

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017年6月29日 (29.06.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/107317 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01D 71/78 (2006.01) B01D 71/68 (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
B01D 71/52 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/076029
- (22) 国际申请日: 2016年3月10日 (10.03.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510968406.3 2015年12月22日 (22.12.2015) CN
- (71) 申请人: 贵州省材料产业技术研究院 (GUIZHOU MATERIAL INDUSTRIAL TECHNOLOGY INSTITUTE) [CN/CN]; 中国贵州省贵阳市白云区白云北路新材料产业园 A2-6 号, Guizhou 550014 (CN)。
- (72) 发明人: 秦舒浩 (QIN, Shuhao); 中国贵州省贵阳市白云区白云北路新材料产业园 A2-6 号, Guizhou 550014 (CN)。邵会菊 (SHAO, Huiju); 中国贵州省贵阳市白云区白云北路新材料产业园 A2-6 号, Guizhou 550014 (CN)。韦福建 (WEI, Fujian); 中国贵州省贵阳市白云区白云北路新材料产业园 A2-6 号, Guizhou 550014 (CN)。吴斌 (WU, Bin); 中国贵

州省贵阳市白云区白云北路新材料产业园 A2-6 号, Guizhou 550014 (CN)。罗大军 (LUO, Dajun); 中国贵州省贵阳市白云区白云北路新材料产业园 A2-6 号, Guizhou 550014 (CN)。张凯舟 (ZHANG, Kaizhou); 中国贵州省贵阳市白云区白云北路新材料产业园 A2-6 号, Guizhou 550014 (CN)。张敏敏 (ZHANG, Minmin); 中国贵州省贵阳市白云区白云北路新材料产业园 A2-6 号, Guizhou 550014 (CN)。姚勇 (YAO, Yong); 中国贵州省贵阳市白云区白云北路新材料产业园 A2-6 号, Guizhou 550014 (CN)。杨敬葵 (YANG, Jingkui); 中国贵州省贵阳市白云区白云北路新材料产业园 A2-6 号, Guizhou 550014 (CN)。崔振宇 (CUI, Zhenyu); 中国贵州省贵阳市白云区白云北路新材料产业园 A2-6 号, Guizhou 550014 (CN)。

(74) 代理人: 北京格旭知识产权代理事务所 (普通合伙) (GEXU INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国北京市海淀区马甸东路 19 号 1002 室, Beijing 100088 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR MODIFYING POLYMER SEPARATION MEMBRANE BY MEANS OF ULTRASONIC IN-SITU POLYMERIZATION

(54) 发明名称: 应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法

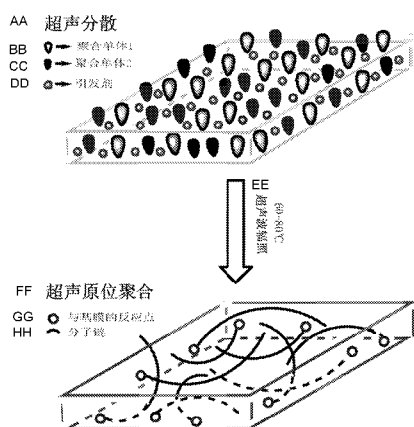


图 1

AA Ultrasonic dispersion
BB Polymerized monomer 1
CC Polymerized monomer 2
DD Initiator
EE Ultrasonic irradiation
FF Ultrasonic in-situ polymerization
GG Point of reaction with a base membrane
HH Molecular chain

(57) Abstract: A method for modifying a polymer membrane by means of ultrasonic in-situ polymerization, and a polymer separation membrane prepared using the method. Nearby polymer macromolecules or micromolecules are cracked to generate free radicals by means of the cavitation effect of ultrasonic waves, thereby initiating monomers to be grafted on the surface of a base membrane and undergo an in-situ polymerization reaction to form a copolymer modified thin layer. The polymerized monomers selected are conventional, easily available, and low in cost. Moreover, the preparation method is simple, the operation process is controllable, and the membrane material obtained by modification has stable and long-lasting hydrophilic performance, and therefore has a good separation effect when applied to water treatment.

(57) 摘要: 一种应用超声原位聚合对聚合物膜进行改性的方法和采用上述方法制备的聚合物分离膜。利用超声波的空化效应使附近的聚合物大分子或小分子裂解产生自由基, 从而引发单体接枝在基膜表面并进行原位聚合反应, 形成共聚物改性薄层。所选用的聚合单体常规易得, 成本低廉, 而且制备方法简便, 操作过程可控, 所改性获得的膜材料的亲水性能稳定、持久, 应用在水处理方面, 具有较好的分离效果。



