

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610141325.7

[51] Int. Cl.

C08J 7/04 (2006.01)
C09D 129/04 (2006.01)
C09D 139/02 (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01)
B01D 71/82 (2006.01)

[43] 公开日 2007年4月4日

[11] 公开号 CN 1939957A

[22] 申请日 2006.9.29

[21] 申请号 200610141325.7

[30] 优先权

[32] 2005.9.30 [33] US [31] 11/241,227

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 H·M·杜 H·周 R·克尼格尔
D·J·布鲁内尔 D·R·奥尔森
K·L·奥尔森

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 韦欣华 赵苏林

权利要求书 2 页 说明书 18 页

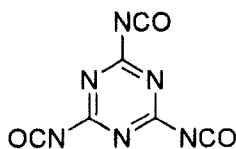
[54] 发明名称

亲水膜及其相关方法

[57] 摘要

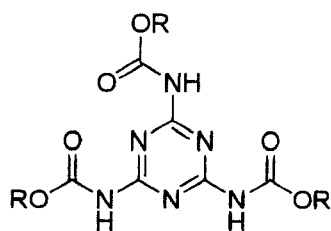
提供了一种膜，该膜可以包括微孔基础膜；和设置在该膜表面上的可交联涂层。所述涂料可以包括聚乙烯基亲核聚合物和尿烷或者封端的异氰酸酯。所述涂料可以是经交联的。还提供了制备该膜的方法。

1. 一种膜，包括：
微孔基础膜；和
设置在该膜表面上的可交联涂料，和
所述涂料包括聚乙烯基亲核聚合物和封端的异氰酸酯或者尿烷，
或者封端的异氰酸酯和尿烷两者。
2. 权利要求 1 的膜，其中所述聚合物亲核聚合物包括聚乙烯醇
或者聚乙烯胺的一种或者两者。
3. 权利要求 2 的膜，其中所述聚乙烯胺具有低于 200000 的平均
分子量。
4. 权利要求 2 的膜，其中所述聚乙烯醇具有大于 2500 的平均分
子量。
5. 权利要求 1 的膜，其中所述可交联涂料另外包括封端剂和甲
苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚甲
基双-(4-环己基异氰酸酯)、萘二异氰酸酯、异氰酸甲酯或者多亚甲基
多苯基异氰酸酯的一种或多种。
6. 权利要求 1 的膜，其中所述可交联涂料包括封端剂和具有式
(III) 的材料：



(III)

7. 权利要求 1 的膜，其中所述尿烷包括具有式 (IV) 的材料：



(IV)

8. 由权利要求 1 的膜形成的经处理膜，其中所述涂料经交联以可操作地使得膜可从干燥运输状态润湿。

9. 权利要求 8 的经处理膜，其中所述经处理膜在室温下 10 次湿/干循环后于 27 英寸 Hg 压力差下具有大于 1mL/min-cm 的水流速度。

10. 权利要求 8 的经处理膜，其中所述经处理膜在 100°C 下 10 次湿/干循环后于 27 英寸 Hg 压力差下具有大于 1mL/min-cm 的水流速度。

11. 一种形成膜的方法，包括：

将涂料施加到多孔基础膜表面上，其中所述涂料包括聚乙烯基亲核聚合物和封端的异氰酸酯或者尿烷。

亲水膜及其相关方法

技术领域

本发明包括可涉及亲水膜的实施方案。本发明包括可涉及制备亲水膜的方法的实施方案。

背景技术

具有高孔隙率、润湿能力和耐化学性的膜可用于例如液体体积-排阻 (liquid size-exclusion) 过滤用途中。聚四氟乙烯 (PTFE) 由于其耐化学性是理想的, 而膨胀 PTFE (ePTFE) 由于耐化学性和多孔性而是理想的。然而, 由于 PTFE 的疏水性, 液体水过滤是麻烦的和可能要求处理。

通过例如用四氟乙烯/乙烯醇共聚物进行浸渍可以赋予 ePTFE 膜以亲水性。这样的方法平衡了在涂料材料中全氟聚合物与 ePTFE 的全氟聚合物之间的化学亲和性。然而, 这种亲和性太低, 以致亲水性可能是短暂的。具有从一侧到另一侧的连续孔的多孔全氟聚合物膜可以通过用氟代脂族表面活性剂和亲水但是不溶于水的聚氨酯的混合物涂覆膜内部而变得亲水。这样的方法可平衡全氟聚合物之间的化学亲和性以形成双层系统。

在另一方法中, PTFE 膜的亲水性可以通过辐照处理 PTFE 粉末化树脂而产生。所述树脂可以用 porogen 和初始 PTFE 粉末处理, 而形成微孔 PTFE 膜。

商购可得的亲水 ePTFE 膜可以用于液态水过滤。除了有问题的生产顾虑之外, 这些膜可以由膜生产商预先湿润和以湿的状态运送到最终用户。这样的膜可能发生脱湿或者干燥。膜的干燥可使得其无效和可能需要例如不理想的运输考虑 (例如湿运输)。其它不理想的方面可能包括经济考虑 (例如需要特殊处理和可密封容器) 和增加的运输重量, 等。

