

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 71/36 (2006.01)

B01D 71/82 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710068263.6

[45] 授权公告日 2009年6月10日

[11] 授权公告号 CN 100496683C

[22] 申请日 2007.4.28

[21] 申请号 200710068263.6

[73] 专利权人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市浙大路 38 号

[72] 发明人 徐又一 奚振宇 杜春慧 朱宝库

[56] 参考文献

US5130024A 1992.7.14

WO2006102490A2 2006.9.28

JP2001-844A 2001.1.9

CN1704152A 2005.12.7

含氟聚合物乳液的合成、性能与应用. 耿兵. 济南大学硕士学位论文. 2003

审查员 武立民

[74] 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公司
代理人 张法高

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

两亲性含氟共聚物对聚四氟乙烯多孔膜的表面改性方法

[57] 摘要

本发明公开了一种两亲性含氟共聚物对聚四氟乙烯多孔膜的表面改性方法。该含氟共聚物由含氟(甲基)丙烯酸酯类单体 A 和(甲基)丙烯酸酯类单体 B 聚合得到。其制备和改性聚四氟乙烯多孔膜的方法是: 首先将含氟(甲基)丙烯酸酯类单体 A 和(甲基)丙烯酸酯类单体 B 聚合得到两亲性含氟无规或者两嵌段或者三嵌段共聚物。然后将共聚物通过涂覆的方式与聚四氟乙烯多孔膜复合, 以制备亲水改性聚四氟乙烯多孔膜, 聚四氟乙烯多孔膜通过单向或者双向拉伸得到。本发明所制备的亲水改性聚四氟乙烯多孔膜, 不仅具有耐老化、耐化学腐蚀和适用温度范围宽等特点, 而且亲水性好、水通量大, 本方法可适用于平板状、管状或中空纤维状聚四氟乙烯多孔膜的表面改性。

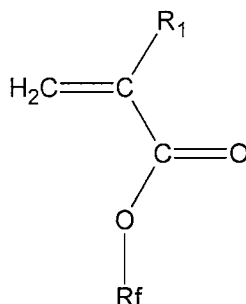
1. 一种两亲性含氟共聚物对聚四氟乙烯多孔膜的表面改性方法，其特征在于，含氟甲基丙烯酸酯类单体 A 和甲基丙烯酸酯类单体 B 通过自由基聚合聚合得到两亲性含氟无规共聚物，两亲性含氟无规共聚物溶液涂覆到聚四氟乙烯多孔膜表面进行亲水改性，具体步骤如下：

1) 将含氟甲基丙烯酸酯类单体 A 和甲基丙烯酸酯类单体 B 用 5% 的 NaOH 洗涤 2-4 次，然后用去离子水洗涤至 pH 值为 7，再加入氢化钙保存 20-40 小时，N,N'-二甲基甲酰胺加入氢化钙保存 24~48 小时，上述试剂减压蒸馏保存；

2) 将纯化后的含氟甲基丙烯酸酯类单体 A 和甲基丙烯酸酯类单体 B 按照 2:1-1:2 的比例溶解在等体积极性溶剂 N,N'-二甲基甲酰胺中，加入单体总量 1/600~1/200 的过氧化二苯甲酰，回流 4-6 小时，在石油醚中沉淀，过滤并洗涤，25-60°C 真空干燥处理 24-48 小时，得到两亲性含氟无规共聚物，

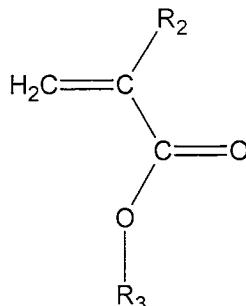
3) 将两亲性含氟无规共聚物溶解在溶剂中，在聚四氟乙烯多孔膜的一面或者两面涂覆两亲性含氟共聚物溶液，涂覆温度为 25~60°C，涂覆时间为 5 秒~1 小时，烘箱内 80~120°C 干燥或真空烘箱内 40~60°C 干燥。

2. 根据权利要求 1 所述的一种两亲性含氟共聚物对聚四氟乙烯多孔膜的表面改性方法，其特征在于所述的含氟甲基丙烯酸酯类单体 A 为甲基丙烯酸多氟或全氟烷基酯，A 具有如下通式表示的结构：



其中，R₁ 结构为：-CH₃；R_f 结构为多氟或全氟烷基，含碳数为 2~10，

甲基丙烯酸酯类单体 B 为甲基丙烯酸烷基酯，B 具有如下通式表示的结构：



其中，R₂ 结构为：-H，-CH₃；R₃ 结构为：-(CH₂)₃CH₃，-C(CH₃)₃，-(OCH₂CH₂)_nOCH₃。

3. 根据权利要求2所述的一种两亲性含氟共聚物对聚四氟乙烯多孔膜的表面改性方法,其特征在于所述的含氟甲基丙烯酸酯类单体A为甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸三氟乙酯或甲基丙烯酸-2-全氟壬氧基乙酯。

4. 根据权利要求1所述的一种两亲性含氟共聚物对聚四氟乙烯多孔膜的表面改性方法,其特征在于所述的溶剂为水、醇或四氢呋喃。

5. 根据权利要求1所述的一种两亲性含氟共聚物对聚四氟乙烯多孔膜的表面改性方法,其特征在于,所述的聚四氟乙烯多孔膜为单向拉伸或者双向拉伸的平板均质膜、复合膜、管式膜或中空纤维膜。

6. 一种两亲性含氟共聚物对聚四氟乙烯多孔膜的表面改性方法,其特征在于,含氟甲基丙烯酸酯类单体A或含氟丙烯酸酯类单体A和甲基丙烯酸酯类单体B或丙烯酸酯类单体B通过活性自由基聚合得到两亲性含氟嵌段共聚物,两亲性含氟嵌段共聚物溶液涂覆到聚四氟乙烯多孔膜表面进行亲水改性,具体步骤如下:

1)将含氟甲基丙烯酸酯类单体A或含氟丙烯酸酯类单体A或者甲基丙烯酸酯类单体B或丙烯酸酯类单体B,在氮气或氩气气氛下溶解于N,N'-二甲基甲酰胺中,溶液浓度为25~75%,加入 α -卤代羰基化合物、 α -卤代苯基化合物或二卤代苯基化合物,CuX(X=Cl,Br)和联二吡啶,三者比例为1:1:3,用液氮冷冻,抽真空除氧,解冻,重复2-4次,移入油浴内搅拌4~48小时,油浴温度为45~90°C;

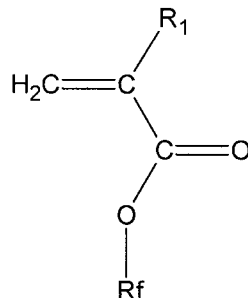
2)将步骤1)产物沉淀于过量无水甲醇或者无水乙醇中,经多次溶解—沉淀后真空干燥,稀释,用层析柱过滤,沉淀过滤,25~40°C真空干燥至恒重;

3)将步骤2)产物和甲基丙烯酸酯类单体B或丙烯酸酯类单体B或者含氟甲基丙烯酸酯类单体A或含氟丙烯酸酯类单体A在氮气或氩气气氛下溶解于N,N'-二甲基甲酰胺中,溶液浓度为25~75%,加入CuX(X=Cl,Br)和联二吡啶,二者比例为1:3,用液氮冷冻,抽真空除氧,解冻,重复2-4次,移入油浴内搅拌4~48小时,油浴温度为45~90°C;

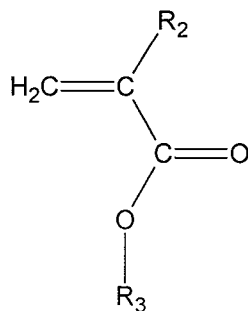
4)将步骤3)产物沉淀于过量无水甲醇或者无水乙醇中,沉淀过滤,25~40°C真空干燥至恒重,得到含氟嵌段共聚物,当R₃结构为-(CH₂)₃CH₃或者-C(CH₃)₃时,得到含氟嵌段共聚物再经过水解得到两亲性含氟嵌段共聚物;

5)将两亲性含氟嵌段共聚物溶解在溶剂中,在聚四氟乙烯多孔膜的一面或者两面涂覆两亲性含氟共聚物溶液,涂覆温度为25~60°C,涂覆时间为5秒~1小时,空气中晾干、烘箱内80~120°C干燥或真空烘箱内40~60°C干燥。

7. 根据权利要求6所述的一种两亲性含氟共聚物对聚四氟乙烯多孔膜的表面改性方法, 其特征在于所述的含氟甲基丙烯酸酯类单体 A 为甲基丙烯酸多氟或全氟烷基酯, A 具有如下通式表示的结构:



其中, R_1 结构为: $-\text{CH}_3$; R_f 结构为多氟或全氟烷基, 含碳数为 2~10, 甲基丙烯酸酯类单体 B 为甲基丙烯酸烷基酯, B 具有如下通式表示的结构:



其中, R_2 结构为: $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$; R_3 结构为: $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ 。

8. 根据权利要求7所述的一种两亲性含氟共聚物对聚四氟乙烯多孔膜的表面改性方法, 其特征在于所述的含氟甲基丙烯酸酯类单体 A 为甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸三氟乙酯或甲基丙烯酸-2-全氟壬氧基乙酯。

9. 根据权利要求6所述的一种两亲性含氟共聚物对聚四氟乙烯多孔膜的表面改性方法, 其特征在于所述的溶剂为水、醇或四氢呋喃。

10. 根据权利要求6所述的一种两亲性含氟共聚物对聚四氟乙烯多孔膜的表面改性方法, 其特征在于, 所述的聚四氟乙烯多孔膜为单向拉伸或者双向拉伸的平板均质膜、复合膜、管式膜或中空纤维膜。

两亲性含氟共聚物对聚四氟乙烯多孔膜的表面改性方法

技术领域

本发明涉及的技术领域是含氟膜材料的改性，特别涉及一种两亲性含氟共聚物对聚四氟乙烯多孔膜的表面改性方法。

背景技术

高分子微孔膜的孔径大小一般处于 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 的范围，具有截留气体或液体流体中的胶体粒子或微粒的能力。从上世纪50年代开发应用以来，已在化工、制药、半导体、环保食品、饮料、酒等工业得到广泛的应用，现仍以8%的速度增加。从生产微孔膜的高分子材料而言，国内外已有CA、CA-CTA、CA-CN、PA、PAN、PES、PS、PVDF和PE、PP等多种聚合物。除了PE、PP是通过拉伸方法制得微孔膜以外，其他大部分均由高分子材料和一定的溶剂、添加剂组成的铸膜液，通过相转化法制得，以上这些高分子材料的共同不足点在于不耐溶剂和酸、碱，耐热和老化性不够等。随着科学技术的发展，对多孔膜的材料和性能等方面提出了更新的要求。高分子材料中综合性能最突出的聚四氟乙烯(聚四氟乙烯)，它具有优良的高低温性能($-200\sim 260^{\circ}\text{C}$)，突出的化学稳定性，耐化学腐蚀和老化，低表面能以及良好的介电性能和强疏水性，是在一些苛刻条件下分离微粒子的理想膜材料。因此聚四氟乙烯多孔膜能广泛应用于医药行业的除尘、除菌，空气净化，膜蒸馏，化工生产中的产品纯化和物料回收，以及防水、透气纺织品和水处理等各行业。