WO 2017/107317 A1



JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

5

应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法

技术领域

本发明涉及高分子材料技术领域，尤其是一种应用超声原位聚合对聚合物分
10 离膜进行改性的方法。

背景技术

以聚丙烯、聚乙烯、聚偏氟乙烯等聚合物材料制备的膜产品以其原材料价
格低廉，具有良好的耐酸、碱和盐溶液性能以及化学稳定性，较高的机械强度
15 成为应用得最多的膜产品。但是，此类材料制作液体分离膜也存在着一个较大
的缺点，那就是其疏水性较强。在水处理过程应用中，疏水膜由于其表面自由
能抗拒水分子的附着与亲润，导致跨膜压力大，水通量低。同时疏水膜易吸附
有机物及微生物，从而造成污染。因此，亲水改性技术成为制备性能优良的聚
合物中空纤维膜的关键技术。

20 目前发展了多种不同方法可用于聚合物微孔膜的表面改性，主要分为化学
方法和物理方法。化学改性的方法有很多，包括用电晕、紫外、等离子体等辐
照进行简单的处理，把一些亲水基团接枝到基体材料上改善材料的亲水性能。
但是这种改性方法制得的中空纤维膜内部并不是亲水性的，所以效率比较低。
此外，这种方法需要较为苛刻的条件和昂贵的设备、对膜的损伤较大、亲水化
25 效果不好并且持久性差。物理改性方法，如涂覆法，用亲水剂(如醇、表面活
性剂、聚电解质络合物等)处理微孔膜或把微孔膜直接浸渍在聚合物溶液中，
然后蒸发溶剂。

这种技术虽然简单，但由于只是通过物理吸附作用来固定表面改性剂，导
致表面改性剂易流失，亲水性在使用过程中逐渐下降。

30

发明内容

现有技术存在的技术问题是：现有的化学方法改性的高分子材料在中空纤
维膜内部并不是亲水性的而且需要苛刻的条件和昂贵的设备对膜的损伤较大；

5 用物理改性法处理高分子微孔膜是通过物理吸附作用来固定表面活性剂，存在表面改性剂易流失、亲水性在使用过程中逐渐下降的缺陷。

本发明旨在提供一种应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法，它制备过程简单，制得的中空纤维膜具有高效、持久的亲水性效果，应用在水处理方面，具有较好的分离效果，以克服现有技术的不足。

10 本发明为了解决现有技术的问题是通过提供下述技术方案实现聚合物分离膜改性的：即，

一种应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法，其特征在于：包括如下步骤：

1) 将聚合单体及引发剂采用有机溶剂进行溶解，配制成均一的溶液；

15 2) 将聚合物分离膜放入步骤 1) 得到的溶液中浸泡 24 小时，然后进行超声处理，以加速聚合单体及引发剂在膜材料中的扩散、吸附，使它们充分吸附在膜表面及膜孔内；

3) 将吸附了聚合单体及引发剂的聚合物分离膜从溶液中取出后，立即放入有机溶剂中，并利用超声波的空化效应使聚合物大分子或小分子产生自由基，
20 从而使聚合单体接枝在含有活性点的基膜表面，并同时进行原位聚合反应，形成共聚物改性层；

4) 将原位聚合反应后的聚合物分离膜取出，用乙醇反复冲洗，以除去残留的低聚物和过量的引发剂，即获得成品。

其中，优选地，所述的应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法，
25 其特征在于：所述的聚合物分离膜为聚丙烯、聚乙烯、聚砜、聚醚砜或聚偏氟乙烯为材料的平板或中空纤维膜。

其中，优选地，所述的聚合单体为苯乙烯、马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸或甲基丙烯酸甲酯中的一种或两种的任意比例组合。

其中，优选地，所述的有机溶剂为乙醇、丙酮或甲苯。

30 其中，优选地，所述的引发剂为过氧化苯甲酰。

其中，优选地，引发剂为聚合单体总质量的 0.1-0.5%。

另外，本发明还提供一种应用超声原位聚合对聚合物膜进行改性的方法，其特征在于：包括如下步骤：

- 5 1) 将聚合单体及引发剂采用第一有机溶剂进行溶解, 配制成均一的溶液;
 2) 将聚合物膜放入步骤 1) 得到的溶液中浸泡 24 小时以上, 然后进行超声处理, 以使聚合单体及引发剂在膜材料中扩散、吸附在膜表面及膜孔内;
 3) 将吸附了聚合单体及引发剂的聚合物膜从溶液中取出后, 立即放入第一有机溶剂中, 并利用超声波的空化效应使聚合单体接枝在含有活性点的基膜表面和/或膜孔内, 并同时
10 进行原位聚合反应, 形成共聚物改性层;
 4) 将原位聚合反应后的聚合物分离膜取出, 用第二有机溶剂冲洗, 获得聚合物膜改性成品。

其中, 优选地, 所述的聚合物膜为聚丙烯、聚乙烯、聚砜、聚醚砜或聚偏氟乙烯为材料的平板或中空纤维膜。

- 15 其中, 优选地, 所述的聚合单体为苯乙烯、马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸或丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯中的一种或两种的任意比例组合。