理想的是, 具有不同于那些当前可获得的膜性质的膜。理想的是, 通过与那些当前可获得的方法不同的方法制备膜。

发明内容

本发明在一个实施方案中提供了膜。该膜可包括微孔基础膜；和设置在该膜表面上的可交联涂层。所述涂料可包括聚乙烯基亲核聚合物和尿烷或封端异氰酸酯。

具体实施方式

在一个实施方案中，经处理的膜可包括多孔基础膜；和设置在该膜表面上的交联涂层。所述涂层可包括聚乙烯基亲核聚合物和尿烷或者封端异氰酸酯。

在一个实施方案中，提出了一种成膜方法。该方法可以包括在多孔基础膜表面上施加涂层。该涂层可以包括聚乙烯基亲核聚合物和尿烷或封端异氰酸酯。

本发明包括可涉及亲水膜的实施方案。本发明包括可涉及制备亲水膜的方法的实施方案。

如在本文整个说明书和权利要求书中使用，近似性的表述可以用于修饰任何定量表示，使其可以变化而不造成该定量表示所涉及的基础功能发生改变。因此，用一个或多个词语（例如“约”）修饰的值不受限于所规定的精确值。在一些情况下，近似性的表述可以对应于测量该值的仪器精度。

在一个实施方案中，初始疏水的基础膜（例如膨胀聚四氟乙烯（ePTFE）膜）可以用可聚合前体材料涂覆。所述前体材料可以用尿烷或者封端异氰酸酯交联化。

合适的 ePTFE 膜可以由 General Electric Energy (Kansas City, Missouri) 商购获得。其它材料和方法也可用于形成具有开孔结构的膜。例如，可以用于形成膜的其它合适材料包括聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚砜、聚醚、丙烯酸类和甲基丙烯酸类聚合物、聚苯乙烯、聚氨酯、聚丙烯、聚乙烯、聚苯砜、纤维素聚合物、聚苯醚的一种或多种，和其中两种或者多种的组合。在本文中使用时，基础膜可以指未经涂覆的膜，而更广泛的术语“膜”可以指包括本发明的实施方案的膜，除非语言或者上下文暗示其它意思。

基础膜可以通过例如穿孔、拉伸、膨胀、发泡或者萃取基础膜中的一种或多种而变得可渗透。制备膜的合适方法还可包括任何合适材料的发泡、切割或者流延。在备选的实施方案中，所述膜可以由织造或者非织造纤维形成。

在一个实施方案中，制备了连续孔。合适的孔隙率可以为大于约 10 体积%。在一个实施方案中，孔隙率可以为约 10%至约 20%、约 20%至约 30%、约 30%至约 40%、约 40%至约 50%、约 50%至约 60%、约 60%至约 70%、约 70%至约 80%、约 80%至约 90%或者大于约 90 体积%。在此和在说明书和权利要求书中，范围限制可以合并和/或相互交换。这些范围可以通过它们的范围限制确定，和包括所有其中所含的子范围，除非上下文或者语言表示其它意思。

孔直径可以在各孔之间一致，并且所述孔可以被限定为预定图案。备选地，所述孔直径可以在各孔之间不同，并且孔可被限定为不规则图案。合适的孔直径可以为低于约 50 微米。在一个实施方案中，平均孔直径可以为约 50 微米至约 40 微米，约 40 微米至约 30 微米、约 30 微米至约 20 微米、约 20 微米至约 10 微米、约 10 微米至约 1 微米。在一个实施方案中，所述平均孔直径可以低于约 1 微米，为约 1 微米至约 0.5 微米，约 0.5 微米至约 0.25 微米、约 0.25 微米至约 0.1 微米、或者低于约 0.1 微米。在一个实施方案中，平均孔直径可以为约 0.1 微米至约 0.01 微米。

在一个实施方案中，所述基础膜可以是三维基体或者具有包括通过多个原纤维相互连接的多个结点的晶格型结构。结点和原纤维表面可以限定膜中的多个孔。至少部分烧结的原纤维的尺寸可以为约 0.05 微米至约 0.5 微米直径，所述直径取自垂直于原纤维的纵向延伸方向。多孔膜的比表面积可以为每克膜材料约 9 平方米至每克膜材料约 110 平方米。

节点和原纤维的表面可以限定多个相互联结的孔，这些孔沿着曲折路径延伸穿过膜相对的主要侧面。在一个实施方案中，膜中孔的平均有效孔尺寸可以为微米范围。对于膜中的孔的合适平均有效孔尺寸可以为 0.01 微米至约 0.1 微米、约 0.1 微米至约 5 微米、约 5 微米至约 10 微米或者大于约 10 微米。

在一个实施方案中，所述基础膜可以通过挤出细粉末颗粒和润滑剂的混合物而制备。该挤出物随后可以经压延。经压延的挤出物可以在一个或者多个方向上“膨胀”或者拉伸，以形成与原纤维相连接的结点，从而限定三维基体或者晶格类型的结构。“膨胀”是指超过材料的弹性限度进行拉伸，以向原纤维引入永久定型或者伸长。所述膜

可以经加热或者“烧结”以通过将部分材料从结晶态改变为无定形状态而使膜材料中的残余应力降低和最小化。在一个实施方案中，所述膜可以是未经烧结的或者部分烧结的，只要其适用于膜的预计最终用途。

在一个实施方案中，基础膜可限定多个互连孔，所述孔与靠近膜的相对着的主要侧面的环境流体地连通。膜材料倾向于允许液体材料（例如含水极性液体）浸湿并贯穿孔，从而可以表达为一个或者多个性质的函数。这些性质可包括膜的表面能、液体材料的表面张力、膜材料和液体材料之间的相对接触角、孔径或有效流过面积、膜材料和液体材料的兼容性。