聚四氟乙烯材料的强疏水性使其在膜蒸馏、膜吸收以及气体净化等膜分离过程占据独特的优势，但是疏水性的微孔膜在处理水相分离体系时会产生两个问题：一是表面能低，流体透过膜的传质驱动力高，能耗大，水通量低；二是极易吸附有机物、蛋白质等造成膜污染，导致通量下降，膜寿命缩短。因此通过亲水化改性，降低能耗、增强膜抗污染能力、延长膜使用寿命十分必要。目前用于聚四氟乙烯多孔膜表面改性的方法是从聚四氟乙烯塑料表面改性的方法中发展而来，有化学腐蚀法，电子辐照法，等离子体法，表面涂覆法等。化学腐蚀法和电子辐照法对聚四氟乙烯膜本体破坏较大，而且化学腐蚀所用试剂通常毒性很强，如专利CN1633450A和CN1845363A中所用到的氢化物、硝酸、硫酸、高氯酸等。等离子体法一般需要和接枝法联合适用，等离子体法对设备要求高，而且改性效果稳定性差。另外由于碳-氟键键能很大(485.7KJ/mol)，聚四氟乙烯具有很强的化学稳定性，难以通过常规的化学改性法对其进行改性。

因此研究适合于聚四氟乙烯多孔膜表面改性的技术具有重要的理论和实践意义。表面涂覆改性只改变膜表面的亲水性，不改变膜材料本体的结构和性质，并且涂覆设备简单，成本低，易于大规模工业生产。在现有的涂覆改性技术中，由于通常使用的是与聚四氟乙烯表面作用较差的亲水性化合物，在使用过程中容易脱落，影响其使用寿命。在本发明中，我们通过自由基聚合和活性自由基聚合合成了两亲性含氟共聚物，由于两亲性含氟共聚物中的含氟部分有强的疏水作用，与聚四氟乙烯的强疏水表面结合良好，而共聚物中含亲水的羧酸或者聚氧乙烯基团的链段会迁移到涂层不与聚四氟乙烯接触的一侧，使得改性后的聚四氟乙烯多孔膜表面具有强的亲水性。因而在处理含水体系过程中，改性聚四氟乙烯多孔膜的水通量会远大于未改性的聚四氟乙烯膜。本发明通过含氟两亲无规或者嵌段共聚物对聚四氟乙烯多孔膜进行表面改性，不改变膜材料本体的结构和性质，使聚四氟乙烯多孔膜表面具有一定厚度的亲水层，显著地改善了聚四氟乙烯多孔膜的亲水性，降低了水通过膜孔的阻力，同时涂覆的方法工艺设备简单，具有良好的工业化前景。

发明内容

本发明的目的是提供一种两亲性含氟共聚物对聚四氟乙烯多孔膜的表面改性方法。

一种两亲性含氟共聚物对聚四氟乙烯多孔膜的表面改性方法：含氟甲基丙烯酸酯类单体 A 和甲基丙烯酸酯类单体 B 通过自由基聚合聚合得到两亲性含氟无规共聚物，两亲性含氟无规共聚物溶液涂覆到聚四氟乙烯多孔膜表面进行亲水改性，具体步骤如下：

1)将含氟甲基丙烯酸酯类单体 A 和甲基丙烯酸酯类单体 B 用 5%的 NaOH 洗涤 2-4 次，然后用去离子水洗涤至 pH 值为 7，再加入氢化钙保存 20-40 小时，N,N'-二甲基甲酰胺加入氢化钙保存 24~48 小时，上述试剂减压蒸馏保存；

2)将纯化后的含氟甲基丙烯酸酯类单体 A 和甲基丙烯酸酯类单体 B 按照 2:1-1:2 的比例溶解在等体积极性溶剂 N,N'-二甲基甲酰胺中，加入过氧化二苯甲酰，回流 4-6 小时，在石油醚中沉淀，过滤并洗涤，25-60℃真空干燥处理 24-48 小时，得到两亲性含氟无规共聚物。

3) 将两亲性含氟无规共聚物溶解在溶剂中，在聚四氟乙烯多孔膜的一面或者两面表面涂覆两亲性含氟共聚物溶液，涂覆温度为 25~60℃，涂覆时间为 5 秒~1 小时，空气中晾干、烘箱内 80~120℃干燥或者真空烘箱内 40~60℃干燥。

另一种两亲性含氟共聚物对聚四氟乙烯多孔膜的表面改性方法：含氟甲基

丙烯酸酯类单体 A 或含氟丙烯酸酯类单体 A 和甲基丙烯酸酯类单体 B 或丙烯酸酯类单体 B 通过活性自由基聚合得到两亲性含氟嵌段共聚物，两亲性含氟嵌段共聚物溶液涂覆到聚四氟乙烯多孔膜表面进行亲水改性，具体步骤如下：

1) 将含氟甲基丙烯酸酯类单体 A 或含氟丙烯酸酯类单体 A 或者甲基丙烯酸酯类单体 B 或丙烯酸酯类单体 B，在氮气或氩气气氛下溶解于 N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为 25~75%，加入 α -卤代羰基化合物、 α -卤代苯基化合物或二卤代苯基化合物，CuX(X=Cl,Br)和联二吡啶，三者比例为 1: 1: 3，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复 2-4 次，移入油浴内搅拌 4~48 小时，油浴温度为 45~90℃；

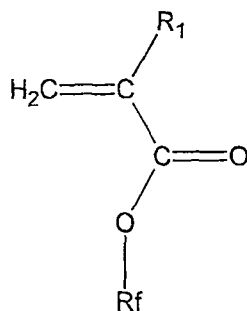
2) 将步骤 1) 产物沉淀于过量无水甲醇或者无水乙醇中，经多次溶解—沉淀后真空干燥，稀释，用层析柱过滤，沉淀过滤，25~40℃真空干燥至衡重；

3) 将步骤 2) 产物和甲基丙烯酸酯类单体 B 或丙烯酸酯类单体 B 或者含氟甲基丙烯酸酯类单体 A 或含氟丙烯酸酯类单体 A 在氮气或氩气气氛下溶解于 N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为 25~75%，加入 CuX(X=Cl,Br)和联二吡啶，二者比例为 1: 3，CuX(X=Cl,Br)为单体的 1/200~1/300，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复 2-4 次，移入油浴内搅拌 4~48 小时，油浴温度为 45~90℃，