其中, 优选地, 所述的第一有机溶剂和所述的第二有机溶剂各自独立得为乙醇、丙酮或甲苯。

其中, 优选地, 所述的引发剂为过氧化苯甲酰。

- 20 其中, 优选地, 引发剂为聚合单体的质量的 0.1-0.5%, 更优选为 0.1-0.3%。

其中, 优选地, 聚合单体总质量相对于聚合物膜的质量比例为 1-6%。

其中, 优选地, 其中步骤 (2) 中, 温度为常温至 50℃; 优选地, 超声波的频率为 40KHZ; 更优选地, 超声波功率为 100-500W; 更优选地, 超声波强度为 600-2000W/m²; 更优选地, 超声时间为 1-3h。

- 25 其中, 优选地, 其中步骤 (3) 中, 温度为 60℃至 80℃; 优选地, 超声波的频率为 60KHZ; 更优选地, 超声波功率为 100-700W; 更优选地, 超声波强度为 600-5000W/m²; 更优选地, 超声时间为 1-6h。

其中, 优选地, 步骤 (1) 中, 聚合单体总质量和第一有机溶剂体积的比例为 0.05-0.12g/mL, 0.06-0.08g/mL。

- 30 由于采用了上述技术方案, 与现有技术相比, 本发明利用超声波的空化效应使附近的聚合物大分子或小分子裂解产生自由基, 从而引发单体接枝在基膜表面和或膜孔内并进行原位聚合反应, 形成共聚物改性薄层。本发明所选用的聚合单体常规易得, 成本低廉, 而且制备方法简便, 操作过程可控, 所改性获得

- 5 的膜材料其孔隙率为 62-89%，纯水通量达到 256 L/m²h 以上，改性之后与改性之前相比纯水通量提高了 50%以上，甚至能够提高到 160%，因此，亲水性能稳定、持久，应用在水处理方面，具有较好的分离效果。

附图说明

- 10 附图 1 为本发明的超声原位聚合方法示意图。

具体实施方式

- 本发明提供一种聚合物膜优选聚合物分离膜改性的方法，在一种优选的实施方式中，本发明提供一种应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法，
15 该方法包括如下步骤：

1) 将聚合单体及引发剂采用有机溶剂进行溶解，配制成均一的溶液；

2) 将聚合物分离膜放入步骤 1) 得到的溶液中浸泡 24 小时，然后进行超声处理，以加速聚合单体及引发剂在膜材料中的扩散、吸附，使它们充分吸附在膜表面及膜孔内；

- 20 3) 将吸附了聚合单体及引发剂的聚合物分离膜从溶液中取出后，立即放入有机溶剂中，并进行超声处理，利用超声波的空化效应使聚合物大分子或小分子产生自由基，从而使聚合单体接枝在含有活性点的基膜表面和膜孔内表面，并同时进行原位聚合反应，形成共聚物改性层；

- 4) 将原位聚合反应后的聚合物分离膜取出，用乙醇反复冲洗，以除去残留
25 的低聚物和过量的引发剂，即获得成品。

所述的聚合物分离膜为聚丙烯、聚乙烯、聚砜、聚醚砜或聚偏氟乙烯为材料的平板或中空纤维膜。

所述的聚合单体为苯乙烯、马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸或丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯中的一种或两种的任意比例组合。

- 30 所述的溶剂为乙醇、丙酮或甲苯。

所述的引发剂为过氧化苯甲酰。

优选地，在本发明中，所用的聚合物分离膜或聚合物膜为多孔膜；

另外，还优选地，在本发明中，引发剂为聚合单体的质量的 0.1-0.5%，优

5 选为 0.1-0.3%。

还优选地，聚合单体相对于聚合物分离膜的质量比例为 1-6%。

还优选地，步骤 2) 中所述的超声波的频率为 30KHZ-50KHZ，更优选为 40KHZ，超声波的功率为 100-500W，超声强度为 600-2000W/m²，液体温度为常温至 50℃，处理的时间为 1-3 小时。

10 还优选地，步骤 3) 中所述的超声波的频率为 30KHZ-70KHZ，更优选为 60KHZ，超声波的功率为 100-700W，超声强度为 600-5000W/m²，在超声下进行原位聚合反应的温度为 60-80℃，时间为 1-6 小时。其中步骤 (1) 中，聚合单体总质量和第一有机溶剂体积的比例为：0.05-0.12 g/ml，优选为 0.06-0.08g/mL。

