和有利地大于或等于80%的孔体积。

[0036] 根据本发明的PVDF膜的结构是相互连接型的。当通过旋节线分解发生相分离时,获得这种类型的结构,不同于产生球形瘤状物形式的分散相的通过成核和生长的相分离。“相”的概念可定义为具有稳定且可再现的性质的“均匀”的材料的一部分。换句话说,相的性质排它地是热力学变量的函数,且与时间无关。

[0037] 根据本发明的超疏水性PVDF膜特征在于存在层次结构,所述层次结构是:

[0038] 微米的(结晶瘤状物),和

[0039] 纳米的(海绵状的瘤状物的多孔形态),

[0040] 这是超疏水性性质的起源。这种类型的结构使得可捕获空气并防止水与所述表面的紧密接触,其导致非常高的接触角。

[0041] 有利地,所述膜具有对范围为高达至少5巴的压力的抗性,表明其良好的机械强度。使增强的(特别是纺织增强的)膜经受加压水,并证实其保持完整。

[0042] 根据第二方面,本发明涉及用于制备根据本发明的超疏水性PVDF膜的方法,包括从醇-水双浴系统的沉淀操作。

[0043] 根据本发明的方法包括以下步骤:

[0044] a)在至少 60°C 的温度下,将一定量(适量)的PVDF溶解于溶剂中,所述溶剂以纯态使用或添加有相对于所述溶剂的重量的3%-5%重量的水;

[0045] b)将由此得到的PVDF溶液展开到固体支撑物上以在所述支撑物的表面上形成膜;

[0046] c)将所述膜浸渍在含有醇的第一浴中持续大于或等于1分钟、优选大于或等于5分钟,所述醇选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇和正丁醇;然后

[0047] d)将所述支撑物浸渍在水的第二浴中。

[0048] 首先,将PVDF溶解于溶剂中,所述溶剂选自例如以下列表:HMPA、DMAc、NMP、DMF、DMSO、TMP、TMU。将得到的均质溶液沉积在玻璃板上,然后用刮刀展开。然后,将玻璃板浸渍在第一凝结浴中,该凝结浴含有低分子量的醇如甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇,或较高分子量的醇如正丁醇、正辛醇或正癸醇。然后将所述板浸渍在水的第二浴中,和然后将其干燥。

[0049] 当所述醇为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇或正丁醇时,已获得包括超疏水性表面的膜,所述表面包括在纳米尺度上的粗糙结构和相互连接的结晶性瘤状物。所述瘤状物是相互连接的,并具有如附图6中所示的“海绵”形态,图6示出当非溶剂是异丙醇时的PVDF沉淀。

[0050] 在1-辛醇或1-癸醇中的第一浴后获得的膜具有致密的瘤状物。所述瘤状物越致密,它们可捕获的空气越少和因此所述表面的疏水性越低。

[0051] 这些形态的形成通过如下解释:控制在三元图中的组成路径,其使得可对S-L(结晶)和L-L(沉淀)机制的混合起作用。

[0052] 孔尺寸、孔隙率和从多孔瘤状物直至在双连续结构中的致密瘤状物的瘤状物(包括所有形状的“海绵”瘤状物)的形态可通过对聚合物浓度、温度和所讨论的醇(图7)的作用而获得。

[0053] 采用FTIR显微镜法(傅里叶变换红外光谱法)在分离过程中分析在L-L相的分离和结晶之间的竞争。该方法使得可显示,通过对具有对PVDF的不同溶解能力的凝结剂起作用,PVDF膜的表面可从双连续形态到海绵状瘤状物的形态变化以获得致密瘤状物。使用低分子量的醇如甲醇和异丙醇产生分别具有双连续结构和海绵状瘤状物的膜,而使用较高分子量的醇如正辛醇的凝结产生含有致密瘤状物的混合结构。

[0054] 使用FTIR显微镜法使得可在凝结反应的过程中研究结晶过程。当使用低分子量的醇作为非溶剂时,L-L(沉淀)机制比结晶机制占优势。结晶顺序地继续发生,但仅富聚合物相可形成瘤状物。随着在L-L分层期间发生结晶,所述膜由具有非常多孔表面的瘤状物(海绵型瘤状物)形成。