根据本发明的实施方案的膜可以具有不同尺寸，一些参照用途特异性准则进行选择。在一个实施方案，所述膜在流体流动方向可以具有低于约 10 微米的厚度。在另一实施方案中，所述膜在流体流动方向可以具有高于约 10 微米的厚度，例如，约 10 微米至约 100 微米、约 100 微米至约 1 毫米、约 1 毫米至约 5 毫米，或高于约 5 mm 的厚度。在一个实施方案中，所述膜可以由多个不同层形成。

垂直于流体流动方向，所述膜可以具有大于约 10 毫米的宽度。在一个实施方案中，所述膜可以具有如下的宽度：约 10 毫米至约 45 毫米、约 45 毫米至约 50 毫米、约 50 毫米至约 10 厘米、约 10 厘米至约 100 厘米、约 100 厘米至约 500 厘米、约 500 厘米至约 1 米，或者大于约 1 米。所述宽度可以为圆形区域的直径，或者可以为多边形区域的最近外周边的距离。在一个实施方案中，所述膜可以为长方形，具有米范围的宽度和不确定的长度。也就是说，所述膜可以形成卷，并通过在连续形成操作期间以预定距离剪切膜来确定长度。

合适的涂料可以包括聚乙烯基亲核聚合物或者可聚合材料和交联剂或者交联试剂（means）。所述涂料可以形成互穿网络或者交联的聚合物结构，该结构通过交叉连接基础膜的孔将涂料机械地粘合到基础膜上。在一个实施方案中，所述涂料可以具有对基础膜的化学亲和性，或者能够与基础膜相互作用的官能团。在一个实施方案中，所述涂料可以通过不可逆交联或者聚合工艺机械固定到基础膜上。

合适的聚乙烯基亲核聚合物可以包括聚乙烯醇（PVA）、聚乙烯胺或者它们的组合。特别参见其中存在聚乙烯醇的实施方案，聚乙烯

醇可与交联剂反应以形成不可逆的交联、互穿网络，而不是形成可逆的络合物。在一个实施方案中，所述交联剂可以用作催化剂以促进反应性或者官能团的交联，但是所述交联剂不能化学结合到基体中。

合适的聚乙烯胺可以由 BASF 公司 (Mount Olive, New Jersey) 商购获得。聚乙烯基胺可以包括聚乙烯胺衍生物。合适的衍生物可包括一个或者多个仲胺基团，而不是伯胺。在一个实施方案中，除了至少一个伯胺或者仲胺之外，叔胺可以存在于聚合物主链中。合适的仲胺可以包括一个或多个短链烃。所述短链烃可以是脂族的、脂环族的或者芳族的。在一个实施方案中，所述短链烃可以是甲基。

合适的聚乙烯基亲核聚合物可以包括那些具有预定范围的分子量的单体单元的聚乙烯基亲核聚合物。在一个实施方案中，所述聚乙烯基亲核聚合物的分子量可以低于 2500。在一个实施方案中，所述据乙烯基亲核聚合物的分子量可以高于 2500。在一个实施方案中，所述聚乙烯基亲核聚合物的分子量可以为约 2500 至约 31000，约 31000 至约 50000、约 50000 至约 100000，或者大于约 100000。

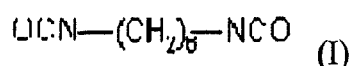
合适的交联剂可以包括一种或多种封端异氰酸酯或者尿烷。合适的封端异氰酸酯可以包括封端剂并包括芳族聚异氰酸酯、脂族聚异氰酸酯和/或脂环族聚异氰酸酯的一种或多种。在一个实施方案中，所述聚异氰酸酯可以包括甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚甲基双-(4-环己基异氰酸酯)、萘二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯、间四甲基二甲苯二异氰酸酯或者二甲基间异丙基苄基异氰酸酯的一种或多种。应注意的是，其中-NCO 基团不与芳环共轭的交联剂时，则尽管在该交联剂中存在芳族基团，该交联剂仍不被表征为芳族化合物，例如间四甲基二甲苯二异氰酸酯可以被视为脂族化合物。在一个实施方案中，交联剂可以参照二甲基侧基的存在情况、数目和含量等等进行选择，该二甲基侧基可以提供空间位阻以降低羟基反应性、降低氢键结合趋势和降低羧基反应性。

在一个实施方案中，所述交联剂包括六亚甲基二异氰酸酯或者亚甲基双-(4-环己基异氰酸酯)。在一个实施方案中，所述交联剂基本上由封端剂和六亚甲基二异氰酸酯构成。在一个实施方案中，所述交联剂基本上由封端剂和亚甲基双-(4-环己基异氰酸酯)构成。

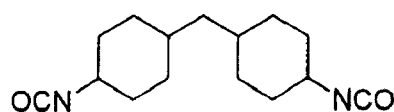
甲苯二异氰酸酯(TDI)可以为室温的液体，并且可作为 2,4-和 2,6-

异构体的混合物商购获得。TDI 具有约 20°C 至约 22°C 的熔点。在一个工业等级中，TDI 作为 80% 的 2,4-TDI/20% 的 2,6-TDI 和 65% 的 2,4-TDI 和 35% 的 2,6-TDI 获得，其中熔点为约 12°C 温度。二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 可以为室温固体。经改性的 MDI 可以通过将部分异氰酸酯基团转变为碳二亚胺基团而制备，其可以与过量的异氰酸酯反应。液体 MDI 可以通过二异氰酸酯与少量二醇反应而制备。