15 通过本发明的超声原位聚合方法可以提供一种提高聚合物膜亲水性，提高亲水通量，从而提供一种用于水处理的分离效果优异的聚合物分离膜。

下面通过具体实施例来详细说明本发明的方法。

其中，下面实施例中所用到的超声仪型号为 SCQ-9200C，生产厂家为无锡雷士超声波有限公司；其中，对中空纤维膜孔隙率测试所用方法为通过称量膜
20 在干、湿状态下的重量求孔隙率，以 ε 表示。

$$\varepsilon = \frac{(W_1 - W_2) / d_{H_2O}}{V} \times 100\%$$

ε : 孔隙率； W_1 : 湿膜重，g； W_2 : 干膜重，g； d_{H_2O} : 水的密度，g/cm³； V : 膜的表观体积，cm³。

25 纯水通量测定方法：在操作压力 0.1MPa、常温下、用常规仪器测试单位时间、单位膜面积的纯水透过量。

另外，下面所有实施例中在步骤 2) 中，所用超声波的频率为 40KHZ；步骤 3) 中，所用超声波的频率为 60KHZ。步骤 2) 和步骤 3) 中所用超声波的输出功率均为 500W，其中，步骤 2) 中超声强度为 1000W/m²，步骤 3) 中超声
30 强度为 2000W/m²。再者，下面所有实施例中，所用聚合单体总量相对于聚合物膜的质量比例为 5%。

实施例 1：应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法，包括如下

5 步骤:

1) 将 9.8g 马来酸酐、10.4g 苯乙烯、0.05g 过氧化二苯甲酰溶解在 300ml 丙酮中, 配制成均一的溶液;

2) 将孔径为 0.1 -0.2 μm 聚丙烯中空纤维膜放入步骤 1) 得到的溶液中浸泡 24 小时, 然后在常温下进行超声处理 1 小时, 以加速聚合单体及引发剂在膜材
10 料中的扩散、吸附, 使它们充分吸附在膜表面及膜孔内;

3) 将吸附了聚合单体及引发剂的聚丙烯中空纤维膜从溶液中取出后, 立即放入 200ml 乙醇中, 在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下超声处理 5 小时, 从而使聚合单体接枝在含有活性点的基膜表面和内孔表面, 并同时进行原位聚合反应, 形成共聚物改性层;

4) 将原位聚合反应后的聚合物分离膜取出, 用乙醇反复冲洗, 以除去残留
15 的低聚物和过量的引发剂, 即获得成品。

将上述步骤制得的中空纤维膜进行测试, 孔隙率为 65%; 0.1MPa 下, 其纯水通量由未改性时的 140L/ $\text{m}^2\cdot\text{h}$ 升高到 256L/ $\text{m}^2\cdot\text{h}$ 。

本发明的实施例 2: 应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法, 包括如下步骤:

20 1) 将 9.8g 马来酸酐、10.4g 苯乙烯、0.05g 过氧化二苯甲酰溶解在 300ml 乙醇中, 配制成均一的溶液;

2) 将孔径为 0.1 -0.2 μm 聚丙烯中空纤维膜放入步骤 1) 得到的溶液中浸泡 24 小时, 然后在常温下进行超声处理 1 小时, 以加速聚合单体及引发剂在膜材料中的扩散、吸附, 使它们充分吸附在膜表面及膜孔内;

25 3) 将吸附了聚合单体及引发剂的聚丙烯中空纤维膜从溶液中取出后, 立即放入 200ml 乙醇中, 在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下超声处理 5 小时, 从而使聚合单体接枝在含有活性点的基膜表面和内孔表面, 并同时进行原位聚合反应, 形成共聚物改性层;

4) 将原位聚合反应后的聚合物分离膜取出, 用乙醇反复冲洗, 以除去残留
的低聚物和过量的引发剂, 即获得成品。

30 将上述步骤制得的中空纤维膜进行测试, 孔隙率为 67%; 0.1MPa 下, 其纯水通量由未改性时的 140L/ $\text{m}^2\cdot\text{h}$ 升高到 263L/ $\text{m}^2\cdot\text{h}$ 。

本发明的实施例 3: 应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法, 包括如下步骤:

5 1) 将 14.7g 马来酸酐、10.4g 苯乙烯、0.05g 过氧化二苯甲酰溶解在 300ml 乙醇中，配制成均一的溶液；

2) 将孔径为 0.1 -0.2 μm 聚丙烯中空纤维膜放入步骤 1) 得到的溶液中浸泡 24 小时，然后在 50 $^{\circ}\text{C}$ 进行超声处理 1 小时，以加速聚合单体及引发剂在膜材料中的扩散、吸附，使它们充分吸附在膜表面及膜孔内；

10 3) 将吸附了聚合单体及引发剂的聚丙烯中空纤维膜从溶液中取出后，立即放入 200ml 乙醇中，在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下超声处理 1 小时，从而使聚合单体接枝在含有活性点的基膜表面和内孔表面，并同时进行原位聚合反应，形成共聚物改性层；

4) 将原位聚合反应后的聚合物分离膜取出，用乙醇反复冲洗，以除去残留的低聚物和过量的引发剂，即获得成品。

15 将上述步骤制得的中空纤维膜进行测试，孔隙率为 64%；0.1MPa 下，其纯水通量由未改性时的 140L/ $\text{m}^2\cdot\text{h}$ 升高到 355L/ $\text{m}^2\cdot\text{h}$ 。