4) 将步骤 3) 产物沉淀于过量无水甲醇或者无水乙醇中，沉淀过滤，25~40℃真空干燥至衡重；得到含氟嵌段共聚物

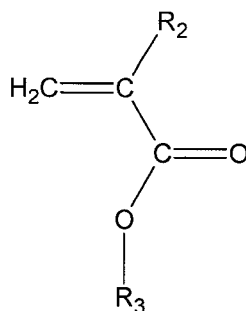
5) 将两亲性含氟无规共聚物溶解在溶剂中，在聚四氟乙烯多孔膜的一面或者两面表面涂覆两亲性含氟共聚物溶液，涂覆温度为 25~60℃，涂覆时间为 5 秒~1 小时，空气中晾干、烘箱内 80~120℃干燥或者真空烘箱内 40~60℃干燥。

所述的含氟甲基丙烯酸酯类单体 A 为甲基丙烯酸多氟或全氟烷基酯，A 具有如下通式表示的结构：



其中，R₁ 结构为：-CH₃；R_f 结构为多氟或全氟烷基，含碳数为 2~10。

甲基丙烯酸酯类单体 B 为甲基丙烯酸烷基酯，B 具有如下通式表示的结构：



其中, R_2 结构为: $-H$, $-CH_3$; R_3 结构为: $-(CH_2)_3CH_3$, $-C(CH_3)_3$, $-(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ 。

所述的含氟甲基丙烯酸酯类单体 A 为甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸三氟乙酯或甲基丙烯酸-2-全氟壬氧基乙酯。所述的溶剂为水, 或者醇, 或者四氢呋喃。

所述的聚四氟乙烯多孔膜为单向拉伸或者双向拉伸的平板均质膜、复合膜、管式膜或中空纤维膜。

本发明的表面涂覆改性只改变膜表面的亲水性, 不改变膜材料本体的结构和性质, 并且涂覆设备简单, 成本低, 易于大规模工业生产。在现有的涂覆改性技术中, 由于通常使用的是与聚四氟乙烯表面作用较差的亲水性化合物, 而涂覆含氟两亲共聚物则能避免这一问题。含氟两亲共聚物中的含氟部分有强的疏水作用, 通过自组装能与聚四氟乙烯的强疏水表面结合良好, 在组装过程中共聚物中含亲水的羧酸或者聚氧乙烯基团的链段会迁移到涂层不与聚四氟乙烯接触的一侧, 使得改性聚四氟乙烯多孔膜表面具有强的亲水性。因而在处理水基体系过程中, 改性聚四氟乙烯多孔膜的通量会远大于未改性的聚四氟乙烯膜, 同时膜的抗污染性能也能得到提高。该改性聚四氟乙烯多孔膜可用于强酸、强碱的过滤, 水基体系的过滤和分离, 具有很好的应用前景。

附图说明

- 图 1 (a) 是涂覆前聚四氟乙烯单向拉伸平板膜表面 SEM 照片;
- 图 1 (b) 是涂覆后聚四氟乙烯单向拉伸平板膜表面 SEM 照片;
- 图 2 (a) 是涂覆前聚四氟乙烯双向拉伸平板膜表面 SEM 照片;
- 图 2 (b) 是涂覆后聚四氟乙烯双向拉伸平板膜表面 SEM 照片;
- 图 3 是墨水经过截留后的粒径分布图。

具体实施方式

本发明通过合成两亲性无规、二嵌段或者三嵌段含氟共聚物, 两亲共聚物的含氟链段具有强的疏水作用, 与聚四氟乙烯多孔膜表面紧密结合, 含羧酸或

者聚氧乙烯基团的链段则具有良好的亲水性，通过涂覆含氟两亲共聚物在聚四氟乙烯多孔膜表面可以明显改善膜表面的亲水性，提高抗污染性。经过改性的聚四氟乙烯多孔膜可以克服原聚四氟乙烯疏水膜的水通过阻力大，分离过程能耗高，易被污染等问题。本发明所改性的聚四氟乙烯多孔膜，不仅具有良好的热稳定性和化学稳定性，而且具有亲水的表面，高水通量和较好的抗污染性能，可以广泛应用于强酸、强碱的过滤，水基体系的过滤和分离。

本发明通过将两亲性含氟共聚物涂覆在一定孔径和孔隙率的聚四氟乙烯多孔膜上，涂覆层具有一定厚度，得到亲水改性聚四氟乙烯多孔膜，该亲水改性膜具有耐高温/低温、耐热、化学稳定、通量大、抗污染性能高等优点。通过对含氟共聚物分子量，多孔膜孔隙率和厚度测定，以及改性前后多孔膜通量的测定，表征改性聚四氟乙烯多孔膜的性能。

本发明中，两亲含氟共聚物分子量测定的方法为：

含氟共聚物分子量测定：配制 0.3~0.5% 的四氢呋喃(THF)溶液，用凝胶色谱法测定，凝胶色谱仪为 Waters 515，色谱柱为 Ultrahydrogel,1000,500,120 串联，柱温 35℃，流动相 THF。

本发明中聚四氟乙烯多孔膜膜结构与通量的测定方法分别为：

膜厚度测定：主要测定膜的厚度，采用螺旋测微器测定，选取 5 个测定点求平均值。

膜的孔隙率的测定：采用压汞仪 (AutoPore9500, 美国) 测定。

水通量的测量是采用实验室自制的死端过滤水通量测定装置，即先在 0.15MPa 预压 30min，然后在 0.1MPa 测量其纯水的渗透通量。

截留粒径测量采用 90Plus 粒径分析仪。

本发明中聚四氟乙烯多孔膜的表面亲水性的测定方法为：

聚四氟乙烯多孔膜的表面接触角用表面分析仪(Dataphysics OCA20,德国)测定。

下面将结合下文的实施例对本发明做更详细的描述，但所述实施例不构成对本发明的限制。

实施例 1

1. 将甲基丙烯酸六氟丁酯和甲基丙烯酸氧乙基酯用 5% 的 NaOH 洗涤 3 次，然后用去离子水洗涤至 pH 值为 7，再加入氢化钙保存 24 小时，N,N'-二甲基甲酰胺加入氢化钙保存 24 小时，上述试剂减压蒸馏保存；