六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) (1,6-二异氰酸酯己烷) 可以为室温下的液体。至少两种类型的聚异氰酸酯可以由 HDI 制备：HDI 缩二脲型和异氰脲酸酯型 HDI。HDI 缩二脲型是 HDI (或者聚合 HDI) 的均聚物，并可以通过用水处理 HDI 获得。HDI 缩二脲可含有低于约 0.7 的 HDI。在第一次制备时，HDI 异氰脲酸酯可以含有低于 0.3% 的 HDI。HDI 及其聚合物可以溶于非极性溶剂，例如二甲苯和甲苯中。HDI 可以通过式 (I) 中所示结构表示：



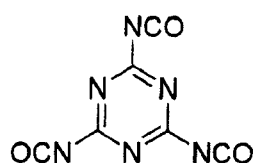
亚甲基双-(4-环己基异氰酸酯) (HMDI) 及其聚合物可以溶于非极性溶剂 (例如二甲苯和甲苯) 中。HMDI 可以用式 (II) 中所示结构表示：



(II)

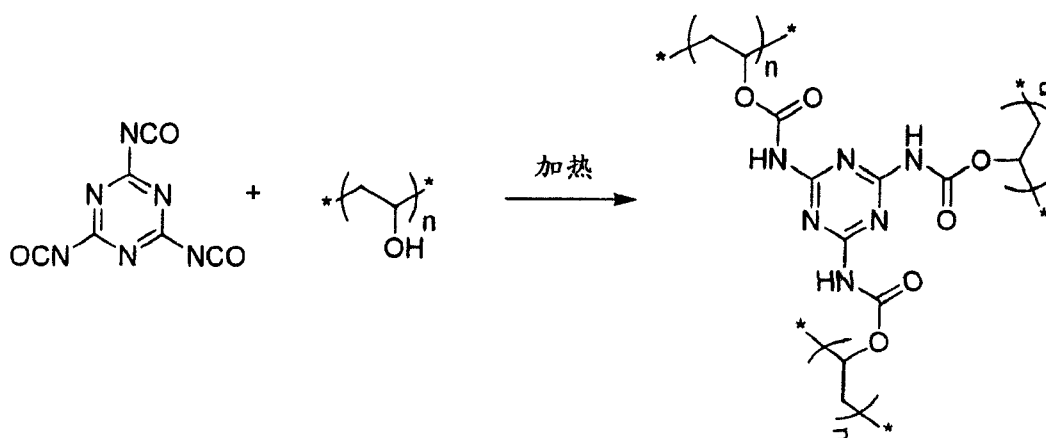
萘二异氰酸酯 (NDI) 和异氰酸甲酯 (MIC) 可以在室温下为固体。多亚甲基多苯基异氰酸酯 (PMPPI) 可以在室温下为液体，和可以包括约 40 重量%至约 60 重量%的 4,4'-MDI，其余为 MDI 的其它异构体 (例如 2,4'和 2') 三聚物和高分子量低聚物。

其它合适的异氰酸酯可以包括具有式 (III) 的材料：



(III)

在解封端后，使用式 (III) 的异氰酸酯材料的多官能醇的聚合或者交联可以表达为：



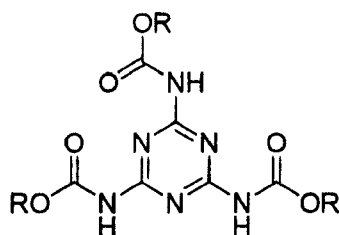
合适的封端异氰酸酯可以是市售可得的，和/或由例如异氰酸酯和封端剂（例如丙二酸酯）的反应而形成。其它合适的封端剂可以包括一种或多种胺，例如二异丙基胺（DIPA）或者叔丁基苄基胺（BEBA）。另外合适的封端剂可以包括 3,5-二甲基吡唑；甲基乙基酮肟；己内酰胺；或者烷基化酚的一种或多种。

一些封端剂可以响应施加的热而解封端。例如，3,5-二甲基吡唑可以在 110°C 下解封端；甲基乙基酮肟可以在 150°C 下解封端；丙二酸酯可以在 90°C 下解封端；己内酰胺可以在 160°C 下解封端；以及烷基化的酚可以在大于约 110°C 下解封端。任选的加速剂（如果存在的话）可以将解封端温度降低到大约室温的程度。

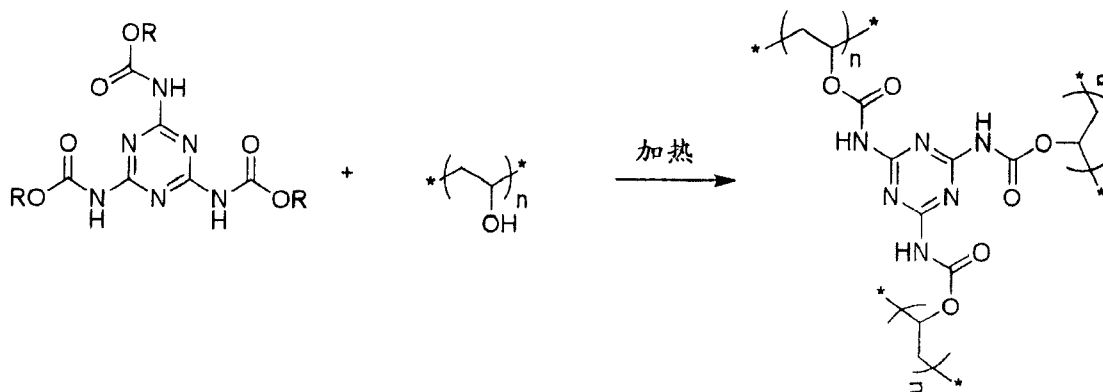
合适的尿烷可以包括尿烷材料或者封端的异氰酸酯的一种或者两种。合适的尿烷的实例可以包括 CYMEL 1158 或者 CYLINK 2000，其可以由 Cytec Engineered Materials Inc. (Anaheim, California) 商购获得。合适的 pH 可以为约 3 至约 6 范围。合适的当量重量可以