本发明的实施例 4：应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法，包括如下步骤：

20 1) 将 14.7g 马来酸酐、10.4g 苯乙烯、0.05g 过氧化二苯甲酰溶解在 300ml 乙醇中，配制成均一的溶液；

2) 将孔径为 0.1 -0.2 μm 聚丙烯中空纤维膜放入步骤 1) 得到的溶液中浸泡 24 小时，然后在常温下进行超声处理 2 小时，以加速聚合单体及引发剂在膜材料中的扩散、吸附，使它们充分吸附在膜表面及膜孔内；

25 3) 将吸附了聚合单体及引发剂的聚丙烯中空纤维膜从溶液中取出后，立即放入 200ml 乙醇中，在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下超声处理 6 小时，从而使聚合单体接枝在含有活性点的基膜表面和内孔表面，并同时进行原位聚合反应，形成共聚物改性层；

4) 将原位聚合反应后的聚合物分离膜取出，用乙醇反复冲洗，以除去残留的低聚物和过量的引发剂，即获得成品。

30 将上述步骤制得的中空纤维膜进行测试，孔隙率为 64%；0.1MPa 下，其纯水通量由未改性时的 140L/ $\text{m}^2\cdot\text{h}$ 升高到 363L/ $\text{m}^2\cdot\text{h}$ 。

本发明的实施例 5：应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法，包括如下步骤：

1) 将 9.8g 马来酸酐、10.4g 苯乙烯、0.05g 过氧化二苯甲酰溶解在 300ml

5 乙醇中，配制成均一的溶液；

2) 将聚砜中空纤维膜放入步骤 1) 得到的溶液中浸泡 24 小时，然后在常温下进行超声处理 2 小时，以加速聚合单体及引发剂在膜材料中的扩散、吸附，使它们充分吸附在膜表面及膜孔内；

3) 将吸附了聚合单体及引发剂的聚砜中空纤维膜从溶液中取出后，立即放
10 入 200ml 乙醇中，在 70℃ 下超声处理 6 小时，从而使聚合单体接枝在含有活性点的基膜表面和内孔表面，并同时进行原位聚合反应，形成共聚物改性层；

4) 将原位聚合反应后的聚合物分离膜取出，用乙醇反复冲洗，以除去残留的低聚物和过量的引发剂，即获得成品。

将上述步骤制得的中空纤维膜进行测试，孔隙率为 72%；0.1MPa 下，其纯
15 水通量由未改性时的 210L/m²·h 升高到 354L/m²·h。

本发明的实施例 6：应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法，包括如下步骤：

1) 将 14.7g 马来酸酐、10.4g 苯乙烯、0.05g 过氧化二苯甲酰溶解在 300ml 乙醇中，配制成均一的溶液；

2) 将聚砜中空纤维膜放入步骤 1) 得到的溶液中浸泡 24 小时，然后在 40
20 ℃ 下进行超声处理 2 小时，以加速聚合单体及引发剂在膜材料中的扩散、吸附，使它们充分吸附在膜表面及膜孔内；

3) 将吸附了聚合单体及引发剂的聚砜中空纤维膜从溶液中取出后，立即放
25 入 200ml 乙醇中，在 80℃ 下超声处理 3 小时，从而使聚合单体接枝在含有活性点的基膜表面和内孔表面，并同时进行原位聚合反应，形成共聚物改性层；

4) 将原位聚合反应后的聚合物分离膜取出，用乙醇反复冲洗，以除去残留的低聚物和过量的引发剂，即获得成品。

将上述步骤制得的中空纤维膜进行测试，孔隙率为 71%；0.1MPa 下，其纯
水通量由未改性时的 210L/m²·h 升高到 406L/m²·h。

30 本发明的实施例 7：应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法，包括如下步骤：

1) 将 14.7g 马来酸酐、10.4g 苯乙烯、0.05g 过氧化二苯甲酰溶解在 300ml 乙醇中，配制成均一的溶液；

5 2) 将聚醚砜中空纤维膜放入步骤 1) 得到的溶液中浸泡 24 小时, 然后在常温下进行超声处理 2 小时, 以加速聚合单体及引发剂在膜材料中的扩散、吸附, 使它们充分吸附在膜表面及膜孔内;

 3) 将吸附了聚合单体及引发剂的聚醚砜中空纤维膜从溶液中取出后, 立即放入 200ml 乙醇中, 在 70℃ 下超声处理 6 小时, 从而使聚合单体接枝在含有活
10 性点的基膜表面和内孔表面, 并同时进行原位聚合反应, 形成共聚物改性层;

 4) 将原位聚合反应后的聚合物分离膜取出, 用乙醇反复冲洗, 以除去残留的低聚物和过量的引发剂, 即获得成品。

 将上述步骤制得的中空纤维膜进行测试, 孔隙率为 89%; 0.1MPa 下, 其纯水通量由未改性时的 183L/m²·h 升高到 372L/m²·h。

15 本发明的实施例 8: 应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法, 包括如下步骤:

 1) 将 14.7g 马来酸酐、10.4g 苯乙烯、0.05g 过氧化二苯甲酰溶解在 300ml 乙醇中, 配制成均一的溶液;

 2) 将聚偏氟乙烯中空纤维膜放入步骤 1) 得到的溶液中浸泡 24 小时, 然
20 后在常温下进行超声处理 2 小时, 以加速聚合单体及引发剂在膜材料中的扩散、吸附, 使它们充分吸附在膜表面及膜孔内;

 3) 将吸附了聚合单体及引发剂的聚偏氟乙烯中空纤维膜从溶液中取出后, 立即放入 200ml 乙醇中, 在 70℃ 下超声处理 6 小时, 从而使聚合单体接枝在含有活性点的基膜表面和内孔表面, 并同时进行原位聚合反应, 形成共聚物改
25 性层;

 4) 将原位聚合反应后的聚合物分离膜取出, 用乙醇反复冲洗, 以除去残留的低聚物和过量的引发剂, 即获得成品。

 将上述步骤制得的中空纤维膜进行测试, 孔隙率为 62%; 0.1MPa 下, 其纯水通量由未改性时的 230L/m²·h 升高到 451L/m²·h。

30 本发明的实施例 9: 应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法, 包括如下步骤:

 1) 将 19.6g 马来酸酐、10.4g 苯乙烯、0.05g 过氧化二苯甲酰溶解在 300ml 乙醇中, 配制成均一的溶液;

5 2) 将孔径为 0.1 -0.2 μm 聚丙烯中空纤维膜放入步骤 1) 得到的溶液中浸泡 24 小时, 然后在常温下进行超声处理 2 小时, 以加速聚合单体及引发剂在膜材料中的扩散、吸附, 使它们充分吸附在膜表面及膜孔内;

 3) 将吸附了聚合单体及引发剂的聚丙烯中空纤维膜从溶液中取出后, 立即放入 200ml 乙醇中, 在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下超声处理 6 小时, 从而使聚合单体接枝在含有活
10 性点的基膜表面, 并同时进行原位聚合反应, 形成共聚物改性层;

 4) 将原位聚合反应后的聚合物分离膜取出, 用乙醇反复冲洗, 以除去残留的低聚物和过量的引发剂, 即获得成品。

将上述步骤制得的中空纤维膜进行测试, 孔隙率为 63%; 0.1MPa 下, 其纯水通量由未改性时的 140L/ $\text{m}^2\cdot\text{h}$ 升高到 358L/ $\text{m}^2\cdot\text{h}$ 。

15 需要理解的是, 本发明并不局限于上述特定实施方式, 本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变形或修改, 这并不影响本发明的实质内容。

 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明, 不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出若干简单推演或替换,
20 都应当视为属于本发明的保护范围。

权利要求书

1. 一种应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法，其特征在于：
包括如下步骤：

1) 将聚合单体及引发剂采用有机溶剂进行溶解，配制成均一的溶液；

10 2) 将聚合物分离膜放入步骤 1) 得到的溶液中浸泡 24 小时，然后进行超声处理，以加速聚合单体及引发剂在膜材料中的扩散、吸附，使它们充分吸附在膜表面及膜孔内；

3) 将吸附了聚合单体及引发剂的聚合物分离膜从溶液中取出后，立即放入有机溶剂中，并利用超声波的空化效应使聚合物大分子或小分子产生自由基，
15 从而使聚合单体接枝在含有活性点的基膜表面，并同时进行原位聚合反应，形成共聚物改性层；

4) 将原位聚合反应后的聚合物分离膜取出，用乙醇反复冲洗，以除去残留的低聚物和过量的引发剂，即获得成品。

2. 根据权利要求 1 所述的应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法，其特征在于：所述的聚合物分离膜为聚丙烯、聚乙烯、聚砜、聚醚砜或聚偏氟乙烯为材料的平板或中空纤维膜。

3. 根据权利要求 1 所述的应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法，其特征在于：所述的聚合单体为苯乙烯、马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸或甲基丙烯酸甲酯中的一种或两种的任意比例组合。

25 4. 根据权利要求 1 所述的应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法，其特征在于：所述的有机溶剂为乙醇、丙酮或甲苯。

5. 根据权利要求 1 所述的应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法，其特征在于：所述的引发剂为过氧化苯甲酰。

6. 根据权利要求 1、3 或 5 所述的应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行
30 改性的方法，其特征在于：引发剂为聚合单体的质量的 0.1-0.5%。

7. 一种应用超声原位聚合对聚合物膜进行改性的方法，其特征在于：包括如下步骤：

1) 将聚合单体及引发剂采用第一有机溶剂进行溶解，配制成均一的溶液；

5 2) 将聚合物膜放入步骤 1) 得到的溶液中浸泡 24 小时以上, 然后进行超声处理, 以使聚合单体及引发剂在膜材料中扩散、吸附在膜表面和/或膜孔内;