[0055] 当高分子量的醇作为非溶剂时,L-L分离曲线向所述非溶剂移动。结晶胜过L-L分层。因此,当在L-L分离相前发生结晶时,聚合物链可形成致密瘤状物。

[0056] 本发明还涉及这里所述的膜用于水的蒸馏、过滤和锂离子电池的应用。

[0057] 现在借助于为了说明和非限制性地给出的下面实施例描述本发明。

[0058] 实施例1:

[0059] 通过在60℃下将PVDF溶解于NMP或DMAc中制备20重量%的PVDF的均质溶液。将得到的溶液沉积在玻璃板上,然后用刮刀展开,其间隙固定在250μm。然后,使玻璃板经受潮湿空气(VIPS方法)以产生相分离(对比实施例1a),或在25℃下浸渍在第一凝结剂浴中10分钟,所述第一凝结剂浴包含低分子量的醇如甲醇(实施例1b)、乙醇、正丙醇、异丙醇(实施例1c)、1-辛醇(对比例1e)和水(对比例1f)。然后,将所述板浸渍在由水组成的第二浴中(除了在VIPS的情况下,其中其浸渍在水或乙醇中),和然后将其在环境温度下干燥。

[0060] 将由此得到的膜使用扫描电子显微镜观察。当所述膜被增强,特别是在织物上增强时,还测量它们对5巴压力的抗性。最后,通过在环境温度(21±3℃)和压力条件下沉积8μ

L水滴测量水接触角。所示的值是至少4次独立测量的平均值。表1集合形成的膜的特性。在图1中显示通过扫描电子显微镜法获得的对应于这些膜的图像。

[0061]

编号	凝结过程 (溶剂)	第二步	膜的形态	耐5巴 的膜	水接触 角(°)
1a	水蒸汽 (NMP)	乙醇或 水	由小的致密球的附聚 形成的孤立的瘤状物	否	144 ± 1
1b	甲醇 (NMP)	水	具有多孔结构的连接 的瘤状物	是	152 ± 2
1c	异丙醇 (DMAc)	水	具有多孔结构的连接 的瘤状物	是	151 ± 1
1d	异丙醇 (NMP)	水	具有多孔结构的连接 的瘤状物	是	148 ± 1
1e	正辛醇 (NMP)	水	在多孔瘤状物中嵌入 的致密瘤状物	是/否	132 ± 4
1f	水(NMP)	-	双连续	是	70 ± 4

[0062] 表1

[0063] 当结晶胜过液-液分层(VIPS方法的情况,实施例1a)时,获得致密球的存在。当液-液分层在结晶之前开始时(在轻质醇中凝结的情况,实施例1b、1c和1d),获得具有多孔结构的瘤状物。使用重质醇如丁醇提供具有在多孔瘤状物中嵌入的致密瘤状物的中间结构(实施例1e)。当以单一水浴进行凝结时(实施例1f),获得在商业PVDF膜中通常遇到的双连续结构。

[0064] 这些结果显示,使用轻质醇作为第一凝结浴使得可获得具有超疏水性表面的膜,对于其来说,相互连接的多孔瘤状物的结构保证足以容许过滤应用的5巴的机械抗性。致密瘤状物的存在(即使以少量存在)削弱膜的结构。

[0065] 实施例2:在第一浴中凝结时间的影响

[0066] 通过在60℃下将PVDF溶解于NMP中制备20重量%的PVDF的均质溶液。将得到的溶液沉积在玻璃板上,然后用刮刀展开,其间隙固定在250μm。然后在25℃下,将玻璃板在含有甲醇的第一凝结剂浴中浸渍变化的时间。然后将所述板浸渍在由水组成的第二浴中,并然后将其在环境温度下干燥。表2显示形成的膜的水接触角。

[0067]

第一凝结	编号	凝结时间	接触角	形态
------	----	------	-----	----

[0068]

浴		(s)	(°)	
甲醇	2a	0	70 ± 4	双连续
	2b	5	132 ± 3	-
	2c	15	149 ± 1	-
	2d	60	153 ± 1	具有多孔结构的连接的瘤状物
	2e	200	151 ± 1	具有多孔结构的连接的瘤状物
	2f	600	152 ± 1	具有多孔结构的连接的瘤状物