2. 将纯化后的甲基丙烯酸六氟丁酯 1mol 和甲基丙烯酸氧乙基酯 0.5mol

溶解在在等体积极性溶剂 N,N'-二甲基甲酰胺中，加入单体总量 1/600 的过氧化二苯甲酰，回流 6 小时，在石油醚中沉淀。过滤并洗涤后真空干燥处理。

3. 将上述步骤中纯化的甲基丙烯酸六氟丁酯和甲基丙烯酸氧乙基酯无规共聚物溶解在水中。

4. 将上述步骤中制备的溶液涂覆在 20×10cm 的单向拉伸聚四氟乙烯平板多孔膜上下表面上，涂覆温度为 60℃，涂覆时间为 5 秒，40℃真空干燥。

如此获得的改性聚四氟乙烯多孔膜的性能示于表 1 中。

实施例 2

1. 将甲基丙烯酸六氟丁酯在氩气气氛下溶解于 N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为 25%，并加入 α -溴代丙酸乙酯，溴化亚铜和联二吡啶，三者比例为 1: 1: 3，溴化亚铜为单体的 1/200，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复 2 次，移入 45℃油浴内搅拌 48 小时；

2. 将步骤 1 产物沉淀于过量无水乙醇中，经多次溶解—沉淀后真空干燥，稀释，用层析柱过滤，沉淀过滤，25℃真空干燥至衡重；

3. 将步骤 2 产物和甲基丙烯酸氧乙基酯氩气气氛下溶解于 N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为 25%，加入溴化亚铜和联二吡啶，二者比例为 1: 3，溴化亚铜为单体的 1/300，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复 4 次，移入油浴内搅拌 4 小时，油浴温度为 90℃，

4. 将步骤 3 产物沉淀于过量无水甲醇或者无水乙醇中，沉淀过滤，25℃真空干燥至衡重；得到含氟嵌段共聚物

5. 将两亲性含氟无规共聚物溶解在水中，在双向拉伸聚四氟乙烯多孔膜的一面涂覆两亲性含氟共聚物溶液，涂覆温度为 25℃，涂覆时间为 1 小时，并干燥除去溶剂，空气中晾干。

如此获得的改性聚四氟乙烯多孔膜的性能示于表 1 中。

实施例 3

1. 将甲基丙烯酸氧乙基酯在氩气气氛下溶解于 N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为 75%，加入 α -溴代丙酸乙酯，氯化亚铜和联二吡啶，三者比例为 1: 1: 3，氯化亚铜为单体的 1/200，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复 2 次，移入油浴内搅拌 4 小时，油浴温度为 90℃；

2. 将步骤 1 产物沉淀于过量无水甲醇中，经多次溶解—沉淀后真空干燥，稀释，用层析柱过滤，沉淀过滤，25℃真空干燥至衡重；

3. 将步骤 2 产物和甲基丙烯酸六氟丁酯在氩气气氛下溶解于 N,N'-二甲基

甲酰胺中，溶液浓度为 75%，加入氯化亚铜和联二吡啶，二者比例为 1: 3，氯化亚铜为单体的 1/300，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复 2 次，移入油浴内搅拌 48 小时，油浴温度为 45℃，

4. 将步骤 3 产物沉淀于过量无水甲醇中，沉淀过滤，40℃真空干燥至衡重；得到含氟嵌段共聚物

5. 将两亲性含氟无规共聚物溶解在乙醇中，在单向拉伸聚四氟乙烯多孔膜的两面涂覆两亲性含氟共聚物溶液，涂覆温度为 60℃，涂覆时间为 5 秒，烘箱内 80℃干燥。

如此获得的改性聚四氟乙烯多孔膜的性能示于表 1 中。

实施例 4

1. 将甲基丙烯酸六氟丁酯氩气气氛下溶解于 N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为 50%，加入 α -溴代丙酸乙酯，溴化亚铜和联二吡啶，三者比例为 1: 1: 3，溴化亚铜为单体的 1/250，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复 3 次，移入油浴内搅拌 12 小时，油浴温度为 60℃；

2. 将步骤 1 产物沉淀于过量无水甲醇或者无水乙醇中，经多次溶解—沉淀后真空干燥，稀释，用层析柱过滤，沉淀过滤，40℃真空干燥至衡重；

3. 将步骤 2 产物和丙烯酸特丁酯在氮气或氩气气氛下溶解于 N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为 50%，加入溴化亚铜和联二吡啶，二者比例为 1: 3，溴化亚铜为单体的 1/200，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复 4 次，移入油浴内搅拌 15 小时，油浴温度为 65℃，

4. 将步骤 3 产物沉淀于过量无水乙醇中，沉淀过滤，35℃真空干燥至衡重；得到含氟嵌段共聚物

5. 将两亲性含氟无规共聚物溶解在四氢呋喃中，在双向拉伸聚四氟乙烯多孔膜的两面涂覆两亲性含氟共聚物溶液，涂覆温度为 50℃，涂覆时间为 30 分钟，烘箱内 120℃干燥。

如此获得的改性聚四氟乙烯多孔膜的性能示于表 1 中。

实施例 5

1. 丙烯酸六氟丁酯在氩气气氛下溶解于 N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为 60%，加入 α -溴代乙基苯，溴化亚铜和联二吡啶，三者比例为 1: 1: 3，溴化亚铜为单体的 1/250，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复 4 次，移入油浴内搅拌 24 小时，油浴温度为 60℃；

2. 将步骤 1 产物沉淀于过量无水甲醇中，经多次溶解—沉淀后真空干燥，

稀释，用层析柱过滤，沉淀过滤，40℃真空干燥至衡重；

3. 将步骤2产物和甲基丙烯酸特丁酯在氩气气氛下溶解于N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为60%，加入溴化亚铜和联二吡啶，二者比例为1:3，溴化亚铜为单体的1/200，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复3次，移入油浴内搅拌36，油浴温度为50℃；