 3) 将吸附了聚合单体及引发剂的聚合物膜从溶液中取出后, 立即放入第一有机溶剂中, 并利用超声波的空化效应使聚合单体接枝在含有活性点的膜表面和/或膜孔内, 并同时进行原位聚合反应, 形成共聚物改性层;

10 4) 将原位聚合反应后的聚合物分离膜取出, 用第二有机溶剂冲洗, 获得聚合物膜改性成品。

 8. 根据权利要求 7 所述的一种应用超声原位聚合对聚合物膜进行改性的方法, 其特征在于: 所述的聚合物膜为聚丙烯、聚乙烯、聚砜、聚醚砜或聚偏氟乙烯为材料的平板或中空纤维膜。

15 9. 根据权利要求 7 所述的应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法, 其特征在于: 所述的聚合单体为苯乙烯、马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸或丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯中的一种或两种的任意比例组合。

 10. 根据权利要求 7 所述的应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法, 其特征在于: 所述的第一有机溶剂和所述的第二有机溶剂各自独立得为
20 乙醇、丙酮或甲苯。

 11. 根据权利要求 7 所述的应用超声原位聚合对聚合物分离膜进行改性的方法, 其特征在于: 所述的引发剂为过氧化苯甲酰。

 12. 根据权利要求 7-11 中任一项所述的应用超声原位聚合对聚合物膜进行改性的方法, 其特征在于: 引发剂为聚合单体的质量的 0.1-0.5%, 优选为
25 0.1-0.3%。

 13. 根据权利要求 7-12 中任一项所述的应用超声原位聚合对聚合物膜进行改性的方法, 其特征在于: 聚合单体总质量相对于聚合物膜的质量比例为 1-6%。

 14. 根据权利要求 7-13 中任一项所述的应用超声原位聚合对聚合物膜进行改性的方法, 其特征在于: 其中步骤 (2) 中, 温度为常温至 50°C; 优选地,
30 超声波的频率为 30KHZ-50KHZ; 更优选地, 超声波功率为 100-500W; 更优选地, 超声波强度为 600-2000W/m²; 更优选地, 超声时间为 1-3h。

 15. 根据权利要求 7-14 中任一项所述的应用超声原位聚合对聚合物膜进行改性的方法, 其特征在于: 其中步骤 (3) 中, 温度为 60°C 至 80°C; 优选地,

5 超声波的频率为 30KHZ-70KHZ; 更优选地, 超声波功率为 100-700W; 更优选地, 超声波强度为 $600-5000\text{W/m}^2$; 更优选地, 超声时间为 1-6h。

16. 根据权利要求 7-15 中任一项所述的应用超声原位聚合对聚合物膜进行改性的方法, 其特征在于: 其中步骤 (1) 中, 聚合单体总质量和第一有机溶剂体积的比例为: 0.05-0.12 g/ml, 优选为 0.06-0.08g/ml。

10 17. 一种聚合物分离膜, 通过权利要求 1-16 任一项所述的方法改性得到, 其特征在于, 其孔隙率为 62-89%; 纯水通量为 $256\text{L/m}^2\text{h}$ 以上。