为约 250。与低分子量异氰酸酯相比，其毒性相对较低。在 23°C 下的粘度可以为约 10 兆帕 (mPa) 每秒。

在一个实施方案中，所述尿烷可以包括具有式 (IV) 的材料，其中 R 在各种情况下独立地为 C1-C4 烷基 (例如甲基或丁基)，比率为 60/40:



使用式 (IV) 的尿烷材料进行的多官能醇的聚合或者交联可以表达为:



铵盐或者胺 (例如 4-二甲基氨基吡啶) 可以用于加速尿烷交联反应，否则其可能需要在例如约 100°C 至约 110°C 下进行。在一个实施方案中，可以添加约 0.5 重量%的十二烷基苯磺酸以改善水解稳定性和/或硬度。

合适的交联剂用量可以是基于聚合物大于约 1 重量%。在一个实施方案中，基于聚乙烯基亲核聚合物前体的总重量，交联剂的量可以为约 1 重量%至约 5 重量%，从约 5 重量%至约 10%，约 10 重量%至约 15 重量%，从约 15 重量%至约 20 重量%、从约 20 重量%至约 25 重量%、从约 25 重量%至约 30 重量%、从约 30 重量%至约 40 重

量%、从约 40 重量%至约 50 重量%、从约 50 重量%至约 60 重量%、从约 60 重量%至约 75 重量%、或者大于约 75 重量%。

尽管至少一些多官能度应当存在于交联剂中，但单官能交联剂也可能存在。使用单官能交联剂可以有助于调节与微孔膜的亲水涂层相关的性能。

合适地交联的互穿网络可以具有柔软的和非刚性骨架。在一个实施方案中，柔软的互穿网络可以没有或基本上没有环氧的或甘油醚官能度（固化的或单体的）。

在一个实施方案，所述涂料可以沉积在膜上而不堵塞所述膜的孔。所述涂层可以与膜材料相容并可以向膜表面赋予亲水性能。相容意味着涂料材料可以“浸湿”膜的表面。在一个实施方案中，所述涂料可以不含空隙和/或“针孔”以形成连续涂层。在另一实施方案中，所述涂层可以具有不连续部分。

在一个实施方案中，所述涂料形成了平均厚度为约 1 纳米至约 500 纳米、约 500 纳米至约 1 微米、约 1 微米至约 5 微米或者大于约 5 微米的层。所述涂层可以厚度均一，或者在各区域具有不同的厚度。

根据本发明的实施方案制备的膜可以具有一种或者多种预定性质。这些性质可以包括干燥运输的膜的润湿性、湿/干循环能力、极性液体或者溶液的过滤、不含水液体或者溶液的流过、在低 pH 条件下流过和/或持久性、在高 pH 条件下流过和/或持久性、在室温条件下流过和/或持久性、在高温条件下流过和/或持久性、在高压条件下流过和/或持久性、透过预定波长能量、透过声能或者承载催化材料能力中的一种或多种。持久性是指涂料材料以连续方式（例如，大于 1 天或者大于 1 个周期（湿/干、热/冷、高/低 pH 等等）保持功能的能力。

至少一个实施方案的性能可以包括耐受高于约 100°C（例如在高压釜操作中）的温度偏移。在一个实施方案中，所述温度偏移可以为约 100°C 至约 125°C，约 125°C 至约 135°C，或者约 135°C 至约 150°C。任选地，所述温度偏移也可以在比环境压力高的压力下发生。所述温度偏移可以持续大于约 15 分钟的时间。

在一个实施方案中，耐紫外（UV）辐照性可以允许对膜进行杀菌，而不损失性能。应注意的是其中涂料组合物的交联可以通过暴露在辐射源（例如紫外源）而引发或者得以促进的备选实施方案，其中

UV 引发剂可以与 UV 吸收组合物（如果存在的话）竞争。

流体通过膜的流速可以取决于一个或者多个因素。所述因素可以包括所述膜的物理和/或化学性质、流体性质（例如粘度、pH、溶质等）、环境性质（例如温度、压力等），等等的一种或多种。在一个实施方案中，所述膜可透过蒸气而不是流体或液体。合适的蒸气透过率（如果存在的话）可以为小于 $1000 \text{ g/m}^2/\text{天}$ ($\text{g/m}^2/\text{天}$)，约 $1000 \text{ g/m}^2/\text{天}$ 至约 $1500 \text{ g/m}^2/\text{天}$ ，从约 $1500 \text{ g/m}^2/\text{天}$ 至约 $2000 \text{ g/m}^2/\text{天}$ ，或者大于约 $2000 \text{ g/m}^2/\text{天}$ 。在一个实施方案中，所述膜可以对液体或者流体选择性地不可渗透，而保持对蒸气可渗透。