4. 将步骤3产物沉淀于过量无水乙醇中，沉淀过滤，40℃真空干燥至衡重，得到含氟嵌段共聚物，再经过水解得到两亲性含氟嵌段共聚物；

5. 将两亲性含氟嵌段共聚物溶解在四氢呋喃中，在单向拉伸聚四氟乙烯多孔膜的一面涂覆两亲性含氟共聚物溶液，涂覆温度为60℃，涂覆时间为5秒，真空烘箱内40℃干燥。

如此获得的改性聚四氟乙烯多孔膜的性能示于表1中。

实施例6

1. 将甲基丙烯酸-2-全氟壬氧基乙酯在氩气气氛下溶解于N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为50%，加入 α -溴代丙酸乙酯，溴化亚铜和联二吡啶，三者比例为1:1:3，溴化亚铜为单体的1/300，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复3次，移入油浴内搅拌8小时，油浴温度为80℃；

2. 将步骤1产物沉淀于过量无水甲醇中，经多次溶解—沉淀后真空干燥，稀释，用层析柱过滤，沉淀过滤，40℃真空干燥至衡重；

3. 将步骤2产物和丙烯酸丁酯在氩气气氛下溶解于N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为50%，加入溴化亚铜和联二吡啶，二者比例为1:3，溴化亚铜为单体的1/300，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复3次，移入油浴内搅拌10小时，油浴温度为80℃；

4. 将步骤3产物沉淀于过量无水乙醇中，沉淀过滤，40℃真空干燥至衡重；得到含氟嵌段共聚物，再经过水解得到两亲性含氟嵌段共聚物；

5. 将两亲性含氟嵌段共聚物溶解在四氢呋喃中，在双向拉伸聚四氟乙烯多孔膜的两面涂覆两亲性含氟共聚物溶液，涂覆温度为60℃，涂覆时间为1分钟，真空烘箱内60℃干燥。

如此获得的改性聚四氟乙烯多孔膜的性能示于表1中。

实施例7

1. 将甲基丙烯酸三氟乙酯和甲基丙烯酸氧乙基酯用5%的NaOH洗涤3次，然后用去离子水洗涤至pH值为7，再加入氢化钙保存48小时，N,N'-二甲基甲酰胺加入氢化钙保存48小时，上述试剂减压蒸馏保存；

2. 将纯化后的甲基丙烯酸三氟乙酯 0.5mol 和甲基丙烯酸氧乙基酯 1.0mol 溶解在在等体积极性溶剂 N,N'-二甲基甲酰胺中, 加入单体总量 1/200 的过氧化二苯甲酰, 回流 4 小时, 在石油醚中沉淀。过滤并洗涤后真空干燥处理。

3. 将上述步骤中纯化的甲基丙烯酸三氟丁酯和甲基丙烯酸氧乙基酯无规共聚物溶解在乙醇中。

4. 将上述步骤中制备的溶液涂覆在 20×10cm 的单向拉伸聚四氟乙烯平板多孔膜上表面上, 涂覆温度为 25℃, 涂覆时间为 1 小时, 60℃真空干燥。

如此获得的改性聚四氟乙烯多孔膜的性能示于表 1 中。

实施例 8

1. 将甲基丙烯酸六氟丁酯和甲基丙烯酸氧乙基酯用 5%的 NaOH 洗涤 3 次, 然后用去离子水洗涤至 pH 值为 7, 再加入氢化钙保存 24 小时, N,N'-二甲基甲酰胺加入氢化钙保存 24 小时, 上述试剂减压蒸馏保存;

2. 将纯化后的甲基丙烯酸六氟丁酯 1mol 和甲基丙烯酸氧乙基酯 0.5mol 溶解在在等体积极性溶剂 N,N'-二甲基甲酰胺中, 加入单体总量 1/300 的过氧化二苯甲酰, 回流 6 小时, 在石油醚中沉淀。过滤并洗涤后真空干燥处理。

3. 将上述步骤中纯化的甲基丙烯酸六氟丁酯和甲基丙烯酸氧乙基酯无规共聚物溶解在水中。

4. 将上述步骤中制备的溶液涂覆在 20×10cm 的单向拉伸聚四氟乙烯平板多孔膜上下表面上, 涂覆温度为 60℃, 涂覆时间为 5 秒, 80℃烘箱内干燥。

如此获得的改性聚四氟乙烯多孔膜的性能示于表 1 中。

实施例 9

1. 将甲基丙烯酸三氟乙酯和甲基丙烯酸氧乙基酯用 5%的 NaOH 洗涤 3 次, 然后用去离子水洗涤至 pH 值为 7, 再加入氢化钙保存 48 小时, N,N'-二甲基甲酰胺加入氢化钙保存 48 小时, 上述试剂减压蒸馏保存;

2. 将纯化后的甲基丙烯酸三氟乙酯 0.5mol 和甲基丙烯酸氧乙基酯 1.0mol 溶解在在等体积极性溶剂 N,N'-二甲基甲酰胺中, 加入单体总量 1/300 的过氧化二苯甲酰, 回流 4 小时, 在石油醚中沉淀。过滤并洗涤后真空干燥处理。

3. 将上述步骤中纯化的甲基丙烯酸三氟丁酯和甲基丙烯酸氧乙基酯无规共聚物溶解在四氢呋喃中。

4. 将上述步骤中制备的溶液涂覆在 20×10cm 的单向拉伸聚四氟乙烯平板多孔膜上表面上, 涂覆温度为 25℃, 涂覆时间为 1 小时, 120℃烘箱内干燥。

如此获得的改性聚四氟乙烯多孔膜的性能示于表 1 中。

表 1 含氟两亲无规/二嵌段共聚物改性聚四氟乙烯多孔膜的性能

	膜厚 (μm)	孔隙率 (%)	含氟共聚物分子量 ($M_n/\times 10^3$)	改性前接触角 ($^\circ$)	改性后接触角 ($^\circ$)	水通量 ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)
实施例 1	50	60.7	11.3	122.3	59.7	810
实施例 2	20	89.3	9.5	144.4	77.5	2730
实施例 3	50	64.2	15.5	122.0	51.3	1260
实施例 4	20	85.7	10.2	144.4	83.6	2400
实施例 5	50	62.6	17.6	122.9	50.2	1330
实施例 6	20	88.1	20.2	144.4	81.0	2250
实施例 7	50	61.2	13.7	122.1	57.3	1150
实施例 8	50	64.8	12.4	123.0	54.7	1220
实施例 9	50	62.9	12.1	122.5	55.6	1180