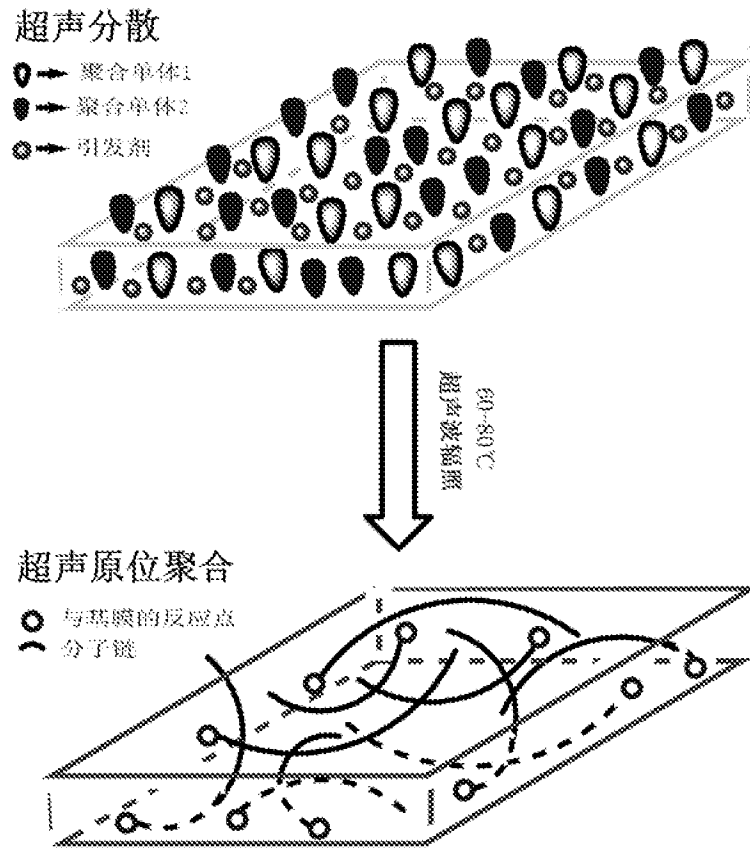


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/076029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 71/78 (2006.01) i; B01D 71/26 (2006.01) i; B01D 71/52 (2006.01) i; B01D 71/68 (2006.01) i; B01D 67/00 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D 67/00; B01D 69/-; B01D 71/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNKI; CNABS; CNTXT: membrane; polymerization; modify; graft+; ultrasonic; supersonic; supersound; ultrasound; initiat+; trigger; cavitate; adsorb; adsorption; activa+; monomer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102247771 A (NANJING FORESTRY UNIVERSITY), 23 November 2011 (23.11.2011), the whole document	1-17
A	US 7638053 B2 (GEN ELECTRIC et al.), 29 December 2009 (29.12.2009), the whole document	1-17
A	CN 103831027 A (DONGHUA UNIVERSITY), 04 June 2014 (04.06.2014), claim 1, and abstract	1-17
A	CN 102698608 A (OCEAN UNIVERSITY OF CHINA), 03 October 2012 (03.10.2012), the whole document	1-17
A	CN 103599705 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 26 February 2014 (26.02.2014), the whole document	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
09 September 2016 (09.09.2016)

Date of mailing of the international search report
27 September 2016 (27.09.2016)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
LI, Bo
Telephone No.: (86-10) **010-62084840**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/076029

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102247771 A	23 November 2011	None	
US 7638053 B2	29 December 2009	US 2006289352 A1	28 December 2006
CN 103831027 A	04 June 2014	None	
CN 102698608 A	03 October 2012	CN 102698608 B	01 January 2014
CN 103599705 A	26 February 2014	CN 103599705 B	09 March 2016

<p>A. 主题的分类</p> <p>B01D 71/78(2006.01)i; B01D 71/26(2006.01)i; B01D 71/52(2006.01)i; B01D 71/68(2006.01)i; B01D 67/00(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>B01D67/00; B01D69/-; B01D71/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>WPI; EPODOC; CNKI; CNABS; CNTXT; 超声; 膜; 聚合; 接枝; 改性; 空化; 吸附; 引发剂; 活化; 单体; graft+; ultrasonic; supersonic; supersound; ultrasound; initiat+; trigger; cavitate; adsorb; adsorption; activa+; monomer;</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 102247771 A (南京林业大学) 2011年 11月 23日 (2011 - 11 - 23) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 7638053 B2 (GEN ELECTRIC等) 2009年 12月 29日 (2009 - 12 - 29) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103831027 A (东华大学) 2014年 6月 4日 (2014 - 06 - 04) 权利要求1, 说明书摘要</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102698608 A (中国海洋大学) 2012年 10月 3日 (2012 - 10 - 03) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103599705 A (北京工业大学) 2014年 2月 26日 (2014 - 02 - 26) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 102247771 A (南京林业大学) 2011年 11月 23日 (2011 - 11 - 23) 全文	1-17	A	US 7638053 B2 (GEN ELECTRIC等) 2009年 12月 29日 (2009 - 12 - 29) 全文	1-17	A	CN 103831027 A (东华大学) 2014年 6月 4日 (2014 - 06 - 04) 权利要求1, 说明书摘要	1-17	A	CN 102698608 A (中国海洋大学) 2012年 10月 3日 (2012 - 10 - 03) 全文	1-17	A	CN 103599705 A (北京工业大学) 2014年 2月 26日 (2014 - 02 - 26) 全文	1-17
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
A	CN 102247771 A (南京林业大学) 2011年 11月 23日 (2011 - 11 - 23) 全文	1-17																		
A	US 7638053 B2 (GEN ELECTRIC等) 2009年 12月 29日 (2009 - 12 - 29) 全文	1-17																		
A	CN 103831027 A (东华大学) 2014年 6月 4日 (2014 - 06 - 04) 权利要求1, 说明书摘要	1-17																		
A	CN 102698608 A (中国海洋大学) 2012年 10月 3日 (2012 - 10 - 03) 全文	1-17																		
A	CN 103599705 A (北京工业大学) 2014年 2月 26日 (2014 - 02 - 26) 全文	1-17																		
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2016年 9月 9日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2016年 9月 27日</p>																			
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>	<p>授权官员</p> <p>李波</p> <p>电话号码 (86-10)010-62084840</p>																			

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/076029

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102247771	A	2011年 11月 23日	无			
US	7638053	B2	2009年 12月 29日	US	2006289352	A1	2006年 12月 28日
CN	103831027	A	2014年 6月 4日	无			
CN	102698608	A	2012年 10月 3日	CN	102698608	B	2014年 1月 1日
CN	103599705	A	2014年 2月 26日	CN	103599705	B	2016年 3月 9日