[0069] 表2

[0070] 这些结果显示,在醇浴中凝结时间的增加使得可减慢液-液分层机制以及从双连续形态向连接的多孔瘤状物形态移动。该形态的变化伴随着水接触角的增大,在甲醇的情况下从在15和60秒之间的浸渍时间开始(实施例2a-2d)其变成超疏水性的。在图2中显示通过扫描电子显微镜法获得的对应于这些膜样品的图像。

[0071] 实施例3:在流延溶液中水的百分比的影响

[0072] 通过在80℃下将PVDF溶解于用变化量的水(最高达6重量%)润湿的NMP中制备20重量%的PVDF的均质溶液。将得到的溶液沉积在玻璃板上,然后用刮刀展开,其间隙固定在250 μm。然后,在25℃下将玻璃板浸渍在第一凝结剂浴中10分钟,所述第一凝结剂浴含有低分子量的醇如异丙醇。然后将所述板浸渍在由水组成的第二浴中,并然后将其在环境温度下干燥。

[0073] 表3显示形成的膜的水接触角。在图3中显示通过扫描电子显微镜法获得的对应于这些膜样品的图像。这些结果显示,向聚合物溶液加入少许百分比的水使得可调节根据实施例3制备的膜的接触角,而不改变获得的多孔瘤状物的形态。在表3中可看出,对于在3%和5%之间的向流延溶液加入水的值(实施例3c、3d和3e),获得超疏水性膜。

[0074]

第一凝结浴	编号	水 (%)	接触角 (°)
异丙醇	3a	0	146 ± 1
	3b	2	144 ± 3
	3c	3	150 ± 1
	3d	4	153 ± 2
	3e	5	151 ± 1
	3f	6	145 ± 2

[0075] 表3

[0076] 实施例4:溶解温度的影响

[0077] 通过在32℃和110℃之间的温度下将PVDF溶解于NMP中制备20重量%的PVDF的均质溶液。将得到的溶液沉积在玻璃板上,然后用刮刀展开,其间隙固定在250 μm。然后,在25℃

下将玻璃板浸渍在第一凝结剂浴中10分钟,所述第一凝结剂浴含有低分子量的醇如甲醇、乙醇或异丙醇。然后,将所述板浸渍在由水组成的第二浴中,并然后将其在环境温度下干燥。表4显示形成的膜的水接触角。在图4中显示通过扫描电子显微镜法获得的对应于这些膜样品的图像。

[0078]

第一凝结浴	编号	溶解温度(°C)	形态
甲醇	4a	32	双连续
	4b	45	双连续
	4c	60	具有多孔结构的连接的瘤状物
	4d	110	具有多孔结构的连接的瘤状物
异丙醇	4e	32	双连续
	4f	40	双连续
	4g	50	中间
	4h	60	具有多孔结构的连接的瘤状物
	4i	80	具有多孔结构的连接的瘤状物

[0079] 表4

[0080] 来自表4的结果显示,PVDF的溶解温度影响获得的膜的形态。因此,无论在乙醇或异丙醇中,在低于50°C下获得双连续形态。为了获得具有多孔结构的连接的瘤状物的形态,高于该值的温度是必须的,所述形态对于获得超疏水性膜是必要的,如在前面的实施例中看出的。

[0081] 实施例5:聚合物浓度对孔尺寸的影响

[0082] 通过在60和120°C之间的温度下将PVDF溶解于用4%的水润湿的NMP或DMAc中制备多种浓度的PVDF的均质溶液。将得到的溶液沉积在玻璃板上,然后用刮刀展开,其间隙固定在250 μ m。然后,将玻璃板浸渍在第一凝结剂浴中10分钟,所述第一凝结剂浴含有低分子量的醇如异丙醇。然后,将所述板浸渍在由水组成的第二浴中,并然后将其在环境温度下干燥。

[0083] 表5显示根据实施例5制备的膜的水接触角。在图5中显示通过扫描电子显微镜法获得的对应于这些膜样品的图像。

[0084]

第一凝结 浴	编号	溶剂(溶解 T ℃)	PVDF (%)	接触角 (°)	最大的瘤状物间的 孔尺寸(μm)
异丙醇	5a	NMP (60)	20	152 ± 1	4.0
	5b	NMP (80)	20	153 ± 2	2.6
	5c	DMAc (120)	30	151 ± 1	1.5
	5d	DMAc (120)	35	151 ± 2	0.25