实施例 10

1. 将甲基丙烯酸六氟丁酯在氩气气氛下溶解于 N,N' -二甲基甲酰胺中, 溶液浓度为 50%, 加入对二溴甲基苯, 溴化亚铜和联二吡啶, 三者比例为 1: 1: 3, 溴化亚铜为单体的 1/200~1/300, 用液氮冷冻, 抽真空除氧, 解冻, 重复 2-4 次, 移入油浴内搅拌 4~48 小时, 油浴温度为 45~90 $^\circ\text{C}$;

2. 将步骤 1 产物沉淀于过量无水甲醇或者无水乙醇中, 经多次溶解-沉淀后真空干燥, 稀释, 用层析柱过滤, 沉淀过滤, 25~40 $^\circ\text{C}$ 真空干燥至衡重;

3. 将步骤 2 产物和甲基丙烯酸氧乙烯基酯在氩气气氛下溶解于 N,N' -二甲

基甲酰胺中，溶液浓度为 50%，加入溴化亚铜和联二吡啶，二者比例为 1: 3，溴化亚铜为单体的 1/300，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复 3 次，移入油浴内搅拌 20 小时，油浴温度为 85℃；

4. 将步骤 3 产物沉淀于过量无水甲醇中，过滤，40℃真空干燥至衡重；得到两亲性含氟三嵌段共聚物

5. 将两亲性含氟嵌段共聚物溶解在四氢呋喃中，在单向拉伸聚四氟乙烯多孔膜的两面涂覆两亲性含氟共聚物溶液，涂覆温度为 50℃，涂覆时间为 30 分钟，真空烘箱内 60℃干燥。

如此获得的改性聚四氟乙烯多孔膜的性能示于表 2 中。

实施例 11

1. 将甲基丙烯酸六氟丁酯在氩气气氛下溶解于 N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为 50%，加入对二溴甲基苯，溴化亚铜和联二吡啶，三者比例为 1: 1: 3，溴化亚铜为单体的 1/300，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复 4 次，移入油浴内搅拌 48 小时，油浴温度为 80℃；

2. 将步骤 1 产物沉淀于过量无水甲醇中，经多次溶解—沉淀后真空干燥，稀释，用层析柱过滤，沉淀过滤，40℃真空干燥至衡重；

3. 将步骤 2 产物和甲基丙烯酸氧乙基酯在氩气气氛下溶解于 N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为 50%，加入溴化亚铜和联二吡啶，二者比例为 1: 3，溴化亚铜为单体的 1/300，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复 4 次，移入油浴内搅拌 48 小时，油浴温度为 90℃，

4. 将步骤 3 产物沉淀于过量无水甲醇中，过滤，25~40℃真空干燥至衡重；得到两亲性含氟三嵌段共聚物

5. 将两亲性含氟三嵌段共聚物溶解在四氢呋喃中，在双向拉伸聚四氟乙烯多孔膜的两面涂覆两亲性含氟共聚物溶液，涂覆温度为 60℃，涂覆时间为 1 小时，真空烘箱内 60℃干燥。

如此获得的改性聚四氟乙烯多孔膜的性能示于表 2 中。

实施例 12

1. 将甲基丙烯酸六氟丁酯在氩气气氛下溶解于 N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为 50%，加入对二溴甲基苯，溴化亚铜和联二吡啶，三者比例为 1: 1: 3，溴化亚铜为单体的 1/300，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复 4 次，移入油浴内搅拌 24 小时，油浴温度为 90℃；

2. 将步骤 1 产物沉淀于过量无水乙醇中，经多次溶解—沉淀后真空干燥，

稀释，用层析柱过滤，沉淀过滤，40℃真空干燥至衡重；

3. 将步骤2产物和丙烯酸特丁酯在氩气气氛下溶解于N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为50%，加入溴化亚铜和联二吡啶，二者比例为1:3，溴化亚铜为单体的1/200，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复2次，移入油浴内搅拌48小时，油浴温度为90℃；

4. 将步骤3产物沉淀于过量无水乙醇中，过滤，40℃真空干燥至衡重；得到含氟嵌段共聚物，再经过水解得到两亲性含氟嵌段共聚物；

5. 将两亲性含氟嵌段共聚物溶解在四氢呋喃中，在单向拉伸聚四氟乙烯多孔膜的一面涂覆两亲性含氟共聚物溶液，涂覆温度为60℃，涂覆时间为1小时，真空烘箱内40℃干燥。

如此获得的改性聚四氟乙烯多孔膜的性能示于表2中。

实施例13

1. 将丙烯酸特丁酯在氩气气氛下溶解于N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为50%，加入对二溴甲基苯，溴化亚铜和联二吡啶，三者比例为1:1:3，溴化亚铜为单体的1/300，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复4次，移入油浴内搅拌36小时，油浴温度为80℃；

2. 将步骤1产物沉淀于过量无水甲醇中，经多次溶解—沉淀后真空干燥，稀释，用层析柱过滤，沉淀过滤，40℃真空干燥至衡重；

3. 将步骤2产物和甲基丙烯酸六氟丁酯在氩气气氛下溶解于N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为50%，加入溴化亚铜和联二吡啶，二者比例为1:3，溴化亚铜为单体的1/300，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复2次，移入油浴内搅拌48小时，油浴温度为90℃，

4. 将步骤3产物沉淀于过量无水乙醇中，过滤，40℃真空干燥至衡重；得到含氟嵌段共聚物，再经过水解得到两亲性含氟嵌段共聚物；

5. 将两亲性含氟嵌段共聚物溶解在四氢呋喃中，在双向拉伸聚四氟乙烯多孔膜的两面涂覆两亲性含氟共聚物溶液，涂覆温度为50℃，涂覆时间为1小时，真空烘箱内60℃干燥。