所述膜可以用于过滤水。在一个实施方案中，水可以在室温下在 10 次湿/干循环后于 27 英寸 Hg 压力差下以大于约 1 mL/min-cm 的流速流过膜。在一个实施方案中，水可以在约 100°C 下在 10 次湿/干循环后于 27 英寸 Hg 压力差下以大于约 1 mL/min-cm 的流速流过膜。在一个实施方案中，水可以在室温下在 10 次湿/干循环后于 27 英寸 Hg 压力差下以大于约 10 mL/min-cm 的流速流过膜。在一个实施方案中，水可以在 100°C 下在 10 次湿/干循环后于 27 英寸 Hg 压力差下以大于约 10 mL/min-cm 的流速流过膜。在一个实施方案中，水可以在室温下在 10 次湿/干循环后于 27 英寸 Hg 压力差下以大于约 20 mL/min-cm 的流速流过膜。在一个实施方案中，水可以在 100°C 下在 10 次湿/干循环后于 27 英寸 Hg 压力差下以大于约 20 mL/min-cm 的流速流过膜。在一个实施方案中，水可以在室温下在 20 次湿/干循环后于 27 英寸 Hg 压力差下以大于约 1 mL/min-cm 的流速流过膜。在一个实施方案中，水可以在 100°C 下在 20 次湿/干循环后于 27 英寸 Hg 压力差下以大于约 1 mL/min-cm 的流速流过膜。在一个实施方案中，水可以在室温下在 20 次湿/干循环后于 27 英寸 Hg 压力差下以大于约 10 mL/min-cm 的流速流过膜。在一个实施方案中，水可以在 100°C 下在 20 次湿/干循环后于 27 英寸 Hg 压力差下以大于约 10 mL/min-cm 的流速流过膜。在一个实施方案中，水可以在室温下在 50 次湿/干循环后于 27 英寸 Hg 压力差下以大于约 20 mL/min-cm 的流速流过膜。

根据本发明的实施方案的膜的稳定性可以参考在一次或者多次湿/干循环后通过膜的压降进行测定。也就是说，所述膜可以在多次湿/干循环后可重复地回到大致相同的压降。在一个实施方案中，所述膜可

以回到相对于上一次压降的 10% 范围内。在一个实施方案中，在室温下或者在约 100°C 条件下使用水在每次约 10 次湿/干循环到约 20 次湿/干循环后，膜的可萃取性低于约 0.5 重量%。

在一个实施方案中，所述膜可以是吸收剂，例如水或者体液吸收剂。吸收剂在与流体环境保持平衡时可以含有不显著量的流体流入和流出。然而，吸收剂可以与流动物质相分离的或者已经分离的。流动包括液体或者流体从第一表面流动通过膜并流出第二表面的能力。因此，在一个实施方案中，所述膜可以经操作以使得液体或者流体以预定方向流通通过至少一部分材料。驱动力可以是反渗透或者芯吸，或者可以通过浓度梯度、压力梯度、温度梯度等等的一种或多种来驱动。

所述膜可以具有多个亚层。所述亚层可以彼此相同或者不同。在一个方面，一个或者多个亚层可以包括本发明的一个实施方案，而其它亚层可以提供下述性能，例如加固、选择过滤、柔软性、承载、流量控制等等。

根据本发明的实施方案的膜可以用于例如燃料电池中的质子交换膜 (PEM)。其它合适的应用可包括液体过滤、基于极性的化学分离、电解、电池组、过蒸汽化 (pervaporization)、气体分离、渗析分离、工业电化学 (例如氯碱生产和电化学用途)、超酸催化剂或者用作酶固定中的介质。还有其它合适的应用可以包括医用设备，例如组织生长支架。

实施例

下面的实施例仅用于阐述根据本发明的方法和实施方案，且所有这些不应当被诠释为强加到权利要求上的限制。除非另有说明，所有成分是由那些一般的化学品供应商 (例如 Alpha Aesar, Inc. (Ward Hill, Massachusetts), Spectrum Chemical Mfg. Corp. (Gardena, California), Cytec Engineered Materials Inc. (Anaheim, California), 等等) 商购获得的。

实施例 1 - 制备涂料溶液

在室温下，向 250 毫升的 Erlenmeyer 烧瓶中置入 1 克聚乙烯醇

(PVA) ($M_w = 31000-50000$), 磁性搅拌棒和 49 克水。在约 90°C 下剧烈搅拌所述悬浮液直到得到溶液。将所述 PVA 水溶液冷却到室温。如果需要, 添加过量水以在烧瓶中达到约 50 克的总重量。预备好该溶液以用于处理经异丙醇 (IPA) /水预湿润的 ePTFE 膜。应注意, 向溶液中添加 IPA 可以降低或者免除预湿润膜的需要。可添加的 IPA 的量与所用 PVA 中的水解程度成比例。

实施例 2 - 处理膜

八个初始的膨胀的聚四氟乙烯 (ePTFE) 膜用 IPA/水预湿润并随后用来自实施例 1 的溶液和封端的 1,6-二异氰酸根合己烷溶液处理。将经涂覆的膜加热以使异氰酸酯解封端化, 并交联 PVA 和交联剂。交联在经处理膜上形成了机械互连结的网络。

当与液体水接触时, 经处理的膜样品易于浸湿。评估了初始水流速。在 22°C 下使 4 个样品经受 5 个湿/干循环。在循环后, 所述样品都继续用水从中流过。

在 100°C 下使其它 4 个样品经受湿/干循环。在 1 升/循环下至少 3 次热水湿/干测试循环后, 所述样品继续用水从中流过。观察了各后续流速。在 27 毫升 Hg 压降下流速为 $1\text{mL}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 至 $35\text{mL}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 。