[0085] 表5

[0086] 在表5中集合的结果显示,可通过本发明提出的方法使用多种溶剂、多种组成以及多种温度来制备具有连接的多孔瘤状物形态的超疏水性膜。这些参数使得可在4-0.25微米的范围内调节最大的瘤状物间的孔尺寸(通过水进入膜中的最小侵入压力测定)。

[0087] 缩写:

[0088] PVDF—聚偏氟乙烯

[0089] DMF—二甲基甲酰胺

[0090] NMP—N-甲基吡咯烷酮

[0091] TEP—磷酸三乙酯

[0092] DMAc—N,N-二甲基乙酰胺

[0093] HMPA—六甲基磷酰胺

[0094] DMSO—二甲亚砜

[0095] TMP—磷酸三甲酯

[0096] TMU—1,1,3,3-四甲基脲

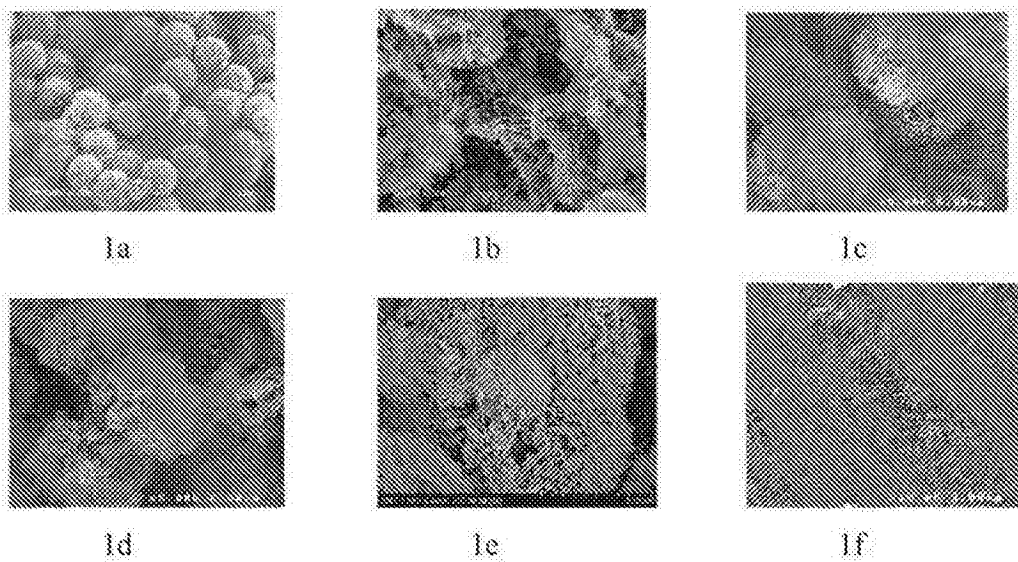


图1

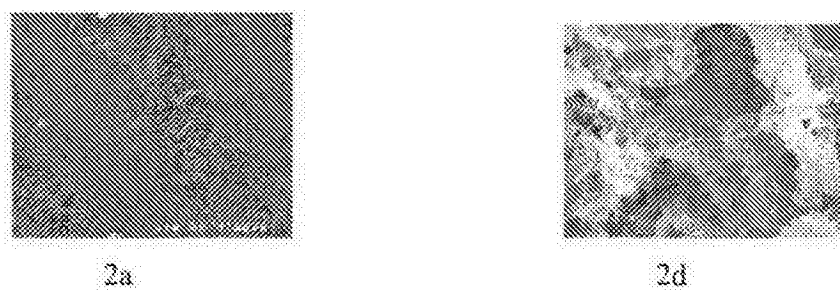


图2