如此获得的改性聚四氟乙烯多孔膜的性能示于表2中。

实施例14

1. 将甲基丙烯酸特丁酯在氩气气氛下溶解于N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为50%，加入对二溴甲基苯，溴化亚铜和联二吡啶，三者比例为1:1:3，溴化亚铜为单体的1/300，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复4次，移入油

浴内搅拌 36 小时，油浴温度为 80℃；

2. 将步骤 1 产物沉淀于过量无水甲醇中，经多次溶解—沉淀后真空干燥，稀释，用层析柱过滤，沉淀过滤，40℃真空干燥至衡重；

3. 将步骤 2 产物和甲基丙烯酸-2-全氟壬氧基乙酯在氩气气氛下溶解于 N,N'-二甲基甲酰胺中，溶液浓度为 50%，加入溴化亚铜和联二吡啶，二者比例为 1:3，溴化亚铜为单体的 1/300，用液氮冷冻，抽真空除氧，解冻，重复 2 次，移入油浴内搅拌 48 小时，油浴温度为 90℃，

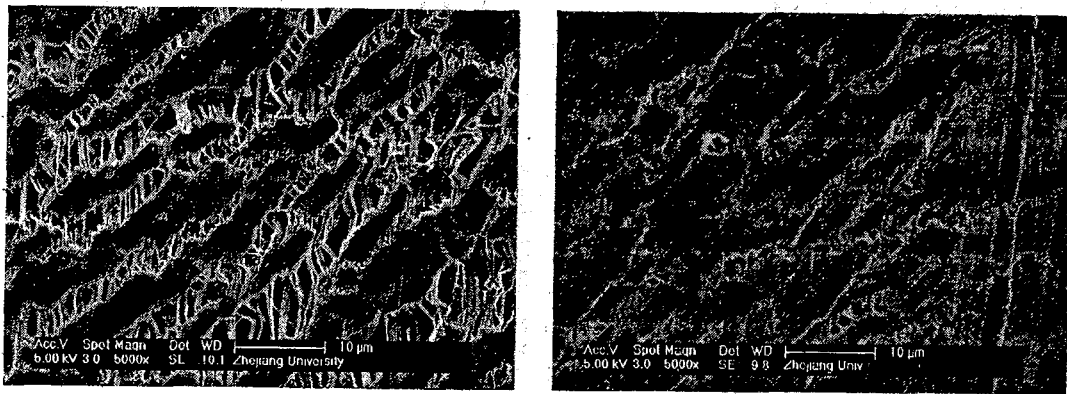
4. 将步骤 3 产物沉淀于过量无水乙醇中，过滤，40℃真空干燥至衡重；得到含氟嵌段共聚物，再经过水解得到两亲性含氟嵌段共聚物；

5. 将两亲性含氟嵌段共聚物溶解在四氢呋喃中，在双向拉伸聚四氟乙烯多孔膜的两面涂覆两亲性含氟共聚物溶液，涂覆温度为 50℃，涂覆时间为 1 小时，真空烘箱内 60℃干燥。

如此获得的改性聚四氟乙烯多孔膜的性能示于表 2 中。其截留粒径为 0.13 微米（附图 3）。

表 2 含氟两亲三嵌段共聚物改性聚四氟乙烯多孔膜的性能

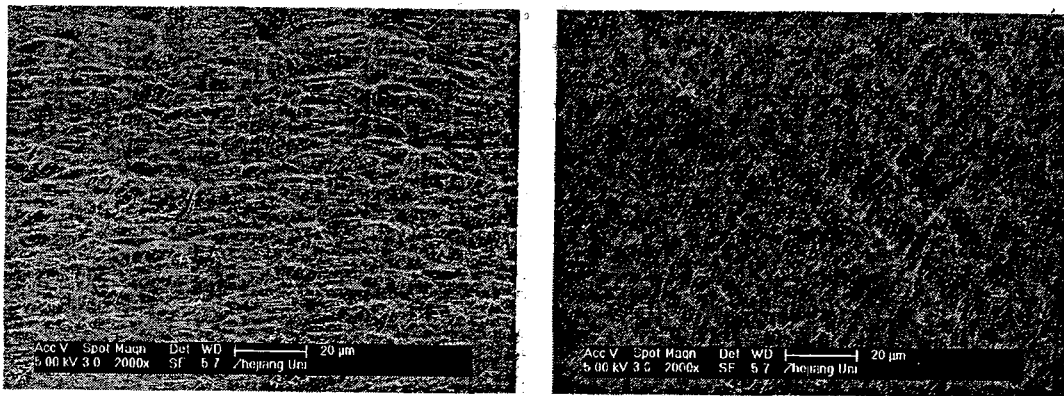
	膜厚(μm)	孔隙率(%)	含氟共聚物分子量(Mn/×10 ³)	改性前接触角(°)	改性后接触角(°)	水通量(L/m ² ·h)
实施例 10	50	61.3	10.7	122.3	51.9	1370
实施例 11	20	87.4	11.5	144.4	69.5	2290
实施例 12	50	60.2	9.8	122.3	54.3	930
实施例 13	20	90.7	16.2	144.4	63.8	2570
实施例 14	20	82.1	19.6	144.4	59.2	2910



(a)

(b)

图 1



(a)

(b)

图 2

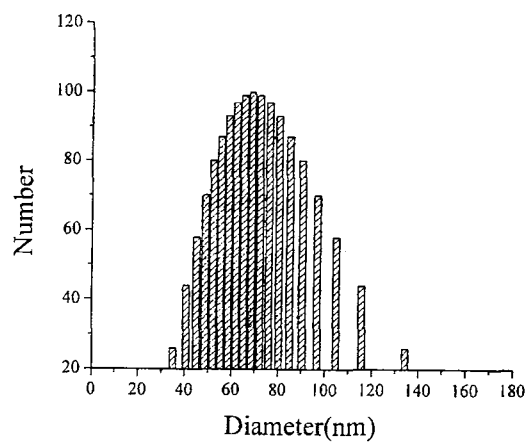


图 3