实施例 3 - 制备和测试不同涂料溶液

向 15 个 250 毫升的 Erlenmeyer 烧瓶中的每一个添加: 1 克部分的聚乙烯醇 (PVA)、磁搅拌棒和 49 克室温下的水。所述烧瓶被标记为样品 1-15。在约 90°C 下搅拌后, 各样品中的 PVA 溶于水中。所述溶液经冷却并调节总重量以获得 50 克总重量, 然后在剧烈搅拌下添加 IPA (约为水重量的 70-200 wt%) 和相应量的尿烷 (IV) (参见表格)。

对于各样品的尿烷 (IV) 重量%和 PVA 的分子量 (M_w) 示于表 1 中。基于聚乙烯基亲核聚合物材料的重量, 样品 1-5 采用 2 重量%的交联剂, 样品 6-10 采用 5 重量%的交联剂, 而样品 11-15 采用 10 重量%的交联剂。

表 1: 在样品 1-15 中 PVA 的分子量 (Mw) 和相应的尿烷 (IV) 的重量%

样品 #	Mw ($\times 10^3$)	交联剂
1	9-10	2wt%具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
2	13-23	2wt%具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
3	31-50	2wt%具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
4	85-124	2wt%具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
5	146-186	2wt%具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
6	9-10	5wt%具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
7	13-23	5wt%具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
8	31-50	5wt%具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
9	85-124	5wt%具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
10	146-186	10wt%具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
11	9-10	10wt%具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
12	13-23	10wt%具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
13	31-50	10wt%具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
14	85-124	10wt%具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
15	146-186	10wt%具有式 (IV) 的尿烷对 PVA

将每种溶液施加到相应编号的微孔 ePTFE 膜 (得到总共 15 个样品涂覆的膜) 上, 而没有进行预湿润。15 个未经处理的膜经溶液喷雾, 然后在同一溶液中浸涂以帮助完全流体渗透膜孔。各膜可以被加热到某一温度 (足够的温度为约 110°C) 达约 2 小时的时间以通过交联剂引发 PVA 的交联。在固化温度干燥所述膜。

所述膜均测试了再润湿性、耐 pH 性和被暴露于多组湿/干循环后的流速。在湿/干循环期间和流动测试期间的水温为室温。对于流速测试而言, 通过膜的水体积为每次循环 1 升。结果列于表 2 中。在测试再润湿性和流速后, 所述膜经历从约 1 的 pH 至约 14 的 pH 的 pH 循环达 10 次循环。在 pH 循环之后的额外的湿/干循环之后, 没有出现流速的显著下降。

表 2: 测试结果

10 次湿/干循环后	各膜易于由初始的干燥状态浸湿, 且在 27 英寸 Hg 压力差下水的流速大于约 1mL/min-cm ² 。
20 次湿/干循环后	各膜易于由初始的干燥状态浸湿, 且在 27 英寸 Hg 压力差下水的流速大于约 1mL/min-cm ² 。
30 次湿/干循环后	各膜易于由初始的干燥状态浸湿, 且在 27 英寸 Hg 压力差下水的流速大于约 1mL/min-cm ² 。

实施例 4 - 制备和测试不同涂料溶液

除了下面区别之外, 按照在实施例 3 中所述制备和测试 15 个新的膜。在湿/干循环期间和在流动测试期间水温为沸点 (即 100°C)。实施例 4 中的膜没有配备单个的样品号标记。结果列于表 3 中。

表 3: 测试结果

10 次湿/干循环后	各膜易于由初始的干燥状态浸湿, 且在 27 英寸 Hg 压力差下水的流速大于约 1mL/min-cm ² 。
20 次湿/干循环后	各膜易于由初始的干燥状态浸湿, 且在 27 英寸 Hg 压力差下水的流速大于约 1mL/min-cm ² 。
30 次湿/干循环后	各膜易于由初始的干燥状态浸湿, 且在 27 英寸 Hg 压力差下水的流速大于约 1mL/min-cm ² 。

在测试再润湿性和流速后, 所述 15 个膜经受从约 1 的 pH 至约 14 的 pH 的 pH 循环达 10 个循环。在 pH 循环之后的附加湿/干循环后, 流速没有出现显著下降。

实施例 5 - 制备聚乙烯胺聚合物

通过 Hofmann 降解聚丙烯酰胺以获得聚乙烯胺来制备聚乙烯胺聚合物。

实施例 6 - 制备涂料溶液

在室温下, 向 250 毫升的 Erlenmeyer 烧瓶中置入 1 克聚乙烯胺

($M_w = 30000-50000$), 磁性搅拌棒和 49 克水。在约 90°C 下剧烈搅拌所述悬浮液直到得到溶液。如果需要, 添加过量水以在烧瓶中达到约 50 克的总重量。将聚乙烯胺-水溶液冷却到室温。该溶液已准备好, 以用于处理经异丙醇 (IPA) /水预湿润的 ePTFE 膜。应注意, 向溶液中添加 IPA 可以降低或者免除预湿润膜的需要。

实施例 7 - 处理膜

8 个初始的膨胀的聚四氟乙烯 (ePTFE) 膜经 IPA/水预湿润和随后用来自实施例 6 的溶液和含有封端异氰酸酯交联剂的溶液处理。将经涂覆的膜加热以使异氰酸酯解封端化, 并交联聚乙烯胺和交联剂, 从而在经处理膜上形成了机械互连结的网络。