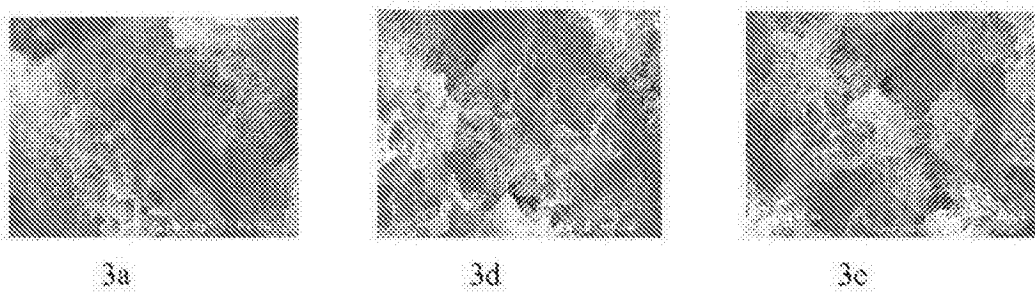


图3

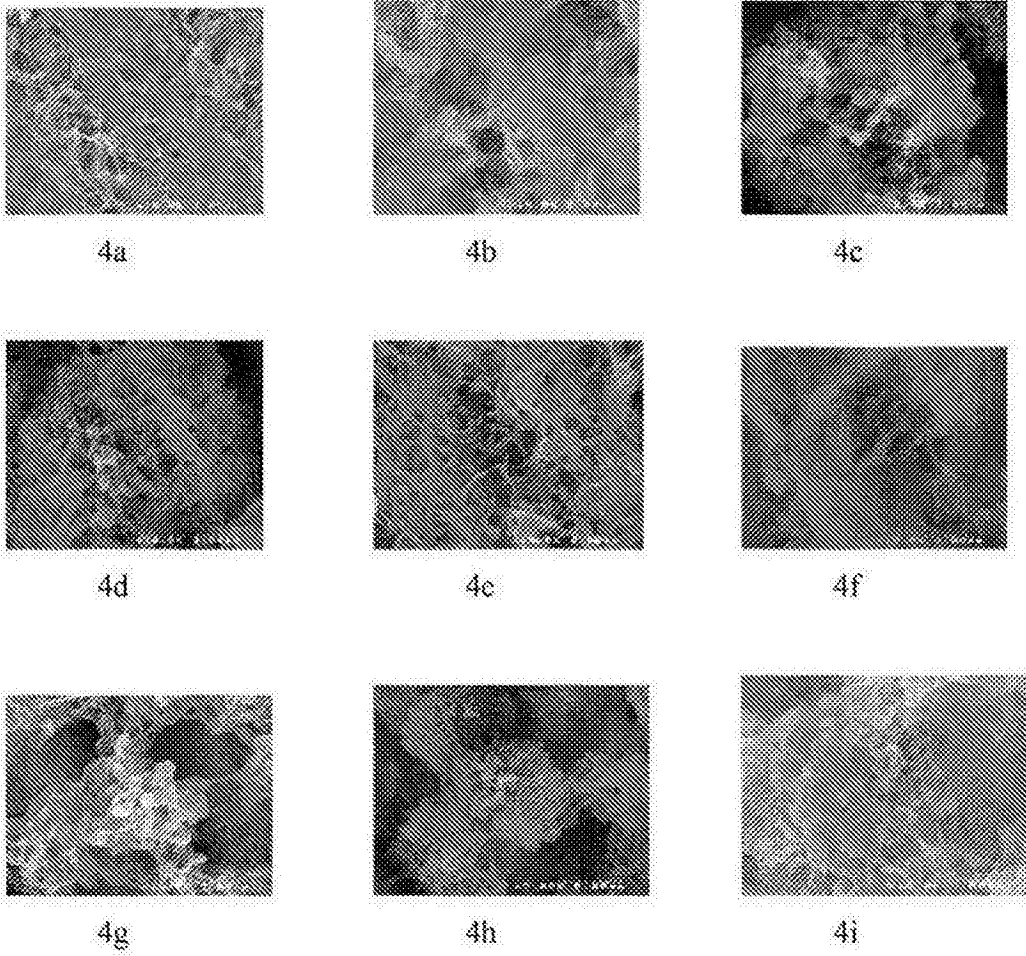


图4

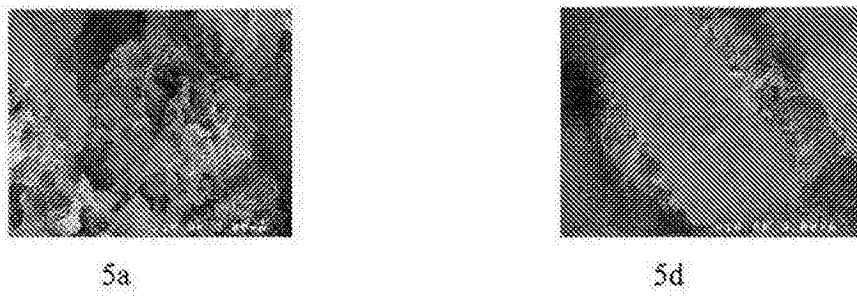


图5

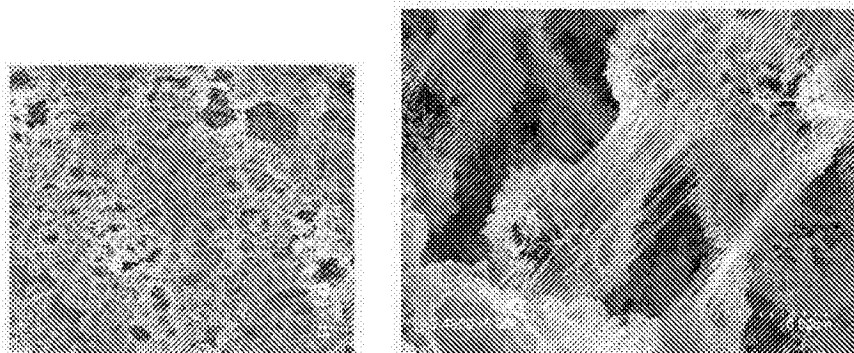


图6

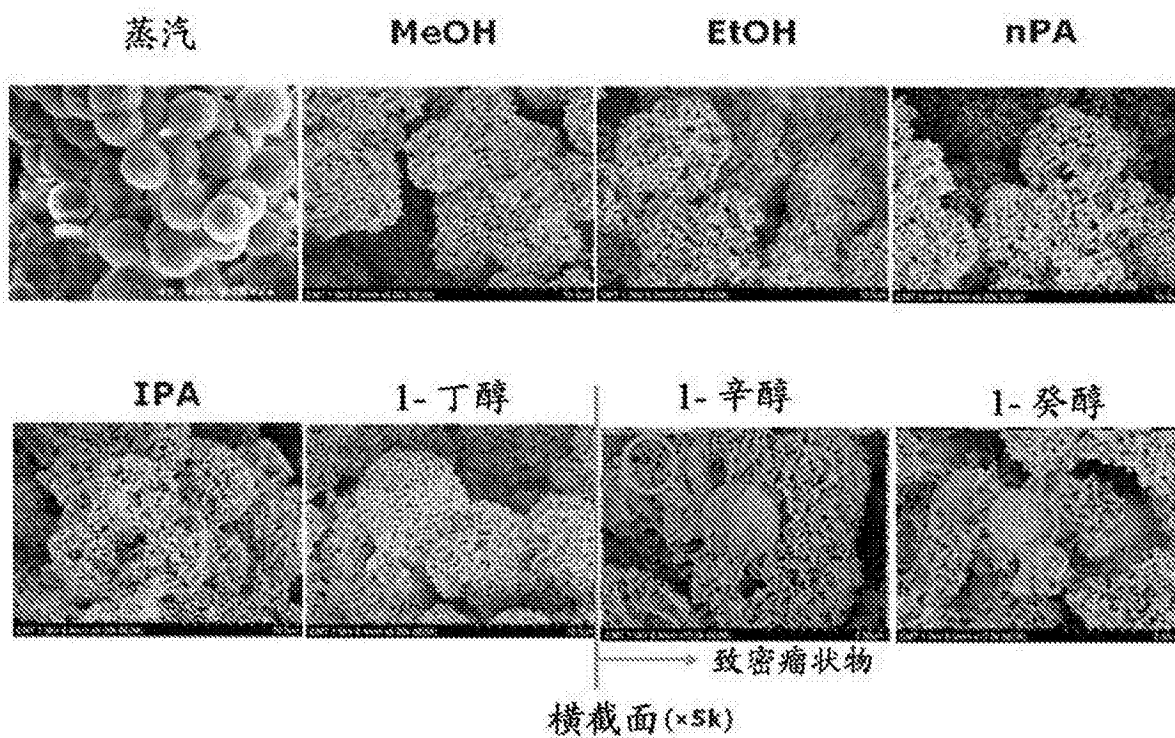


图7