当与液体水接触时, 所述经处理的膜样品易于被浸湿。评价了初始的水流速。四个样品在 25°C 下经受 5 次湿/干循环。在循环后, 所述样品全部继续让水从中流过。

其它四个样品在 100°C 下经受湿/干循环。在 1 升/循环下至少 3 次热水湿/干测试循环后, 所述样品继续让水从中流过。观察了各后续流速。在 27 毫升 Hg 压降下流速为至少 $1\text{mL}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 。应注意的是, 流速是孔尺寸和涂料溶液中聚合物浓度的函数。

实施例 8 - 制备和测试不同的涂料溶液

向 15 个 250 毫升的 Erlenmeyer 烧瓶中的每一个添加: 1 克部分的聚乙烯胺、磁搅拌棒和 49 克室温下的水。所述烧瓶被标记为样品 16-30。在约 90°C 下搅拌后 (如果需要的话), 各样品中的聚乙烯胺溶于水中。所述溶液经冷却并调节总重量以获得 50 克总重量, 然后在剧烈搅拌下添加 IPA (约为水重量的 70-200 wt%) 和相应量的尿烷 (IV) (参见表格)。

对于各样品的尿烷 (IV) 重量%和 PVA 的分子量 (M_w) 示于表 4 中。基于聚乙烯基亲核聚合物材料的重量, 样品 16-20 采用 2 重量%的交联剂, 样品 21-25 采用 5 重量%的交联剂, 样品 26-30 采用 10 重量%的交联剂。

表 4: 在样品 16-30 中聚乙烯胺的分子量 (M_w) 和相应的尿烷 (IV) 的重量%

样品 #	$M_w (\times 10^3)$	交联剂
16	5	2wt% 具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
17	20	2wt% 具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
18	50	2wt% 具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
19	100	2wt% 具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
20	200	2wt% 具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
21	5	5wt% 具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
22	20	5wt% 具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
23	50	5wt% 具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
24	100	5wt% 具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
25	200	5wt% 具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
26	5	10wt% 具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
27	20	10wt% 具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
28	50	10wt% 具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
29	100	10wt% 具有式 (IV) 的尿烷对 PVA
30	200	10wt% 具有式 (IV) 的尿烷对 PVA

将每种溶液施加到相应编号的微孔 ePTFE 膜 (得到总共 15 个样品涂覆的膜) 上。15 个未经处理的膜经溶液喷雾, 然后在同一溶液中浸涂以帮助完全流体渗透膜孔。各膜可以被加热到某一温度 (足够的温度为约 110°C) 达约 2 小时的时间以通过交联剂引发聚乙烯胺的交联。在固化温度干燥所述膜。

所述膜均测试了再润湿性、耐 pH 性和被暴露于多组湿/干循环后的流速。在湿/干循环期间和流动测试期间的水温为室温。对于流速测试而言, 通过膜的水体积为 1 升。结果列于表 5 中。在测试再润湿性和流速后, 所述膜经历从约 3 的 pH 至约 12 的 pH 的 pH 循环达 10 次循环。在 pH 循环之后的额外的湿/干循环之后, 没有出现流速的显著下降。

表 5: 测试结果

10 次湿/干循环后	各膜易于由初始的干燥状态浸湿, 且在 27 英寸 Hg 压力差下水的流速大于约 1mL/min-cm ² 。
20 次湿/干循环后	各膜易于由初始的干燥状态浸湿, 且在 27 英寸 Hg 压力差下水的流速大于约 1mL/min-cm ² 。
30 次湿/干循环后	各膜易于由初始的干燥状态浸湿, 且在 27 英寸 Hg 压力差下水的流速大于约 1mL/min-cm ² 。

实施例 9 - 制备和测试不同涂料溶液

除了下面区别之外, 按照在实施例 8 中所述制备和测试 15 个新的膜。在湿/干循环期间和在流动测试期间水温为沸点 (即 100°C)。实施例 9 中的膜没有用单个的样品号标记。结果列于表 6 中。

表 6: 测试结果

10 次湿/干循环后	各膜易于由初始的干燥状态浸湿, 且在 27 英寸 Hg 压力差下水的流速大于约 1mL/min-cm ² 。
20 次湿/干循环后	各膜易于由初始的干燥状态浸湿, 且在 27 英寸 Hg 压力差下水的流速大于约 1mL/min-cm ² 。
30 次湿/干循环后	各膜易于由初始的干燥状态浸湿, 且在 27 英寸 Hg 压力差下水的流速大于约 1mL/min-cm ² 。

在测试再润湿性和流速后, 所述 15 个膜经受从约 3 的 pH 至约 12 的 pH 的 pH 循环达 10 个循环。在 pH 循环之后的附加湿/干循环后, 流速没有出现显著下降。

在本文中描述的实施方案是具有对应于权利要求书中引述的本发明元素的元素的组合物、结构、系统和方法的实例。所写作的说明书可以使得那些本领域普通技术人员能够利用和使用具有类似地对应于权利要求书中引述的本发明的元素的备选元素的实施方案。因此, 本发明的范围包括那些与权利要求书中的字面语言没有区别的组合物、结构、系统和方法, 且另外包括与权利要求中字面语言没有实质区别的其它结构、系统和方法。尽管在本文中仅阐述和记载了某些特征和

实施方案，但是相关领域的普通技术人员可以做出许多改进和变化。
所附权利要求书覆盖了所有这些改进和变化。